Міністерство освіти і науки України
Державний вищий навчальний заклад «Придніпровська державна академія будівництва та архітектури»

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

**ДЕРГАЧ ТЕТЯНА ОЛЕКСАНДРІВНА**

УДК 621.774:620.1:669.15-194.5

# ДИСЕРТАЦІЯ
# ТЕОРЕТИЧНІ ТА ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСНОВИ КЕРУВАННЯ СТРУКТУРОЮ ДЛЯ ПІДВИЩЕННЯ КОРОЗІЙНОЇ СТІЙКОСТІ ТРУБ З НИЗЬКОЛЕГОВАНИХ І ВИСОКОЛЕГОВАНИХ СТАЛЕЙ

05.02.01 – матеріалознавство

Подається на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідні джерела
_____ Т.О. Дергач

Науковий консультант – Большаков В.І., доктор технічних наук, професор

м. Дніпро – 2017 р.

# АНОТАЦІЯ

**Дергач Т. О. Теоретичні та технологічні основи керування структурою для підвищення корозійної стійкості труб з низьколегованих і високолегованих сталей.** – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеню доктора технічних наук за спеціальністю 05.02.01 – матеріалознавство. – Державний вищий навчальний заклад «Придніпровська державна академія будівництва та архітектури» Міністерства освіти і науки України, Дніпро, 2017.

**Сутність науково-прикладної проблеми,** яка розглядається в роботі, полягає в створенні й впровадженні у практику теоретичних, методичних і технологічних основ зернограничного конструювання та розробок інноваційних технологій виробництва металопродукції підвищеної корозійної стійкості та експлуатаційної надійності з низьколегованих і високолегованих сталей з $\alpha$, $\gamma$ і $\alpha + \gamma$ структурними станами. Вони ґрунтуються на подальшому розвитку теорії ґраток співпадаючих вузлів, вдосконаленні хімічного складу сталей та досягненні при їх деформаційних і температурних обробках – структури з максимально можливою кількістю спеціальних низькоенергетичних границь зерен типу $\Sigma 3^n$ і міжфазних границь з пониженою питомою поверхневою енергією та підвищеною корозійною стійкістю.

Практичне значення теоретичних і технологічних розробок полягає у підвищенні якісних і техніко-економічних показників при виробництві та експлуатації продукції відповідального призначення.

**Актуальність теми.** Корозія металевих виробів у пріоритетних галузях промисловості – нафтогазовидобувній, хімічній, нафтохімічній, енергетичній, а також у будівництві, являється основною причиною (майже в $\approx$ 70 % випадків) виходу з ладу металоконструкцій та завдає значних економічних збитків через втрату до 30 % коштовного металу, простоювання

обладнання, недовироблення корисної продукції, витрати на проведення ремонтних робіт і усунення несприятливих екологічних наслідків корозійних пошкоджень. Навіть у високорозвинених країнах лише прямі економічні збитки від корозії складають від 2 до 5 % валового національного продукту, а непрямі втрати значно перевищують прямі та обчислюються мільярдами доларів. Разом з цим, до цього часу не вирішено проблеми, пов’язані з корозійними руйнуваннями металевих виробів під дією агресивних середовищ – у зв’язку з різноманіттям діючих на них внутрішніх і зовнішніх факторів, а також видів корозійних пошкоджень при їх експлуатації.

Основними внутрішніми факторами, які впливають на корозійну стійкість труб, являється хімічний склад за вмістом легуючих елементів, технологічних добавок і домішок, а також структура сталі, яка залежить від деформаційних і температурних обробок при їх виготовленні, та може бути скоригована в процесі трубного виробництва.

На цей час накопичено значний досвід з технологій виготовлення труб підвищеної корозійної стійкості з низьколегованих і високолегованих сталей. Разом з цим, не повною мірою розкрито наукові й технологічні можливості застосування енергозберігаючих технологій; не реалізовано сучасні теоретичні досягнення в галузі матеріалознавства, які стосуються впливу енергії границь зерен з позицій теорії ґраток співпадаючих вузлів і принципу зернограничного конструювання на стійкість сталей проти локальних видів корозії, що зароджується на границях зерен, обмежено дані про роздільний і сумісний вплив поверхнево активних хімічних елементів на зернограничну структуру і стійкість границь зерен корозійностійких (нержавіючих) сталей у агресивних середовищах, тощо. Вирішення цих проблем потребує пошуку принципово нових наукових і технологічних рішень на основі розвитку теорії атомної будови границь зерен і проведення систематичних досліджень з встановлення впливу процесів структуроутворення при деформаційних і температурних обробках на корозійні, механічні та експлуатаційні властивості труб.

Отже, дисертаційна робота, спрямована на розвиток зернограничного конструювання і на розроблення та впровадження інноваційних технологій виробництва продукції відповідального призначення підвищеної корозійної стійкості та експлуатаційної надійності, відповідає пріоритетним напрямкам розвитку економіки України і являється актуальною.

**Метою дисертаційної роботи** являється вирішення науково-практичної проблеми підвищення корозійної стійкості та експлуатаційної надійності виробів з низьколегованих і високолегованих сталей шляхом вдосконалення структури при деформаційних і температурних обробках.

**Наукова новизна одержаних результатів.**

1. Дістала подальшого розвитку теорія ґраток співпадаючих вузлів для низьколегованих і високолегованих сталей з різними структурними станами – α, γ і α + γ, яка ґрунтується на застосуванні розроблених нових методик визначення характеристик міжзеренних і міжфазних границь при зернограничному конструюванні: ***а***) електронно-дифракційної – заснованої на сумісному аналізі, індексуванні мікродифракційних картин (МДК) двох досліджуваних кристалів та порівнянні отриманих даних з подвійними гномостереографічними проекціями, спеціально побудованими для орієнтацій з відповідними номіналами сигма (Σ), і ***б***) металографічних: *1)* ідентифікації й визначення питомої поверхневої енергії ($\gamma_i$) *умовних міжфазних α-γ границь* у низьколегованих ферито-перлітних сталях, в якій застосовано зв'язок між натяжінням $\gamma_i$ границь і величинами протилежних їм кутів $\alpha_i$ у потрійних стиках згідно зі співвідношенням Юнга: $\gamma_1/\sin\alpha_1 = \gamma_2/\sin\alpha_2 = \gamma_3/\sin\alpha_3$; *2)* ідентифікації низькоенергетичних *міжфазних α-γ границь* у високолегованих феритно-аустенітних сталях, засновану на особливій властивості множинних стиків, утворених за участю таких границь.

Вперше: високоточним електроннодифракційним методом ідентифіковано низькоенергетичні спеціальні границі (СГ) Σ3, Σ9 і Σ27 в аустенітній сталі 03Х17Н14М3; металографічними методами ідентифіковано і

встановлено енергетичний рівень міжфазних границь α-γ в ферито-перлітних сталях та наявність і еволюцію СГ α-α і міжфазних границь α-γ з пониженою поверхневою енергією у високолегованих феритно-аустенітних сталях.

2. На основі теорії корозійностійкого легування, даних про фізико-хімічні властивості агресивних нафтогазопромислових середовищ і вплив температурно-деформаційних параметрів трубного виробництва на зернограничну структуру і корозійну стійкість труб, розроблено хімічний склад економічної низьковуглецевої низьколегованої сталі 06Х1-У з регламентованим вмістом і співвідношенням елементів (%): Cr 1,1…1,3; C ≤ 0,06, Mn ≤0,6, S ≤ 0,010, P ≤ 0,020, V (Nb) 0,02...0,08; [Cr] + [Nb] + [V]) / ([C] + 0,2 [Mn]) ≥ 6,5 і обмеженим вмістом сульфідних неметалевих включень (не більше балу 1 за ГОСТ 1778) та енергозберігаючу технологію виготовлення нафтогазопровідних труб підвищеної корозійної стійкості з елементами зернограничного конструювання. Розробка дає змогу отримувати труби з дрібнозернистою ферито-перлітною структурою і відсутністю перлітної смугастості, з підвищеним вмістом СГ α-α (до 23 %) і міжфазних границь α-γ (до 22 %) та з високим комплексом корозійних, механічних і експлуатаційних властивостей.

3. Вперше досліджено кінетику корозії труб зі сталі 06Х1-У при випробуванні їх зразків у модельному хлоридно-ацетатному розчині; встановлено екстремальний характер змінення в часі швидкості корозії сталі з максимумом і наступним зниженням до 0,03 мм/рік – завдяки утворенню на поверхні зразків захисної оксидної плівки з підвищеним до 2,5 разів порівняно з основним металом вмістом хрому; швидкість корозії широко застосовуваних у нафтогазовидобувній галузі труб зі сталі 20 за ГОСТ 8732 у цих умовах постійно зростає до 1,3 мм/рік і стає у 43 рази вищою, ніж у труб зі сталі 06Х1-У.

4. Розроблено технологію температурної обробки низьколегованих сталей, яка включає гартування, як спосіб утворення пакетно-реєчної морфології, та подвійний високий короткочасний (до 10 хвилин) відпуск за

температур $t_1 = Ac_1 - 10°C$ і $t_2 = Ac_1 - 30°C$, яка забезпечує: утворення дрібнозернистої структури сталі з дисперсними, сфероідизованими, рівномірно розподіленими в ній карбідами і наявністю спеціальних границь: Σ3; Σ11; Σ33; підвищення критичного напруження розтріскування порівняно з гарячекатаним станом з $0,75\sigma_{0,2}$ до $\geq 0,85…0,9\ \sigma_{0,2}$ при випробуванні на стійкість проти сульфідного корозійного розтріскування за методом А, NACE TM0177; підвищення на 20…25 % міцнісних властивостей металопродукції.

5. Створено теоретичні основи інноваційних технологій виробництва труб підвищеної корозійної стійкості з високолегованих аустенітних і феритно-аустенітних сталей, які ґрунтуються: на застосуванні нових методів дослідження зернограничної структури; цілеспрямованому керуванні процесами структуроутворення за принципом зернограничного конструювання при деформаційних і температурних обробках; даних про фізико-хімічні й корозійні властивості α і γ фаз та фазові перетворення в феритно-аустенітних сталях.

6. Для холоднодеформованих труб зі сталей з гранецентрованою кубічною (ГЦК) структурою доведено, що підвищення ступеню холодної деформації заготовок з $\varepsilon \approx 40…50\ \%$ до $\varepsilon \geq 75…80\ \%$ і наступний високотемпературний відпал при температурах 1150…1200°С з прискореним охолодженням (гартуванням), а також додатковий відпал при 950…1200°С з гартуванням, залежний від класу і хімічного складу сталі, завжди призводять до збільшення: питомого вмісту СГ типу $\Sigma 3^n$ в структурі аустенітних сталей (з 42…45 до $\geq 70\ \%$) і в γ- фазі феритно-аустенітних сталей (з 36…38 до $\geq 65\ \%$); вмісту СГ α-α і міжфазних границь α-γ (останніх до 1,6 разів) у структурі феритно-аустенітних сталей; забезпечують відсутність надлишкових фаз на міжзеренних і міжфазних границях та підвищення стійкості труб проти міжкристалітної, пітінгової корозії, корозійного розтріскування, сульфідного корозійного розтріскування під напруженням.

7. Дістали подальшого розвитку уявлення про вплив поверхнево

активних хімічних елементів – вуглецю (0,010…0,030 %), бору (0,0025…0,003 %), азоту (0,007…0,30 %) на зернограничну структуру і корозійну стійкість границь зерен у високолегованих аустенітних сталях 03Х18Н11, 03Х17Н14М3 і 02Х25Н22АМ2; встановлено гранично допустимий роздільний і сумісний вміст зазначених елементів з урахуванням синергичного ефекту, який не викликає схильності сталей до міжкристалітної корозії в слабо- і сильноокислювальних середовищах.

8. Вперше на основі теоретичних положень і експериментальних результатів розроблено технологію, що дозволяє значно (до 27 разів) знижувати швидкість МКК у киплячій 65 %-ій азотній кислоті (при випробуванні за методом ДУ, ГОСТ 6032) труб, виготовлених з високолегованих аустенітних сталей з домішками бору, яка ґрунтується на принципі ЗГК і особливих фізико-хімічних властивостях бору: сегрегації на границях зерен; ультранизькій розчинності в сталях; високих дифузійній рухливості й спорідненості до кисню при підвищених температурах; зворотній дифузії з границь при температурах $\leq 950…1000$°С. Технологія включає інтенсивну холодну деформацію при прокатці труб на готовий розмір і відпали при температурах 1180…1200 + 950…1000°С з гартуваннями та забезпечує утворення структури сталі з вмістом до ≈ 70 % СГ Σ3, вільної від виділень боридів і карбоборидів на границях зерен та до зниження енергетичного рівня і підвищення корозійної стійкості границь і сталі в цілому.

**Практичне значення одержаних результатів:**

1. Розроблено і впроваджено на ЗАТ «Нікопольський завод сталевих труб «ЮТіСТ» інноваційну енергозберігаючу технологію виготовлення нафтогазопровідних труб зі сталі 06Х1-У підвищеної корозійної стійкості та експлуатаційної надійності, а також серійні технічні умови на трубну заготовку і труби з високими гарантованими корозійними і механічними властивостями (ТУУ № 27.1-5757883-105 і ТУУ № 27.2-30926951-106).

2. Виготовлено за розробленою технологією і передано споживачам –

підприємствам ВАТ «Укрнафта» промислові партії нафтогазопровідних труб зі сталі 06Х1-У, відповідні вимогам серійних ТУ (акт від 14.09. 2012 р.).

3. На основі позитивних результатів тривалих (більше 15 років) експлуатаційних випробувань на підприємствах ВАТ «Укрнафта», труби зі сталі 06Х1-У впроваджено в нафтогазовидобувній галузі України (акт від 21.09.2011 р.). Очікуваний економічний ефект за рахунок збільшення терміну безаварійної експлуатації трубопроводів складає 23 млн. грн. (з розрахунку на 1000 тон труб).

4. Теоретичні й технологічні розробки та інноваційні технології виготовлення труб з високолегованих аустенітних і феритно-аустенітних сталей впроваджено на ПрАТ «СЕНТРАВІС ПРОДАКШН ЮКРЕЙН», що дозволило значно підвищити якісні характеристики і конкурентоспроможність продукції вітчизняного виробництва (акти від 20.03. 2017 р. і від 14.04. 2017 р.).

5. Розроблено вимоги до гранично допустимих вмістів поверхнево активних елементів в трубних заготовках з аустенітних сталей, дотримання яких дає змогу підвищувати корозійну стійкість виготовлених з них труб.

6. Застосування теоретичних і технологічних розробок при виготовленні на ПрАТ «СПЮ» промислової партії труб підвищеної корозійної стійкості з аустенітної сталі з домішками бору, дозволило одержати фактичний економічний ефект ≈ 1,2 млн. грн. (акт від 20.03.2017 р.).

7. Розроблені методики корозійних досліджень і контролю якості труб з високолегованих сталей застосовано на ПрАТ «СПЮ» при здавально-приймальних випробуваннях (акт від 03.08.2016 р.).

8. Розроблено і впроваджено в Україні ДСТУ EN ISO 3651-1:2005 і ДСТУ EN ISO 3651-2:2005 Сталі та сплави корозійнотривкі. Визначення тривкості до міжкристалітної корозії, гармонізовані з зарубіжними і міжнародними стандартами, що сприяє адаптації вітчизняної продукції на світовому ринку.

9. Нові методики дослідження структури міжзеренних і міжфазних

границь в полікристалічних матеріалах з α, γ і α+γ структурними станами можуть бути застосовані при фундаментальних дослідженнях нових матеріалів і розробленні інноваційних технологій виробництва прокату.

10. Результати дисертаційної роботи впроваджено в навчальний процес на кафедрах матеріалознавства та обробки матеріалів ДВНЗ «Придніпровська державна академія будівництва та архітектури» і термічної обробки металів ім. академіка К.Ф. Стародубова Національної металургійної академії України.

***Ключові слова:*** сталі, труби, деформація, відпал, гартування, відпуск, методики, мікроструктура, спеціальні границі, зернограничне конструювання, корозійні властивості

## INTRODUCTION

**Essence of the scientific and applied problem** which is considered in this Thesis work consists in creation and implementation of theoretical, methodological and technological fundamentals of grain-boundary design (GBD) and development of innovative technologies for manufacturing metal products of low-alloy and high-alloy steels with α, γ and α+γ structural states possessing improved corrosion resistance and service reliability. They are based on a further development of the theory of coincident site lattices (CSL), improvement of chemical composition of steels and attainment of a structure with a maximum possible content of low-energy special grain boundaries of $\Sigma 3^n$ type and interphase boundaries with reduced specific surface energy during their working and heat treatment. Practical importance of theoretical solutions lies in their introduction into practice and improvement of technical and economic indicators in production and use of high-duty products.

**Relevance of the subject**. Corrosion of metal products in priority industries such as oil and gas, chemical, petrochemical, power and construction industries is the main (up to 70%) cause of failures occurring in metal structures and significant economic damage because of as high as 30 % loss of expensive metal, equipment down-time, underproduction of useful products, expenses on repair works and

elimination of adverse environmental effects of corrosion damage. Even in highly developed countries, direct economic losses caused by corrosion amount from 2 % to 5 % of the gross national product and indirect losses which are much higher than direct ones and amount to billions of dollars. At the same time, the problems related to corrosion failure of tubes and other products under the influence of aggressive media and a variety of internal and external factors and types of corrosion damage in usage of metal products have not been solved. The main internal factors affecting corrosion resistance of tubes include chemical composition of the alloying element contents, process additives and mixtures as well as the steel structure which depends on the heat treatment and deformation in the process of their manufacture and can be adjusted during production.

To date, a considerable experience has been accumulated in the field of the processes for manufacturing pipes and tubes of an improved corrosion resistance. At the same time, scientific and technological potentials of using energy-saving processes have not been fully disclosed and modern theoretical achievements in the field of material science related to the effect of the grain boundary energy from the point of view of the CSL theory and the principle of grain-boundary design on steel resistance to local corrosion types nucleating at the grain boundaries have not been implemented till now. Data on individual and joint effects of surface active chemical elements on the grain boundary structure and stability of grain boundaries of corrosion-resistant (stainless) steels in corrosive media and the like are rather limited. Solution of these problems requires finding fundamentally new scientific and technological solutions based on a further progress in the theory of the grain boundary atomic structure and conduction of systematic studies to establish effect of the structure formation processes occurring in the course of heat treatment and deformation on corrosion, mechanical and performance properties of the pipes and tubes. Therefore, this Thesis work is aimed at working out a theoretical basis of the progressive principle of structure formation, i.e. the grain-boundary design, and development and subsequent practical introduction of innovative processes for manufacturing heavy-duty metal products with improved corrosion resistance and

service reliability corresponds to the priority directions of development of Ukrainian economy and is topical.

**This Thesis objective** is development of a theoretical basis for improving corrosion resistance and operational reliability of pipes and tubes of low-alloy and high-alloy steels by improving their structure in thermal treatment and working processes.

**Scientific novelty of the work results**

1. A way to further development of the theory of coincident site lattices has been found relevant to low-alloy and high-alloy steels with various structural states, i.e. α, γ and α+γ states, based on the use of newly developed procedures for determining characteristics of intercrystalline and interphase boundaries in the process of grain-boundary design, namely:

a) the electron diffraction procedure based on joint analysis, indexing of microdiffraction patterns (MDP) of the two crystals under study and comparison of the obtained data with double gnomosteographic projections specially constructed for orientations with corresponding sigma ratings;

b) metallographic procedures: 1) identification and determination of specific surface energy ($\gamma_i$) of conventional interphase α-γ boundaries in low carbon ferrite-pearlite steels in which relationship between boundary tension $\gamma_i$ and values of their opposite angles $\alpha_i$ at triple junctions described by the Young relation ($\sin\alpha_1=\gamma_2/\sin\alpha_2=\gamma_3/\sin\alpha_3$) is used; 2) determination of low-energy interphase α-γ boundaries in high-alloy ferritic-austenitic steels based on special properties of multiple junctions formed with participation of such boundaries. Presence and energy level of conventional interphase α-γ boundaries in ferritic-perlitic steels and presence and evolution of low-energy α-γ boundaries in the structure of high-alloy ferritic-austenitic steels have been established for the first time.

These solutions enable the following: identifying with a high accuracy the correspondence of the intercrystalline ratio to a specific value of the Σ parameter; establishing Σ of the third boundary in the triple junction by the known sigmas of two special boundaries (SB); determination of energy of interphase α-γ boundaries.

2. Based on the theory of corrosion-resistant alloying as well as the data on physicochemical properties of corrosive oil and gas production media and the effect of temperature an deformation parameters of tube production on the grain-boundary structure and corrosion resistance of tubes, a profit-proved chemical composition of low-carbon low-alloy 06Х1-У steel with a specified content and ratio of chemical elements (%): Cr 1.1...1.3; C ≤ 0.06, Mn ≤ 0.6, S ≤ 0.010, P ≤ 0.020, V (Nb) 0.02...0.08; $([Cr] + [Nb] + [V]) / ([C] + 0.2\,[Mn]) \geq 6.5$ and a limited content of nonmetallic sulphide inclusions (≤ 1 b in accordance with GOST 1778) and an energy saving process for production of oil and gas pipes with improved corrosion resistance have been developed. This development makes it possible to obtain pipes with a fine-grained ferritic-pearlitic structure (grain number 7-8) which is characterized by absence of pearlite banding, an increased content of low-energy special grain α-α boundaries (up to 23 %) and conditional interphase α-γ boundaries (up to 22 %) at high corrosion, mechanical and service properties.

3. Corrosion kinetics of tubes made of 06Х1-У steel was investigated for the first time when testing their samples for 1500 hours in a model chloride-acetic solution; an extreme nature of in-time variation of corrosion rate decreasing from a maximum value to 0.03 mm/year was established as a result of passivation of tube surface due to formation of a protective oxide film with a 2.5-fold increased chromium content compared to that of the base metal. Corrosion rate of steel 20 tubes widely used in the oil and gas industry is constantly increasing up to 1.3 mm/year and is 43 times higher than the corrosion rate of 06Х1-У steel tubes.

4. A technology of short-term heat treatment of low-carbon steels has been developed. It includes quenching as a way of forming packet-rod morphologies with special boundaries Σ3, Σ11, Σ33, and a subsequent double short-term high temper at temperatures $t_1 = Ac_1 - 10°C$, and $t_2 = Ac_1 - 30°C$ and provides the following results: a fine-grained steel structure with dispersed carbides uniformly distributed in it and presence of SB, growth of the critical cracking stress from $0.75\sigma_{0.2}$ to $\geq 0.85…0{,}9\sigma_{0.2}$ in tests for resistance to sulfide stress corrosion cracking and 20 % higher strength properties of metal products. The proposed treatment improves

quality characteristics of the products and can be carried out in end-charged end-discharged furnaces of existing enterprises.

5. Theoretical foundations have been created for development of innovative technologies for production of pipes and tubes having increased corrosion resistance using high-alloy austenitic and ferritic-austenitic steels based on application of the new methods for studying the grain boundary structure, conscious control of the structure formation processes according to the principle of grain-boundary design during heat treatments and deformation, physicochemical and corrosive properties of α- and γ- phases and on phase transformations in ferritic-austenitic steels.

6. For cold-worked tubes of steels with an fcc lattice structure, it was proved that an increase in the degree of cold deformation of billets with ε = 40...50 % to ε ≥ 75...80% and the subsequent high-temperature (from 1150 to 1200°C) or double quenching according to the temperature conditions of 1150...1200 + 950...1200°C depending on the class and chemical composition of steel, always lead to: an increase in the specific content of the SB of $\Sigma 3^n$ type in the structure of austenitic steels (from 42…45 to ≥ 70%) and in the γ phase of ferritic-austenitic steels (from 36…38 to ≥ 65%); a 1.6 times increase of the content of low-energy interphase α-γ boundaries in the structure of ferritic-austenitic steels; increase in resistance of tubes to intercrystalline and pitting corrosion, corrosion cracking, sulfide stress corrosion cracking and crack formation resistance.

7. The ideas of the effect of surface active elements, such as carbon (0.010...0.030 %), boron (0.0025…0.003 %), nitrogen (0.004...0.30 %) on the grain boundary structure and corrosion resistance of the grain boundaries in high-alloy austenitic steels were further developed; the maximum permissible individual and combined contents of these elements in chromium-nickel and chromium-nickel-molybdenum steels which does not bring about a tendency to intercrystalline corrosion in weak and strong oxidizing media have been established. Recommendations were given on the maximum permissible content of surface active elements which makes it possible to increase corrosion resistance of tubes and the yield ratio.

8. For the first time, based on theoretical provisions, a process has been developed that allows to significantly (up to 27 times) improve resistance to intercrystalline corrosion in highly oxidative media of tubes made of high-alloy austenitic steels with boron admixtures. It is based on the principle of grain-boundary design and special physical and chemical properties of boron (segregation at grain boundaries, ultra-low solubility in steels, high diffusion mobility and affinity for oxygen). This process includes an intensive deformation during finishing rolling of tubes and subsequent double quenching from temperatures 1200 + 950°C and formation of a structure containing no precipitates of borides and carboborides at the grain boundaries and a growth of corrosion resistance of the boundaries and steel as a whole.

**Practical significance of the results obtained**

1. An innovative energy-saving technology for manufacturing oil and gas tubes of 06Х1-У steel with increased corrosion resistance as well as serial specifications for tube billets and tubes with high guaranteed corrosion and mechanical properties (TU 27.1-5757883-105 and TU 27.2-30926951-106) have been developed and introduced at UTiST JSC Nikopol Steel Tube Works.

2. The industrial lots of oil and gas tubes made of 06Х1-У steel meeting requirements of serial specifications (Certificate of 14.09.2012) have been produced according to the developed technology and handed over to consuming enterprises of Ukrnafta JSC for industrial use.

3. Based on the positive results of long-term (more than 15 years) operational tests at Ukrnafta JSC enterprises, tubes of 06Х1-У steel were introduced in the oil and gas producing industry of Ukraine (Certificate of 21.09.2012). The expected economic effect due to an increase in the term of trouble-free operation of pipelines reached 23 million UAH (per 1000 tons of tubes in 2012 prices).

4. Theoretical foundations of innovative technologies for production of tubes of high-alloy austenitic and ferritic-austenitic steels have been introduced at CENTRAVIS PRODUCTION UKRAINE JSC which significantly increased

operational reliability and competitiveness of domestic tubes (Certificates of 20.03.2017 and 14.04.1017).

5. Requirements to the maximum allowable contents of surface active elements of carbon, boron and nitrogen in tube billets of high-alloy austenitic steels have been developed which significantly increased corrosion resistance of expensive tubes.

6. Application of theoretical and technological solutions in manufacture of a commercial batch of 03X18H11 steel tubes of improved corrosion resistance with boron admixtures at SPU JSC has made it possible to obtain an actual economic effect of ≈1.2 million UAH (Certificate of 20.03.2017.).

7. The developed methods of corrosion testing and quality control of tubes made of high-alloy steels are used at SPU JSC in acceptance testing which improves quality characteristics of tubes (Certificate of 03.08.2016).

8. Implementation in Ukraine of DSTU EN ISO 3651:2005 Corrosion-resistant Steels and Alloys. Methods for Determination of Resistance to Intercrystalline Corrosion were harmonized with foreign and international standards contributing to adaptation of domestic products in the world markets.

9. New methods for studying structure of intercrystalline and interphase boundaries in steels with α, γ and α+γ states can be used for basic studies of structure of polycrystalline materials and in development of innovative processes of metal product rolling.

10. The results of this Thesis have been introduced in the educative process at Material Science and Processing Chair of Prydniprovsk State Academy of Building and Architecture and Academician Starodubov Thermal Treatment Chair of National Metallurgical Academy of Ukraine.

***Key words:*** steels, tubes, deformation, annealing, quenching, tempering, methods, microstructure, special grain boundaries, grain boundary engineering, corrosion properties

## Список публікацій здобувача

***Праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:***

1. Дергач Т. А. Научные и технологические методы повышения коррозионной стойкости труб из дуплексных сталей / В.И. Большаков, С.А. Панченко, Т.А. Дергач. Монография. – Днепр: Литограф, – 2016 – 135 с.

2. Дергач Т.А. Пути повышения коррозионной стойкости и эксплуатационной надёжности труб нефтяного сортамента / Е.В. Проскуркин, Т.А. Дергач, Т.А. Сюр // Сталь. Научно-технический и производственный журнал. – М.: – 2003. – № 2. – С. 74-75.

3. Дергач Т.А. Повышение эксплуатационной надежности и долговечности труб нефтяного сортамента – главная задача сегодняшнего дня / Е.В. Проскуркин, Т.А. Дергач, Г.Д. Сухомлин, С.С. Арустамов, В.С. Евдокимов // Производство проката. Научно-технич., производственный и учебно-методический журнал. – М.: – 2003. – № 10. – С. 26-35.

4. Дергач Т.А. Повышение коррозионной стойкости и надежности труб из аустенитных и ферритно-аустенитных сталей / Г.Г. Шепель, В.С. Вахрушева, Т.А Дергач, С.А. Панченко, А.А. Терещенко // Сталь. Научно-технический и производственный журнал. – М.: – 2009. – № 12. – С. 57-60.

5. Дергач Т.А. Применение зернограничного конструирования для повышения коррозионной стойкости труб из ферритно-аустенитных сталей / В.И. Большаков, Т.А. Дергач, Г.Д. Сухомлин, С.А. Панченко // Коррозия: материалы, защита. Изд-во: ООО Наука и технологии. – М.: ISSN: 1813-7016. – 2014. – № 7. – С. 20-26.

6. Дергач Т.А. Разработка, исследование и опыт эксплуатации нефтегазопроводных труб повышенной коррозионной стойкости / Т.А. Дергач, А.М. Круцан // Фізико-хімічна механіка матеріалів. Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів. – Львів: – 2004. – № 4. – С. 387-391.

7. Дергач Т.А. Влияние бора на микроструктуру и свойства низкоуглеродистой аустенитной хромоникелевой стали / Дергач Т.А. // Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Физика радиационных

повреждений и радиационное материаловедение. – Харьков: ННЦ ХФТИ. – 2005. – № 5. – С. 80-86.

8. Дергач Т.А. Отечественные разработки в области производства труб нефтяного сортамента высокой коррозионной стойкости и эксплуатационной надежности / Т.А. Дергач, Е.В. Проскуркин // Металлургическая и горнорудная промышленность. Научно-технический и производственный журнал. – Днепропетровск: – 2006. – № 3. – С. 51-57.

9. Дергач Т.А. Применение зернограничного конструирования стали для получения труб с высоким комплексом свойств / Г.Д. Сухомлин, Т.А. Дергач // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2008. – № 6. – С. 50-53.

10. Dergach T.A. On the modern requirements to the corrosion resistance of pipes made of especially low-carbon stainless steels for the nuclear power-generating industry / V.S. Vakhrusheva, T.A. Dergach, G.D. Sukhomlin // Vopr. Atom. Nauki Tekh. – 2008. – No. 2 (92). – P. 73-77.

11. Дергач Т.А. Повышение качества труб из коррозионностойкой аустенито-ферритной стали / Т.А. Дергач, Л.С. Северина, С.К. Юрков, А.А. Терещенко // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2008. – № 3. – С. 57-63.

12. Дергач Т.А. Комплексные исследования нефтегазопроводных труб, изготовленных по энергосберегающей технологии / Т.А. Дергач // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2009. – № 3. – С. 100-103.

13. Дергач Т.А. Методика испытаний на стойкость к коррозионному растрескиванию трубной заготовки и труб из коррозионностойких сталей / Т.А. Дергач, Л.С. Северина, И.А. Бездетный, С.К. Юрков // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2010. № 3 (261). С. 85-88.

14. Дергач Т.А. Разработка технологических мероприятий по повышению коррозионной стойкости труб из ферритно-аустенитных сталей / В.С. Вахрушева, Т.А. Дергач, Л.С. Северина, С.А. Панченко // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2010. – № 5. – С. 66-69.

15. Дергач Т.А. Влияние технологических факторов трубного производства на стойкость к коррозионному растрескиванию труб из дуплексной стали / В.С. Вахрушева, Т.А. Дергач, Л.С. Северина // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2010. – № 6. – С.

16. Дергач Т.А. Коррозионные исследования труб из ферритно-аустенитной стали после термической обработки по действующей и разработанной технологиям / В.И. Большаков, Т.А. Дергач, С.А. Панченко // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2012. – № 6. – С. 60-63.

17. Дергач Т.А. Управление процессами структурообразования при изготовлении горячепрессованных труб из ферритно-аустенитных сталей / В.И. Большаков, Т.А. Дергач, С.А. Панченко, А.Е. Балев // Металлургическая и горнорудная промышленность.– 2013. – № 5. – С. 55-59.

18. Дергач Т.А. Разработка методики испытаний коррозионностойких сталей и сплавов на стойкость к питтинговой коррозии / В.И. Большаков, Т.А. Дергач, С.А. Панченко // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2013. – № 1. – С. 69-72.

19. Дергач Т.О. Методичні основи дослідження зернограничної структури в сталях з γ, α і α + γ фазовим станом / В.І. Большаков, Г.Д. Сухомлин, Т.О. Дергач // Вісник Придніпровської державної академії будівництва та архітектури. Науково-практичний журнал. – Дніпро: – 2017. – № 3 (229-230). – С. 10-21.

20. Дергач Т.А. Новые разработки в области производства труб нефтяного сортамента повышенной коррозионной стойкости / Т.А. Дергач, Н.А. Карпов, Г.Д. Сухомлин // Сборник научных трудов «Строительство, материаловедение, машиностроение». Сер: «Стародубовские чтения-2003». – Днепропетровск: ПГАСА. – 2003. – С. 139-145.

21. Дергач Т.А. Влияние термической обработки на структуру и стойкость против МКК стали 03Х18Н11 / Т.А. Дергач, Г.Д. Сухомлин // Сборник научных трудов «Строительство, материаловедение, машиностроение». Сер: «Стародубовские чтения-2005». – Днепропетровск:

ПГАСА. – 2005. – С. 75-79.

22. Большаков В.И. Специальные границы и множественные стыки в до-эвтектоидном феррите низкоуглеродистых сталей / В.И. Большаков, Г.Д. Сухомлин, Д.В. Лаухин, А.В. Бекетов, Т.А. Дергач // Збірник наукових праць «Теоретичні основи будівництва» Придніпровської державної академії будівництва та архітектури та Варшавського технічного університету. – Варшава: – 2007. – С. 72-79.

23. Дергач Т.А. Применение зернограничного конструирования для создания высокого комплекса свойств в трубах из коррозионностойких аустенитных сталей / В.И. Большаков, Г.Д. Сухомлин, Т.А. Дергач // Оборудование и технологии термической обработки металлов и сплавов: сборник докладов IX Международного научно-технического конгресса термистов и металловедов / общ. ред. И.М. Неклюдова, В.М. Шулаева. – Харьков: 2008. – С. 165-170.

24. Дергач Т.О. Дослідження структури і властивостей труб, виготовлених з безперервнолитої недеформованої трубної заготовки з корозійно-тривкої сталі / Т.О. Дергач // Металознавство та термічна обробка металів. – 2009. – № 4. С. 12-18.

25. Дергач Т.А. Разработка и опробование методики испытаний на стойкость к коррозионному растрескиванию труб из коррозионностойких сталей и сплавов / В.И. Большаков, Т.А. Дергач, С.А. Панченко, А.Е. Балев // Металознавство та термічна обробка металів. – 2012. – № 3-4 (58). – С. 15-22.

26. Дергач Т.А. Научное обоснование выбора низколегированной стали и технологии изготовления нефтегазопроводных труб повышенной коррозионной стойкости / Т.А. Дергач // Сборник науч. трудов «Строительство, материаловедение, машиностроение. Сер.: «Стародубовские чтения-12». – 2012. – Вып. 64. – С. 202-210.

27. Дергач Т.А. Особенности процессов структурообразования при изготовлении труб из ферритно-аустенитных сталей / В.И. Большаков, Т.А. Дергач, С.А. Панченко, А.Е. Балев // Сборник науч. трудов «Строительство,

материаловедение, машиностроение. Сер.: «Стародубовские чтения-13». – 2013. – Вып. 67. – С. 96-100.

28. Дергач Т.А. Анализ качественных характеристик коррозионно-стойких ферритно-аустенитных сталей с целью расширения областей их применения / Т.А. Дергач // Металознавство та термічна обробка металів. – 2013. – № 3 (66). – С. 20-29.

29. Дергач Т.А. Исследование образования интерметаллидных фаз в структуре труб из хромоникельмолибденовой ферритно-аустенитной стали / С.А. Панченко, А.Е. Балев, В.И. Большаков, Т.А. Дергач // Металознавство та термічна обробка металів. – 2013. – № 4 (67). – С. 43-47.

30. Дергач Т.А. Разработка нового неразрушающего метода количественной оценки интерметаллидных фаз в структуре труб из ферритно-аустенитных сталей / С.А. Панченко, А.Е. Балев, В.И. Большаков, Т.А. Дергач // Сб. науч. тр. «Строительство, материаловедение, машиностроение. Сер.: «Стародубовские чтения - 14». – 2014. – Вып. 73. – С. 169-173.

31. Дергач Т.А. Исследование причин разрушения труб из коррозионностойкой стали в кипятильнике производства аммиака на ПАО «Днепразот» / Т.А. Дергач // Металознавство та термічна обробка металів. – 2014. – № 2. – С. 29-33.

32. Дергач Т.А. Развитие научных основ и технологических методов повышения коррозионной стойкости труб из дуплексных сталей / В.Р. Атанасов, С.А. Панченко, В.И. Большаков, Т.А. Дергач // Сб. науч. трудов «Строительство, материаловедение, машиностроение». Сер.: «Стародубовские чтения - 15». – 2015. – Вып. 75, – С. 18-26.

33. Дергач Т.А. Влияние микролегирования и температуры конца деформации при горячей прокатке на структуру и свойства нефтегазопроводных труб из стали 06Х1 / Т.А. Дергач // Сборник научных трудов «Строительство, материаловедение, машиностроение». – Днепр: – 2016. – Вып. 90. – С. 90-96.

34. Дергач Т.А. Обеспечение высокой стойкости к межкристаллитной

коррозии холоднокатаных труб из стали 02Х18Н11 (304L) / Т.А. Дергач // Металознавство та термічна обробка металів. – 2016. – № 4 (75). – С. 29-38.

35. Дергач Т.А. Влияние поверхностно активных элементов и температурно-деформационных параметров на стойкость к межкристаллитной коррозии труб из аустенитных Cr-Ni и Cr-Ni-Mo сталей / Т.А. Дергач, С.А. Панченко // Сборник научных трудов «Строительство, материаловедение, машиностроение. Сер.: «Стародубовские чтения-17». – 2017. – Вып. 82. – С. 65-71.

***Публікації, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:***

36. Дергач Т.А. Применение зернограничного конструирования при разработке инновационных технологий производства труб с высоким комплексом свойств / Т.А. Дергач, Г.Д. Сухомлин // Материалы научно-технической конференции с международным участием «Современные тенденции производства сварных и бесшовных труб: технологии и оборудование». – Киев: – 2008. – С. 134-141.

37. Дергач Т.А. Разработка технологических мероприятий по повышению коррозионной стойкости и эксплуатационной надежности труб из ферритно-аустенитных сталей / Т.А. Дергач, С.А. Панченко, А.Е. Балев // Материалы международной конф. «Антикор Украина 2010». Актуальные проблемы и современные методы защиты труб, листового металла, проволоки и других металлоизделий от коррозии. – Киев: – 2010. – С. 69-72.

38. Дергач Т.А. Зернограничное конструирование при термической обработке труб из коррозионностойких аустенитных и ферритно-аустенитных сталей для повышения их стойкости к межкристаллитной и питтинговой коррозии / Т.А. Дергач, Г.Д. Сухомлин // Тезисы докладов Международной конференции «Фундаментальные аспекты коррозионного материаловедения и защиты металлов от коррозии». – Москва: 18-20 мая 2011 г. – 2011. – С. 183.

39. Дергач Т.А. Новые представления о влиянии зернограничной структуры на коррозионные свойства труб из ферритно-аустенитных сталей /

Т.А. Дергач, Г.Д. Сухомлин, С.А. Панченко // Збірник статей учасників XXVIII Міжнародної науково - практичної конференції «Інноваційний потенціал світової науки – XXI сторіччя». – Запоріжжя: – 2014. Т. 2. С. 50-54.

40. Дергач Т.А. Эксплуатационные испытания труб повышенной коррозионной стойкости из стали 02Х22Н5АМ3, изготовленных по инновационной технологии / С.А. Панченко, А.Е. Балев, Т.А. Дергач // Збірник статей учасників XXX Міжнародної науково-практичної конференції «Інноваційний потенціал світової науки – XXI сторіччя». – Запоріжжя: – 2015. – С. 23-27.

***Публікації, які додатково відображають наукові результати дисертації:***

41. Патент № 19228 (Україна). МПК С22С 38/20. Сталь підвищеної корозійної стійкості для виготовлення труб / Сокуренко В.П., Вахрушева В.С., Дергач Т.О. (та ін.). власник ДП «НДТІ ім. Я. Ю. Осади». № u 2011 11595; заявл. 30.09. 2011; опубл. 15.12. 2006, Бюл. № 12.

42. Патент № 35523. (Україна). МПК С21D 9/08. Спосіб виготовлення труб з аустенітних корозійностійких сталей / Шепель Г.Г., Вахрушева В.С., Дергач Т.О. (та ін.). власник ДП «НДТІ». Опубл. 25.09.2008. Бюл. № 9.

43. Патент № 36004. (Україна). МПК С21D 9/08. Спосіб виготовлення труб з аустенітних корозійностійких сталей і сплавів / Вахрушева В.С., Дергач Т.О., Сухомлин Г.Д. (та ін.). власник ДП «НДТІ». Опубл. 10.10.2008. Бюл. № 19.

44. Патент № 82568 (Україна) МПК С22С 38/20, 38/26 Сталь підвищеної корозійної стійкості та труби, виконані з неї / Сокуренко В.П., Вахрушева В.С., Дергач Т.О (та ін.). власник ДП «НДТІ». Опубл. 25.03.2009, Бюл. № 3.

45. Патент № 68801, Україна, МПК7С 21D 9 9/08. Спосіб термічного оброблення труб з корозійностійких феритно-аустенітних сталей / Дергач Т.О., Сєвєріна Л.С., Сухомлин Г.Д (та ін.); власник ДП «НДТІ». № u 2011 11595; заявл. 30.09. 2011; опубл. 10.04. 2012, Бюл. № 5.

46. Патент № 92496 (Україна), МПК G01N 25/02, 27/72, 33/20 Спосіб кількісної оцінки фазового складу виробів з феритно-аустенітних сталей, зокрема, труб / Панченко С.А., Балєв А.Є., Терещенко А.А., Большаков В.І., Дергач Т.О. (та ін.); власник ПрАТ «СЕНТРАВІС ПРОДАКШН ЮКРЕЙН», № u 2014 00030; заявл. 08.01.2014; опубл. 26.08. 2014, Бюл. № 16.

47. Патент № 88711, Україна, МПК C21D 9/08 (2006/01) Спосіб термічної обробки труб нафтового сортаменту з низьколегованих сталей / Большаков В.І., Дергач Т.О., Сухомлин Г.Д.; власник ДВНЗ «ПДАБА», № u 2013 13046; заявл. 11.11.2013; опубл. 25.03. 2014, Бюл. № 6.

**ЗМІСТ**

Стор.

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ……29
ВСТУП……..31
РОЗДІЛ 1. АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД ТЕОРЕТИЧНИХ І ТЕХНОЛОГІЧНИХ РОЗРОБОК З ПІДВИЩЕННЯ КОРОЗІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ВИРОБІВ З НИЗЬКОЛЕГОВАНИХ І ВИСОКОЛЕГОВАНИХ СТАЛЕЙ ……44
1.1. Структура великокутових границь зерен. Розвиток теорії граток співпадаючих вузлів і принципу зернограничного конструювання……...47
1.2. Аналіз фізико-хімічних властивостей нафтогазо-промислових середовищ і їх впливу на корозію низьколегованих сталей……..62
1.3. Теоретичні основи корозійностійкого легування……..70
1.4. Вплив поверхнево активних елементів на структуру і властивості границь зерен і високолегованих аустенітних сталей…….73
1.5. Засоби підвищення корозійної стійкості труб з низько-легованих сталей у нафтогазопромислових середовищах……..……80
1.5.1. Вплив легуючих і домішкових елементів на корозійну стійкість низьколегованих сталей……...80
1.5.2. Технологічні засоби підвищення корозійної стійкості труб нафтогазового сортаменту……..86
1.6. Високолеговані аустенітні й феритно-аустенітні сталі. Структура і властивості ……..89
1.6.1. Аустенітні сталі. Структура і властивості ……..90
1.6.2. Феритно-аустенітні (дуплексні і супердуплексні) сталі нового покоління. Структура і властивості ……91
1.7. Висновки по розділу 1……100
1.8. Список використаних джерел у розділі 1……101

РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ……102
2.1. Матеріали досліджень……102
2.2. Методи і методики досліджень……..104
2.2.1. Методи дослідження структури сталей……..104
2.2.2. Методи комплексних корозійних випробувань і досліджень……..107
2.2.3. Методики корзійно-електрохімічних досліджень……115
2.3. Методи випробувань механічних властивостей……...119
2.4. Список використаних джерел у розділі 2……119
РОЗДІЛ 3. РОЗРОБКА МЕТОДИК ВИЗНАЧЕННЯ ХАРАКТЕРИСТИК ЗЕРНОГРАНИЧНОЇ СТРУКТУРИ ПОЛІКРИСТАЛІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ ……120
3.1. Розробка електроннодифракційної методики визначення характеристик СГ зерен, заснованої на застосуванні подвійних гномостереографічних проекцій……...121
3.2. Розробка металографічної методики визначення характеристик СГ типу $\Sigma 3^n$ у потрійних стиках великокутових границь зерен і α-α…….....129
3.3. Розробка металографічної методики визначення характеристик умовних низькоенергетичних міжфазних границь α-γ в ферито-перлітних структурах низьколегованих сталей…….130
3.4. Розробка методики ідентифікації низькоенергетичних міжфазних α-γ границь у високолегованих феритно-аустенітних сталях……134
3.5. Висновки з розділу 3……...138
3.6. Список використаних джерел у розділі 3……139
РОЗДІЛ 4. РОЗРОБКА ЕНЕРГОЗБЕРІГАЮЧОЇ ТЕХНОЛОГІЇ ВИГОТОВЛЕННЯ НАФТОГАЗОПРОВІДНИХ ТРУБ З ВИСОКИМ КОМПЛЕКСОМ ВЛАСТИВОСТЕЙ…….140
4.1. Наукове обгрунтування вибору хімічного складу економічної низьколегованої сталі для виготовлення нафтогазопровідних труб підвищеної корозійної стійкості……..141

4.2. Дослідження якісних характеристик дослідних трубних заготовок зі сталі 06Х1-У……..146
4.3. Розробка температурно-деформаційних параметрів енергозберігаючої технології виготовлення нафтогазопровідних труб підвищеної корозійної стійкості зі сталі 06Х1-У……...150
4.4. Комплексні дослідження структури, корозійних і механічних властивостей труб зі сталі 06Х1-У ……..154
4.4.1. Дослідження структури труб зі сталі 06Х1-У ……..154
4.4.2. Комплексні корозійні дослідження труб……...161
4.4.3. Випробування механічних властивостей нафтогазо-провідних труб зі сталі 06Х1-У…….169
4.5. Результати експлуатаційних випробувань дослідної партії труб зі сталі 06Х1-У у нафтогазовидобувній галузі……...171
4.6. Впровадження енергозберігаючої технології виробництва нафтогазопровідних труб зі сталі 06Х1-У на ЗАТ «НЗСТ «ЮТіСТ» і в нафтогазовидобувній галузі…….177
4.7. Розрахунок очікуваного економічного ефекту від впровадження нафтогазопровідних труб зі сталі 06Х1-У підвищеної корозійної стійкості та експлуатаційної надійності……..182
4.8. Висновки по розділу 4……184
4.9. Список використаних джерел у розділі 4…….186
РОЗДІЛ 5. РОЗРОБЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ КОРОТКОЧАСНОЇ ТЕМПЕРАТУРНОЇ ОБРОБКИ НИЗЬКОЛЕГОВАНИХ СТАЛЕЙ ДЛЯ ПІДВИЩЕННЯ СТІЙКОСТІ ПРОТИ СКРН І МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ВИРОБІВ…….187
5.1. Обґрунтування параметрів температурної обробки……187
5.2. Дослідження впливу гартування і відпусків за запропонованими режимами на структуру і властивості труб зі сталей 06Х1-У і 30ХМА……191
5.2.1. Вплив гартування і відпусків за на структуру труб зі сталей 06Х1-У і 30ХМА……191

5.2.2. Вплив гартування і відпусків за на корозійні та механічні властивості труб зі сталей 06Х1-У і 30ХМА……...199
5.3. Висновки по розділу 5……205
5.4. Список використаних джерел у розділі 5……206
РОЗДІЛ 6. СТВОРЕННЯ І ВПРОВАДЖЕННЯ ТЕОРЕТИЧНИХ І ТЕХНОЛОГІЧНИХ ОСНОВ ТА ІННОВАЦІЙНИХ ТЕХНОЛОГІЙ ВИРОБНИЦТВА ТРУБ ПІДВЩЕНОЇ КОРОЗІЙНОЇ СТІЙКОСТІ З ВИСОКОЛЕГОВАНИХ СТАЛЕЙ……..207
6.1. Вплив деформаційних і температурних обробок за принципом ЗГК на мікроструктуру сталей……...209
6.1.1. Дослідження мікроструктури труб з аустенітних сталей……..209
6.1.2. Дослідження структури труб з феритно-аустенітних сталей……210
6.2. Вплив температурно-деформаційних обробок на корозійну стійкість труб з аустенітних і феритно-аустенітних сталей……...224
6.2.1. Корозійні дослідження труб з аустенітних сталей…….224
6.2.2. Корозійні дослідження труб з феритно-аустенітних сталей…….226
6.2.3. Механічні властивості труб з феритно-аустенітних сталей…….234
6.3. Висновки по розділу 6……236
6.4. Список використаних джерел у розділі 6……..237
РОЗДІЛ 7. ВПЛИВ ПОВЕРХНЕВО АКТИВНИХ ЕЛЕМЕНТІВ НА ЗЕРНОГРАНИЧНУ СТРУКТУРУ І КОРОЗІЙНУ СТІЙКІСТЬ ГРАНИЦЬ ЗЕРЕН І АУСТЕНІТНИХ СТАЛЕЙ……238
7.1. Дослідження впливу поверхнево активних елементів вуглецю, азоту, бору на зернограничну структуру сталей……..238
7.2. Вплив поверхнево активних елементів на корозійну стійкість аустенітних сталей в агресивних сильно окислювальних і слабоокислювальних середовищах……243
7.2.1. Вплив вмісту вуглецю……...243
7.2.2. Вплив вмісту азоту……251
7.2.3. Вплив домішок бору……..256

7.3. Розробка технології виготовлення холоднокатаних труб підвищеної корозійної стійкості зі сталі з домішками бору……258
7.4. Впровадження розроблених технологій виробництва і труб з високолегованих сталей в трубній і хімічній галузях……273
7.4.1. Експлуатаційні дослідження труб зі сталі 02Х25Н22АМ2, виготовлених за розробленою технологією…….....274
7.4.2. Експлуатаційні випробування труб з феритно-аустенітної сталі 02Х22Н5АМ3, виготовлених за розробленою технологією……..277
7.5. Висновки з розділу 7……278
7.6. Список використаних джерел у розділі 7……...280
ВИСНОВКИ……281
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ……...286
ДОДАТКИ……323
ДОДАТОК А……324
ДОДАТОК Б……329
ДОДАТОК В……332
ДОДАТОК Д……335
ДОДАТОК Ж……...339
ДОДАТОК З……343
ДОДАТОК К……347
ДОДАТОК Л……352
ДОДАТОК М……...354
ДОДАТОК Н……356
ДОДАТОК П……360
ДОДАТОК Р……363
ДОДАТОК С……366
ДОДАТОК Т……375
ДОДАТОК Ф……377

# ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ГЗ Границя зерна

ЗГК Зернограничне конструювання

ГСВ Гратка співпадаючих вузлів

СГ Спеціальні границі

СМГ Спеціальні міжфазні границі

МДК Мікродифракційна картина

СП Стереографічна проекція

ГСП Гномостереографічна проекція

ДЗРЕ Дифракція зворотно розсіяних електронів

РЕМ Растровий електронний мікроскоп

МКК Міжкристалітна корозія

АМУ метод випробувань на стійкість проти МКК: А – умовне прозначення методу, М – мідь (застосовується у випробному розчині), У – «ускоренный»

ДУ метод випробувань на стійкість проти МКК: Д – умовне прозначення методу, У – «ускоренный»

ПК Пітінгова корозія

PREN Pitting resistense equivalent (еквівалент пітінгостійкості або еквівалент опірності пітінговій корозії)

КР Корозійне розтріскування

СКРН Сульфідне корозійне розтріскування під напруженням

ВР Водневе розтріскування

CLR (Crack Length Ratio), показник довжини тріщини при випробуванні на ВР

CTR (Crack Thickness Ratio), показник товщини тріщини при випробуванні на ВР

CSR (Crack Sensivity Ratio), показник чутливості до ВР

АПК Анодна поляризаційна крива

КПК Катодна поляризаційна крива

ПТ Потенціостатичне травлення

х.с.е. Хлорсрібляний електрод (стандартний електрод, який застосовується як еталонний при електрохімічних дослідженнях)

ТУ Технічні умови

API American Petrolium Institute (Американський нафтовий інститут)

NACE National Association of Corrosion Engineers (Національна асоціація інженерів-корозіоністів)

ТМ Testing of Metals (випробування металів)

ASTM American Standar Testing of Metals (Американський стандарт випробування металів)

ISO International Organization for Standardization (Міжнародна організація зі стандартизації і міжнародний стандарт)

# ВСТУП

**Сутність науково-прикладної проблеми,** яка розглядається в роботі, полягає у створенні й впровадженні в практику теоретичних, методичних і технологічних основ зернограничного конструювання (ЗГК) та у розробці інноваційних технологій виготовлення металопродукції підвищеної корозійної стійкості та експлуатаційної надійності з низьколегованих і високолегованих сталей з $\alpha$, $\gamma$ і $\alpha + \gamma$ структурними станами. Вони ґрунтуються на подальшому розвитку теорії ґраток співпадаючих вузлів (ГСВ), вдосконаленні хімічного складу сталей та досягненні при їх деформаційних і температурних обробках – структури з максимально можливою кількістю низькоенергетичних спеціальних границь зерен типу $\Sigma 3^n$ і міжфазних границь з пониженою питомою поверхневою енергією. Практичне значення теоретичних і технологічних розробок полягає у підвищенні якісних і техніко-економічних показників при виробництві та експлуатації продукції відповідального призначення.

**Актуальність теми.** Корозія металевих виробів у пріоритетних галузях промисловості – нафтогазовидобувній, хімічній, нафтохімічній, енергетичній, а також у будівництві, являється основною причиною (у $\approx$ 70 % випадків) виходу з ладу металоконструкцій та завдає значних економічних збитків через втрату до 30 % коштовного металу, простоювання обладнання, недовироблення корисної продукції, витрати на проведення ремонтних робіт і усунення несприятливих екологічних наслідків корозійних пошкоджень. Навіть у високорозвинених країнах лише прямі економічні збитки від корозії складають від 2 до 5 % валового національного продукту, а непрямі втрати значно перевищують прямі та обчислюються мільярдами доларів. Разом з цим, до цього часу не вирішено проблеми, пов’язані з корозійними руйнуваннями труб та інших виробів під дією агресивних середовищ – у зв’язку з різноманіттям внутрішніх і зовнішніх факторів, а також видів корозійних пошкоджень при їх експлуатації.

Основними внутрішніми факторами, які впливають на корозійну стійкість труб, являється хімічний склад за вмістом легуючих елементів, технологічних добавок і домішок, а також структура сталі, яка залежить від деформаційних і температурних обробок при їх виготовленні, та може бути скоригована в процесі трубного виробництва.

На цей час накопичено значний досвід з технологій виготовлення труб підвищеної корозійної стійкості. Разом з цим, не повною мірою розкрито наукові й технологічні можливості застосування енергозберігаючих технологій; не реалізовано сучасні теоретичні досягнення в галузі матеріалознавства, які стосуються впливу енергії границь зерен з позицій теорії ґраток співпадаючих вузлів (ГСВ) і принципу зернограничного конструювання (ЗГК) на стійкість сталей проти локальних видів корозії, що зароджується на границях зерен. Обмежено дані про роздільний і сумісний вплив поверхнево активних хімічних елементів на зернограничну структуру і стійкість границь зерен корозійностійких (нержавіючих) сталей у агресивних середовищах, тощо. Вирішення цих проблем потребує пошуку принципово нових наукових і технологічних рішень на основі розвитку теорії атомної будови границь зерен і проведення систематичних досліджень з встановлення впливу процесів структуроутворення при температурно-деформаційних обробках на корозійні, механічні та експлуатаційні властивості труб.

Отже, дисертаційна робота, спрямована на розвиток зернограничного конструювання і на розроблення та впровадження інноваційних технологій виготовлення продукції відповідального призначення підвищеної корозійної стійкості та експлуатаційної надійності, відповідає пріоритетним напрямкам розвитку економіки України і являється актуальною.

**Зв’язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертацію виконано на кафедрі матеріалознавства та обробки матеріалів державного вищого навчального закладу «Придніпровська державна академія будівництва та архітектури», згідно з тематичними планами

наукових досліджень в рамках держ-бюджетних НДР Міністерства освіти і науки України: «Теоретичні основи отримання наноструктурованих елементів та їх вплив на комплекс властивостей будівельних сталей», 2013-2015 рр. (№ ДР 0113U000127) і «Теоретично-експериментальне дослідження механізмів впливу нанорозмірних параметрів структури на закономірності руйнування низьковуглецевих мікролегованих сталей, 2016-2018 рр. (№ ДР 0116U000219) та госпдоговірної НДР: «Дослідження взаємозв'язку між механізмом формування структури та комплексом властивостей будівельних матеріалів», 2016-2020 рр. (№ ДР 0116U006426), а також в рамках держбюджетних науково-дослідних тем Міністерства промислової політики України: «Розроблення нових матеріалів та інноваційних технологій виробництва труб підвищеної корозійної стійкості й експлуатаційної надійності для паливно-енергетичного комплексу», 2010-2012 рр. (№ ДР 0108U009910) і «Розроблення технології термічного оброблення труб з корозійностійких сталей для підвищення їх експлуатаційної надійності», 2011-2012 р. (№ ДР 0111U008712); низки госпдоговірних НДР з розробки і впровадження енергозберігаючої технології виготовлення нафтогазопровідних труб з високим комплексом корозійних і механічних властивостей – за договорами з підприємствами: ЗАТ «Нікопольський завод сталевих труб «ЮТіСТ» (ЗАТ «НЗСТ «ЮТіСТ»), ТОВ «Інтерпайп Ніко Тьюб», м. Нікополь, ВАТ «Укрнафта», НГВУ «Охтирканафтогаз», 2005-2012 рр. (№№ ДР: 0103U004719; 0105U00751; 0106U007071 та ін.) і з розробки й впровадження інноваційних технологій виробництва труб підвищеної корозійної стійкості з високолегованих аустенітних і феритно-аустенітних сталей – за договорами з ПрАТ «СЕНТРАВІС ПРОДАКШН ЮКРЕЙН» (ПрАТ «СПЮ»), м. Нікополь, 2006-2016 рр. (№№ ДР: 0106U007075; 0107U006100; 0108U009910; 0109U006019; 0109U000746), в яких дисертант була виконавцем і керівником.

**Мета і задачі дослідження.** Мета роботи – вирішення науково-практичної проблеми підвищення корозійної стійкості та експлуатаційної

надійності виробів з низьколегованих і високолегованих сталей шляхом вдосконалення структури при деформаційних і температурних обробках.

Для досягнення зазначеної мети в роботі були поставлені та вирішені науково-практичні **задачі:**

- розробити нові та вдосконалити існуючі методики дослідження зернограничної структури сталей з α, γ і α + γ структурними станами;

- розвинути наукові основи теорії ґраток співпадаючих вузлів (ГСВ) і принципу зернограничного конструювання (ЗГК) при дослідженні впливу деформаційних і температурних обробок на структуру, фазові перетворення і корозійну стійкість труб зі сталей з феритною, аустенітною і дуплексною основами;

- розробити хімічний склад економічної низьколегованої сталі та енергозберігаючу, з елементами ЗГК, технологію виробництва нафтогазопровідних труб з високим комплексом корозійних, механічних і експлуатаційних властивостей;

- виготовити за розробленою технологією на ЗАТ «НЗСТ «ЮТіСТ» дослідні, дослідно-промислові й промислові партії нафтогазопровідних труб зі сталі 06Х1-У, провести їх комплексні дослідження, а також експлуатаційні випробування на підприємствах України і Росії; розробити серійні технічні умови на труби з високими гарантованими властивостями; впровадити технологію в трубне виробництво, а труби – в нафтогазовидобувній галузі;

- розробити науково обґрунтовану технологію температурної обробки металопродукції з низьколегованих сталей для підвищення її стійкості проти сульфідного корозійного розтріскування під напруженням (СКРН) і механічних властивостей, яку можна було б здійснювати на існуючому обладнанні підприємств;

- створити теоретичні й технологічні основи та розробити і впровадити у виробництво засновані на принципі зернограничного конструювання інноваційні технології виробництва труб з високолегованих аустенітних і феритно-аустенітних сталей підвищеної корозійної стійкості в особливо

агресивних середовищах;

- дослідити роздільний і сумісний вплив поверхнево активних хімічних елементів (ПАЕ) вуглецю, бору, азоту на зернограничну структуру і корозійну стійкість границь зерен високолегованих аустенітних сталей; встановити гранично допустимий вміст ПАЕ, який не викликає схильності сталей до міжкристалітної корозії (МКК); розробити технологію, засновану на принципі ЗГК і особливих фізико-хімічних властивостях ПАЕ, що забезпечує високу стійкість труб проти МКК;

- розробити нові й вдосконалені методики оцінки корозійної стійкості металопродукції з високолегованих сталей, а також ДСТУ EN ISO, гармонізовані з зарубіжними і міжнародними стандартами;

- впровадити результати роботи в навчальний процес на кафедрах матеріалознавства та обробки матеріалів ДВНЗ ПДАБА і термічної обробки металів ім. академіка К.Ф. Стародубова НМетАУ.

**Об’єкт дослідження** – процеси структуроутворення при деформаційних і температурних обробках низьколегованих ферито-перлітних і ферито-мартенситних та високолегованих аустенітних і феритно-аустенітних сталей.

**Предмет дослідження** – закономірності впливу параметрів деформаційних і температурних обробок на формування структури, корозійних і механічних властивостей труб з низьколегованих і високолегованих сталей.

**Методи дослідження.** В роботі застосовано сучасні методи і методики: світлова кількісна і якісна металографія; просвічуюча і растрова електронні мікроскопії; дифракція зворотно розсіяних електронів (ДЗРЕ); енергодисперсійний рентгенівський аналіз; розроблені електроннодифракційна і металографічні методики ідентифікації та визначення характеристик великокутових границь зерен і міжфазних границь в полікристалічних матеріалах; метод γ-спектрометрії; хімічний і спектральний аналізи; магнітний метод фазового аналізу; комплексні

корозійні та корозійно-електрохімічні дослідження; випробування механічних властивостей; експлуатаційні випробування труб.

**Наукова новизна одержаних результатів.**

1. Дістала подальшого розвитку теорія ґраток співпадаючих вузлів для низьколегованих і високолегованих сталей з різними структурними станами – α, γ і α + γ, яка ґрунтується на застосуванні розроблених нових методик визначення характеристик міжзеренних і міжфазних границь при зернограничному конструюванні: ***а***) електронно-дифракційної – заснованої на сумісному аналізі, індексуванні мікродифракційних картин (МДК) двох досліджуваних кристалів та порівнянні отриманих даних з подвійними гномостереографічними проекціями, спеціально побудованими для орієнтацій з відповідними номіналами сигма (Σ), і ***б***) металографічних: *1)* ідентифікації й визначення питомої поверхневої енергії ($\gamma_i$) *умовних міжфазних α-γ границь* у низьколегованих ферито-перлітних сталях, в якій застосовано зв'язок між натяжінням $\gamma_i$ границь і величинами протилежних їм кутів $\alpha_i$ у потрійних стиках згідно зі співвідношенням Юнга: $\gamma_1/\sin\alpha_1 = \gamma_2/\sin\alpha_2 = \gamma_3/\sin\alpha_3$; *2)* ідентифікації низькоенергетичних *міжфазних α-γ границь* у високолегованих феритно-аустенітних сталях, засновану на особливій властивості множинних стиків, утворених за участю таких границь.

Вперше: високоточним електроннодифракційним методом ідентифіковано низькоенергетичні спеціальні границі (СГ) Σ3, Σ9 і Σ27 у теорії ґраток співпадаючих вузлів в аустенітній сталі 03Х17Н14М3; металографічними методами ідентифіковано і встановлено енергетичний рівень умовних міжфазних границь α-γ в ферито-перлітних сталях та наявність і еволюцію СГ α-α і міжфазних границь α-γ з пониженою поверхневою енергією у високолегованих феритно-аустенітних сталях.

2. На основі теорії корозійностійкого легування, даних про фізико-хімічні властивості агресивних нафтогазопромислових середовищ і вплив

температурно-деформаційних параметрів трубного виробництва на зернограничну структуру і корозійну стійкість труб, розроблено хімічний склад економічної низьковуглецевої низьколегованої сталі 06Х1-У з регламентованим вмістом і співвідношенням елементів (%): Cr 1,1…1,3; C ≤ 0,06, Mn ≤0,6, S ≤ 0,010, P ≤ 0,020, V (Nb) 0,02...0,08; [Cr] + [Nb] + [V]) / ([C] + 0,2 [Mn]) ≥ 6,5 і обмеженим вмістом сульфідних неметалевих включень (не більше балу 1 за ГОСТ 1778) та енергозберігаючу технологію виготовлення нафтогазопровідних труб підвищеної корозійної стійкості з елементами зернограничного конструювання. Розробка дає змогу отримувати труби з дрібнозернистою ферито-перлітною структурою і відсутністю перлітної смугастості, з підвищеним вмістом СГ α-α (до 23 %) і міжфазних границь α-γ (до 22 %) та високим комплексом корозійних, механічних і експлуатаційних властивостей.

3. Вперше досліджено кінетику корозії труб зі сталі 06Х1-У при випробуванні їх зразків у модельному хлоридно-оцтовому розчині; встановлено екстремальний характер змінення в часі швидкості корозії сталі з максимумом і наступним зниженням до 0,03 мм/рік – завдяки утворенню на поверхні зразків захисної оксидної плівки з підвищеним до 2,5 разів порівняно з основним металом вмістом хрому; швидкість корозії широко застосовуваних у нафтогазовидобувній галузі труб зі сталі 20 за ГОСТ 8732 у цих умовах постійно зростає до 1,3 мм/рік і стає у 43 рази вищою, ніж у труб зі сталі 06Х1-У.

4. Розроблено технологію температурної обробки низьколегованих сталей, яка включає гартування, як спосіб утворення пакетно-реєчної морфології, та подвійний високий короткочасний (до 10 хвилин) відпуск за температур $t_1 = Ac_1 – 10°C$ і $t_2 = Ac_1 – 30°C$, яка забезпечує: утворення дрібнозернистої структури сталі з дисперсними, сфероїдизованими, рівномірно розподіленими в ній карбідами і наявністю спеціальних границь Σ3; Σ11; Σ33; підвищення критичного напруження розтріскування порівняно з гарячекатаним станом з $0,75\sigma_{0,2}$ до $\geq 0,85…0,9\,\sigma_{0,2}$ при випробуванні на

стійкість проти сульфідного корозійного розтріскування за методом А, NACE TM0177; підвищення на 20…25 % міцнісних властивостей металопродукції.

5. Створено теоретичні основи інноваційних технологій виробництва труб підвищеної корозійної стійкості з високолегованих аустенітних і феритно-аустенітних сталей, які ґрунтуються: на застосуванні нових методів дослідження зернограничної структури; цілеспрямованому керуванні процесами структуроутворення за принципом зернограничного конструювання при деформаційних і температурних обробках сталей; даних про фізико-хімічні й корозійні властивості α і γ фаз та фазові перетворення в феритно-аустенітних сталях.

6. Для холоднодеформованих труб зі сталей з гранецентрованою кубічною (ГЦК) структурою доведено, що підвищення ступеню холодної деформації заготовок з $\varepsilon \approx 40…50$ % до $\varepsilon \geq 75…80$ % і наступний високотемпературний відпал при температурах 1150…1200°С з прискореним охолодженням (гартуванням), а також додатковий відпал при 950…1200°С з гартуванням, залежний від класу і хімічного складу сталі, завжди призводять до збільшення: питомого вмісту СГ типу $\Sigma 3^n$ в структурі аустенітних сталей (з 42…45 до ≥ 70 %) і в γ- фазі феритно-аустенітних сталей (з 36…38 до ≥ 65 %); вмісту СГ α-α і міжфазних границь α-γ (останніх до 1,6 разів) у структурі феритно-аустенітних сталей; забезпечують відсутність надлишкових фаз на міжзеренних і міжфазних границях та підвищення стійкості труб проти міжкристалітної, пітінгової корозії, корозійного розтріскування, сульфідного корозійного розтріскування під напруженням.

7. Дістали подальшого розвитку уявлення про вплив поверхнево активних хімічних елементів – вуглецю (0,010…0,030 %), бору (0,0025…0,003 %), азоту (0,004…0,3 %) на зернограничну структуру і корозійну стійкість границь зерен у високолегованих аустенітних сталях 03Х18Н11, 03Х17Н14М3 і 02Х25Н22АМ2; встановлено гранично допустимий роздільний і сумісний вміст зазначених елементів з урахуванням синергичного ефекту, який не викликає схильності сталей до міжкристалітної

корозії в слабо- і сильно окислювальних середовищах.

8. Вперше на основі теоретичних положень і експериментальних результатів розроблено технологію, що дозволяє значно (до 27 разів) знижувати швидкість МКК у киплячій 65 %-ій азотній кислоті (при випробуванні за методом ДУ, ГОСТ 6032) труб, виготовлених з високолегованих аустенітних сталей з домішками бору, яка ґрунтується на принципі ЗГК і особливих фізико-хімічних властивостях бору: сегрегації на границях зерен; ультранизькій розчинності в сталях; високих дифузійній рухливості й спорідненості до кисню при підвищених температурах; зворотній дифузії з границь при температурах ≤ 950…1000°С. Технологія включає інтенсивну холодну деформацію при прокатці труб на готовий розмір і відпали при температурах 1180…1200 + 950… 1000°С з гартуваннями та забезпечує утворення структури сталі з вмістом до ≈ 70 % СГ Σ3, вільної від виділень боридів і карбоборидів на границях зерен та до зниження енергетичного рівня і підвищення корозійної стійкості границь і сталі в цілому.

**Практичне значення одержаних результатів:**

1. Розроблено і впроваджено на ЗАТ «Нікопольський завод сталевих труб «ЮТіСТ» інноваційну енергозберігаючу технологію виробництва нафтогазопровідних труб зі сталі 06Х1-У підвищеної корозійної стійкості та експлуатаційної надійності, а також серійні технічні умови на трубну заготовку і труби з високими гарантованими корозійними і механічними властивостями (ТУУ № 27.1-5757883-105 і ТУУ № 27.2-30926951-106).

2. Виготовлено за розробленою технологією і передано споживачам – підприємствам ВАТ «Укрнафта» промислові партії нафтогазопровідних труб зі сталі 06Х1-У, відповідні вимогам серійних ТУ (акт від 14.09. 2012 р.).

3. На основі позитивних результатів тривалих (більше 15 років) експлуатаційних випробувань на підприємствах ВАТ «Укрнафта», труби зі сталі 06Х1-У впроваджено в нафтогазовидобувній галузі України (акт від 21.09.2011 р.). Очікуваний економічний ефект за рахунок збільшення терміну

безаварійної експлуатації трубопроводів складає 23 млн. грн. (з розрахунку на 1000 тон труб).

4. Теоретичні й технологічні розробки та інноваційні технології виробництва труб з високолегованих аустенітних і феритно-аустенітних сталей впроваджено на ПрАТ «СЕНТРАВІС ПРОДАКШН ЮКРЕЙН», що дозволило значно підвищити якісні характеристики і конкурентоспроможність продукції вітчизняного виробництва (акти від 20.03. 2017 р. і від 14.04. 2017 р.).

5. Розроблено вимоги до гранично допустимих вмістів поверхнево активних елементів в трубних заготовках з аустенітних сталей, дотримання яких дає змогу підвищувати корозійну стійкість виготовлених з них труб.

6. Застосування теоретичних і технологічних розробок при виготовленні на ПрАТ «СПЮ» промислової партії труб підвищеної корозійної стійкості з аустенітної сталі з домішками бору, дозволило одержати фактичний економічний ефект ≈1,2 млн. грн. (акт від 20.03.2017 р.).

7. Розроблені методики корозійних досліджень і контролю якості труб з високолегованих сталей застосовано на ПрАТ «СПЮ» при здавально-приймальних випробуваннях (акт від 03.04.2017 р.).

8. Розроблено і впроваджено в Україні ДСТУ EN ISO 3651-1:2005 і ДСТУ EN ISO 3651-2:2005 «Сталі та сплави корозійнотривкі. Визначення тривкості до міжкристалітної корозії», гармонізовані з зарубіжними і міжнародними стандартами, що сприяє адаптації вітчизняної продукції на світовому ринку.

9. Нові методики дослідження структури міжзеренних і міжфазних границь у полікристалічних матеріалах можуть бути застосовані при фундаментальних дослідженнях нових матеріалів і розробленні інноваційних технологій виробництва прокату та іншої металопродукції.

10. Результати дисертаційної роботи впроваджено в навчальний процес на кафедрах матеріалознавства та обробки матеріалів ДВНЗ «Придніпровська державна академія будівництва та архітектури» і термічної обробки металів

імені академіка К.Ф. Стародубова Національної металургійної академії України.

**Достовірність результатів роботи.** Висока ступінь достовірності й обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, викладених у дисертації, забезпечується: використанням в експериментальних дослідженнях сучасних методів і методик, сертифікованого лабораторного обладнання і устаткування; достатньою статистичною кількістю досліджуваних зразків і високою збіжністю результатів випробувань, відповідністю результатів теоретичних, аналітичних і експериментальних досліджень; позитивними результатами виготовлення за розробленими технологіями дослідних і промислових партій труб та їх експлуатаційних випробувань; чітким логічним трактуванням отриманих результатів, які не суперечать загальноприйнятим науковим положенням; впровадженням результатів роботи у виробництво.

**Особистий внесок здобувача.** Основні результати дисертаційної роботи одержано дисертантом самостійно. При проведенні досліджень, результати яких опубліковано у співавторстві, автору належить постановка мети і задач дослідження, аналіз та узагальнення даних літератури [1-6, 8, 22]; розроблення теоретичних основ та інноваційних технологій виготовлення труб з низьколегованих і високолегованих сталей підвищеної корозійної стійкості [9-13, 16, 17, 19, 23, 24, 27-29, 32, 36-39]; лабораторні дослідження та спостереження й супровід при експлуатаційних випробуваннях нафтогазопровідних труб зі сталі 06Х1-У і труб з високолегованих сталей [1, 2, 30, 40]; встановлення кінетики і механізмів корозії низьколегованих і високолегованих сталей [2, 9, 16]; розробка і апробація нових і вдосконалених методів і методик дослідження зернограничної структури і фазового стану сталей та корозійно-електрохімічних досліджень [2, 9, 14, 18, 20, 21, 25, 27, 28, 35]; дослідження впливу поверхнево активних елементів на структуру і властивості труб з високолегованих аустенітних сталей та розробка і впровадження теоретичних

і технологічних заходів з усунення їх негативного впливу [34, 36]; розробка патентів на сталь і на способи виготовлення труб з низьколегованих і високолегованих сталей [41-46]; методологія, взята за основу при розробленні патенту на метод визначення інтерметалідних фаз у дуплексних сталях [47].

**Апробація результатів дисертації.** Основні положення роботи були повідомлені та обговорені на Міжнародних науково-практичних конференціях: «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение» (м. Алушта, Крим, 2006 р.), «Теоретичні основи будівництва» (м. Варшава, Польща, 2007 р.), «Оборудование и технологии термической обработки металлов и сплавов» (м. Харків, 2008 р.), «Актуальные проблемы и современные методы защиты труб, листового металла, проволоки и других металлоизделий от коррозии «Антикор Украина - 2010» (м. Київ, 2010 р.), «Стародубовские чтения» (м. Дніпро, 2003, 2011-2017 рр.), «Фундаментальные аспекты коррозионного материаловедения и защиты металлов от коррозии» (м. Москва, Росія, 2011 р.), XXVIII і XXX Міжнародних науково-практичних конференціях «Інноваційний потенціал світової науки – XXI сторіччя» (м. Запоріжжя, 2014 і 2015 рр.), науково-технічній конференції з міжнародною участю «Современные тенденции производства сварных и бесшовных труб: технологии и оборудование» (м. Київ, 2008 р.), семінарі з міжнародною участю «Новое в разработке, производстве и применении специальных сталей и сплавов» (м. Запоріжжя, 2006 р.), а також на Міжрегіональному семінарі «Проблеми сучасного матеріалознавства» (м. Дніпро, 2014-2017 рр.).

**Публікації.** Основні результати дисертації опубліковано в 47 наукових працях: з них 1 монографія, 4 статті – у зарубіжних виданнях, 14 статей – в журналах, включених до міжнародних наукометричних баз даних, 16 – у фахових виданнях, що відповідають переліку ДАК МОН України, 5 статей і тез доповідей науково-практичних конференцій, 7 патентів.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертація складається із вступу, 7 розділів, висновків, списку використаних джерел і додатків. Повний обсяг роботи складає 392 сторінки, в тому числі, 285 сторінок основного тексту, 109 рисунків, 49 таблиць, список використаних джерел з 334 найменувань на 37 сторінках; додатки на 70 сторінках.

# РОЗДІЛ І
# АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД ТЕОРЕТИЧНИХ І ТЕХНОЛОГІЧНИХ РОЗРОБОК З ПІДВИЩЕННЯ КОРОЗІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ВИРОБІВ З НИЗЬКОЛЕГОВАНИХ І ВИСОКОЛЕГОВАНИХ СТАЛЕЙ

Щорічно в різних галузях промисловості внаслідок корозії безповоротно втрачається значна кількість металу, за різними даними від 10 до 30 % від обсягу його виробництва [2, 48-53, 57-60].

Розвиток хімічної, нафтогазовидобувної, енергетичної та суміжних галузей промисловості супроводжується застосуванням великої кількості нових агресивних середовищ, інтенсифікацією технологічних процесів, підвищенням потужностей технологічного обладнання і збільшенням часу його безперервної експлуатації [1-4, 8, 10, 11, 14, 20, 26, 28, 31, 34, 37, 40, 48-53, 57-75]. Збільшення корозійних втрат і змінення характеру корозійних руйнувань у напряму локальних процесів (корозійного розтріскування, корозійної втоми, пітінгової, виразкової, щілинної, міжкристалітної корозії) [1, 4, 5, 10, 11, 14-17, 21, 23, 24, 27, 28, 31, 32, 34, 37-39, 53, 58, 59, 64, 68, 69, 123, 162, 163, 217, 218, 220-223, 226-233, 235-238] різко підвищують вимоги до надійності обладнання, вихід з ладу якого веде до значних економічних, а часто і екологічних збитків [48-53].

Про важливість, економічну доцільність і необхідність підвищення корозійної стійкості металопродукції, в тому числі труб, свідчать дані Національної Асоціації інженерів-корозіоністів Сполучених Штатів Америки, які підрахували втрати від корозії в економіці цієї країни в 2001 році в сумі 276 млрд. доларів, що склало 3,1 % від її річного валового національного продукту (ВНП). Збитки від корозії виявилися порівняними зі збитками від природних катаклізмів в США за останні 22 роки (повені, торнадо, пожежі, тощо) [49].

За даними Британського комітету протикорозійного захисту загальні корозійні втрати у Великій Британії в 2002 р склали 1,4 млрд. фунтів

стерлінгів, що відповідало 35 % загального річного сукупного національного продукту; прямі втрати від корозії в Японії в 2004 р склали 9,2 млрд. доларів або близько 2 % національного сукупного продукту країни.

При фінансуванні в США робіт з розробки заходів щодо запобігання корозії, до основних напрямів були віднесені нанесення захисних покриттів і розробка марок сталей з підвищеною опірністю корозійним пошкодженням. Було показано, що витрати (в сумі 121 млрд. доларів або 1,4 % річного ВНП) на розробку і вдосконалення цих методів дозволяють заощадити від 25 до 30 % щорічної вартості втрат від корозії, тобто витрати на боротьбу з корозією є ефективними і швидко окупаються.

Найбільші корозійні ураження металопродукції відбуваються в таких пріоритетних галузях промисловості, як нафтогазовидобувна, хімічна, нафтохімічна, енергетична [1-40, 48-75], де в якості робочих застосовують високоагресивні середовища.

Аналіз економічного розвитку України показує гостру необхідність підвищення якісних характеристик і конкурентоспроможності на внутрішньому і світовому ринках та розширення областей застосування продукції вітчизняної промисловості, зокрема труб та інших видів прокату, як з високолегованих, так і з низьколегованих сталей. Це потребує проведення систематичних теоретичних і експериментальних досліджень і пошуку нових наукових і технологічних рішень, спрямованих на підвищення якісних характеристик металопродукції.

Аналіз літератури показує, що з позицій матеріалознавства резервні можливості підвищення якості продукції з полікристалічних матеріалів (сталей і сплавів) відкривають з’ясування:

- взаємозв’язків між атомною будовою границь зерен, зокрема спеціальних низькоенергетичних, у теорії ґраток співпадаючих вузлів (ГСВ) і властивостями полікристалічних матеріалів;

- впливу процесів структуроутворення при деформаційних і температурних обробках з застосуванням принципу зернограничного

конструювання (ЗГК) на фізико-хімічні, фізико-механічні, корозійні та експлуатаційні властивості низьколегованих і високолегованих сталей промислового виробництва з гранецентрованою, об′ємноцентрованою кубічними (ГЦК і ОЦК) кристалічними гратками та з двофазною структурою (ГЦК+ОЦК) [1, 5, 17, 22, 23, 32, 34, 36, 38, 39, 76-128].

Відповідно до викладеного, представлений аналітичний огляд включає аналіз літератури з тематики, висвітленої і розвиненої в дисертаційній роботі, а саме:

- з розвитку теорії ґраток співпадаючих вузлів і принципу зернограничного конструювання та їх застосування для підвищення властивостей полікристалічних матеріалів (сталей і сплавів) з α-, γ-, і α+γ структурними станами [76-128, 151-158];

- з теорії корозійностійкого легування, розвинутої Г. Улігом, Н.Д. Томашовим, Г. Кеше, Я.М. Колотиркіним, В.В. Скорчеллєтті, В.І. Похмурським та іншими вітчизняними і зарубіжними вченими [48, 160-166, 223, 228];

- з впливу легуючих і домішкових, у тому числі, поверхнево активних, елементів, а також температурних і деформаційних обробок на структуру і властивості низьколегованих і високолегованих сталей [50, 162, 163, 167-169, 171-174, 177, 178, 180-187, 190, 193-204, 206-218, 224-225, 238-250]; слід відзначити, що вагомий внесок у розвиток теорії та практики щодо формування структури і властивостей сталей під дією температурно-деформаційних обробок зроблено В.І. Большаковим і його школою [130-134], а також І.Г. Узловим, М.Л. Бернштейном та іншими вченими [135, 136];

- з аналізу фізико-хімічних властивостей нафтогазопромислових середовищ і впливу їх агресивних компонентів на корозію низьколегованих сталей [50-52, 68-71, 170-179];

- з сучасних технологій виготовлення труб нафтогазового сортаменту та іншого прокату з низьколегованих сталей підвищеної корозійної стійкості та експлуатаційної надійності, які експлуатуються в агресивниз хлоридвмісних,

вуглекислотних і сірководеньвмісних середовищах при видобутку нафти і газу, та розвинуті за участю вчених В.М. Зікєєва, Ю.І. Матросова та іншими разом з металургійними і трубними заводами [178, 181, 183, 184, 191, 192, 201-215];

- про особливості структури і властивостей високолегованих сталей різних класів (аустенітних і феритно-аустенітних) та шляхи підвищення їх стійкості проти локальних видів корозії [1, 4, 5, 10-12, 14-17, 21, 23, 24, 27-40, 42, 43, 45, 53-55, 57-59, 61-69, 73-75, 123, 160-167, 193-197, 216-223, 226-238, 250-264], тощо.

## 1.1 Структура великокутових границь зерен. Розвиток теорії граток співпадаючих вузлів і принципу зернограничного конструювання.

Однією з фундаментальних задач сучасного матеріалознавства є створення і впровадження у виробництво полікристалічних матеріалів і виробів з високими технологічними і експлуатаційними властивостями на основі детального вивчення зернограничних структур з позиції теорії граток співпадаючих вузлів, оскільки границі зерен визначають більшість важливих властивостей матеріалів.

Дослідження з цього напряму було розпочато ще в 60-х роках XX сторіччя вченими України (В.М. Косєвичем, В.М. Ієвлєвим, Л.С. Палатником, С.А. Фірстовим, Г.Д. Сухомлином та ін.), Росії (А.Н. Орловим, Ч.В. Копецьким, Л.С. Швіндлерманом, Б.Б. Страумалом та ін.) й далекого зарубіжжя (Мак-Ліном, У. Боллманом, Х. Гляйтером, Л. Мурром, Б. Чалмерсом, Д. Брендоном, С. Ранджанатаном та ін.) [78-122].

Перші з цих досліджень були виконані в основному на надчистих модельних матеріалах з гранецентрованою кубічною (ГЦК) кристалічною граткою, їх результати не були систематизовані та майже не застосовувалися для підвищення властивостей полікристалічних матеріалах промислового виробництва і при розробленні промислових технологій виготовлення

металопродукції з бажаними властивостями.

Але на їх основі було створено новий напрямок у науці про структуру міжкристалітних границь на основі її математичної формалізації на базі концепції граток співпадаючих вузлів (ГСВ).

ГСВ являє собою тривимірну субгратку, яка побудована вузлами, спільними для граток контактуючих кристалів при певних кристалографічних умовах (певний кут $\theta$ і вісь [*uvw*] повороту) [105, 137, 139, 141, 143, 147] і має важливе значення для кристалографії границь зерен.

Отже, в полікристалічних матеріалах поряд зі звичайними великокутовими границями зерен (границями загального типу) існують «особливі» – спеціальні границі (СГ). З геометричної точки зору вони утворюються, якщо при повороті кристалічних граток двох сусідніх кристалів на певний кут навколо деякої осі, виникає третя, спільна для них *підгратка*, і спеціальні границі переважно знаходяться в її вузлах (рис. 1.1) [95, 105, 147].

Д. Брендоном було показано [95], що в площині границі деякі вузли є спільними для двох ґраток, тобто, упаковка атомів відносно впорядкована і питома поверхнева енергія спеціальної границі тим нижча, чим більше співпадаючих вузлів в площині границі.

У моделі ГСВ основною характеристикою є питома щільність співпадаючих узлов, які належать двом сусіднім кристалам, що контактують між собою, а її зворотна величина – Σ – застосовується при описанні характеристик спеціальних границь (СГ). Найважливішою характеристикою СГ, що визначає їх властивості в полікристалі, є величина питомої поверхневої енергії [81-105, 111].

Відомо, що матеріали з ГЦК кристалічною ґраткою характеризуються найнижчою енергією дефекту пакування і найбільшим вмістом границь, що мають максимальну щільність співпадаючих вузлів і мінімальну питому поверхневу енергію [91-94].

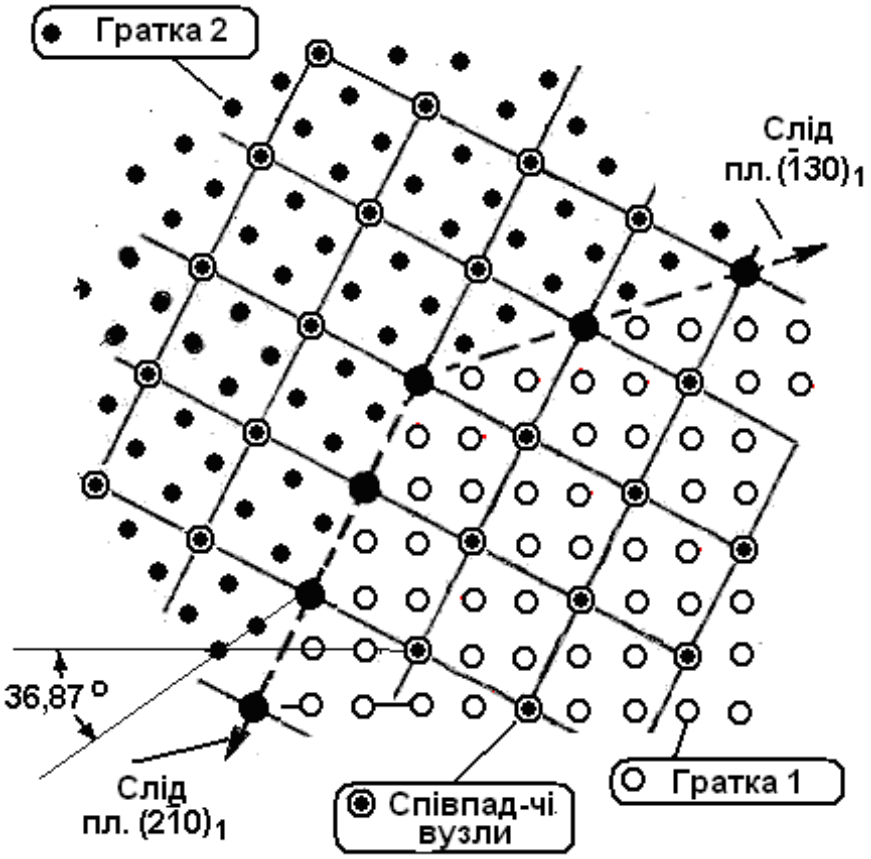



Рисунок 1.1 – Утворення ГСВ у кубічній гратці при повороті на кут 36,87º навколо осі [100]; спеціальна границя проходить по площинах $(\bar{1}30)_1$ і $(2\bar{1}0)_1$ з високою щільністю співпадаючих вузлів [1]

При цьому реальна спеціальна границя повинна проходити по найбільш щільно упакованим площинам гратки співпадаючих вузлів. У таких випадках кількість спотворених зв'язків на границі зменшується, а поверхнева енергія на такій ділянці знижується [124-126, 143, 145, 149, 151-159].

У полікристалічних матеріалах з гранецентрованою кубічною (ГЦК) кристалічною граткою особливо рухливими є границі з кутом разорієнтації близьким до 38° навколо загальної для сусідніх зерен осі <111>. Як показали Кронберг і Вільсон, при такій взаємній орієнтації сусідніх кристалів велика кількість атомів належить одночасно вузлам граток обох кристалів (рис. 1.2) [105].

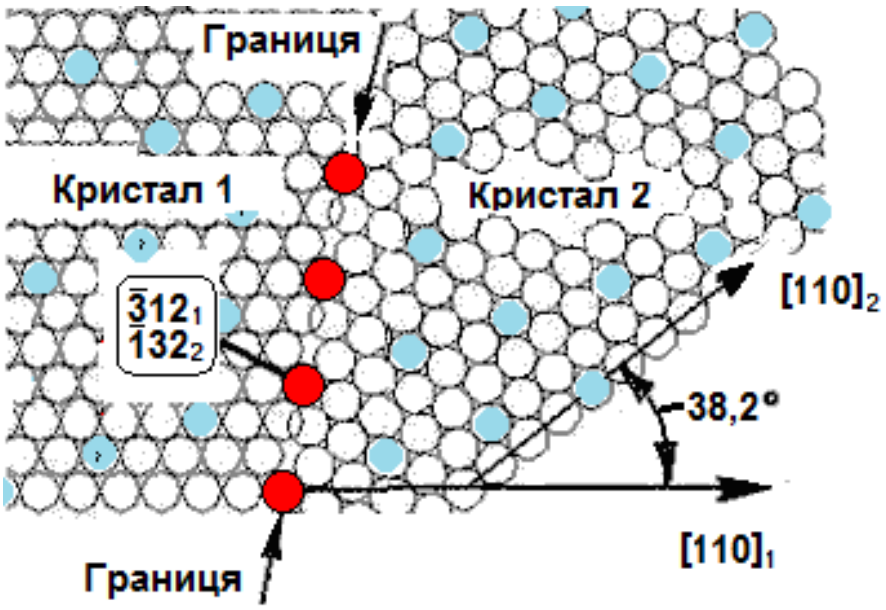



Рисунок 1.2 – Схематичне зображення гратки співпадаючих вузлів для випадку Σ=7 при повороті двох сусідніх кристалів на кут θ= 38,2° навколо $[105]_1$

Типовими представниками границь $\Sigma 3^n$ є двійникові границі Σ3, які присутні у великій кількості в матеріалах з ГЦК кристалічними гратками, зокрема, в міді і її сплавах, нікелі та його сплавах, сріблі, а також в аустенітних хромонікелевих і хромонікельмолібденових сталях та в γ-фазі феритно-аустенітних сталей [1, 4, 16, 32, 34, 36, 38, 39, 42, 105-114, 125-127, 142, 144, 148, 151-159]. Їх особливістю є наявність прямолінійних (когерентних) ділянок і коротких некогерентних ділянок (фасеток) [110, 111, 127, 158, 159] (рис. 1.3).

Л. Мурром оцінено поверхневу енергію границь зерен загального типу і спеціальних в матеріалах з ГЦК гратками і показано, що питома поверхнева енергія границь загального типу значно перевищує енергію двійникових, особливо когерентних, границь (табл. 1.8) [91-94]. Зокрема, в аустенітній хромонікелевій сталі енергія великокутових границь зерен загального типу дорівнює 835 ерг/см$^2$, а спеціальних двійникових границь Σ3 – 19 ерг/см$^2$, тобто, енергія останніх майже в 44 рази нижча. Енергія некогерентних

границь Σ 3 складає 209 ерг/см$^2$, тобто в 11 разів вища енергії когерентних границь двійників, але в 4 рази нижче енергії границь загального типу.

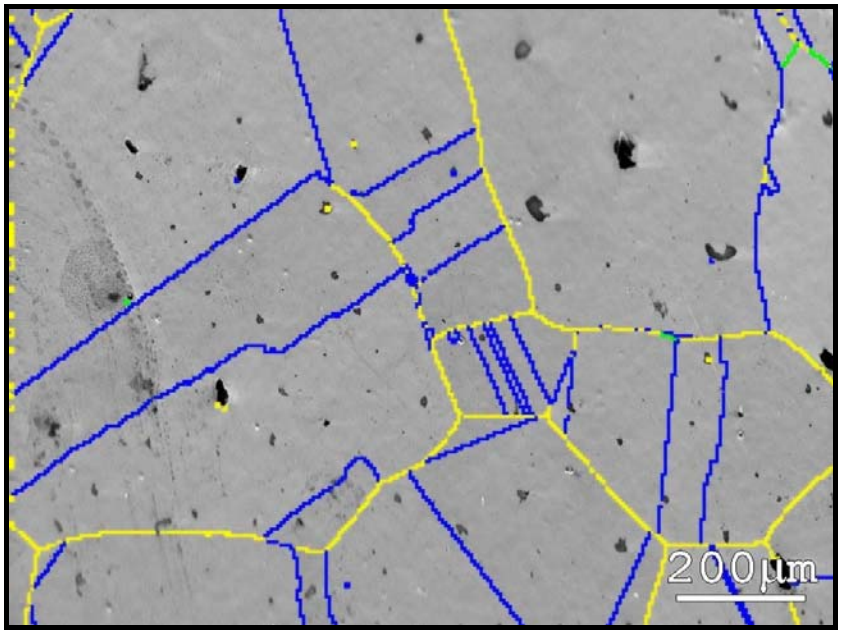



Рисунок 1.3 – Мікроструктура чистого нікелю пcля відпалу при 1100°С: СГ Σ3 позначено лініями темного кольору. Видно когерентні (прямолінійні) і некогерентні (зигзагоподібні) СГ Σ3 [158]

Таблиця 1.8 – Середні значення вільної поверхневої енергії когерентних і некогерентних спеціальних границь Σ3 і границь загального типу (тривіальних) у низці полікристалічних матеріалів (металів і сплавів) з ГЦК кристалічною ґраткою [91-94]

| Метал або сплав | Енергія границі, эрг/см$^2$ | | | t відпалу, °С |
|---|---|---|---|---|
| | когерентної, $\Sigma 3_{\text{когер.}}$ | некогерентної, $\Sigma 3_{\text{некогер.}}$ | загального типу | |
| Мідь | 21 | 498 | 623 | 950 |
| Cu-5ат. % Al | 17 | 180 | 560 | 750 |
| Срібло | 8 | 126 | 377 | 900 |
| **Аустенітна сталь** | **19** | **209** | **835** | **1050** |

Проведеними до цього часу дослідженнями встановлено взаємну орієнтацію і кристалографічні параметри низки великокутових спеціальних границь зерен типу $\Sigma 3^n$ у матеріалах з ГЦК кристалічною ґраткою; з'ясовано, що такі матеріали в найбільшій мірі піддаються зернограничному конструюванню.

Принцип зернограничного конструювання – це прогресивний метод підвищення комплексу властивостей металопродукції з полікристалічних матеріалів, який являє сукупність температурно-деформаційних та інших процесів, що сприяють утворенню максимально можливої кількості СГ зерен типу $\sum 3^n$ у концепції ґраток співпадаючих вузлів (ГСВ) у полікристалічних матеріалах, був запропонований наприкінці XX сторіччя Тадао Ватанабе [96, 97]. Останніми роками цей принцип набуває розвитку в основному в країнах далекого зарубіжжя [88-90, 98-103].

Також накопичено велику кількість експериментальних даних про значний вплив типу СГ зерен на поведінку полікристалічних матеріалів у процесі пластичної деформації. В роботі [76] показано, що при напруженні, що відповідає межі плинності, зернограничні джерела дислокацій починають працювати перш за все на границях загального типу. При напруженні, яке перевищує межу плинності, найбільший опір поширенню руйнування також надають границі загального типу. В той же час, на спеціальних границях прискорені дифузійні процеси [112], через них полегшена передача ковзання від зерна до зерна [103-106, 126, 154]. Отже пластичність і міцність полікристалічних матеріалів значною мірою визначаються часткою границь спеціального типу в зернограничному ансамблі [98, 100, 106, 111, 118, 126, 153-155]. Експериментально також доведено, що спеціальні низькоенергетичні границі характеризуються високим опором руйнуванню [98, 100, 106, 111].

Збільшення в матеріалі частки СГ сприяє пригніченню сенсибілізації [159], підвищенню опору міжкристалічному корозійному розтріскуванню і міжкристалітній корозії [1, 9, 21, 23, 34, 36, 107-109, 114-117, 120, 123],

підвищує опір повзучості [151-155], поліпшує зварюваність [127], а також підвищує радіаційну стійкість полікристалічних матеріалів [118].

В [76, 77, 98-100, 127, 158, 159] наведено результати досліджень зернограничної структури нікелевого сплаву 825 та інших сплавів на нікелевій основі після температурно-деформаційних обробок за принципом ЗГК; при цьому автори розглядають кристалографічні параметри структури і енергію границь зерен, але не визначають їх вплив на механічні, корозійні або інші властивості труб. Встановлено [159], що найбільша кількість спеціальних границь зерен (до 75 %) у нікелевому сплаві 825 спостерігалася після його деформації зі ступенем 5 % і наступного відпалу при 1050°С протягом 10 хвилин, які супроводжувалися інтенсивним зростанням γ-зерен. Збільшення витримки при нагріві і подальше зростання зерен сприяло зменшенню відносної кількості СГ. На основі цих результатів автори зробили висновок, що збільшення кількості спеціальних границь досягається при перекристалізації, а не при зростанні зерна.

В роботі Геращенко І.П. [111] при дослідженні сплавів Cu-Al і Cu-Mn, $Ni_3Fe$, $Pd_3Fe$, $Ni_3Mn$ встановлено, що при їх первинній рекристалізації утворюються так звані «материнські» зерна, обмежені границями загального типу, які всередині себе містять СГ, число яких росте зі збільшенням розміру материнського зерна. При цьому частка когерентних двійникових границь Σ3 і середня відносна енергія СГ не залежать від розміру зерна. Встановлено також існування залежності між величиною енергії дефекту пакування і часткою СГ в сплавах Cu-Al: чим менше енергія дефекту пакування, тим більше частка СГ і менше їх енергія.

О.В. Мішиним зі співробітниками [106] досліджено вплив характеру рекристалізації (динамічна і статична) на вміст спеціальних границь від Σ1 до Σ3 і, відповідно, на механічні властивості сталі 304 (06Х18Н11). Показано, що при статичній рекристалізації вміст таких границь більше, а міцнісні властивості сталі нижче.

Границі загального типу в однофазних матеріалах контактують між

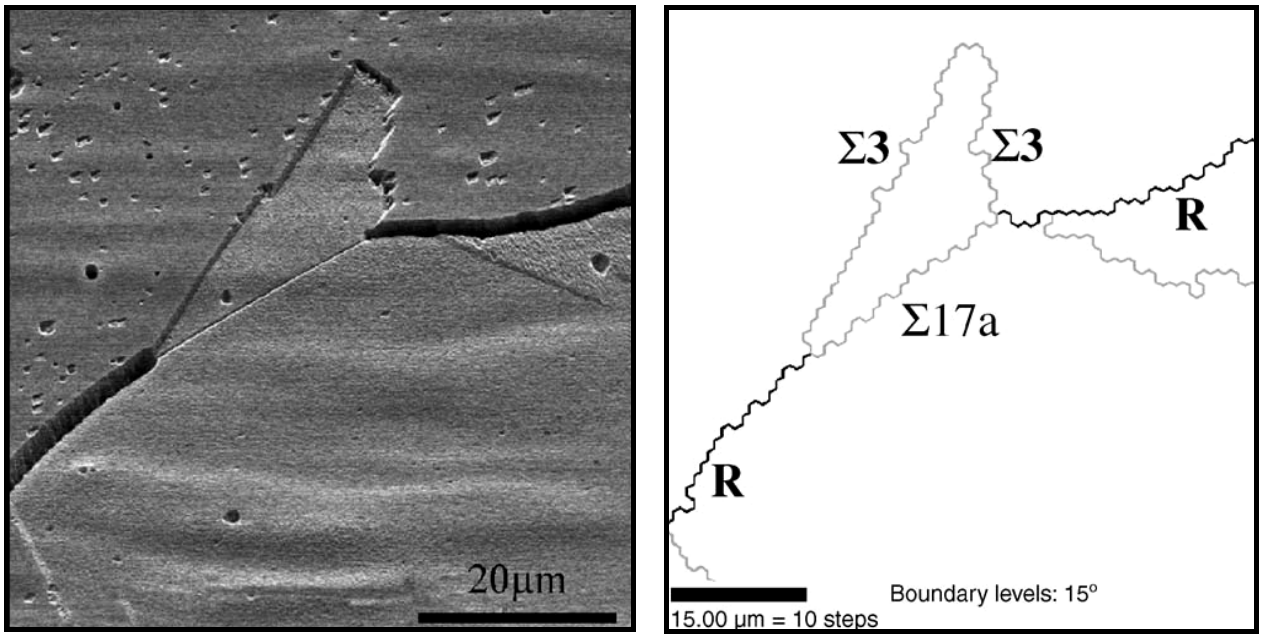
собою, як правило, в рівноважних потрійних 120-градусних стиках [78-80, 141, 144, 147]. Виконані Херрінгом [318] і Мак Лінном [78] теоретичні оцінки вказують, що стики чотирьох границь відразу після утворення розпадаються на два потрійних (звичайних). Проте в роботі [148] показано, що четверні стики можуть бути стійкими, якщо одна або декілька взаємодіючих границь мають низьку поверхневу енергію, тому такі елементи відіграють роль стабілізаторів зернограничної сіті. Однак в літературні дані про спостереження таких множинних стиків у промислових металах і сплавах обмежені, а дані про множинні стики за участю міжфазних границь зовсім відсутні.

Останнім часом з'являється все більше публікацій про вплив зернограничного конструювання на підвищення стійкості проти міжкристалітної корозії й корозійного розтріскування низьковуглецевих аустенітних хромонікелевої (03Х18Н11) і хромонікельмолібденової (03Х17Н14М3) сталей [4, 21, 23, 34, 36, 101, 108, 109, 114-117, 123] за рахунок збільшення в їх структурі кількості СГ шляхом регулювання параметрів деформації та термічної обробки.

В роботі Х. Бі, З. Ванга, М. Шимади, Х. Кокави та ін. [115] при дослідженні методом електронної мікроскопії зернограничної структури термомеханічно обробленої сталі SUS 304L (03Х18Н11), було показано, що спеціальні низькоенергетичні границі протидіють сенсибілізації (при відпуску виділення карбідів хрому відбувається тільки на границях загального типу) і характеризуються підвищеною корозійною стійкістю. У приграничних ділянках границь загального типу вміст хрому знижувався до 11 %, що викликало розвиток на них міжкристалітної корозії. СГ Σ3 також характеризувалися пониженим порівняно з основним металом вмістом хрому (до 15 %), але це не викликало їх схильності до МКК. Спеціальні границі при взаємодії в потрійних стиках утворювали також СГ з пониженою поверхневою енергією (наприклад, Σ17а на рис 14*б*), котрі також, як і границі Σ3, не піддавалися сенсибілізації і переривали розповсюдження корозійних

тріщин на границях зерен загального типу (рис. 1.4*а*). Тобто, СГ підвищували корозійну стійкість сталі завдяки перешкоджанню проникненню міжкристалітної корозії вздовж границь зерен загального типу.

В. Герцманом і С. Бруммером [116] при дослідженні корозійного розтріскування під напруженням зразків промислових аустенітних нержавіючих сплавів за допомогою скануючої, просвічуючої електронної мікроскопії і дифракції зворотно розсіяних електронів з особливим акцентом на характер границь зерен уздовж і в місцях зупинки міжкристалітних тріщин, зроблено висновок, що тільки когерентні границі двійників Σ3 можуть розглядатися як «особливі» по відношенню до тріщиностійкості.

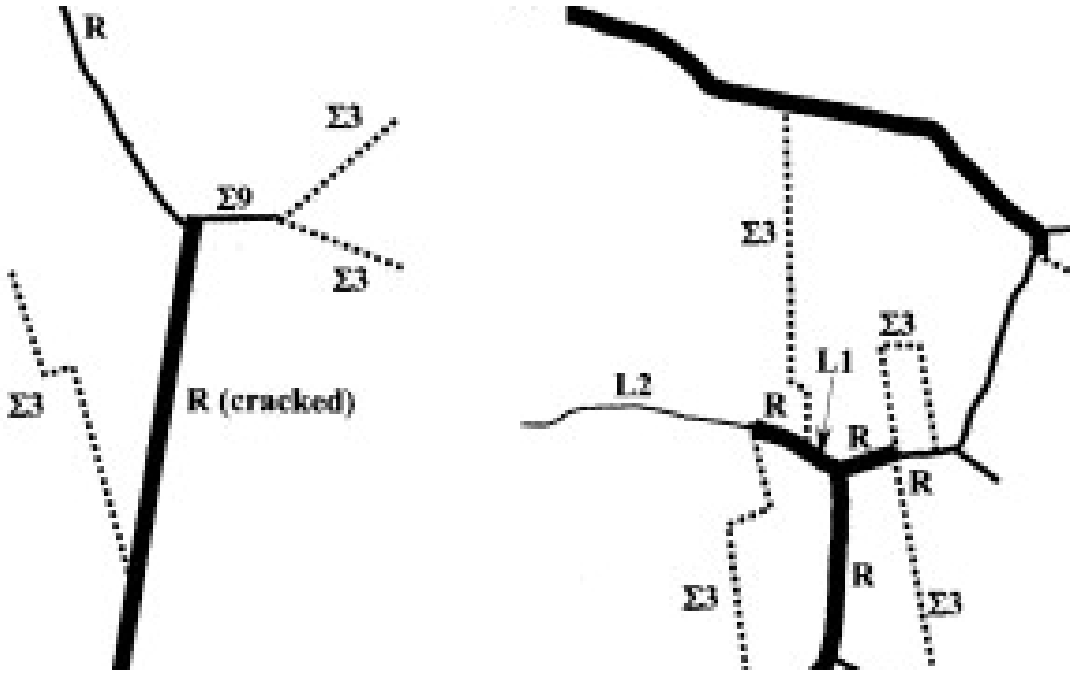



*а* *б*

Рисунок 1.4 – Структура аустенітної сталі 304 з характерними когерентними (прямолінійними) і некогерентними (зигзагоподібними) спеціальними границями Σ3: *а* – перешкоджання СГ розповсюдженню корозійної тріщини; *б* – взаємодія СГ з границями загального типу [115]

Разом з тим, показано [116], що взаємодії двійників Σ3 з випадковими границями зерен також можуть перешкоджати поширенню тріщини (рис. 1.5).

Логічно припустити, що розвиток і зупинення міжкристалітних корозійних тріщин, зокрема в полікристалічних матеріалах з ГЦК кристалічною ґраткою, до яких належать аустенітні корозійностійкі сталі і сплави, залежить, як від енергії границь зерен, з якими вони перетинаються, так і від діючих на сплав величин розтягуючих напружень і ступеню агресивності корозійного середовища, що викликає КР.




*а* *б*

Рисунок 1.5 – Карта-схема границь зерен аустенітного сплаву після випробувань на КР з двійниковими границями, позначеними пунктирними лініями; точки зупинення тріщин (позначені товстими лініями) знаходяться як в місцях перетинання з СГ, так і з границями загального типу; Літерами R (random) позначено границі загального типу [116]

Тут доречно відзначити, що на рисунку 1.5*б* автори не розглядають взаємодію у множинному (четверному) стику границь R-R (загального типу) і Σ3-Σ3 (спеціальних), де зупинився процес розтріскування вздовж границі R.

Це показує, що множинні стики відіграють суттєву роль у розвитку та функціюванні границь, що потребує подальшого ретельного дослідження.

У працях японських вчених М. Шимади зі співробітниками [101], а також Джина, Янга і Кокави [114] показано суттєвий вплив термомеханічної обробки (ТМО) за принципом ЗГК, в якій застосовано деформацію зі ступенем 5 % і наступний відпал при температурах 1200 і 1300 К (927 і 1027°С) протягом 0,5…72 годин, на структуру і стійкість проти міжкристалітної корозії й корозійного розтріскування аустенітних сталей 304L (03Х18Н11) і 316L (03Х17Н14М3). На основі проведених досліджень було обрано оптимальний режим обробки, який полягає в деформації сталі на 5 % і наступному відпалі протягом 72 годин при температурі 927°С. Він сприяє збільшенню з 65 до 80 % СГ $\Sigma 3^n$ в структурі зазначених сталей порівняно з відпалом при 1050°С протягом 30 хвилин (рис. 1.6) і значному зниженню (з 22 до 4 г/см$^2$, тобто, у 5,5 разів) швидкості корозії їх зразків при випробуванні гравіметричним методом протягом 72 годин у киплячому розчині сірчаної кислоти з додаванням сірчанокислого заліза – за методом В, ASTM-A-262 (рис. 1.7).

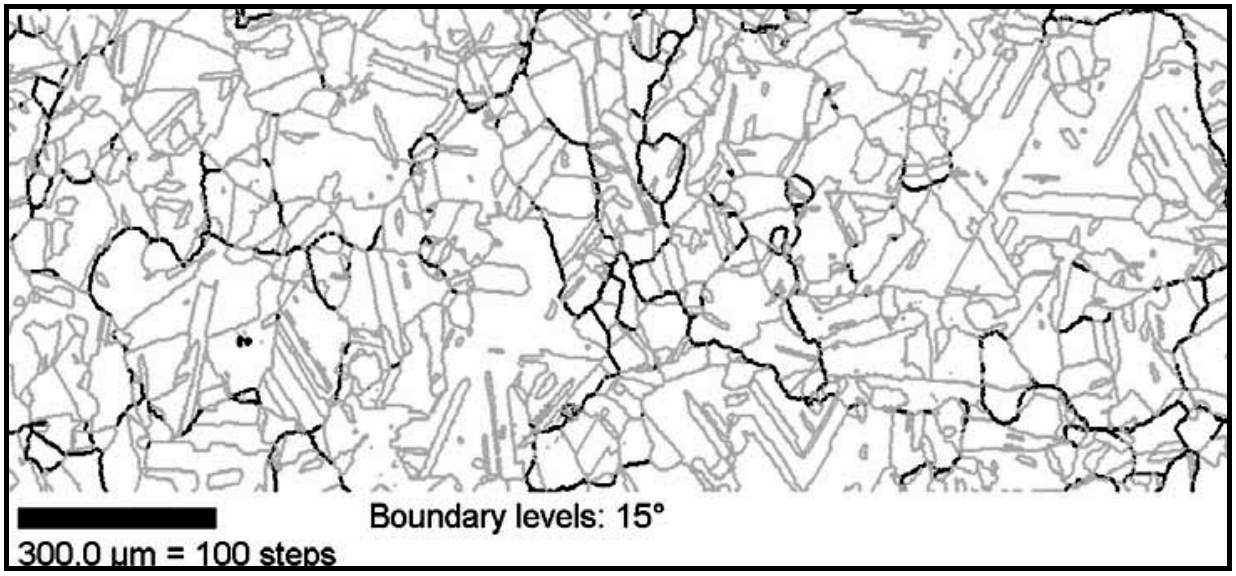



Рисунок 1.6 – Зернограничная структура сталі 304L (03Х18Н11) після ТМО за принципом ЗГК: СГ Σ3 позначені тонкими лініями сірого кольору; границі зерен загального типу – лініями чорного кольору [114]

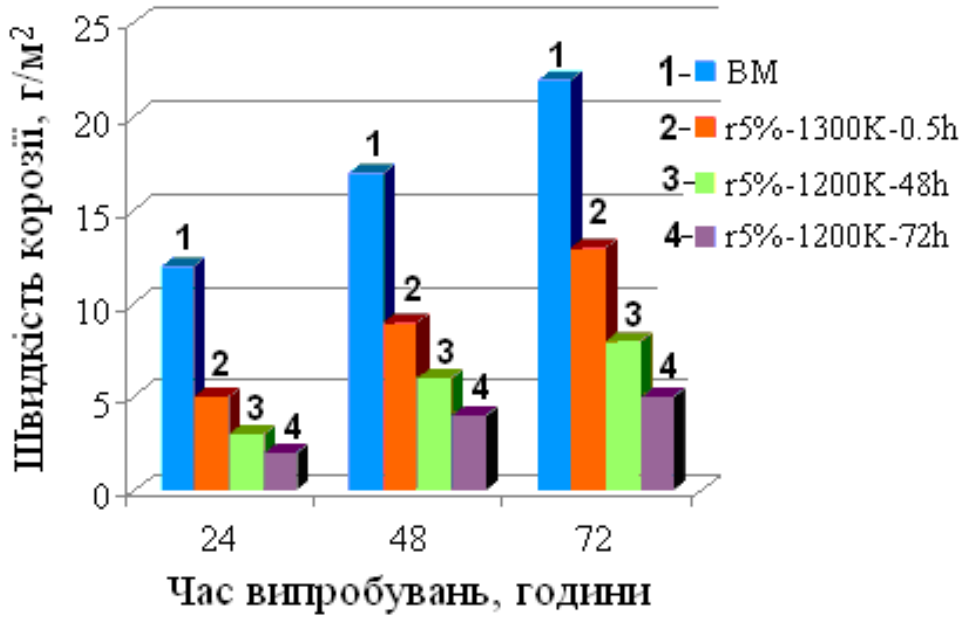



Рисунок 1.7 – Вплив термомеханічної обробки за принципом ЗГК на корозійну стійкість сталі 304L (зразки перед випробуваннями піддавали сенсибілізації протягом 24 годин при 620 ºС). Випробування в киплячому розчині сірчаної кислоти і сірчанокислого заліза [114].

Позначення режимів обробки зразків:

1 – відпал при 1050°С, 30 хв.; 2, 3, 4 – відпал при 1050°С, 30 хв. + деформація 5 % + відпал при 927°С протягом 0,5 (2), 48 (3) і 72 (4) години

Критичний аналіз цих матеріалів показує, що запропоновані авторами [101, 114] режими температурно-деформаційних обробок є штучними і нетехнологічними, оскільки потребують для їх здійснення тривалого часу (72 години) і значних енерговитрат.

Крім того, застосування критичної деформації (5 %) і наступного тривалого (72 години) відпалу призводить до критичного росту зерна і отримання неприйнятної згідно з низкою стандартів і технічних умов на продукцію з аустенітних корозійностійких сталей різнозернистої структури (яка за ГОСТ 5639 оцінюється з урахуванням границь загального типу) [286], в якій занадто крупні зерна (діаметром більше 1500 мкм) поєднуються з дрібними зернами (діаметром 30…60 мкм), рис. 1.6.

Отже, подальше продовження корозійних випробувань може за певних умов з часом призвести до значного підвищення швидкості корозії зазначених зразків.

Наприклад, це можливо внаслідок неминучого переходу в розчин дрібних зерен з границями загального типу, які знаходяться на поверхні зразка та оточують крупні зерна, що може викликати наступний лавиноподібний перехід у розчин разом з дрібними, також крупних зерен зі значним пришвидшенням корозії.

Таке різке зростання швидкості корозії зразків труб зі сталі 03Х18Н11 з різнозернистою структурою ми спостерігали при їх тривалих випробуваннях на стійкість проти МКК в киплячому розчині 65 %-ої $HNO_3$ (рис. 1.8).

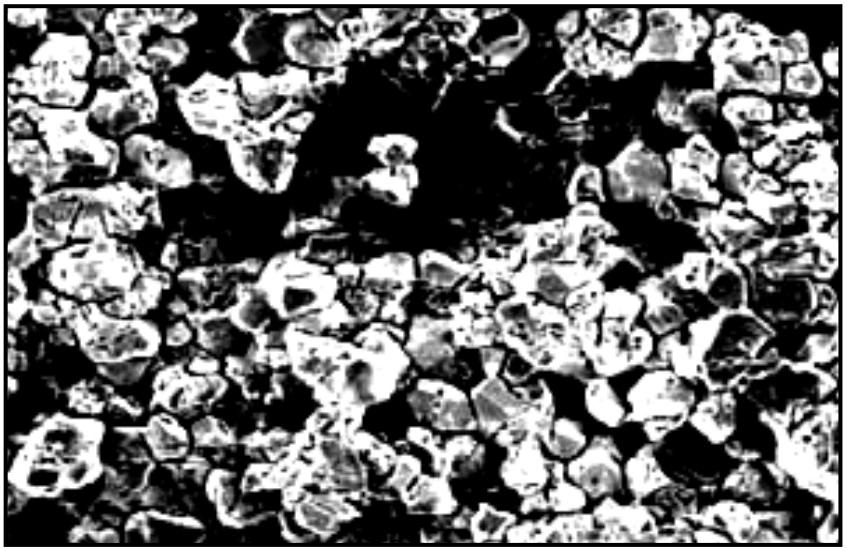


Рисунок 1.7 – Перехід в розчин зерен сталі при випробуванні її зразків на стійкість проти МКК у киплячій 65 %-ій азотній кислоті, × 200

У наведених працях [101, 114, 115] авторами не приділена увага визначенню механічних властивостей сталей після запропонованих термомеханічних обробок. Разом з цим, аустенітні сталі з занадто крупним зерном часто характеризуються пониженими міцнісними властивостями, які не задовольняють вимогам, як зарубіжних, так і вітчизняних стандартів і

технічних умов на продукцію з них. Отже, запропоновані технології зернограничного конструювання, на наш погляд, не можуть бути застосовані у промисловому виробництві.

В роботі [117] при дослідженні корозії мідного конденсатора двійникові Σ3-границі показали підвищену стійкість проти МКК порівняно з границями загального типу. Автори зробили висновок, що множинне двійникування може переривати випадкову сітку розтравів по границях зерен у багатьох окремих місцях і тим самим зупиняти розповсюдження корозійних тріщин.

У [78] при дослідженні чистого алюмінію і в [103] на дроті з низьколегованої сталі було показано, що збільшення кількості їх відпалів сприяє, як суттєвому збільшенню питомої поверхні спеціальних границь зерен в їх структурах, так і підвищенню ступеню досконалості таких границь.

Оскільки двофазні феритно-аустенітні сталі містять структурну складову з ГЦК кристалічною ґраткою, їм у певній мірі притаманні закономірності структуроутворення, знайдені для аустенітних сталей [1].

Структура міжфазних границь є більш складною, ніж внутрифазних, через неможливість ідеального співпадіння вузлів різних кристалічних граток, які контактують на ній. Тому деякі дослідники припускають наявність релаксаційних процесів при формуванні міжфазних границь, які сприяють утворенню підграток, що складаються з вузлів, близьких до співпадіння [147-150]. Ховом, Аронсоном і Хіртом [151] запропонована градація міжфазних границь залежно від ступеню їх дефектності на когерентні, частково когерентні і повністю некогерентні. Зі збільшенням дефектності таких границь зростає їх енергоємність, і навпаки.

Е. Шмідтом було показано [124], що вторинний аустеніт, який утворювався в феритній фазі при повторному нагріві високолегованої феритно-аустенітної сталі, був огранений двійниковими границями Σ3. Це вказує на можливість зниження енергії міжфазних границь α-γ при фазових перетвореннях.

Наявні літературні дані про підвищення корозійної стійкості

аустенітних хромонікелевих і хромонікельмолібденових сталей при збільшенні в їх структурі вмісту СГ зерен типу $\Sigma 3^n$, з одного боку, і дані про збільшення при повторних відпалах вмісту двійникових та інших спеціальних границь у полікристалічних матеріалах з ГЦК граткою, вказують на перспективність цього напряму досліджень також для підвищення корозійної стійкості феритно-аустенітних сталей.

В обзорній статті з узагальнення досліджень в області зернограничного конструювання, опублікованій в 2011 році, Т. Ватанабе дістав висновку, що ідеологія ЗГК, яка приділяє значну роль спеціальним низькоенергетичним границям у формуванні властивостей полікристалічних матеріалів, повністю підтвердила себе і отримала подальшого розвитку [129].

В Україні систематичні теоретичні та експериментальні дослідження будови і властивостей великокутових границь зерен у полікристалічних матеріалах з різними структурними станами, в тому числі, спеціальних границь зерен, проводяться в основному вченими кафедри матеріалознавства та обробки матеріалів «Придніпровської державної академії будівництва та архітектури» під керівництвом В.І. Большакова. На цей час досягнуто певні успіхи в дослідженні зернограничної структури і властивостей з позицій теорії граток співпадаючих вузлів і принципу зернограничного конструювання прокату з ферито-перлітних будівельних сталей, а також високолегованих аустенітних і феритно-аустенітних сталей [1, 5, 9, 16, 17, 20-23, 27, 32-38, 132-134]. Через складність таких досліджень, пов’язаних з застосуванням електронної мікроскопії, математичного апарату та великого об’єму досліджень, до цього часу залшилося широке коло нез’ясованих питань.

Отже, до цього часу не визначено:

- енергетичний рівень границь зерен α-α в сталях з феритною основою та їх вплив на властивості сталей;
- вплив міжфазних границь ферит-цементит і ферит-аустеніт (між структурами з ОЦК і ГЦК кристалічними гратками) на формування

корозійних і механічних властивостей низьколегованих ферито-перлітних сталей і високолегованих феритно-аустенітних сталей;

- можливість застосування до таких сталей принципу зернограничного конструювання.

Тому перспективним напрямом наукових досліджень в матеріалознавстві являється подальше вивчення внутрифазних і міжфазних великокутових границь зерен в промислових матеріалах з метою застосування отриманих знань у практичній діяльності – при коригуванні існуючих і розробленні нових промислових технологій, що забезпечують високий комплекс властивостей металопродукції.

Для розширення уявлень про атомну і кристалічну будову міжзеренних і міжфазних границь у промислових низьколегованих і високолегованих сталях та отримання можливості науково обґрунтованого керування їх структурою, необхідно проведення систематичних, в тому числі, фундаментальних, досліджень, на основі розроблення методичних основ дослідження структури полікристалічних матеріалів з $\alpha$, $\gamma$, і $\alpha + \gamma$ структурними станами.

## 1.2. Аналіз фізико-хімічних властивостей нафтогазопромислових середовищ і їх впливу на корозію низьколегованих сталей.

Високі темпи відбору нафти з одночасним витягуванням величезної кількості корозійно агресивних високомінералізованих пластових вод, постійно зростаючі об’єми закачування в нафтові пласти агресивних стічних вод, а також широке застосування хімічних реагентів для збільшення нафтовіддачі пластів, призводить до пришвидшеного корозійного та ерозійного зношування нафтогазопровідних труб: нафтопроводів, водоводів для підтримки пластового тиску, трубопроводів для перекачування солоних пластових вод, викидних трубопроводів, систем скидання води і нафтогазозбору, а також інших видів нафтового устаткування.

У зв’язку з пізньою стадією розробки нафтових і газових родовищ

України, а також більшості зарубіжних країн, нафта і газ, що добуваються, мають високу обводненість (у ряді випадків до 80 %). Головна причина, яка викликає інтенсивну корозію нафтового устаткування, – присутність у нафті, нафтовому газі і пластових водах – корозійно-агресивних елементів: сірчастих і кисневих з'єднань нафти, сірководню і вуглекислого газу, а також мінеральних солей (хлористого натрію і кальцію, карбонатів, сульфатів та ін.), при цьому основний внесок у формування мінералізації води вносять хлорид-іони.

У таблицях 1.2 і 1.3 як приклад наведено характеристики пластових вод нафтових родовищ України – нафтогазовидобувних управлінь (НГВУ) «Охтирканафтогаз» сумської області і «Полтаванафтогаз» ВАТ «Укрнафта», а в таблиці 1.4 – газового родовища ДП «Полтавагазвидобування» ДП «Укргазвидобування».

Таблиця 1.2 – Характеристика пластових вод НГВУ «Охтирканафтогаз» Сумській обл., Україна (тип води хлоркальцієвий, Р = 5-11 МПа)

| Густина г/см$^3$ | pH | Вміст іонів, г/л | | | Загальна мінералі-зація, г/л | Вміст газів, мг/л | | | t °С |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $Cl^-$ | $HCO_3^-$ | інші | | $H_2S$ | $CO_2$ | $O_2$ | |
| Анастасівське родовище | | | | | | | | | |
| 1,12-1,15 | 4,8-6,2 | 93,7-146,8 | 0,12-0,22 | 56,9-89,3 | 150,9-235,7 | 4,8 | 58,2 | 1,0 | 15-50 |
| Бугреватівське родовище | | | | | | | | | |
| 1,10-1,11 | 6,3-6,4 | 81,2-87,5 | - | - | 130,5-139,3 | - | 10,5 | 0,5 | 15-50 |
| Перекопівське родовище | | | | | | | | | |
| 1,11-1,12 | 5,8-5,9 | 82,3-96,8 | - | - | 132,0-155,3 | - | - | - | - |

Таблиця 1.3 – Склад пластової води нафтової свердловини НГВУ «Полтаванафтогаз»

| pH | Хімічний склад, мг/л | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 6,9-7,5 | $Cl^-$ | $SO_4^{--}$ | $HCO_3^-$ | $Na^+ + K^+$ | $Ca^{++}$ | $Fe^{+++}$ | $Br^-$ | загалом |
| | 106380-131202 | 105-118 | 56,1-149 | 67697 | 15230 | 165 | 144 | 189721-213690 |

Таблиця 1.4 – Узагальнені дані про вміст основних агресивних компонентоів пластової води газоконденсатних свердловин газових родовищ (ГР) ДП «Полтавагазвидобування»

| Найменування ГР | щільність, г/см$^3$ | pH | $H_2CO_3$ мг/л | Вміст аніонів, мг/л | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | $Cl^-$ | $SO_4^{2-}$ | $HCO_3^-$ | загалом |
| Тимофіївське | **1,16** | **5** | 204 | **150705** | 16,46 | 219,6 | **150941** |
| Яблунівське | **1,16** | 6,5 | 156 | **132975** | 44,44 | 244 | 133263 |
| Березівське | 1,02 | 6 | **440** | 17730,0 | **58,42** | **305,0** | 18093 |

З наведених даних видно, що найбільш агресивними являються пластові води Тимофіївського газоконденсатного родовища ДП «Полтавагазвидобування» і Анастасівського нафтового родовища НГВУ «Охтирканафтогаз», які характеризується високою кислотністю (pH = 4,8-6,5) високим вмістом хлоридів (до 150 г/л), наявністю вуглекислого газу, вугільної кислоти, сірководню (табл. 1.2 і 1.4).

У таблиці 1.5 приведено надані технічним управлінням ВАТ «Укрнафта» дані про пориви трубопроводів на її підприємствах по причині корозії в 2004 році, які показують значні корозійні ушкодження нафтопромислового обладнання і актуальність пошуку заходів з підвищення його корозійної стійкості.

Таблиця 1.5 – Відомості про пориви трубопроводів на підприємствах ВАТ «Укрнафта» за 2004 р.

| Підприєм-ство (НГВУ) | Усього | Кількість аварій (поривів) трубопроводів, шт. | | | | Причина аварій (поривів) шт. | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Лінії скиду води | Нафто-провід | Газо-про-від | Водо-води | Корозія | | Ерозія |
| | | | | | | внутр. поверхня | зовніш. поверхня | |
| “Охтирка-нафтогаз” | 68 | - | 6 | - | 62 | 67 | - | 61 |
| “Полтава-нафтогаз” | 114 | - | 49 | 33 | 32 | 6 | 57 | - |
| “Чернігів-нафтогаз” | 664 | 409 | 165 | 8 | 82 | 642 | - | - |
| “Надвірна-нафтогаз” | 149 | - | 41 | 11 | 97 | 44 | 94 | 9 |
| “Борислав нафтогаз” | 50 | - | 41 | 4 | 5 | 10 | 40 | |
| “Долина-нафтогаз” | 835 | - | 360 | 3 | 472 | 657 | 154 | 28 |
| Газопере-роб. заводи | 42 | - | - | 9 | 33 | 21 | 19 | 12 |
| Усього | 1922 | 409 | 662 | 68 | 783 | 1447 | 364 | 110 |

За даними промислової статистики [50], найбільш поширеними видами корозії розповсюджених у нафтогазовидобувній галузі труб, а також іншого обладнання з низьколегованих сталей, є:

- виразкова корозія, зумовлена дією хлорид-, нітрат- і сульфат- іонів;

- вуглекислотна корозія, зумовлена підвищеним вмістом у водяній фазі розчиненого вуглекислого газу, кисню і бікарбонатних іонів;

- водневе і сульфідне корозійне розтріскування, що відбувається в середовищах, що містять сірководень.

Збільшення концентрації хлорид-іонів сприяє безперервному зростанню швидкості корозії вуглецевих сталей [2, 50, 52]. Розвиток виразки на поверхні сталі в хлорид- і кисеньмісному середовищі схематично представлено рисунку 1.8.

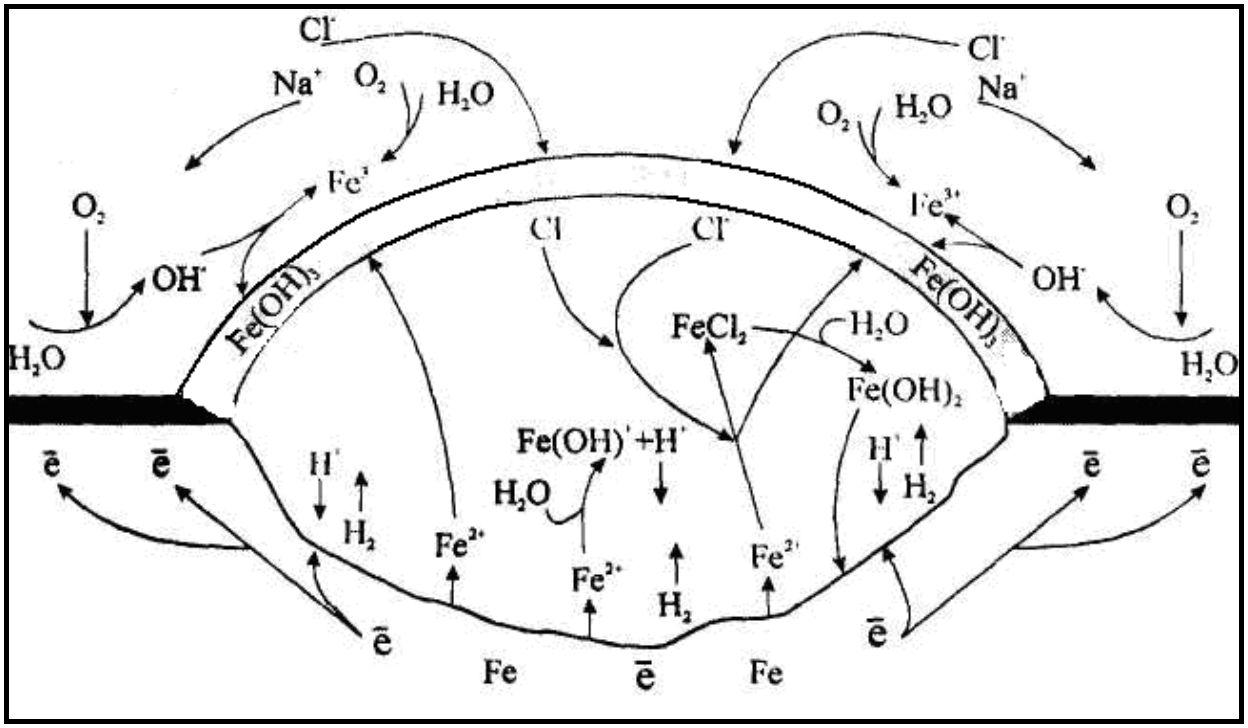



Рисунок 1.8 –Модель розвитку виразки в хлорид- і кисеньвмісному середовищі під продуктами корозії [174]

Значний внесок у формування агресивності пластових вод вносять розчинені в них гази: $O_2$, $CO_2$ і $H_2S$, концентрація яких залежить від температури та інших чинників (табл. 1.6) [50, 171-181, 188-190, 200-207, 209, 210].

Таблиця 1.6 – Розчинність газів $CO_2$ , $H_2S$ и $O_2$ у воді (мл/л) у залежності від температури

| Газ | Температура, °С | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 0 | 20 | 40 | 60 |
| $CO_2$ | 1,713 | 0,878 | 0,53 | 0,359 |
| $H_2S$ | 4,67 | 2,58 | 1,66 | 1,19 |
| $O_2$ | 0,0489 | 0,031 | 0,0231 | 0,0195 |

***Вуглекислий газ ($CO_2$)*** знаходиться в розчині в гідратованому стані, а також утворює вугільну кислоту $H_2CO_3$, тому вуглекислотна корозія протікає більш інтенсивно за рахунок складного катодного процесу: відновлення як іонів водню, так і самої вугільної кислоти. Крім того, в умовах експлуатації у вуглекислотному середовищі на поверхні труб утворюються опади солей і оксидів, які під дією механічних і хімічних чинників можуть відшаровуватися від поверхні; місця відшарування оксидної і сольової плівки стають активними анодами, де локальна швидкість корозії може сягати значних величин (до 8 мм/рік) [50, 175, 176]. З підвищенням тиску $CO_2$ і температури середовища вуглекислотна корозія посилюється, рисунок 1.9 [171-176].

Значний негативний вплив на корозійну стійкість робить також підвищення кислотності середовища: зниження pH з 7 (відповідає нейтральному середовищу) до 4 (характеризує кисле середовище) сприяє пришвидшенню вуглекислотної корозії у присутності сірководню з 0,1 мм/рік до 6,5 мм/рік, тобто в 65 разів (рис. 1.10) [176].

Сукупна дія цих факторів швидко, іноді протягом одного року, призводить до наскрізної корозії нафтогазопровідних труб (рис. 1.11).

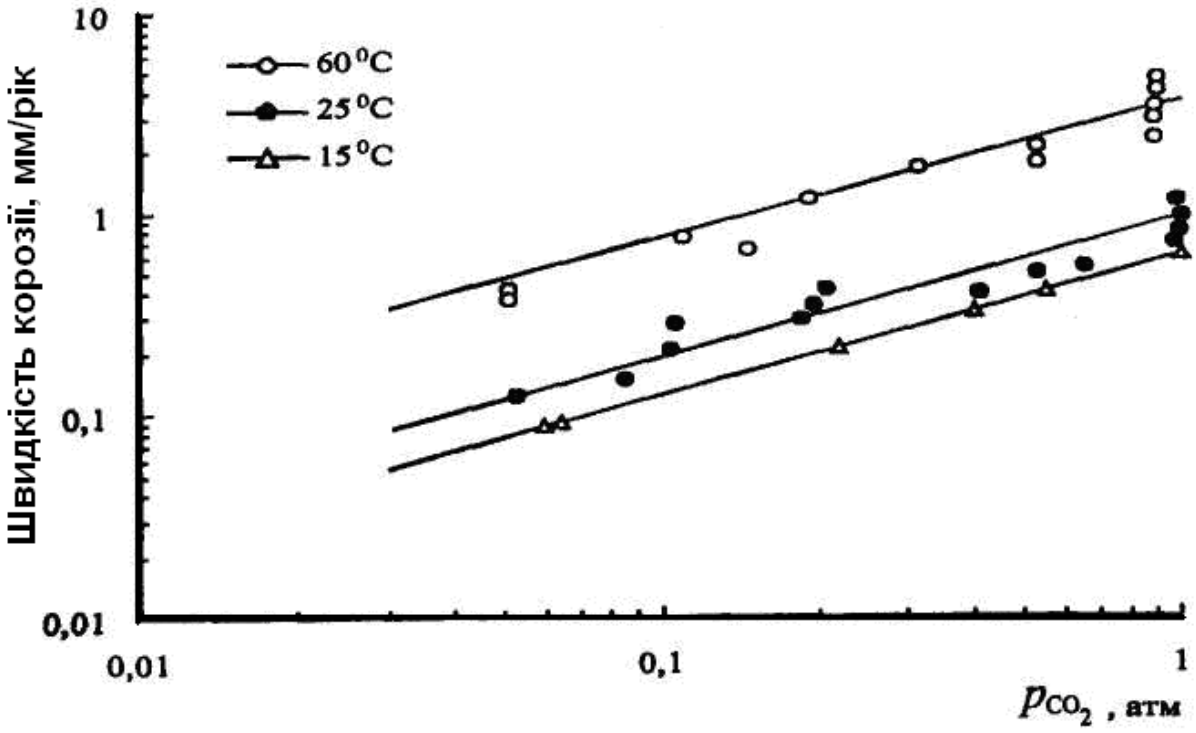



Рисунок 1.9 – Залежність швидкості корозії вуглецевої сталі від температури і тиску $CO_2$. [176]

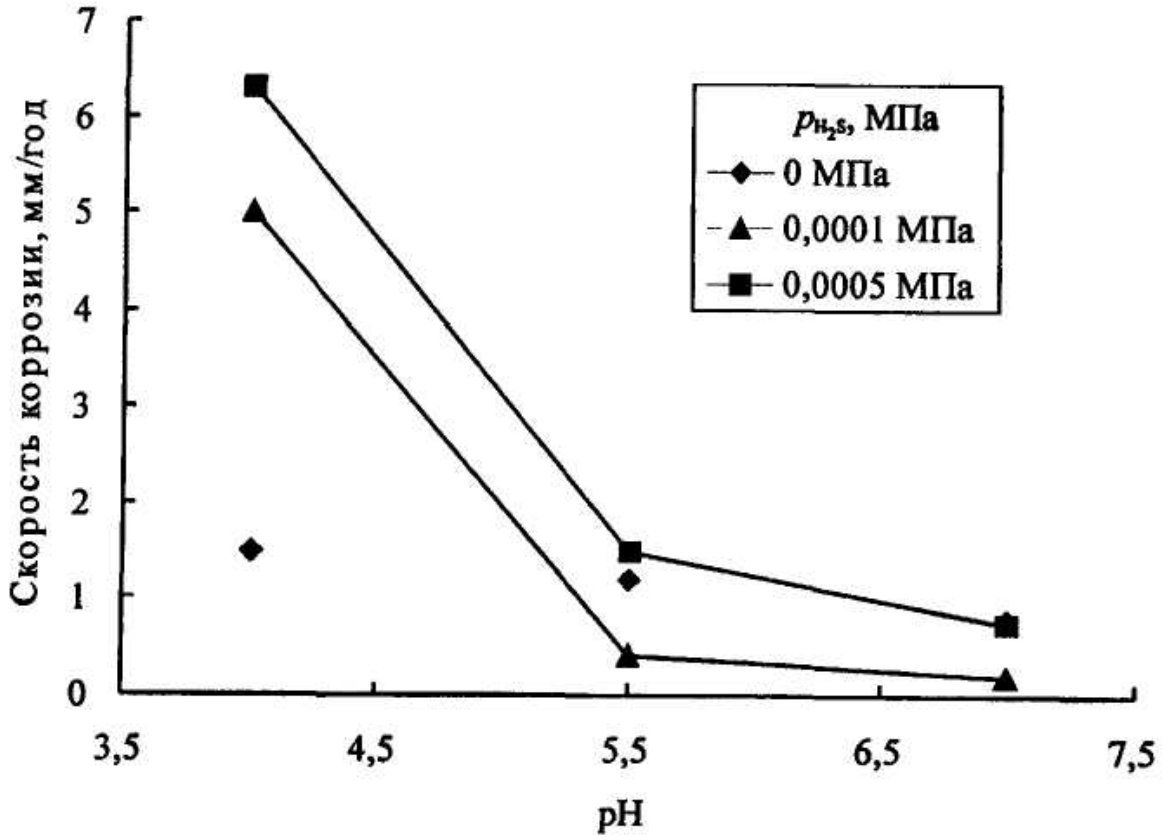



Рисунок 1.10 – Залежність швидкості корозії вуглецевої сталі від pH. Температура – 25°C, $Pco_2$ = 0,1 МПа, швидкість потоку – 1 м/с [177]



Рисунок 1.11 – Вид внутрішньої поверхні нафтогазопровідної труби, ураженої наскрізною виразковою корозією (швидкість корозії 6-10 мм/рік).

Контакт металу з водними середовищами, які містять ***сірководень***, супроводжується загальною і локальною корозією, а також наводнюванням.

Наводнювання порівняно з власне корозійним процесом вважається найбільш небезпечним, оскільки ініціює розвиток сульфідного корозійного розтріскування під напруженням (СКРН) і водневого розтріскування (ВР) або водневої крихкості (ВК) [50, 52, 68, 69, 167, 190].

Обов’язковою умовою розвитку СКРН є сумісна дія розтягуючого напруження і специфічного середовища, що вміщує сірководень.

Процес ВР, що призводить до окрихчування металу, на відміну від СКРН, може протікати за відсутності розтягуючих напружень і ініціюватися неметалевими включеннями, що містять сірку, зокрема, сульфідами марганцю MnS і кальцію CaS [188, 189].

За наявними даними, мінімальний парціальний тиск $H_2S$, вище якого можливе ВР, становить $4 \cdot 10^{-4}$ МПа [50].

Згідно з рекомендаціями NACE, безпечним для труб з вуглецевих сталей вважаються газові середовища з $P_{H_2S} \leq 0{,}00035$ МПа, при цьому в водній фазі міститься 10,5 мг/л (~ 0,11 %) $H_2S$.

### 1.3 Теоретичні основи корозійностійкого легування.

Значний внесок в обґрунтування і встановлення загальних принципів корозійностійкого легування належить вченим-корозіоністам Г. Улігу, Г. Кэше, А. Н. Фрумкіну, Н. Д. Томашову, Я. М. Колотиркіну, В. В. Скорчеллєтті, В. І. Похмурському та іншим [48, 58, 59, 160-167].

Складність явищ, які визначають корозійну стійкість металевого сплаву в активних середовищах, дотепер не дозволяє сформулювати єдину науково обґрунтовану теорію коррозионностойкого легування, здатну пояснити і передбачити характер корозійної поведінки різних сплавів в умовах їх експлуатації. З фізико-хімічних характеристик окремих компонентів також неможливо теоретично кількісно розрахувати оптимальний склад корозійностійкого сплаву. Однак, узагальнення корозійно-металознавчих досліджень в області розвитку теорії електрохімічної корозії і аналіз численних експериментальних досліджень дозволяють в загальних рисах обґрунтувати наукові принципи, якими слід керуватися при розробці корозійно-стійких сплавів.

У теорії корозійностійкого легування, створеній Н.Д. Томашовим [162, 163], принципи легування визначаються природою металу-основи і умовами його експлуатації. Принцип корозійностійкого легування засновано на діаграмі стану «Fe-Cr» і визначається залежністю швидкості корозії від вмісту хрому в залізохромистих сплавах [161, 164, 165]. На практиці підвищення корозійної стійкості технічних сплавів зазвичай досягають легуванням, яке поліпшує пасиваційні характеристики, обумовлюючи можливість самопасивації сплаву в умовах експлуатації.

Пасивність – це стан відносно високої корозійної стійкості металів, викликаний гальмуванням анодної реакції їх розчинення.

На рисунку 1.12 приведена анодна потенціостатична крива, типова для схильного до пасивації металу, з характерними областями: 1 – область активного розчинення сталі; 2 – область пасивації; 3 – область повної пасивності; 4 – область перепасивації. Особливою з них є область повної пасивності, – область потенціалів, в якій швидкість корозії різко знижується, наприклад, для чистого хрому більше, ніж у 100 разів (рис. 1.13) [58, 59].

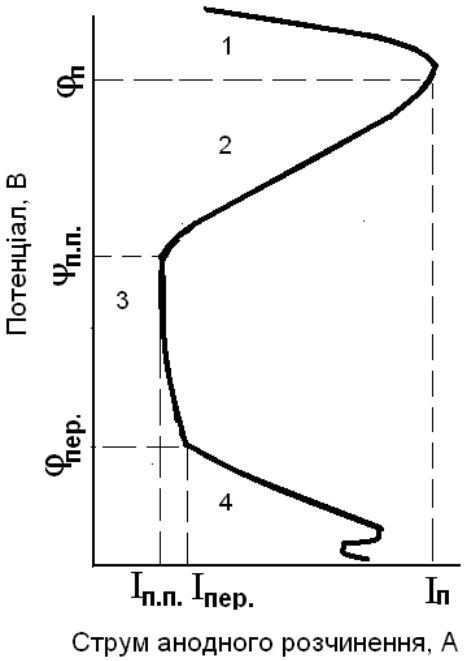



Рисунок 1.12 – АПК схильного до пасивації металу [162]

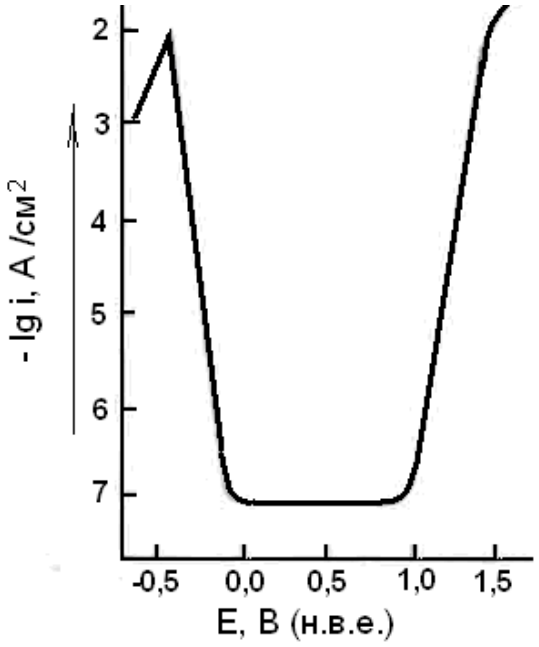



Рисунок 1.13 – Схематичне зображення АПК хрому в розчині 0,1н $H_2SO_4$ [58]

Найбільш придатним матеріалом буде той, який здатен до пасивації в найбільш широкому діапазоні потенціалів $\varphi_{пп}$ – $\varphi_{пер}$, маючи при цьому мінімальний струм анодного розчинення в області повної пасивності $I_{п.п}$, а також найнижчі значення струму пасивації $I_п$.

Вважається, що пасивація металу настає в результаті взаємодії його поверхні з киснем, при цьому існують фазова і адсорбційна теорії пасивності [48, 58, 162-166]. Згідно першої з них пасивуючим є шар найтоншої фазової оксидної або гідроксидної плівки металу (10…100 ангстрем), який

перешкоджає безпосередньому контакту металу з агресивним середовищем. Ця теорія підтверджується виявленням на багатьох металах в пасивному стані оксидної плівки. Однак у багатьох випадках на поверхні пасивного металу фазова оксидна плівка відсутня.

А.Н. Фрумкіним було встановлено, що багаторазове зменшення швидкості корозії може бути викликане адсорбцією кисню в кількості, достатній для покриття тільки невеликої частини (1-5 %) поверхні металу [164, 165]. Отже, згідно з адсорбційною теорією причиною пасивності є адсорбція атомів кисню з молекул води на найбільш корозійно активних місцях поверхні металу.

У працях Я.М. Колотиркіна теорія пасивності набула подальшого розвитку [57, 58].

Схильні до переходу в пасивний стан залізо, хром, молібден, алюміній, титан, нікель і деякі інші метали.

У реальних умовах корозійна стійкість сталей залежить від багатьох факторів, тому дані про неї можна отримати лише на основі результатів дослідження корозійних і електрохімічних властивостей сталей і сплавів у конкретних умовах. На основі сучасних уявлень можна зробити такі основні висновки по корозійностійкому легуванню сплавів.

1. Одного способу створення корозійностійких сплавів не існує.

2. Найбільш перспективним є легування присадками, що полегшують пасивацію основи сплаву та сприяють його самопасивації.

3. Ефективним є одночасне легування компонентами, що гальмують анодний процес розчинення сталі і підвищують ефективність катодного процесу.

4. Залежно від умов корозії формування поверхневої структури сплаву може як знижувати, так і підвищувати швидкість корозії.

5. Корозійна стійкість сплаву встановлюється не відразу, а лише після взаємодії з корозійним середовищем під час якої формується перебудова поверхневого шару. Чим вище корозійна стійкість сплаву, тим швидше

відбувається це формування, і навпаки.

6. Гетерогенні сплави, а також сплави з виділенням надлишкових фаз менш корозійностійкі, ніж гомогенні, бо їх пасивний стан менш досконалий.

При розробленні сталей і сплавів підвищеної корозійної стійкості необхідно також враховувати вплив постійних домішок, які підрозділяються на шкідливі (S, P, N, H) і технологічно необхідні (наприклад, Mn і Si, що вводять для розкислення сталі).

Шкідливі домішки відрізняються низькою розчинністю і часто утворюють хімічні сполуки, які концентруються на границях зерен. До них можна віднести поверхнево активні елементи вуглець, бор, азот, які в ряді випадків можуть чинити негативний вплив на властивості сталей.

Для промислових металевих матеріалів у сучасній теорії корозії також розглядається взаємодія домішок поверхнево активних хімічних елементів з дефектами кристалічної гратки, яка при відсутності виділень на границях зерен надлишкових фаз може призводити до зниження їх поверхневої енергії.

## 1.4. Вплив поверхнево активних елементів на зернограничну структуру і корозію границь зерен високолегованих аустенітних сталей.

Крім основних легуючих елементів – хрому, нікелю і молібдену, – на стійкість проти МКК аустенітних хромонікелевих і хромнікельмолібденових сталей типу 03Х18Н11 і 03Х17Н14М3 впливають домішки і технологічні добавки, такі як вуглець, азот, фосфор, сірка, кремній, бор та інші, які належать до поверхнево активних елементів (ПАЕ) [53, 224, 225, 228, 233, 241-250].

ПАЕ – це елементи, які схильні до сегрегації в міжкристалітних зонах [224]. У результаті навіть при мізерно малому їх вмісті в сталях, їх концентрація на границях зерен може у багато разів (іноді на кілька порядків величини) перевищувати середню об’ємну концентрацію і за певних умов робить вирішальний вплив на енергію границь зерен і на розвиток процесів,

пов'язаних з границями зерен: дифузію, рекристалізацію, міжкристалітну корозію.

Найбільш поширеною є рівноважна сегрегація поверхнево активних елементів, яку по термінології, запропонованої В.І. Архаровим [224], називають міжкристалітною внутрішньою адсорбцією і яка характеризується мимовільним збагаченням границь зерен розчиненими домішковими елементами, що призводить до зменшення вільної енергії системи.

Встановлена кореляція між межею розчинності в твердому розчині і фактором збагачення границь зерен атомами розчиненого компонента, який представляє відношення концентрації, що відповідає насиченню границь зерен даним компонентом, до його середньої концентрації в сплаві. Для цілого ряду вивчених на цей час систем фактор збагачення тим вищий, чим нижча розчинність даного елементу в сплаві [228].

До цього часу обмежені або відсутні дані про вплив роздільного і сумісного вмісту на стійкість проти МКК найбільш розповсюджених поверхнево активних хімічних елементів вуглецю, азоту і бору.

***Вуглець*** є неминучою домішкою в сталях. Підвищений його вміст в корозійностійких сталях викликає одну з найнебезпечних видів корозії металів – міжкристалітну корозію (МКК), яка полягає в переважному їх руйнуванні сталей по границях зерен [53-58, 64, 65, 162, 163, 227].

Основною причиною схильності до МКК аустенітних хромонікелевих і хромонікельмолібденових сталей є виділення на границях зерен карбідів хрому і молібдену типу $Me_{23}C_6$ при нагріві в діапазоні температур 450-800°С (рис. 1.14). Воно зумовлене: низькою розчинністю вуглецю в аустеніті при температурах 450...800 °С (за різними даними – від 0,003 до 0,008 % [52, 214]), що значно нижче його вмісту в промислових сталях; високою швидкістю дифузії вуглецю і низькою швидкістю дифузії хрому при зазначених температурах; участю внаслідок цього в утворенні карбідів майже всього вуглецю, який знаходиться в усьому обсязі зерна, і тільки тих атомів хрому, які розташовані біля самих його границь [53-58].

Найбільша схильність до МКК спостерігається, коли надлишкові фази на границях зерен утворюють безперервні ланцюжки (рис. 1.14, 1.15).

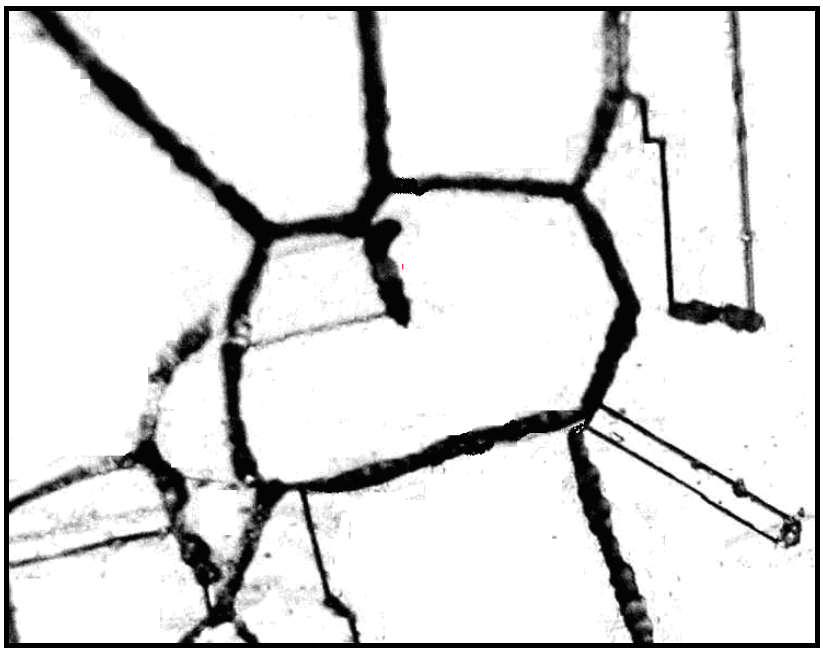


Рисунок 1.14 – Безперервні ланцюжки карбідів хрому на великокутових границях зерен загального типу і на некогерентних границях Σ3 в структурі сталі 03Х18Н11 з вмістом 0,033 % С після відпуску при 650°С, × 800

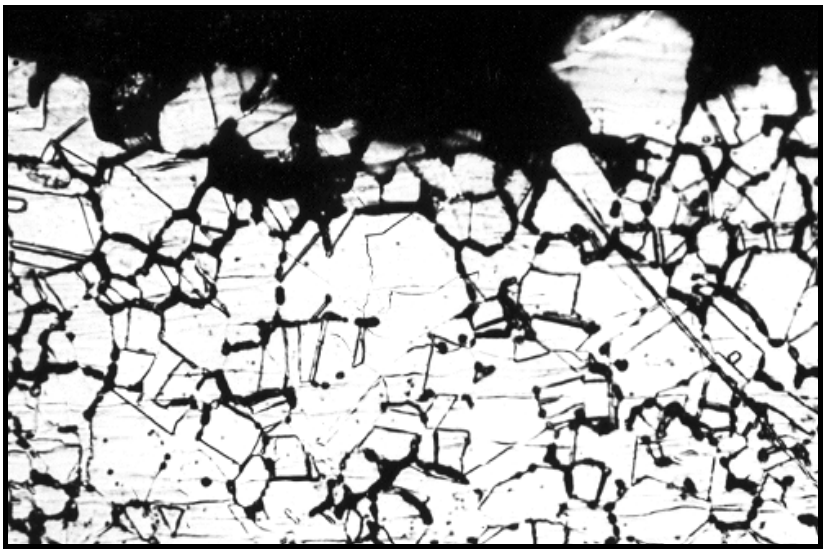


Рисунок 1.15 – Мікроструктура зразка хромонікелевої аустенітної сталі 03Х18Н11 після випробувань на стійкість проти МКК, × 300

В хромонікелевих сталях, які містять 17-18 % Cr, вона настає при зниженні вмісту хрому в приграничних ділянках до величини менше 12 % (рис. 1.16) [53, 227].

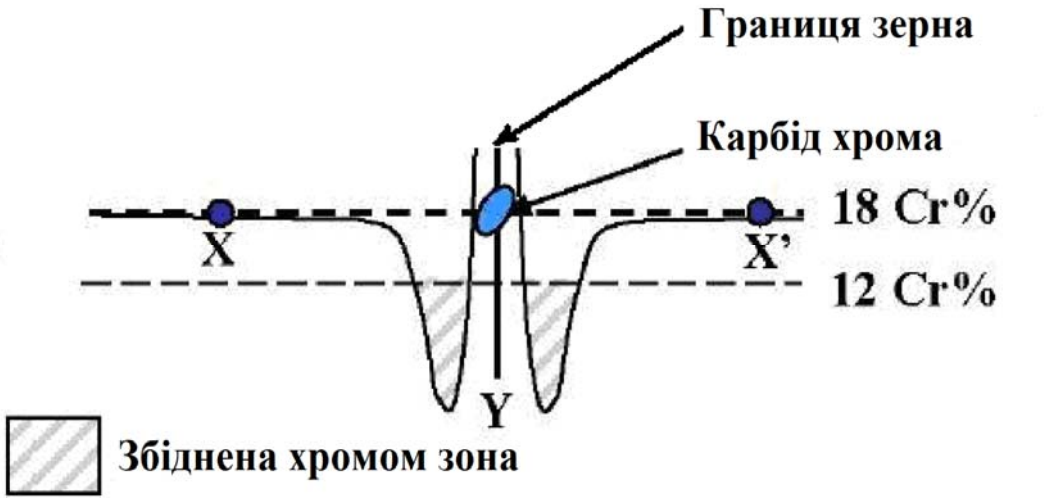



Рисунок 1.16 – Схематичне зображення виділення карбідів хрому на границях зерен хромонікелевої аустенітної сталі типу 304 і зниження вмісту хрому в приграничних ділянках твердого розчину [53]

Схильність сталей до МКК характеризується температурно-часовою залежністю, яка зображується у вигляді температурно-часової області, в якій відбувається виділення карбідів у кількості, достатньої для придбання схильності до МКК [8; 28, 53, 217, 218, 226, 227].

Раніше проведеними дослідженнями [123] було встановлено, що для забезпечення високої стійкості проти МКК при випробуванні в сильноокислювальному середовищі (киплячій 65%-ій азотній кислоті, за методом ДУ, ГОСТ 6032, який обмежує швидкість корозії ≤ 0,5 мм/рік [295]) вміст вуглецю в хромонікелевій сталі 03Х18Н11 не повинен перевищувати 0,025 %. У зв’язку з розширенням областей застосування низьковуглецевих аустенітних сталей, актуальним є встановлення гранично допустимого вмісту вуглецю в більш широкому колі хромонікелевих і хромонікельмолібденових сталей та, як в сильноокислювальних, так і в слабо окислювальних середовищах, які мають місце при експлуатації виробів з таких сталей, та

пошук засобів підвищення їх корозійної стійкості та експлуатаційної надійності.

***Азот*** може бути присутнім в сталях як домішка, яка не регламентується стандартами і технічними умовами на продукцію, а також як легуюча добавка.

Детальне аналітичне узагальнення даних про структуру і властивості корозійностійких сталей, легованих азотом, було зроблено М.В. Приданцевим, Н.В. Таловим і Ф.Л. Лєвіним [229]. На основі аналізу численних публікацій ними було показано, що азот: утворює тверді розчини впровадження в аустеніті й фериті; збільшує кількість аустеніту і стабілізує аустеніт по відношенню до $\gamma \rightarrow \alpha$ і $\gamma \rightarrow \varepsilon$ перетворень при охолодженні і пластичній деформації; змінює граничну розчинність легуючих елементів у твердих розчинах і впливає на розподіл хрому, нікелю й інших легуючих елементів між аустенітом і феритом; змінює кінетику утворення карбідних та інших надлишкових фаз при термічній обробці; знижує енергію дефекту упаковки і, відповідно, підвищує деформаційну здатність аустеніту.

Введення азоту в сплави дозволяє: зменшити в них вміст коштовного металу нікелю, а також марганцю та інших аустенітоутворюючих елементів при збереженні заданої структури; збільшити вміст у сплавах феритоутворюючих елементів, які позитивно впливають на їх механічні і корозійні характеристики; поліпшити характеристики технологічної пластичності; підвищити корозійну стійкість [53, 229-238].

На рисунку 1.17 представлена температурна залежність розчинності азоту в рідкому залізі [229]. З неї видно, що при підвищенні температури у точці переходу $\alpha \rightarrow \gamma$ (906°С) розчинність азоту стрибкоподібно зростає, а при переході до температури $\gamma \rightarrow \delta$ (1402°С) – знижується.

Азот може утворювати із залізом два з’єднання: $Fe_4N$ (9,9% N) і $Fe_2N$ (11,5 % N). $Fe_2N$ починає розкладатися при температурі ≈ 550°С, а при подальшому підвищенні температури починає дисоціювати і $Fe_4N$.

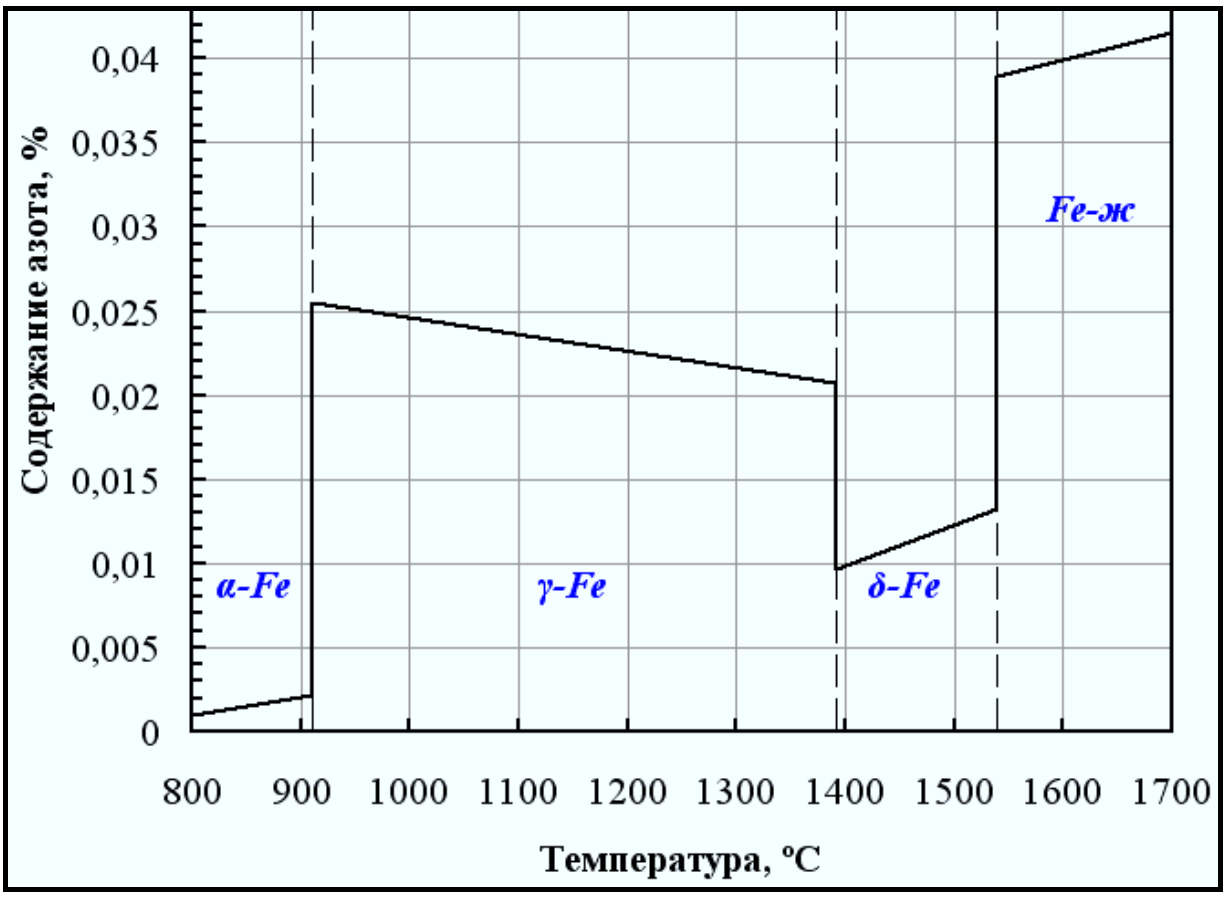



Рисунок 1.17 – Температурна залежність розчинності азоту в залізі

Дані про вплив азоту на стійкість сталей проти міжкристалітної корозії неоднозначні [53, 230-232, 235, 236, 238], оскільки вона залежить не лише від вмісту азоту, а й від вмісту інших поверхнево активних елементів (зокрема, вуглецю), а також легуючих елементів (хрому, молібдену, нікелю) в сталі.

У низці робіт встановлено відсутність негативного впливу азоту в кількості до 0,2 % на стійкість проти МКК аустенітних хромонікелевих сталей [53, 230-232].

В роботах М.В. Костіної зі співробітниками встановлено позитивний вплив 0,6 % азоту на стійкість проти МКК, пітінгової і щілинної корозії нової ливарної високоазотистої Cr-Mn-Ni-Mo-N сталі [236, 237].

Підвищення стійкості до виразкової і щілинної корозії азотовмісних сталей пов'язують з утворенням за його участю іонів амонію $NH_4^+$, які,

поєднуючись з $H^+$-іонами в щілині, підвищують pH (знижує кислотність) розчину і полегшує репасивацію сталі [53, 235].

***Бор*** також може бути присутній в корозійностійких сталях у вигляді домішок, вміст яких не регламентується стандартами і технічними умовами на сталі та вироби з них [229-250] (за винятком спеціальних сталей для атомної енергетики, у які його додають в якості елементу з високим перетином захоплення теплових нейтронів).

Докладний аналіз впливу бору на структуру і корозійні властивості аустенітних хромонікелевих сталей наведено в публікаціях [7, 123, 229-250], які характеризуються неоднозначними результатами, як стосовно сегрегації бору на границях зерен залежно від його вмісту в сталі і від температури, так і з його впливу на стійкість сталей проти МКК в різних середовищах.

В роботі [123] досліджено структуру і стійкість проти МКК дослідних плавок сталі 02Х17Н15, легованої бором (0,003…0,4 %) і труб спеціального призначення з промислової легованої бором (у кількості до 0,2 % В) сталі 02Х17Н15Р при випробуванні в слабоокислювальному середовищі (киплячій сірчаній кислоті за методом АМУ, ГОСТ 6032). Але не було приділено уваги впливу зернограничної структури сталі з позицій теорії граток співпадаючих вузлів і принципу зернограничного конструювання на сегрегацію бору на границях зерен, іншим особливим фізико-хімічним властивостям бору, не досліджено вплив бору на стійкість сталей проти МКК в *сильно-окислювальних середовищах* (при випробуванні в киплячій 65 %-ій азотній кислоті за методом ДУ, ГОСТ 6032) та на більш широкому колі розповсюджених аустенітних корозійностійких сталей.

Отже, проведення таких досліджень з позицій сучасних уявлень про керування структурою сталей при температурно-деформаційних обробках є актуальним.

## 1.5. Засоби підвищення корозійної стійкості труб з низьколегованих сталей у нафтогазопромислових середовищах.

Аналіз літератури показує, що проблема підвищення корозійної стійкості та довговічності нафтогазопромислових труб може бути вирішена за рахунок вдосконалення і регулювання їх хімічного складу, структури і механічних властивостей [169-202]. При цьому для отримання високої ефективності нафтогазовидобування при розробленні або виборі марки сталі і технології виробництва труб підвищеної корозійної стійкості необхідно керуватися умовами їх експлуатації.

### 1.5.1. Вплив легуючих і домішкових елементів на корозійну стійкість сталей.

На основі теорії корозійностійкого легування і теорії пасивності, а також дослідницького і практичного досвіду відомо, що легування сталей пасивуючими елементами дає змогу підвищувати їх корозійну стійкість, у тому числі, проти локальних видів корозії, яка має місце в хлоридвмісних середовищах [50, 52, 153, 154]. Відповідно до даних провідних зарубіжних фірм «Сумітомо», «Кавасакі», «Ніпон Стіл», Японія, добавка в сталь 1-2% хрому в 3-4 рази підвищує корозійну стійкість і термін експлуатації виготовлених з них труб порівняно з трубами зі сталі 20 у вуглекислотних і хлоридвміщуючих середовищах (рис. 1.19 і 1.20) [161-164, 172], що узгоджується з теорією корозійностійкого легування.

Позитивний вплив хрому в сталі на стійкість проти вуглекислотної корозії підтверджено також у матеріалах 13-го симпозіуму по сталевих трубах фірми «Кавасакі» 15 вересня 1991 року.

Розроблені цією фірмою зварні труби зі сталі з 0,5 % Cr при випробуванні в 0,1 %-ому водневому розчині NaCl при парціальному тиску вуглекислого газу 1 атм., температурі 50°C і швидкості потоку 1 м/сек мали корозійні втрати в 2 рази менші, ніж труби із звичайної сталі 20.

За даними A. Ikeda, M. Veda і S. Mukai [172] швидкість корозії вуглецевих сталей типу сталі 20 в середовищі аргон - синтетична морська вода були в 6-8 разів нижчими, ніж швидкість корозії в аналогічному середовищі, але яке містило вуглекислий газ (табл. 1.7).

Значне підвищення корозійної стійкості сталі, легованої 0,5-2 % хрому, автори [167] пояснюють міграцією хрому з об'єму сталі на границю розділу сталь – продукти корозії та подальшим переходом до складу продуктів корозії, в результаті чого продукти корозії збагачуються хромом (рис. 1.21).

За іншими даними [168] підвищений вміст хрому з’являється в оксидній плівці на поверхні труб при гарячій прокатці або термічній обробці труб.

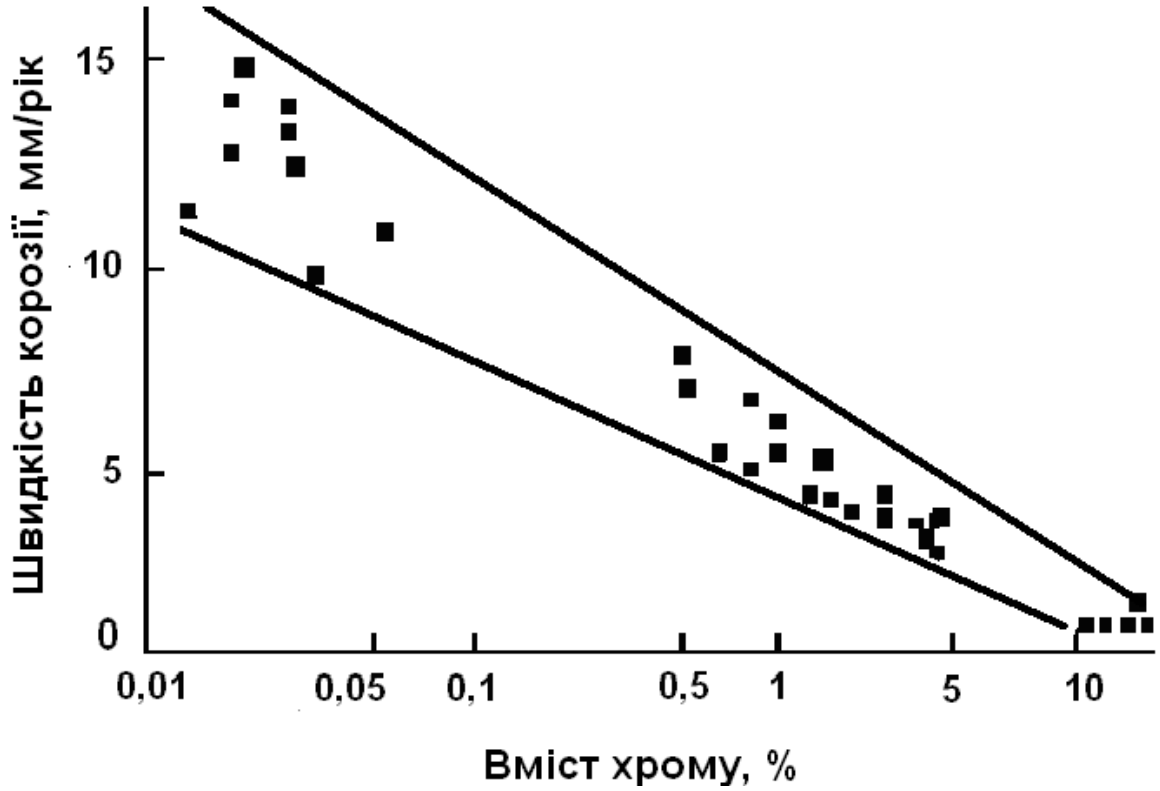



Рисунок 1.19 – Вплив вмісту хрому в металі труб промислового виробництва на швидкість корозії зразків в автоклаві. Середовище: 3% NaCl, $P_{CO_2}$ – 1 атм., температура – 60°С, час випробувань – 150 годин, швидкість руху середовища – 2,5 м/с. (за даними фірми «Sumitomo»)

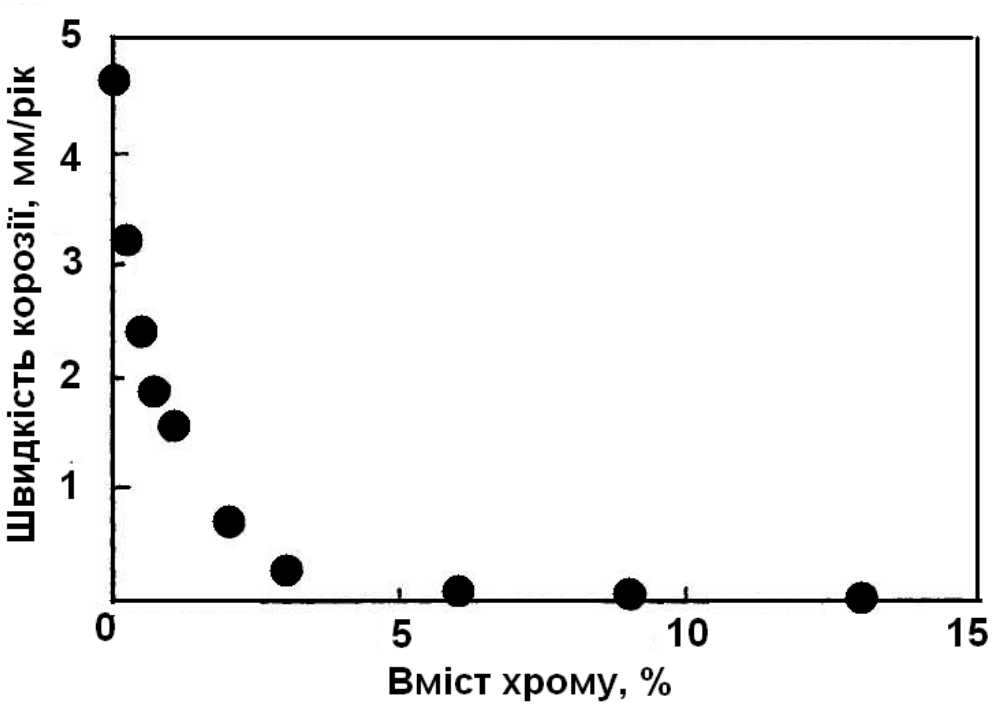



Рисунок 1.20 – Вплив вмісту хрому на швидкість корозії вуглецевої сталі

Таблиця 1.7 – Результати промислових випробувань корозійної стійкості труб з вуглецевих і хромистих сталей в умовах нафтогазопромислових середовищ (за даними ф. «Sumitomo») нафтопромислів

| Перелік параметрів | Умови експлуатації труб | | |
|---|---|---|---|
| Продукт свердловини | Газ - сира нафта - вода | Газ-конденсат - вода | Газ - сира нафта - вода |
| Швидкість руху, м/с | 0,2-0,5 | 1,5-12 | 0,3-0,5 |
| Тиск $CO_2$, атм. | 0,5 | 12-16 | 6 |
| Температура, $^oC$ | 25 | 60-110 | 60-90 |
| Час випроб., міс. | 12 | 1,5 | 12 |
| Вид сталі та швидкість її корозії, мм/рік | Вуглецева: 4,5-6,0<br>2% Cr сталь: 0,1<br>9% Cr сталь: 0,1<br>13% Cr сталь: 0,1 | Низьковугл: 0,4-1,8<br>Вуглецева: 0,6-3.5,<br>2%Cr сталь: 0,1-0,7<br>9%Cr сталь: 0,06<br>13%Cr сталь: 0,01 | Вуглецева ст: пітінгова корозія<br>2% Cr сталь: 0,1<br>9% Cr сталь: 0,1<br>13%Cr сталь: 0,1 |

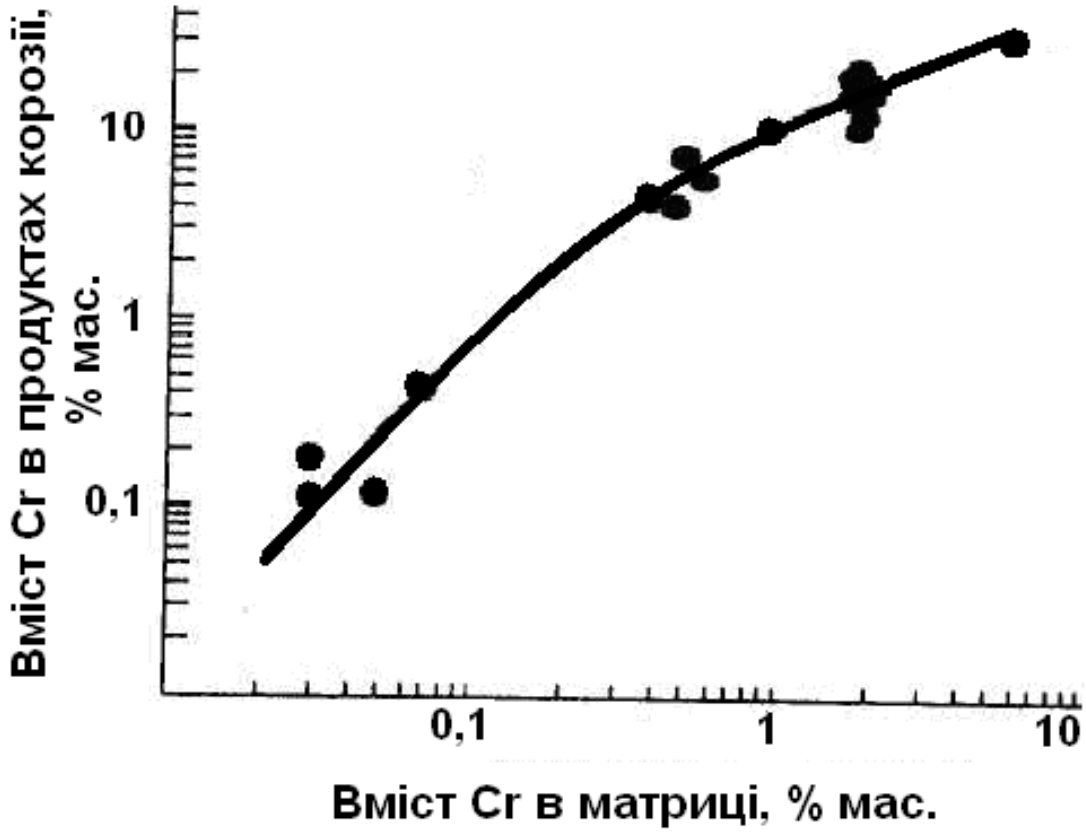



Рисунок 1.21 – Вмісту хрому в продуктах корозії залежно від його вмісту в сталі [172]

Логічним, в тому числі, з позицій корозійностійкого легування, є ствердження, що легування сталей хімічними елементами, які покращують бар'єрні властивості утворюваних на їх поверхні в процесі корозії оксидних шарів за рахунок збагачення ними приповерхневих об'ємів, як це було показано для хрому, дає ефект підвищення корозійної стійкості [167].

Дослідженнями ряду зарубіжних фірм, зокрема, «Кавасакі», Японія, [321], встановлено, що на стійкість зварних швів, а також труб, що транспортують пластову воду і труб нагнітальних свердловин, значний вплив має вміст вуглецю в сталі (середовище випробування: 3 %-ий розчин NaCl, pH – 9, тривалість випробування – 60 діб, швидкість руху середовища – 1 м/с, температури випробування: 25, 50, 70°C (рис. 1.22).

Чим нижче вміст вуглецю, тим вище корозійна стійкість низьколегованої сталі. Зокрема, при зниженні вмісту вуглецю з 0,15 до 0,01 % швидкість корозії сталі знижується в 10 разів (рис. 1.22).

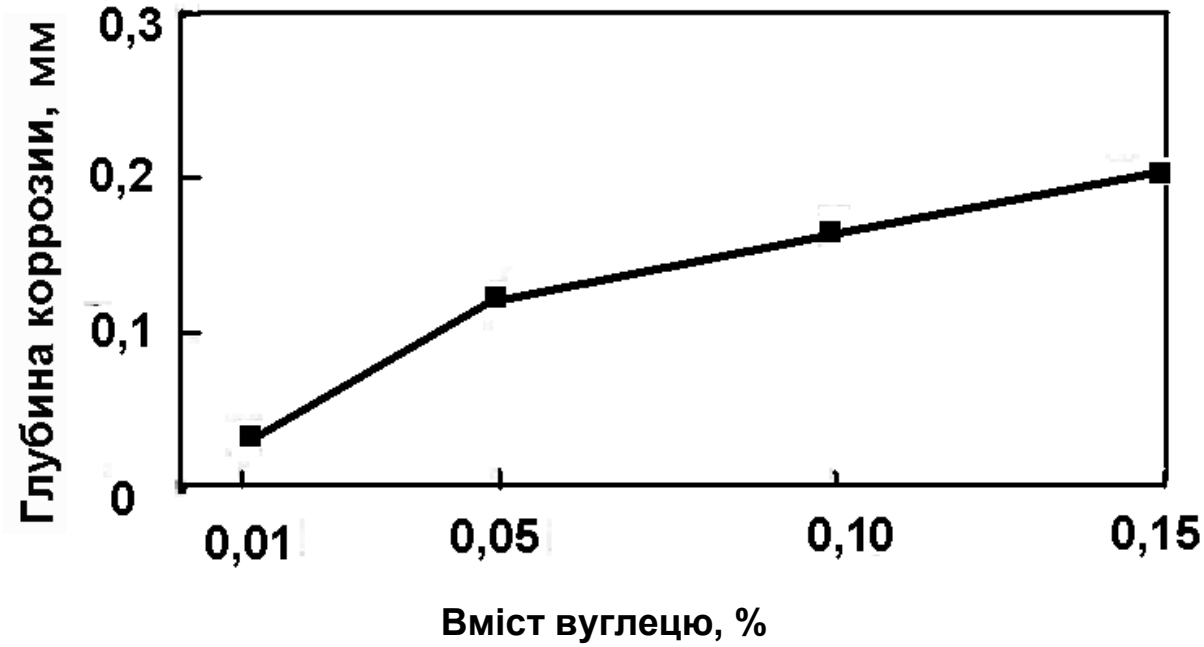



Рисунок 1.22 – Вплив вмісту вуглецю на корозійну стійкість нафтогазопровідних труб з низьколегованої сталі [321]

Негативний вплив вуглецю на корозійну стійкість низьколегованих сталей відзначають також інші дослідники [172, 179, 197].

Також відомо про негативний вплив підвищеного вмісту марганцю на корозійну стійкість труб з вуглецевих сталей в нафтогазопромислових середовищах, який зумовлено збільшенням ліквацийної неоднорідності сталі, підвищенням перлітної смугастості структури, сприянням утворенню на поверхні труб в процесі експлуатації пухких продуктів корозії із слабкою адгезією [50, 180, 184, 185, 193, 197, 202]. При їх відшаровуванні від поверхні утворюється гальванічна пара метал – продукти корозії, і, як наслідок, – виразкова корозія, яка за наявними даними може сягати 8-10 мм/рік, що швидко призводить до наскрізної корозії [50].

Марганець, присутній в тій чи іншій кількості в сталях, підвищує також їх схильність до корозійного розтріскування в сірководеньвмісних середовищах і знижує корозійну стійкість у вуглекислотних середовищах, причому його негативний вплив зростає із збільшенням вмісту вуглецю, що пов'язане з появою в структурі крихкої бейнітної складової і зниженням в'язкості фериту. Крім того, підвищений вміст марганцю сприяє утворенню в сталі шкідливих з точки зору стійкості проти сульфідного корозійного розтріскування під напруженням (СКРН) і водневої крихкості (ВР) сульфідів марганцю [187, 188]. Промислова статистика показує, що найбільша кількість корозійних руйнувань нафтопроводів має місце при використанні сталей з підвищеним вмістом марганцю (09Г2С, 17Г1С та ін.) [50].

Останніми роками в публікаціях російських дослідників-корозіоністів приділяється велика увага негативному впливу на корозійну стійкість нафтогазопровідних труб також наявності в сталі так званих корозійно-активних неметалічних включень (КАНВ), які являють собою дрібні включення, невидимі на нетравленому металографічному шліфі, до складу яких входять сульфіди кальцію і марганцю, які сприяють розвитку пітінгової, виразкової і так званої «струмкової» (по нижній частині трубопроводів) корозії в процесі експлуатації труб [178, 187, 188].

З урахуванням накопиченого досвіду останнім часом розроблено низку низьколегованих і мікролегованих сталей (20А, 20ЮЧ, 08ХМЧА, 13ХФ, 06Х1, 06Х1Ф, 26Х1МФА, 07ГХНДФБ та інш. [167, 182-186, 189, 193, 200-202, 210, 212, 214]), які в якості легуючих добавок, що підвищують корозійну стійкість, містять хром і молібден, а в якості мікролегуючих добавок – ніобій, ванадій, титан, рідкоземельні метали (РЗМ) та інші елементи, мають понижений вміст шкідливих домішкових елементів сірки, фосфору і марганцю, а також понижений вміст неметалевих включень. Зниження шкідливих домішок і неметалевих включень в сталях досягається їх спеціальними рафінуючими обробками при виплавленні та у ковші [184-186, 193, 194].

### 1.5.2. Технологічні засоби підвищення корозійної стійкості труб нафтогазового сортаменту.

Існує ціла низка засобів захисту труб від корозії: застосування захисних антикорозійних покриттів, інгібіторів корозії, катодного захисту та інших [2, 8, 20, 50, 52, 70, 71].

Промисловий досвід показує, що застосування інгібіторів вимагає капітальних вкладень на будівництво вузлів інгібіювання, постійних експлуатаційних витрат на придбання коштовних інгібіторів корозії, обслуговування установок, контроль ефективності інгібіторного захисту і в ряді випадків неефективно (наприклад, при високих швидкостях потоків, підвищених температурах середовища, в застійних зонах).

Застосування захисних покриттів також вимагає додаткових витрат і, крім того, виникає необхідність вирішення проблем, пов'язаних зі з'єднанням (зокрема, зварюванням кільцевих швів у випадку металізаційних покриттів) у польових умовах на нафтогазопромислах.

Аналіз зарубіжного досвіду показує, що надійним і економічно доцільним способом боротьби з корозією при видобутку і транспортуванні нафти і газу в більшості випадків є раціональне використання труб, виготовлених з низьколегованих сталей підвищеної корозійної стійкості за спеціально розробленими технологіями [177, 178, 181, 183, 184, 186, 198, 201-204, 206-215].

При виборі марки сталі і технології виробництва труб необхідно керуватися умовами їх експлуатації, головним чином, характером і ступенем агресивності середовища в свердловині і пластових водах, а також економічними міркуваннями.

Підвищенню корозійної стійкості труб та іншого прокату з низьколегованих сталей у хлоридвмісних і вуглекислотних середовищах сприяє однорідна ферито-перлитна структура сталі без помітної перлітної смугастості, з низькою щільністю дислокацій у фериті та пониженим вмістом неметалевих включень, особливо сульфідів марганцю і кальцію.

Для забезпечення стійкості труб проти сульфідного корозійного розтріскування під напруженням, необхідна реалізація спеціальних засобів, серед яких: максимальне підвищення чистоти металу по шкідливих домішках і неметалевих включеннях, забезпечення однорідності металу по хімічному складу, отримання в структурі матеріалу після гартування не менше 90 % мартенситу при розмірі зерна не крупніше № 7 за ГОСТ 5639; формування в сталі при наступному тривалому високому відпуску дисперсних сфероїдизованих карбідів, рівномірно розподілених у полігонізованій феритній матриці [198, 206-215].

Технологія виробництва труб підвищеної корозійної стійкості з низьколегованих сталей, крім складної технології виплавки і рафінуючої обробки, як правило, включає гартування і відпуск, багатоциклове гартування з аустенітної області або з міжкритичного інтервалу температур і подальший високий відпуск, подвійне гартування з відпуском, гартування з подвійним відпуском або термомеханічну обробку з відпуском [180-195, 205-214].

Згідно з даними [209], стійкість проти водневого розтріскування низьколегованої сталі 07ГХНДФБ складу (%): Cr 0,25; Ni 0,25; Cu 0,25; Ti 0,012…0,018; Nb 0,032…0,048; V 0,031…0,062, підданої контрольованій прокатці, суттєво залежила від температури кінця прокатки. Зниження її в двофазну область підвищувало схильність прокату до водневого розтріскування, внаслідок підвищення: перлітної смугастості, сегрегаційної структурної неоднорідності, щільності дислокацій. Відпуск при температурах вище 650°С дозволив усунути сегрегаційні зони і знизити щільність дислокацій в фериті.

Контрольована прокатка сталі 07ГХНДФБ при якій завершення деформації і наступне прискорене охолодження (зі швидкістю 24-28°С/с) починалося в однофазній γ-області і закінчувалося при температурі 550°С, забезпечила високу стійкість прокату проти водневого розтріскування [198].

Прискорене охолодження прокату з двофазної (γ+α) області з його закінченням при більш низькій температурі – 415°С, призвело до пониженої стійкості проти ВР металу осьової зони і утворення у вирізаних з неї зразках при випробуванні на стійкість проти ВР за методом NACE TM0284 корозійних тріщин довжиною до 6 % і шириною до 0,4 %.

Останнім часом приділяється багато уваги дослідженню впливу швидкості охолодження при прокатці, а також температури кінця деформації на механічні і корозійні властивості листового прокату [204, 206, 207, 209, 210, 215].

Відзначається також, що підвищення мікротвердості сталі або окремих її складових в результаті завершення прокатки при пониженій температурі, негативно впливає на стійкість проти водневого розтріскування при випробуванні на стійкість проти ВР за методом NACE TM 0284 [198, 204].

Аналіз температурних режимів, які застосовують трубні заводи України, Росії і далекого зарубіжжя при виготовленні насосно-компресорних і нафтогазопровідних труб підвищеної корозійної стійкості з низьколегованих і вуглецевих сталей способами гарячої прокатки з наступною нормалізацією, а також контролюємої прокатки з наступними гартуванням і відпуском за діючими і перспективними технологіями, показав, що температура кінцевої обробки, як правило, становить не менше 650 (670) °С [207-212]. При цьому відбувається формування структури труб з вуглецевих і низьколегованих сталей, яка характеризується стабільною дислокаційною структурою мартенситу і сфероїдизованих карбідних часток різної дисперсності.

Слід відзначити, що застосування технологій виготовлення труб, які включають термомеханічні обробки, прискорене охолодження і одно- або дворазове гартування і високий відпуск, призводить до підвищення їх собівартості. Отже актуальним є пошук на основі комплексних досліджень енергозберігаючих технологій виробництва труб підвищеної корозійної стійкості та експлуатаційної надійності.

Незважаючи на більш високу вартість нафтогазопровідних труб з низьколегованих і легованих сталей порівняно з трубами з вуглецевих сталей, витрати на їх придбання швидко окупаються (за перші 3 роки експлуатації), а під час подальшої експлуатації економляться значні кошти завдяки підвищеній корозійній стійкості таких труб і скорочення витрат на використання коштовних інгібіторів корозії, а також на роботи по ремонту і заміні труб, що вийшли із ладу по причині корозії, які проводяться в середньому кожні 3 роки (рис. 1.23) [56].

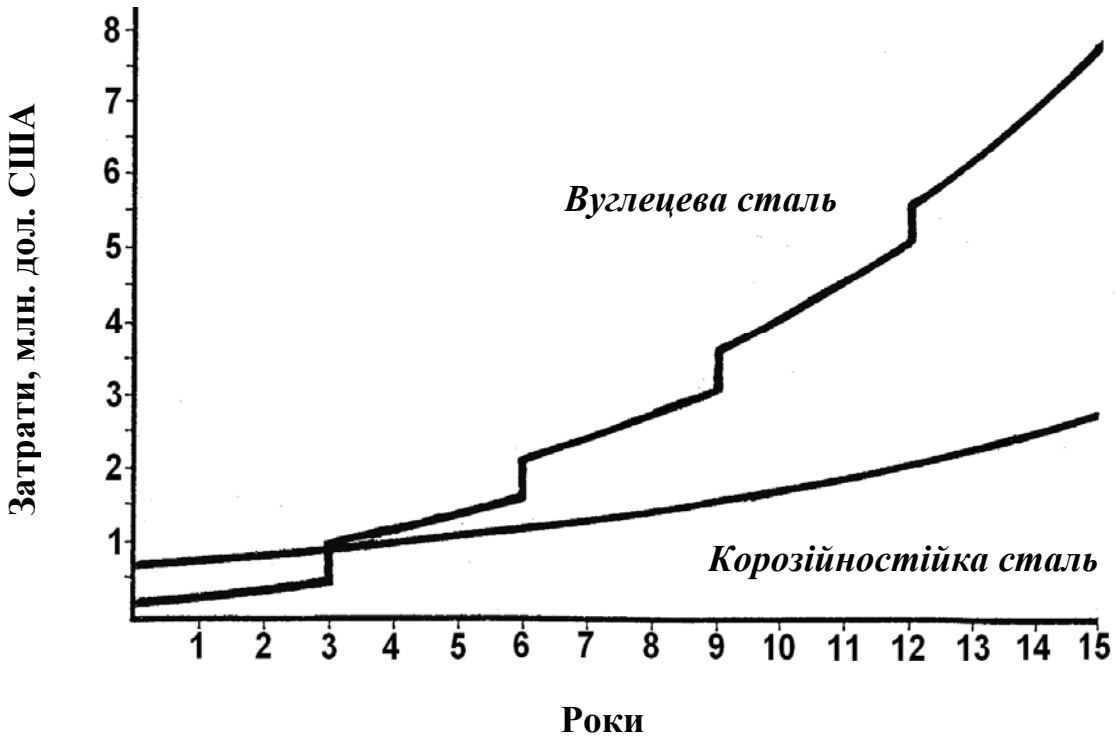



Рисунок 1.23 – Економічна ефективність використання в нафтогазовидобувній галузі труб підвищеної корозійної стійкості [56]

## 1.6 Високолеговані аустенітні й феритно-аустенітні сталі. Особливості структури, корозійних і механічних властивостей.

Високолеговані аустенітні й феритно-аустенітні сталі знаходять широке застосування в різних галузях промисловості (рис. 1.24)

Завдяки вдалому сполученню їх корозійних, механічних, технологічних і експлуатаційних властивостей, їх виробництво і споживання в світі постійно зростає [1, 123, 216-220].

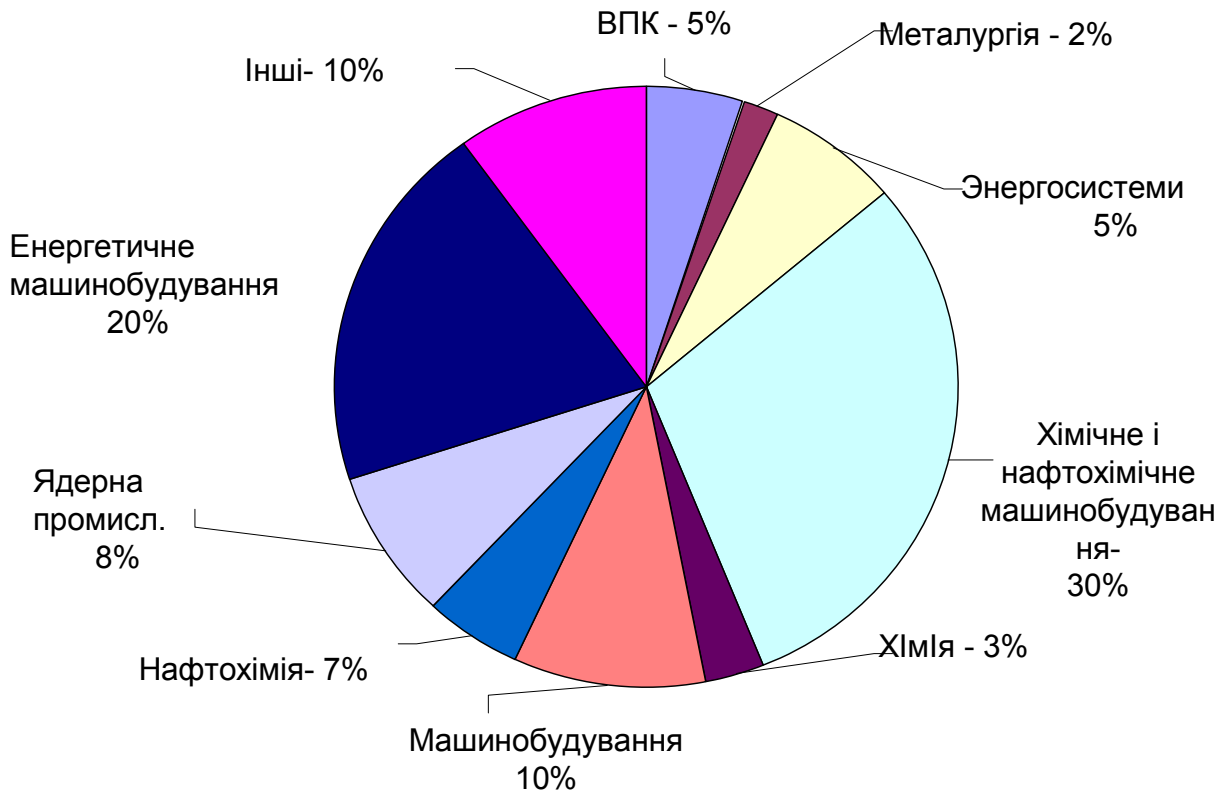



Рисунок 1.24 – Основні області застосування труб з корозійностійких сталей [217]

### 1.6.1 Аустенітні високолеговані сталі. Структура і властивості.

Високолеговані низьковуглецеві аустенітні хромонікелеві і хромонікельмолібденові сталі і труби з них достатньо вивчені і проаналізовані в низці публікацій [53-55, 61-67, 72-75, 123, 162, 163, 196, 197, 216-220, 229, 233, 236].

Завдяки поєднанню високої міцності, пластичності, технологічності при гарячій і холодній деформаціях, задовільній зварюваності, а також високій корозійній стійкості, високолеговані низьковуглецеві аустенітні сталі широко застосовуються при виготовленні зварного обладнання в хімічній, нафтохімічній, енергетичній та інших галузях промисловості, які характеризуються високоагресивними корозійними середовищами [53-56, 61-66, 72-75, 123].

Недоліком аустенітних сталей є виділення при зварюванні, уповільненому охолодженні, а також при витримці або експлуатації при температурах 600…750°С – карбідів хрому і молібдену на границях зерен, що зумовлено низькою розчинністю вуглецю в цих сталях при зазначених температурах (0,004…0,006 %), значно нижчою, ніж його вміст у промислових сталях [53, 54, 66, 123, 161, 236].

Згідно з наведеним вище аналізом літератури, підвищення корозійної стійкості труб та іншого прокату з аустенітних сталей можна досягти зниженням в них вмісту вуглецю і збільшенням в структурі кількості спеціальних границь зерен типу $\Sigma 3^n$ з пониженою питомою поверхневою енергією і підаищеною корозійною стійкістю, – з застосуванням прогресивного принципу зернограничного конструювання.

### 1.6.2. Феритно-аустенітні (дуплексні й супердуплексні) сталі нового покоління. Структура і властивості.

За останні десятиріччя в хімічній, нафтохімічній, нафтогазовидобувній, целюлозно-паперовій промисловості, в установках опріснення морської води, при будівництві морських платформ для видобутку нафти і газу, в атомній енергетиці, в офшорних промислах, а також у будівельній індустрії істотно розширилося застосування продукції з економно легованих нікелем (більш коштовним, ніж хром), хромоникельмолібденових, легованих азотом феритно-аустенітних (дуплексних і супердуплексних) сталей нового покоління [1, 4, 5, 11, 14-17, 27, 28, 32, 36-40, 57, 61, 67, 68, 216, 250-265], які були розроблені для заміни низки більш коштовних і менш корозійностійких аустенітних сталей.

Застосування дуплексних сталей у будівництві і архітектурі – відносно новий напрям, який економічно доцільний у середовищах, які містять агресивні компоненти. На рисунку 1.26 наведено приклади застосування дуплексних сталей при будівництві мостів та інших споруд в регіонах з морською атмосферою з підвищеним вмістом хлоридів.



*а*



*б*

Рисунок 1.26. Приклади застосування дуплексних сталей в будівництві та архітектурі: *а* – міст зі сталі 02Х22Н5АМ3 (S 31803) у Стокгольмі (Швеція); *б* – дах аеропорту зі сталі 02Х22Н4А (S32304) у м. Доха (Катар)

Феритно-аустенітні сталі нового покоління належать до класу сталей, які були розроблені пізніше, ніж поширені аустенітні і феритні сталі, тому вони менше вивчені.

Докладний аналіз структури, корозійних, механічних, технологічних і експлуатаційних властивостей хромонікельмолібденових феритно-

аустенітних сталей нового покоління приведено в монографії В.І. Большакова, С.А. Панченко і Т.О. Дергач [1], а також в інших публікаціях [57, 67, 68, 250-261, 263-265]. В них показана висока стійкість зазначених сталей проти локальних видів корозії, в тому числі пітінгової, – завдяки високому еквіваленту пітінгостійкості (PREN = % [Cr] + 3,3 % [Mo] + 16 % [N] = 35…45) і легуванню азотом, а також високі порівняно з аустенітними сталями стійкість проти корозійного розтріскування і комплекс механічних властивостей, зумовлені двофазною структурою сталей [1, 61, 250-258, 274-280]. У [1] показано що, γ-фаза в феритно-аустенітних сталях має кристалографічну і зернограничну структуру, аналогічну структурі аустенітних сталей, зокрема, характеризується наявністю двійникових спеціальних низькоенергетичних границь Σ3, а самі сталі при температурно-деформаційних обробках демонструють здатність до зернограничного конструювання.

Оптимальною є структура феритно-аустенітних сталей, яка містить по 50 % аустенітної і феритної фаз (рис. 1.27) і досягається відповідним балансом в них ферито- і аустенітоутворюючих елементів і режимом температурної обробки [1, 5, 11, 53, 61, 248].

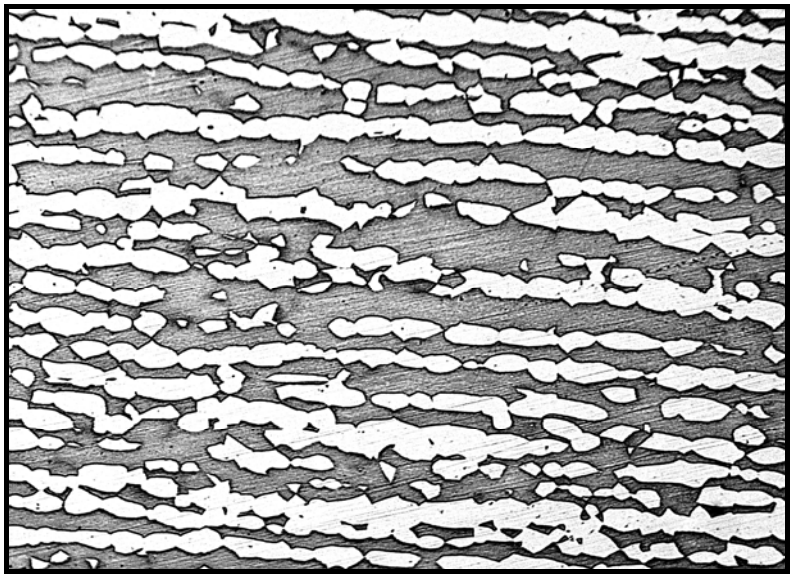


Рисунок 1.27 – Типова структура труб з феритно-аустенітних сталей, × 500

Така структура забезпечує найвищі корозійні, механічні, технологічні і експлуатаційні властивості виробів.

На відміну від аустенітних сталей, феритно-аустенітним сталям притаманні фазові перетворення γ↔α (δ) при нагріві й охолодженні (рис. 1.28) [1, 264-266, 283-285]. Внаслідок цього при нагріві до температур вище 1250…1300°С їх структура може бути представлена лише α-фазою [285].

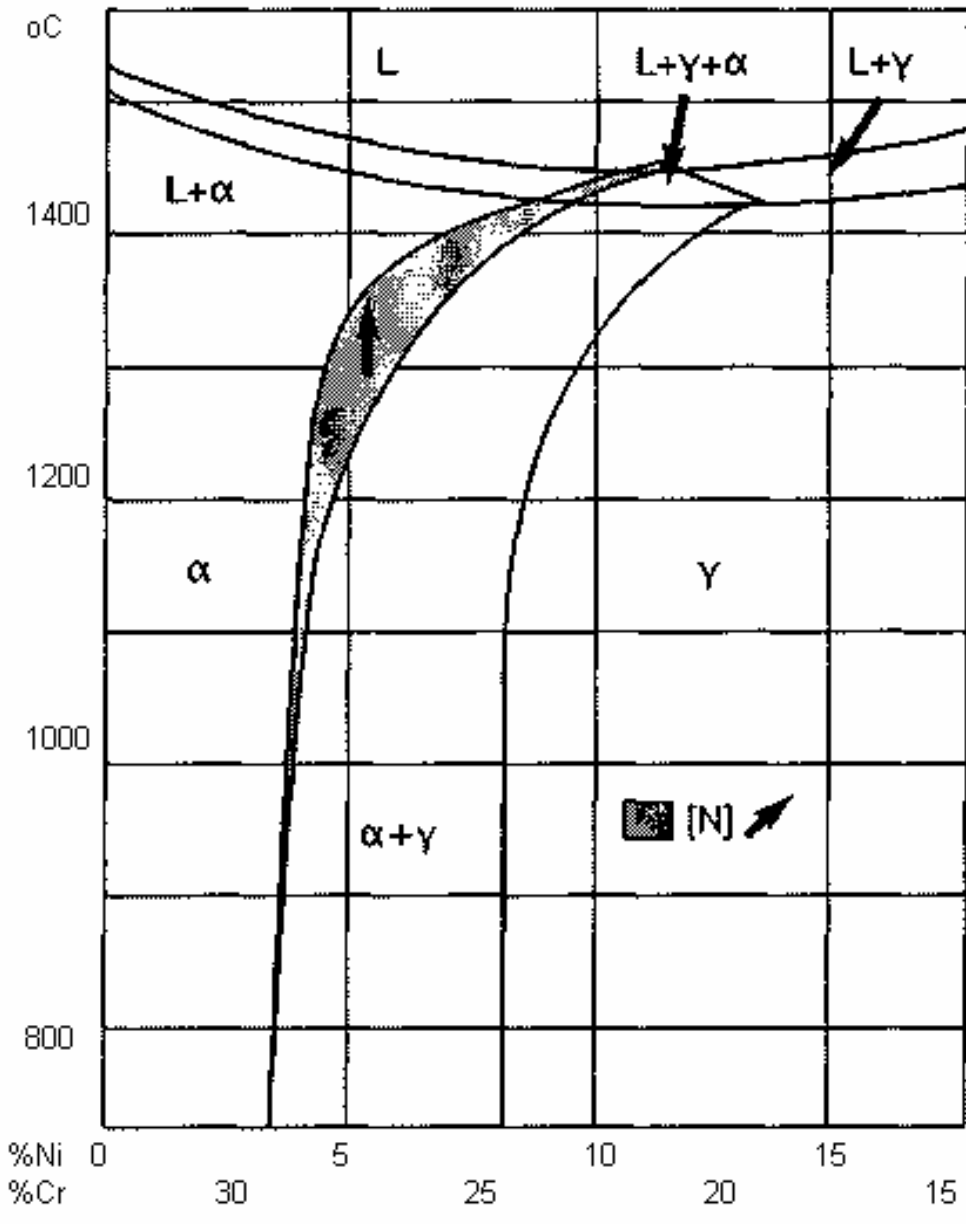



Рисунок 1.28 – Розташування фазових областей в хромонікелевих сплавах при вмісті заліза 68% [1]

Твердіння феритно-аустенітних сталей з рідкої фази відбувається з утворенням повністю феритної структури, а аустенітні зерна з′являються в результаті твердофазного перетворення при охолодженні сталі.

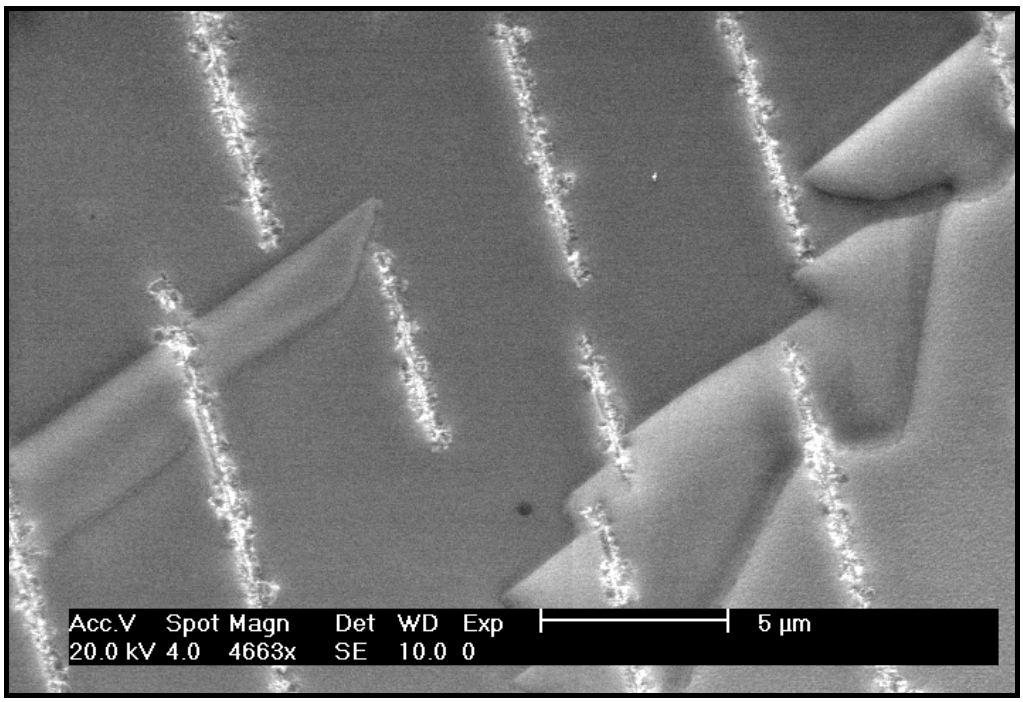
Згідно з нещодавніми зарубіжними публікаціями [284, 285], γ і α фази пов’язані між собою кристалографічними співвідношеннями, близькими до співвідношення Курдюмова-Закса (К-З): {111} γ // {110}, а [110] γ // [111] [334].

Авторами [285] методом дифракції зворотно розсіяних електронів проаналізовано біля 14 053 пар зерен α-γ в супердуплексній сталі UNS S32750 з метою встановлення локальних кристалографічних властивостей обох фаз. На основі статистичного аналізу ними доведено, що при холодній деформації співвідношення Курдюмова – Закса між аустенітними і феритними зернами зникає, а після відпалу біля 62 % пар границь зерен мають разорієнтацію менше 5,5°, а 38 % – 5,5…7°, що свідчить про задовільну згоду зі співвідношенням К-З [334].

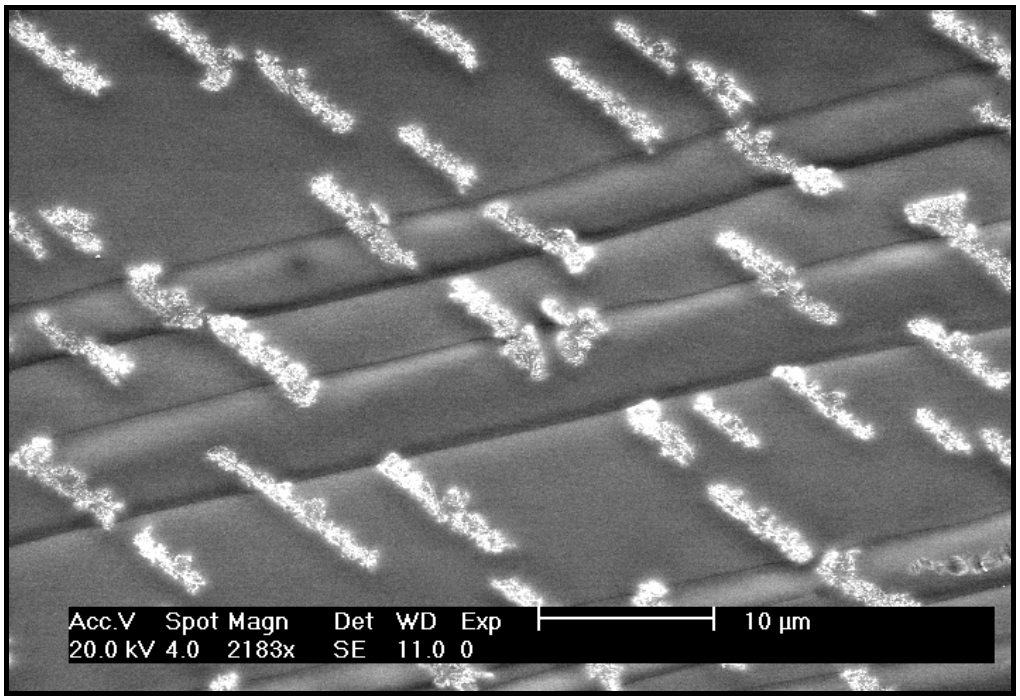
В роботах [284, 333] при нагріві зразків сталі 02Х22Н5АМ3 (які попередньо були нагріті до 1300°С з наступним гартуванням (~ 20°С/с) з утворенням повністю δ-феритної структури з величиною зерна ~ 1-2 мм) до температур 900 і 1000°С з ізотермічними витримками до 30 хвилин, спостерігали виділення з феритної матриці так званих аллотриоморфного і пластинчастого аустеніту (рис. 1.29*а* і *б*) зростання якого підпорядковувалося параболічному закону, що свідчить про дифузійний контроль цього процесу.

Швидкість зростання аустенітних пластин була значно вищою, ніж швидкість міграції границь аллотриоморфів. Границі утворюваної при δ→γ перетворенні γ-фази були подібні до СГ Σ3 (рис. 1.29).

Аналіз цих результатів показує, що при фазових перетвореннях в першу чергу утворюються низькоенергетичні границі зерен і, можливо, міжфазні границі з пониженою поверхневою енергією.




*а*




*б*

Рисунок 1.29 – РЕМ-зображення поверхні зразка сталі 02Х22Н5АМ3, обробленого (після гартування від 1300ºС) при 1050ºС, яке вказує на те, що аустеніт, який виділяється в феритній матриці, має різну морфологію:

*а* – аллориоморфні границі зерен γ-фази;

*б* – група паралельних пластин γ-фази [333]

Особливістю високолегованих феритно-аустенітних сталей являється виділення в них при нагріві в діапазоні температур 600…950 (1000)°С шкідливих інтерметалідних високохромистих фаз: σ (Fe-Cr-Mo), π або Chi (Fe7Mo13N4), а також карбідів $M_7C_3$ і $M_{23}C_6$ і нітридів $Cr_2N$ і CrN [1, 29, 30, 46, 264-273] (рис. 1.30-1.32).

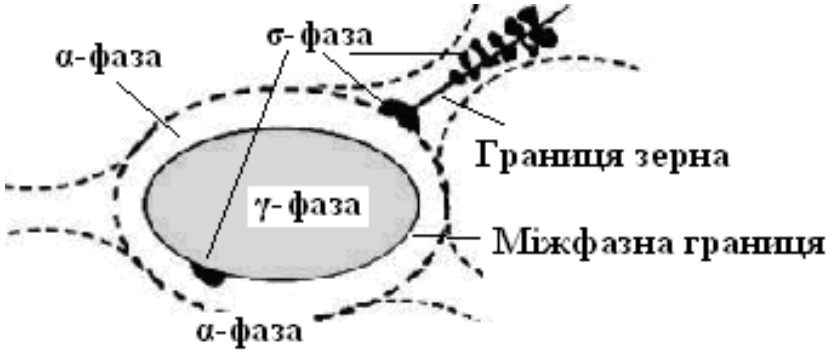



Рисунок 1.30. – Схематичне зображення виділення σ-фази на збагачених хромом і молібденом границях феритних зерен або на міжфазних границях ферит-аустеніт в структурі феритно-аустенітної сталі [269].

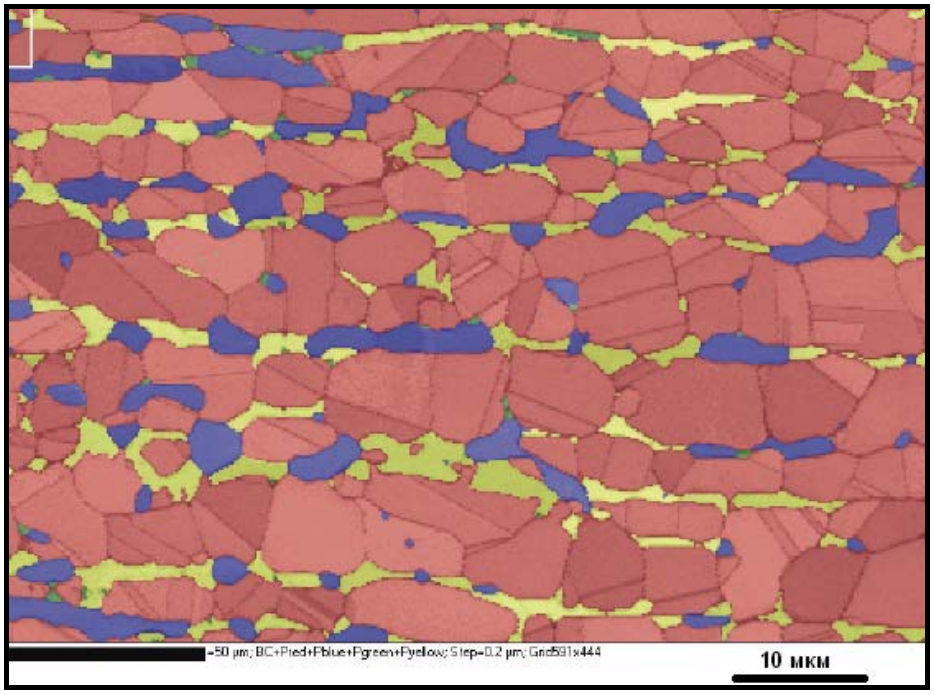



Рисунок 1.31 – σ-фаза (світлого кольору), утворена в феритній фазі дуплексної сталі

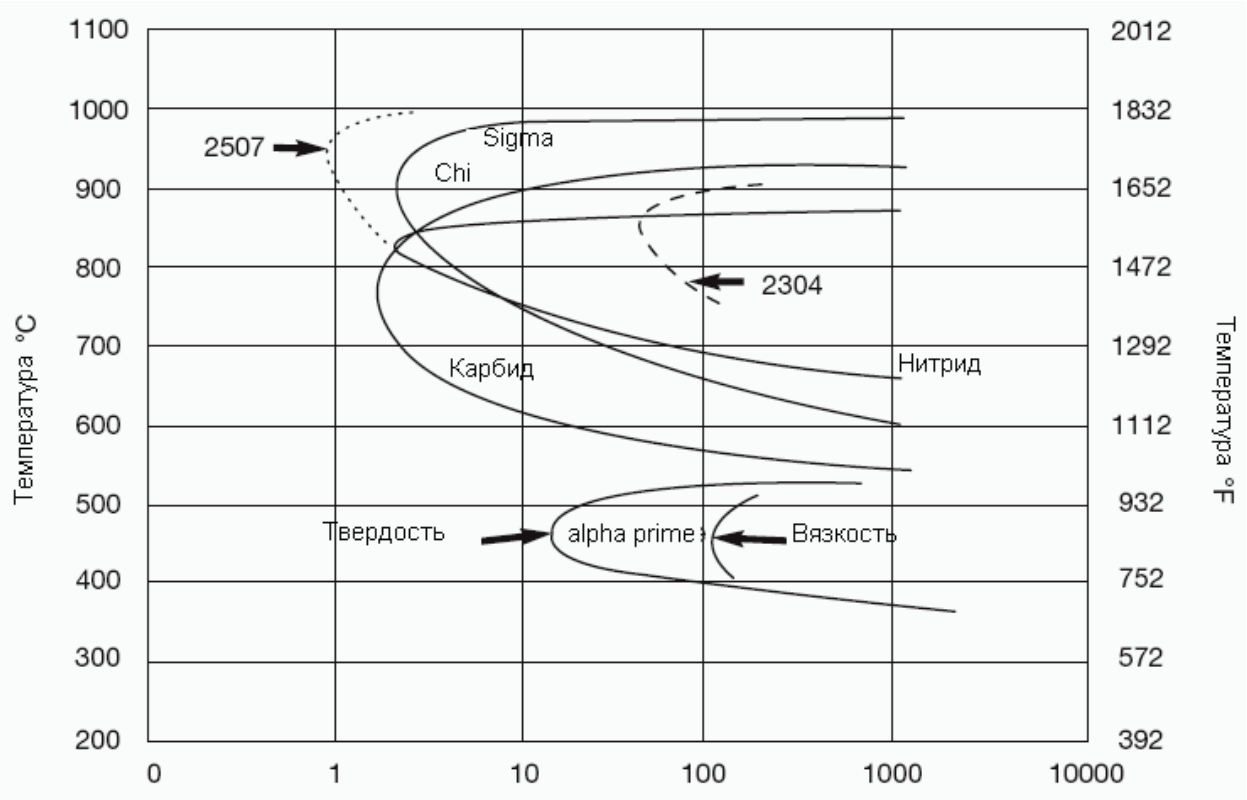



Рисунок 1.32 – Термокінетична діаграми виділення інтерметалідних фаз, карбідів і нітридів у феритно-аустенітних сталях [268]

До теперішнього часу накопичено багато даних про структуру і хімічний склад інтерметалідних фаз у високолегованих сталях різного хімічного складу з різними кристалічними структурами.

В роботі [269] узагальнено дані про хімічний склад σ- фази в низці аустенітних хромонікельмолібденових сталей. Їх аналіз показує, що в сталях з помірним вмістом нікелю (11-14%), σ-фаза характеризується майже в 2 рази вищим вмістом хрому і в 3,7...6 разів вищим вмістом молібдену, порівняно з їх вмістами в основному металі.

За даними [270] в сталях з ≈ 25% Cr і 12% Ni ймовірність виділення σ-фази підпорядковується співвідношенню: Ratio factor = (% Cr – 16 % C) / % Ni, тобто, знаходиться в пропорційній залежності від вмісту хрому і в зворотно пропорційній залежності від вмісту нікелю.

Отже, ймовірність утворення інтерметалідних фаз у феритно-

аустенітних хромонікельмолібденових сталях, які містять феритну складову, що характеризується підвищеним вмістом хрому, пониженим вмістом нікелю і прискореними дфузійними процесами, вища, ніж в аустенітних сталях.

В результаті виділення найбільш розповсюдженої Fe-Cr-Mo σ-фази приграничні зони збіднюються хромом і молібденом, що знижує опірність сталей, міжкристалітній корозії й корозійному розтріскуванню.

Крім інтерметалідних фаз, при нагріві феритно-аустенітних сталей в діапазоні температур 600...1000° С виділяються також інші надлишкові фази. Згідно з даними [271], при ізотермічній обробці менш легованої сталі LDS 2404 хімічного складу(%): 0,025C, 21,57Cr, 3,34Ni, 1,54 Mo, 0,25 N, переважним було виділення нітридів хрому $Cr_2N$, а у високолегованій супердуплексній сталі крім σ-фази, через 1…3 хвилини відпалу виділялися карбіди і нітриди (рис. 1.32).

Присутність σ-фази в різних класах корозійностійких сталей являється значною технологічною і науковою проблемою, отже, до цього часу в науковій літературі обговорюються питання, пов’язані з механізмом її утворення і можливістю запобігання [265-272].

Отримані останнім часом дані про підвищення корозійної стійкості аустенітних, а також феритно-аустенітних хромонікелевих і хромоникель-молібденових сталей при збільшенні в їх структурі вмісту СГ зерен типу $\Sigma 3^n$ при деформаційних і температурних обробках за принципом зернограничного конструювання [1], показують перспективність подальших досліджень в цьому напрямку. Оскільки при виготовленні труб основними технологічними операціями є температурно-деформаційні обробки, застосування принципу зернограничного конструювання в трубному виробництві є плідним і перспективним.

Незважаючи на стрімке зростання виробництва і споживання високолегованих феритно-аустенітних сталей нового покоління в різних галузях промисловості, їх зернограничная і міжфазна структура вивчена недостатньо.

Зокрема, до цього часу в літературі відсутні дані про наявність в феритній складовій цих сталей спеціальних низькоенергетичних границь зерен α-α, проїх поверхневу енергію і властивості, а також про енергетичний стан міжфазних границь α-γ, їх еволюцію і змінення поверхневої енергії при температурно-деформаційних обробках і фазових перетвореннях та вплив на короійні та механічні властивості дуплексних і супердуплексних сталей.

Одже, дослідження з цього напрямку з метою отримання інструменту зниження поверхневої енергії міжфазних границь α-γ для підвищення корозійних, механічних і експлуатаційних властивостей затребуваних на світовому ринку високолегованих феритно-аустенітних сталей, є актуальною задачею.

### 1.7. Висновки по розділу 1.

Аналітичний огляд літератури з розвитку науки і технологій в областях, які розглядаються в дисертаційній роботі, показав наступне:

1. Границі зерен і міжфазні границі в полікристалічних матеріалах, зокрема в сталях і сплавіх, мають значний вплив на механічні, корозійні і експлуатаційні властивості металопродукції.

2. У зернограничних ансамблях значна роль належить спеціальним границям зерен у теорії граток співпадаючих вузлів, отже, подальший розвиток цієї теорії є актуальним як з теоретичної, так і з практичної точок зору.

3. Збільшення публікацій про плідне застосування при температурно-деформаційних обробках полікристалічних матеріалів принципу зерно-граничного конструювання для підвищення їх властивостей, свідчить про перспективність цього напряму науки і технології і необхідність його подальшого розвитку для матеріалів з різними структурними станами.

4. Аналіз теорії корозійностійкого легування і фізико-хімічних властивостей агресивних нафтогазопромислових середовищ показв можливості й напрямок підвищення корозійної стійкості низьколегованих

сталей, застосовуваних у нафтогазовидобувній галузі.

5. Аналіз впливу температурно-деформайійних параметрів трубного виробництва на структуру низьколегованих сталей, а також сучасних технології виробництва труб нафтогазового сортаменту підвищеної корозійної стійкості, показав недоліки існуючих технологій і можливість отримання труб підвищеної корозійної стійкості за енергозберігаючою технологією.

6. Показано негативний вплив поверхнево активних елементів вуглецю, бору, азоту на зернограничну структуру і стійкість проти міжкристалітної корозії аустенітних високолегованих сталей та необхідність подальших досліджень з встановлення їх гранично допустимих вмістів у різних сталях при випробуванні і експлуатації в слабо окислювальних і сильно окислювальних середовищах.

7. Показано переваги і недоліки високолегованих особливо низьковуглецевих аустенітних і феритно-аустенітних сталей,

а ткож шляхи подальшого вдосконалення їх структури і властивостей.

8. Для підвищення якісних характеристик труб з низьколегованих і високолегованих сталей необхідний принципово новий науковий підхід і проведення поглиблених досліджень із застосуванням сучасних методів і методик, а також на основі створення методичної основи дослідження зернограничної струткри полікристалічних матеріалів з різними структурними станами.

9. Аналіз літератури дав змогу визначити мету і задачі дослідження і показав актуальність сформульованих у роботі наукових і практичних проблем та обраного напрямку досліджень, який відповідає пріоритетним напрямам розвитку світової науки, а також промисловості України.

### 1.8. Список використаних джерел у розділі 1.

Список використаних джерел у розділі 1 наведено в загальному списку використаних джерел [1-273, 283-285, 333, 334].

# РОЗДІЛ 2
# МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

## 2.1. Матеріали дослідження.

Основними матеріалами досліджень служили сталі: низьколеговані (06Х1-У і 30ХМА), високолеговані аустенітні 03Х18Н11 (304 L), 03Х17Н14М3 (316 L) і 03Х22Н25АМ2 (KES U2) та феритно-аустенітні нового покоління – дуплексна 02Х22Н5АМ3 (UNS S 31803) і супердуплексна 02Х25Н7АМ4 (S 32750), а також трубні заготовки і труби з них.

Хімічні склади досліджуваних сталей, трубних заготовок і труб представлено в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 – Хімічний склад досліджуваних сталей, трубних заготовок і труб з низьколегованих і високолегованих сталей

*а) низьколегованих*

| Марка сталі | Вміст хімічних елементів, % (мас.) | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | C | Cr | Cu | Mn | P | S | Si | Ni | Al | Nb | Mo |
| 06Х1-У | 0,05-0,07 | 1,03-1,13 | 0,19-0,21 | 0,42-0,62 | 0,004-0,024 | 0,004-0,022 | 0,24-0,26 | 0,11-0,12 | 0,02-0,022 | 0,005-0,025 | – |
| 30ХМА | 0,32 | 0,89 | 0,18 | 0,56 | 0,018 | 0,006 | 0,25 | 0,16 | – | – | 0,2 |

*б) високолегованих аустенітних*

| Марка сталі | C | Cr | Ni | Mo | Mn | P | S | Si | N | B |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 03Х18Н11 | 0,012-0,035 | 17,8-18,5 | 10,5-11,2 | 0,06-0,07 | 1,2-1,3 | 0,02-0,03 | 0,004-0,02 | 0,23-0,6 | 0,004-0,3 | 0-0,003 |
| 03Х17Н14М3 | 0,010-0,03 | 17,2-17,6 | 13,5-14,1 | 2,6-3,4 | 1,3-1,8 | 0,02-0,03 | 0,004-0,02 | 0,2-0,4 | 0,004-0,07 | 0-0,003 |
| 02Х25Н22АМ2 | 0,020-0,03 | 24,5-25,2 | 21,7-22,5 | 2,1-2,5 | 1,2-1,9 | 0,02-0,03 | 0,004-0,02 | 0,2-0,4 | 0,16-0,22 | 0-0,003 |

*в) високолегованих феритно-аустенітних (дуплексної і супердуплексної)*

| Марка сталі | C | Si | Mn | P | S | N | Cr | Mo | Ni | PREN |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 02Х22Н5АМ3 | 0,020 | 0,48 | 1,6 | 0,022 | 0,001 | 0,18 | 22,3 | 3,1 | 5,2 | 35,41 |
| 02Х25Н7АМ4 | 0,020 | 0,52 | 1,2 | 0,020 | 0,004 | 0,26 | 24,6 | 3,4 | 6,3 | 40,53 |

Зразки сталей і труб піддавали наступним обробкам:

- низьколегованих сталей 06Х1-У і 30ХМА – гартуванню у воду від температури 900°С, наступному відпуску при 700°С з витримкою 30 хвилин і подвійному відпуску 750 + 720°С з витримками 8…10 хвилин [20];

- холоднодеформовані труби з високолегованих аустенітних сталей 03Х18Н11, 03Х17Н14М3 і 02Х22Н25АМ2 – деформаціям зі ступенем $\varepsilon$ = 40…80 % і відпалам при температурах 1050…1200°С і 1150…1200 + 950…1200°С, залежно від хімічного складу за основними легуючими і домішковими елементами (витримка при відпалах становила 10 і 30 хвилин) з наступними гартуваннями у воду, а також відпускам у широкому температурно-часовому інтервалі – при температурах 500…750°С і витримках протягом 1…500 годин, – для побудови температурно-часових залежностей їх схильності до міжкристалітної корозії [21, 24, 34];

- холоднодеформовані труби з феритно-аустенітних дуплексної і супердуплексної сталей нового покоління 02Х22Н5АМ3 і 02Х25Н7АМ4 – деформаціям $\varepsilon$ = 40…75 % і відпалам при температурах 1050…1200°С і 1150…1200 + 1050…1100°С з наступними гартуваннями у воду.

Термічні обробки зразків у лабораторних умовах проводили в електричній камерній печі. Для вимірювання температур застосовували хромель-алюмелєві термопари, які при настроюванні термічного обладнання закарбовували в дослідні зразки.

Крім того, досліджували труби, піддані різним деформаційним і температурноим обробкам у промислових умовах на трубних заводах: труби з низьколегованих сталей 06Х1-У – на ЗАТ «Нікопольський завод сталевих

труб «ЮТіСТ», і ТОВ «Інтерпайп-Нижньодніпровський трубний завод» (м. Дніпро), а труби з високолегованих аустенітних і феритно-аустенітних сталей – на ПрАТ «СЕНТРАВІС ПРОДАКШН ЮКРЕЙН», м. Нікополь.

### 2.2. Методи і методики досліджень.

Для вирішення поставлених у роботі задач застосовано сучасні металографічні і електронномікроскопічні методи дослідження структури і тонкої структури; методи спектрального і хімічного аналізів; мікрорентгеноспектрального аналізу, метод γ-спектрометрії; а також методи комплексних досліджень корозійної стійкості та механічних властивостей труб з низьколегованих і високолегованих сталей.

#### 2.2.1. Методи дослідження структури сталей.

Дослідження структури сталей і труб здійснювали наступними методами.

1. Методом світлової мікроскопії з застосуванням металографічних мікроскопів відбитого світла «Neophot-21» і «Axeovert» фірми «Karl Zeiss», Німеччина. Металографічні шліфи для мікроструктурних досліджень труб готували переважно на поздовжніх перетинах відносно осі труби, оскільки вони більш наочно і достовірно в кількісному відношенні відображають ті зміни в структурі труб, які відбуваються при різних змінах технологічних параметрів їх виробництва.

Травлення шліфів від низьколегованих сталей здійснювали хімічними методами: для виявлення ферито-перлітних структур – у 10 %-ому розчині пікринової кислоти в етиловому спирті, а мартенситних, бейнітних і смішаних структур у вихідному і відпущеному станах – у 4 %-ому розчині азотної кислоти в етиловому спирті (4 % $HNO_3$) з додаванням детергенту («Ніанолу»); перед травленням шліфи піддавали електрополіруванню в хлорнооцтовому або хромооцтовому електролітах для видалення нагартованого поверхневого шару металу [147, 281, 286].

Травлення шліфів від високолегованих аустенітних і феритно-аустенітних сталей здійснювали електролітичними методами: у 10 %-ому водневому розчині щавлевої кислоти при щільності анодного струму 1 А/см$^2$ [21, 24, 34, 123, 295], а феритно-аустенітних сталей також у 40 %-вому водневому розчині луги (КОН або NaOH) при щільності струму 40 мА/см$^2$, який зафарбовує феритну фазу у темний колір, залишаючи аустенітну фазу білого кольору, та виявляє інтерметалідну σ-фазу, якщо вона присутня в сталі [1, 29, 30, 46, 267, 281, 291]. Кількісну оцінку вмісту, типу, морфології і дисперсності структурних складових проводили відповідно до вимог ГОСТ 5639 [286] методом порівняння з еталонними шкалами, а також методом січних ліній, а типу і вмісту неметалевих включень – за ГОСТ 1778 [287].

2. Методом растрової електронної мікроскопії – з застосуванням мікроскопу РЕМ 106 І фірми «СЕЛМІ», Україна, оснащеного пристроєм для рентгеноспектрального аналізу;

3. Методом просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ) тонких фольг і реплік – на просвічуючому електронному мікроскопі ЕМ-125К [287].

4. Методом дифракції зворотно розсіяних електронів (ДЗРЕ- або EBSD-аналіз) – на растровому електронному мікроскопі «Zeiss EVO 50» фірми «Karl Zeiss» з детектором дифракції відбитих електронів HKL Channel 5; метод EBSD – аналізу являється одним з найбільш сучасних методів дослідження структури і полягає в отриманні дифракційних картин відбитих електронів [281-285].

При здійсненні методу ДЗРЕ полірований зразок, нахилений на кут 70 градусів, поміщається в растровий електронний мікроскоп і досліджувана поверхня піддається автоматичному покроковому скануванню «від крапки до крапки». Дифраговані електрони, зворотно розсіяні від кожної крапки сканування, формують дифракційну Кікучі-картину на флуоресцентному екрані, встановленому всередині камери мікроскопу, з якого, в свою чергу, зображення передається на цифрову відеокамеру. Дифракційні картини усереднюються, оцифровуються. Автоматично індексуються,

розраховуються і вносяться в пам'ять комп'ютера наступні дані: три ейлерівських кута, які характеризують орієнтацію кристалу; координати, які визначають місцезнаходження крапки на поверхні зразка; коефіцієнти, які характеризують чіткість Кікучі-полос, і фазу матеріалу [281]. Таким чином відтворюється просторове розподілення орієнтировок кристалітів і структура досліджуваного матеріалу. Наступна кількісна обробка зображення дає змогу отримувати розподілення границь структурних елементів за розмірами і за величиною кута разорієнтировки.

При дослідженні зернограничної структури аустенітних і феритно-аустенітних сталей особливу увагу приділяли якісній та кількісній оцінці спеціальних границь зерен типу $\Sigma 3^n$ з різною питомою поверхневою енергією (від $\Sigma 3$ до $\Sigma 27$) в γ-фазі (з гранецентрованою кубічною граткою), яку здійснювали методами металографії і ДЗРЕ [19, 21, 24, 34, 284, 285].

Металографічно СГ $\Sigma 3^n$ в аустенітних сталях і в γ-фазі феритно-аустенітних сталей оцінювали за розробленими вдосконаленими методиками [1, 19, 147, 149], заснованими на застосуванні матричних рівнянь, які враховують, що якщо дві границі в потрійному стику мають відому матричну структуру, то третю можна визначити з рівняння:

$$1/\Sigma_{1\text{-}2}\cdot R_{1\text{-}2}\times 1/\Sigma_{2\text{-}3}\ R_{2\text{-}3}\times 1/\Sigma_{3\text{-}1}\cdot R_{3\text{-}1}= E, \text{ звідки } \quad \Sigma_{3\text{-}1} = \Sigma_{1\text{-}2}\times\Sigma_{2\text{-}3}.$$

Електролітичне полірування і електролітичне травлення металографічних шліфів для досліджень металографічним методом здійснювали в 10 %-ому водневому розчині хромового ангідриду $Cr_2O_3$ і 10 %-ому водневому розчині щавелевої кислоти, відповідно, при напруженні 20V [21, 24, 34, 123, 149, 281, 295].

На основі цих даних у дисертаційній роботі прийнято, що при взаємодії двох спеціальних границь $\Sigma 3$ у потрійному стику утворюється також спеціальна границя ($\Sigma 9$); при перетині границь $\Sigma 3$ і $\Sigma 9$ – утворюється СГ $\Sigma 27$, і т.д., що було підтверджено з застосуванням розробленої високоточної електроннодифракційної методики дослідження зернограничної структури полікристалічних матеріалів [19]. Чим вищий індекс $\Sigma$ (зворотна щільність

співпадаючих вузлів) спеціальної границі, тим більша її питома поверхнева енергія, і навпаки.

Спеціальні низькоенергетичні границі в фериті низьколегованих ферито-перлітних сталей визначали за їх характерними ознаками, згідно з розробленими і вдосконаленими методиками [19, 22, 143, 147, 149], а саме, наявністю: протилежних їм близьких до 180° кутів у потрійних стиках, двійників з характерними когерентними і некогерентними ділянками і груп паралельних зигзагоподібних фасеток, а також спеціальних множинних (четверних і п’ятерних) стиків.

Визначення інтерметалідних фаз, зокрема, σ-фази в високолегованих феритно-аустенітних сталях здійснювали магнітним методом за допомогою феритометру фірми Fisher, металографічним методом за ASTM A 923 [292], а також за розробленою методикою [1, 29, 30, 46].

*Хімічний аналіз* сталей здійснювали на високочутливому спектрометрі «SPECTROMAX» фірми «SPECTRO», Німеччина.

Хімічний аналіз розчинів на вміст іонів металів (хрому, молібдену, заліза, нікелю) після проведення випробувань зразків труб з хромонікелевих і хромонікельмолібденових сталей на стійкість проти МКК у слабо- і сильно окислювальних середовищах, – з метою виявлення характеру корозії по границях зерен, – здійснювали на високочутливому γ-спектрометрі фірми «ЛЕНА», а також фотоколориметричним і об’ємним методами.

### 2.2.2. Методи комплексних корозійних випробувань і досліджень.

Для корозійних досліджень застосовували крім стандартних методів [295-306], також розроблені вдосконалені методи випробувань на стійкість проти міжкристалітної, пітінгової корозії, корозійного розтріскування, електрохімічні [13, 18, 24, 25, 34, 43, 308-311], а також розроблений ДСТУ EN ISO 3651:2005 «Сталі та сплави корозійнотривкі. Визначення тривкості до міжкристалітної корозії» (частинна 1 і 2) [296, 297].

При розроленні методик корозійних випробувань і досліджень, а також

при викладенні матеріалів дисертації стосовно корозійних досліджень дотримувалися термінології згідно ДСТУ 3830-90 [293], а також вимог ГОСТ 9.908-85 [294].

Комплексні корозійні випробування і дослідження включали наступні методи і методики:

- випробування труб з низьколегованих і високолегованих сталей на стійкість проти сульфідного корозійного розтріскування під напруженням (СКРН) з застосуванням схеми, приведеної на рисунку 2.1, і проти водневого розтріскування (ВР) – у хлоридному сірководеньвмісному розчині: 5 % NaCl + 0,5 % $CH_3COOH$ + $H_2S$ (насичений), pH = 4,8, – за методом А, NACE TM 0177 і NACE TM 0284 – бази випробувань 720 і 96 годин, відповідно [304, 305]; критерієм стійкості проти СКРН було порогове напруження розтріскування, яке являє максимальне розтягуюче напруження (у відсотках від нормованої границі плинності сталі) за якого за базовий час випробувано 720 годин не відбувається розтріскування зразків [304];

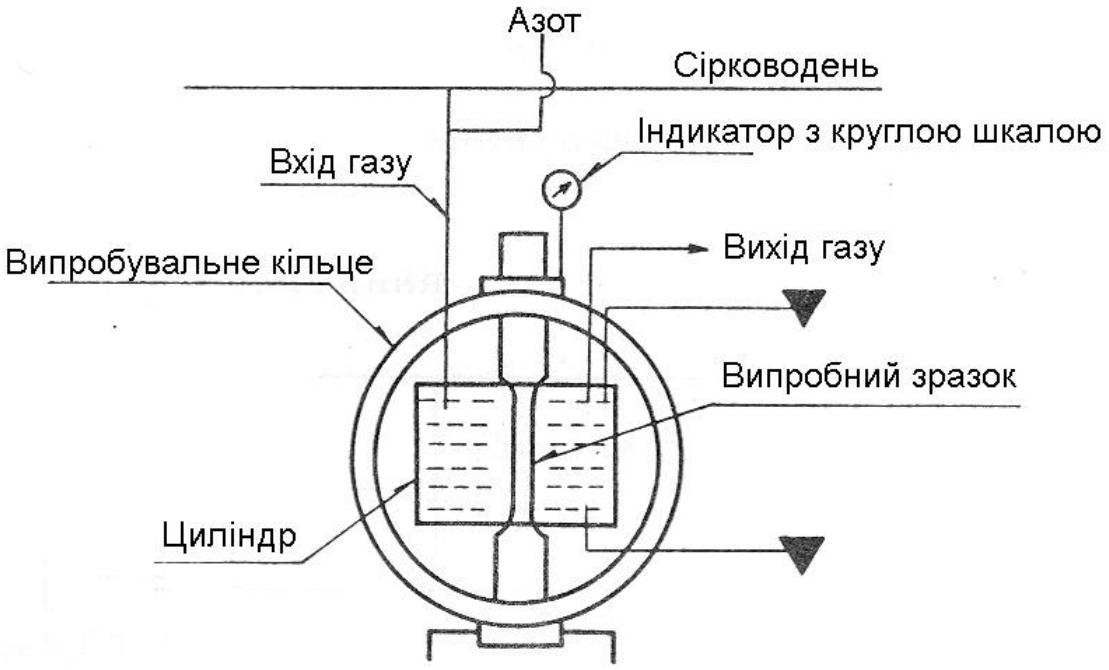



Рисунок 2.1 – Схема апаратури для випробування на на стійкість проти СКРН за методом А, NACE TM 0177

Критерієм стійкості проти ВР являється відсутність або обмежені розміри тріщин, що утворюються в сталі в процесі випробувань (рис. 2.2), які визначаються параметрами: довжина (CLR), ширина (CTR) тріщин і чутливістю до ВР (CSR), а також швидкість корозії у хлоридному сірководеньвмісному середовищі [305].

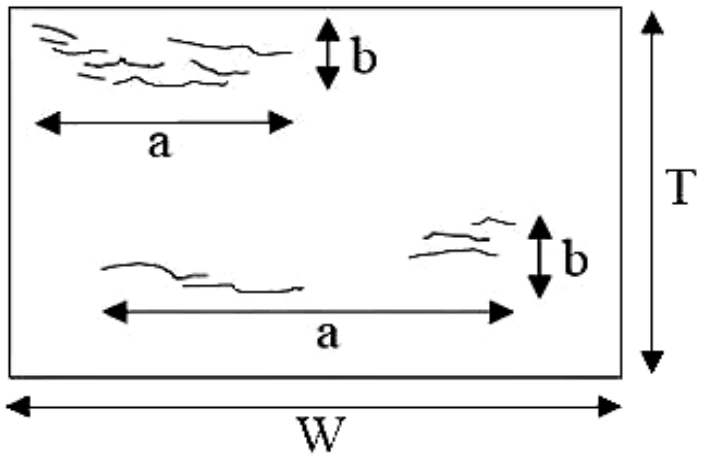



Рисунок 2.2 – Схематичне зображення поверхні перерізу зразка HIC, що оцінюється, і параметри тріщини для розрахунку показників CLR, CTR і CSR, де: W – ширина зразка; T – товщина зразка; **a** і **b** – довжина і товщина тріщини, відповідно

Випробування на тріщиностійкість труб з дуплексних сталей здійснювали згідно з вимогами ГОСТ 25.506-86 [1, 306], у розчині NACE TM 0177 на балкових призматичних зразках з надрізом і наведеною втомною тріщиною (рис. 2.3), час випробувань становив 1440 години.

Проведено порівняльні дослідження гравіметричним методом змінення в часі швидкості корозії нафтогазопровідних труб з низьколегованої сталі 06Х1-У і зі сталі 20 у хлоридно-оцтовому розчині складу: 5 % NaCl + 0,5 % $CH_3COOH$, який є основою при випробуванні на стійкість проти СКРН і ВР за NACE TM 0177 і NACE TM 0284, при температурі 20°С, протягом 1500 годин.

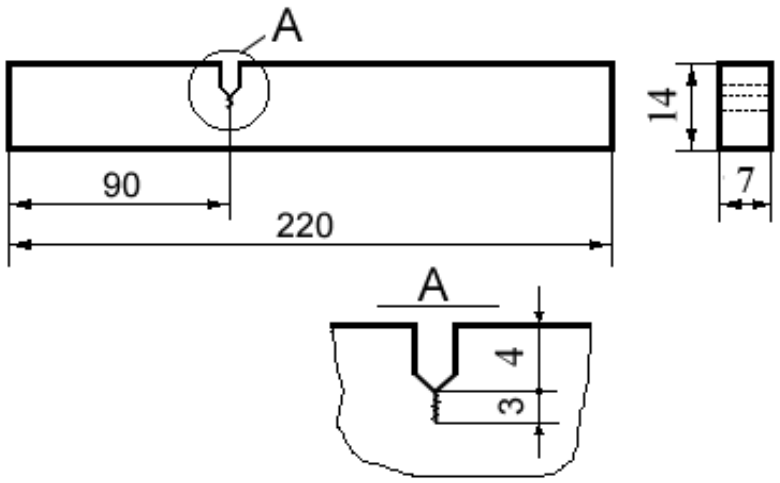



Рисунок 2.3 – Призматичний зразок з надрізом і бічною тріщиною для випробувань на тіщиностійкість

***Випробування труб з високолегованих аустенітних і феритно-аустенітних сталей на стійкість проти міжкристалітної корозії (МКК)*** здійснювали згідно з ГОСТ 6032-89 [295] в киплячих розчинах: 35 %-ої сірчаної кислоти з додаванням мідного купоросу і мідної стружки, протягом 8 годин, за методами АМУ (метод візуальної оцінки, який полягає у спостереженні після випробувань при збільшенні 8-12$^{\times}$ поверхонь Z-подібного вигину зразків на наявність міжкристалітних тріщин) і 65 %-вої азотної кислоти – протягом 5 циклів по 48 годин кожний, за методом ДУ (гравіметричний метод, у якому критерієм задовільної стійкості проти МКК є швидкість корозії зразків у кожному циклі випробувань не більше 0,5 мм/рік) [295], а також згідно з розробленими на його основі і гармонізованими з зарубіжними стандартами ДСТУ EN ISO 3651-1:2005 і ДСТУ EN ISO 3651-2:2005 [296, 297].

На основі досліджень стійкості проти МКК зразків труб з аустенітних сталей 03Х18Н11 і 03Х17Н14М3 з різним вмістом вуглецю і азоту після різних температурно-часових обробок (550…750°С, 1…500 годин), будували температурно-часові залежності їх схильності до МКК [34, 232].

Дослідження характеру міжкристалітної корозії на границях зерен аустенітних сталей залежно від методу їх випробування (у слабо окислювальному або в сильноокислювальному середовищі) здійснювали з застосуванням методів:

- електрохімічного – шляхом побудови анодних потенціодинамічних кривих (АПК) у розчині 1н $HClO_4$ + 0,25 Н NaCl [34, 307-311], який характеризується вибірковою дією на збіднені хромом і молібденом границі зерен (перший з компонентів розчину чинить пасивуючий вплив на тіло зерна, а другий – активуючий вплив на збіднені хромом і молібденом приграничні ділянки твердого розчину);

- електронномікроскопічного – екстракційних реплік з відтіненням і вилученням карбідів [123, 308-311];

- методу хімічного (колориметричного) аналізу розчинів на вміст основних легуючих елементів сталі – хрому, молібдену, нікелю, заліза (як основи сталі) після випробувань на стійкість проти МКК, який порівнювали з вмістом зазначених елементів у сталі;

- високочутливого γ- спектрометричного методу аналізу розчинів після випробувань [307, 308].

Метод γ-спектрометрії засновано на опромінюванні досліджуваних зразків сталі у вигляді тонких фольг діаметром 20 мм в ядерному реакторі потоком теплових нейтронів $1{,}2 \cdot 10^{13}$ н/см$^2$·сек. і наступній витримці протягом 4 годин у розчинах: слабоокислювальному (35 %-ій сірчаній кислоті) і сильноокислювальному (65 %-вій азотній кислоті) при потенціалах +0,35 і +1,2 В, відповідно, які відповідають потенціалам, які встановлюються на аустенітних корозійностійких сталях при випробуванні їх стандартними методами згідно ГОСТ 6032 [295].

Дослідження характеру корозії на границях зерен з застосуванням методу γ-спектрометрії проводили в спеціальній електрохімічній комірці, конструкція якої дозволяє в процесі випробувань відбирати проби розчину і проводити наступний їх радіоізотопний аналіз на вміст (концентрацію) іонів

основних компонентів сталі у вигляді радіоізотопів $^{59}Fe$, $^{51}Cr$ і $^{99}Mo$ на високочутливому γ-спектрометрі «ЛЄНА» [307]. У якості критерію ступеню вибірковості переходу в розчин компонентів сталі прийняті величини $Z_{Cr}$ і $Z_{Mo}$, які показують, у скільки разів відношення концентрації хрому до концентрації заліза (як основи сталі) в розчині більше або менше відношення їх концентрацій в сталі, а саме:

$$Z_{Cr} = \{[Cr]/[Fe]\}_{розчин} : \{[Cr]/[Fe]\}_{сталь};$$

$$Z_{Mo} = \{[Mo]/[Fe]\}_{розчин} : \{[Mo]/[Fe]\}_{сталь}.$$

***Випробування на стійкість проти пітінгової корозії (ПК)*** проводили в 6 %-ому розчині $FeCl_3$ при температурах 20…70°С – за ГОСТ 9.912 [297], стандартом ASTM G-48 [299] і розробленою і впровадженою на трубному підприємстві з виробництва труб з високолегованих сталей ПрАТ «СЕНТРАВІС ПРОДАКШН ЮКРЕЙН» методикою [18].

Остання передбачає уточнення вимог до готування поверхні зразків перед проведенням випробувань, сформульованих на основі результатів масових порівняльних досліджень. Зокрема, було встановлено, що механічна шліфовка поверхні зразків значно погіршує одержувані результати порівняно з хімічним травленням у спеціально підібраному розчині азотної кислоти і фториду амонію складу: 620 $см^3$ $HNO_3$ ($\rho_{20}$ = 1,35 $г/см^3$), 76 г $NH_4F$ і 300 $см^3$ дистильованої води, який видаляє поверхневий нагартований шар і забезпечує рівномірний з′йом металу, без розтравлювання поверхні зразка (табл. 2.2). З таблиці 2.2 видно, що швидкість ПК механічно оброблених зразків у 1,25…2,0 рази вище, ніж зразків, підданих хімічному травленню за запропонованим режимом.

Отже, у розробленій методиці передбачено травлення зразків перед випробуваннями у розчині азотної кислоти і фториду амонію (зокрема, за необхідності видалення з поверхонь оксидної плівки) та у якості критерію стійкості проти ПК прийнято температурну границю пітінгостійкості –

температуру, за якої умовна швидкість пітінгової корозії, ($V_{п.к.}$), розрахована за формулою 2.2, не перевищує 0,0001 г/см$^2$ [18, 298]:

$$V_{п.к.} = \frac{\Delta m}{S \cdot \tau}, \text{ г/см}^2, \qquad (2.2)$$

де $\Delta m$ – втрата маси зразка за час випробовувань, г; S – сумарна площа поверхні зразка, см$^2$; τ – час випробувань, години.

Таблиця 2.2 – Порівняльні випробування на стійкість проти ПК (при 40°С, 72 год.) зразків холоднокатаних труб ∅18×1,5 мм зі сталі 02Х22Н5АМ3

| Температура гартування, °С | Кількість зразків | Питома втрата маси зразка (г/см$^2$) | | Примітка |
|---|---|---|---|---|
| 1050 | *15* | *0,0019* | *травлення* | пітінги на торцях зразків |
| | 15 | 0,0047 | шліфовка | |
| 1150 | *12* | *0,0035* | *травлення* | пітінги на поверхнях |
| | 12 | 0,0065 | шліфовка | |
| 1200 | *12* | *0,0025* | *травлення* | пітінги на поверхнях |
| | 12 | 0,0044 | шліфовка | |
| 1150+1050 | *11* | *0,00008* | *травлення* | Пітінги відсутні |
| | 11 | 0,00015 | шліфовка | |
| 1200+1050 | *16* | *0,00006* | *травлення* | Пітінги відсутні |
| | 16 | 0,00011 | шліфовка | |

***Випробування на стійкість проти корозійного розтріскування (КР)*** проводили в киплячому при температурі 155 °С 44 %-ому розчині $MgCl_2$ – згідно з ГОСТ 9.901.1 і 9.901.2 [300, 301], зарубіжним (ASTM G-36) [302] і міжнародним (ISO 7539-3) [303] стандартами, а також згідно з розробленою і впровадженою на ПрАТ «СПЮ» методикою [13, 25], в якій для проведення випробувань на стійкість проти КР холоднокатаних труб діаметром менше

38 мм запропоновано застосування С-подібних кільцевих пружинних зразків-патрубків довжиною 25 мм з вирізаною по колу частиною (рис. 2.4).

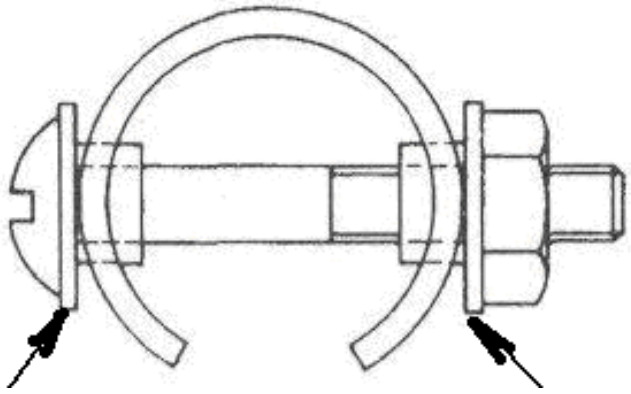


Рисунок 2.4 – С-подібний зразок від тонкостінної труби для проведення випробувань на стійкість проти КР

Розтягуючі напруження заданої величини створюються шляхом стискування зразків по діаметру на певну розрахункову величину за допомогою спеціального болта, що знаходиться в середині діаметру кільця, і гайки (рис. 2.4).

Необхідне (задане) напруження розраховується з рівнянь 2.3 і 2.4:

$$OD = OD_f - \Delta \quad (2.3) \text{ і } \quad \Delta = f \pi D^2 / 4 E t Z \quad (2.4),$$

де: OD – зовнішній діаметр С-подібного зразка до навантаження, мм;

$OD_f$ – зовнішній діаметр напруженого зразка, мм;

f – напруження, що задається, МПа;

Δ – змінення зовнішнього діаметру (OD) для необхідного напруження, мм;

D і t – середній діаметр і товщина стінки кільцевого зразка, мм;

E – модуль пружності (Юнга), МПа;

Z – поправочний коефіцієнт, залежний від співвідношення D/t (рис. 2.5).

У таблиці 2.3 у якості прикладу наведено результати вимірювання величини Δ для С-подібних зразків холоднокатаних труб розміром ∅ 18 × 2,8 мм з феритно-аустенітної сталі 02Х22Н5АМ3.

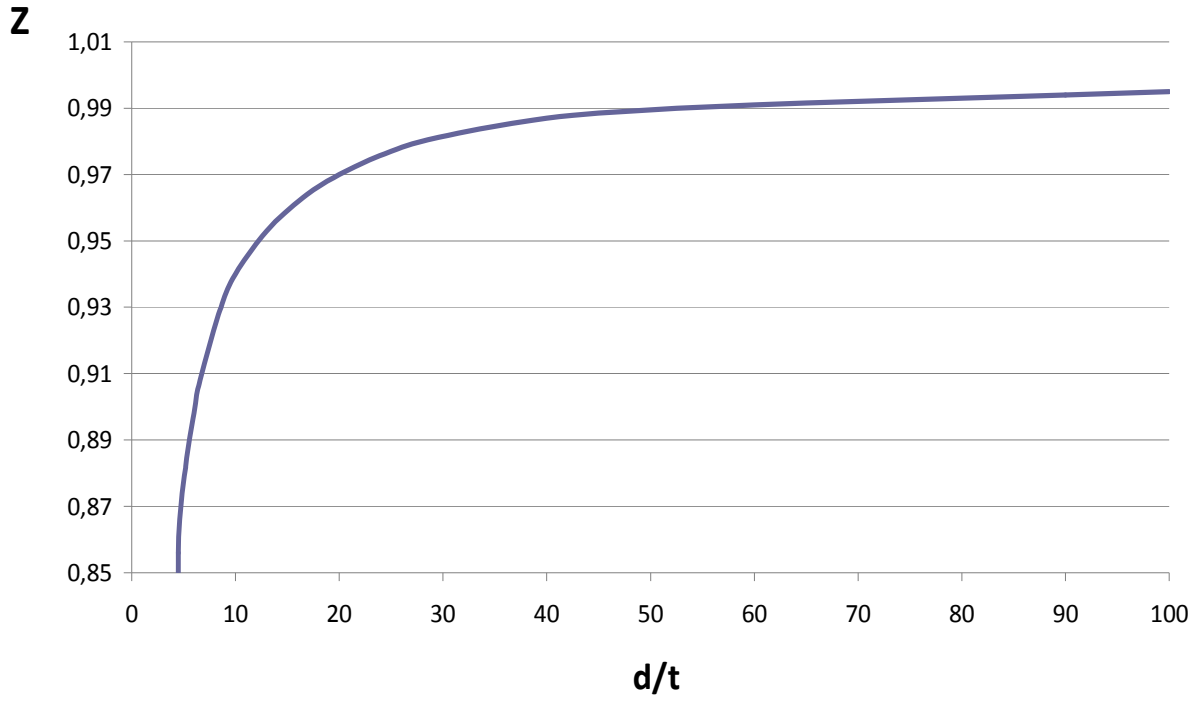



Рисунок 2.5 – Значення коефіцієнту **Z** залежно від відношення **d : t**

Таблиця 2.3 – Результати вимірювань величини Δ для С-подібних зразків

| № зразка | f | $D_o$ | $D_{o\ сер}$ | $t_o$ | $t_{o\ сер}$ | $Z= D_{o\ сер}/t_{o\ сер}$ | Δ | $D_{o\ сер}$-Δ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | МПа | мм | | | | - | мм | |
| 4.3 | 360 | 17,987 | 17,990 | 2,845 | 2,838 | 0,90 | 0,127 | 17,863 |
| | | 17,986 | | 2,858 | | | | |
| | | 17,998 | | 2,811 | | | | |
| 4.4 | 270 | 17,947 | 17,964 | 2,868 | 2,865 | 0,89 | 0,095 | 17,869 |
| | | 17,958 | | 2,869 | | | | |
| | | 17,987 | | 2,859 | | | | |

### 2.2.3. Методи корозійно-електрохімічних досліджень.

Корозійно-електрохімічні дослідження включали побудову анодних і катодних поляризаційних кривих (АПК і КПК) у різних розчинах, потенціостатичне травлення (ПТ) при обраних потенціалах, а також дослідження змінення в часі потенціалу корозії зразків, відібраних від труб з

різних сталей після різних температурних обробок [24, 34, 306-310].

Для пришвидшеної кількісної оцінки стійкості аустенітних хромонікелевих і хромонікельмолібденових сталей проти міжкристалітної корозії у слабоокислювальних середовищах, розроблено електрохімічну методику, засновану на побудові на зразках, підданих відпуску, – анодних потенціодинамічних кривих у розчині 1 н $HClO_4$ +0,25 н NaCl і наступній їх витримці протягом 30 хвилин у перехідній області потенціалів ( + 0,35 В відносно хлорсрібляного електроду (х.с.е) порівняння).

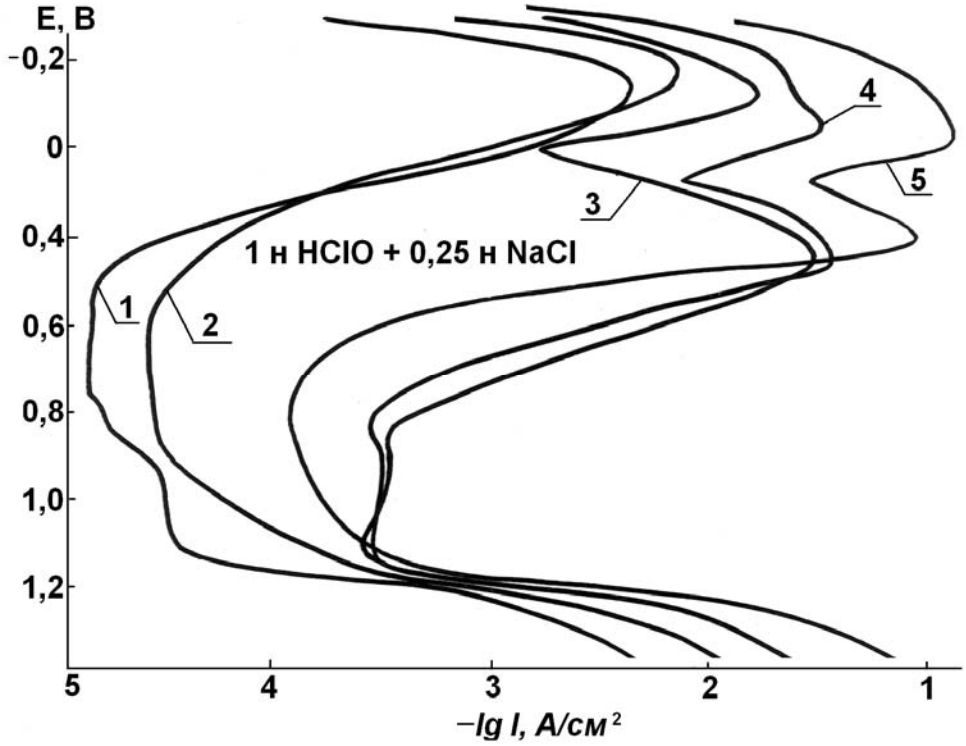
Здійснення розробленого електрохімічного методу ілюструють рисунки 2.6 і 2.7.

На основі масових порівняльних випробувань зразків на стійкість проти МКК у слабоокислювальних середовищах стандартним методом за ГОСТ 6032 і розробленим електрохімічним методом, в якості критерію задовільної стійкості проти МКК в останньому прийнято відсутність активаційної ділянки на АПК (криві 1 і 2 на рис. 2.6*а*) і обмеження величини щільності анодного струму розчинення сталі ($I_a$), при потенціостатичному травленні (ПТ) до $lg\ I_a \leq 1 \cdot 10^{-4}$ А/см$^2$ (криві 1 і 2 на рисунку 2.6*б*).

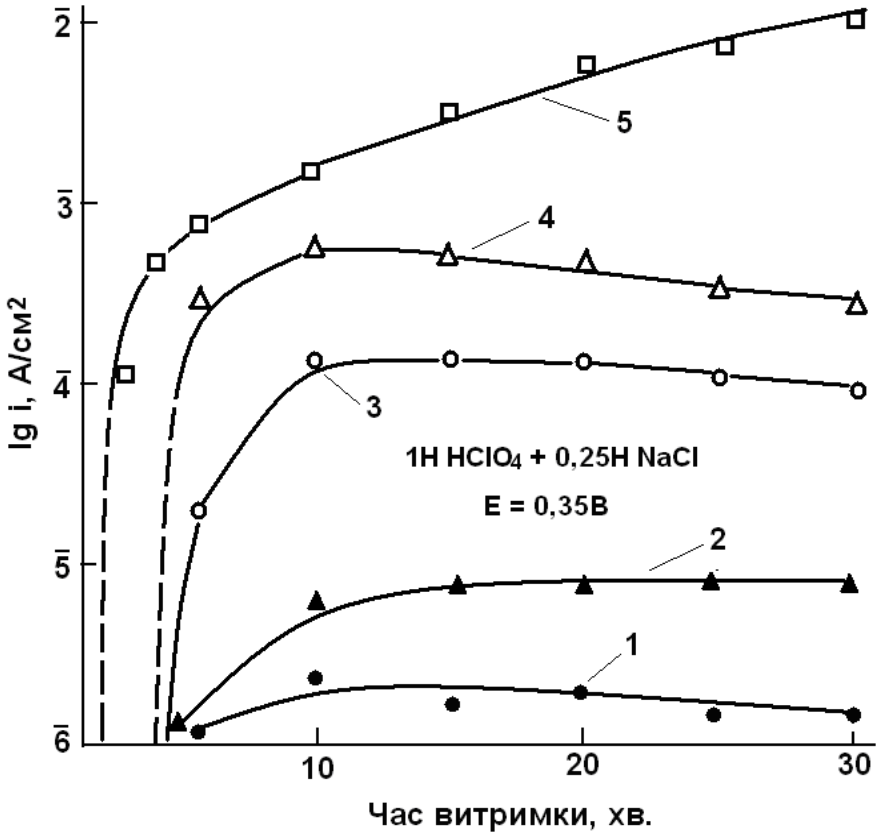
При цьому на поверхнях Z-подібного вигину схильних до МКК зразків після потенціостатичного травлення спостерігаються характерні міжкристалітні тріщини, видимі при збільшенні 10-12$^{\times}$ і меншому, а також неозброєним оком, останнє – у разі високого ступеню схильності сталі до МКК (рис. 2.7*а*), а на стійких проти МКК зразках міжкристалітні тріщини, видимі при збільшенні 10-12$^{\times}$, відсутні (рис. 2.7*б*).

При дослідженні металографічних шліфів зразків після випробувань за розробленою методикою, на схильних до МКК зразках спостерігається розтравлювання сталі по границях зерен (рис. 2.7*в*), аналогічне тому, яке має місце при металографічній оцінці схильності до МКК за ГОСТ 6032.

Масові порівняльні випробування зразків сталей 03Х18Н11 і 03Х17Н14М3 з різною схильністю до МКК за розробленою методикою і за методом АМУ, ГОСТ 6032, показали тотожність отримуваних результатів.

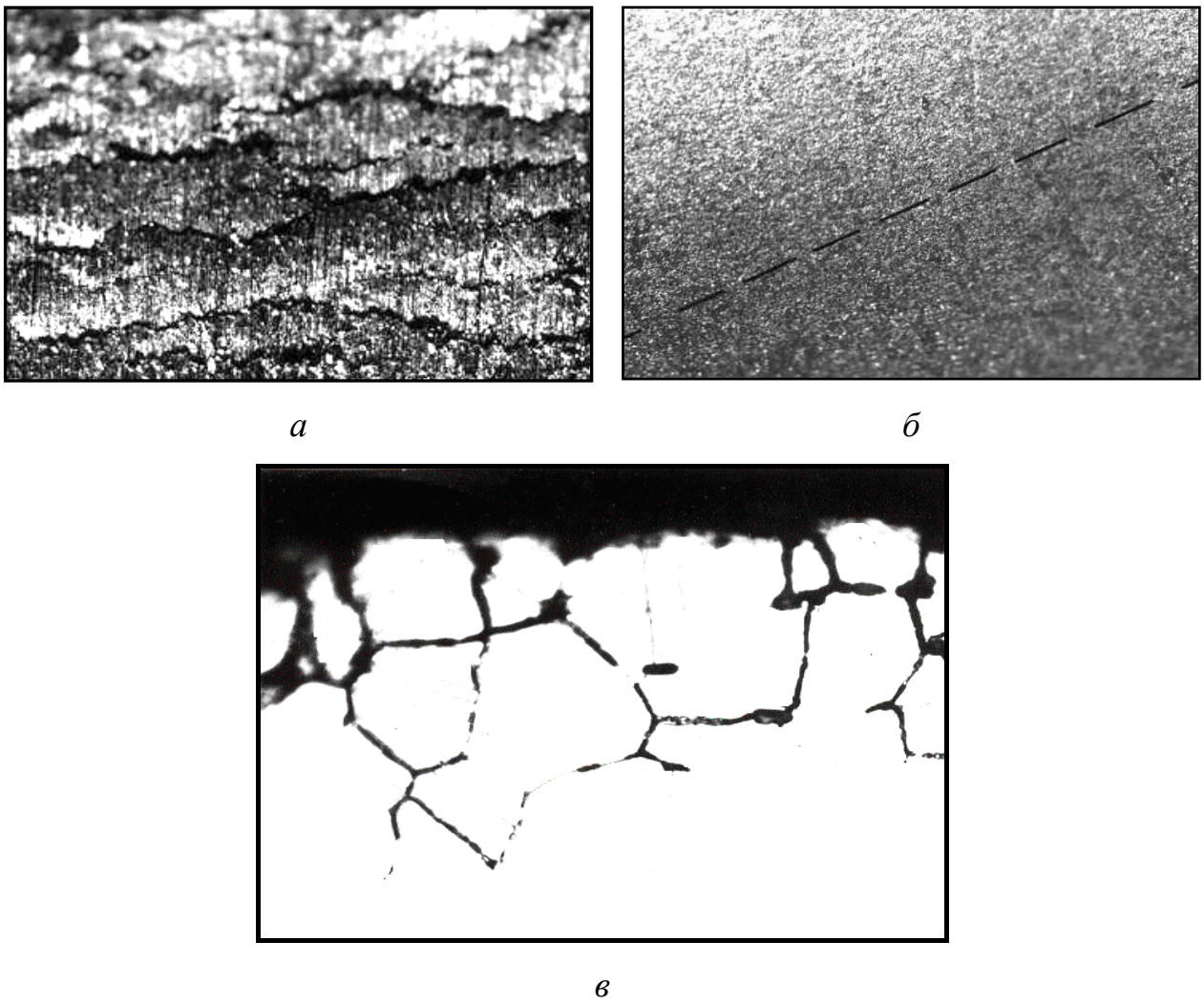



*а*




*б*

Рисунок 2.6 – Ілюстрація здійснення методу корозійно-електрохімічного дослідження: *а* – АПК, побудовані в розчині 1н $HClO_4$ + 0,25 н NaCl на зразках сталі 03Х17Н14М3 з різним ступенем схильності до МКК; *б* – щільності анодних струмів розчинення цих зразків при ПТ (Е = +0,35 В)



*а* *б*

*в*

Рисунок 2.7 – Вид поверхні Z-подібного вигину (*а, б*, × 20) і мікроструктура (*в,* × 500) зразків після потенціостатичного травлення за розробленою методикою: *а, в* – схильного до МКК; *б* – не схильного до МКК

***Експлуатаційні випробування труб***.

Експлуатаційні випробування нафтогазопровідних труб зі сталі 06Х1-У проводили в агресивних нафтогазопромислових середовищах на Анастасівському родовищі нафтогазовидобувного управління (НГВУ) «Охтрканафтогаз», Сумської області, Україна, а також на нафтовому родовищі Північного Уралу на ТОВ «ПермНДІПІнафта», Росія [2, 3, 8, 12, 26].

Експлуатаційні випробування труб з високолегованих аустенітних і феритно-аустенітних сталей здійснювали на підприємствах хімічної

промисловості України і Росії в апаратах з виробництва каустичної соди і карбаміду [40].

### 2.3. Методи випробувань механічних властивостей.

Механічні властивості сталей і труб оцінювали випробуваннями на ротягування, на ударну в'язкість, на твердість і мікротвердість.

Випробування на одновісне розтягування проводили при кімнатній температурі відповідно до рекомендацій ГОСТ 10006-81 і ГОСТ ГОСТ 1497 [312, 313] на зразках-сегментах шириною 10 і довжиною 200 мм і на виточених циліндричних зразках круглого перетину ∅ 6 мм з довжиною робочої частини 50 мм, – на універсальній випробувальній машині FP-100/1, з визначенням характеристик: границі міцності ($\sigma_в$,), границі плинності ($\sigma_{02}$, МПа), відносного видовження ($\delta_5$, %), відносного звуження ($\psi$, %);

Випробування на ударну в'язкість проводили на зразках з гострим V-подібним надрізом (за Шарпі) за ГОСТ (ДСТУ) 9454-78 [314], на маятниковому копрі 2130 КМ-03, при температурах + 20ºС, –20ºС, –40ºС і – 60ºС;

Визначення твердості сталей здійснювали по Бринеллю за ГОСТ 9012 [315] і по Віккерсу за ГОСТ 2999 [316], а визначення мікротвердості – за ГОСТ 9450-76 [317].

Для визначення технологічної пластичності трубних заготовок з низьколегованої сталі 06Х1-У застосовували випробування їх зразків на прошиваємість і на гаряче скручування при температурах 1150….1250°С.

Для випробувань застосовано атестоване обладнання.

### 2.4. Список використаних джерел у розділі 2.

Список використаних джерел у розділі 1 наведено в загальному списку використаних джерел [1-3, 8, 12, 13, 16, 18, 19, 24-26, 29, 30, 34, 40, 46, 123, 149, 232, 267, 281-287, 291, 293-298, 300-317].

# РОЗДІЛ 3
# РОЗРОБКА МЕТОДИК ВИЗНАЧЕННЯ ХАРАКТЕРИСТИК ЗЕРНОГРАНИЧНОЇ СТРУКТУРИ ПОЛІКРИСТАЛІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ

Аналіз розвитку науки, промисловості й економіки України показує необхідність застосування фундаментальних наукових досліджень для поліпшення якісних характеристик, конкурентоспроможності та розширення областей застосування на внутрішньому і зарубіжних ринках продукції вітчизняного виробництва. Як вже відзначалося, перспективним з огляду на це є прогресивний метод підвищення комплексу властивостей металопродукції з полікристалічних матеріалів, заснований на принципі зернограничного конструювання (grain boundary engineering) [1, 9, 17, 19, 20, 23, 27, 32, 36, 38, 39, 42, 98, 100, 106-118, 125, 151, 156], який, в свою чергу, базується на теорії ґраток співпадаючих вузлів [76-95].

Проведення подальших досліджень в цьому напрямку стримується відсутністю наукової методології й надійних методик ідентифікації, кількісної оцінки та визначення енергетичного рівня спеціальних границь у полікристалічних матеріалах з різними типами структур, зокрема, з $\gamma$, $\alpha$ і $\gamma+\alpha$ структурними станаами. Отже актуальною задачею являється розробка і модернізація методів дослідження зернограничної структури полікристалічних матеріалів, – для застосування при фундаментальних дослідженнях і при розробленні інноваційних технологій виробництва прокату з високим комплексом корозійних, механічних і експлуатаційних властивостей.

Матеріалами дослідження для розробки зазначених методик служили:

- гарячекатані труби і прокат з низьколегованих ферито-перлітних сталей 06Х1-У і 10Г2ФБ;

- гаряче- і холоднодеформовані труби з аустенітних хромонікелевої (03Х18Н11) і хромонікельмолібденової (03Х17Н14М3) сталей після відпалів

при температурах 1050…1200°С з гартуванями;

- гарячепресовані й холоднокатані труби з феритно-аустенітної (дуплексної) сталі нового покоління 02Х22Н5АМ3 (UNS 31803), виготовлені з застосування принципу зернограничного конструювання.

Дослідження структури сталей здійснювали металографічним, електроннодифракційним методами, а також за новітньою методикою растрової електронної мікроскопії, – дифракції зворотно розсіяних електронів (ДЗРЕ) [281-284, 287-290].

Для якісної й кількісної оцінки, а також ідентифікації та визначення питомої поверхневої енергії *спеціальних міжзеренних* границь, застосовано методи: матричних рівнянь, ідентифікації мікродифракційних картин двох сполучених кристалів, подвійних гномостереографічних проекцій.

Для ідентифікації умовних *міжфазних* (α-γ) границь та визначення їх питомої поверхневої енергії ($\gamma_i$) – застосовано визначене Херрінгом положеня про квазістабільність потрійних стиків [317], яке також описується співвідношенням Юнга (Янга) між $\gamma_i$ границь і величинами протилежних їм кутів $\alpha_i$: $\boldsymbol{\gamma_1/\sin\alpha_1 = \gamma_2/\sin\alpha_2 = \gamma_3/\sin\alpha_3}$**.**

## 3.1. Розробка електроннодифракційної методики визначення характеристик СГ зерен, заснованої на застосуванні подвійних гномостереографічних проекцій.

Методика розроблена на основі аналізу результатів численних електроннодифракційних досліджень полікристалічних матеріалів з кубічною кристалічною ґраткою.

Виходили з того, що найбільш ефективно зв'язок між двома кристалами можна проаналізувати, відобразити, або продемонструвати подвійними стереографічними (гномостереографічними) проекціями [289]. Проте, для аналізу спеціальних границь такі подвійні стереопроекції не існують. Тому для кристалографічного аналізу СГ методику було удосконалено шляхом побудови подвійних стереографічних (гномостереографічних) проекцій для

низки значень Σ.

Для знаходження типу кристалографічного зв'язку між окремими зернами однієї фази виконували низку операцій, викладених у [287 і 288].

1) На обраній ділянці електронномікроскопічного зображення з однією або декількома границями (ансамблем зерен) фіксували мікродифракційні картини (МДК) для кожної пари кристалітів, наприклад, А і Б, які розділяє конкретна границя. Зазвичай це три МДК: дві – від кристалів А і Б та сумісна (подвійна МДК) – з приграничних околиць обох кристалів.

2) Перед фіксацією (фотографуванням) відбирали переважно такі сюжети, де на електронограмах був присутній хоча б один напрямок з підвищеною щільністю рефлексів, який би виконував функцію внутрішнього еталону λL та значно прискорював ідентифікацію міжплощинних відстаней.

3) Далі здійснювали індексацію трьох вищевказаних МДК загальноприйнятиним методом [149] і знаходили, в першу чергу, вісі зон двох кристалів, тобто електронограм, підданих індексуванню. Потім знаходили ці дві вісі на подвійній стереографічній (гномостереографічній) проекції (СП), побудованій для конкретного теоретично очікуваного в даному дослідженні значення (номіналу) сигми (Σ). При цьому враховували, що на стереопроекції вісі зон ***не обов'язково*** повинні ***абсолютно*** співпадати, оскільки в реальних структурах це буває рідко, бо вони можуть бути дещо розділеними невеликим кутом (не більше 6°) [149].

4) Якщо вісі зон двох кристалів співпадали (або майже співпадали), наносили полюси площин на велике коло (або на два, майже співпадаючі кола), на яких розташовані полюси площин з такими індексами, як на МДК; міряли азимутальні кути між рефлексами обох зон та зіставляли їх з тими кутами, які можна знайти і виміряти між відповідними полюсами на подвійній стереопроекції.

5) Якщо така відповідність між МДК і стереопроекцією існує, то це свідчить, що границя має параметри, відповідні тим, за якими побудована подвійна стереопроекція.

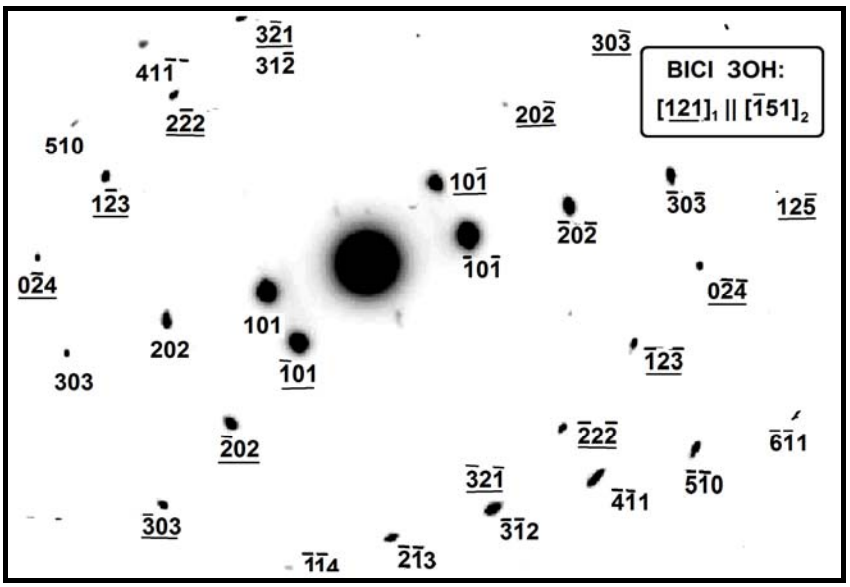
6) Шляхом сумісного аналізу зображення границі та відповідних МДК знаходили напрямок, перпендикулярний габітусній площині границі, керуючись прийомами аналізу слідів [19, 149, 288, 289].

7) Якщо відповідність між електронографічним матеріалом і подвійною стереопроекцією відсутня, слід розглядали таку можливість для інших варіантів подвійних СП. Як правило, їх кількість невелика; наприклад, в мартенситних і бейнітних структурах це Σ3, Σ9, Σ11, Σ33, а в ферито-перлітних структурах до них слід додати Σ81 і Σ 243.

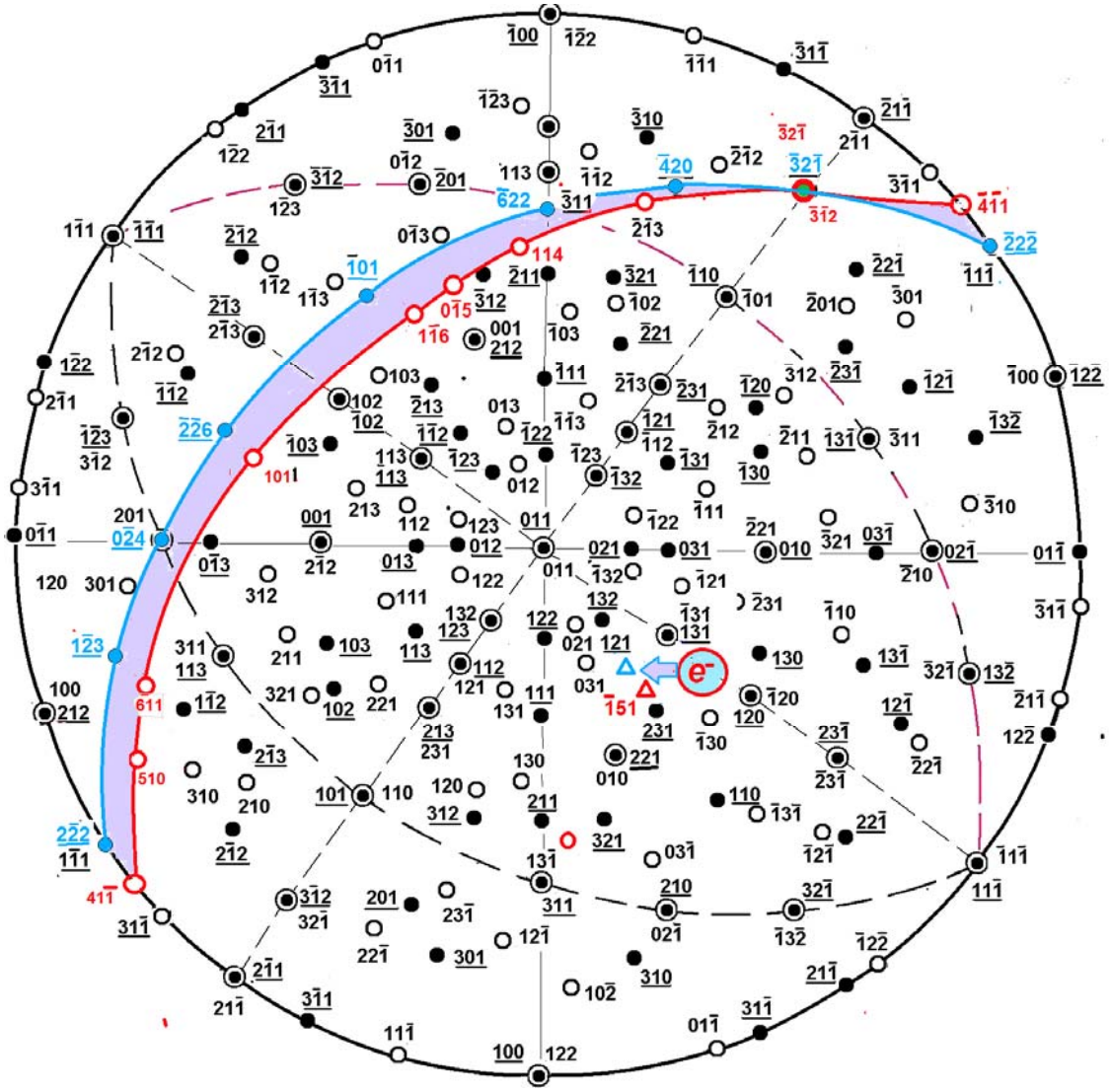
Результати операцій по п. 6 є найбільш важливими для такого дифракційного аналізу, оскільки інші методи не здатні визначити всі необхідні параметри спеціальної границі, зокрема, четвертого (кута нахилу $\theta$) і п’ятого (індексів конкретної площини залягання). Поруч з орієнтаційним співвідношенням (вісь [uvw] і кут α), які є першими трьома параметрами, що визначають атомну будову елементарної комірки ГСВ, четвертий (індекси (pqr) нормалі) і п’ятий (кут нахилу β) параметри однозначно визначають ретикулярну щільність співпадаючих вузлів у площині СГ. Сукупність всіх п’яти параметрів і визначає атомну будову, фізико-хімічні та інші властивості СГ.

На рисунку 3.1 наведено приклад застосування такої методичної схеми для визначення СГ у мартенситній структурі сталі 06Х1-У.

У випадку, що розглядається, на МДК (рис. 3.1*а*) зафіксовано дві системи рефлексів від двох бейнітних (голчастого фериту) рейок в структурі швидко охолодженої низьковуглецевої сталі 06Х1-У з вісями зон $[100]_1 \parallel [11\bar{1}]_2$. Теоретична дифракційна умова, за якою обидві вісі повинні бути розташовані антипаралельно пучку електронів, виконується, що видно на подвійній стереопроекції Σ3, а також видно, що вони розділені кутом, який приблизно дорівнює 4±0,5° (рис. 3.1*б,* область, помічена стрілкою з позначкою $\mathbf{e}^-$).




*а*



*б*

Рисунок 3.1 – Аналіз СГ Σ=3 у бейніті (голчастому фериті) прискорено охолодженої сталі 06Х1-У: *а* – проіндексована МДК; *б* – подвійна СП ([011], θ = 70,53°). Полюси кристалів: ● **hkl** – першого; ○ **hkl** – другого; ◉ – співпадаючі полюси

Додаткові (важливі!) відомості можна отримати при застосуванні методу матриць повороту для ґраток співпадаючих вузлів, запропонованого в роботі Гримера, Боллмана і Уорінгтона [290].

У цій методиці вони виконують роль інструменту, за яким можна легко переходити (якщо матриця вже знайдена) від індексів векторів одного зерна до індексів векторів другого зерна за рівнянням 3.1 [149]:

$$[uvw]_1 \times R_{1\text{-}2} = [uvw]_2, \qquad (3.1)$$

де $[uvw]_1$ і $[uvw]_2$ – міллерівські індекси векторів першого і другого кристалів відповідно;

$R_{1\text{-}2}$ – матриця переходу від векторного простору кристалу 1 до векторного простору кристалу 2. Наприклад, для Σ=11:

$$R_{1\text{-}2} = R_{\Sigma 11} = \begin{pmatrix} 7 & 6 & -6 \\ -6 & 9 & 2 \\ 6 & 2 & 9 \end{pmatrix}$$

Матриці повороту $R_\Sigma$ від Σ=3 до Σ=49 наведено в [149].

Тоді за рівнянням (1) можна отримати (наприклад, у програмі MathCAD):

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 7 & 6 & -6 \\ -6 & 9 & 2 \\ 6 & 2 & 9 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 7 & 6 & -6 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Перша з наведених матриць – вектор-рядок $[100]_1$; друга – матриця повороту для Σ3; між ними – знак *скалярного множення*; третя матриця-рядок, це результат, тобто вектор $[76\bar{6}]_2$, який жорстко відповідає (рівновеликий і колінеарний) у нашому прикладі (рис. 1*б*) вектору $[100]_1$.

Отже, коли знайдено полюс $[76\tilde{6}]_2$, можна обчислити точне значення кута φ = 4 ± 0,5 за звичайною формулою косинусів:

$$\cos\varphi = \frac{h_1h_2 + k_1k_2 + l_1l_2}{\sqrt{h_1^2 + k_1^2} + l_1^2 \cdot \sqrt{h_2^2 + k_2^2 + l_2^2}}$$

Результати обчислення дали значення φ=4,26°.

Таким чином, матричне рівняння (1) показало, що: $[100]_1 \parallel [76\tilde{6}]_2$, але за умови, що між кристалами 1 і 2 виконується поворот навколо [011] на кут θ = 70,53°. Нижче приведено матриці повороту R*i* для ГСВ з $\Sigma=3^{+1}$ (пряма) і $\Sigma=3^{-1}$ (зворотна).

$$R_{\Sigma 3}^{+1} = 1\begin{pmatrix} \frac{1}{3} & \frac{-2}{3} & \frac{2}{3} \\ \frac{2}{3} & \frac{2}{3} & \frac{1}{3} \\ \frac{-2}{3} & \frac{1}{3} & \frac{2}{3} \end{pmatrix} = \frac{1}{3}\cdot\begin{pmatrix} 1 & -2 & 2 \\ 2 & 2 & 1 \\ -2 & 1 & 2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0.33333 & -0.66667 & 0.66667 \\ 0.66667 & 0.66667 & 0.33333 \\ -0.66667 & 0.33333 & 0.66667 \end{pmatrix} \quad (3.3)$$

$$R_{\Sigma 3}^{-1} = 1\cdot\begin{pmatrix} \frac{1}{3} & \frac{2}{3} & \frac{-2}{3} \\ \frac{-2}{3} & \frac{2}{3} & \frac{1}{3} \\ \frac{2}{3} & \frac{1}{3} & \frac{2}{3} \end{pmatrix} = \frac{1}{3}\cdot\begin{pmatrix} 1 & 2 & -2 \\ -2 & 2 & 1 \\ 2 & 1 & 2 \end{pmatrix} = 1\cdot\begin{pmatrix} 0.33333 & 0.66667 & -0.66667 \\ -0.66667 & 0.66667 & 0.33333 \\ 0.66667 & 0.33333 & 0.66667 \end{pmatrix} \quad (3.4)$$

Вони дані в трьох формах: дробній $a_{ij}/\Sigma$, з винесеним за знак матриці знаменником 1/□, та у вигляді направляючих косинусів Ейлерових кутів, тобто десятичного дробу, – з п'ятьма знаками після коми, або більше, – в разі потреби підвищення точності підрахунків.

Якщо перемножити матриці (3.3) і (3.4), отримаємо одиничну матрицю:

$$R_{\Sigma 3}^{+1} \times R_{\Sigma 3}^{-1} = \frac{1}{3}\cdot\begin{pmatrix} 1 & -2 & 2 \\ 2 & 2 & 1 \\ -2 & 1 & 2 \end{pmatrix} \times \left[\frac{1}{3}\cdot\begin{pmatrix} 1 & 2 & -2 \\ -2 & 2 & 1 \\ 2 & 1 & 2 \end{pmatrix}\right] = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad 3.5)$$

Якщо помножити матрицю (3.3) на її рівну, отримаємо матрицю для Σ = 9:

$$R_{\Sigma 9}^{+1} = \begin{pmatrix} \frac{1}{3} & \frac{-2}{3} & \frac{2}{3} \\ \frac{2}{3} & \frac{2}{3} & \frac{1}{3} \\ \frac{-2}{3} & \frac{1}{3} & \frac{2}{3} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \frac{1}{3} & \frac{-2}{3} & \frac{2}{3} \\ \frac{2}{3} & \frac{2}{3} & \frac{1}{3} \\ \frac{-2}{3} & \frac{1}{3} & \frac{2}{3} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{-7}{9} & \frac{-4}{9} & \frac{4}{9} \\ \frac{4}{9} & \frac{1}{9} & \frac{8}{9} \\ \frac{-4}{9} & \frac{8}{9} & \frac{1}{9} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -7 & -4 & 4 \\ 4 & 1 & 8 \\ -4 & 8 & 1 \end{pmatrix} \quad (3.6)$$

Аналогічним шляхом, перемножуючи вже відому матрицю для $\Sigma=3^n$, можна отримати інші матриці для $\Sigma=3^{n+1}$, наприклад, для $\Sigma=3^3=27$, $\Sigma=3^4=81$:

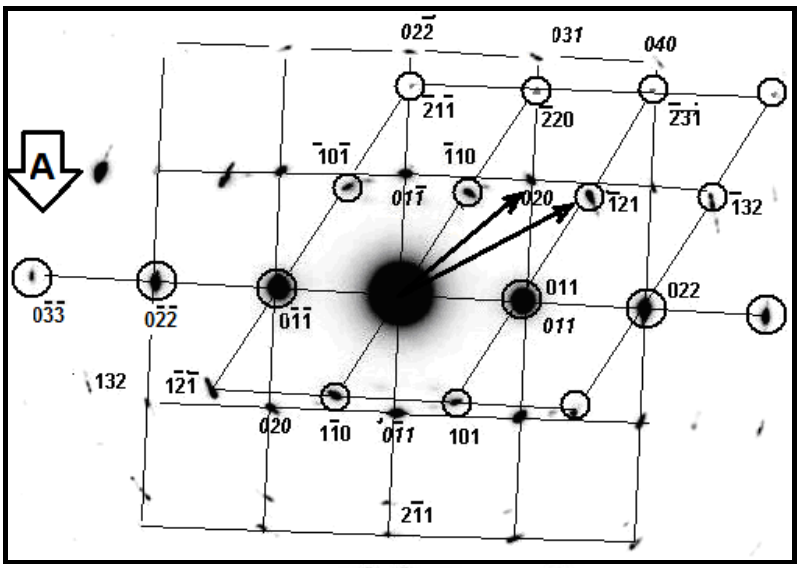
$$R_{\Sigma 27} = \begin{pmatrix} -7. & 4. & -4. \\ -4. & 1. & 8. \\ 4. & 8. & 1. \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 & 2 & -2 \\ -2 & 2 & 1 \\ 2 & 1 & 2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -23 & -10 & 10 \\ 10 & 2 & 25 \\ -10 & 25 & 2 \end{pmatrix} \blacksquare \qquad \theta = -31.58635^\circ$$

$$R_{\Sigma 81} = \begin{pmatrix} -23 & -10 & 10 \\ 10 & 2 & 25 \\ -10 & 25 & 2 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 & 2 & -2 \\ -2 & 2 & 1 \\ 2 & 1 & 2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 17 & -56 & 56 \\ 56 & 49 & 32 \\ -56 & 32 & 49 \end{pmatrix} \qquad \theta = 77{,}8850$$

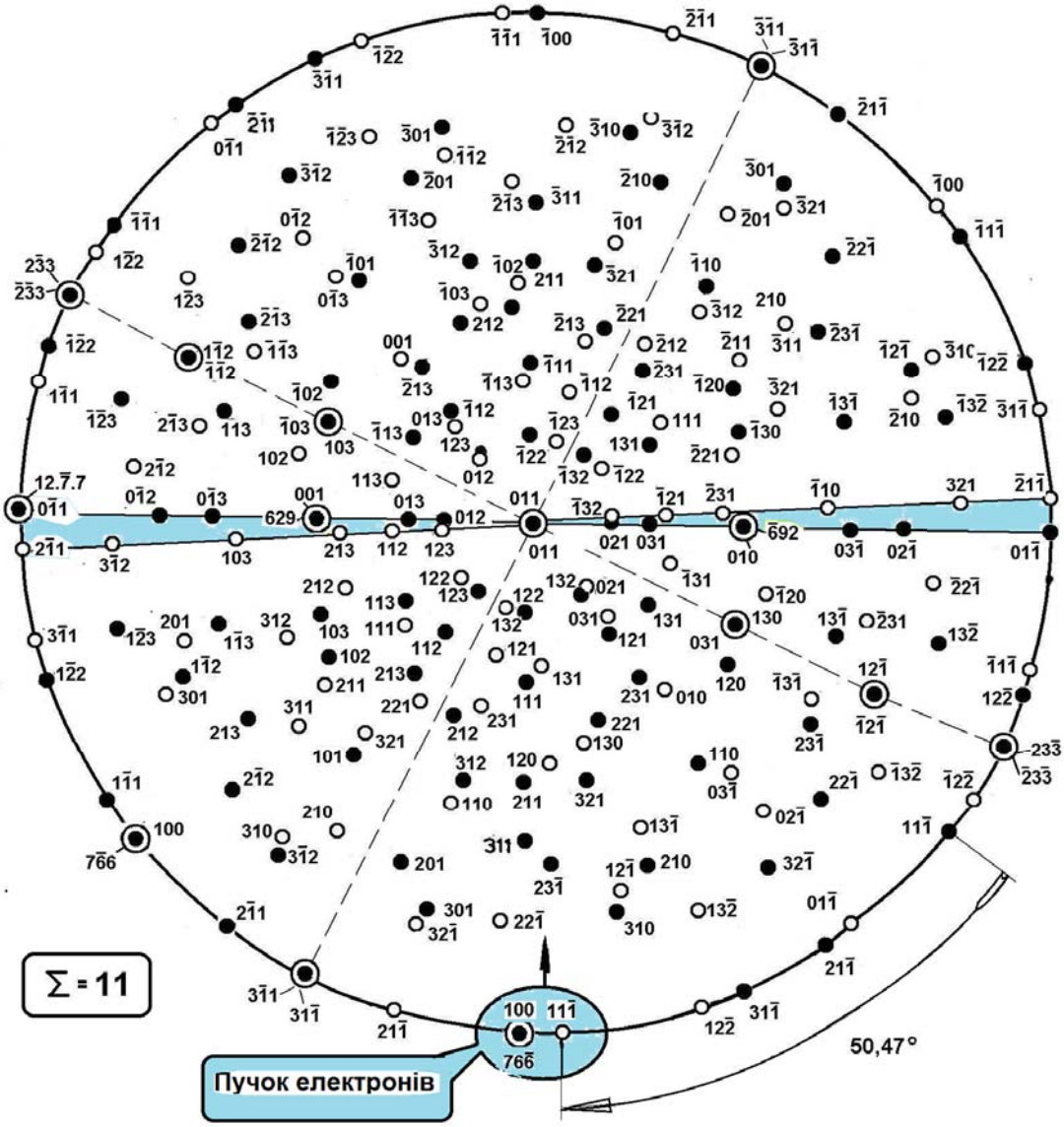
З застосуванням електронно-дифракційної методики також вперше визначено СГ Σ=11 у мартенситі й бейніті (голчастому фериті) загартованих труб зі сталі 06Х1-У (рис. 3.2). У цьому випадку на МДК (рис. 3.2*а*) зафіксовано дві системи рефлексів від двох мартенситних (бейнітних) рейок з вісями зон $[100]_1 \parallel [11\bar{1}]_2$. Теоретична дифракційна умова, за якої обидві вісі повинні бути розташовані антипаралельно пучку електронів, виконується, що видно на подвійній стереопроекції для Σ11 (перші дві спроби знайти відповідність МДК з Σ3 або з Σ9 не дали позитивних результатів), а також видно, що вони розділені кутом, який приблизно дорівнює 4±0,5° (рис. 3.2*б,* область, помічена написом «Пучок електронів»). Для з'ясування цього було виміряно на МДК (рис. 3.2*а*) величину азимутального кута між рефлексами площин, які належать знайденим зонам, наприклад, $(020)_1$ і $(\bar{1}21)_2$, між якими за стереопроекцією має бути кут 16±0,5° (див. рис. 3.2*а*). Але, оскільки технічна точність вимірювання відносно невисока, для розрахунків обрано рефлекси $(0\bar{3}\bar{3})_1$ і $(0\bar{3}\bar{3})_2$, де найбільш точно відображається кутове розщеплення між цими рефлексами, яке теоретично має дорівнювати нулю.

Вимірювання, виконане при десятикратному збільшенні зображення МДК на рисунку 3.2*а*, дає значення β = 0,46°.

Отже, експеримент підтверджує, що між досліджуваними кристалами мартенситу (або бейніту) дійсно існує зв'язок, притаманний СГ Σ = 11 ([011], β=50,47°).




*а*




*б*

Рисунок 3.2 – Аналіз СГ Σ =11 ([011], 50,47°) у мартенситній структурі сталі 06Х1-У: *а* – електронограма з віссю зони $[100]_1 \parallel [11\tilde{1}]_2$; *б* – подвійна стереографічна проекція кристалів, сполучених СГ Σ11.

Полюси кристалів: ● – першого; ○ – другого; ◉ – співпадаючі полюси

Аналогічна подвійна стереографічна проекція була застосована для ідентифікації МДК для Σ = 33 (див. розд. 5), яка зустрічається в бейнітних і мартенситних структурах низьковуглецевих низьколегованих сталей при реалізації розпаду аустеніту за зсувним механізмом, відповідно до орієнтаційного співвідношення Курдюмова-Закса [149, 334].

Застосування електроннодифракційної методики являється перспективним при фундаментальних дослідженнях зернограничної структури полікристалічних, у тому числі, нових, матеріалів з кубічною сингонією (з ОЦК і ГЦК кристалічними гратками), а також при розробленні інноваційних технологій виготовлення металопродукції з таких матеріалів.

## 3.2. Розробка металографічної методики визначення характеристик СГ типу $\Sigma 3^n$ у потрійних стиках великокутових границь зерен α-α.

Раніше вважалося, що в матеріалах з ОЦК кристалічною ґраткою та високим значенням енергії дефекту пакування спеціальні границі не виникають. У роботах В.І. Большакова і співробітників [19, 22, 139-151] методами дифракційної та світлової мікроскопії показано, що, як у мартенситних, так і в ферито-перлітних сталях такі низькоенергетичні границі існують, їх кількість коливається від 5 до 25 % і піддається регулюванню при температурно-деформаційних обробках. Для вивчення цих процесів необхідний інструмент надійної кількісної оцінки і визначення енергетичного спектру СГ.

Отже, для визначення спеціальних границь у фериті низьковуглецевих низьколегованих ферито-перлітних сталей запропоновано метод, заснований на застосуванні характерних ознак, знайдених в процесі численних структурних спостережень.

При виявленні та підрахунку кількості СГ α-α під світловим мікроскопом необхідно враховувати, що вони мають чітко виражені морфологічні ознаки, за якими можливо відрізняти їх від границь загального

типу. Приклад визначення і кількісної оцінки СГ α-α типу $\Sigma 3^n$ наведено на рисунку 3.3*б*, де спеціальні низькоенергетичні границі α-α позначено трикутниками.

По-перше, це *наявність фасеток*, які роблять лінію границі зигзагоподібною, це вказує на те, що границя чутлива до орієнтації відносно різних площин гратки співпадаючих вузлів, що і є ознакою спеціальних границь.

По-друге, згідно з рівнянням Херрінга [318], великі кути, протилежні границям, вказують на знижене натяжіння останніх (рис. 3.3*б*). Якщо в потрійному стику є кут, близький до 180°, то протилежна їм границя має низьку енергію, що також є підставою вважати її спеціальною.

По-третє, якщо границя входить до складу *четверного (множинного)* стику (рис. 3.3*б*), то з великою вірогідністю вона є спеціальною, оскільки така конфігурація границь свідчить про їх понижене поверхневе натяжіння порівняно з границями загального типу, які входять до потрійних стиків під кутом 120°.

Якщо декілька з цих ознак, або всі разом притаманні одній границі, то вона надійно може бути віднесена до спеціальної низькоенергетичної.

Цим методом було встановлено, що відносна кількість СГ α-α у низьковуглецевій низьколегованій сталі після гарячої деформації та прискореного охолодження становить $\approx 8\ldots11$ %, а після повільного охолодження на повітрі – кількість СГ зростає до 20…25 % [12, 19, 33, 36, 47].

## 3.3. Розробка металографічної методики визначення характеристик умовних низькоенергетичних міжфазних границь α-γ в ферито-перлітних структурах низьколегованих сталей.

Дані про дослідження енергетичного рівня міжфазних границь в сталях і сплавах в літературі відсутні, оскільки міжфазні границі характеризуються більш складною і менш впорядкованою структурою, ніж границі зерен. Разом з цим, процеси, що відбуваються на міжфазних границях при фазових перетвореннях мають значний вплив на властивості двофазних матеріалів.

Значний інтерес з огляду на це представляють границі між перлітними колоніями або осередками і феритною фазою в широко розповсюджених низьколегованих ферито-перлітних сталях.

Оскільки реальні границі між зазначеними структурними складовими не існують, а перлітні колонії утворюються за участю міжфазних границь аустеніт-ферит при евтектоїдному перетворенні та між ними існує певне поверхневе натяження, зазначені границі названо *умовними* міжфазними границями α-γ.

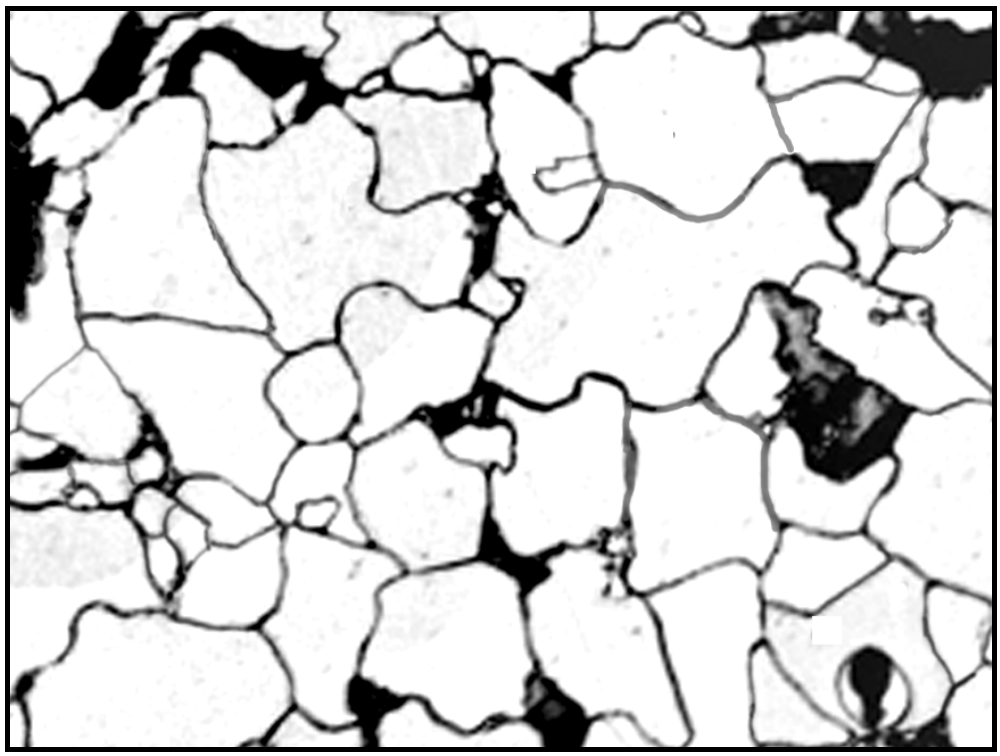
На основі експериментальних спостережень для визначення питомої поверхневої енергії умовних міжфазних границь α-γ в сталях з феритно-перлітною структурою, застосовано ознаки, знайдені для визначення спеціальних міжзеренних границь α-α в сталях з ОЦК кристалічною граткою. При цьому вперше для цього застосована властивість потрійних стиків, яка визначає співвідношення питомої поверхневої енергії (натяження) границь ($\gamma_i$) і величин протилежних їм куті ($\alpha_i$), яке описується співвідношенням Юнга: $\gamma_1/\sin\alpha_1 = \gamma_2/\sin\alpha_2 = \gamma_3/\sin\alpha_3$ [318].

На рисунку 3.3 наведено приклад ідентифікації та кількісної оцінки умовних міжфазних границь α-γ з пониженою питомою поверхневою енергією в структурі низьколегованої ферито-перлітної сталі 06Х1-У після гарячої прокатки і уповільненого охолодження на повітрі.

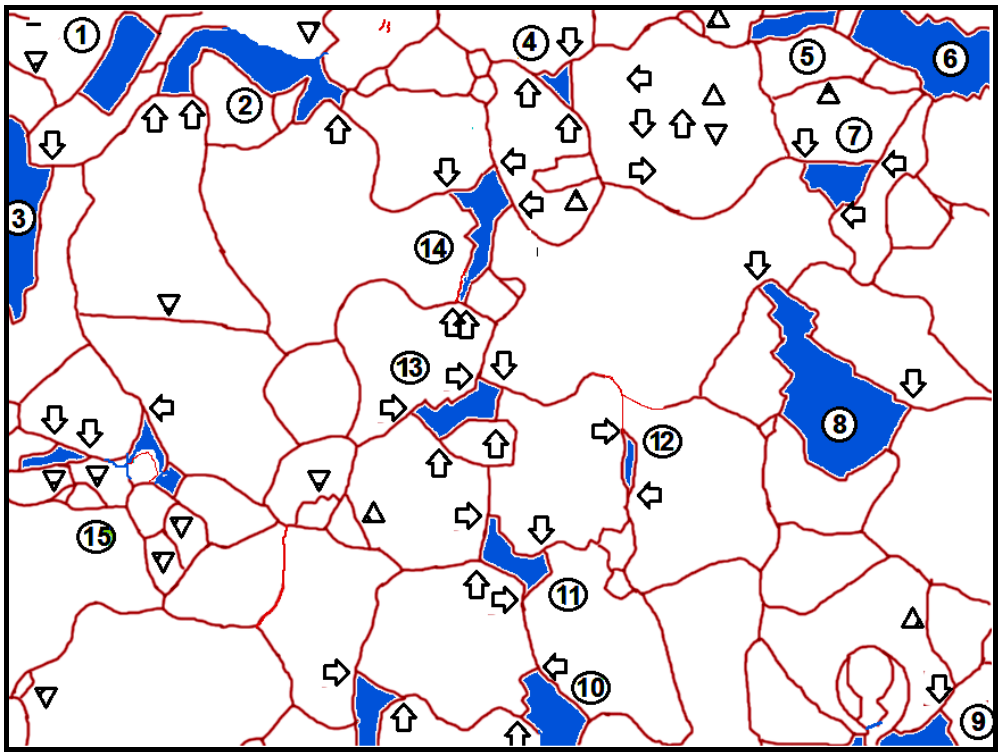
Підрахунок величини кутів у потрійних стиках структури здійснювали на збільшених до $2000^{\times}$ зображеннях. Враховували кути, які були розташовані на зовнішньому периметрі перлітних колоній і осередків.

При аналізі рисунку 3.3 звертає на себе увагу, що переважна більшість потрійних стиків за участю периферійних границь перлітних осередків містить хоча б один кут, близький до 175…180°.

Ймовірно, це пов’язано з тим, що перлітні колонії і осередки утворюються при температурах, які передують евтектоідній реакції аустеніт → перліт. Це означає, що при формуванні структури взаємодіяли границі γ-α, α-α і γ-γ.



*а*




*б*

Рисунок 3.3 – Аналіз зернограничної структури ферито-перлітної сталі 06Х1-У після гарячої прокатки з повільним охолодженням на повітрі: *а* – зображення структури на протравленому шліфі, × 1500; *б* – карта-схема, де перлітні осередки (нодулі) зафарбовані і позначені цифрами від 1 до 15

Отже, зерногранична структура навколо майбутніх перлітних колоній формувалася під дією сил поверхневого натяжіння таким чином, наче перлітні колонії ще відсутні, а периферійні границі ферит-перліт можна розглядати як умовні міжфазні α-γ границі.

Звідси стає зрозумілим, чому ці границі мають фасетовану будову, характерну для границь ∑3 в структурі аустенітних сталей, що підтверджується наявністю фасеток на зовнішніх границях колоній 6, 7, 8, 9, 10, 11, 13, 14 на рисунку 3.3*б*.

На рисунку 3.3*б* потрійні стики, в яких було виміряно значення кутів для кількісного аналізу і статистичної обробки результатів, позначено стрілками, а спеціальні низькоенергетичні границі α-α – трикутниками.

Таким чином, можна дійти висновку, що умовні міжфазні границі α-γ мають типову для спеціальних границь зерен структуру, відповідно до концепції граток співпадаючих вузлів. Можна припустити, що вони мають понижену поверхневу енергію і низьке натяжіння в потрійних стиках.

За розробленою методикою [19] визначено спектр енергій міжфазних границь α-γ в ферито-перлітній сталі 06Х1-У та встановлено наявність і підвищений вміст умовних міжфазних границь з пониженою питомою поверхневою енергією (див. розділ 4).

На основі відомого співвідношення між $\gamma_i$ й величинами протилежних їм кутів $\alpha_i$, що описується рівнянням Юнга: $.\gamma_1/\sin\alpha_1 = \gamma_2/\sin\alpha_2 = \gamma_3/\sin\alpha_3$ встановлено, що енергія таких умовних низькоенергетичних міжфазних α-γ границь дорівнює 38…73 ерг/см$^2$, що в 17…25 разів нижче енергії границь α-α загального типу (780 ерг/см$^2$), а їх кількість може сягати 25 %.

Запропонована металографічна методика вирізняється простотою і дає змогу отримувати кількісні значення зворотної величини співпадаючих вузлів (∑) та атомної будови великокутових міжфазних границь без застосування дифракційних методів аналізу кристалографічних даних.

### 3.4. Розробка методики ідентифікації низькоенергетичних міжфазних (α-γ) границь у високолегованих феритно-аустенітних сталях.

Для високолегованих феритно-аустенітних (дуплексних і супердуплексних) сталей нового покоління, які належать до класу сталей, що були розроблені найпізніше і тому вивчені менше, ніж аустенітні й феритні сталі, важливе значення має структура міжзеренних границь α-α і γ-γ в α- і γ-фазах, а також міжфазних α-γ границь, які в процесі температурно-деформаційних обробок можуть змінювати свою структуру, атомну будову і питому поверхневу енергію, що впливає на їх корозійні, механічні та інші властивості.

Аналіз границь γ-γ в аустенітній складовій феритно-аустенітних сталей показав, що вони містять спеціальні границі Σ3, які мають будову, аналогічну до границь γ-γ в чисто аустенітних сталях, а саме, містять прямолінійні когерентні і зигзагоподібні некогерентні ділянки. Отже їх ідентифікацію і кількісний аналіз можна здійсненювати металографічним методом [1, 123, 139, 143, 147, 149].

Проведеними дослідженнями було показано [1, 4, 5, 14-17, 27, 28, 32, 36-40, 45], що підвищення кількості СГ в аустенітній складовій (γ-фазі) феритно-аустенітних сталей сприяє підвищенню її корозійної стійкості та корозійної стійкості сталі і труб з такою структурою.

Поруч з цим, до цього часу в літературі відсутні дані про існування у високолегованих феритно-аустенітних сталях міжфазних границь α-γ з пониженою питомою поверхневою енергією, отже не з’ясовано вплив міжфазних границь на корозійні властивості таких сталей і можливість керування їх структурою при деформаційних і температурних обробках для підвищення корозійної стійкості сталей і металопродукції з них.

Оскільки феритно-аустенітним сталям при їх нагрівах і охолодженнях притаманні фазові перетворення γ↔α, які можуть впливати на енергетичний стан і корозійну стійкість міжфазних α-γ границь, представляє науковий і практичний інтерес отримання інструменту для ідентифікації границь α-γ з

пониженою поверхневою енергією, а також оцінки їх енергетичного рівня, тим більше, що такі відомості в літературі відсутні.

Отже на прикладі найбільш розповсюдженої феритно-аустенітної (дуплексної) сталі нового покоління 02Х22Н5АМ3 вперше була розроблена методика ідентифікації міжфазних границь з пониженою питомою поверхневою енергією у високолегованих феритно-аустенітних (дуплексних і супердуплексных) сталях.

На рисунку 3.4 представлено структуру труб з феритно-аустенітних сталей, отриману методом ДЗРЕ, яка являє собою витягнуті в напряму деформації фази α і γ, що чергуються між собою.

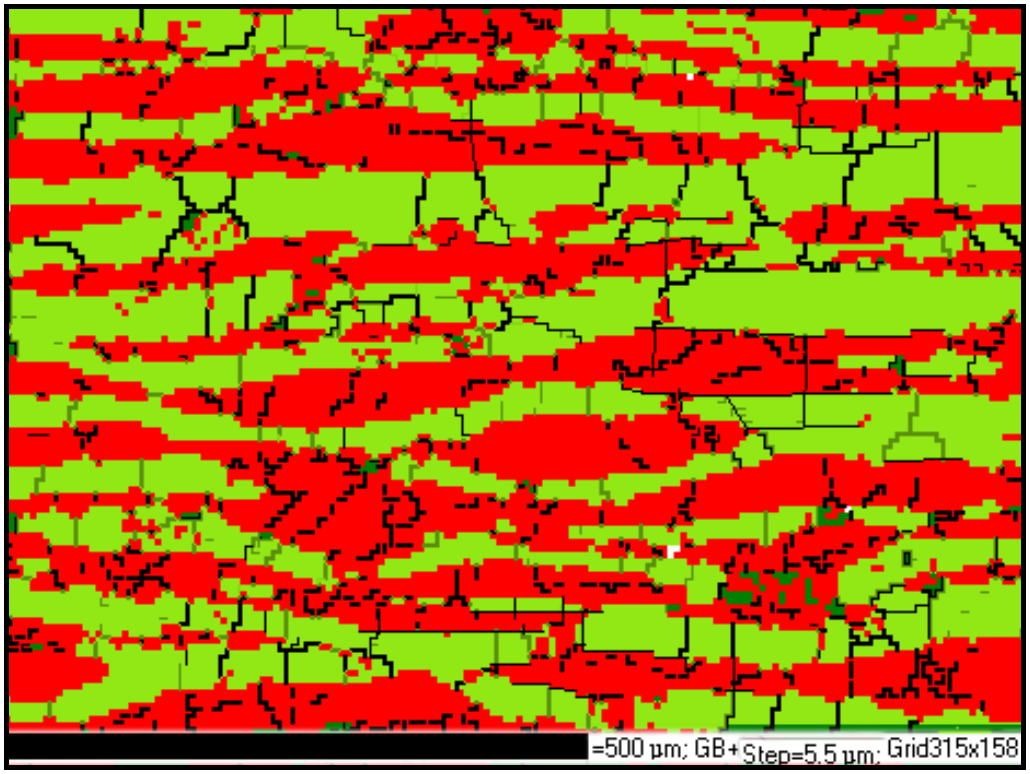



Рисунок 3.4 – Структура феритно-аустенітної (дуплексної) сталі 02Х22Н5АМ3, отримана методом ДЗРЕ:
ферит – зеленого кольору, аустеніт – червоного

Спрямованість міжфазних границь α-γ вздовж напряму деформації свідчить про їх високе поверхневе натяжіння, отже, і про високу поверхневу

енергію, порівняно з енергією відносно рівноважних міжзеренних границь α-α і γ-γ.

При дослідженні кристалографічного характеру структури феритно-аустенітної сталі виходили з того, що морфологічні особливості міжфазних границь α-γ можуть дати інформацію про їх питому поверхневу енергію.

На рисунку 3.5 приведена структура (орієнтаційна карта), труб зі сталі 02Х22Н5АМ3, виготовлених шляхом інтенсивної холодної деформації й наступного подвійного відпалу при температурах 1200+1050°С з наступним гартуванням, визначена методом ДЗРЕ.

На ній однакові кристалографічні напрямки (*h, k, l*) в різних зернах зафарбовані однаковим кольором (показані на трикутнику в лівому верхньому куті рисунку 3.5), отже чітко видно подробиці взаємодії в потрійних і множинних стиках.

При детальному дослідженні кристалографічних особливостей структури міжфазних границь, можна спостерігати на них множинні, зокрема, четверні стики, утворені за участю міжфазних і міжзеренних границь (показані стрілками з літерою Ч), які перетинаються під кутами 90°.

Це свідчить про те, що такі міжфазні границі характеризуються більш упорядоченою структурою, мають понижену поверхневу енергію та можуть бути віднесені до спеціальних низькоенергетичних, оскільки вважається доведеним, що четверні стики теоретично обов’язково включають в себе 4 спеціальні границі.

З застосуванням методики «четверних стиків» вперше встановлено:

- наявність спеціальних міжфазних границь α-γ в високолегованих феритно-аустенітних сталях;

- збільшення після подвійного гартування сталей (яке супроводжується фазовою перекристалізацією) – кількості четверних стиків, утворюваних за участю міжфазних границь, отже й збільшення кількості спеціальних міжфазних границь (СМГ), а також і загальної кількості СГ зерен.

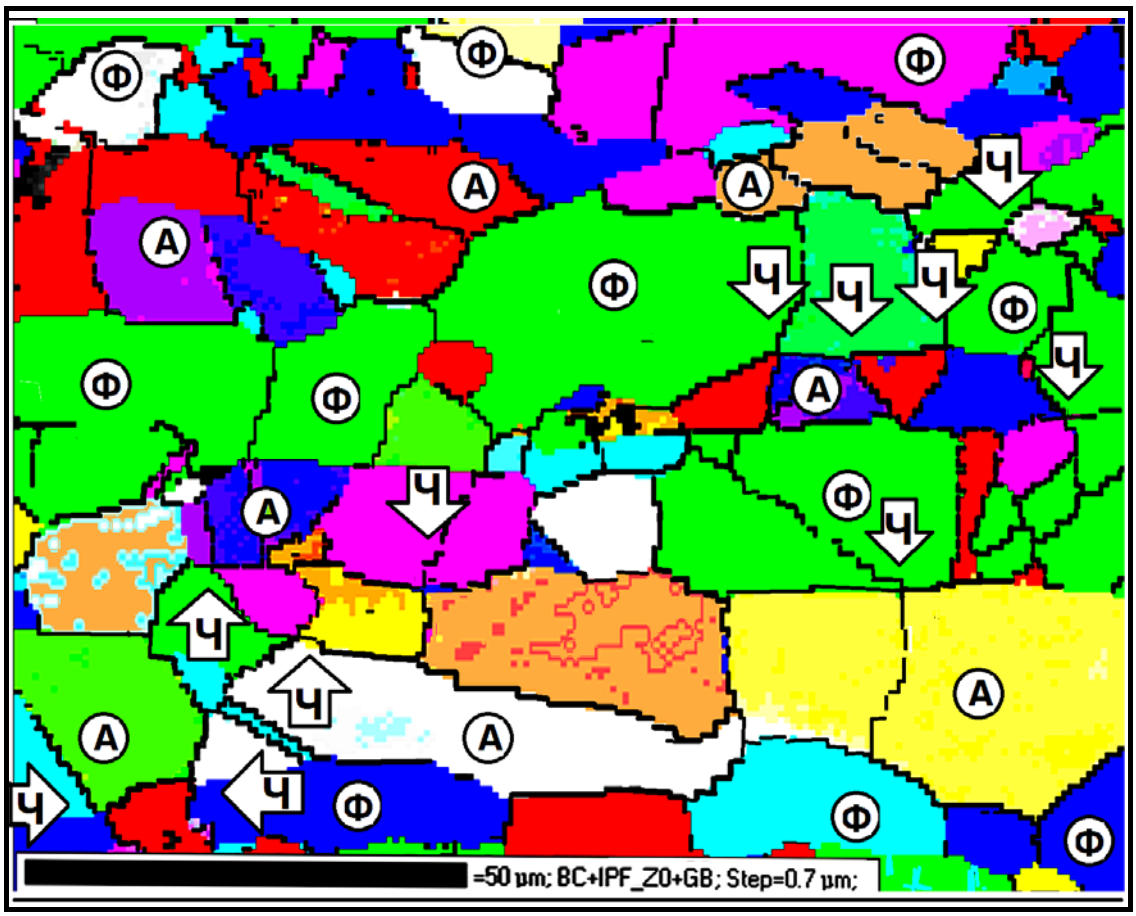



Рисунок 3.5 – Орієнтаційна карта дуплексної сталі 02Х22Н5АМ3. Літерами А і Ф позначені аустенітні й феритні прошарки, між якими знаходяться міжфазні α-γ границі, літерою Ч – четверні стики

Методика «четверних стиків» для оцінки енергетичного стану полікристалічних двофазних матеріалів може бути додатковим інструментом оцінки залежності їх кінцевої структури від технологічних структуроутворюючих процесів зернограничного конструювання, а також для прогнозування їх корозійної стійкості.

Наведені в даному розділі розробки методик ідентифікації та визначення характеристик великокутових міжзеренних, а також міжфазних, границь дають змогу:

- визначати з високою точністю (не гірше, ніж 0,1°), як початкову, так і остаточну ідентифікацію відповідності міжкристалітного співвідношення на основі подвійної мікродифракційної картини – конкретному значенню

параметру ∑, як по вісі, так і по куту повороту навколо неї; визначати по двох відомих сигма СГ – ∑ третьої границі в потрійному стику;

- визначати енергію міжзеренних α-α і умовних міжфазних α-γ границь у ферито-перлітних сталях;

- оцінювати за наявністю четверних стиків енергетичний стан міжфазних границь у високолегованих феритно-аустенітних (дуплексних і супердуплексних) сталях, а також прогнозувати здатність опору корозії, як міжзеренних і міжфазних границь, так і сталей в цілому.

### 3.5. Висновки по розділу 3.

1. Розроблено нові та модифіковано існуючі електроннодифракційну і металографічні методи ідентифікації та оцінки енергетичного рівня спеціальних міжзеренних і міжфазних границь сімейства $\sum 3^n$ у сталях з α, γ і α+γ структурними станами (з феритною, аустенітною і дуплексною основами).

2. Розроблено електроннодифракційну методику ідентифікації спеціальних в концепції ґраток співпадаючих вузлів границь, засновану на ідентифікації мікродифракційних картин, застосуванні подвійних стереографічних проекцій і матричного обчислення, яка суттєво підвищує достовірність і точність результатів дослідження зернограничної структури полікристалічних матеріалів.

3. Застосування подвійних гномостереографічних проекцій, а також матричного обчислення у методиці ідентифікації спеціальних в концепції ґраток співпадаючих вузлів границь суттєво підвищує достовірність і точність результатів експериментів та дозволяє уникнути випадкових помилок.

4. Запропоновано схеми ідентифікації СГ зерен α-α у фериті низьколегованих ферито-перлітних сталей.

5. Вперше розроблено і застосовано методику, яка дозволяє знаходити та аналізувати в ферито-перлітних сталях умовні міжфазні границі α-γ, які

трансформувались у границі перліт-ферит. Аналіз кутів у потрійних стиках показав, що такі границі були міжфазними при температурі початку евтектоїдного розпаду аустеніту ($\gamma \rightarrow \alpha + \theta$).

6. Вперше розроблено металографічну методику ідентифікації міжфазних границь α-γ з пониженою поверхневою енергією у високолегованих феритно-аустенітних сталях.

7. Розроблені методики можуть бути застосовані:

- як самостійні та як складові частини різних методологій дослідження структур полікристалічних матеріалів з кубічною сингонією;

- при фундаментальних дослідженнях зернограничної структури полікристалічних, в тому числі нових, матеріалів;

- для подальшого розвитку теорії граток співпадаючих і принципу зернограничного конструювання;

- при розробках інноваційних технологій виготовлення різних видів металопродукції.

### 3.6. Список використаних джерел у розділі 3.

Список використаних джерел у розділі 3 наведено в загальному списку використаних джерел [1, 4, 5, 9, 12, 14-17, 19, 20, 22, 23, 27, 28, 32, 33, 36-40, 42, 45, 47, 76-95, 98, 100, 106-118, 123, 125, 130-132, 139-151, 156, 281-284, 287-290, 318, 334].

# РОЗДІЛ 4
# РОЗРОБКА ІННОВАЦІЙНОЇ ЕНЕРГОЗБЕРІГАЮЧОЇ ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА НАФТОГАЗОПРОВІДНИХ ТРУБ З НИЗЬКОЛЕГОВАНОЇ СТАЛІ З ВИСОКИМ КОМПЛЕКСОМ ВЛАСТИВОСТЕЙ

В умовах політичного, економічного і енергетичного стану, що склався в Україні, особливо актуальними стають задачі раціонального використання національних енергетичних ресурсів.

Нафтогазовидобувна галузь належить до пріоритетних галузей України, оскільки забезпечує працездатність низки стратегічних галузей промисловості: металургійної, хімічної, енергетичної, а також житлово-комунального господарства.

Тому в числі найважливіших державних задач, затверджених кабінетом міністрів України у розпорядженні № 1079 від 28 12. 2016 р. «Про схвалення Концепції розвитку газовидобувної галузі України», визначено необхідність збільшення видобутку власного природного газу за п’ять років (з 2016 до 2020 року) до 27,6 млрд. куб. м (тобто, на 7,6 млрд. куб. м) – для повного забезпечення промисловості й народного господарства, а також постачання його на експорт (http://zakon3.rada.gov.ua/laws/show/1079-2016-р/page2).

При цьому одним з основних напрямів реалізації цієї програми є забезпечення раціонального та ефективного освоєння родовищ на основі застосування сучасних методів інтенсифікації видобутку, зокрема ***проведення робіт для збільшення часу експлуатації свердловин***.

Відомо, що по збитках внаслідок корозії нафтогазовидобувна галузь займає одне з перших місць серед усіх галузей промисловості та народного господарства. Застосування в останні роки інтенсивних методів видобутку нафти і газу призводить до подальшого посилення режимів експлуатації свердловинного обладнання, в тому числі, трубних колон і нафтогазопровідних труб, в результаті чого середній термін служби труб

становить менше 3 років, а в ряді випадків труби виходять з ладу через кілька місяців з початку експлуатації.

Аварії через корозійні руйнування труб нафтогазового сортаменту призводять до мільйонних збитків через необхідність частої заміни коштовних труб, простоювання обладнання при ремонтах, втрату і недобір продукції, що видобувається, а також ведуть до безповоротного забруднення навколишнього природного середовища, зокрема, грунтів, нафтою, солоними високомінералізованими пластовими і стічними водами та потребують значих витрат на ліквідацію несприятливих екологічних наслідків [2, 8, 12, 50-52, 171-176].

Отже, одним з напрямків енерго- і ресурсозбереження в нафтогазовидобувній галузі є застосування труб нефтогазового сортаменту (нафтогазопровідних, насосно-компресорних, обсадних, бурильних, тощо) підвищеної корозійної стійкості та експлуатаційної надійності для підвищення рентабельності нафто- і газовидобутку за рахунок збільшення терміну безаварійної й безремонтної служби трубопроводів і зменшення витрат металу [2, 3, 6, 8, 12, 20, 26, 33, 47, 49-52].

У зв’язку з викладеним, а також з урахуванням аналізу літературного огляду, в даному розділі роботи було поставлено задачу розроблення економічної низьколегованої сталі та енергозберігаючої технології виготовлення нафтогазопровідних труб підвищеної корозійної стійкості та експлуатаційної надійності [41, 44].

### 4.1. Наукове обґрунтування вибору хімічного складу економічної низьколегованої сталі для виготовлення нафтогазопровідних труб підвищеної корозійної стійкості.

Розробка хімічного складу економічної низьколегованої сталі для виготовлення нафтогазопровідних труб підвищеної корозійної стійкості ґрунтувалася на наступних положеннях:

1) теорії корозійностійкого легування [48, 58, 59, 160-166], зокрема, даних

про позитивний вплив на корозійну стійкість сталей легуючих (хрому, ніобію, ванадію) [58, 167-174, 181-186, 194, 195, 199-203] і негативний вплив шкідливих домішкових елементів (сірки, фосфору, вуглецю, марганцю) [50, 177-181, 198], а також сульфідних неметалеви включень [50, 187-189, 222, 223]; як вже відзначалося в розділі 1, марганець сприяє ліквацийній неоднорідності сталі, утворенню на поверхні труб в процесі експлуатації пухких продуктів корозії, які не володіють захисними властивостями та відшаровуються від поверхні; це, в свою чергу, призводить до утворення мікрогальванопари сталь-продукти корозії та сприяє прискореному розчиненню сталі; крім того, марганець сприяє утворенню найбільш шкідливих неметалевих включень – сульфідів марганцю через низький добуток їх розчинності в сталі, які, як видомо, сприяють виразковій корозії, сульфідному корозійному розтріскуванню і водневій крихкості; підвищений вміст вуглецю в сталі підсилює негативний вплив марганцю [173-176, 178, 184-189, 195];

2) даних про вплив фізико-хімічних властивостей агресивних нафтогазопромислових середовищ, які містять агресивні компоненти: хлориди, вугільну кислоту, вуглекислий газ, сірководень, а також впливу кислотності (pH), температури, тиску середовища, тощо – на корозійну стійкість низьколегованих сталей [50-52, 68-71, 169-177, 197];

3) даних про вплив температурно-деформаційних параметрів прокатного і трубного виробництва, залежно від застосовуваного обладнання, на структуру, корозійні і механічні властивості прокату і труб [2, 6, 8, 20, 56, 178, 180, 181, 188, 189, 199-202, 204-213];

4) даних про підвищення міцнісних властивостей при мікролегування сталі ніобієм і ванадієм [180-186, 193-195, 200, 202].

При розробленні температурно-деформаційних параметрів прокатки при виготовленні труб прагнули до застосування принципу зернограничного конструювання – для створення мікроструктури сталі з підвищеним вмістом спеціальних низькоенергетичних міжзеренних границь α-α і міжфазних границь α-γ [9, 19, 20, 22, 96, 97].

Для розроблення найбільш економічної низьколегованої сталі проведено комплексні дослідження, які включали:

- виплавку в лабораторній індукційній печі ЛПЗ-67 низки плавок вагою 25 кг з низьковуглецевих низьколегованих сталей, в яких варіювали вміст хрому, а також легуючих і мікролегуючих елементів (табл. 4.1);

Таблиця 4.1 – Хімічний склад дослідних лабораторних плавок з низьковуглецевих низьколегованих сталей

| Сталь / № плавки | Вміст хімічних елементів, % мас. | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | C | Cr | Mn | S | P | Nb | V | Cu |
| 06Х1 / 01 | 0,056 | 1,02 | 0,59 | 0,019 | 0,013 | – | – | – |
| 06Х1Ф / 21 | 0,054 | 0,99 | 0,58 | 0,019 | 0,013 | – | 0,06 | – |
| 06Х1Б / 2 | 0,054 | 1,01 | 0,57 | 0,019 | 0,013 | 0,025 | – | – |
| 06Х1Д / 3 | 0,053 | 1,0 | 0,60 | 0,019 | 0,013 | – | – | 0,25 |
| 06Х2 / 4 | 0,054 | 2,05 | 0,61 | 0,019 | 0,013 | – | – | – |

- кування отриманих зливків сталей на сутунки розмірами 50×12×1500 мм від температури 1200°С, без проміжних підігрівів, щоб імітувати температурні умови отримання гарячекатаних труб; температура кінця деформації становила 860….850°С;

- виготовлення з деформованих сталей зразків для корозійних і механічних випробувань;

- випробування механічних властивостей зразків;

- корозійні випробування гравіметричним методом зразків деформованих дослідних сталей та їх зварних з’єднань у високомінералізованій пластовій воді на нафтогазовому родовищі НГВУ «Охтирканафтогаз» Сумської області.

Результати випробувань механічних властивостей зразків наведено в таблиц 4.2.

Таблиця 4.2 – Результати випробувань механічних властивостей дослідних низьколегованих сталей

| Марка сталі | Механічні властивості | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $\sigma_в$ | $\sigma_{0,2}$ | $\sigma_{0,2}/\sigma_в$ | $\delta$ | $\psi$ | $KCV^{+20}$ | $KCV^{-20}$ | $KCV^{-40}$ |
| | $Н/мм^2$ | | – | % | | $Дж/см^2$ | | |
| 06Х1 | 430-480 | 340-352 | 0,74-0,80 | 35-36 | 76-79 | 252-264 | 267-268 | 190-213 |
| 06Х1Ф | 510-520 | 377-410 | 0,75-0,79 | 31-32 | 74-75 | 243-249 | 230-236 | 100-120 |
| 06Х1Б | 500-510 | 362-375 | 0,75-0,78 | 32-33 | 74-76 | 246-250 | 232-246 | 112-125 |
| 06Х1Д | 426-433 | 353-367 | 0,80-0,82 | 34-36 | 78-79 | 258-277 | 228-243 | 145-212 |
| 06Х2 | 426-428 | 328-343 | 0,77-0,79 | 34-36 | 80-81 | 210-240 | 257-262 | 190-207 |

Результати випробувань механічних властивостей показали, що зразки сталі 06Х1, 06Х1Д і 06Х2 відповідають вимогам, що пред'являються до труб групи міцності Х 42 за стандартом американського нафтового інституту API 5 L, а зразки зі сталей 06Х1Б і 06Х1Ф, мікролегованих ніобієм і ванадієм, мають більш високі міцнісні характеристики і відповідають групі міцності Х 52 за API 5 L, а також мають задовільну пластичність (відносне видовження і ударну в'язкість, в тому числі при від'ємних температурах), табл. 4.2.

Для корозійних випробувань зразки дослідних сталей поміщали в спеціальні байпаси, встановлені на викидних трубопроводах на НГВУ «Охтирканафтогаз».

Результати корозійних досліджень показали (табл. 4.3), що корозійна стійкість дослідних низьколегованих сталей відрізнялася незначно і майже не

залежила від вмісту в них хрому і мікролегуючих добавок в обраних межах.

При випробуванні протягом 288 годин (12 діб) в агресивній пластовій воді вони показали у середньому в 3…4 рази більш низькі швидкості корозії, отже більш високу корозійну стійкість, порівняно зі зразками труб зі сталі 20 за ГОСТ 8732. При цьому спостерігалося зниження в часі швидкості корозії зразків дослідних низьколегованих сталей і підвищення швидкості корозії зразків труб зі сталі 20 (табл. 4.3).

Таблиця 4.3 – Результати корозійних досліджень зразків низьколегованих сталей дослідних плавок

| Марка сталі | Швидкість корозії, мм/рік з часом (години) | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 72 | 168 | 288 | зварного з'єднання |
| 20 | 1,53 | 1,62 | 1,89 | 1,6…1,93 |
| 06Х1 | 0,067 | 0,063 | 0,047 | 0,071…0,073 |
| 06Х1Ф | 0,075 | 0,072 | 0,063 | 0,074…0,077 |
| 06Х1Д | 0,064 | 0,061 | 0,048 | 0,069…0,072 |
| 06Х2 | 0,063 | 0,060 | 0,049 | 0,073…0,078 |

Швидкість корозії зразків сталі, мікролегованої ванадієм, була дещо вищою, ніж сталей, які не містили добавок карбідоутворюючих елементів, що, ймовірно, зумовлено більшим впливом температурно-деформаційних умов при гарячій деформації (куванні) таких сталей на їх структуру, зокрема, можливим утворенням мартенситу і підвищенням щільності дислокацій в фериті [33, 204, 206, 207, 209].

Зварні з'єднання дослідних сталей характеризувалися більш високими швидкістями корозії, але в цілому поводили себе аналогічно основному металу (табл. 4.3).

На основі вищенаведеного аналізу літератури і результатів комплексних досліджень дослідних плавок з низьколегованих сталей, – розроблено і запатентовано хімічний склад економічної низьковуглецевої

низьколегованої сталі 06Х1-У підвищеної корозійної стійкості з регламентованим вмістом і співвідношенням в ній хімічних елементів (%): Cr 1,03…1,13, C ≤ 0,06, Mn ≤ 0,65, S ≤ 0,010, P ≤ 0,020, V (Nb) 0,02...0,08; [Cr] + [Nb] + [V]) / ([C] + 0,2 [Mn]) ≥ 6,5, а також обмеженим вмістом сульфідних неметалевих включень (не більше балу 1 за ГОСТ 1778) [41].

На основі даних зарубіжних стандартів і технічних умов на нафтогазопровідні труби підвищеної корозійної стійкості, розроблено вимоги до якісних характеристик трубної заготовки і труб зі сталі 06Х1-У та дослідні технічні умови на них (ТУ У 14-8-44-2001. «Труби безшовні гаряче-деформовані нафтогазопровідні підвищеної корозійної стійкості з низько-хромистої сталі»).

Дослідні партії трубних заготовок зі сталі 06Х1-У виготовляли на двох металургійних заводах України: ПАТ «ДНІПРОСПЕЦСТАЛЬ», м. Запоріжжя, і «ММЗ ІСТІЛ, Україна» (нині ТОВ «Донецький електрометалургійний завод»), м. Донецьк, згідно з розробленими дослідними технічними умовами.

Зливки для виготовлення трубних заготовок були отримані виплавкою в електричних пічах з позапічною рафінуючою обробкою сталі в установці ковш-піч, – з метою зниження вмісту шкідливих домішок, зокрема сірки і фосфору, а також водню, кисню, азоту, тощо, та розливанням у стаціонарні виливниці методом сифонної разливки. Для виготовлення трубних заготовок діаметром 100…120 мм, зливки піддавали гарячій деформації з обтисненням до 30 %, протифлокенній обробці, обдиранню і контролю якості (здавальним випробуванням) на заводі-виробнику, згідно з вимогами дослідних ТУ.

## 4.2. Дослідження якісних характеристик дослідних трубних заготовок зі сталі 06Х1-У.

Хімічний склад дослідних партій трубних заготовок за сертифікатным данними даними заводу виробника і результатами контрольного аналізу представлено в таблиці 4.4.

Таблиця 4.4 – Хімічний склад дослідних партій трубних заготовок зі сталі 06Х1-У виробництва «ММЗ ІСТІЛ, Україна»

| № плавки | Вміст хімічних елементів, % (мас.) | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | C | Cr | Cu | Mn | P | S | Si | Ni | Al |
| 26475 [1)] | 0,05 | 1,06 | 0,20 | 0,53 | 0,007 | 0,005 | 0,25 | 0,10 | – |
| 26475 [2)] | 0,062 | 1,11 | 0,19 | 0,49 | 0,004 | 0,004 | 0,27 | 0,11 | 0,022 |
| 26550 [1)] | 0,06 | 1,07 | 0,22 | 0,48 | 0,017 | 0,005 | 0,24 | 0,11 | – |
| 26550 [2)] | 0,06 | 1,10 | 0,21 | 0,46 | 0,014 | 0,006 | 0,26 | 0,12 | 0,02 |
| 39655 [3)] | 0,06 | 1,08 | 0,20 | 0,45 | 0,015 | 0,006 | 0,25 | 0,10 | 0,025 % Nb |
| Вимоги ТУ | н.б. 0,06 | 1,03-1,3 | н.б. 0,25 | 0,40-0,65 | н.б. 0,020 | н.б. 0,015 | 0,17-0,37 | н.б. 0,25 | н.б. 0,06 |

Примітка: 1) – сертифікатні дані «ММЗ ІСТІЛ, УКРАЇНА»

2) – додаткові контрольні дані

3) – плавка зі сталі, мікролегованої ніобієм

З наведених даних видно, що за хімічним складом трубні заготовки повністю відповідають вимогам дослідних ТУ та характеризуються низьким вмістом сірки. Вуглецевий еквівалент, розрахований за формулою:

$$C_{екв.}(\%) = C + \frac{Mn}{6} + \frac{Cr + Mo + V}{5} + \frac{Ni + Cu}{15}$$

відповідав для трубної заготовки плавки № 26475 – 0,39, а для трубної заготовки плавки № 26550 – 0,395 і не перевищував гранично допустиму величину за дослідними ТУ ($Ce \leq 0,40$).

Результати дослідження мікроструктури трубних заготовок представлено на рисунку 4.1 і в таблицях 4.5 і 4.6.

Вони показали, що трубні заготовки мають рівноважну ферито-перлітну мікроструктуру з вмістом 6…8 % феритної складової.

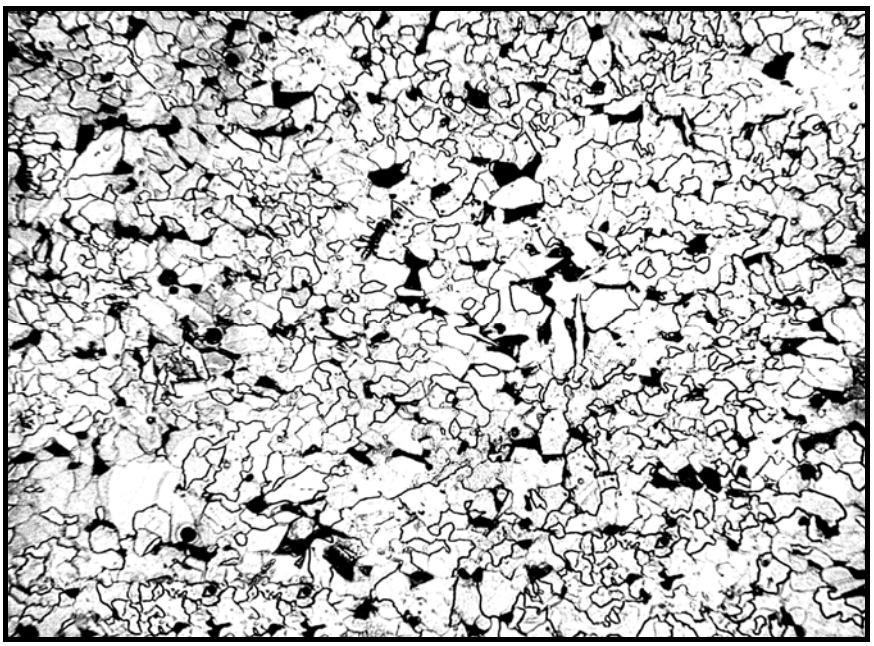


Рисунок 4.1 – Мікроструктура трубної заготовки сталі 06Х1-У, × 500

Макроструктура заготовок також була задовільною і відповідала групі 2 за ДСТУ 3-009-2000 і вимогам дослідних технічних умов (табл. 4.5).

Таблиця 4.5 – Характеристики макроструктури трубних заготовок зі сталі 06Х1-У, виготовлених на «ММЗ ІСТІЛ, Україна».

| № плавки | Показники макроструктури | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Ц.П. | Т.Н. | Л.К. | П.П. |
| 26475 | 1,0/0,5 | 1,0/0,5 | 0/0 | 0/0 |
| 26550 | 1,0/0,5 | 1,0/0,5 | 0,5/0 | 0/0 |

Метал трубних заготовок був чистим по неметалевих включеннях, які були представлені оксидами строченими, силікатами крихкими, пластичними і недеформуємими. Вміст сульфідних неметалевих включень не перевищував 1 б за ГОСТ 1778, нітриди були відсутні (табл. 4.6). Кількість неметалевих включень не перевищувала гранично допустимої згідно з вимогами дослідних ТУ величини.

Таблиця 4.6 – Вміст неметалевих включень у трубних заготовках зі сталі 06Х1-У

| № пл. | Вміст неметалевих включень за ГОСТ 1778, шкала Ш 6 | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | С | О.С. | О.Т. | С.К. | С.П. | С.Н. | Н.С. | Н.Т. |
| 26475 | 0,5 | 0,5-1,0 | 0 | 0-1,0 | 0 | 1,0-1,5 | 0 | 0 |
| середнє | 0,5 | 0,6 | 0 | 1,0 | 0 | 1,25 | 0 | 0 |
| 26550 | 0,5-1,0 | 0,5-1,0 | 0 | 0-1,5 | 0 | 1,0-1,5 | 0 | 0 |
| середнє | 0,6 | 0,6 | 0 | 1,0 | 0 | 1,25 | 0 | 0 |

За рівнем механічних властивостей дослідні трубні заготовки також відповідали вимогам ТУ (табл. 4.7). Разом з цим, показники міцності (границя міцності і границя плинності) трубних заготовок були близькими до нижньої межі вимог ТУ.

Таблиця 4.7 – Механічні властивості дослідних трубних заготовок ∅ 100 мм зі сталі 06Х1-У

| № плавки | Механічні властивості | | |
|---|---|---|---|
| | $\sigma_в$, Н/мм$^2$ | $\sigma_{0,2}$, Н/мм$^2$ | $\delta_5$, % |
| 26475 | 420 | 300 | 37 |
| 26550 | 435 | 290 | 33 |
| Вимоги. ТУ, | ≥ 414 | ≥ 290 | ≥ 25 |

На основі цих результатів зроблено висновок про доцільність підвищення міцнісних властивостей трубних заготовок зі сталі 06Х1-У шляхом мікролегування сталі ніобієм або ванадієм. Ця рекомендація була врахована при виготовленні двох партій трубних заготовок і при розробленні промислових технічних умов на трубну заготовку і труби з зазначеної сталі.

### 4.3. Розробка температурно-деформаційних параметрів енергозберігаючої технології виготовлення нафтогазопровідних труб підвищеної корозійної стійкості зі сталі 06Х1-У.

При розробленні температурно-деформаційних режимів гарячої прокатки труб застосовано результати досліджень технологічної пластичності трубної заготовки шляхом випробувань на гаряче скручування і прошивання в діапазоні температур 1050…1250°С, дані про склад прокатного і термічного обладнання трубних заводів України, зокрема, ЗАТ «НЗСТ «ЮТіСТ», ТОВ «Інтерпайп Ніко-Тьюб», м. Нікополь і ТОВ «Інтерпайп Нижньодніпровський трубопрокатний завод» («Інтерпайп НТЗ»), м. Дніпро, та досліджень впливу температурно-деформаційних обробок на структуру і властивості сталі 06Х1-У [44].

Результати випробувань на гаряче скручування в діапазоні температур 1100…1250°С виточених з трубної заготовки зразків представлено на рисунку 4.2.

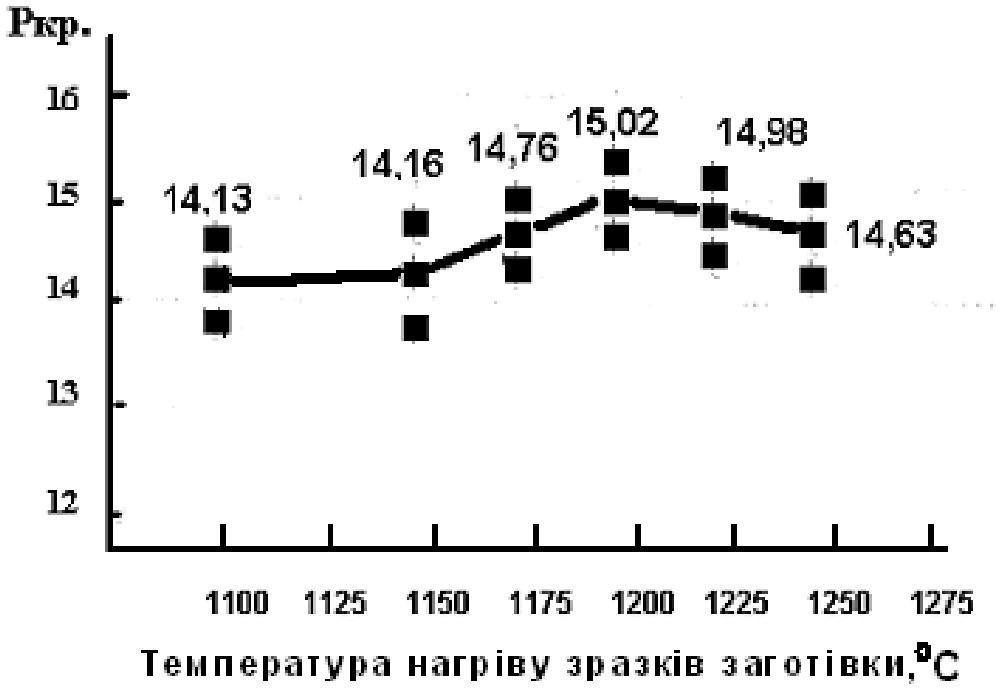



Рисунок 4.2 – Результати випробувань зразків трубної заготовки зі сталі 06Х1-У на гаряче скручування

Випробування технологічної пластичності трубної заготовки на прошивання були проведені на зразках у вигляді конусів при температурах 1150…1200°С, з інтервалом 10…20°С. Результати випробувань представлені на рисунку 4.3.

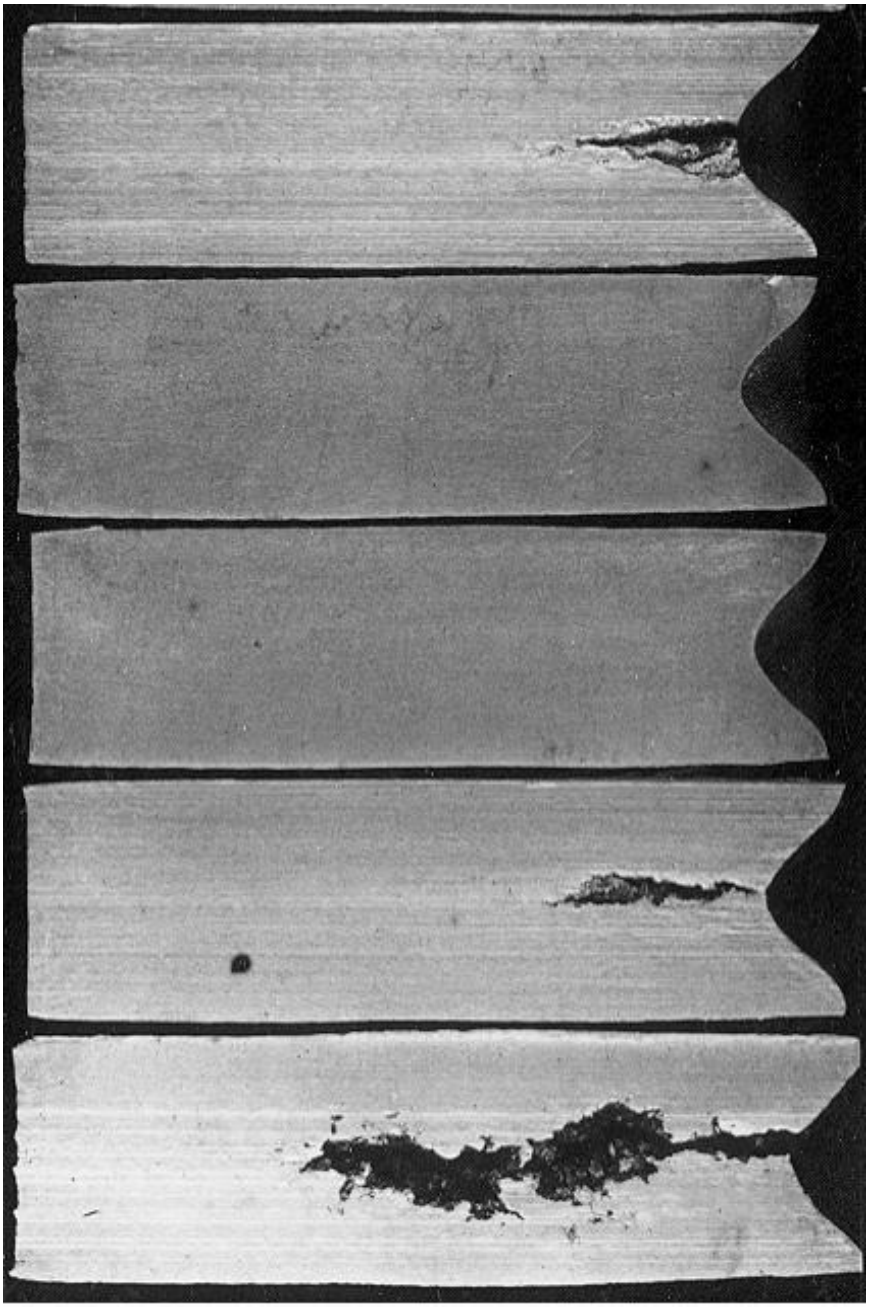



Рисунок 4.3 – Дослідження високотемпературної технологічної пластичності трубної заготовки зі сталі 06Х1-У. Вид перерізу зразків після випробувань на прошивання в діапазоні температур 1150…1220°С

Критичні обтиснення при різних температурах випробувань визначали за формулою: $\delta_{кр} = (1 - \sqrt[3]{1 + k \cdot l}) \cdot 100\%$,

де $k$ - константа, що залежить від розмірів зразка;

$l$ - довжина ділянки зразка після прошивки, на якій не утворилася порожнина (визначалась просвічуванням зразків на рентгенівській установці).

На основі комплексних досліджень було встановлено, що рівень пластичності сталі 06Х1-У задовільний, оптимальна температура нагріву заготовок перед прошиванням складає 1190 ± 10°С.

Розроблення технології виробництва нафтогазопровідних труб зі сталі 06Х1-У здійснювали на ЗАТ «Нікопольський завод сталевих труб «ЮТіСТ» (ЗАТ «НЗСТ «ЮТіСТ»), який має в своєму складі необхідне обладнання, а саме, кільцеву піч для нагріву суцільних трубних заготівок, трубопрокатний агрегат ТПА-140, який містить прошивний, автоматичний, два розкатних, і калібрувальний стани, а також нормалізаційну піч з крокуючими балками для підігріву (за необхідності) труб перед калібрувальним станом.

Технологію розробляли при виготовленні труб ∅ 114×9 мм зі сталі 06Х1-У за замовленням ВАТ «Укрнафта».

В якості експерименту сталь однієї плавки булв ікролегована ніобієм у кількості 0,025 %.

Труби ∅ 114 × 9 мм виготовляли на трубопрокатному агрегаті ТПА «140» з автоматичним станом із суцільних трубних заготовок 120 мм.

Застосування автомат-стану спільно з обкатними станами дозволяє отримувати труби широкого сортаменту, як по геометричних розмірах, так і по марках сталі. При поступальній ході труби в процесі деформації здійснюється її інтенсивне обертання зі швидкістю до 700 об/хв. Температурно-деформаційні умови прокатки нафтегазопровідних труб зі сталиі 06Х1-У наведено в таблиці 4.8. Кінцева деформація труб здійснювалася в калібрувальному стані.

Таблиця 4.8 – Температурно-деформаційні умови прокатки труб зі сталі 06Х1-У

| Стан | Температура деформації, °С | Швидкість деформації, м/с | Коефіцієнт витягування |
|---|---|---|---|
| Прошивний I деформація | 1180-1200 | 0,2-0,3 | 1,44-3,50 |
| Автомат-стан II деформація | 1050-1150 | 2,5 | 1,46-1,65 |
| Обкатний стан III деформація | 900-1000 | 0,8-1,0 | 1,05-1,07 |
| Калибрувальний IV деформація | 850-900 | 0,65-1,0 | 0,95-1,0 |

Технологія виготовлення труб ∅ 114×9 мм включала наступні операції:

- нагрівання суцільних трубних заготовок ∅ 120 мм мірної довжини ~ 2600 мм у кільцевій печі при температурі 1200°С; температура по зонах печі підвищувалася монотонно і відповідала: у I зоні – 965 ± 35°С, у II зоні –1050 ± 50°С, у III зоні – 1145 ± 25°С, у IV і V зонах – 1185 ± 15°С. Загальний час перебування заготовок у печі добігав 2 годин;

- передача трубних заготовок на прошивний стан;

- прошивка суцільних трубних заготівок у циліндричні порожнисті гільзи розмірами ∅ 121×12 мм при температурі 1180-1190°С; передача заготовок на автоматичний стан;

- подвійна прокатка труб на автоматичному стані послідовно на оправках ∅ 94 і 96 мм у калібрі ∅ 114 мм при температурі 1050-1070°С;

- передача труб на двохвалковий розкатний стан;

- розкатка труб на розкатному стані на оправках ∅ 102 мм на розмір ∅ 122×9 мм;

- передача труб на семиклітьовий калібрувальний стан;

- калібрування труб на семиклітьовому стані на кінцевий розмір ∅114×9 мм при температурі кінця деформації, відповідній 860-880°С, без додаткової термічної обробки, отже, за енергозберігаючою технологією, але з контролюванням температури кінцевої деформації.

В якості експерименту частину труб перед калібрувальним станом підігрівали в газовій печі з крокуючими балками до температур 950…1000°С.

## 4.4. Комплексні дослідження структури, корозійних і механічних властивостей труб зі сталі 06Х1-У.

### 4.4.1. Дослідження структури труб.

Комплексні дослідження показали, що отримані за енергозберігаючою технологією гарячекатані труби зі сталі 06Х1-У характеризуються:

- дрібнозернистою ферито-перлітною структурою з рівноважними зернами полігонального фериту розмірами 15...21 мкм, що відповідають № 7…8 за ГОСТ 5639 і до 6 % пластинчастого перліту (рис. 4.4);

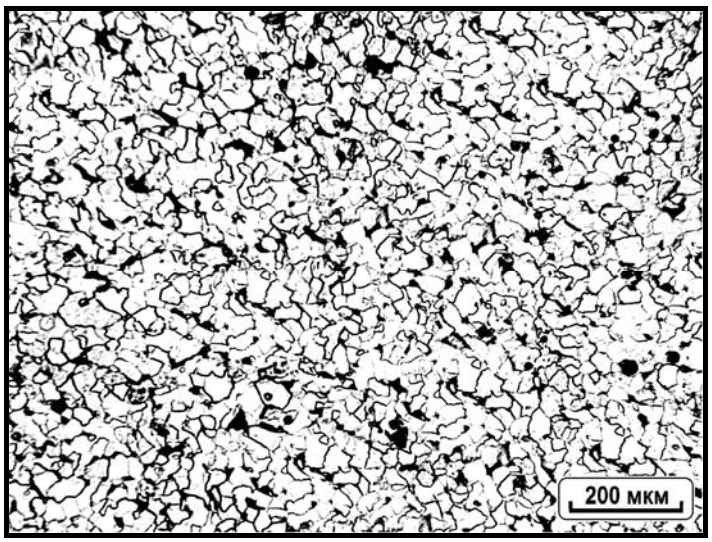
- відсутністю перлітної смугастості (бал 0 за ГОСТ 5640), рисунок 4.4*а*;

- підвищеним (до 23 %) вмістом спеціальних низькоенергетичних границь зерен α-α у феритній складовій сталі (рис. 4.4 *б, в* і 4.5*б*).

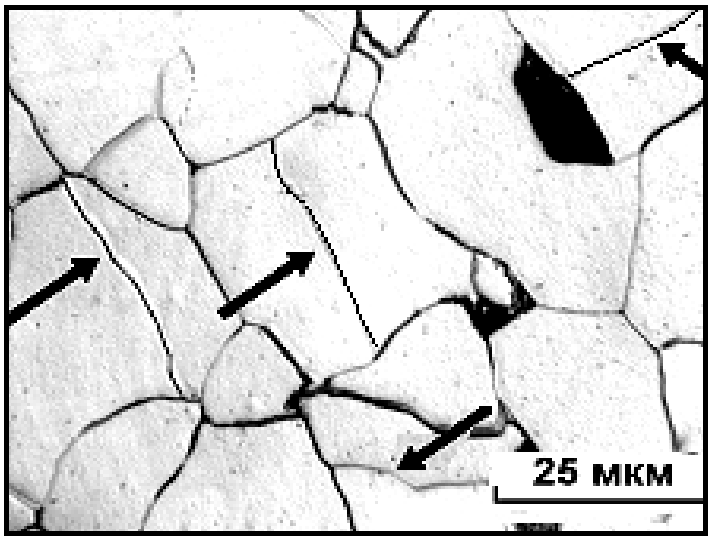
Труби, виготовлені зі сталі, мікролегованої ніобієм, мали більш дрібнозернисту структуру з № зерна 9.

Якщо деформація (калібрування) таких труб завершувалася у верхній області міжкритичного інтервалу (МКІ) температур (при температурах 810…830°С), вони характеризувалися пониженою ударною в’язкістю при від’ємних температурах ($KCV^{-20...-60°C}$=90...170 Дж/см$^2$) порівняно з трубами, виготовленими зі сталі, яка не містила ніобію (365…410, див. далі, табл. 4.12).

Це пов’язано з утворенням в структурі труб з ніобійвмісної сталі осередків мартенситу з підвищеною щільністю дислокацій ($\rho=10^{12}$ см$^{-2}$), які спостерігали при електронномікроскопічному дослідженні їх зразків (рис. 4.6*а*), і з підвищенням щільності дислокацій (до $\rho\approx10^9$) у феритній складовій сталі (рис. 4.6*б*).




*а*

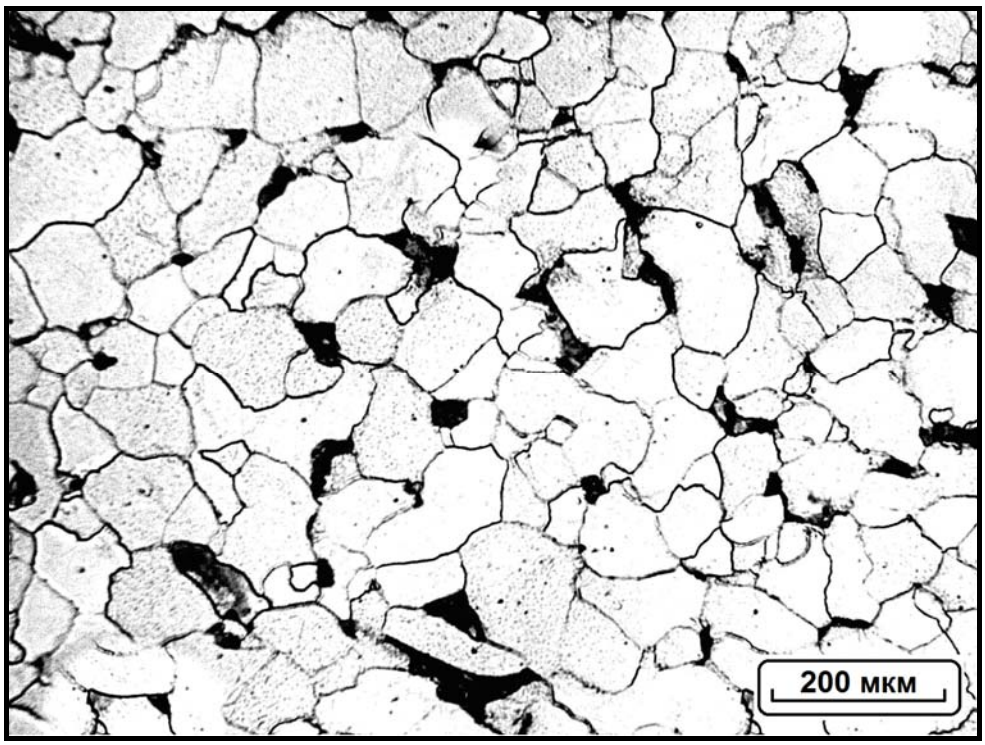



*б*

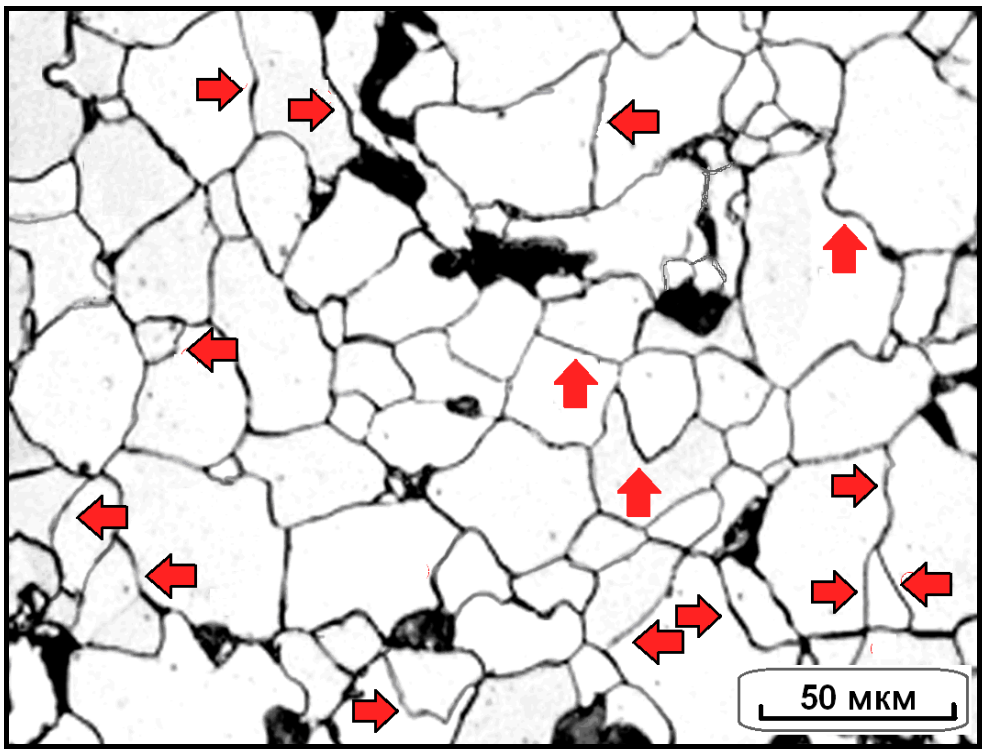



*в*

Рисунок 4.4 – Мікроструктура труб зі сталі 06Х1-У (*а, б*) і цієї сталі, мікролегованої 0,025 % Nb, з підігрівом труб перед калібрувальним станом (*в*): *б, в* – СГ у фериті (показані стрілками); *а* – × 100; *б, в* – × 1000

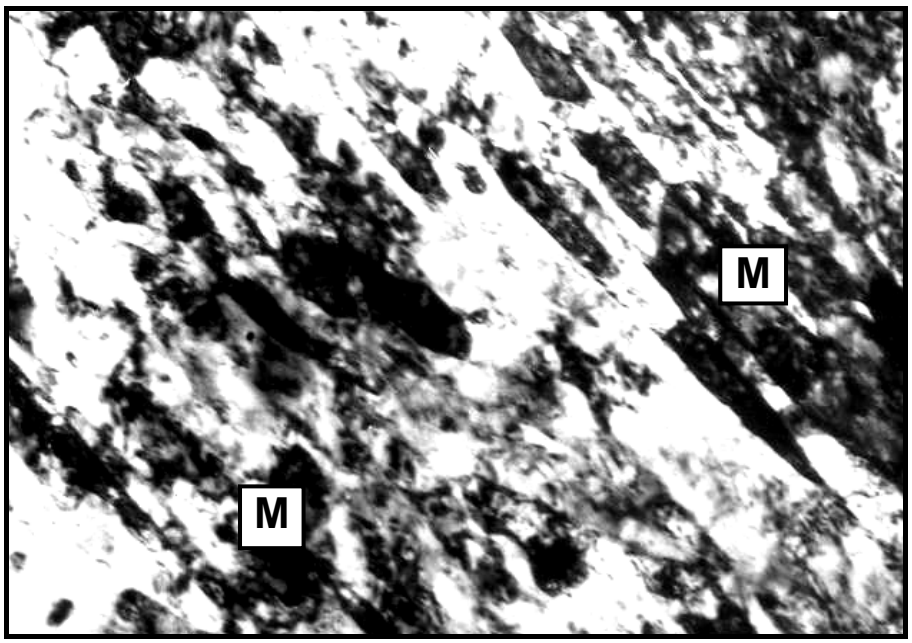



*а*

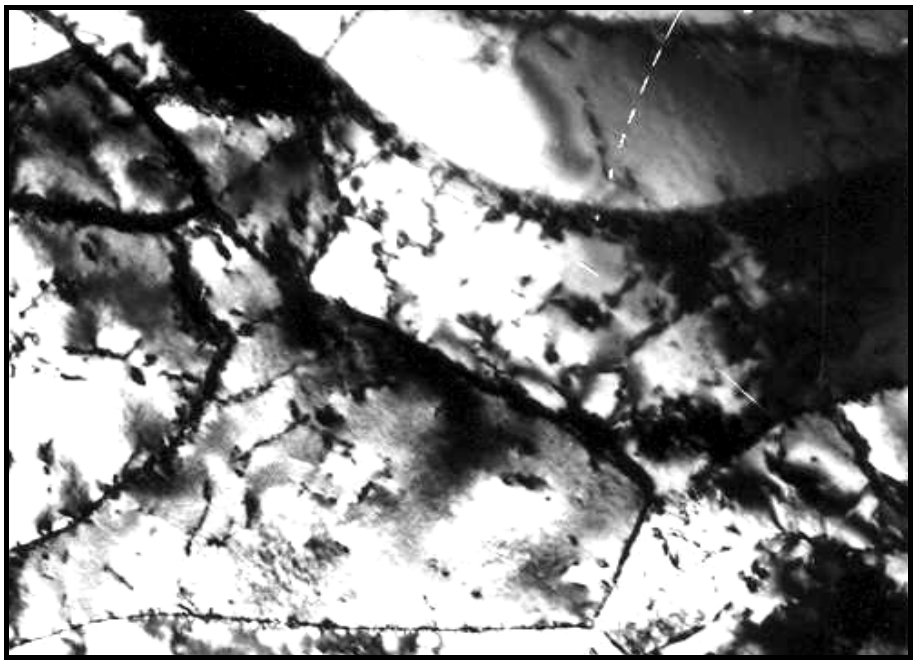



*б*

Рисунок 4.5. Мікроструктура гарячекатаних труб зі сталі 06Х1-У, × 400:
*а* – труба плавки №26475, × 400; *б* – труба пллавки № 26550 (0,024% Nb), яку перед калібрувальним станом піддавали до 950…1000°С, × 1000;
СГ α-α позначено стрілками




*а*



*б*

Рисунок 4.6 – Зародки мартенситу в структурі труб зі сталі 06Х1-У (0,025%Nb) після завершення їх деформації при температурі міжкритичного інтервалу (*а*, × 12 000) і субзеренна дислокаційна структура фериту (*б*, × 25 000)

Суттєвий вплив температури кінцевої операції при виготовленні прокату на в’язкопластичні властивості (ударну в’язкість) труб з

мікролегованих ніобієм і ванадієм сталей відзначається також у роботі Горожаніна П.Ю. [209]. В ній автор наголошує, що серед сукупності технологічних параметрів виробництва гарячекатаних труб температурний інтервал редукування або калібрування є найбільш слабким ланцюгом, який неоднозначно впливає на механічні властивості, зокрема, ударну в'язкість, труб. На основі експериментальних досліджень автором зроблено висновок, що оптимальною температурою калібрування є температура аустенітної області, наближена до температури $Ac_3$.

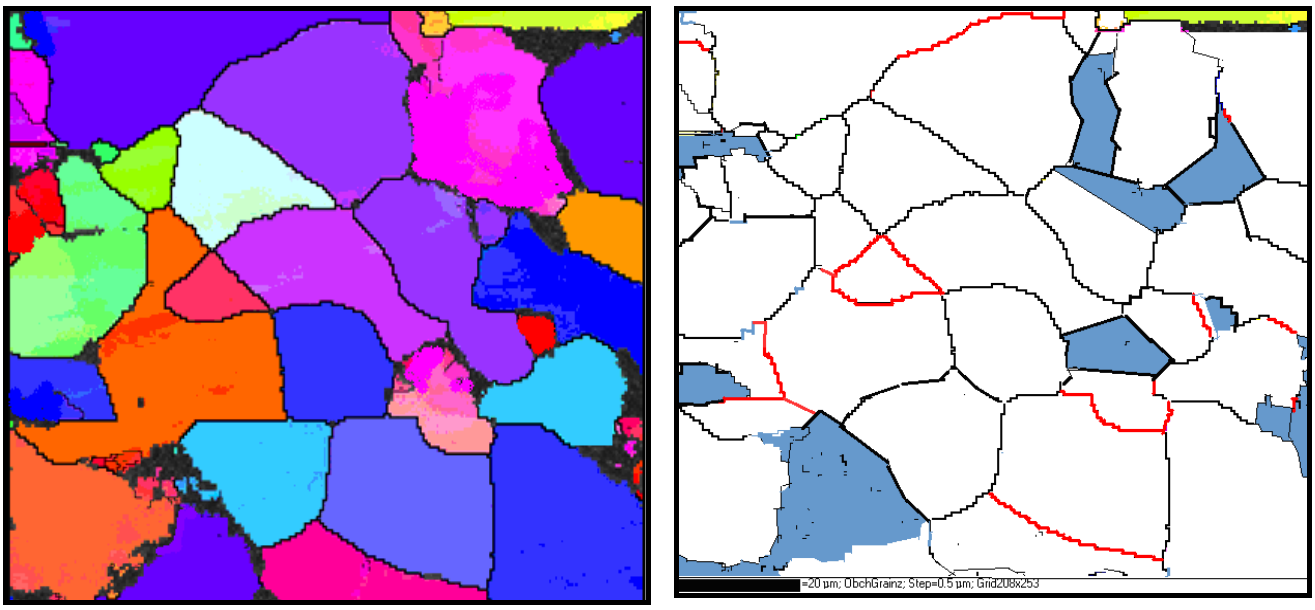
Калібрування труб з мікролегованої ніобієм сталі 06Х1-У в МКІ температур і отримана при цьому несприятлива структура сталі не позначилася на відносному видовженні труб ($\delta_5$, %) при випробуванні їх зразків на розтягування, а також на показниках ударної в'язкості при випробуванні при кімнатній температурі.

Отже, цей результат показує, що ударна в'язкість при від'ємних температурах є найбільш чутливою характеристикою сталей, залежною від їх структури.

Нагрів перед калібруванням труб зі сталі, мікролегованої ніобієм, у щільовій печі з крокуючими балками до температури $\approx 950…1000$°С з витримкою 10 хвилин, забезпечив їх задовільну структуру і високу ударну в'язкість при відємних температурах: $KCV^{-60} = 283…297$ Дж/см$^2$.

У структурі труб, які піддавали нагріву перед калібруванням, вміст СГ був на 3..5 % більшим (рис. 4.4*в* і 4.5*б*), що підтверджено також методом дифракції зворотно розсіяних електронів (рис. 4.7).

На рисунку 4.7*б* видно, що феритна структура сталі характеризується переважною кількістю границь зерен, які входять у потрійні стики під кутом, близьким до 180 , тобто, являються спеціальними, а також наявністю четверних стиків, які також свідчать про понижене натяжіння (питому поверхневу енергію) таких границь.

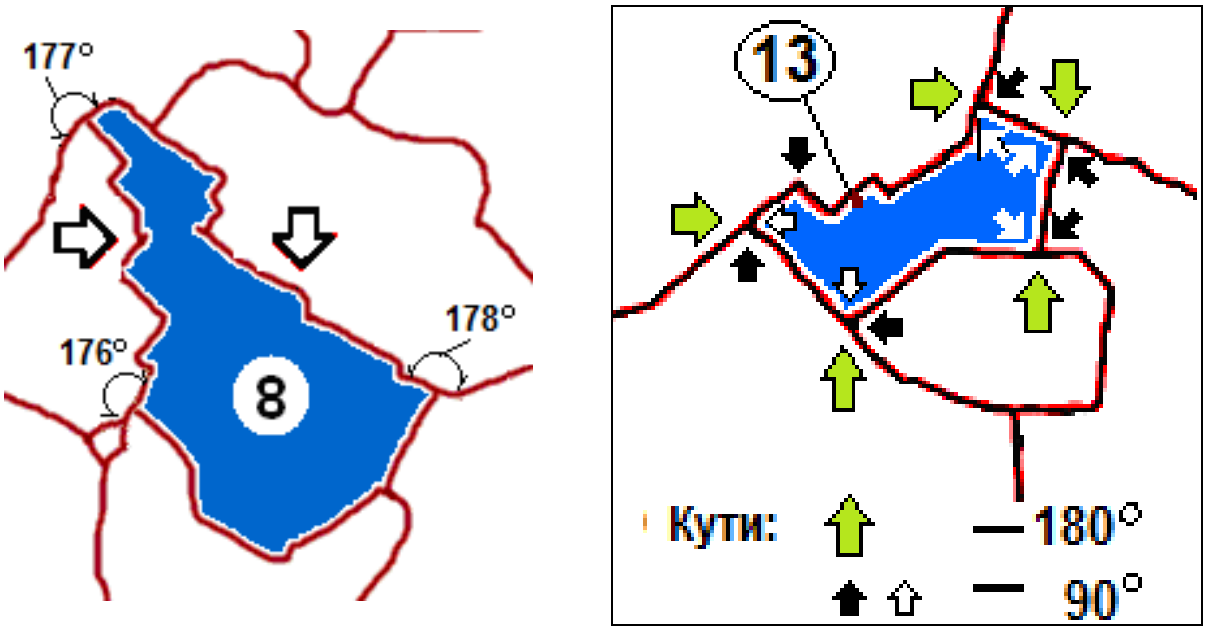


*а* *б*

Рисунок 4.7 – Мікроструктура гарячекатаної труби зі сталі 06Х1-У, підданої нагріву перед калібрувальним станом до 950°С (метод ДЗРЕ): *а* – структура сталі; *б* – її карта-схема, на якій СГ α-α позначені червоними лініями (*б*)

Уперше з застосуванням розробленої металографічної методики [19] в структурі труб зі сталі 06Х1-У між феритною основою і перлітними осередками знайдено умовні міжфазні границі α-γ з пониженою питомою поверхневою енергією у кількості до 22 %, які характеризуються близькими до 180° протилежними їм кутами у потрійних стиках і наявністю фасеток (див. рис. 3.2 в розділі 3 і рис. 4.8).

Стрілками на рисунку (4.8*а*) позначено зигзагоподібні фасетки на спеціальних низькоенергетичних міжфазних границях α-α; білими стрілками на рисунку (4.8*б*) – кути, близькі до 180°, утворені за участю міжфазних границь α-γ (колишня γ-фаза, зафарбована синім кольором), а стрілками зеленого і чорного кольорів – позначено потрійні стики з вуглами, близькими до 180 і 90°, відповідно, які були застосовані для їх подальшого статистичного аналізу. Отже такі границі або їх сегменти не чинять значного натяжіння, що є прямим свідченням про їх низьку питому поверхневу енергію.




*а* *б*

Рисунок 4.8 – Фрагменти структури сталі 06Х1-У з рисунку 3.2 у розділі 3 (перлітні осередки 8 і 13) з позначенням кутів, близьких до 180° у потрійних стиках, утворених за участю умовних міжфазних γ-α границь з пониженою питомою поверхневою енергією

Підрахунок питомої поверхневої енергії умовних міжфазних низькоенергетичних границь α-γ із застосуванням співвідношення Юнга: $\gamma_1/\sin\alpha_1 = \gamma_2/\sin\alpha_2 = \gamma_3/\sin\alpha_3$, показав, що вона дорівнює 38…73 ерг/см$^2$ (рис. 2.3 і 4.8), тобто в 17…25 разів нижча, ніж енергія міжзеренних границь α-α загального типу у феритних структурах (780 ерг/см$^2$).

Статистичний аналіз розподілу величин кутів при дослідженні близько 500 потрійних стиків, показав найбільший максимум (25 %) в районі кутів 180° (рис. 4.9). Другий максимум (15 %) в районі кутів 90° зумовлено найбільш вірогідним сполученням у потрійних стиках саме таких кутів з кутом, близьким до 180°. Такі максимуми відповідають міжфазним границям з пониженою питомою поверхневою енергією.

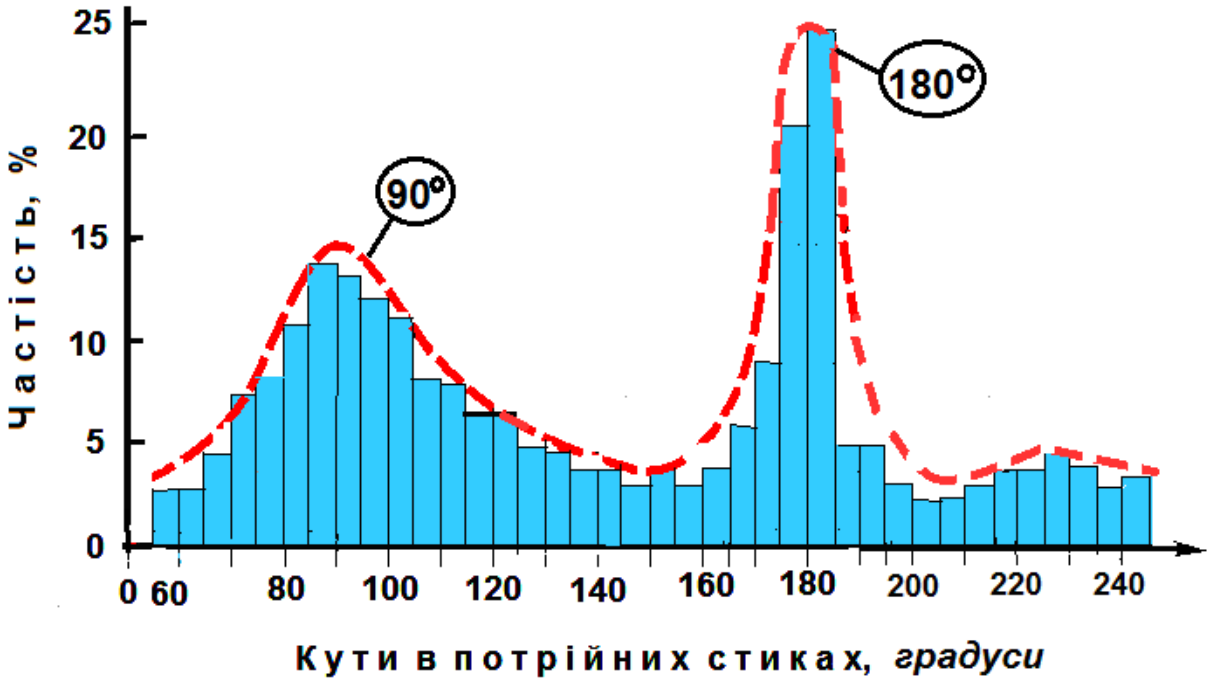



Рисунок 4.9 – Результати статистичного аналізу розподілу величин кутів у потрійних стиках за участю умовних міжфазних границь α-γ з 2-ма максимумами (180 і 90°)

**4.4.2. Комплексні корозійні дослідження нафтогазопровідних труб зі сталі 06Х1-У.**

При виборі методів корозійних досліджень труб зі сталі 06Х1-У керувалися даними літератури і вимогами зарубіжних стандартів до труб нафтового сортаменту.

При дослідженні змінення в часі швидкості корозії зразків труб зі сталі 06Х1-У в модельному хлоридно-ацетатному рочині, який є основою при випробуванні на стійкість проти СКРН за методом NACE TM 0177 (але без сірководню) протягом 1500 годин встановлено, що воно має екстремальний характер з максимумом (0,23 мм/рік) через 750 годин випробувань і наступним зниженням до 0,03 мм/рік внаслідок пасивації сталі (рис. 4.10, *крива 1*).

На відміну від цього, швидкість корозії зразків труб зі сталі 20 за ГОСТ 8732, широко застосовуваних у цей час у нафтогазовидобувній галузі, в цих умовах постійно зростала і в кінці випробувань склала 1,29 мм/рік (рис. 4.10,

*крива 2*), тобто, стала більше, ніж у 43 рази вищою, ніж труб зі сталі 06Х1-У.

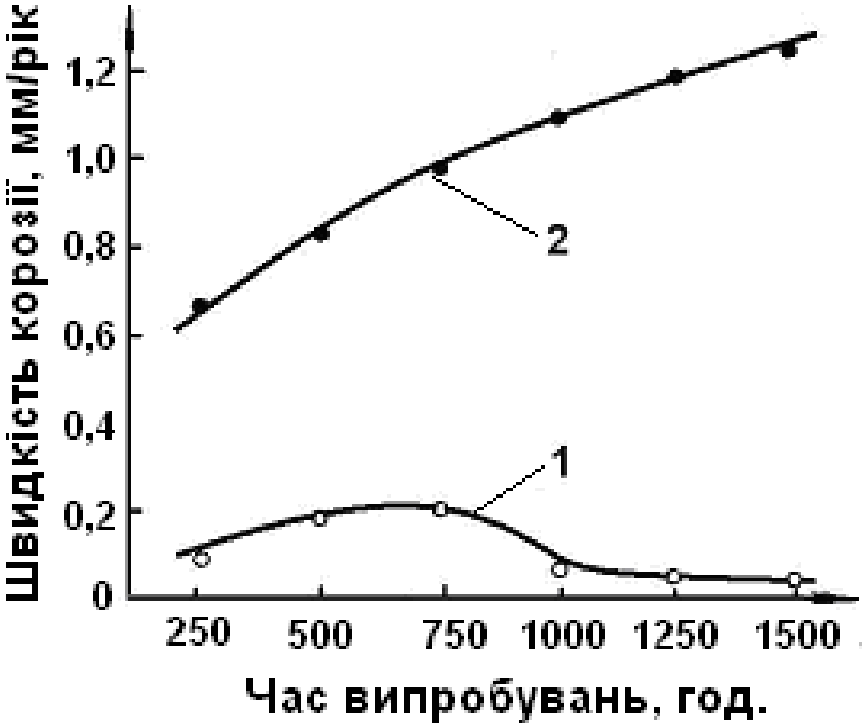



Рисунок 4.10 – Змінення в часі швидкості корозії зразків труб зі сталі 06Х1-У (*кр. 1*) і сталі 20 (*кр. 2*) у модельному хлоридно-ацететному розчині, який є основою при випробуванні на стійкість проти СКРН за методом NACE TM 0177 (але без сірководню)

Хімічний аналіз колориметричним методом оксидної плівки, утвореної на поверхні труб зі сталі 06Х1-У в процесі випробувань, показав підвищений у ній до 2,5 разів порівняно зі сталлю вміст хрому, що сприяє пасивації і підвищенню корозійної стійкості труб. Як вже відзначалося, в літературних джерелах також є дані про підвищений вміст хрому порівняно з основним металом в продуктах корозії сталей, легованих хромом [297, 298], але дані про причини і природу цього явища неоднозначні. Автори робіт [167, 170, 172] вважають, що підвищення вмісту хрому в продуктах корозії відбувається в процесі експлуатації виробів завдяки високої спорідненості хрому до кисню. Це призводить до окисненню хрому в поверхнеіих шарах

металу з утворенням оксидів $Cr_2O_3$ і гідроксидів $Cr(OH)_3$ хрому і перехід його в продукти корозії, та наступної дифузії хрому з серединних шарів металу до поверхні, а в роботі [168] встановлено утворення на поверхні виробів зі сталі, легованої хромом, оксидної плівки з підвищеним вмістом хрому в процесі їх гарячої деформації або термічної обробки.

Висока корозійна стійкість і схильність сталі 06Х1-У до пасивації підтверджена також низкою електрохімічних досліджень зразків труб з неї, у тому числі, до і після експлуатації у високомінералізованій пластовій воді на Анастасівському нафтовому родовищі нафтогазовидобувного управління (НГВУ) «Охтирканафтогаз», порівняно з широко застосовуваними дотепер у нафтогазовидобувній галузі трубами зі сталі 20 за ГОСТ 8732.

Для корозійних досліджено застосовували методи:

- побудови анодних потенціодинамічних кривих (АПК) у водному розчині 0,1 н NaCl;

- побудови катодних поляризаційних кривих (КПК) у розчині сірчаної кислоти й тіомочевини (1н $H_2SO_4$+1,5 г/л $CS(NH_2)_2$), застосовуваному в дослідницьких цілях для прискорених випробувань на стійкість проти СКРН;

- потенціостатичним травленням (катодним наводнюванням) у розчині сірчаної кислоти й тіомочевини при потенціалі $E = -1{,}2$ В протягом 4-х годин.

Встановлено, що на АПК зразків труб зі сталі 06Х1-У, побудованих у розчині 0,1 н NaCl, після експлуатації спостерігається зміщення у позитивному напрямі на 0,15 В (з $-0{,}37$ до $-0{,}22$ В) потенціалу корозії і значне зниження щільності струму анодного розчинення сталі порівняно зі зразками труб до експлуатації. Наприклад, при потенціалі $E = -0{,}1$ В (позначено штриховою лінією) – щільність струму розчинення сталі знижується з $3\cdot10^{-2}$ до $1{,}5\cdot10^{-4}$ А/см$^2$, тобто, до 200 разів (рисунок 4.11, *криві 1 і 2*).

Катодний струм ($I_к$) виділення водню на катодних поляризаційних кривих (КПК) зразків труб зі сталі 06Х1-У в розчині сірчаної кислоти й

тіомочевини був майже на 2 порядки величини нижчим, ніж на зразках зі сталі 20 (рис. 4.12).

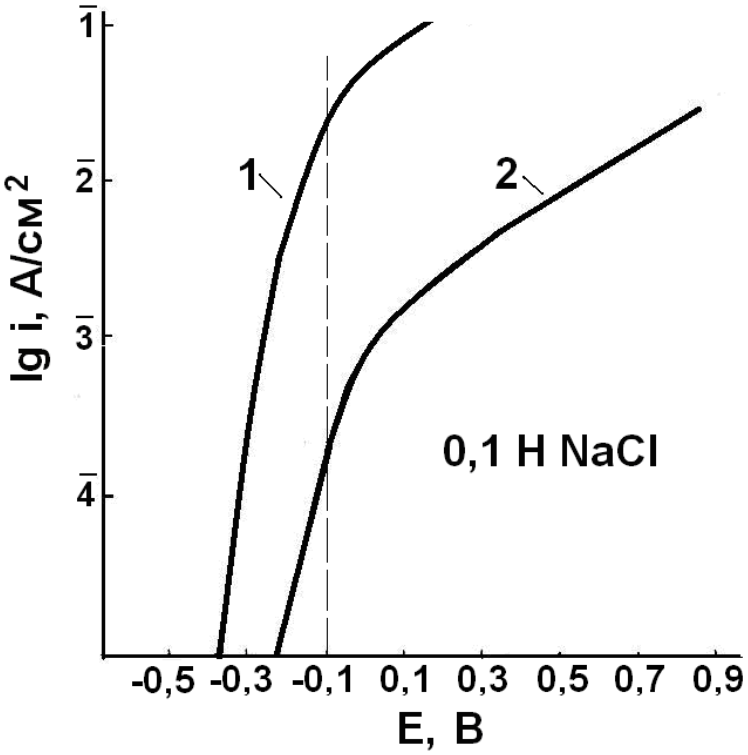



Рисунок 4.11 – АПК, отримані на зразках труб зі сталі 06Х1-У в розчині 0,1 Н NaCl: *крива 1* – до експлуатації; *крива 2* – після тривалої експлуатації в трубопроводі по перекачуванню високомінералізованої пластової води на Анастасівському родовищі НГВУ «Охтирканафтогаз»

Аналогічну картину спостерігали також при катодному наводнюванні цих зразків протягом 4 годин при від′ємному потенціалі Е = – 1,2 В. Щільність катодного струму виділення водню на зразках труб зі сталі 06Х1-У також була значно нижчою (рис. 4.13, *кр. 1 і 2*), ніж на зразках зі сталі 20 (рис. 4.13, *кр. 3 і 4*).

Крім того, встановлено, що величина катодного струму на трубах зі сталі 06Х1-У після експлуатації у високомінералізованій пластовій воді знижувалася в 1,7 разів, а на трубах зі сталі 20 – навпаки, підвищувалася в 1,2 рази. В результаті різниця між ними становить 5 разів (рис. 4.13, *кр. 2 і 4*).

Таким чином, в процесі експлуатації корозійна стійкість труб зі сталі 06Х1-У підвищується і стає значно вищою, ніж у труб зі сталі 20.

Після зазначених випробувань на зразках сталі 06Х1-У ознаки корозії були відсутні, а на зразках сталі 20 внаслідок абсорбції водню утворилися підповерхневі пухирі («блістеринги»).

Труби зі сталі 06Х1-У показали також високу стійкість проти сульфідного корозійного розтріскування при випробуванні за стандартним методом NACE TM 0177 (A) [6, 20, 303]. Жоден із зразків труб групи міцності Х 42 (виготовлених зі сталі без ніобію), і групи міцності Х52 (виготовлених зі сталі, мікролегованої ніобієм), не зруйнувався за базовий час випробувань 720 годин при розтягуючих напруженнях, 0,75 $\sigma_{0,2}$ сталі (табл. 4.10).

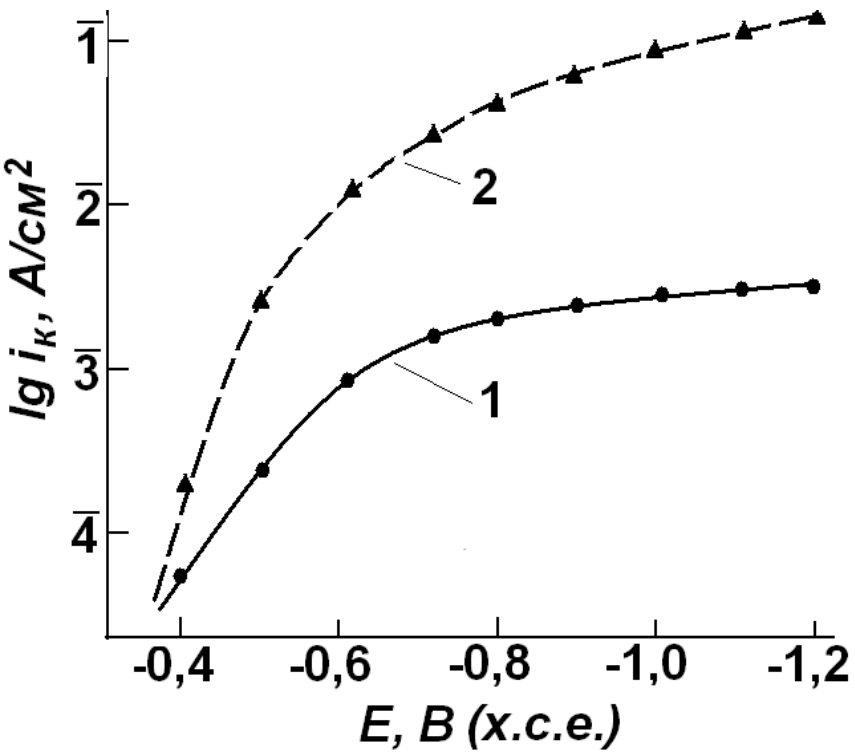



Рисунок 4.12 – Катодні поляризаційні криві сталей 06Х1-У (*крива 1*) і 20 (*крива 2*) у розчині 1н $H_2SO_4$ +1,5 г/л $CS(NH_2)_2$

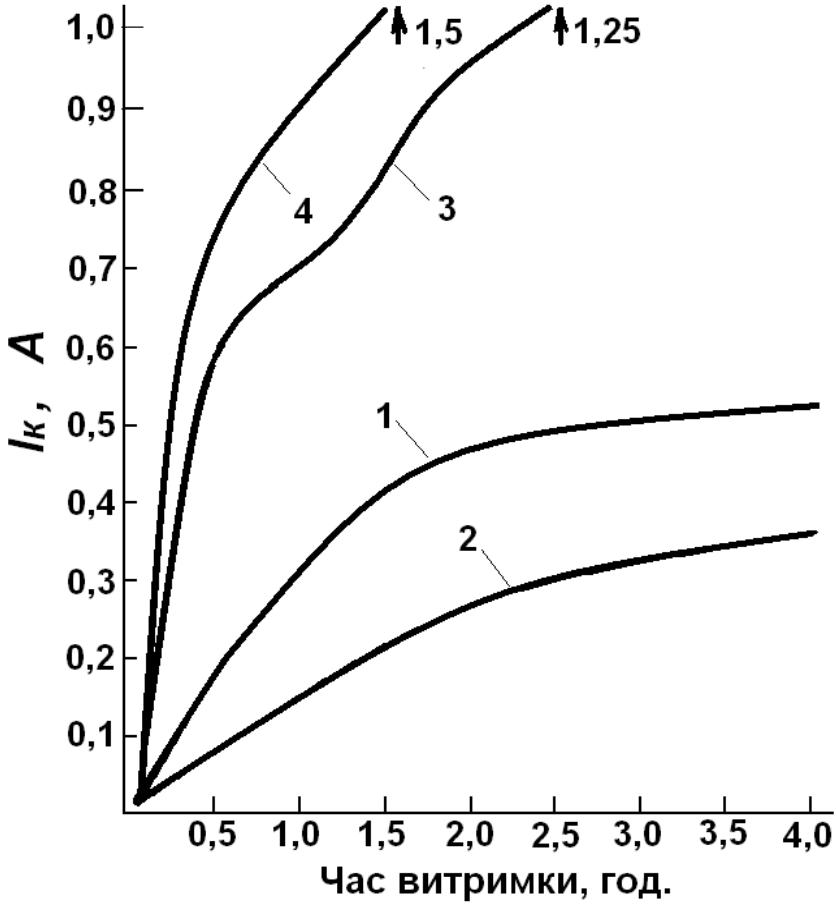



Рисунок 4.13 – Змінення в часі катодного струму наводнювання в розчині 1н $H_2SO_4$+1,5 г/л $CS(NH_2)_2$) при Е=–1,2 В на зразках труб сталі 06Х1-У (*кр. 1 і 2*) і 20 (*кр. 3 і 4*); *кр. 1 і 3* – отримані на зразках труб до експлуатації; *кр. 2 і 4* – після тривалої експлуатації

Таблиця 4.10 – Результати випробувань нафтогазопровідних труб зі сталі 06Х1-У на стійкість проти СКРН за методикою NACE TM 0177 (метод А)

| Розміри труб, мм | Група міцності | Розтягуючі напруження, $\sigma_{р.}$, МПа | Час до руйнування, год. |
|---|---|---|---|
| ∅76…114×6…9 | Х42; Х52 | 200 і 250 ($0{,}7\sigma_{0,2}$) / 220 і 275 ($0{,}75\sigma_{0,2}$) | >720 |
| | Х42; Х52 | 250 і 290 ($0{,}8\ \sigma_{0,2}$) | від 593 до 735 |

При розтягуючих напруженнях 0,8 $\sigma_{0,2}$ результати випробувань були нестабільними (табл. 4.10).

Після випробувань на стійкість проти водневого розтріскування за стандартним методом NACE TM 0284 [305] підповерхневі пухирі («блістеринги») і крихкі тріщини в структурі зразків труб зі сталі 06Х1-У були відсутні, рисунок 4.14 (CLR = 0, CTR = 0).

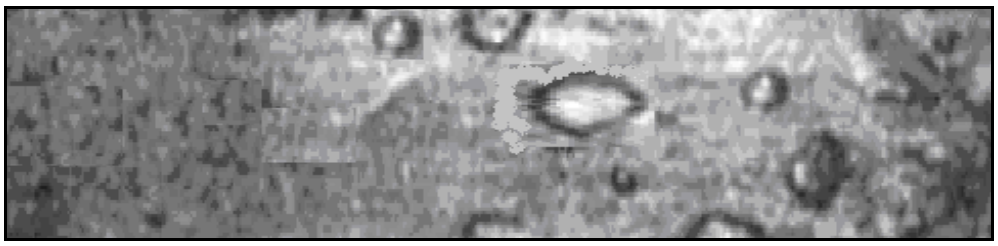
Швидкість корозії зразків у сірководеньвмісному середовищі була відносно низькою (0,29-0,30 мм/рік) [6, 20, 305].



Рисунок 4.14 – Зовнішній вид зразка гарячекатаної труби ∅ 89×8 мм зі сталі 06Х1-У після випробувань на водневе розтріскування

Зразки труб зі сталі 20 при випробуваннях на стійкість проти ВР більше насичувалися воднем, внслідок чого на них утворювалися блістеринги (рисунок 4.15*а*) і тріщини, як всередині, так і на поверхнях зразків, рис. 4.15*б*.

Слід відзначити, що за літературними даними [190, 202] швидкість корозії труб з низьколегованої сталі 20ХФ при випробуванні на стійкість проти ВР за методом NACE TM 0284 може сягати 0,8 мм/рік, а труб зі сталі 20 – більше 2 мм/рік [6, 20, 50-52].



*а*



*б*

Рисунок 4.15 – Блістеринги (*а*) і тріщини (*б*) у зразку сталі 20 після катодного наводнювання: *а* – вид частини поверхні зразка з пухирями після випробувань (× 10); *б* – тріщина, утворена в результаті наводнювання (× 4)

Згідно з вимогами технічних умов Трубної металургійної компанії (ТМК) Росії (ТУ 14-3Р-124-12 «Трубы повышенной коррозионной стойкости для обустройства месторождений ОАО «НК Роснефть» і технічних умов ТУ 14-3-1963-2005 «Трубы бесшовные горячедеформированные повышенной коррозионной стойкости и хладостойкости» ОАО «Волжский трубный завод»), в структурі нафтогазопровідних труб зі сталі 13ФА і 08ХМЧА підвищеної корозійної стійкості, – після зазначених випробувань допускаються поздовжні й поперечні тріщини (з коефіцієнтом довжини CLR = 6 % і коефіцієнтом товщини CTR = 3 %) [183, 184, 304], а згідно з вимогами API 5 L і API 5 CT також допускаються тріщини в металі труб після випробувань на ВР, які характеризуються показниками: CLR ≤ 15 %, CTR ≤ 5 % і CSR ≤ 2 % (показник чутливості до ВР, який розраховується на основі перших двох) [191, 192].

### 4.4.3 Випробування механічних властивостей нафтогазопровідних труб зі сталі 06Х1-У.

Випробування труб на розтягування проводили на зразках-сегментах товщиною, рівною товщині труби (9 мм), шириною 10 мм і довжиною 180 мм і на механічно оброблених (виточених) зразках діаметром 5…8 мм.

Випробування на ударну в'язкість проводили на поздовжніх зразках розмірами 5×8×55 мм з гострим V-подібним надрізом (за Шарпі), при від'ємних температурах мінус 20°С, мінус 40°С і мінус 60°С.

Результати випробувань механічних властивостей нафтогазопровідних труб із сталі 06Х1-У представлено в таблицях 4.11 і 4.12.

Таблиця 4.11 – Узагальнення статистичних даних випробувань механічних властивостей на розтягування труб із сталі 06Х1-У на розтягування (в дужках – кількість партій)

| Розміри труб, мм | $\sigma_в$, Н/мм$^2$ | $\sigma_{0,2}$, Н/мм$^2$ | $\sigma_{0,2}$ / $\sigma_в$ | $\delta_5$, % | Примітка |
|---|---|---|---|---|---|
| ∅ 114×9 (18) | 420…440<br>сер. 430 | 300…330<br>сер. 315 | 0,71…0,75<br>сер. 0,73 | 32…37<br>сер. 35 | сегменти |
| ∅ 114 × 9 (46) | 440…460<br>сер. 450 | 330…340<br>сер. 335 | 0,74…0,75<br>сер. 0,75 | 30…36<br>сер. 33 | зразки<br>∅ 5 мм |
| ∅ 114×9 (16) | 500…540<br>сер. 520 | 385…410<br>сер. 398 | 0,76…0,77<br>сер.0,77 | 29…35<br>сер. 32 | те саме,<br>0,025 % Nb |
| Вимоги ТУ | не менше | | не більше | не менше | у дужках – для сталі з Nb |
| | 413 (455) | 289 (359) | 0,83 | 25 | |
| Вимоги API 5L для груп міцності Х 42 / Х 46 / Х 52 / Х 56 | не менше | | не більше | не менше | – |
| | 420 / 441 / 462 / 497 | 294 / 322 / 364 / 392 | 0,93 | 23 / 22 21 / 19 | |

Таблиця 4.12 – Результати випробувань труб ∅ 89×8 мм із сталі 06Х1-У на ударну в'язкость по Шарпі

| № плавки (№ партії) | Ударна в'язківсть (KCV, Дж/см$^2$, при температурі, °С: | | |
|---|---|---|---|
| | – 20 | – 40 | – 60 |
| 26475 (146) | 378…388 | 381…393 | 365…403 |
| 26475 (147) | 386…394 | 369…413 | 365…383 |
| 26475 (148) | 400…410 | 367…389 | 369…408 |
| 26550 (149) | 394…405 | 386…403 | 376…396 |
| 26550 (150) | 388…398 | 373…397 | 367…402 |
| **середня** | **398** | **388** | **382** |
| Вимоги ТУ | ≥ 200 | ≥ 150 | ≥ 150 |

З них витікає, що дослідні гарячекатані труби ∅ 114×9 мм зі сталі 06Х1-У характеризуються високим комплексом механічних властивостей, які відповідають вимогам дослідних ТУ і групам міцності Х42-Х46 за API 5L (табл. 4.11) та мають високу ударну в'язкість при від'ємних температурах, яка значно перевищує вимоги ТУ: $KCV^{-20\ldots-60}$=365…410 Дж/см$^2$ (табл. 4.12). Тобто, труби характеризуються високою холодноламкістю.

Мікролегування сталі ніобієм у кількості 0,025 % підвищує міцнісні характеристики труб ($\sigma_в$ і $\sigma_{0,2}$) у середньому на 15 і 20 %, відповідно, до відповідності їх групі міцності Х 52 (за усередненими даними масових випробувань Х 56), без помітного зниження відносного видовження. Отже мікролегування сталі 06Х1-У є перспективним для підвищення міцнісних властивостей труб, але при цьому для забезпечення високої ударної в'язкість при від'ємних температурах, слід більш ретельно додержуватися температури кінця деформації, яка має бути не нижче температури $Ac_3$ (≈ 850°С).

Звертає на себе увагу низьке співвідношення границі плинності до границі міцності $\sigma_{0,2}$ / $\sigma_в$ сталі, яке в основному не перевищує величини 0,75. Зазначена характеристика є також опосередкованим показником стійкості труб проти сульфідного корозійного розтріскування під напруженням і проти водневої крихкості у сірководеньвмісному середовищі.

Зокрема, відповідно до вимог стандартів МСКР 0175 і API Spec. 5L [191], для труб, стійких проти СКРН, співвідношення $\sigma_{0,2}/\sigma_в$ не повинно перевищувати величини 0,93.

Як і слід було очікувати, рівень міцносних властивостей, отриманий на зразках-сегментах, був нижчим, ніж на виточених зразках круглого перетину (табл. 4.11).

## 4.5. Результати експлуатаційних випробувань дослідної партії нафтогазопровідних труб зі сталі 06Х1-У в нафтогазовидобувній галузі.

Проведено тривалі (більше 10 років) експлуатаційні випробування першої дослідної партії нафтогазопровідних труб ∅ 114×9 мм зі сталі 06Х1-У, виготовлених за розробленою технологією, на Анастасівському родовищі НГВУ «Охтирканафтогаз» Сумської області, яке характеризується високою агресивністю пластових вод, що містять до 150 г/л хлоридів, інші мінеральні солі, вуглекислоту, вуглекислий газ і сліди сірководню.

Дослідна партія труб зі сталі 06Х1-У в кількості ~ 15 т (~ 650 м) була встановлена на ділянці трубопроводу з урахуванням максимальної агресивності транспортуємого по них середовища – пластової води при температурі 15-50°С і тиску Р = 5-11МПа (таблиця 4.13) [2, 3, 6].

Обстеження дослідного трубопроводу з труб зі сталі 06Х1-У здійснювали через 3, 6,5 і 10 років експлуатації.

При першому обстеженні через 3 роки експлуатації було проведено розкриття траншеї і від трубопроводу з труб зі сталі 06Х1-У вирізана катушки довжиною 300 мм зі зварним стиком. Для порівняння був

відібраний аналогічний зразок від промислово використовуваних на цьому родовищі труб зі сталі 20 за ГОСТ 8732.

Таблиця 4.13 – Характеристика пластових вод НГВУ «Охтирканафтогаз» (Р = 5-11 МПа)

| Щільність, г/дм$^3$ | pH | Вміст іонів, г/л | | | Загальна мінералізація, г/л | Вміст газів, мг/л | | | t, °С |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $Cl^-$ | $HCO_3$ | інші | | $H_2S$ | $CO_2$ | $PO_2$ | |
| 1,12-1,15 | 4,77-6,18 | 93,7-146,8 | 0,12-0,22 | 56,9-89,3 | 150,9-235,7 | 4,8 | 58,2 | 1,0 | 15-50 |

Обстеженням зовнішнього виду зразків було встановлено, що на зовнішній і внутрішній поверхнях труб зі сталі 06Х1-У в процесі експлуатації утворилася тонка оксидна плівка, міцно зчеплена з поверхнею, помітних корозійних ушкоджень основного металу і зварного з'єднання не виявлено, стоншення стінки труби понад допустимі межі було відсутнє.

Візуальний і радіографічний контроль зварених з'єднань (кільцевих швів), виконаних електродами марки АНЛ-1 з вмістом 1,5 % Cr, також не виявив у них недопустимих дефектів і помітних змін у процесі експлуатації (рис. 4.16).

Середня швидкість корозії труб зі сталі 06Х1-У за 3 роки експлуатації склала 0,052 мм/рік.

На зразках труб зі сталі 20 в процесі експлуатації утворилися пухкі продукти корозії, які відшаровувалися від поверхні, під ними спостерігалася виразкова корозія, як в зоні зварного шва, так і по тілу труби.

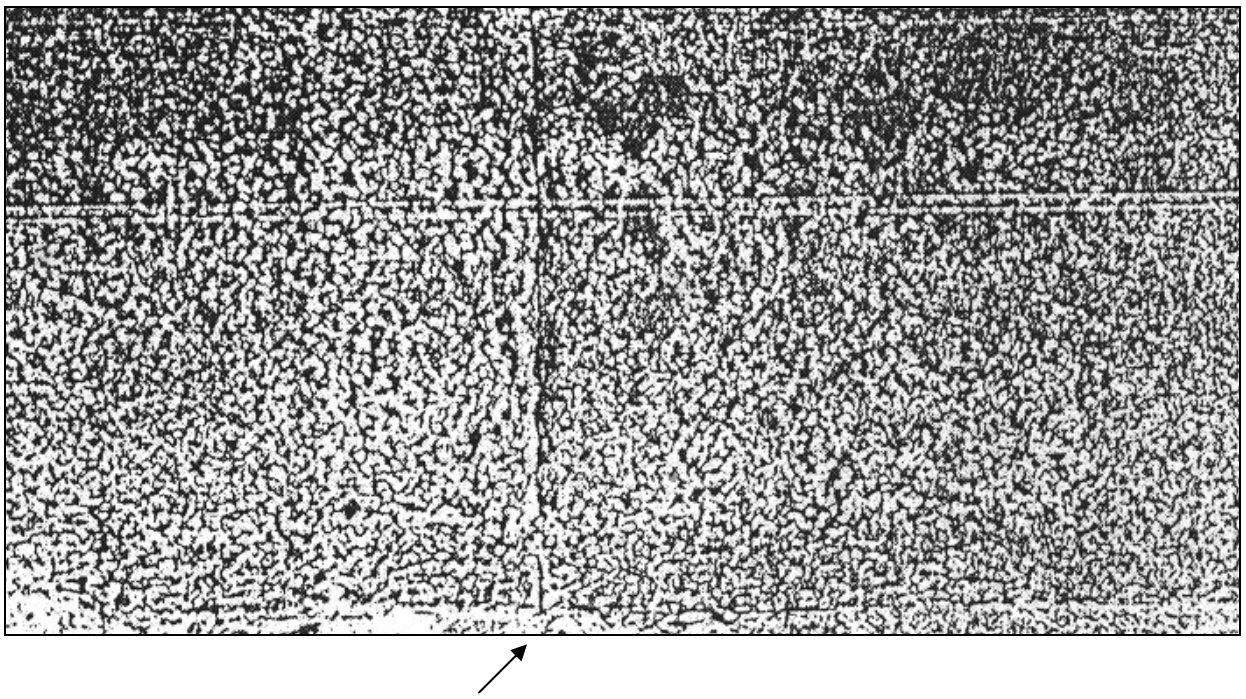



Рисунок 4.16 – Вид внутрішньої поверхні труби зі сталі 06Х1-У зі зварним кільцевим швом через 3 роки експлуатації на Анастасівському родовищі НГВУ «Охтирканафтогаз»

Друге обстеження експериментального трубопроводу було здійснено через 6,5 років його експлуатації комісією в складі представників ВАТ «Укрнафта», «НГВУ «Охтирканафтогаз» і автора цієї дисертаційної роботи (рис. 4.17).

Воно також показало задовільний стан дослідного трубопроводу з труб $\varnothing 114 \times 9$ мм зі сталі 06Х1-У та незначну ступінь його корозійного ушкодження. Під час обстеження зібрано і узагальнено статистичні дані та виконано аналіз причин руйнування та виходу з ладу нафтагазопроводів різного призначення на родовищах Анастасівському, Перекопівському, Бугреватівском, Качанівському НГВУ «Охтирканафтогаз», за період з 1995 по 2000 роки.

Результати анализу представлено в таблиці 4.14 [6].



Рисунок 4.17 – Т.О. Дергач під час обстеження експериментального трубопроводу з труб зі сталі 06Х1-У на Анастасівському родовищі НГВУ «Охтирканафтогаз» Сумської області, Україна

З таблиці 4.14 витікає, що за 6,5 років на родовищах НГВУ «Охтирканафтогаз» відбулося більше 2 000 поривів трубопроводів з труб зі сталі 20 (як по тілу труби, так і по зварним з’єднанням), у тому числі щорічно відбувається від 200 до 700 поривів.

Наибільша кількість корозійних ушкоджень мала місце на Анастасівському і Перекопівському родовищах, які характеризуються максимальною агресивністю пластових вод.

Таблиця 4.14.– Аналіз корозійних пошкоджень нафтогазопровідних труб на нафтових родовищах НГВУ «Охтирканафтогаз»

| Роки | Кількість руйнувань / причини і характер руйнувань на нафтогазових родовищах | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Анастасівському і Перекопівському | Бутеватівському | Інших | Всього за рік |
| 1996 | 191 руйнування., в т.ч. 133 по тілу труби, 58 по зварному шву+176 руйнувань на свердловинах | 82 руйнувань., в т.ч. 55 по тілу труби, 27 по зварному шву | Качанівське – 74 руйнування, у т. ч. (22/52) + 176 на свердловинах | **699** |
| 1997 | 145 руйнувань, в т.ч. 82 по тілу труби, 63 по зварному шву | 29 руйнувань, в т.ч. 20 по тілу труби, 9 по зварн. шву | Качанівське – 112 руйнувань | **286** |
| 1998 | 103 руйнування, в т.ч. 48 по тілу труби, 55 по зварн. шву | 44 руйнувань, в т.ч. 27 по тілу труби, 17 по зварн. шву | Качанівське, Рибальське, Козиєвське 27 руйнувань (18/9) + 47 на свердловинах | **221** |
| 1999 | 151 руйнування, в т.ч. 86 по тілу труби, 65 по зварн. шву | 42 руйнування, в т.ч. 8 по тілу труби, 34 по зварн. шву | Качанівське – 20 руйнувань (13/7) + 53 на свердловинах | **266** |
| 2000 | 115 руйнувань., в т.ч. 44 по тілу труби, 71 по зварн. шву | 59 руйнувань, в т.ч. 11 по тілу труби, 48 по зварн. шву | Качанівське – 23 (19/4) + 10 на свердловинах | **207** |
| 2001 | 186 руйнувань., в т.ч. 134 по тілу труби, 52 по зварн. шву + 8 руйнувань на свердловинах | 107 руйнувань, в т.ч. 44 по тілу труби, 63 по зварн. шву | Качанівське – 58 руйнувань (12/46) | **359** |
| 2002 (9 міс.) | 88 руйнувань., в т.ч. 54 по тілу труби, 24 по зварн. шву + 12 руйнувань. на свердловинах | 7 руйнувань, в т.ч. 4 по тілу труби, 3 по зварн. шву | Качанівське – 49 руйнувань (19/30) | **156** |
| ВСЬОГО: | **1175** | **370** | **649** | **2194** |

На підставі вищевказаних досліджень комісією в складі представників ВАТ «Укрнафта», НГВУ «Охтирканафтогаз» і ДП «Науково-дослідний трубний інститут» (ДП «НДТІ»), – за участю автора цієї роботи (рис. 4.17), було складено акт обстеження експериментального нафтогазопроводу, змонтованого із труб зі сталі 06Х1-У, який підтвердив його задовільний стан і значний резерв подальшої працездатності (акт обстеження додається).

При третьому обстеженні експериментального трубопроводу через 10 років експлуатації встановлено зниження в часі середньої швидкості корозії труб зі сталі 06Х1-У (з 0,052 мм/рік через 3 роки до 0,02 мм/рік через 10 років експлуатації, тобто у 2,6 рази), а також підвищений (до 3 %) вміст хрому в утворених на їх поверхнях продуктах корозії (оксидній плівці).

За останніми даними НГВУ «Охтирканафтогаз» експериментальний трубопровід з труб зі сталі 06Х1-У експлуатується без ушкоджень дотепер, отже протягом більше 20 років.

Проведено також експлуатаційні випробування дослідних труб зі сталі 06Х1-У протягом 80 діб (2,7 місяців) на підприємстві ТОВ «ПермНДПІнафта» (Північний Урал, Росія) в агресивній високомінералізованій стічній воді, яка, крім хлоридів та інших агресивних компонентів містила сірководень (у кількості до 45 мг/л), таблиця 4.15, які також показали значно більш високу корозійну стійкість нафтогазопровідних труб зі сталі 06Х1-У порівняно з трубами зі сталі 20 (табл. 4.16 [2].

Таблиця 4.15 – Характеристика стічних вод ТОВ «ПермНДПІнафта». Родовища «Кам’яний Лог» (1) і «Кокуй» (2), тип води хлоркальцієвий

| Родовище | pH | Щільність, г/см$^3$ | Мінералізація г/л | Вміст іонів, мг/л | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | $HCO_3$ | $SO_4$ | $Cl^-$ | інших | $CO_2$ розч. | $H_2S$ |
| 1 | 6,6 | 1,051 | 75,34 | 195,2 | 437,01 | 46089 | 29051 | 5,3 | 27,3 |
| 2 | 6,5 | 1,088 | 124,28 | 231,8 | 597,5 | 75869 | 47577 | 9,4 | 43,8 |

Таблиця 4.16 – Результати промислових випробувань труб зі сталі 06Х1-У протягом 6 місяців на родовищі ТОВ «ПермНДПІнафта»

| Робоче середовище | Сталь | Швидкість корозії, мм/рік | | Характер корозії |
|---|---|---|---|---|
| | | загальної | локальної | |
| Стічна вода УППН «Кам'яний Лог» і «Кокуй» | 06Х1-У | 0,14…0,17 середня **0,16** | **≤ 0,2** | Ледь помітні плями на поверхні, мілкі виразки |
| | 20 | 0,33…0,46 середня **0,4** | **до 5,5** | Виразкова корозія глибиною до 1,2 мм |

Дослідні труби зі сталі 06Х1-У мали в середньому в 2,5 разів більш низьку швидкість загальної корозії і у 27,5 разів – швидкість локальної (виразкової) корозії порівняно з трубами зі сталі 20 (табл. 4.16).

Висока корозійна стійкість труб зі сталі 06Х1-У зумовлена: науково обґрунтованим збалансованим хімічним складом сталі; відсутністю в структурі сульфідних неметалевих включень; сформованою в процесі гарячої прокатки за розробленою технологією дрібнозернистою ферито-перлітною структурою сталі з підвищеним вмістом СГ α-α, а також умовних міжфазних границь α-γ з пониженою поверхневою енергією і підвищеною корозійною стійкістю; утворенням на поверхні труб у хлоридних і хлоридно-оцтових середовищах захисної оксидної плівки з підвищеним вмістом хрому.

Відновлення зруйнованих трубопроводів потребує значних витрат. Підтримування трубопроводів зі сталі 20 у виробничому стані потребує застосування інгібіторів корозії, на які щорічні витрати складають мільйони гривень. Отже, застосування труб підвищеної корозійної стійкості сприяє підвищенню ефективності виробництва в нафтогазовидобувній галузі.

**4.6. Впровадження енергозберігаючої технології виробництва нафтогазопровідних труб зі сталі 06Х1-У на ЗАТ НЗСТ «ЮТіСТ» і в нафтогазовидобувній галузі.**

За період розроблення технології були виготовлені на підприємстві ЗАТ «Нікопольський завод сталевих труб «ЮТіСТ» (ЗАТ «НЗСТ «ЮТіСТ») за замовленнями ВАТ «Укрнафта» і пройшли випробування дослідні й дослідно-промислові партії нафтогазопровідних труб зі сталі 06Х1-У розмірами ∅ 76 × 6 мм, ∅ 89 × 8 мм і ∅ 114 × 9 мм.

Аналіз технології, виготовлення і досліджень зазначених труб показав, що для їх виробництва може бути застосована суцільна гарячекатана трубна заготовка, виготовлена на металургійних заводах України «ММЗ ІСТІЛ, Україна», м. Донецьк, і ЗАТ «Дніпроспецсталь», м. Запоріжжя.

Згідно з розробленою технологією нафтогазопровідні труби зі сталі 06Х1-У можуть виготовлятися на трубопрокатному агрегаті типу «ТПА 140», який містить у своєму складі кільцеву піч для нагрівання трубних заготовок, прошивний, автоматичний, два розкатних і калібрувальний стани, а також піч для підігріву труб перед калібрувальним станом. Такий комплекс обладнання дозволяє задавати температуру прошивки трубних заготовок і регулювати температуру кінця деформації й отримувати труби з регламентованою структурою сталі й високим комплексом механічних властивостей (границею міцності, границею плинності, відносним видовженням, ударною в’язкістю при кімнатній і від’ємних температурах ) і високою корозійною стійкістю у високомінералізованій пластовій воді, яка містить хлориди, вуглекислоту, вуглекислий газ, сірководень, – без термічної обробки з окремого нагріву, отже, за енергозберігаючою технологією.

Аналізом результатів комплексних досліджень дослідних і дослідно-промислових партій труб встановлено наступне.

Хімічний склад трубних заготовок і виготовлених з них труб відповідав наведеному в таблиці 4.17.

Таблиця 4.17 – Узагальнені дані хімічного складу трубних заготовок і труб зі сталі 06Х1-У

| Вміст хімічних елементів, % мас. | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| C | Cr | Si | P | S | Ni | Cu | Mn | V (Nb) |
| 0,05-0,07 | 1,05-1,14 | 0,24-0,28 | 0,012-0,020 | 0,005-0,015 | 0,04-0,07 | 0,06-0,11 | 0,48-0,61 | – |
| 0,05-0,07 | 1,05-1,14 | 0,24-0,28 | 0,012-0,020 | 0,005-0,015 | 0,04-0,07 | 0,06-0,11 | 0,48-0,61 | 0,022-0,025 |

Величина вуглецевого еквіваленту ($C_{экв.}$), розрахована на основі хімічного складу сталі за формулою (1), склала для різних плавок від 0,39 до 0,40.

$$Секв(\%) = C + \frac{Mn}{6} + \frac{Cr}{5} + \frac{Ni + Cu}{15}, \quad (1)$$

Труби зі сталі 06Х1-У мали однорідну ферито-перлітну мікроструктуру з равноважними феритними зернами № 8-9 за ГОСТ 5639, відсутністю перлітної смугастості, з підвищеним вмістом в феритній фазі спеціальних низькоенергетичних границь α-α (до 23 %) і умовних міжфазних границь α-γ між феритом і перлітними осередками з пониженою питомою поверхневою енергією (до 22 %) [19].

Швидкість корозії зразків труб при випробуванні на ВР у сірководневому середовищі протягом 98 годин за стандартом NACE TM 0284 склала 0,29-0,30 мм/рік; крихкі тріщини в металі після випробувань були відсутні. Граничне напруження розтріскування зразків труб при випробуванні в сірководневому середовищі за методом А, NACE TM 0177, склало 0,75…0,8 $\sigma_{0,2}$.

Узагальнені результати випробувань механічних властивостей на розтягування 22 партій труб наведено в таблицях 4.18 і 4.19, а випробувань на ударну в’язкість при кімнатній та від’ємних температурах – у таблиці 4.20.

З наведених даних видно, що за рівнем міцності труби відповідають групам Х 42…Х 46 і Х 52 (останнє для труб зі сталі, мікролегованої ніобієм) за стандартом API5 L, а за показниками ударної в'язкісті значно перевищують вимоги API 5 L.

Таблиця 4.18 – Узагальнені результати випробувань механічних властивостей труб зі сталі 06Х1-У на розтягування (у дужках – кількість партій)

| Розміри труб, мм | Механічні властивості | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | $\sigma_в$, Н/мм$^2$ | $\sigma_{0,2}$, Н/мм$^2$ | $\sigma_{0,2}$ / $\sigma_в$ | $\delta_5$, % | Примітка |
| ∅ 76×6 (4) | 430-470 | 310-340 | 0,67-0,75 | 32-37 | зразки-сегменти |
| ∅ 89×8 (6) | 440-480 | 330-365 | 0,69-0,78 | 30-36 | виточені зразки |
| ∅ 114×9 (12) | 490-560 | 380-420 | 0,74-0,82 | 30-35 | те саме, сталь з 0,024% Nb |

Таблиця 4.19 –Статистичні дані результатів випробувань механічних властивостей труб ∅ 89×8 мм зі сталі 06Х1-У на розтягування, проведені на виточених зразках ∅ 6 мм (випробували по 24 зразка від партії).

| № плавки (№ партії) | Механічні властивості | | | |
|---|---|---|---|---|
| | $\sigma_в$, Н/мм$^2$ | $\sigma_{0,2}$, Н/мм$^2$ | $\sigma_{0,2}$ / $\sigma_в$ | $\delta_5$, % |
| 26475 (146) | 444…450 | **300…**308 | 0,67…0,69 | 34…35 |
| 26475 (147) | 442…443 | 308…300 | 0,70…0,68 | 32…33 |
| 26475 (148) | 457…459 | 317…316 | 0,70…0,70 | 32…33 |
| 26550 (149) | 450…452 | 300…313 | 0,66…0,69 | 30…35 |
| 26550 (150) | 444…448 | **300…**314 | 0,67…0,70 | 30…33 |
| Вимоги ТУ | не менше | | не більше | не менше |
| | 414 | 290 | 0,85 | 25 |

Таблиця 4.20 – Узагальнені результати випробувань труб зі сталі 06Х1-У на ударну в’язкість на V-подібних зразках з гострим надрізом за Шарпі

| розмір труб, (кількість зразків) | KCV, Дж/см$^2$, при температурі, °С: | | | |
|---|---|---|---|---|
| | + 20 | – 20 | – 40 | – 60 |
| ∅ 76×6 мм (14) | 360-386 | 344-355 | 290-315 | 280-310 |
| ∅ 89×8 мм (20) | 381-413 | 350-380 | 280-310 | 300-330 |
| ∅ 114×9 мм (32) | 340-360 | 320-330 | 245-265 | 240-250 |

Труби зі сталі 06Х1-У показали високу корозійну стійкість при випробуванні у різних корозійно-агресивних середовищах, у тому числі, стійкість проти сульфідного корозійного розтріскування під напруженням у хлоридному сірководеньвмісному середовищі за методом NACE TM 0177 і стійкість проти водневого розтріскування при випробуванні за методом NACE TM 0284.

Середня швидкість загальної корозії труб при тривалих (більше 10 років) експлуатаційних випробуваннях в агресивній пластовій воді, яка містить хлориди (у кількості більше 150 г/л), а також вуглекислий газ, не перевищила 0,02 мм/рік.

Аналізом результатів комплексних досліджень, здавально-приймальних, кваліфікаційних та промислових випробувань нафтогазо-провідних труб зі сталі 06Х1-У доведено, що за всима показниками якості: хімічним складом, вуглецевим еквівалентом, структурою, механічними і технологічними властивостями, корозійною стійкістю, вони відповідають вимогам дослідних ТУ, а по ряду показників (зокрема, по корозійній стійкості й ударній в’язкісті при від’ємних температурах) перевершують вимоги ТУ і низки зарубіжних стандартів на труби нафтового сортаменту.

На основі вищевказаного аналізу розроблено і узгоджено з виробниками і споживачами серійні технічних умови на трубну заготовку і нафтогазопровідні труби зі сталі 06Х1-У (а також зі сталі 06Х1-У,

мікролегованої ніобієм і ванадієм) з високими гарантованими корозійними і механічними властивостями (ТУ У № 27.1-5757883-105 і ТУ У № 27.2-30926951-106) [215].

В них крім традиційних вимог по точності геометричних розмірів, якості поверхні, структурі, механічних і технологічних властивостях, вперше у вітчизняній практиці передбачені високі гарантовані вимоги до корозійної стійкості труб нафтового сортаменту (по швидкості корозії у агресивних нафтопромислових середовищах, стійкості проти СКРН і проти ВР при випробуванні за методами NACE TM 0177 і NACE TM 0284 відповідно).

На підставі позитивних результатів тривалих експлуатаційних випробувань нафтогазопровідні труби зі сталі 06Х1-У впроваджено на підприємствах ВАТ «Укрнафта».

Очікуваний річний економічний ефект за рахунок значного збільшення терміну безаварійної експлуатації трубопроводів при заміні труб зі сталі 20 на труби зі сталі 06Х1-У складає ≈ 23 млн. грн. з розрахунку на 1000 т труб, в цінах 2012 року.

Аналіз одержаних результатів комплексних досліджень показав, що енергозберігаюча технологія виробництва економічних високоякісних безшовних нафтогазопровідних труб широкого сортаменту (діаметром від 76 до 325 мм) зі сталі 06Х1-У може бути розроблена і впроваджена також на інших трубних заводах України: ВАТ «ІНТЕРПАЙП НТЗ», м. Дніпро, (на трубопрокатному обладнанні цехів № 3, 4 і 5) і ТОВ «ІНТЕРПАЙП-НІКО-ТЬЮБ», м. Нікополь, (на трубопрокатному обладнанні цехів № 2 і № 7).

Сталь 06Х1-У можна виплавляти на новому сталеплавильному заводі «ДНІПРОСТАЛЬ», м. Дніпро, оснащеному високоякісним сталеплавильним обладнанням.

Завдяки низькому вуглецевому еквіваленту ($C_e \leq 0{,}40$) і задовільній зварюваності сталі 06Х1-У, рекомендовано випробування її застосування також для виробництва листового прокату для зварних труб магістральних газопроводів, призначених для експлуатації у агресивних середовищах.

## 4.7. Розрахунок очікуваного економічного ефекту від впровадження нафтогазопровідних труб зі сталі 06Х1-У підвищеної експлуатаційної надійності.

Економічний ефект від впровадження нафтогазопровідних труб зі сталі 06Х1-У підвищеної корозійної стійкості та експлуатаційної надійності буде отримано у виробника і споживача труб.

Економічний ефект у виробника труб буде отримано за рахунок:

- прибутку при випуску затребуваної на світовому ринку конкурентоспроможної продукції без капітальних вкладень;

- зниження енерговитрат (на 35-40 %), зменшення вигоряння металу – на 10 % і на ≈ 35-40 % виділень тепла в атмосферу цеху завдяки виробництву високоякісних труб за енергозберігаючою технологією, без застосування енергоємної операції термічного обробленя.

При об'ємі виробництва нафтогазопровідних труб підвищеної корозійної стійкості у І рік після впровадження ≈ 1000 тон, очікуваний економічний ефект у виробника труб ($\mathbf{E_1}$) за рахунок підвищення вартості високоякісних труб при зменшенні їх собівартості, – за експертною оцінкою заводу-виробника складе ≈ **5 280 000 грн.** і буде зростати при освоєнні промислового виробництва і збільшенні випуску труб.

Економічний ефект у споживачів труб буде отримано за рахунок значного підвищення терміну безаварійної експлуатації трубопроводів з труб зі сталі 06Х1-У підвищеної корозійної стійкості в агресивних нафтопромислових середовищах.

Економічний ефект від використання труб підвищеної корозійної стійкості у споживачів може бути розрахований за формулою, прийнятою в «Методиці визначення економічної ефективності НДР в чорній металургії»:

$$E_2 = (Цб \times \cdot \alpha c - Ц_Н) \times А, \qquad (4.1)$$

де Цб – ціна базового виробу (труб, що використовують у цей час);

Цн – ціна нового виробу (труб підвищеної корозійної стійкості);

А – річне виробництво і використання виробів

$\alpha_c$ – коефіцієнт зміни терміну служби нового устаткування (у

нашому випадку труб).

Згідно «Методики визначення економічної ефективності НДР в чорній металургії», цей коефіцієнт розраховується з урахуванням щорічного здешевлення вартості устаткування, зважаючи на зростання продуктивності праці, за формулою:

$$\alpha_c = \frac{P_б + E_н}{P_н + E_н}, \qquad (4.2)$$

де *Ен* – нормативний коефіцієнт ефективності, що зазвичай приймається на рівні 0,15;

*Рб і Рн* розраховуються за формулою:

$$P = \frac{E}{(1+E)^T - 1}, \qquad (4.3)$$

де $E$ = 0,1 (коефіцієнт, що враховує щорічне здешевлення вартості устаткування із зростанням продуктивності праці);

$T$ – термін служби базового і нового устаткування (труб).

За даними промислової статистики термін служби нафтогазопровідних труб зі сталі 20 за ГОСТ 8732, що використовують у агресивних середовищах у нафтогазовидобувній галузі в цей час в середньому складає 3 роки, а труб підвищеної корозійної стійкості зі сталі 06Х1-У, виготовлених за розробленою технологією, як випливає з результатів попередніх досліджень, складає не менше 15 років, тоді:

*Рб* = 0,3; *Рн*=0,03 (формула 4.3); $\alpha_c$= 2,5 (формула 4.2).

При заміні навіть невеликого об'єму (у перший рік впровадження 1000 тон) нафтогазопровідних труб зі сталі 20, вартість яких складає приблизно 20 000 грн., на більш корозійностійкі труби за розробленою технологією, вартість яких складає приблизно 27 000 грн. (за даними ЗАТ «НЗСТ «ЮТіСТ», у цінах 2012 року, очікуваний річний економічний ефект у споживачів (підприємства ПАТ «Укрнафта») складе (формула 4.1):

**$E_2$ = (20 000 × 2,5 – 27 000) × 1000 = 23 000 000 грн.**

та буде зростати пропорційно збільшенню об'єму споживання, терміну служби і зниженню собівартості труб при освоєнні технології їх виробництва.

Загальний очікуваний економефект від впровадження нафтогазопровідних труб зі сталі 06Х1-У в трубній і нафтогазовидобувній галузі (у першому році впровадження) складе:

**Езаг.= $E_1$ + $E_2$ = 5 200 000 + 23 000 000 = 28 200 000 грн. (28,2 млн. грн.)**

та буде зростати зі збільшенням виробництва і споживання зазначених труб.

Якщо при розрахунку економічної ефективності врахувати економічні збитки від ремонтних робіт, простоювання обладнання, витрати на усунення несприятливих екологічних наслідків забруднення навколишнього природного середовища солоними пластовими водами, тощо, які мають місце при застосуванні труб зі сталі 20 пониженої корозійної стійкості, еономічний ефект від застосування труб зі сталі 06Х1-У підвищеної корозійної стійкості в нафтогазовидобувній галузі значно зросте.

Розвиток виробництва і збільшення об’ємів застосування труб підвищеної короійної стійкості також сприятимуть підвищенню економічної ефективності запропонованої розробки.

### 4.8. Висновки по розділу 4.

1. Розроблено на основі аналізу літератури, теорії корозійностійкого легування, даних про фізико-хімічні властивості нафтопромислових середовищ і експериментів в лабораторних умовах та запатентовано в Україні економічну низьковуглецеву изьколеговану сталь 06Х1-У підвищеної корозійної стійкості з регламентованим вмістом і співвідношенням хімічних елементів.

2. На основі даних про вплив температурно-деформаційних параметрів трубного виробництва на структуру і властивості гарячекатаних труб розроблено і запатентовано в Україні енергозберігаючу технологію виготовлення нафтогазопровідних труб підвищеної корозійної стійкості та

експлуатаційної надійності з елементами зернограничного конструювання.

3. Отримані за розробленою технологією нафтогазопровідні труби зі сталі 06Х1-У дослідних, дослідно-промислових і промислових партій характеризуються дрібнозернистою ферио-перлітною структурою з відсутністю перлітної смугастості і підвищеним вмістом спеціальних низькоенергетичних міжзеренних границь α-α і умовних міжфазних границь α-γ з пониженою питомою поверхневою енергією та високим комплексом корозійних і механічних властивостей.

4. Дослідженням змінення в часі швидкості корозії труб зі сталі 06Х1-У в модельному хлоридно-ацететному розчині, а також комплексними корозійними дослідженнями в різних корозійно агресивних середовищах і експлуатаційними випробуваннями на нафтопромислах України і Росії встановлена висока стійкість проти загальної, локальнох корозії, сульфідного і водневого корозійного розтріскування та висока експлуатаційна надійність отриманих труб, що підтверджено відповідними актами.

5. Висока корозійна стійкість труб зі сталі 06Х1-У зумовлена: розробленим збалансованим хімічним складом сталі; відсутністю в її структурі сульфідних неметалевих включень; утворенням на поверхні труб у хлоридних і хлоридно-ацетатних середовищах захисної оксидної плівки з підвищеним вмістом хрому; сформованою в процесі гарячої прокатки структурою сталі з підвищеним вмістом СГ α-α і умовних міжфазних границь α-γ з пониженою поверхневою енергією і підвищеною корозійною стійкістю.

6. Розроблено промислові ТУ на трубну заготовку і нафтогазопровідні труби зі сталі 06Х1-У з високими гарантованими корозійними і механічними властивостями.

7. Енергозберігаючу технологію виробництва нафтогазопровідних труб підвищеної корозійної стійкості та експлуатаційної надійності впроваджено на ЗАТ «НЗСТ «ЮТіСТ», а труби – в нафтогазовидобувній галузі України зі значним очікуваним економічним ефектом.

8. Очікуваний річний економефект від впровадження труб у трубній та

нафтогазовидобувній галузях складає 28,2 млн. грн. (з розрахунку на 1000 т труб, у цінах 2012 року), в тому числі, в нафтогазовидобувній галузі – 23 млн. грн., і буде зростати зі збільшення виробництва і споживання труб.

### 4.9. Список використаних джерел у розділі 4.

Список використаних джерел у розділі 1 наведено в загальному списку використаних джерел [2, 3, 6, 8, 12, 20, 26, 33, 41, 44, 47-52, 58, 59, 68-71, 96, 97, 129-131, 134-136, 159-166, 168-177, 178, 180-190, 193-195, 197, 199-202, 204-215, 221, 222, 303, 304].

# РОЗДІЛ 5
# РОЗРОБЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ КОРОТКОЧАСНОЇ ТЕМПЕРАТУРНОЇ ОБРОБКИ НИЗЬКОЛЕГОВАНИХ СТАЛЕЙ ДЛЯ ПІДВИЩЕННЯ СТІЙКОСТІ ПРОТИ СКРН І МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ВИРОБІВ

## 5.1. Обгрунтування параметрів температурної обробки.

Труби нафтового сортаменту з низьколегованих сталей, які виготовляють за ГОСТ 633, ГОСТ 632, API 5CT, API 5L часто характеризуються відносно пониженою стійкістю проти найбільш небезпечних видів корозії – сульфідного корозійного розтріскування під напруженням (СКРН) і водневого розтріскування у хлоридному сірководеньвмісному середовищі при випробуванні за стандартами NACE TM 0177 і NACE TM 0284, відповідно [304, 305].

Відомо, що для підвищення стійкості труб нафтогазового сортаменту з низьколегованих сталей проти СКРН і ВР, вони мають володіти дрібнозернистою структурою з рівномірно розподіленими в ній дисперсними сфероїдизованими карбідами [8, 12, 20, 26, 33, 42, 206-214, 319-325 ].

Низка відомих способів термічної обробки листового прокату і труб нафтогазового сортаменту, що включають гартування і відпуск, а також інші види температурно-деформаційних обробок [200-214], не гарантують високу стійкість сталей проти СКРН при розтягуючому напруженні $\sigma_p = 0{,}85\ \sigma_{02}$, яке пред'являється сучасними вимогами, зокрема, стандартами API 5 L і API 5CT до виробів з низьколегованих сталей, що експлуатуються в сірководеньвмісних середовищах з вмістом до 5 % сірководню.

Наприклад, це запропоновані в [200-214] режими термомеханічних і комбінованих термічних обробок листового прокату і труб з модифікованої сталі 20 і з низьколегованих сталей, які полягають: у регулюванні ступеню і температури кінцевої деформації та швидкості охолодження прокату [200, 201, 204, 206, 207]; у гартуванні труб зі сталі 20А з редукційного нагріву,

наступному гартуванні з окремого нагріву від температури 750°С і тривалому відпуску при 680°С та у двох-трикратному гартуванні від температур 870-880°С і наступному тривалому (протягом 40-60 хвилин) відпуску при температурах 680…700°С [209-211, 213, 214], а також запропонований спеціалістами ТОВ «ІНТЕРПАЙП «НТЗ» режим термічної обробки труб з низьколегованої сталі 20ХФ, який передбачає подвійне гартування від температур 920°С і 760°С та наступний тривалий відпуск при температурі 695°С протягом 60 хвилин [202], які можуть забезпечити стійкість проти СКРН труб з цих сталей тільки при напруженнях, що не перевищують 70…75 % від їх нормованої границі плинності, що обмежує їх застосування в нафтопромислових середовищах із вмістом сірководню більше 5%. Крім того, такі температурні і температурно-деформаційні режими обробки являються енергоємними, що призводить до значного подорожчання труб, виготовлених з їх застосуванням, та для їх здійснення необхідне спеціальне охолоджувальне і термічне обладнання.

Для виробництва насосно-компресорних труб (НКТ) групи міцності L-80 за стандартом API 5CT [192] підвищеної стійкості при випробуванні за методом NACE TM 0177 ($\sigma_{пор.} \geq 0{,}8\sigma_{0{,}2min.}$) у зарубіжній практиці широко використовується сталь AISI 4130, – аналог сталі 30ХМА за ГОСТ 4543 [192]. При цьому для отримання труб з високими механічними властивостями і стійкістю проти СКРН відповідно до вимог стандарту API 5CT, застовується гартування від 900°С з наступним високим тривалим відпуском при температурі 700°С протягом 60 хвилин [318-325], які здійснюють у печах з крокуючими балками (ПКБ), що забезпечує рівномірний нагрів труб, необхідну його тривалість і точність регулювання температури [320].

Трубні заводи України, які виготовляють труби нафтогазового сортаменту за стандартами API 5 L, API 5 CT та ін., а також за ГОСТ 632, 633, 8732 і технічними умовами, не володіють ПКБ, а для термічної обробки труб застосовують дві опалювальні газом секційні печі, пов’язані між собою

рольгангами для передачі труб з однієї печі в іншу, в яких час перебування труб не перевищує 10-12 хвилин.

У першій з цих печей за необхідності можна проводити нагрів труб під гартування, а в другій – короткочасний відпуск. При цьому можна отримувати насосно-компресорні труби групи міцності Е за ГОСТ 633-80 (або N-80 і L-80 за API 5CT) з вуглець-марганцовистих сталей при відпуску в діапазоні температур 680-700°С.

Для труб з низьколегованих сталей, зокрема, зі сталі 30ХМА і їй подібних, при зазначених температурах потрібний тривалий відпуск. Знеміцнювання загартованих НКТ зі сталі 30ХМА на групу міцності L-80 за стандартом API 5CT [192] при короткочасному відпуску можливе тільки при істотному підвищенні його температури.

У зв’язку з викладеним, було проведено експерименти зі з′ясування впливу часу витримки (від 10 до 30 хвилин) при високих відпусках (700 і 750°С) на знеміцнювання (яке характеризує повноту відпуску) низьколегованих сталей 06Х1-У і 30ХМА (хімічний склад сталі 30ХМА наведено в таблиці 2.1 в розділі 2).

Результати проведених в лабораторних умовах досліджень показали, що для знеміцнювання сталей 30ХМА і 06Х1-У за 10 хвилин, температура відпуску має бути не нижче 750°С [20, 47]. Приклад результатів такого експерименту для сталі 06Х1-У наведено на рисунку 5.1.

Температура короткочасного відпуску додатково була визначена виходячи з параметру відпуску $A = (t + 273)\cdot(\lg \tau + 20)$, де $\tau$ – час відпуску (години) [319]. Розрахунки показали, що при запланованому часі короткочасного відпуску до 10 хвилин його температура становить ≈ 750°С.

Через близькість цієї температури до критичних температур початку фазового $\alpha \rightarrow \gamma$ перетворення $Ac_1$ досліджуваних сталей 06Х1-У і 30ХМА та існування внаслідок цього ймовірності утворення в їх структурі ділянок невідпущеного мартенситу (особливо це стосується сталей з підвищеним вмістом вуглецю – 30ХМА і їй подібних), що різко знижує стійкість проти

СКРН, а також ударну в'язкість при від'ємних температурах), запропоновано після першого короткочасного високого відпуску при температурі $t_1 = Ac_1 – 10…20°C$ ($\approx 750°C$), здійснювати другий короткочасний високий відпуск при температурі $t_2 = Ac_1 – 30…40°C$ ($\approx 720°C$).

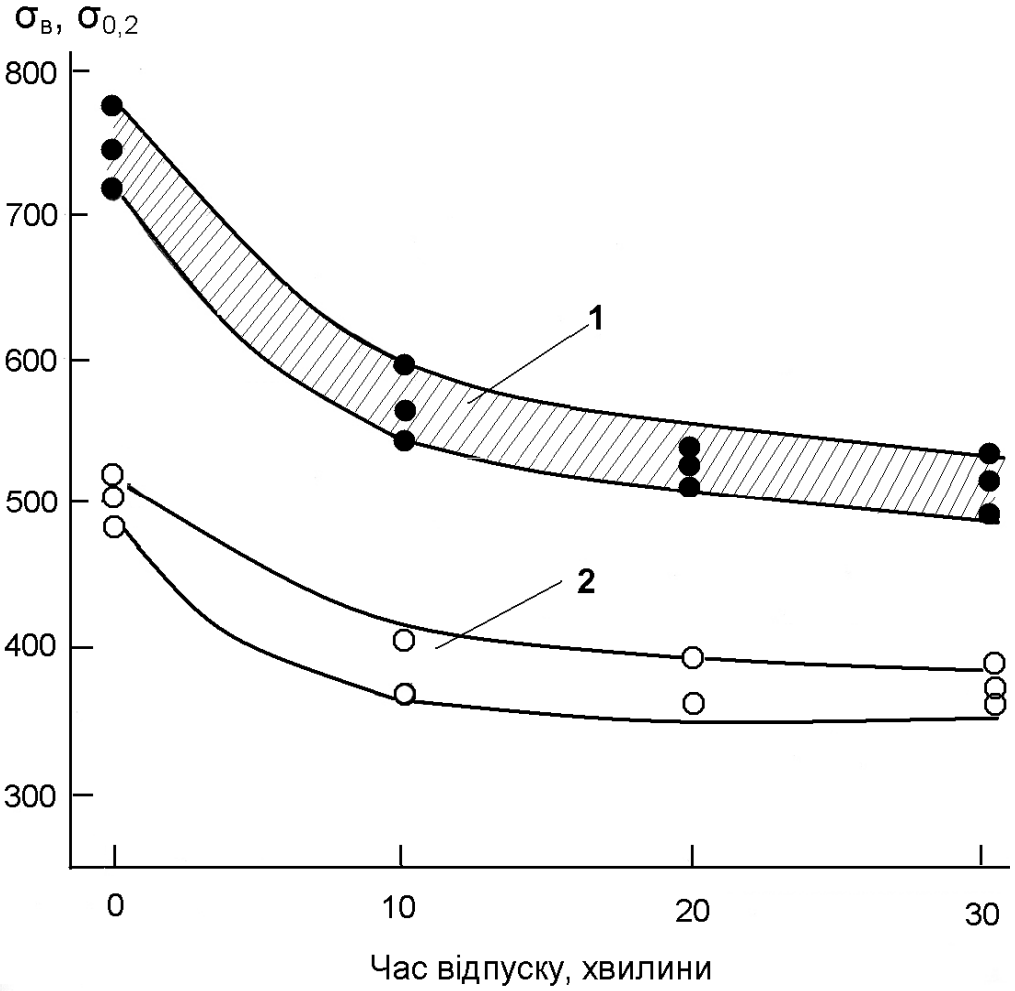



Рисунок 5.1 – Вплив часу відпуску при 750°C на характеристики міцності сталі 06Х1-У: границю міцності (*область 1*) і границю плинності (*область 2*)

Отже, перший високий відпуск при 750°C, сприяє прискореному протіканню дифузійних процесів у загартованій сталі й швидкому, протягом 10 хвилин, виділенню дисперсних, рівномірно розподілених в її структурі карбідів заліза, хрому, молібдену й інших карбідоутворюючих елементів (при їх наявності в сталі), а другий відпуск при 720…730°C протягом 10 хвилин,

сприяє сфероїдизації карбідів, що виділилися при першому відпуску й забезпечує відсутність в структурі сталі невідпущеного мартенситу, утворення якого не виключено в мікрооб'ємах металу в разі перевищення при першому відпуску температури $Ac_1$, зокрема, в умовах масового промислового виробництва труб. Частину зразків для порівняння піддавали відпуску при 700°С, 30…60 хвилин.

## 5.2. Дослідження впливу гартування і відпусків за запропонованими режимами на структуру і властивості труб зі сталей 06Х1-У і 30ХМА.

### 5.2.1. Вплив гартування і відпусків на структуру труб зі сталей 06Х1-У і 30ХМА.

Дослідженням мікроструктури труб зі сталі 06Х1-У, підданих гартуванню від 900°С і подвійному високому відпуску 750 + 720°С з витримкою при нагрівах по 10 хвилин, встановлено, що після гартування структура сталі була представлена низьковуглецевими пакетно-реєчним мартенситом і бейнітом (голчастим феритом) [208, 209], рисунки 5.2*а* і 5.3*а*.

Вперше в мартенситній і бейнітній структурах загартованої сталі 06Х1-У з застосуванням розробленої електроннодифракційної методики [19] знайдено спеціальні низькоенергетичні границі Σ3 і Σ11 (див. рис. 3.1 і 3.2 у розділі 3), а також СГ Σ33.

Металографічні і електронномікроскопічні дослідження методом екстракційних реплік показали, що після наступного подвійного відпуску структура сталі 06Х1-У представлена відпущеним мартенситом з дисперсними карбідами хрому, рисунки 5.2*в*, 5.3 і 5.4. На рисунку 5.4*а*, який ілюструє результати електронномікроскопічних досліджень методом екстракційних реплік структури сталі 06Х1-У після гартування і відпуску при 750+720°С з витримкаи по 10 хвилин, видно сфероїдизовані рівномірно розподілені в структурі карбіди. На рис. 5.4*б* представлено результати статистичного аналізу

розподілу карбідів по розмірах після тривалого відпуску при 700°С і короткочасного відпуску при 750+720°С.



*а*

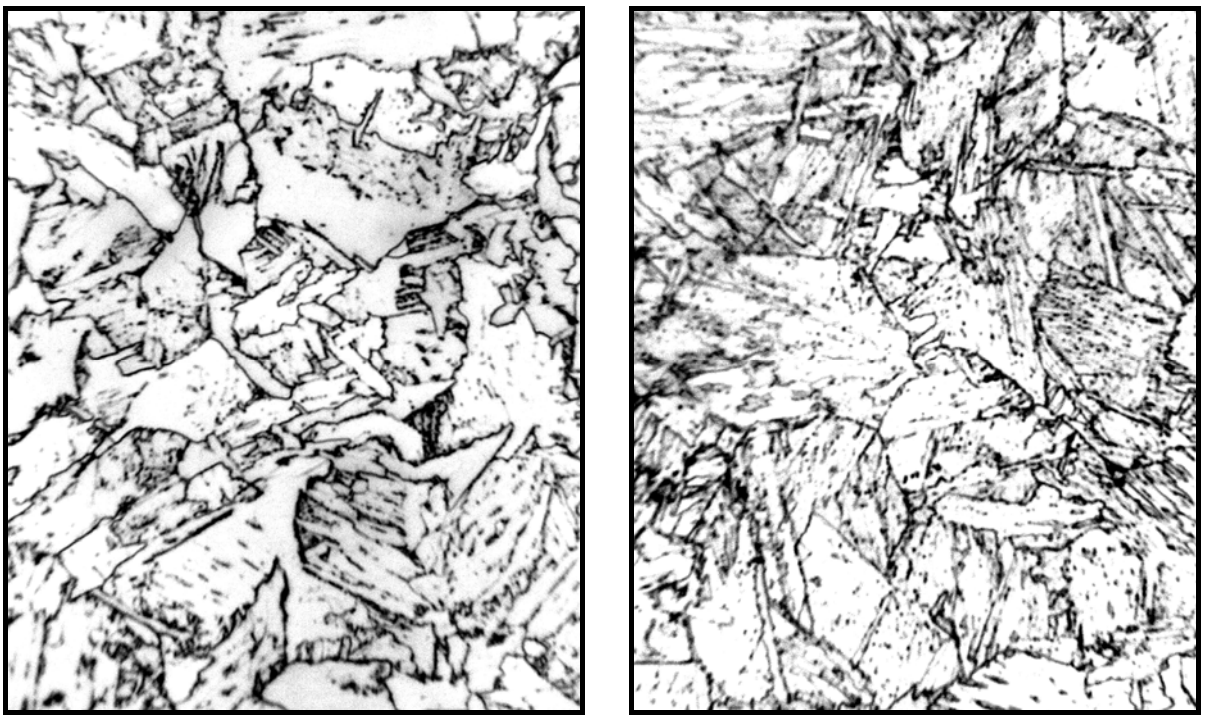


*б*



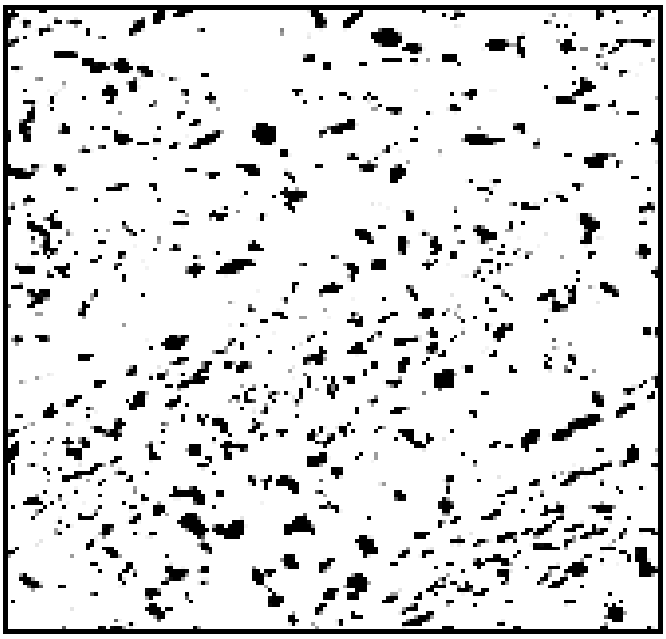
*в*

Рисунок 5.2 – Мікроструктура труб зі сталі 06Х1-У після гартування від 900°С (*а*) і наступних відпусків: при 700°С, 30 хв. (*б*) і 750+720°С по 10 хв. (*в*), × 500



*а* *б*

Рисунок 5.3 – Мікроструктура різних ділянок металографічного шліфа нафтогазопровідних труб зі сталі 06Х1-У після гартування від 900°С і подвійного короткочасного високого відпуску 750+720°С по 10 хв., × 1500



*а*

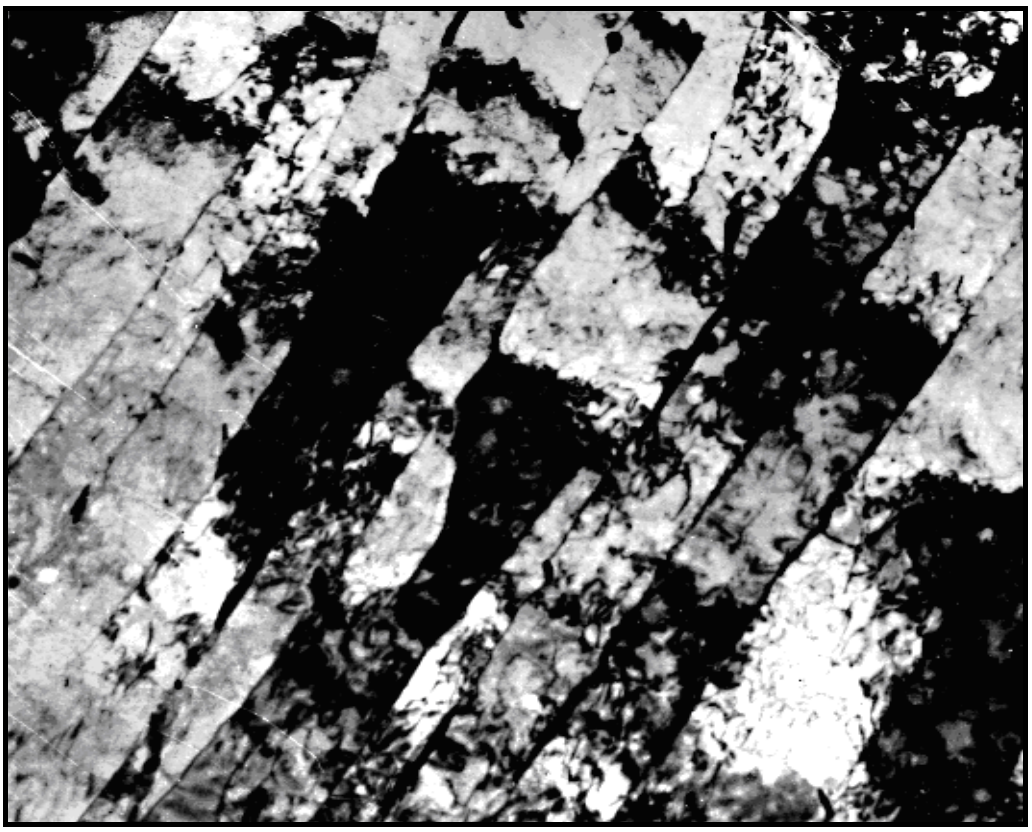



*б*

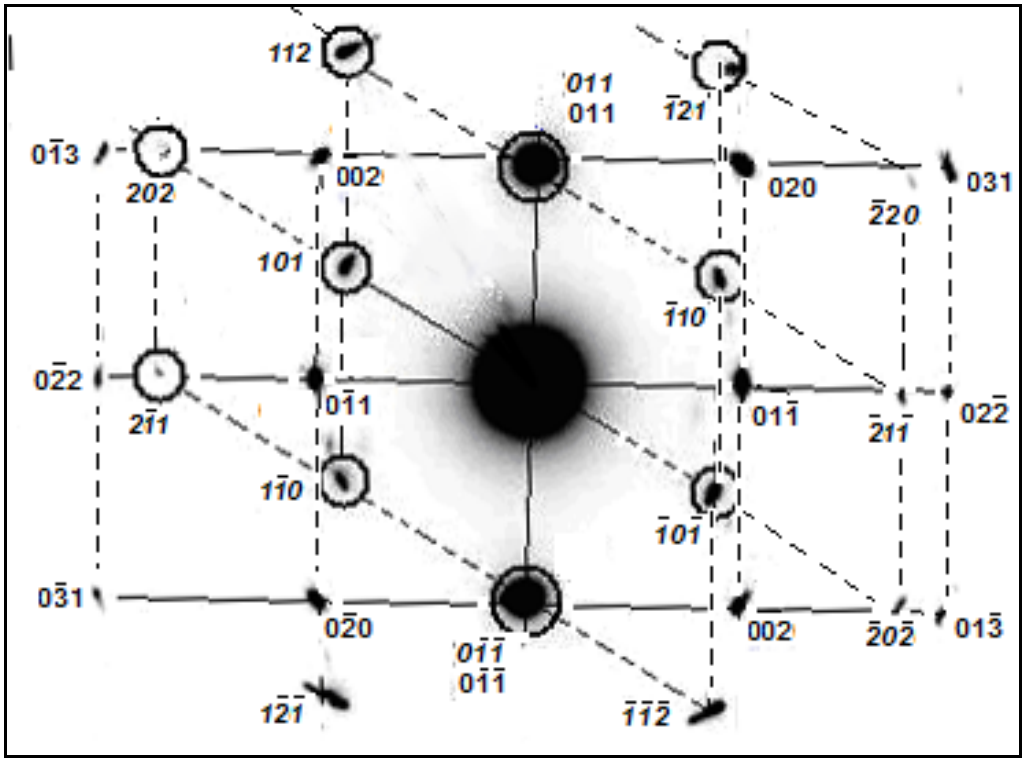
Рисунок 5.4 – Результати електронномікроскопічного дослідження методом екстракційних реплік структури сталі 06Х1-У після гартування і відпуску:
*а* – частки карбідів у мікроструктурі сталі піся відпуску при 750 + 720°С (по 10 хвилин) × 25 000,
*б* – розподіл по розмірах часток карбідів після відпусків 700°С, 30 хвилин (*суцільна лінія 1*) і 750 + 720°С по 10 хвилин (*пунктирна лінія 2*)

Видно, що середній розмір карбідів після подвійного короткочасного відпуску становить 83 нм (рис. 5.4*б*, *пунктирна лінія 2*). Після тривалого відпуску при 700°С карбіди були більш грубодисперсними, середнім розміром 105 нм (рис. 5.4*б*, *суцільна лінія 1*), – внаслідок їх більшої коалесценції.

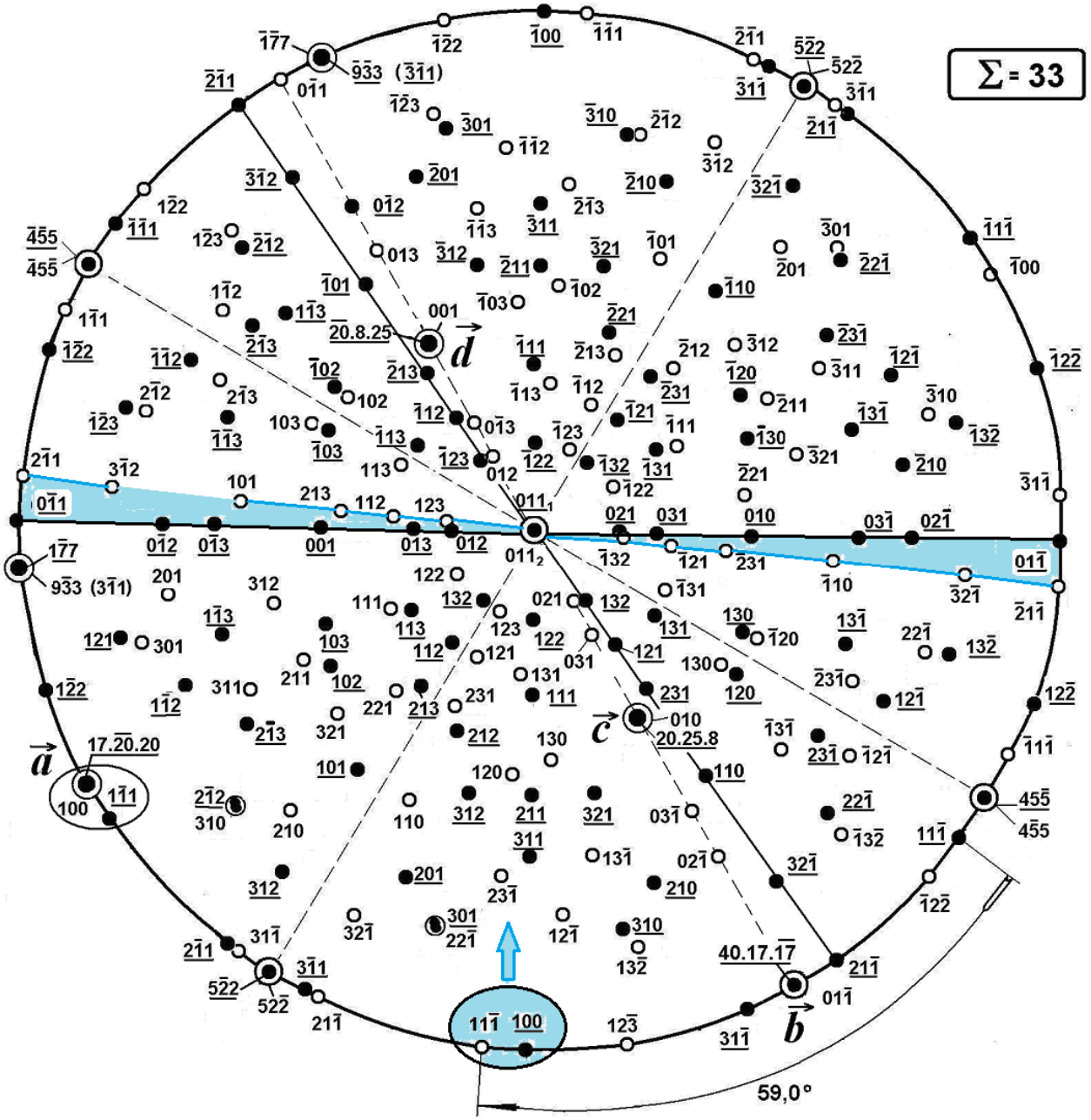
Встановлено також, що спеціальні низькоенергетичні границі Σ3, Σ11 і Σ33 і рейкова морфологія, які спостерігалися в мартенситних і бейнітних структурах загартованих сталей 06Х1-У і 30ХМА, зберігаються після їх наступного високого відпуску (рис. 5.5). Подальше дослідження їх ролі в формуванні властивостей ферито-перлітних сталей має теоретичне і практичне значення.



*а*


112
011
011
$\bar{1}21$
$0\bar{1}3$
$20\bar{2}$
002
020
031
$\bar{2}20$
101
$\bar{1}10$
$0\bar{2}2$
$2\bar{1}1$
$0\bar{1}1$
$01\bar{1}$
$\bar{2}1\bar{1}$
$02\bar{2}$
$1\bar{1}0$
$\bar{1}0\bar{1}$
$0\bar{3}1$
$0\bar{2}0$
$0\bar{1}\bar{1}$
$0\bar{1}\bar{1}$
002
$\bar{2}0\bar{2}$
$01\bar{3}$
$1\bar{2}\bar{1}$
$\bar{1}\bar{1}\bar{2}$

*б*




*в*

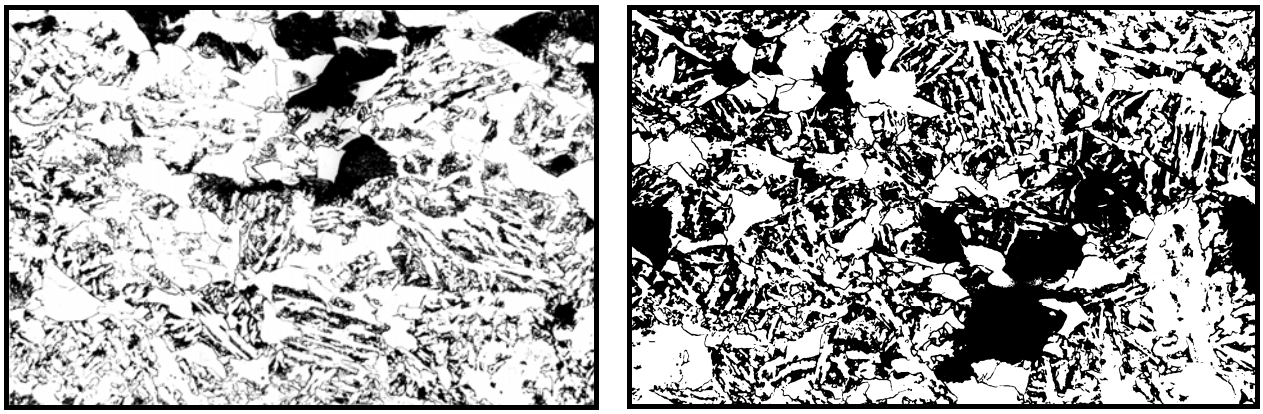
Рисунок 5.5 – Електронномікродифракційні дослідження структури загартованої сталі 06Х1-У після подвійного високого короткочасного відпуску 750+720°С:

*а* – електронномікроскопічне зображення реєчної структури, × 18 000;

*б* – мікродифраційна картина від рейок з індексуванням рефлексів;

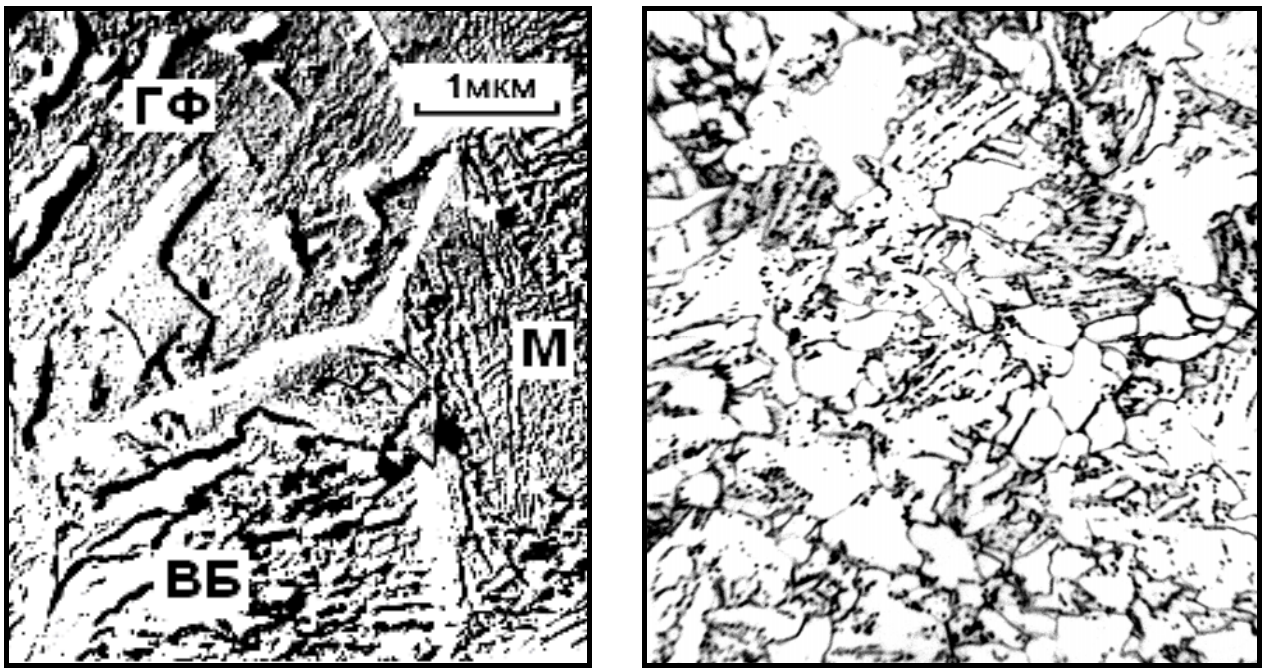
*в* – подвійна стереографічна проекція [011], θ=58,99°. Вісі зон $[100]_1 \parallel [11\bar{1}]_2$; співвідношення кутів між площинами різних зон відповідають Σ33

Вихідна мікроструктура насосно-компресорних труб зі сталі 30ХМА після прокатки на ТПА «140» ТОВ «ІНТЕРПАЙП НИЖНЬО-ДНІПРОВСЬКИЙ ТРУБОПРОКАТНИЙ ЗАВОД» (ТОВ «ІНТЕРПАЙП НТЗ»), м. Дніпро, яку здійснювали при пониженій температурі кінця деформації та з прийнятим на заводі охолодженням прокатних валків водою, була неоднорідною (рис. 5.6) і характеризувалася наявністю в ній нижнього і верхнього бейніту, що зумовило підвищені міцнісні і понижені пластичні властивості труб (табл. 5.3-5.5). Після гартування від 900°С структура труб зі сталі 30ХМА була представлена мартенситом, голчастим феритом і верхнім бейнітом (рис. 5.7*а*), а після наступного подвійного відпуску за запропонованим режимом – відпущеним мартенситом (рис. 5.7*б*) з дисперсними, але більш крупними (≈ 180…190 нм), ніж у сталі 06Х1-У, карбідами.



*а* *б*

Рисунок 5.6 – Мікроструктура насосно-компресорних труб ∅ 73×5,5 мм зі сталі 30ХМА, прокатаних на ТПА «140» з водоохолоджуваними валками у цеху № 5 ТОВ «Інтерпайп Нижньодніпровський трубопрокатний завод», × 500




*а* *б*

Рисунок 5.7 – Структура труб зі сталі 30ХМА після гартування (*а*) і після гартування і подвійного відпуску при 750 + 720 °С з витримкою по 10 хв. (*б*): *а* – електронна мікроскопія (вуглецеві репліки); *б* – світлова мікроскопія. М – мартенсит, ВБ – верхній бейніт, ГФ – голчастий ферит

**5.2.2. Вплив гартування і відпусків за запропонованими режимами на корозійні та механічні властивості труб зі сталей 06Х1-У і 30ХМА.**

Встановлкно, що запропонована температурна обробка (гартування і подвійний високий короткочасний відпуск) забезпечує високу стійкість труб зі сталей 06Х1-У і 30ХМА проти сульфідного корозійного розтріскування під напруженням (при випробуванні за методом NACE TM 0177 $\sigma_{пор.} > 0{,}85\ldots0{,}9\sigma_{02}$), високу стійкість проти водневого розтріскування (відсутність тріщин і підповерхневих пухирів «блістерингів» від насичення воднем при випробуванні за методом NACE TM 0284), рис. 5.8, табл. 5.1).

На рисунку 5.8 і в таблиці 5.1 видно, що після зазначеної обробки зразки труб зі сталі 06Х1-У витримали випробування на стійкість проти

СКРН за методом А, NACE TM 0177 при розтягуючих напруженнях $\sigma_р = 0,9\ \sigma_{0,2}$.

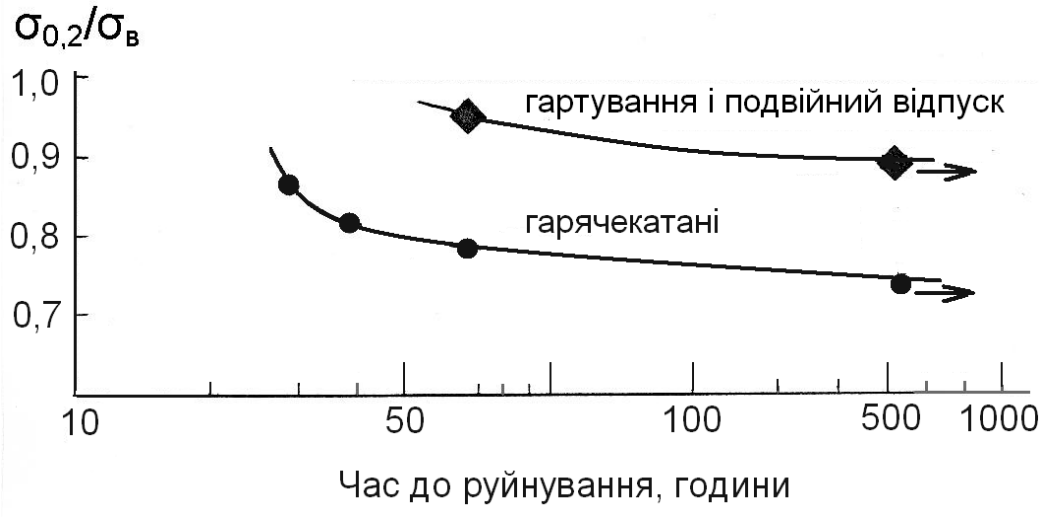



Рисунок 5.8 – Вплив температурної обробки на стійкість труб зі сталі 06Х1-У проти сульфідного корозійного розтріскування під напруженням

Зразки труб зі сталі 30ХМА витримали випробування на стійкість проти СКРН за методом А, NACE TM 0177 при $\sigma_р = 0,85…0,9\ \sigma_{0,2}$. (табл. 5.1).

При додатковому випробуванні НКТ зі сталі 30ХМА за методом В, NACE TM 0177, який відрізняється від методу А застосуванням пласких зразків, навантажених вигином, встановлено, що для зразків, підданих подвійному відпуску, критичне напруження розтріскування склало 1600 Н/мм$^2$, та було істотно вищим отриманого в [322] для зразків, термооброблених традиційним методом (гартування + тривалий високий відпуск) на групу міцності L 80 за стандартом API 5CT, яке зазвичай знаходиться в межах 1300-1400 Н / мм$^2$.

Труби зі сталі 30ХМА, які пройшли тільки один відпуск при 750°С, мали більш низьке значення критичного напруження розтріскування, ніж отримане після подвійного короткочасного відпуску при 750+720°С, а також ніж приведене у зарубіжних даних (близько 1000 Н/мм$^2$).

Таблиця 5.1 – Вплив режиму температурної обробки на механічні та корозійно-механічні властивості труб зі сталі 06Х1-У / 30ХМА

| Режим обробки | $\sigma_в$, МПа | $\sigma_{0,2}$, МПа | $\sigma_{0,2}$ /$\sigma_в$ | $\delta_5$, % | $\sigma_{кр.}$ (СКРН) |
|---|---|---|---|---|---|
| гартування від 900°С + **відпуск при 700°С, 30 хв.** | 540 | 405 | 0,75 | 33 | $\geq 0{,}8\sigma_{0,2}$ |
| гартування від 900°С + **відп. 750+720°С, по 10 хв.** | **525 / 766** | **395 / 638** | **0,75 / 0,82** | **34 / 25** | **$\geq$ 0,9 $\sigma_{0,2}$ / $\geq$ 0,85 $\sigma_{0,2}$** |
| гарячекатані | 440 / – | 320 / – | 0,73 | 34 / – | $\geq 0{,}75\sigma_{0,2}$/ $\geq 0{,}75\sigma_{0,2}$ |

Це може бути пов’язано з утворенням при короткочасному високому відпуску при температурі 750°С, близької до критичної температури $Ac_1$ цієї сталі, ділянок невідпущеного мартенситу, який має негативний вплив на стійкість проти СКРН.

Понижену стійкість проти СКРН труб, які пройшли тривалий високий відпуск, можна пояснити високим ступенем коалесценции карбідів, що обумовлює, на думку авторів [323], меншу однорідність розподілу напружень в металі при навантаженні, що негативно впливає дію в процесі випробувань і на труби при експлуатації в сірководеньвмісному середовищі.

Отримані результати підтверджуються також даними роботи [325], в якій було показано, що стійкість проти СКРН середньовуглецевої хромомолібденової сталі визначається її структурою: чим вище дисперсність, рівномірність розподілу і щільність карбідів у феритній матриці, тим вище стійкість проти СКРН.

Отже розроблений режим температурної обробки, яий включає гартування і відпуск при температурах 750 + 720°С протягом по 10 хвилин, забезпечив підвищення стійкості труб з низьколегованих сталей 06Х1-У і 30ХМА проти СКРН при випробуванні за методами А і В, NACE TM 0177.

При випробуванні за методом А критичне напруження розтріскування ($\sigma_{кр.}$) підвищилося з 0,75 до $\geq$ 0,85 …0,9 $\sigma_{0,2}$, а при випробуванні за методом В – з 1000 Н/мм$^2$ до 1600 Н/мм$^2$, тобто, в 1,6 разів або на 60 % (останнє лише для труб зі сталі 30ХМА).

Крім того, розроблений режим забезпечив також підвищення на $\approx$ 20…25 % міцнісних характеристик труб зі сталі 06Х1-У (перехід з групи міцності Х 42…Х 46 до групи мійності Х 56 за стандартом API 5L), при збереженні високої пластичності (табл. 5.2).

Як вже відзначалося, вихідні гарячекатані труби зі сталі 30ХМА характеризувалися високою міцністю, пониженою пластичністю, а також значною розбіжністю результатів випробувань (табл. 5.3-5.5), зумовленими неоднорідною структурою сталі та наявністю у ній мартенситу і верхнього бейніту (рис. 5.7).

За механічними властивостями труби зі сталі 30ХМА відповідали групі міцності Е за ГОСТ 632 і 633 (табл. 5.3 і 5.4) і класу міцності L-80 за API 5CT (табл. 5.5).

Міцнісні властивості виточених зразків були вищими, ніж зразків-сегментів (табл. 5.3 і 5.4).

Після гартування і відпуску НКТ зі сталі 30ХМА за механічними властивостями відповідали класу міцності L-80 за API 5CT (табл. 5.6).

Таким чином, комплексними дослідженнями доведено можливість одночасного підвищення, як міцнісних характеристик, так і стійкості проти СКРН труб з низьколегованих сталей з застосуванням гартування і подвійного короткочасного високого відпуску за розробленою технологією.

Таблиця 5.3 – Резульати впробування механічних властивостей труб зі сталі 30ХМА згідно з ГОСТ 632 і 633 на циліндричних зразках ∅ 5 мм

| № труби | Механічні властивості | | | |
|---|---|---|---|---|
| | $\sigma_в$, МПа | $\sigma_{0,2}$, МПа | $\delta_5$, % | $\sigma_{0,2} / \sigma_в$ |
| 1 | 854-860 | 579-624 | 15,6-17,6 | 0,63-0,73 |
| 2 | 855-863 | 594-634 | 15,6-16,8 | 0,69-0,74 |
| 3 | 853-875 | 586-602 | 13,7-16,2 | 0,67-0,71 |
| **середнє значення** | **862** | **600** | **15,7** | **0,70** |
| Вимоги ГОСТ 633<br>для групи Е<br>для групи Л | <br>≥ 703<br>≥ 773 | <br>562-773<br>668-879 | <br>≥ 13,0<br>≥ 12,3 | <br>-<br>- |

Таблиця 5.4 – Резульати впробування механічних властивостей труб зі сталі 30ХМА згідно з ГОСТ 632 і 633 (на зразках-пластинах довжиною 200 і шириною 10 мм, вирізаних вздовж труби)

| № труби | Механічні властивості | | | |
|---|---|---|---|---|
| | $\sigma_в$, МПа | $\sigma_{0,2}$, МПа | $\delta_5$,% | $\sigma_{0,2} / \sigma_в$ |
| 1 | 883-836 | 684-607 | 16,3-15,4 | 0,77-0,73 |
| 2 | 805-781 | 610-618 | 13,7-15,1 | 0,76-0,79 |
| 3 | 859-810 | 647-636 | 14,2-14,9 | 0,75-0,78 |
| **середнє** | **829** | **637** | **15** | **0,76** |
| Вимоги ГОСТ<br>до: групи Е<br>групи Л | <br>≥ 703<br>≥ 773 | <br>562-773<br>668-879 | <br>≥ 13,0<br>≥ 12,3 | <br>-<br>- |

Таблиця 5.5 – Резульати впробування механічних властивостей труб зі сталі 30ХМА згідно з API 5 Ст на зразках шириною 1 дюйм (25,4 мм), площею перетину 0,37 кв. дюймів (238,7 мм$^2$)

| № плавки | № труби | № зразка | Механічні властивості | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | $\sigma_{в,}$ МПа | $\sigma_{0,2,}$ МПа | $\delta_5$, % | $\sigma_{0,2}/\sigma_{в}$ | BHR |
| 148829 | 1 | 1<br>2 | 845,8<br>842,6 | 586,6<br>589,7 | 19,8<br>18,7 | 0,69<br>0,80 | 119-123 |
| 148829 | 2 | 3<br>4 | 870,7<br>834,4 | 654,9<br>632,2 | 17,3<br>16,1 | 0,75<br>0,76 | – |
| 148829 | 3 | 5<br>6 | 837,9<br>858,4 | 587,9<br>638,6 | 18,1<br>19,4 | 0,70<br>0,74 | – |
| середнє значення | | | 834-870<br>**848,3** | 588-655<br>**627,4** | 16-19,8<br>**18,2** | 0,69-0,8<br>**0,74** | – |
| Вимоги API 5Ст для труб класу міцності N 80 | | | ≥ 703 | 562-773 | ≥ 16,0 | - | ≤ 241 |

Розроблено патент України на спосіб термічної обробки труб нафтогазового сортаменту з низьколегованих сталей [47], який відрізняється тим, що після гартування труби піддають подвійному короткочасному відпуску за температур $t_1 = Ac_1 – 10°C$ і $t_2 = Ac_1 – 30°C$ .

Таблиця 5.6 – Механічні властивості труб зі сталі 30ХМА після гартування і короткочасного подвійного високого відпуску за запропонованим режимом (випробуванням піддавали по 9 зразків кожного розміру труб)

| Величини механічних властивостей | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Розмір труб, мм | $\sigma_в$, Н/мм$^2$ | $\sigma_{0,2}$ Н/мм$^2$ | $\sigma_{0,2}$ / $\sigma_в$ | $\delta$, % |
| ∅73×5,5 | 712-760<br>сер. 735,5 | 614-635<br>сер. 627,5 | 0,85 | 20,8-25,0<br>сер. 23,5 |
| ∅89×13 | 691-795<br>сер. 721 | 555-605<br>сер. 579 | 0,80 | 19,3-24,0<br>сер. 21,0 |
| Вимоги API 5CT до групи міцності L 80 | ≥ 655 | 552-655 | ≤ 0,93 | ≥ 12,5 |

Перевагою розробленої технології є можливість здійснення її на діючому обладнанні металургійних і трубних заводів України, без капітальних витрат.

### 5.3. Висновки по розділу 5.

1. Розроблено і запатентовано в Україні технологію температурної обробки низьколегованих сталей, яка включає гартування з утворенням мартенситної структури з пакетно-реєчною морфологією і наявністю спеціальних низькоенергетичних границь Σ3, Σ11, Σ33 і подвійний високий короткочасний відпуск, що забезпечує підвищення стійкості виробів, зокрема, труб, проти сульфідного корозійного розтріскування під напруженням і підвищення їх міцнісних властивостей.

2. Науково обґрунтовано параметри короткочасного високого відпуску низьколегованих сталей, який за своєю дією на структуру, корозійні і механічні властивості переважає тривалий відпуск при більш низьких температурах.

3. Подвійний короткочасний (до 10 хвилин) відпуск при підвищених температурах 750 + 720°С загартованих на мартенсит від температури 900°С низьколегованих сталей 06Х1-У і 30ХМА забезпечив більш високу їх стійкість проти СКРН ($\sigma_{кр} \geq 0,85…0,9\sigma_{0,2}$) порівняно з традиційним одинарним тривалим відпуском при більш низькій температурі ($\sigma_{кр} = 0,8\sigma_{0,2}$) і підвищення на 20…30 % міцнісних характеристик сталей порівняно з гарячекатаним станом.

4. Підвищена стійкість проти СКРН після гартування і подвійного короткочасного високого відпуску зумовлена високою дисперсністю, рівномірністю розподілу карбідів в ферритной матриці низьколегованих сталей і відсутністю залишків мартенситу.

5. Уперше з застосуванням розробленої електроннодифракційної методики встановлено наявність спеціальних низькоенергетичних границь СГ Σ3, Σ11 і Σ33 в реєчній структурі загартованих низьколегованих сталей, які зберігаються після їх наступного відпуску.

5. Розроблена технологія може бути здійснена на діючому обладнанні трубних та інших підприємств, зокрема, в прохідних секційних печах, без застосування капітальних витрат.

### 5.4. Список використаних джерел у розділі 5.

Список використаних джерел у розділі 5 наведено в загальному списку використаних джерел [8, 12, 20, 26, 33, 42, 47, 131, 200-214, 304, 305, 319-325].

# РОЗДІЛ 6
# СТВОРЕННЯ І ВПРОВАДЖЕННЯ ТЕОРЕТИЧНИХ І ТЕХНОЛОГІЧНИХ ОСНОВ ТА ІННОВАЦІЙНИХ ТЕХНОЛОГІЙ ВИРОБНИЦТВА ТРУБ ПІДВИЩЕНОЇ ОРОЗІЙНОЇ СТІЙКОСТІ З ВИСОКОЛЕГОВАНИХ СТАЛЕЙ

Труби з високолегованих аустенітних і феритно-аустенітних хромонікелевих і хромонікельмолібденових сталей експлуатуються в особливо агресивних середовищах [1, 4, 5, 9-11, 15-17, 21, 23, 24, 31, 34-38, 53-57, 61-68, 73-76, 123, 161, 162, 216-229], тому через схильність цих сталей до пасивації, вони піддаються найбільш небезпечним локальним видам корозії: міжкристалітній, пітінговій, корозійному розтріскуванню, які зароджуються і поширюються переважно на границях зерен і міжфазних границях [1, 5, 9-11, 13-16, 21, 23, 25, 28, 31, 34, 36, 39, 40, 42, 43, 45, 53-57, 59, 61-67, 72, 73-75, 123, 167, 216-221, 225, 226, 228, 250-252, 255, 261-263, 273-276, 279, 280].

Виконаний в розділі 1 дисертації аналіз літератури, показав, що перспективним напрямом підвищення корозійної стійкості труб із зазначених сталей є вдосконалення їх зернограничної структури шляхом цілеспрямованого керування процесами структуроутворення за принципом зернограничного конструювання при деформаційних і температурних обробках в процесі виготовлення.

За основу для теоретичних і технологічних розробок взято: розроблені методики визначення зернограничної структури полікристалічних однофазних і двофазних матеріалів; теорію ґраток співпадаючих вузлів; дані про фізико-хімічні й корозійні властивості α і γ- фаз у феритно-аустенітних сталях (відмінність їх хімічних складів і більш низьку корозійну стійкість γ-фази в ряді агресивних середовищ) та про нестабільність структури зазначених сталей (здатність до фазових $\gamma \leftrightarrow \alpha$ перетворень і утворення шкідливих інтерметалідних фаз, зокрема, σ-фази) [1, 251-262, 264-274].

З застосуванням розроблених електронномікроскопічної і металографічних методик ідентифікації спеціальних низькоенергетичних границь в полікристалічних матеріалах з γ, α і γ+α структурними станами, а також методу дифракції зворотно розсіяних електронів (ДЗРЕ) досліджено процеси структуроутворення в трубах з аустенітних і феритно-аустенітних сталей після різних деформаційних і температурних обробок.

Варіювали ступінь холодної деформації ε у діапазоні 40…80 %, де $\varepsilon = \left(1 - \frac{1}{\mu}\right) * 100\,\%$; $\mu = \frac{(D_з - t_з)t_з}{(D_{тр} - t_{тр})t_{тр}}$; $D_з$, $D_{тр}$, $t_з$ і $t_{тр}$ – зовнішні діаметри і товщини стінок заготовок і труб, відповідно, і режими відпалів – в діапазоні температур: 1050…1200°С і 1150…1200 + 950…1200°С, залежно від структури, фазового стану і хімічного складу сталі, з витримками при нагрівах 10 і 30 хвилин і наступними прискореними охолодженнями (гартуваннями).

Варіювання ступеню холодної деформації сталей здійснювали в умовах трубного виробництва при прокатці труб за спеціально розробленими маршрутами, а режими термічної обробки – в лабораторних умовах і в умовах виробництва.

Маршрут виготовлення холоднокатаних труб з аустенітних сталей 03Х18Н11 і 03Х17Н14М3 для отримання максимальної деформації ε = 80 % при прокатці на готовий розмір відповідав наведеному нижче:

01. 89×10 → 57×7,8 (холодна прокатка на стані ХПТ 55), т/о;

02. 57×7,8 → 38×6,0 (холодна прокатка на стані ХПТ-55), т/о;

**03. 38×6,0 → 20×1,5 (холодна прокатка на стані ХПТ-32), т/о.**

Маршрут виготовлення холоднокатаних труб з феритно-аустенітних дуплексної (02Х22Н5АМ3) і супердуплексної (02Х25Н7АМ4) сталей для отримання максимальної деформації ε = 75 % при прокатці на готовий розмір відповідав:

01. 95×10 → 70×7,5 (холодна прокатка на стані ХПТ-75), т/о;

02. 70×7,5 → 57×5,4 (холодна прокатка на стані ХПТ-55), т.о.;

03. 57×5,4 → 38×2,9 (холодна прокатка на стані ХПТ-55), т.о.;

**04. 38×2,9 → 20×1,5 (холодна прокатка на стані ХПТ-32 з деформацією 80 %), т.о.**

## 6.1. Вплив деформаційних і температурних обробок за принципом ЗГК на мікроструктуру сталей.

### 6.1.1. Дослідження мікроструктури труб з аустенітних сталей.

Дослідженнями мікроструктури труб з аустенітних сталей після деформаційних і температурних обробок за різними режимами встановлено, що з підвищенням ступеню холодної деформації з 40 до 80 % і температури відпалу, а також часу витримки при нагріві, спостерігається зростання величини зерна і збільшення питомої поверхні (кількості) СГ зерен типу $\Sigma 3^n$ з 49…52 до ≥ 70 %, (табл. 6.1, рис. 6.1) [39, 42, 43].

Таблиця 6.1 – Вплив ступеню холодної деформації і температури відпалу (гартування) на кількість СГ зерен в аустенітних сталях

| Сталь | $t_{відпалу}$, ºС | Ступінь деформації, ε, % / кількість СГ Σ 3, % | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 03Х18Н11 | 1050 | 40 / 45 | 50 / 47 | 60 / 53 | 80 / 52 |
| | 1180 | 40 / 57 | 50 / 63 | 60 / 69 | 80 / 68 |
| | 1200 | 40 /60 | 50 / 65 | 60 / 73 | 80 / 73 |
| 0317Н14М3 | 1050 | 40 / 42 | 50 / 41 | 60 / 46 | 80 / 49 |
| | 1200 | 40 / 54 | 50 / 59 | 60 / 66 | 80 / 70 |

Металографічним методом (рис. 6.1), а також з застосуванням розробленої високоточної електронно-дифракційної методики [19] в структурі труб зі сталі 03Х17Н14М3 після відпалу при 1200°С знайдено спеціальні низькоенергетичні границі Σ3, Σ9, Σ27.

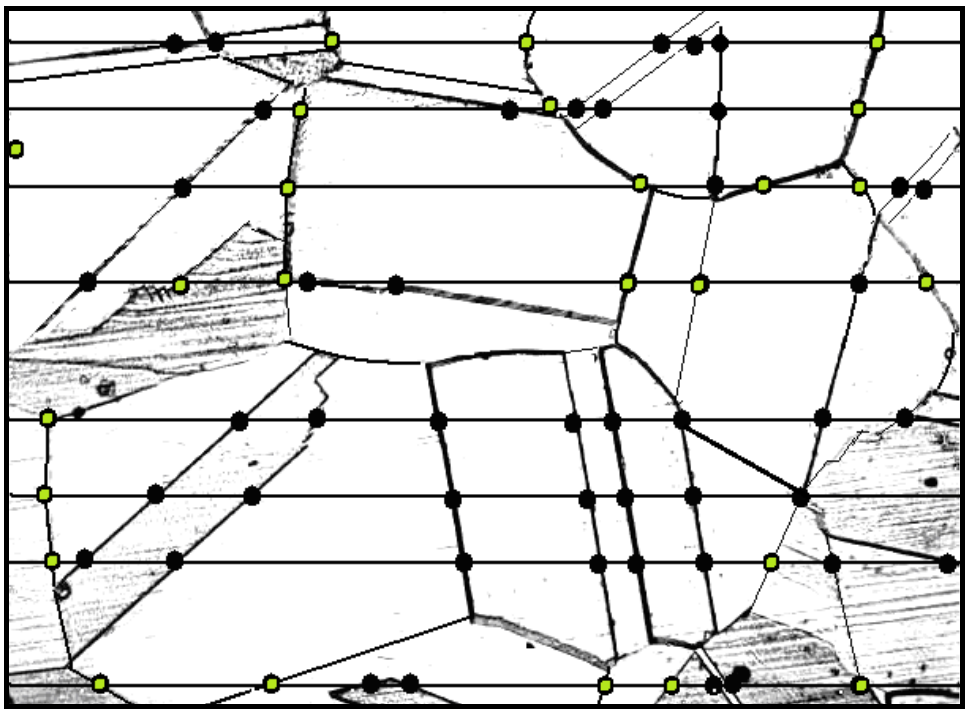


Рисунок 6.1 – Мікроструктура холоднокатаних труб з аустенітної сталі 03Х17Н14М3 після відпалу при 1200°С (*а*, × 500).
Перетинання січних ліній з СГ позначено чорними крапками, а з границями загального типу – світлими кружками

### 6.1.2. Дослідження мікроструктури труб з феритно-аустенітних сталей.

При детальних дослідженнях мікроструктури феритно-аустенітних сталей при експериментах по їх холодній деформації встановлено, що в першу чергу деформується аустенітна складова структури. При деформації зі ступенем ε = 10…15 % структура феритної складової майже не змінюється і аналогічна структурі недеформованого фериту. При цьому аустенітна фаза піддається початковій деформації, про що свідчать лінії ковзання в її структурі. При ε = 20 % деформація феритної складової також стає помітною, що видно на її електронограмі (рис. 6.2), а при ε ≥ 40…50 % спостерігається інтенсивна деформація обох структурних складових феритно-аустенітної сталі (рис. 6.3).

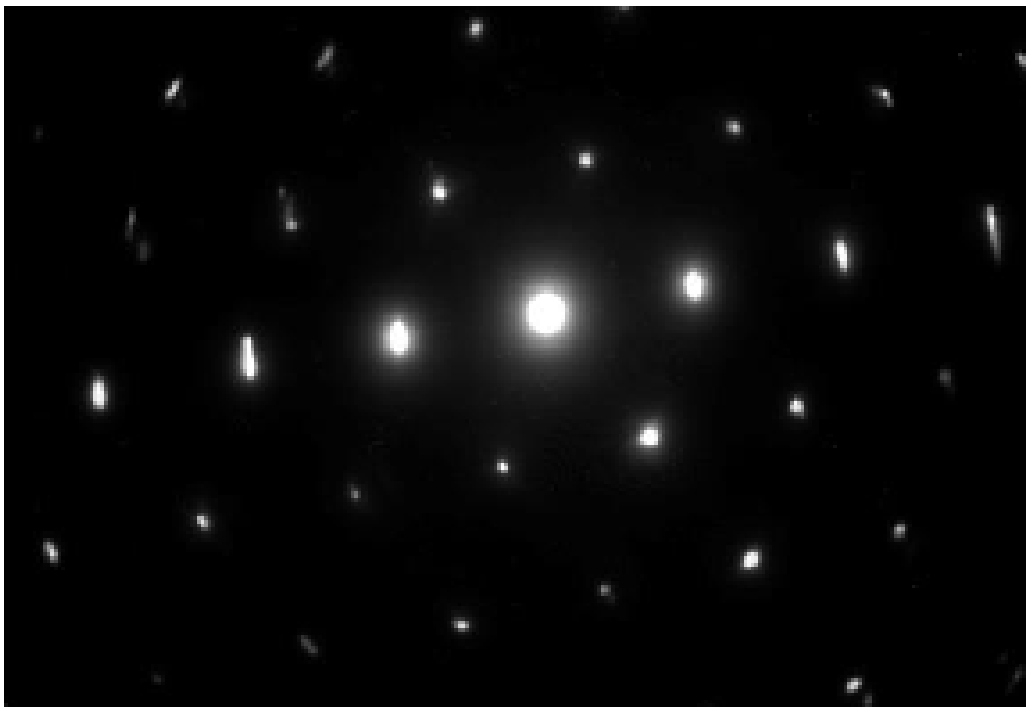


Рисунок 6.2 – Електронограма МДК $(110)_{\alpha}$ α-фази в деформованій з ε = 20 % феритно-аустенітній сталі

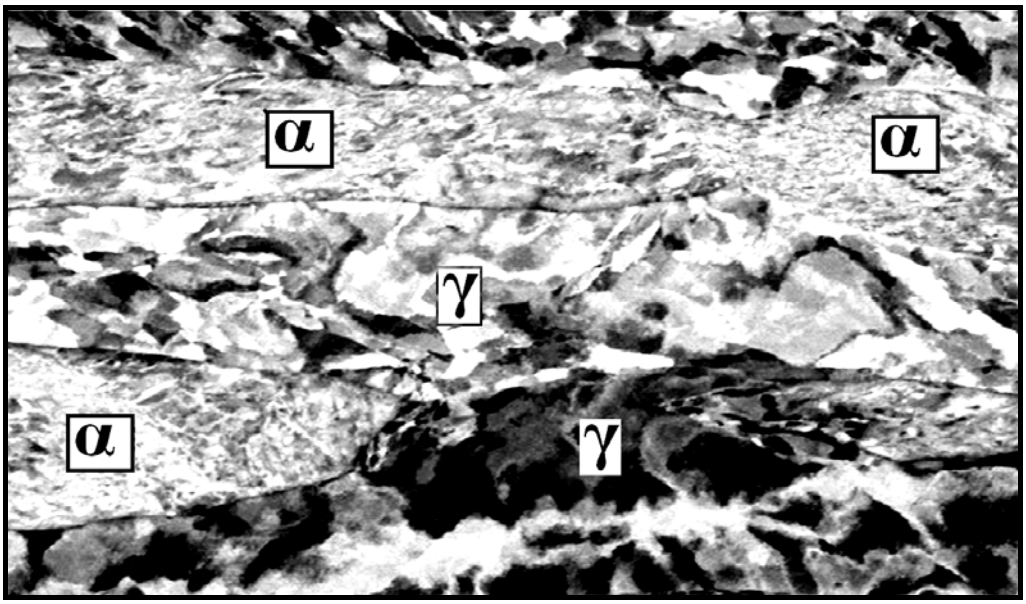



Рисунок 6.3 – Мікроструктура холоднокатаної труби (ε = 40 %) зі сталі 02Х22Н5АМ3; метод ДЗРЕ, × 2000

Дослідженням мікроструктури труб з феритно-аустенітних дуплексних і супердуплексних сталей після різних деформаційних і температурних-обробок встановлено, що вона представлена витягнутими у напряму деформації фазами α і γ, що чергуються між собою (рис. 6.4-6.6). Видна чітка орієнтація міжфазних границь α-γ в напрямку прокатки, яка показує, що вони мають більш високе поверхневе натяжіння і питому поверхневу енергію, ніж міжзеренні границі γ-γ і α-α. Отже, міжфазні границі повинні суттєво впливати на корозійні властивості труб та іншого прокату із зазначених сталей.

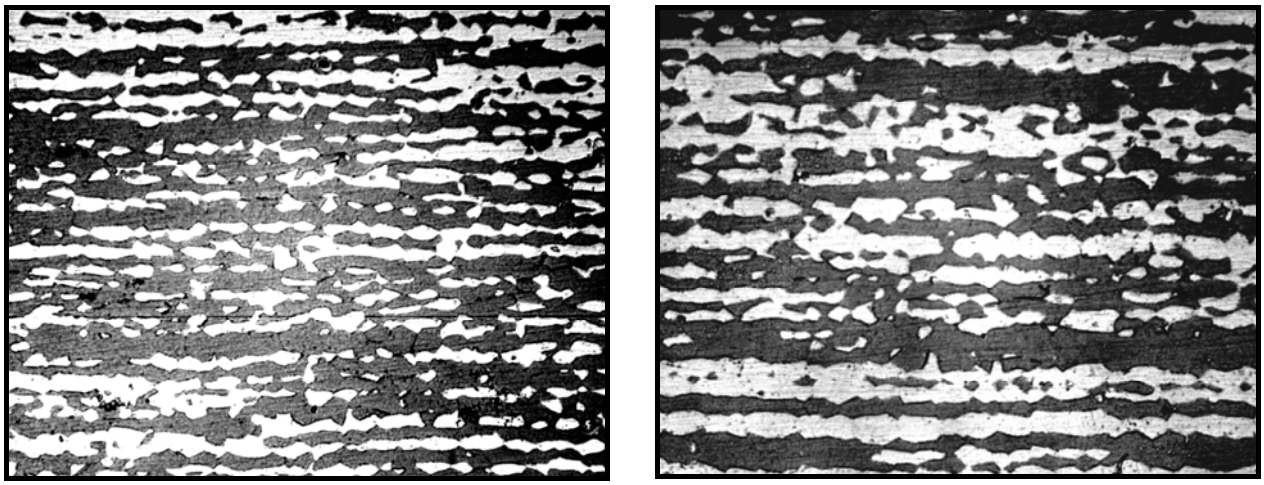
Методом рентгеноструктурного аналізу встановлено, що повна рекристалізація ферритно-аустенітної сталі 02Х22Н5АМ3 після холодної деформації зі ступенем 60…75 % відбувається після відпалу при 800°С протягом 10 хвилин. Однак, при цьому труби характеризуються пониженою пластичністю ($\delta_5$ = 20...23 %), ймовірно, внаслідок дрібнозернистої структури сталі, а також можливого швидкого утворення шкідливих інтерметаллідних фаз, зокрема, σ-фази, при нагріві деформованої сталі при температурі, яка належить до небезпечного інтервалу температур їх виділення [1, 267-273].

Повне відновлення пластичних властивостей труб з феритно-аустенітних сталей після холодної деформації відбувається після відпалу при температурі 1000°С. При цьому середня величина феритних і аустенітних зерен в сталі 02Х22Н5АМ3 становить 6…7 мкм і забезпечується необхідне для труб з даної стали відносне видовження ($\delta_5 \geq 25$ %).

Встановлено, що підвищення ступеню холодної деформації з 40 до 75 %, температури наступного відпалу і часу витримки при відпалі призводить до помірного порівняно з аустенітними сталями зростання феритних і аустенітних зерен (внаслідок його гальмування міжфазними, більш високоенергетичними, ніж міжзеренні, границями), до помірного зростання феритних і аустенітних осередків, а також до збільшення питомої поверхні СГ в γ-фазі (рис. 6.4, табл. 6.2 і 6.3).

При температурі відпалу ≈ 1050°С (з наступним гартуванням) також

відбувається повне перетворення шкідливих інтерметалідних фаз, зокрема, σ-фази, (при їх наявності у вихідній структурі сталі).



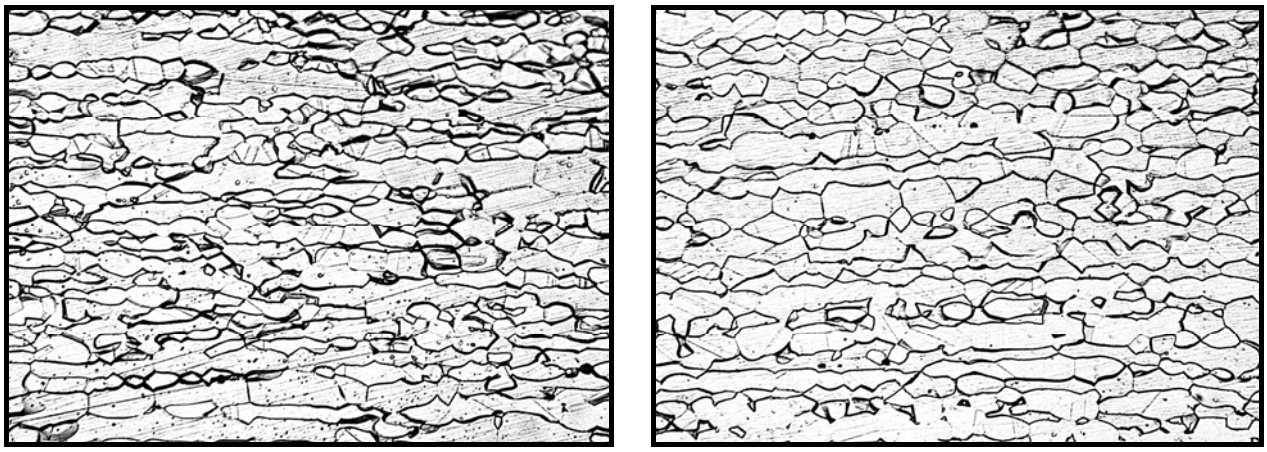
*а* *б*

Рисунок 6.4 – Мікроструктура труб ∅ 20×1,5 мм зі сталі 02Х25Н7АМ4 після гартування від 1050°С (*а*) і 1150°С (*б*), × 500.
Електролітичне травлення шліфів у 40 %-вому розчині КОН:
α-фаза темного кольору; γ-фаза – білого кольору

Підвищення температури відпалу до 1150°С призводить до підвищення до > 60 % вмісту феритної фази – внаслідок $\gamma \leftrightarrow \alpha\ (\delta)$ перетворення (табл. 6.3), що не допускається стандартами і технічними умовами на труби та іншу продукцію з феритно-аустенітних сталей, оскільки негативно впливає на їх експлуатаційні властивості.

Встановлено, що наступний (після високотемпературного відпалу з гартуванням) відпал труб з дуплексної і супердуплексної сталей 02Х22Н5АМ3 і 02Х25Н7АМ4 при температурах 1050 і 1100°С, відповідно, відновлює баланс α і γ фаз до співвідношення ≈ 50:50 %, дещо подрібнює структуру сталей і підвищує вміст в γ-фазі спеціальних низкоенергетичних границь $\Sigma 3^n$ з 36…38 % до > 65 %, порівняно з одинарним високотемпературним відпалом при 1150…1200°С (рис. 6.5 і 6.6, табл. 6.2 і

6.3).



*а* *б*

Рисунок 6.5 – Вплив температури гартування на структуру холоднокатаних труб зі сталі 02Х11Н5АМ3, × 600: *а* – 1100; *б* – 1100 + 1050, ×500

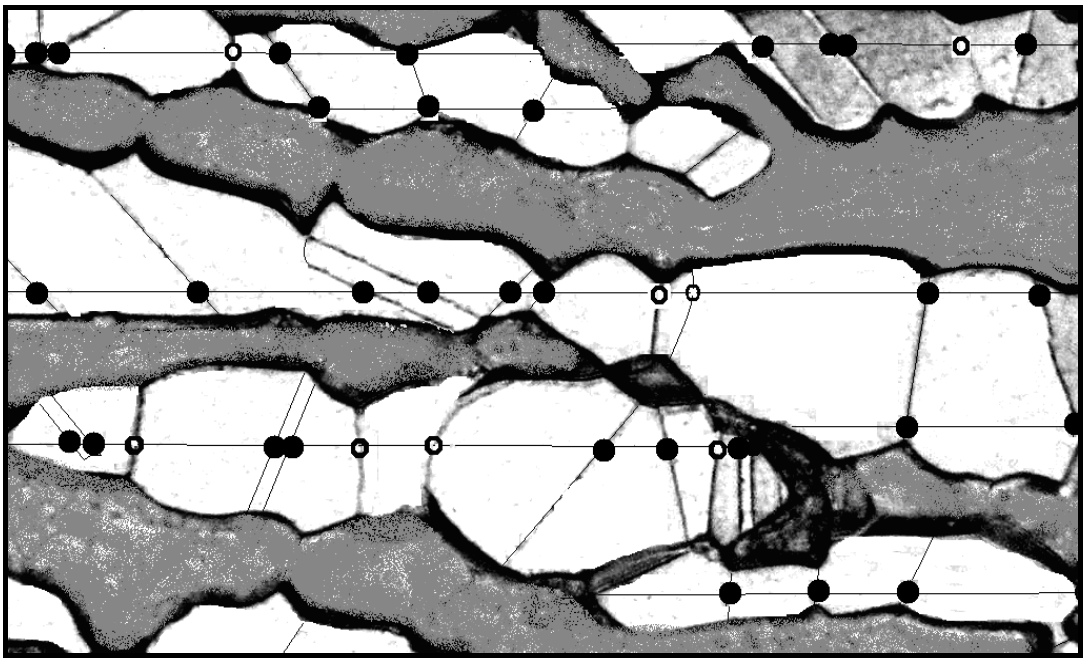


Рисунок 6.6 – Мікроструктура холоднокатаної труби з феритно-аустенітної сталі 2Х22Н5АМ3 після відпалу при 1150 + 1050°С (× 1000). Перетинання січних ліній зі спеціальними границями позначено чорними крапками, а з границями загального типу – світлими крапками

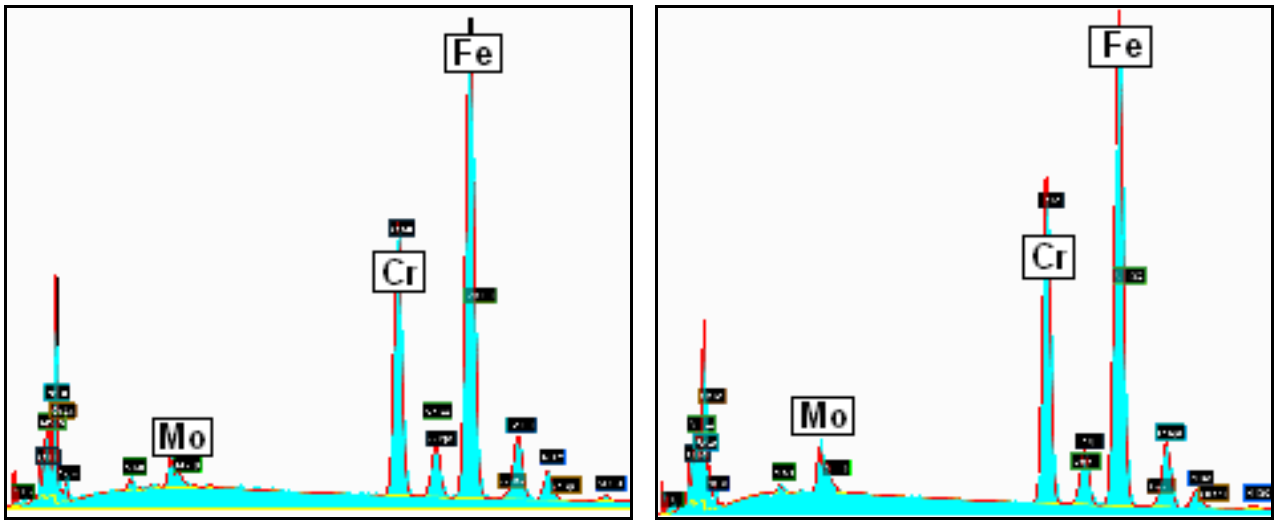
Таблиця 6.2 – Вплив ступеню холодної деформації і температури відпалу (гартування) на кількість СГ зерен в феритно-аустенітних сталях

| Сталь | $t_{відпалу}$, ºС | ε, % / середня кількість СГ Σ 3, % | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 02Х22Н5АМ3 | 1050 | 40 / 38 | 50 / 42 | 60 / 48 | 75 / 55 |
| | 1150 | 40 / 53 | 50 / 56 | 60 / 64 | 75 / 67 |
| 02Х25Н7АМ4 | 1080 | 40 / 36 | 50 / 40 | 60 / 45 | 75 / 53 |
| | 1200 | 40 / 52 | 50 / 54 | 60 / 60 | 75 / 64 |

Таблиця 6.3 – Вплив температури відпалу з наступним гартуванням на середній розмір α і γ зерен, фазовий склад і зернограничну структуру холоднокатаних труб з дуплексної (02Х22Н5АМ3) і супердуплексної (02Х25Н7АМ4) сталей (ε = 75 %)

| **02Х22Н5АМ3** t, °С | α/γ зерно мкм | СГ, % | α-фаза % | **02Х25Н7АМ4** t, °С | α/γ зерно мкм | СГ, % | α-фаза, % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1050 | 7,2/6,8 | 50 | 46…51 | 1050 | 6,5/6,2 | – | 45…49 |
| 1100 | 8,5/7,8 | – | 52…55 | 1100 | 7,8/7,3 | 54 | 50…53 |
| 1150 | 9,6/8,7 | 64 | 56…64 | 1150 | 8,9/7,7 | – | 56…62 |
| 1200 | 10,3/8,9 | 65 | 62…66 | 1200 | 9,5/8,5 | 62 | 59…63 |
| 1150+1050 | 7,8/8,2 | 66 | 50…52 | 1150+1100 | 7,7/7,3 | 63 | 49…51 |
| 1200+1050 | 8,3/8,3 | 68 | 52…54 | 1200+1100 | 8,1/7,5 | 66 | 50…52 |

Аналіз мікрохімічного складу α і γ фаз в сталі 02Х22Н5АМ3, виконаний мікрорентгеноспектральним методом, показав відмінність між вмістом в них основних легуючих елементів хрому, молібдену і нікелю (табл. 6.4 і 6.5, рис. 6.7), які забезпечують пасивацію і корозійну стійкість сталей, а також залежних від них еквівалентів пітінгостійкості PREN (pitting resistance equivalent) зазначених фаз, обчислюваних за формулою: PREN = % Cr + 3,3 % Mo + 16% N (рис. 6.7, табл. 6.4 і 6.5).




*а* *б*

Рисунок 6.7 – EDX спектри γ- (*а*) і α- (*б*) фаз труб зі сталі 02Х22Н5АМ3 після подвійного гартування

Таблиця 6.4 – Результати мікрохімічного аналізу складу α і γ фаз в холоднокатаній трубі зі сталі 02Х22Н5АМ3, підданій гартуванню від 1050°С

| № спектру, (фаза) | Si | Cr | Mn | Fe | Ni | Mo |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Вміст хімічних елементів, % мас. | | | | | |
| 1 (α) | 0.88 | 22.54 | 1.49 | 61.03 | 4.02 | 4.29 |
| 2 (α) | 0.79 | 22.96 | 1.38 | 61.55 | 4.03 | 4.17 |
| 3 (α) | 0.85 | 22.89 | 1.16 | 62.08 | 4.04 | 4.92 |
| 5 (α) | 0.79 | 22.75 | 1.87 | 61.41 | 4.01 | 4.48 |
| Середнє | 0,85 | 22,74 | 1,46 | 61,50 | 4,00 | 4,60 |
| 7 (γ) | 0.89 | 19.77 | 1.90 | 62.81 | 6.12 | 2.50 |
| 8 (γ) | 0.74 | 19.93 | 1.91 | 62.29 | 6.59 | 2.80 |
| 9 (γ) | 0.62 | 19.60 | 1.94 | 62.17 | 6.37 | 2.88 |
| Середнє | 0.82 | 19.78 | 1.92 | 62.4 | 6.36 | 2.77 |

Таблиця 6.5 – Вплив режиму гартування на змінення вмісту хрому, молібдену і нікелю в феритній і аустенітній фазах дуплексної сталі 02Х22Н5АМ3, а також їх еквівалентів пітінгостійкості

| Режим гартування, °С | Вміст елементів у фазах: α / γ, % | | | PREN, α / γ, % |
|---|---|---|---|---|
| | Cr | Mo | Ni | |
| 1050 | 24,2 / 20,8 | 4,09 / 2,42 | 3,6 / 6,45 | 37,78 / 31,07 |
| 1100 | 24,0 / 20,9 | 4,05 / 2,45 | 3,68 / 6,39 | 37,45 / 31,27 |
| 1150 | 23,8 / 21,08 | 4,01 / 2,49 | 3,75 / 6,32 | 37,33 /31,46 |
| 1200 | 23,6 / 21,3 | 3,96 / 2,54 | 3,83 / 6,25 | 36,8 / 31,68 |
| 1150+1050 | 24,1 / 20,85 | 4,07 / 2,44 | 3,62 / 6,43 | 37,69 / 31,12 |

Аналіз представлених в таблицях 6.4 і 6.5 результатів показує, що середня різниця між вмістом основних легуючих елементів хрому, нікелю і молібдену в феритній і аустенітній фазах сталі 02Х22Н5АМ3 досить суттєва, і в підданій відпалу при 1050°С сталі складає: ΔCr = 3 %; ΔNi = 2,4 %; ΔMo = 1,8 %. При цьому в α фазі більше вміст пасивуючих елементів хрому і молібдену, а в γ- фазі більше вміст нікелю.

Разом з цим, після подвійного відпалу при 1150…1200 + 1050…1100ºС з гартуванням і після відпалу при 1050°С вміст зазначених елементів в α і γ фазах, отже і залежні від них величини PREN феритної й аустенітної фаз були майже однаковими (рис. 6.8).

Різний хімічний склад α і γ фаз в структурі труб зі сталі 02Х22Н5АМ3 підтверджується також оцінкою мікротвердості фаз (рис. 6.9). Встановлено, що феритна фаза (більш темного кольору) має більшу твердість (253...278 HV, сер. 266 HV), ніж аустенітна фаза (214...239 HV, сер. 226 HV), у середньому на 40 HV.

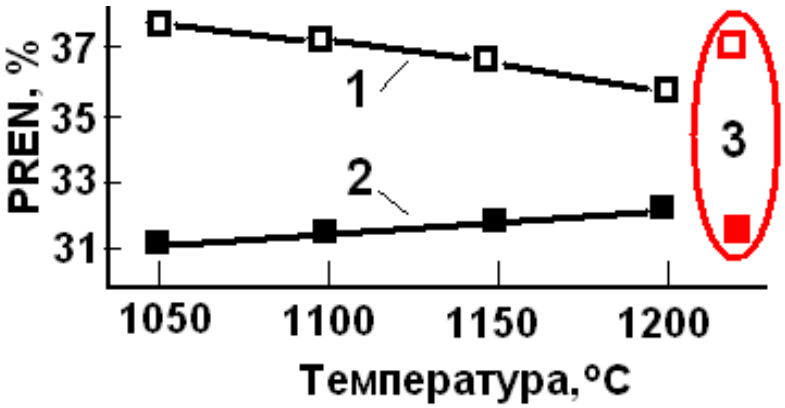



Рисунок 6.8 – Вплив температури відпалу на змінення еквівалентів пітінгостійкості (PREN = % Cr + 3,3 % Mo + 16 % N) феритної (*кр. 1*) і аустенітної (*кр. 2*) фаз феритно-аустенітної сталі 02Х22Н5АМ3; 3 – після подвійного відпалу при 1150+1050°С з гартуванням

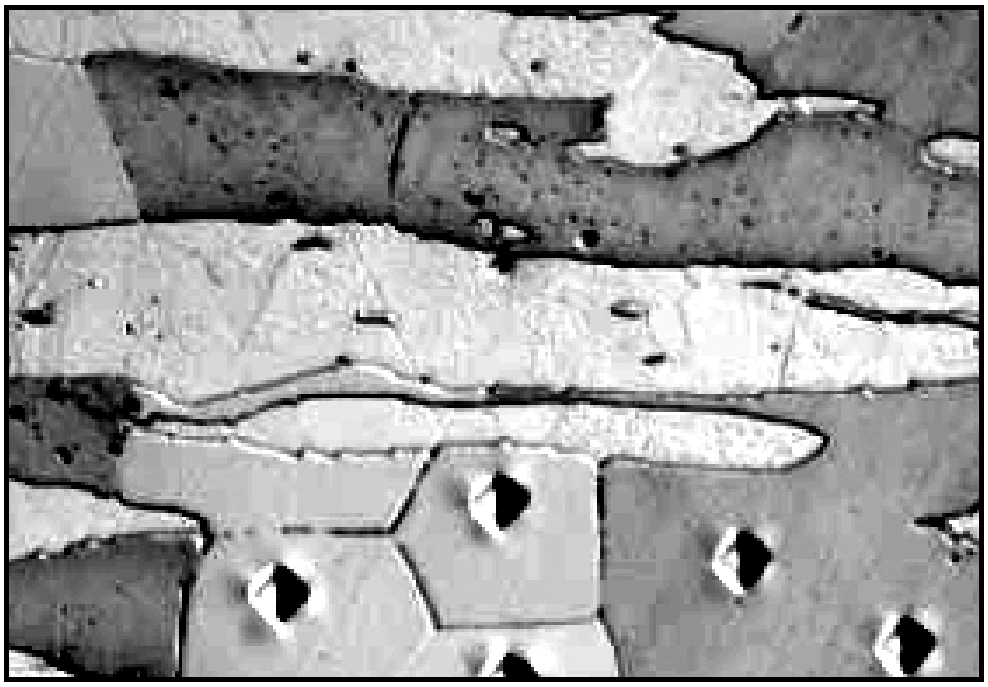


Рисунок 6.9 – Результати вимірювань мікротвердості (HV) α і γ фаз у трубах зі сталі 02Х22Н5АМ3 після подвійного відпалу при 1150+1050° з наступним гартуванням, × 1000

Методом дифракції зворотно розсіяних електронів підтверджено, що

після відпалу при температурах 1150…1200 + 1050…1080°С з гартуванням структура сталі більш однорідна, ніж після одного відпалу з гартуванням (рис. 6.10). Співвідношення аустенітної й феритної після подвійного видпалу за запропонованою технологією складає 1:1, вміст в γ-фазі спеціальних низькоенергетичних границь зерен дорівнює ≈ 65 %.

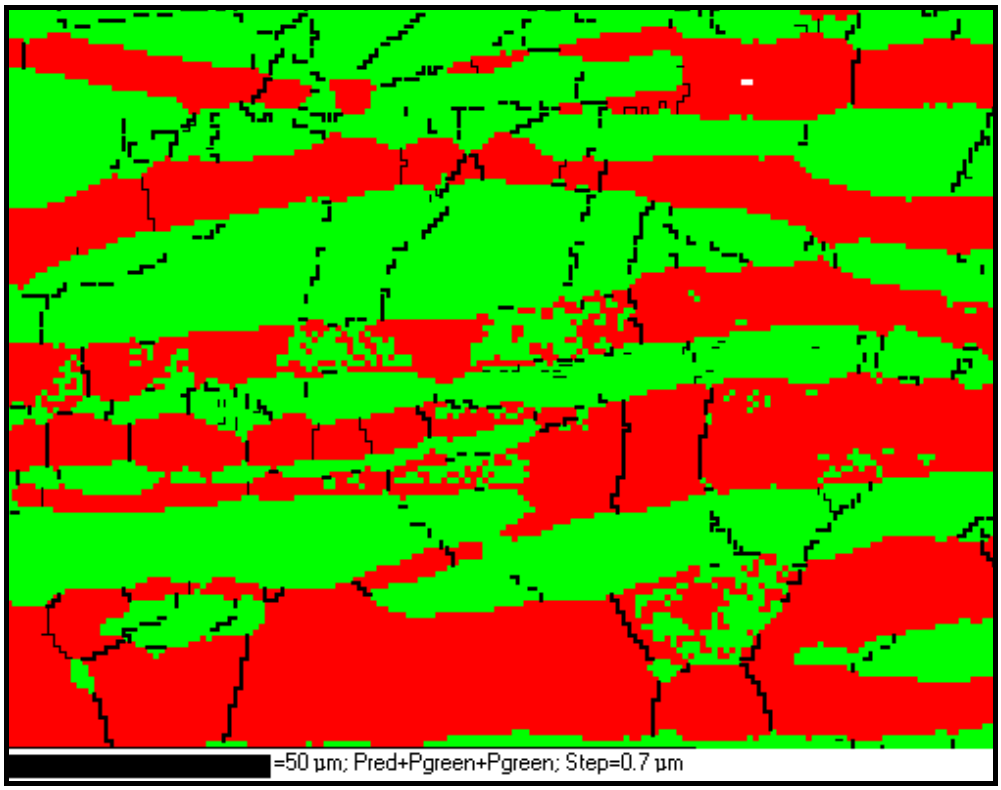



Рисунок 6.10 – Структура дуплексної сталі 02Х22Н5АМ3 після відпалу при температурі 1200 + 1050°С з гартуванням.
Ферит червоного кольору, аустеніт – зеленого

Вперше з застосуванням металографічного методу в феритній фазі труб з високолегованої феритно-аустенітної сталі за характерною ознакою (наявністю протилеглих їм близьких до 180° кутів у потрійних стиках) знайдено спеціальні низькоенергетичні границі α-α, аналогічні СГ α-α в феритній основі низьколегованих ферито-перлітних сталей.

З підвищенням температури відпалу кількість СГ α-α підвищувалася.

Приклад підвищеного вмісту СГ α-α у феритній складовій підданої відпалу при температурі 1250°С труби з супердуплексної сталі 02Х25Н7АМ4 наведено на рисунках 6.11 і 6.12 – у виділених прямокутниками областях.

В них крапками червоного кольору позначені потрійні стики з СГ α-α, що входять в них під кутом ≈ 180°. Крапкою синього кольору позначено множинний (черверний) стик границь α-α; границі, що входять у нього, також характеризуються пониженою поверхневою енергією (натяжінням), отже можуть бути віднесені до спеціальних.

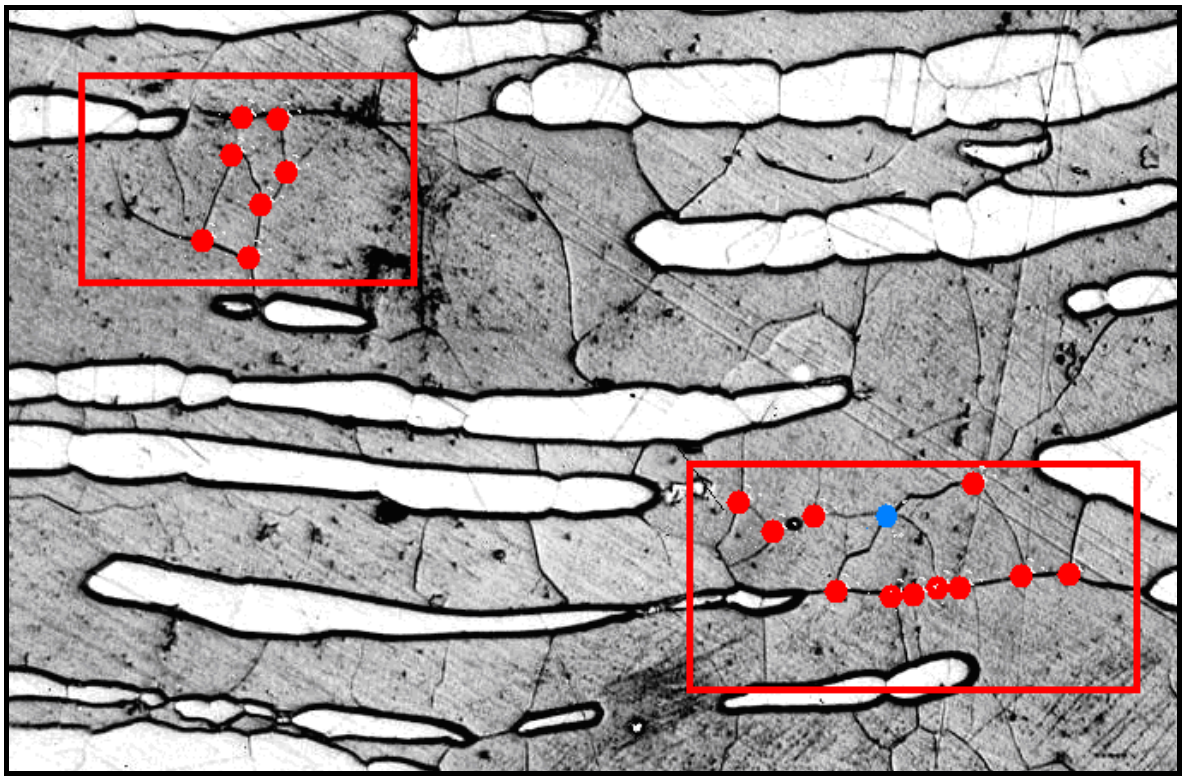


Рисунок 6.11 – Мікроструктура зразка труби з феритно-аустенітної сталі 02Х25Н7АМ4, підданої відпалу при 1250°С з наступним гартуванням. Електролітичне травлення шліфів послідовно у 10 %-вому розчині щавлевої кислоти (для виявлення СГ) і 40 %-ому розчині КОН (кольорове тралення). Прямокутниками виділені характерні ділянки з підвищеним вмістом СГ α-α в феритній складовій сталі, × 2000.
Крапками червоного кольору позначено стики, в які входять СГ α-α

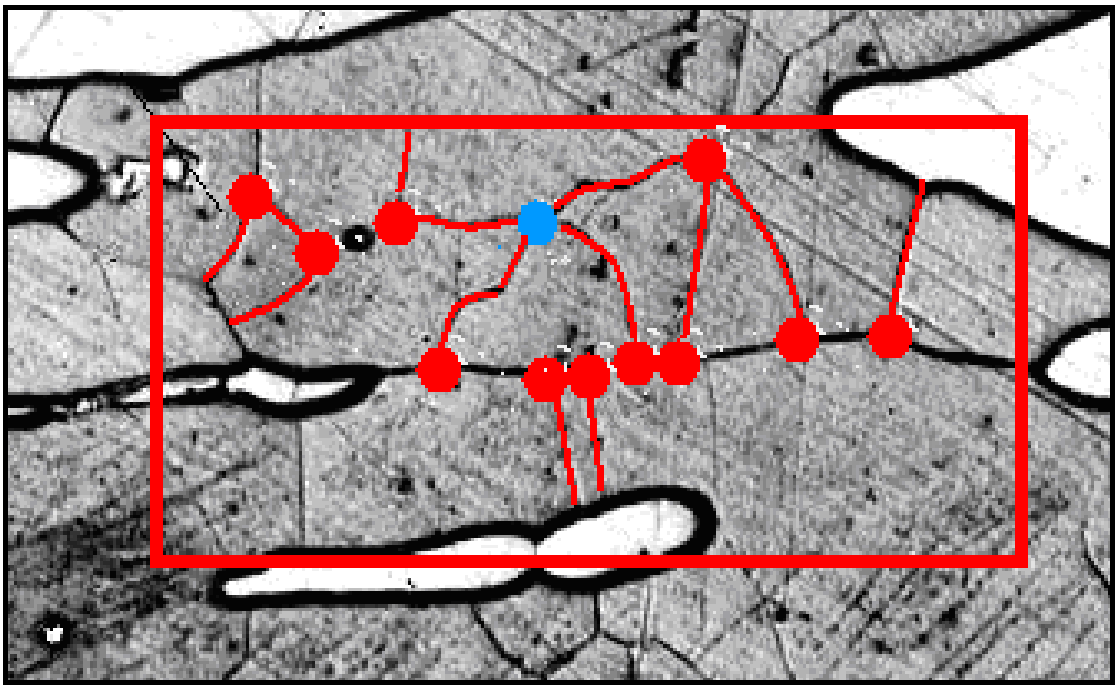


Рисунок 6.12 – Збільшений фрагмент структури з рисунку 6.11.
СГ α-α наведено лініями червоного кольору

Ймовірно, підвищена кількість СГ α-α в структурі феритно-аустенітної сталі в даному випадку зумовлена, як дією високотемпературного відпалу, так і підвищеним внаслідок нього об’ємом феритної фази в структурі сталі.

Вперше з застосуванням методу ДЗРЕ і розробленої металографічної методики ідентифікації міжфазних границь у високолегованих феритно-аустенітних сталях [19] (див. розд. 2, рис. 2.3), детально досліджено характер структури міжфазних границь α-γ в супердуплексній сталі 02Х25Н7АМ4, підданій відпалу при 1200 + 1100°С з гартуваннями, з аналізом кристалографічних параметрів структури, зокрема, четверних стиків за участю міжфазних границь (які зазвичай утворюються й піддаються еволюції при рекристалізації й фазових перетвореннях).

Встановлено, що поруч з малорухливими звичайними міжфазними границями α-γ, які утворюють потрійні стики, в які границі входять під кутом 120°, існують міжфазні границі, які утворюють четверні стики під кутами, близькими до 90° (рис. 6.13).

Границі, шо містять четверні стики, характеризуються більш упорядкованою структурою, оскільки мають відносно понижене натяжіння, отже і понижену питому поверхневу енергію, тому вони не створюють далекодіючих напружень, що підтверджено на відповідній мапі (рис. 6.14), де поля мікронапружень досить однорідні та представлені переважно синім кольором.

Крім того, четверні стики теоретично обов'язково включають у себе спеціальні границі, тому підвищена їх кількість свідчить про зниження енергетичного рівня, як міжзеренних, так і міжфазних границь та має сприяти зниженню залишкової енергії сталі в цілому та підвищенню її корозійної стійкості.

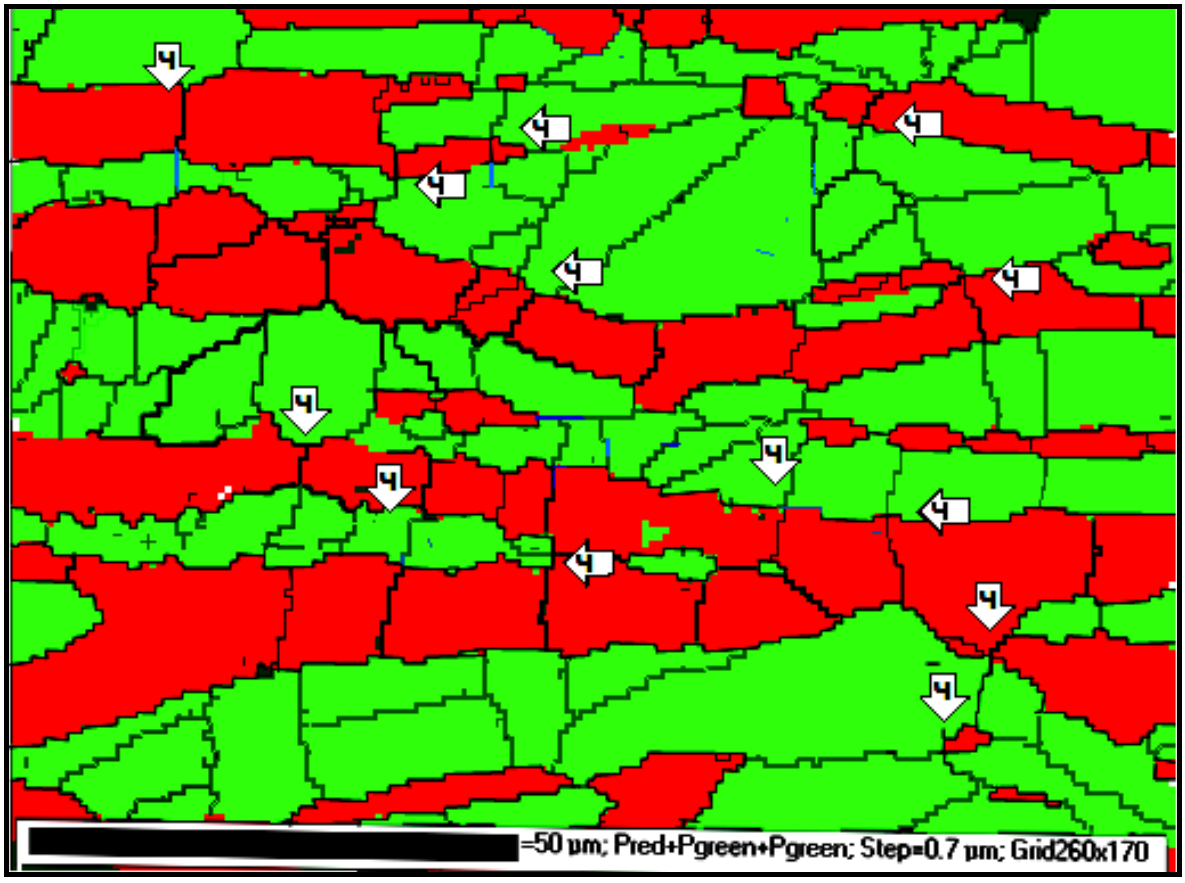



Рисунок 6.13 – Структура холоднокатаної труби зі сталі 02Х25Н7АМ4 після відпалу при 1200 + 1100°С з гартуванням: γ-фаза зеленого кольору, α-фаза – червоного, стрілками з літерою Ч показані четверні стики, утворені за участю міжфазних α-γ границь

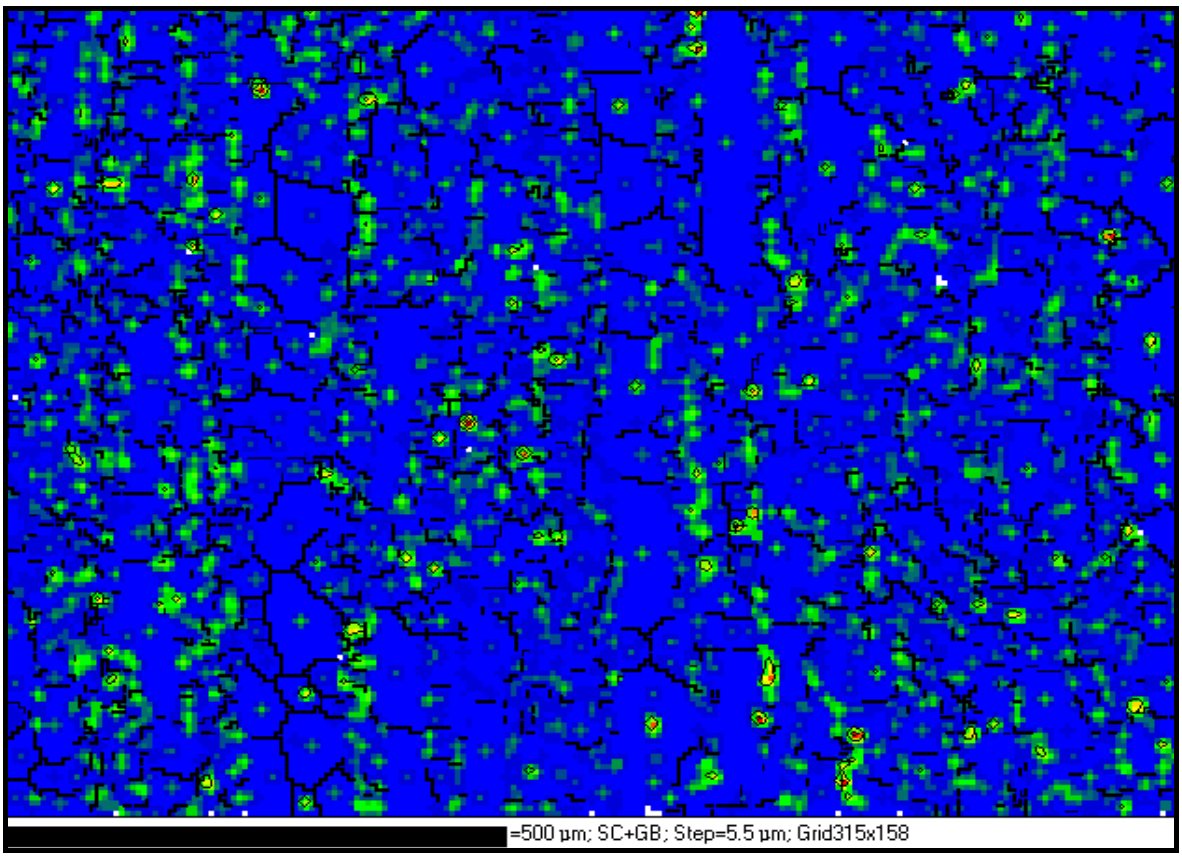



Рисунок 6.14 – Мапа полів мікронапружень в холоднокатаній трубі зі сталі 02Х25Н7АМ4 після відпалу при 1200 + 1100°С з гартуванням

Підрахунок кількості четверних стиків, утворених за участю міжфазних границь, у структурі дуплексної сталі 02Х22Н5АМ3, підданої гартуванню за різними режимами, показав тенденцію їх збільшення в ряду гартувань (°С): 1050 → 1150 → 1150 + 1050. Середня кількість таких стиків, знайдена при дослідженні структури зазначених зразків при збільшенні $500^{\times}$ в 5-ти полях зору, показала величини 8,8, 11,6 і 13,8, відповідно (табл. 6.6).

Отримані вперше результати стосовно СГ α-α і міжфазних границь α-γ з пониженою питомою поверхневою енергією мають, як теоретичне, так і практичне значення, оскільки показують нові шляхи керування структурою і властивостями таких сталей і продукції з них.

Таблиця 6.6 – Вплив режиму відпалу з наступним гартуванням на вміст четверних стиків за участю міжфазних границь α-γ в сталі 02Х25Н7АМ4

| Температура відпалу, °С | Кількість четверних стиків у *5-ти* полях зору | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | *1* | *2* | *3* | *4* | *5* |
| 1050 | 8 | 8 | 9 | 9 | 10 |
| 1150 | 10 | 11 | 12 | 12 | 13 |
| 1150 + 1050 | 13 | 13 | 14 | 14 | 15 |

## 6.2. Вплив температурно-деформаційних обробок на корозійну стійкість труб з аустенітних і феритно-аустенітних сталей.

### 6.2.1. Корозійні дослідження труб з аустенітних сталей.

Комплексними корозійними дослідженнями труб з аустенітних сталей після різних деформаційних і температурних обробок встановлено, що підвищення ступеню холодної деформації і температури наступного відпалу з гатруванням, а також застосування подвійних відпалів з гартуваннями та відповідне збільшення в їх структурі питомої поверхні спеціальних низькоенергетичних границь зерен типу $\Sigma 3^n$ з пониженою питомою поверхневою енергією, супроводжується підвищенням їх стійкості проти локальних видів корозії – міжкристалітної (при випробуванні в киплячій 65-ій $HNO_3$ за методом ДУ, ГОСТ 6032 [295]) і пітінгової – при випробуванні за ASTM-G 48 [299] і розробленою методикою [8] (рис. 6.15, табл. 6.7).

При цьому обмеження верхньої границі температури відпалу з гартуванням труб з аустенітних сталей диктується необхідністю дотримання вимог щодо їх міцнісних характеристик, а вибір температури другого відпалу (у діапазоні 950…1200°С) визначається хімічним складом сталі за основними легуючими і домішковими поверхнево активними елементами, з урахуванням особливих фізико-хімічних властивостей останніх.

Для більш високолегованих сталей, а також для сталей, які містять у

якості домішки азот, вміст якого не регламентується більшістю стандартів і технічних умов на труби та іншу продукцію з аустенітних хромонікелевих і хромонікельмолібденових сталей, необхідні високі міцнісні властивості забезпечуються при температурі відпалу 1200°С і вище (табл. 6.7).

Крім того, для запобігання критичного росту аустенітного зерна і утворення внаслідок цього неприйнятної різнозернистої структури сталі, яке має місце при відпалі аустенітних сталей при температурах вище 1000…1050° після критичної деформації (5…10 %), – внаслідок збиральної рекристалізації, – другий відпал слід здійснювати перед кінцевою операцією виготовлення труб – холодною правкою, яка зазвичай відбувається при критичних деформаціях 5…7 %.

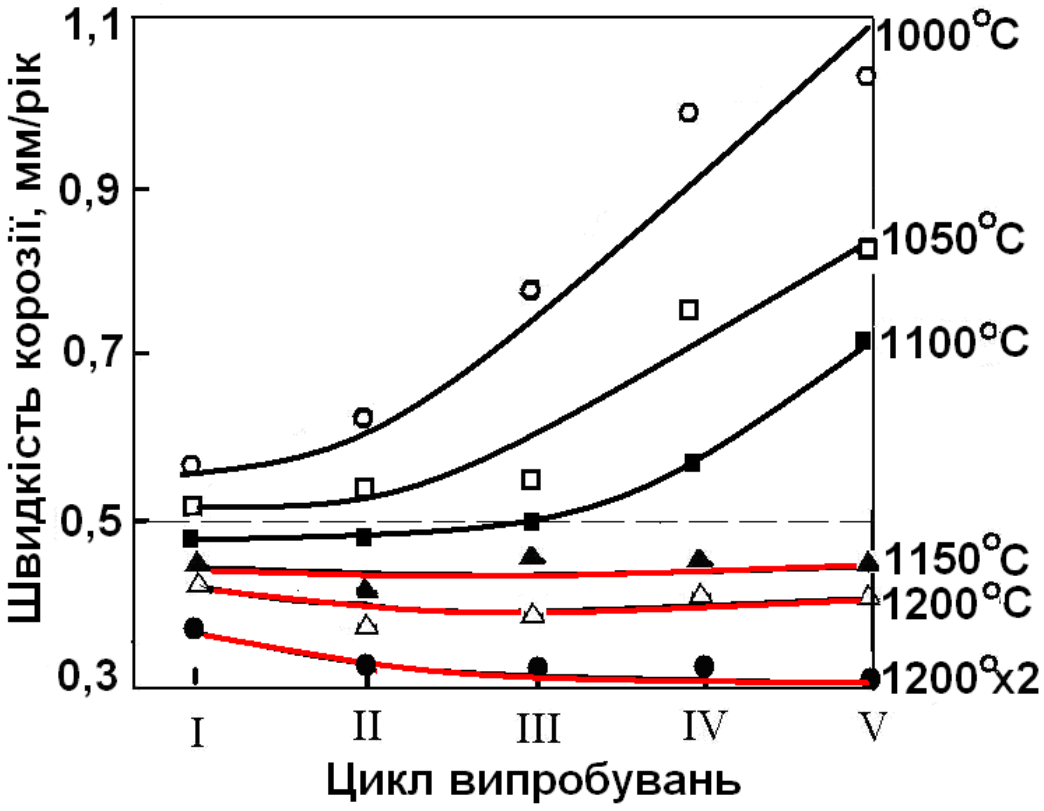



Рисунок 6.15 – Вплив режиму відпалу з гартуванням на швидкість корозії труб зі сталі 03Х17Н14М3 (0,015 % С)

Таблиця 6.7 – Вплив температури відпалу з наступним гартуванням на розмір зерна ($D_{сер.}$), кількість СГ ∑3 ($S_{сп.}$), стійкість проти МКК, ПК і механічні властивості холоднокатаних труб (ε=80 %) зі сталі 03Х18Н11

| t відпалу, °С | $D_{сер.}$/ $S_{сп.}$ | Швидкість МКК, мм/рік | Швидкість ПК, г/см$^2$ | Механічні властивості | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | $\sigma_{0,2}$, МПа | $\sigma_B$, МПа | $\delta_5$ , % |
| 1050 | 29/58 | 1,0-1,2 | 0,00065 | 250-280 | 560-600 | 40-42 |
| 1100 | 35/65 | 0,4-0,6 | 0,00023 | 240-270 | 540-580 | 45-48 |
| 1150 | 43/76 | 0,3-0,5 | 0,00009 | 230-250 | 530-550 | 50-55 |
| 1180 | 46/83 | 0,3-0,35 | 0,00008 | 220-230 | 520-540 | 60-65 |
| 1200 | 62/86 | 0,2-0,3 | 0,00005 | 200-215 | 500-520 | 65-68 |
| Вимоги НД | – | ≤0,5 | ≤0,0001 | ≥200 | ≥520 | ≥40 |

### 6.2.2. Корозійні дослідження труб з феритно-аустенітних сталей.

Комплексні корозійні дослідження труб з феритно-аустенітних сталей після відпалів за різними режимами з гартуваннями показали, що застосування подвійного відпалу з гартуванням (для труб з дуплексної сталі 02Х22Н5АМ3 – при температурах 1150 + 1050°С і для труб з супердуплексної сталі 02Х25Н7АМ4 – при 1200 + 1100°С, а також збільшення часу відпалів, забезпечило підвищення їх стійкості проти різних видів корозії [1, 4, 5, 9-11, 15-17, 21, 23, 24, 31, 34-38] (рис. 6.16-6.22).

1. Підвищилася температурна границя пітінгостійкості:

- труб зі сталі 02Х22Н5АМ3 – з 20…30 до 40°С і труб зі сталі 02Х25Н7АМ4 – з 60 до 75°С.

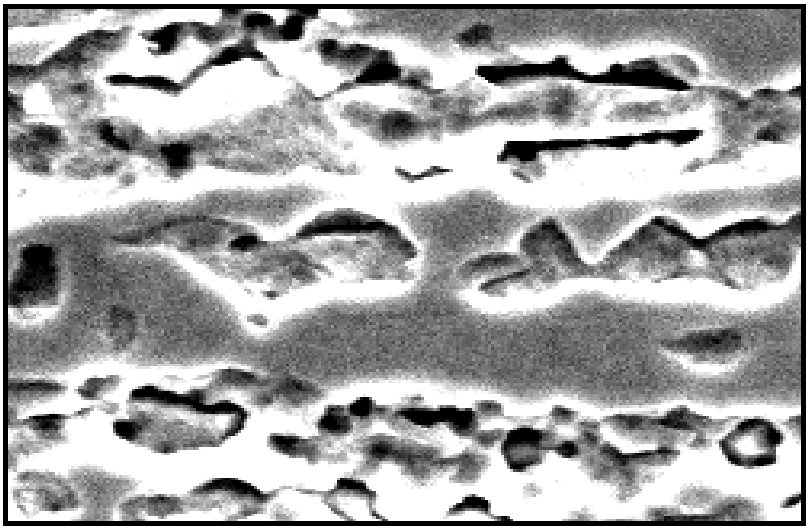
2. Значно знизилася швидкість пітінгової корозії:

- труб зі сталі 02Х22Н5АМ3 – з 0,9 до ≤ 0,1 мг/см$^2$ при температурі 40°С і труб зі сталі 02Х25Н7АМ4 з 0,7 до ≤ 0,1 мг/см$^2$ при температурі 75°С (рисунок 6.16).

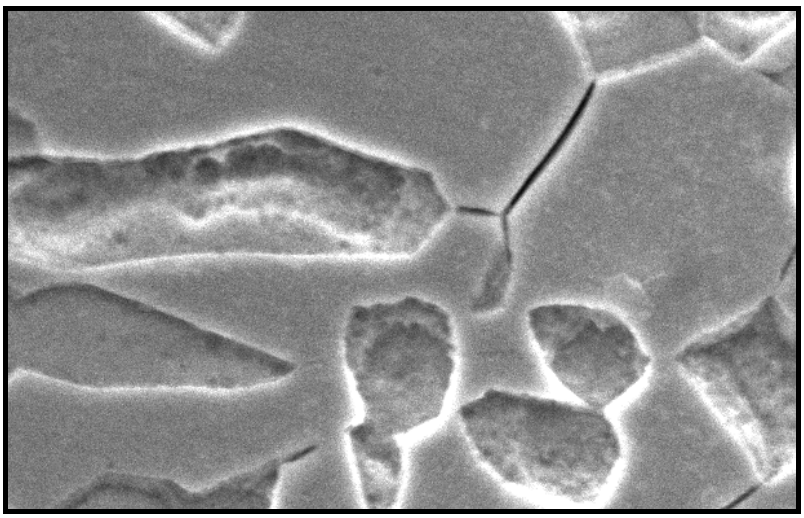



Рисунок 6.16 – Вплив режиму відпалу з гартуванням на швидкість пітінгової корозії холоднокатаних труб з супердуплексної сталі 02Х25Н57М4 при випробуванні за ASTM G-48 при температурі 75°С

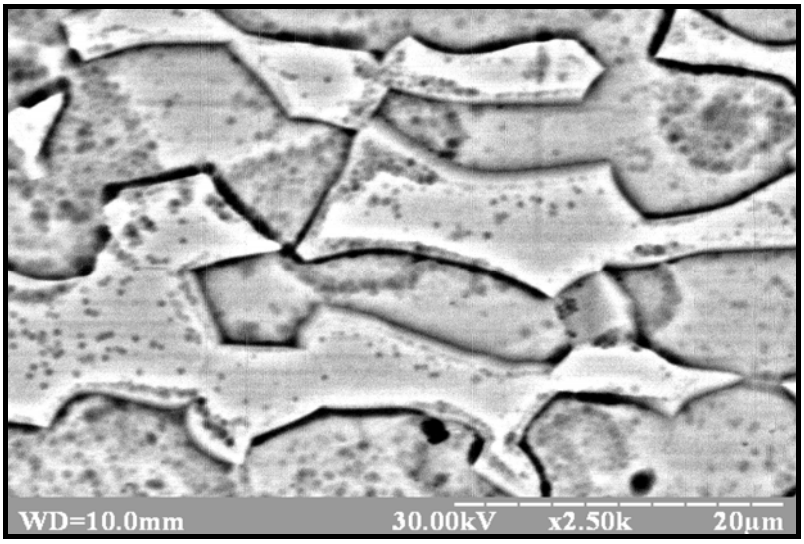
Дослідженням мікроструктури металографічних шліфів, підданих випробуванням на стійкість проти ПК в 6 %-ому розчині розчині $FeCl_3$ за ASTM G-48 [299] і розробленою методикою [18], одночасно зі зразками стандартних розмірів (3×10×60 мм), встановлено, що підвищення стійкості проти пітінгової корозії досягнуто за рахунок підвищення пітінгостійкості зазвичай менш корозійностійкої γ-фази (рис. 6.17).



*а*



*б*




*в*

Рисунок 6.17 – Характер пітінгової корозії зразків холоднокатаних труб зі сталі 02Х25Н7АМ4, підданих відпалу при 1050°С (*а*),1150°С (*б*) і 1200 + 1080°С (*в*), виявленої на металографічних шліфах після їх випробування на стійкість проти ПК за ASTM G-48 при температурі 75°С (РЕМ): *а, б* – пітінги в γ-фазі; *в* – пітінги майже відсутні

На рисунку 6.18 видно, що після відпалу при 1080°С пітінгова корозія зосереджена в аустенітній фазі, а після відпалу при 1200 + 1100°С з гартуванням – ПК майже відсутня.

3. Збільшився понад 2 рази час до КР при випробуванні в киплячому 44 %-ому розчині хлориду магнію за ASTM G-36 [299] і розробленою методикою [25] С-подібних зразків труб, підданих розтягуючиим напруженням $\sigma_р = 0,7\ \sigma_{02}$ (які дорівнюють 315 і 370 МПа для дуплексної і супердуплексної сталей, відповідно).

Час до КР зразків труб зі сталі 02Х22Н5АМ3 збільшився в середньому з 125 до 255 годин, а труб зі сталі 02Х25Н7АМ3 з 175 до 380 годин.

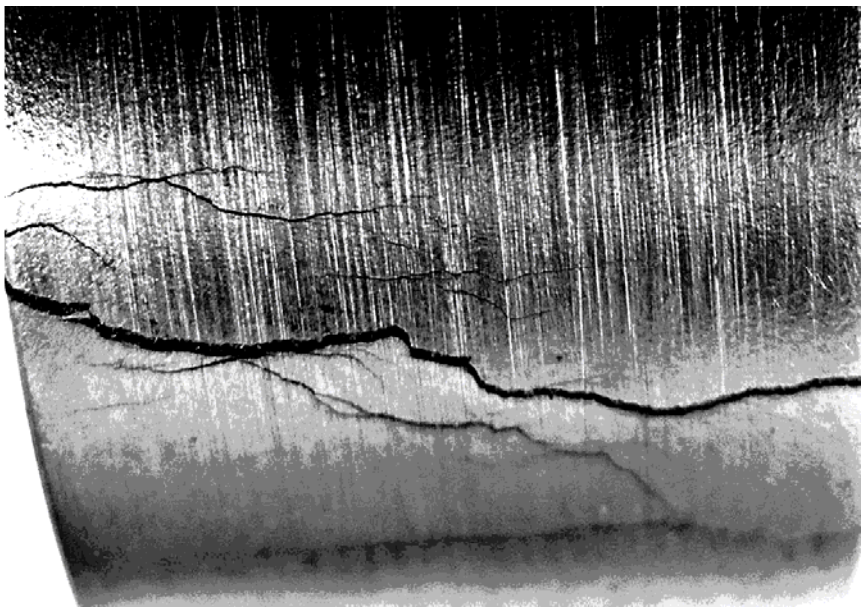
Зовнішній вид і структура зразків після випробувань приведені на рисунках 6.18 і 6.19.

Дослідження мікроструктури зруйнованих при КР зразків, показали (рис. 6.19 *б*), що розповсюдження корозійних тріщин має транскристалітний характер з розгалужуванням.

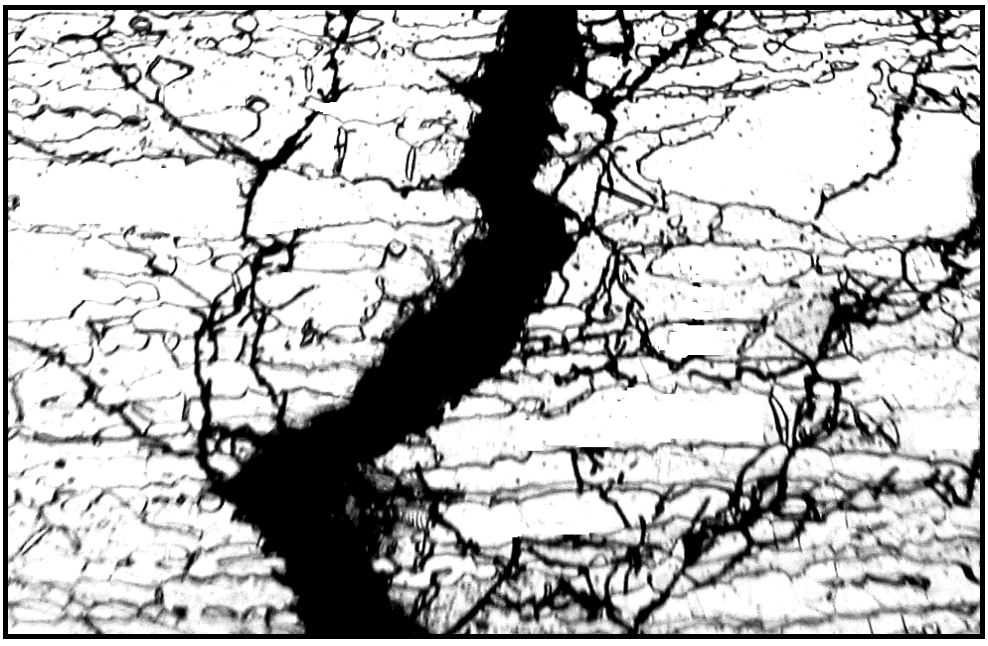
4. Подвійний відпал з гартуванням (за запропонованим режимом) сприяв також підвищенню критичного напруження розтріскування труб при випробуванні іх зразків на стійкість проти СКРН у хлоридному сірководневому розчині за методом А, NACE TM 0177 [304].

Критичне напруженні розтріскування зразків труб зі сталі 02Х22Н5АМ3 підвищилося з $0,9\cdot\sigma_{0,2}$ до $> 1,1\cdot\sigma_{0,2}$ (з 405 до > 490 МПа), а труб зі сталі 02Х25Н7АМ4 – з$\cdot 1,0\ \sigma_{0,2}$ до $> 1,2\cdot\sigma_{0,2}$, тото з 530 до > 636 МПа, тобто, вони не зруйнувалися за базовий час випробувань 720 годин. При цому зразки, піддані подвійному відпалу, не зруйнувалися навіть через 1000 годин випробувань (рис. 6.20).

5. Після подвійного відпалу з гартуванням поліпшилися електрохімічні характеристики феритно-аустенітних сталей при випробуванні в розчині методу NACE. При витримці протягом 1500 хвилин (2,5 годин) зразків труб зі сталі 02Х22Н5АМ3, підданих відпалам при 1050 (1) і 1150 + 1050°С (2) з наступним гартуванням, з часом на зразках, оброблених за режимом 2, встановлювався відносно більш позитивний потенціал корозії (рис. 6.21).

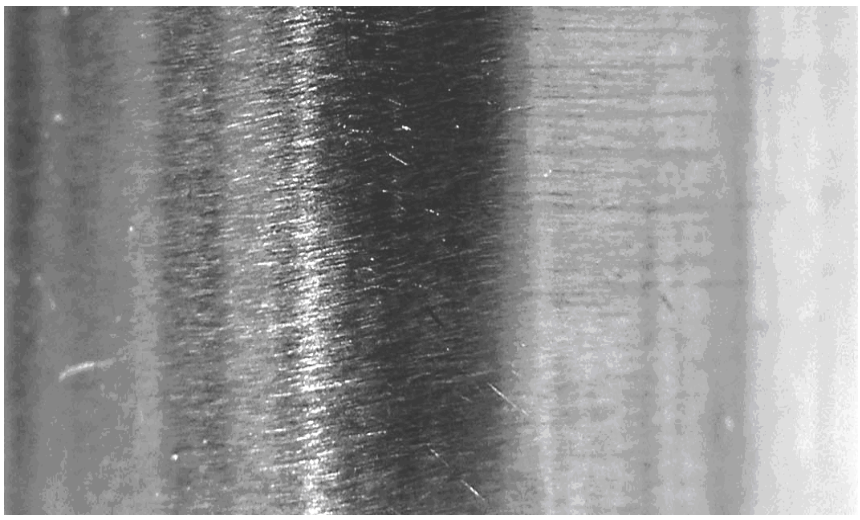


*а*

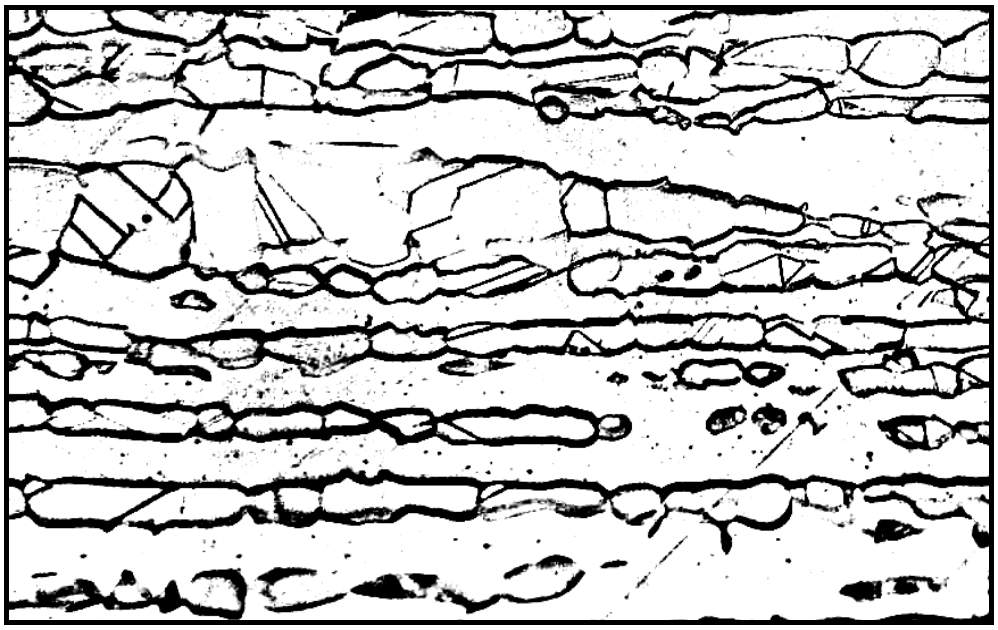


*б*

Рисунок 6.18 – Зовнішній вид (*а,* × 20) і структура (*б,* × 2000) С-подібного зразка холоднокатаної труби зі сталі 02Х22Н5АМ3 після відпалу при 1050°С з гартуванням і випробування на стійкість проти КР за ASTM G-36 і розробленою методикою



*а*



*б*

Рисунок 6.19 – Зовнішній вид (*а,* × 20) і структура (*б,* × 1000) С-подібного зразка холоднокатаної труби зі сталі 02Х22Н5АМ3 після відпалу при 1150+1050°С з гартуванням і випробування на стійкість проти КР

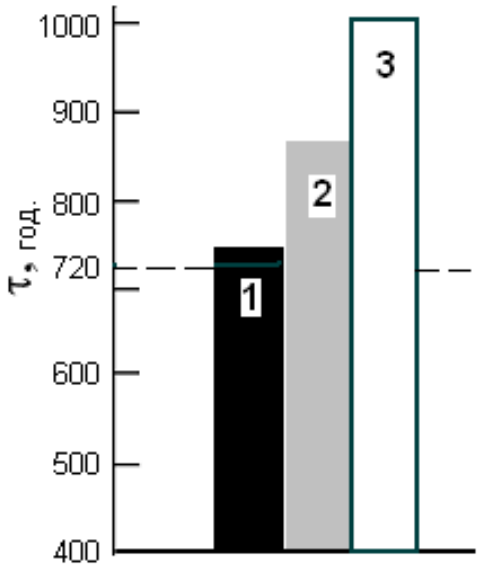



Рисунок 6.20 – Вплив режиму температурної обробки (відпалів при 1080°С (1), 1150°С (2) і 1200 + 1080°С (3) з гартуванням) на стійкість проти СКРН труб зі сталі 02Х25Н7АМ3 при випробуванні за методом NACE TM 0177

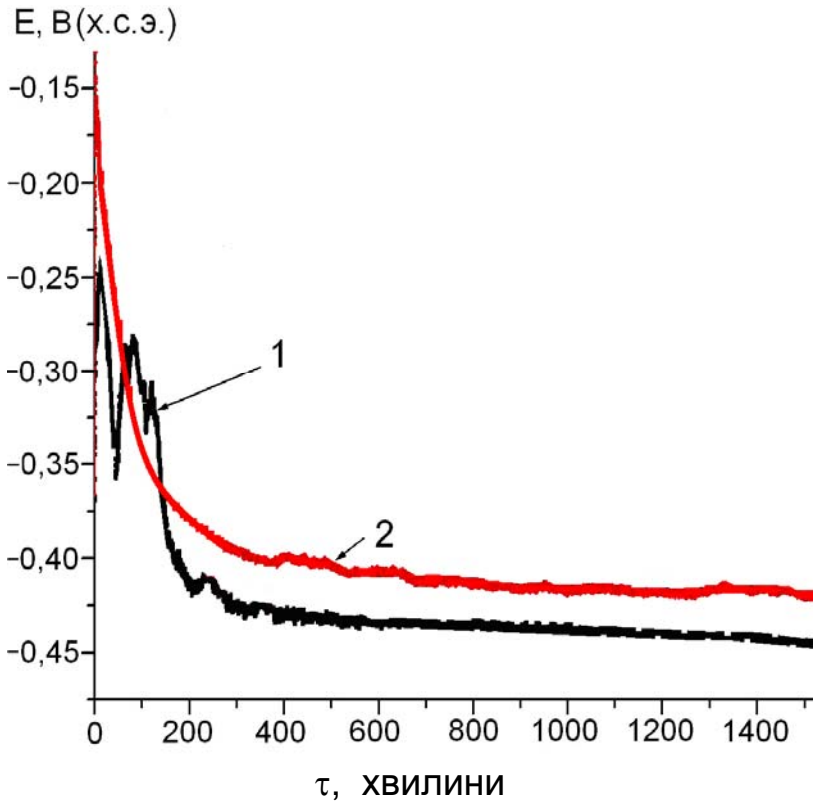



Рисунок 6.21 – Змінення в часі в розчині NACE потенціалів корозії зразків труб зі сталі 02Х22Н5АМ3, підданих відпалу при 1050 (*кр. 1*) і 1150 + 1050°С (*кр. 2*) з наступним гартуванням

Крім того, раніше проведеними дослідженнями [1] було встановлено значне зниження на анодних потенціодинамічних кривих прямого і зворотного ходу щільності анодного струму розчинення сталі 02Х22Н5АМ3, підданої подвійному гартуванню при 1150+1050°С, порівняно зі сталлю, підданою відпалу при 1050°С з гартуванням (в 4,5 і 9 разів, відповідно).

7. Подвійний відпал з гартуванням також підвищив (на ≈ 13 %) критичний коефіцієнт інтенсивності напружень $K_{scc}$ сталі 02Х22Н5АМ3 у сірководневому розчині NACE при випробуванні згідно з вимогами ГОСТ 25.506-86 [306] призматичних балкових зразків з попередньо наведеною втомною тріщиною, які навантажували консольним згином [1, 306] (рис. 6.22).

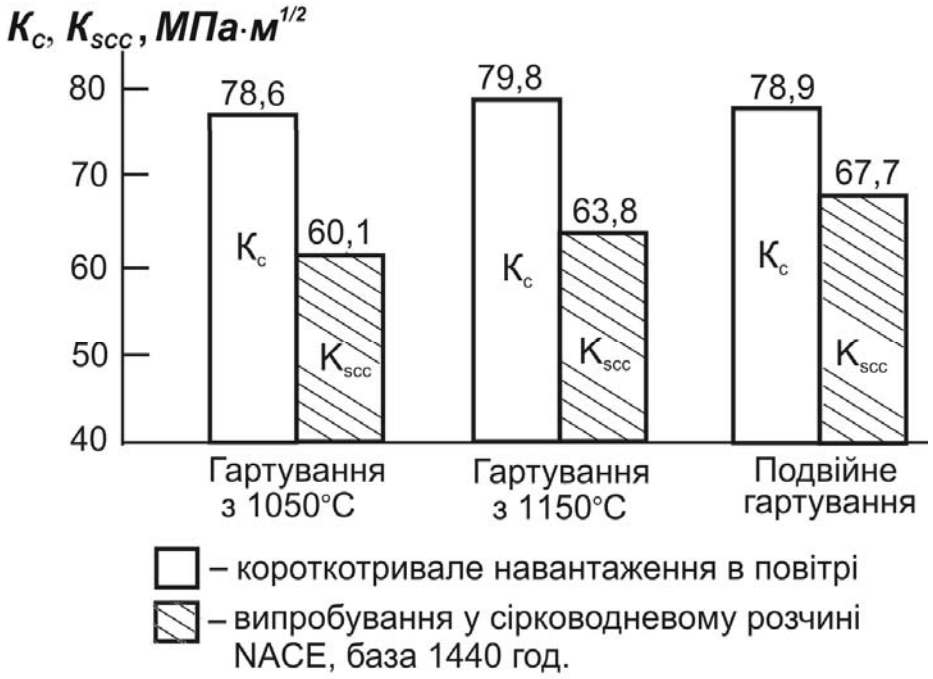



Рисунок 6.22 – Вплив режиму відпалу з наступним гартування на критичні коефіцієнти інтенсивності напружень сталі 02Х22Н5АМ3 в повітрі та сірководневому розчині NACE

За порогове значення $K_{scc}$ у цьому експерименті приймали значення $K_0$ (початковий коефіцієнт інтенсивності напружень сталі у повітрі), за якого з вершини втомної тріщини за базовий час випробувань (1440 годин) не зароджувалася корозійна тріщина, що виявляли металографічно.

Коефіцієнт інтенсивності напружень підраховували за формулою:

$$K_0 = \frac{6M\sqrt{a}}{b^{2\cdot} \cdot t}\left[A_0 + A_1\left(\frac{a}{b}\right) + A_2\left(\frac{a}{b}\right)^2 + A_3\left(\frac{a}{b}\right)^3 + A_4\left(\frac{a}{b}\right)^4\right],$$

де M – згинальний момент у вирізі, b – висота зразка; t – його ширина; a – сумарна глибина вирізу і втомної тріщини; A – коефіцієнти, що входять у многочлен четвертого ступеня:

$$A_0 = 1{,}99;\ A_1 = -2{,}47;\ A_2 = 12{,}97;\ A_3 = -23{,}17;\ A_4 = 24{,}80.$$

Ці результати мають велике практичне значення, оскільки величина $K_{scc}$ дозволяє оцінювати ймовірність і ступень поширення втомної тріщини і можливість подальшої експлуатації виробу.

Наведені результати комплексних корозійних досліджень труб з феритно-аустенітних сталей, підданих температурно-деформаційній обробці за розробленою технологією, показують високу їх стійкість проти різних видів корозії і важливу роль спеціальних низькоенергетичних границь зерен $\Sigma 3^n$ і міжфазних границь з пониженою поверхневою енергією у підвищенні комплексу корозійних властивостей зазначених сталей і виробів з них.

### 6.2.3. Механічні властивості труб з феритно-аустенітних сталей.

Встановлено також високий рівень механічних властивостей труб з феритно-аустенітних дуплексних і супердуплексных сталей, майже незалежний від режиму їх температурної обробки (табл. 6.8).

У зв’язку з цим, тут доречно відзначити, що «оригінальний» закон Холла-Петча [327, 328], який описує взаємозв’язок між границею плинності і величиною зерна, дійсний тільки для однофазних матеріалів і монотонного навантаження ($\sigma_т = \sigma_0 + \boldsymbol{k}d^{1/2}$). Константа $\boldsymbol{k_y}$ Холла-Петча визначає протидію границі дислокаціям, що рухаються. Згідно Фану та інших дослідників [329-334], для розповсюдження цього закону на багатофазні матеріали, необхідно враховувати внесок у прибуток напруження різних границь, як міжзеренних, так і міжфазних, відповідно до стереологічних параметрів (які описують геометричне узгодження різних фаз у матеріалі).

Таблиця 6.8 – Вплив режиму гартування на механічні властивості холоднокатаних труб зі сталі 02Х22Н5АМ3 (1) і 02Х24Н7АМ3 (2) після різних температурних обробок

| Температура, °С | Марка сталі | $\sigma_в$, МПа | $\sigma_{0,2}$, МПа | $\delta_5$, % | $KCV^{-40}$, Дж/см$^2$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 1050 | 1 | 755…760 | 545…550 | 34…36 | 103…122 |
| | 2 | 780…830 | 595…650 | 32…35 | 126…135 |
| **1200 + 1050** | **1** | **760…765** | **550…555** | **39…41** | **143…155** |
| | **2** | **785…835** | **595…660** | **37…39** | **155…183** |

Тому результуюче рівняння Холла-Петча для багатофазних матеріалів повинно враховувати константу Холла-Петча для фаз. Отже, високі міцнісні властивості труб з феритно-аустенітних сталей зумовлено: двофазною структурою сталей; гальмуванням зростання аустенітних і феритних зерен завдяки бар'єрному ефекту міжфазних α-γ границь, які володіють більш високою питомою поверхневою енергією, ніж міжзеренні границі α-α і γ-γ; збільшенням у 2…2,5 разів порівняно зі сталями з аустенітною або феритною структурами коефіцієнту зміцнювання $k_y$ у співвідношенні Холла - Петча ($\sigma_т = \sigma_0 + kd^{1/2}$), який для феритно-аустенітних сталей визначається за формулою: $k_y^{\alpha\gamma} = (k_y^c - k_y^\alpha f_{\alpha c} - k_y^\gamma f_{\gamma c}) / F_s$. [326-333].

Аналіз отриманих результатів комплексних структурних, корозійних і механічних досліджень свідчить про суттєвий внесок зернограничного конструювання з утворенням спеціальних міжзеренних і міжфазних границь з пониженою питомою поверхневою енергією і підвищеною корозійною стійкістю – в підвищення комплексу корозійних властивостей труб з високолегованих аустенітних і феритно-аустенітних сталей.

Розроблені теоретичні і технологічні основи та інноваційні технології виробництва труб з високолегованих аустенітних сталей 03Х18Н11, 03Х17Н14М3, призначених для експлуатації в особливо агресивних сильно

окислювальних і хлоридвмісних середовищах, – при виробництві азотної кислоти і мінеральних добрив, а також з феритно-аустенітних сталей нового покоління (02Х22Н5АМ3 і 02Х25Н7АМ4), впроваджено на ПрАТ «СЕНТРАВІС ПРОДАКШН ЮКРЕЙН», м. Нікополь, та сприяє підвищенню конкурентоспроможності продукції, що підтверджено відповідними актами.

### 6.3. Висновки по розділу 6.

1. Досліджено процеси структуроутворення при деформаційних і температурних обробках холоднокатаних труб з високолегованих аустенітних і феритно-аустенітних сталей.

2. Встановлено збільшення кількості СГ Σ3 в структурі аустенітних сталей і в γ-фазі феритно-аустенітних сталей з підвищенням струпеню холодної деформації і температури наступного відпалу з гартуванням.

3. Підвищення температури відпалу дуплексних і супердуплексных сталей до 1150…1200°С внаслідок фазового γ→α перетворення призводить до порушення необхідного балансу феритної й аустенітної фаз, що негативно впливає на корозійні властивості сталей; наступний відпал при температурах 1050 і 1100°С, відповідно, з гартуванням, призводить до відновлення балансу феритної й аустенітної фаз до співвідношення 50 : 50 %.

4. Вперше з застосуванням розробленої електроннодифракційної методики у високолегованій аустенітній сталі 03Х17Н14М3 знайдено СГ Σ3, Σ9 і Σ27.

5. Вперше розробленими металографічними методами в феритно-аустенітних дуплексних і супердуплексных сталях знайдено СГ зерен α-α і міжфазні границі α-γ з пониженою питомою поверхневою енергією; встановлено їх еволюцію під дією температурно-деформаційних обробок і фазових перетворень і збільшення кількості при відпалах при 1150…1200+1050…1100°С з наступним гартуванням порівняно з відпалами при 1050…1100°С.

6. Встановлено, що підвищення ступеню холодної деформації з 40…50

до ≥ 75…80 % і застосування відпалу при 1150…1200 + 950…1200°С з наступним гартуванням при виготовленні холоднокатаних труб з високолегованих аустенітних і феритно-аустенітних сталей призводить до утворення структури з підвищеним до ≥70 % вмістом спеціальних низькоенергетичних границь зерен в γ-фазі, підвищеним вмістом СГ зерен α-α і міжфазних границь α-γ з пониженою питомою поверхневою енергією в феритно-аустенітних сталях і підвищення стійкості проти локальних видів корозії, – міжкристалітної, пітінгової, корозійного розтріскування, що зароджуються на границях зерен і міжфазних границях.

7. Доведено важливу роль спеціальних низькоенергетичних границь у підвищенні корозійної стійкості зазначених сталей.

8. Встановлено високий, майже незалежний від параметрів температурно-деформаційних обробок рівень механічних властивостей феритно-аустенітних (дуплексних і супердуплексных) сталей, зумовлений двофазною структурою сталей і підвищеною питомою поверхневою енергією міжфазних границь порівняно з міжзеренними границями.

9. Розроблені інноваційні технології виробництва труб з високолегованих аустенітних і феритно-аустенітних сталей впроваджено у виробництво на ПрАТ «СЕНТРАВІС ПРОДАКШН ЮКРЕЙН», що сприяє підвищенню якості та конкурентоспроможності затребуваної на світовому ринку продукції.

10. Отримані результати мають універсальне значення і можуть бути застосовані при розробленні технологій виробництва різних видів прокату з високолегованих аустенітних і феритно-аустенітних сталей.

### 6.4. Список використаних джерел у розділі 6.

Список використаних джерел у розділі 6 наведено в загальному списку використаних джерел [1, 5, 9-11, 13-16, 18, 21, 23, 25, 28, 31, 34, 36, 39, 40, 42, 43, 45, 53-57, 59, 61-67, 72, 73-75, 123, 216-223, 226-229, 251-280, 295, 299-306, 326-333].

# РОЗДІЛ 7
# ВПЛИВ ПОВЕРХНЕВО АКТИВНИХ ЕЛЕМЕНТІВ НА ЗЕРНОГРАНИЧНУ СТРУКТУРУ І КОРОЗІЙНУ СТІЙКІСТЬ ГРАНИЦЬ ЗЕРЕН І АУСТЕНІТНИХ СТАЛЕЙ

**У цьому розділі** наведено результати досліджень роздільного і сумісного впливу найбільш розповсюджених поверхнево активних елементів вуглецю, бору (як домішок) і азоту (як домішки і легуючої добавки), а також деформаційних і температурних обробок при виготовленні холоднокатаних труб з аустенітних хромонікелевої (03Х18Н11) і хромонікельмолібденових (03Х17Н14М3 і 02Х22Н25АМ2) сталей, на їх зернограничну структуру і стійкість проти міжкристалітної корозії при випробуванні в слабо- і сильно-окислювальних середовищах.

Завдяки міжкристалітній внутрішній адсорбції, з підвищенням температури нагріву концентрація поверхнево активних елементів вуглецю, бору і азоту на границях зерен значно збільшується [7, 21, 34, 35, 53, 137, 162, 224, 225-233, 241-250].

Через змінну розчинність в аустеніті залежно від температури відпалу, вони при витримці сталей у діапазоні температур 450…700°С, можуть утворювати карбіди, карбобориди і нітриди хрому і молібдену на границях зерен, що може привести до збіднення хромом і молібденом приграничних ділянок твердого розчину і виникнення схильності до МКК [7, 9, 10, 13, 21, 23, 25, 31, 34, 36, 39, 42, 43, 53-56, 226, 227, 229-238, 246, 247, 249].

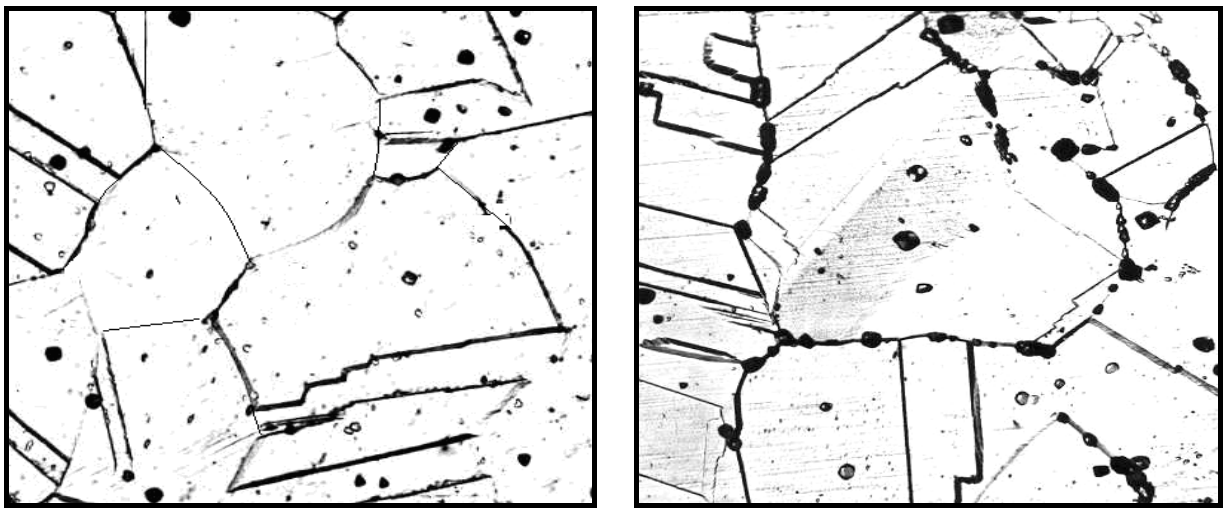
## 7.1. Дослідження впливу поверхнево активних елементів вуглецю, бору, азоту на зернограничну структуру сталей.

Раніше проведеними дослідженнями стійкості проти МКК сталі 03Х18Н11 ***з різним вмістом вуглецю*** при випробуванні в ***сильно-окислювальному середовищі – киплячій 65 %-ій $HNO_3$ за методом ДУ, ГОСТ 6032, який обмежує швидкість корозії ≤ 0,5 мм/рік,*** було встановлено,

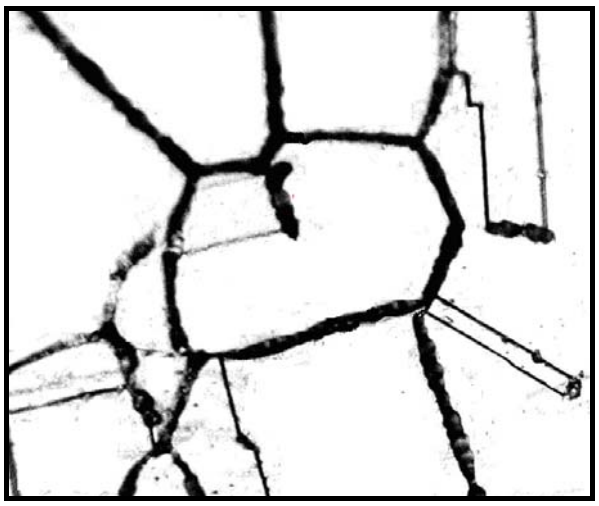
що, необхідна корозійна стійкість забезпечується при вмісті ***≤0,025 % С***.

Подальшими систематичними дослідженнями структури і корозійної стійкості більш широкого кола високолегованих аустенітних сталей з різним вмістом вуглецю встановлено наступне.

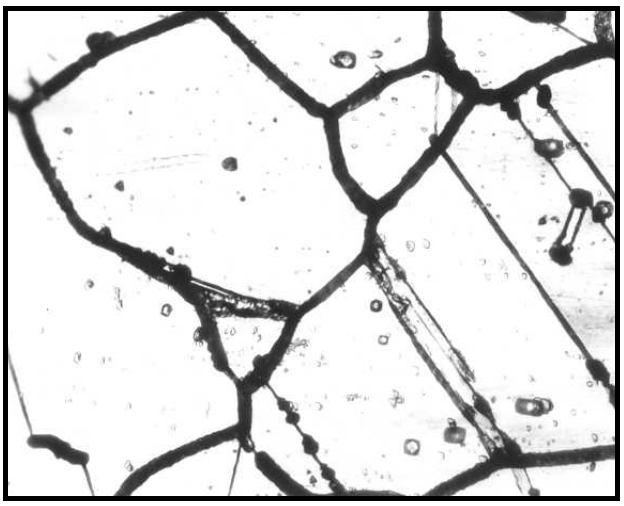
У структурі загартованих сталей з вмістом 0,010…0,030 % С, а також після провокуючого виділення карбідів хрому і молібдену відпуску при 600…650°С протягом 1 години сталей з 0,010…0,015 % С, виділення надлишкових фаз на границях зерен були відсутні (рис. 7.1*а*). При вмісті ≥ 0,020 % С на великокутових границях зерен загального типу після провокуючих відпусків спостерігали виділення карбідів хрому і молібдену (рис. 7.1*б, в*) кількість яких з підвищенням вмісту вуглецю збільшується і при ≥ 0,03 % С вони утворюють безперервні ланцюжки, які повністю облямовують окремі зерна (рис. 7.1*в*). На спеціальних низькоенергетичних двійникових границях Σ 3 досліджуваних сталей з 0,010…0,025%С, навіть після провокуючих нагрівів, карбіди були відсутні (рис. 7.1*б*), а при ≥ 0,03 % С їх спостерігали на окремих некогерентних границях двійників (рис. 7.1*в, г*), які за даними літератури володіють у ≈ 10 разів більш високою питомою поверхневою енергією, ніж когерентні границі ∑3 (209 і 19 ерг/см$^2$, відповідно, див. табл. 1.8 у розділі 1) [91-94].



*а* *б*



*в*



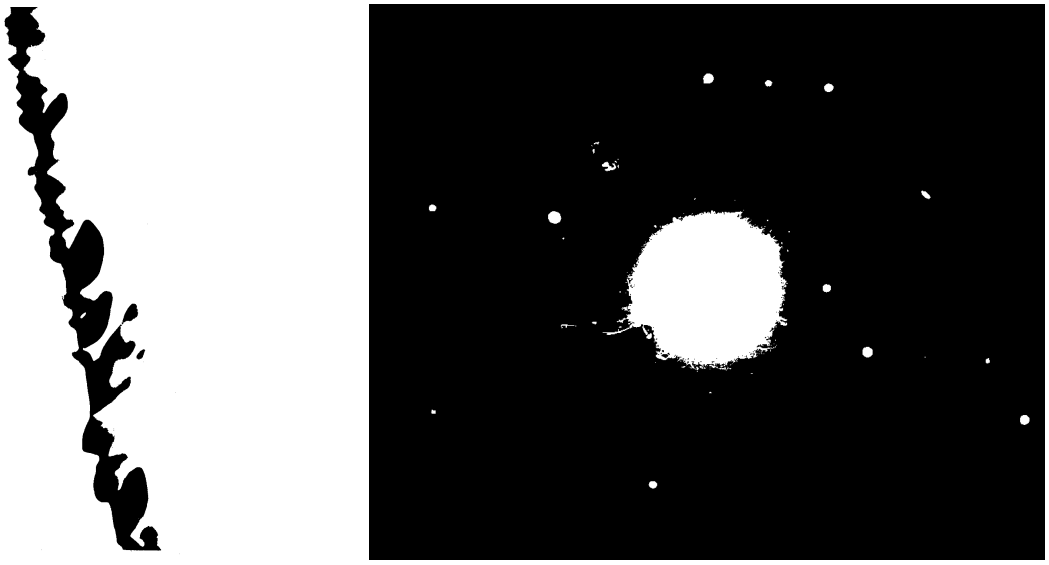
*г*



*д*

Рисунок 7.1 – Вплив вмісту вуглецю (%): *а* – 0,015, *б* – 0,022, *в, д* – 0,030, *г* – 0,035 на мікроструктуру сталі 03Х18Н11 після відпуску при 650°С, 1 год; *а-г* – × 500; *д* – карбіди хрому на некогерентних границях Σ 3 (метод екстракційних реплік), × 8000

На рисунку 7.2*а* представлено карбід $(FeCr)_{23}C_6$, вилучений зі сталі 03Х18Н11 (0,03 % С) після її відпуску при 650°С протягом 1 години, при електронномікроскопічних дослідженнях методом екстракційних вуглецевих реплік, а на рисунку 7.2*б* – його мікродиіракційна картина.



*а* *б*

Рисунок 7.2 – Карбід $(FeCr)_{23}C_6$ (*а*, × 15 000) і його мікродифракційна картина (*б*): електронна мікроскопія екстракційних реплік з вилученням (*а*) і просвічуючи ЕМ (*б*)

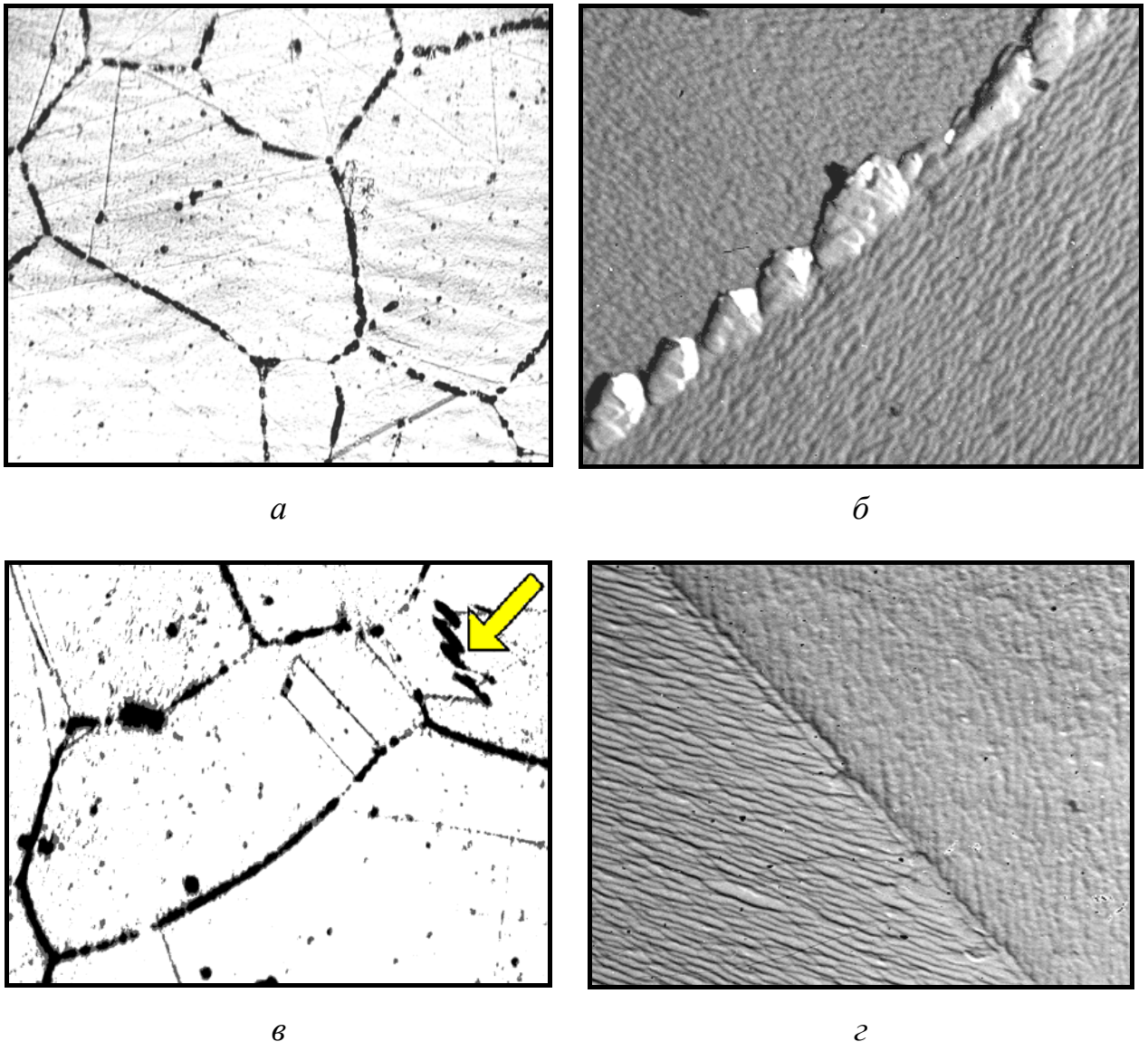
Бор, завдяки найбільшій із зазначених елементів поверхневій активності й найнижчій розчинності в аустеніті (за різними даними від 0,0004 до 0,0009 %) [241, 242, 244, 246, 248], може утворювати на границях зерен високохромисті бориди $(Fe,Cr)_2B$ навіть при прискореному охолодженні (гартуванні) сталі від температур 1050…1200°С, а при відпуску в діапазоні температур 450…750°С він утворює на границях зерен карбобориди [242, 248].

При дослідженнях структури промислових трубних заготовок з особливо низьковуглецевих сталей 03Х18Н11 і 03Х17Н14М3, які містили 0,015 % С і мікродомішки бору (0,001…0,003 %), було встановлено наступне.

Після гартування сталей від температур 1050…1200°С, навіть без провокуючого нагріву спостерігали виділення на великокутових границях зерен загального типу надлишкової фази (рис. 7.3*а, б*). Мікрорентгеноспектральним аналізом сталі 03Х18Н11 встановлено, що вона являє собою високохромисту боридну фазу (рис. 7.4), ймовірно, $(Fe,Cr)_2B$. При відпуску хромонікельмолібденової сталі 03Х17Н14М3, ймовірно, утворюються карбо-

бориди з вмістом молібдену $(Fe,CrMo)_2B$, на що вказується в літературі [241].

Наступний відпуск при 650°С протягом 1 години сприяв збільшенню кількості надлишкової фази на границях зерен внаслідок додаткового виділення карбоборидів хрому (або хрому і молібдену), які спостерігали також на окремих некогерентних спеціальних границях Σ 3 (позначено стрілкою на рис. 7.3*в*). На когерентних границях Σ 3 виділення боридів і карбоборидів були відсутні (рис.7.3*г*).



*а* *б*

*в* *г*

Рисунок 7.3 – Мікроструктура сталі 03Х18Н11 (0,015 % С, 0,003 % В):
*а-в* – після гартування; *г* – після гартування й відпуску; *а, г* × 300*;*
*б, в* – екстракційні репліки, × 6 000

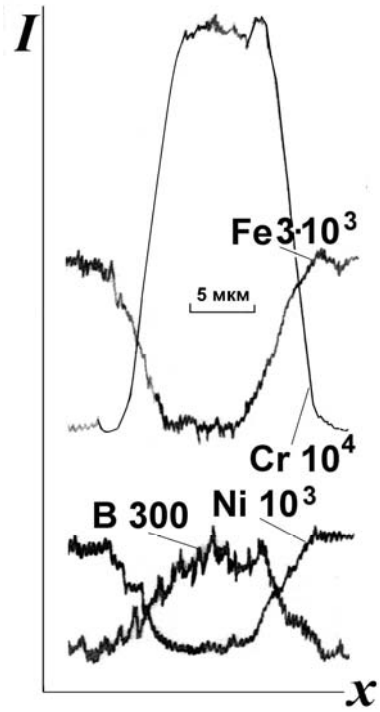



Рисунок 7.4 – Високохромиста боридна фаза на границях зерен сталі 03Х18Н11 (мікрорентгеноспектральний аналіз)

Виділень ***нітридів*** на границях зерен особливонизьковуглецевих сталей після їх гартування і відпуску не спостерігали, – мабуть, у зв'язку з виділенням у першу чергу карбідів, – через більшу розчинністю азоту в аустеніті порівняно з вуглецем і меншу сегрегацією його на границях зерен (за даними літератури до 7 разів) [53, 227-229, 233,].

## 7.2. Вплив поверхнево активних елементів на корозійну стійкість аустенітних сталей у агресивних сильноокислювальних і слабо-окислювальних середовищах.

### 7.2.1. Вплив вмісту вуглецю.

Раніше проведеними дослідженнями впливу вмісту вуглецю на стійкість проти міжкристалітної корозії труб зі сталі 03Х18Н11 при випробуванні в сильноокислювальному середовищі (в киплячій 65 %-ій азотній кислоті за методом ДУ, ГОСТ 6032), було встановлено, що для

забезпечення необхідної високої стійкості проти МКК (швидкості корозії ≤ 0,5 мм/рік), вміст вуглецю в зазначеній сталі не повинен перевищувати 0,025 % [123].

У представленій дисертаційній роботі ці дослідження поширено на більш широке коло високолегованих аустенітних сталей (03Х17Н14М3 і 02Х25Н22АМ2) та доповнено випробуваннями в агресивних слабоокислювальних середовищах (киплячій 35 %-ій сірчаній кислоті за методом АМУ, ГОСТ 6032 і електрохімічними дослідженнями в розчині хлорної кислоти і натрію хлориду), а також побудовою температурно-часових залежностей схильності досліджуваних сталей до МКК.

Встановлено, що для забезпечення високої стійкості проти міжкристалітної корозії при випробуванні в киплячій 65 %-ій $HNO_3$, вміст вуглецю в хромонікельмолібденовій сталі 03Х17Н14М3 має бути нижчим, ніж у хромонікелевій сталі 03Х18Н11 і не повинен перевищувати 0,015 % (рис. 7.5), – через зниження розчинності вуглецю й підвищення його ефективної кількості зі збільшенням вмісту нікелю в сталі. Збільшення вмісту вуглецю понад 0,015 % сприяє підвищенню швидкості корозії сталі понад 0,5 мм/рік і збільшенню розбіжності результатів випробувань.

Це положення підтверджується у книзі В. Чігала [227], а також у довіднику Ульяніна Є.О. [53], де наведено дані про негативний вплив нікелю на стійкість проти міжкристалітної корозії аустенітних хромонікелевих сталей і сплавів. Зокрема, збільшення на 1 % вмісту нікелю в хромонікелевій сталі потребувало для забезпечення її стійкості проти МКК зниження на 0,001 % вмісту вуглецю [227]. За даними [53] збільшення вмісту нікелю в сталі сприяло розширенню області її схильності до МКК – зменшенню часу нагріву при відпуску і розширенню температурного діапазону відпусків, які викликають схильність сталей до МКК, рисунок 7.6 [53].

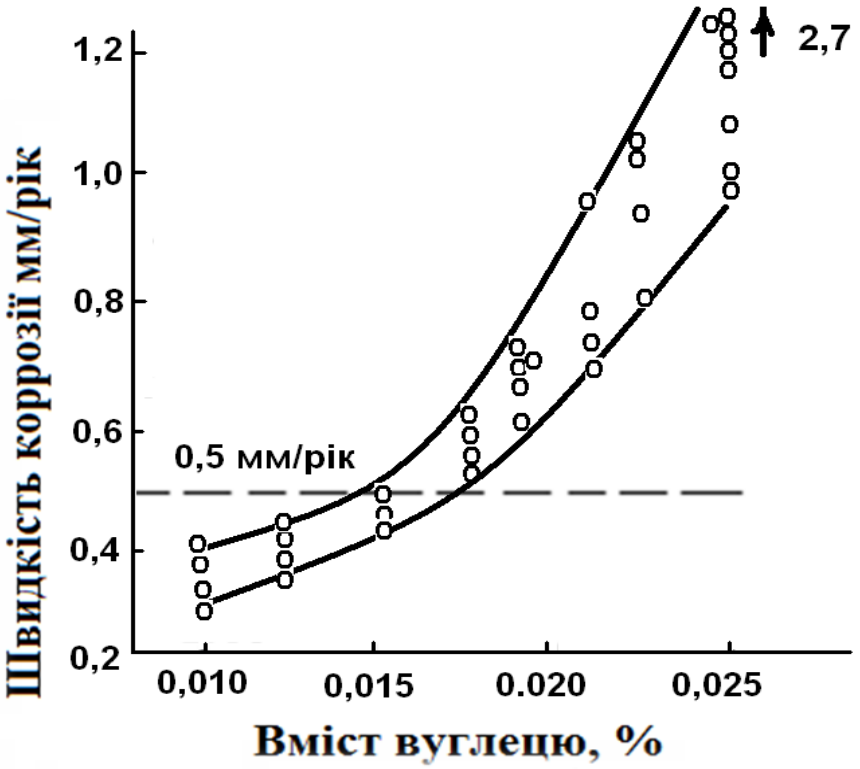



Рисунок 7.5 – Вплив вмісту вуглецю на швидкість корозії труб зі сталі 03Х17Н14М3 при випробуванні в киплячій 65 %-ій $HNO_3$ за методом ДУ

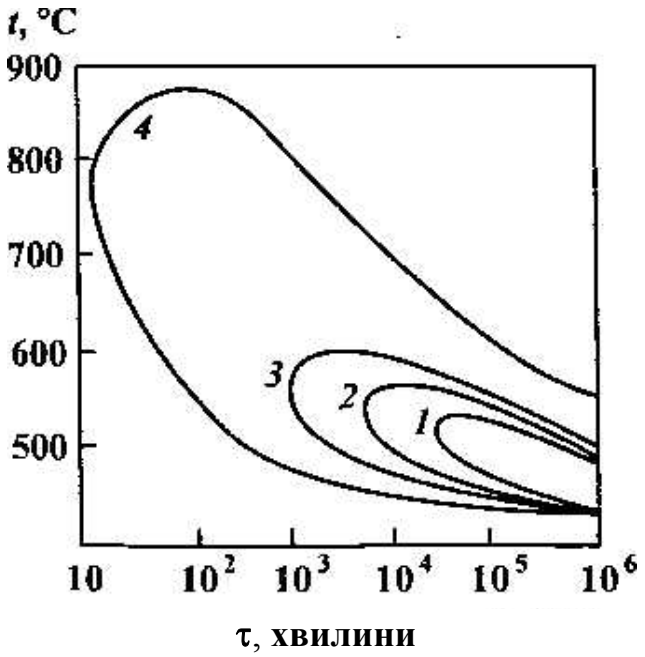



Рисунок 7.6 – Вплив нікелю (мас. %) на схильність до МКК (метод АМ, ГОСТ 6032-89) хромонікелевих сталей і сплавів з 18-20 % Cr:
1 – 9; 2 – 12; 3 – 20; 4 – 40 [53]

Досліджено характер корозії на границях зерен аустенітних сталей у сильноокислювальному і слабоокислювальному середовищах з застосуванням високочутливого методу γ-спектрометрії, електрохімічного – шляхом побудови анодних потенціодинамічних кривих в широкій області електродних потенціалів (від – 0,1 В до + 1,2 В).

Зразки хромонікельмолібденової сталі 03Х17Н14М3 після відпуску при 650°С, 1 годину, провокуючого виділення карбідів на границях зерен і МКК, і штучні карбіди хрому $Cr_{16,9}Fe_{6,1}C_6$ і хромомолібденовий ($Cr_{15,5}Fe_{6,1}Mo_{1,4}C_6$), а також чистий молібден витримували в розчині сірчаної кислоти при температурі 70°С, а також у киплячому розчині 65 %-ої $HNO_3$ з аналізом розчинів кислот після випробувань на вміст основних легуючих елементів сталі – хрому, молібдену, нікелю, та дослідженням структури границь зерен методом електронної мікроскопії екстракційних реплік.

Проведеними експериментами доведено, що в сильноокислювальних середовищах на границях зерен загального типу відбувається розчинення як карбідів хрому і молібдену, так і, в меншій мірі, збіднених хромом і молібденом приграничних ділянок твердого розчину [308-310]. Зокрема, метод γ-спектрометрії [308] показав підвищене співвідношення концентрацій хрому і молібдену до концентрації заліза (основи сталі) у розчині після проведення випробувань порівняно з їх співвідношеннями у сталі, а саме,

$\{[Cr]/[Fe]\}_{розчин} > \{[Cr]/[Fe]\}_{сталь}$ і $\{[Mo]/[Fe]\}_{розчин} > \{[Mo]/[Fe]\}_{сталь}$.

На анодних потенціодинамічних кривих (АПК) досліджуваних зразків при потенціалі 1,0 В, який відповідає сильноокислювальному середовищу (киплячій 65 %-ій $HNO_3$), щільність анодного струму розчинення зростала в напряму: сталь 03Х17Н14М3 → карбід хрому $Cr_{16,9}Fe_{6,1}C_6$ → хромомолібденовий карбід ($Cr_{15,5}Fe_{6,1}Mo_{1,4}C_6$) → чистий молібден (рис. 7.7).

При кіп′ятінні досліджуваних зразків протягом 3-х годин у розчині 65 %-ої $HNO_3$ щільність анодного струму їх розчинення також зростає в напряму: сталь → карбід хрому → хромомолібденовий карбід, рисунки 7.7 і 7.8.

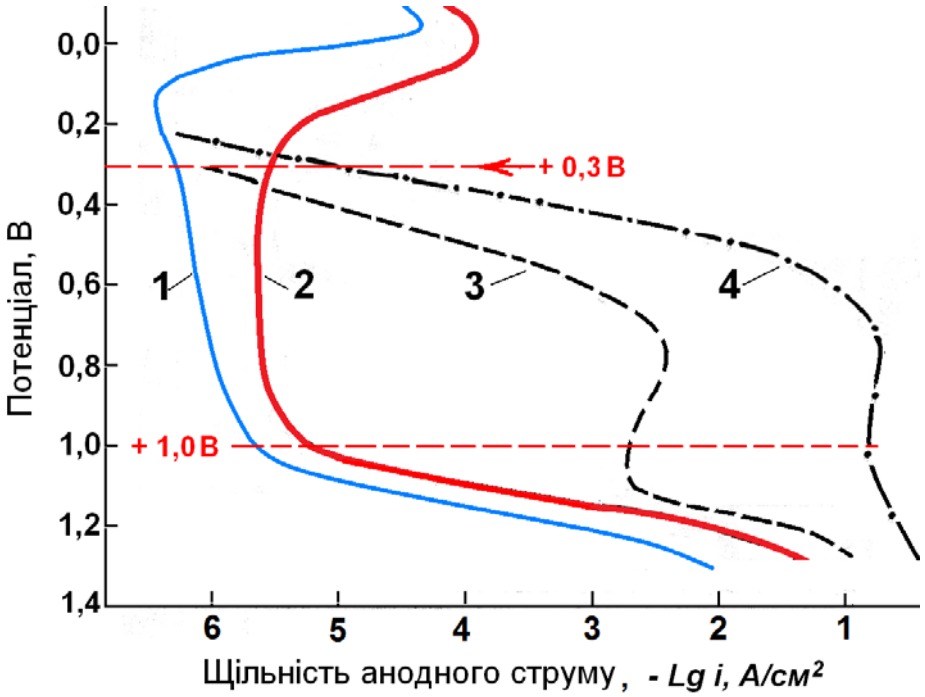



Рисунок 7.7 – Анодні потенціодинамічні криві в розчині 1 н $H_2SO_4$ при температурі 70°С зразків: 1 – загартованої сталі 03Х17Н14М3; 2 – штучного карбіду хрому $Cr_{16,9}Fe_{6,1}C_6$; 3 – штучного хромомолібденового карбіду $Cr_{15,5}Fe_{6,1}Mo_{1,4}C_6$; 4 – чистого молібдену




Рисунок 7.8 – Змінення в часі швидкості корозії у киплячій 65 %-ій $HNO_3$ зразків сталі 03Х17Н14М3 (*кр. 1*) і штучних карбідів хрому (*кр. 2*) і хромомолібденового (*кр. 3*)

Це зумовлено більш низькою корозійною стійкістю хрому та, ще в більшій мірі, молібдену, при високих анодних потенціалах, завдяки утворенню розчинних оксидів зазначених елементів: $Cr_2O_7^{2-}$ і $MoO_3^{3-}$ і втрати через це хромом і молібденом та їх карбідами пасивуючих властивостей.

Комплексними корозійними дослідженнями з аналізом отриманих статистичних даних встановлено, що при випробуванні у менш агресивному слабоокислювальному середовищі – в киплячій 35 %-вій $H_2SO_4$ з додаванням мідного купоросу і мідної стружки (за методом АМУ, ГОСТ 6032), стійкість проти МКК сталей 03Х18Н11 і 03Х17Н14М3 після відпуску при 650°С забезпечується при більш високому вмісті вуглецю – 0,030 %, що зумовлено відмінністю механізмів корозії на границях зерен в слабо- і сильно окислювальних середовищах.

Підтверджено, що причиною МКК в слабоокислювальних середовищах є переважне розчинення збіднених хромом і молібденом приграничних ділянок твердого розчину, зокрема, такими отриманими результатами:

- пониженим вмістом хрому і молібдену у випробувальному розчині порівняно з їх вмістами в сталях при аналізі розчинів методами хімічного (колориметричного) аналізу і γ-спектрометрії:

$(\{[Cr]/[Fe]\}_{розчин} < \{[Cr]/[Fe]\}_{сталь}$ і $\{[Mo]/[Fe]\}_{розчин} < \{[Mo]/[Fe]\}_{сталь})$;

- наявністю на анодних потенціодинамічних кривих, отриманих у розчині хлорної кислоти і натрію хлориду (1 н $HClO_4$+0,25 н NaCl) [307], який має пасивуючий вплив на тіло зерна і активуючий – на збіднені хромом і молібденом приграничні області, – активаційних ділянок (підвищення струму розчинення) у перехідній області потенціалів (0,3…0,4 В), відповідній електродним потенціалам, які встановлюються на аустенітних корозійностійких сталях у слабоокислювальних середовищах;

- характером корозії на великокутових границях зерен загального типу, виявленим електонномікроскопічним методом екстракційних вуглецевих реплік, який показав, що після випробувань на МКК на границях зерен залишаються карбіди, а схили канавок навколо них мають вид, характерний

для розчинення однорідного матеріалу (рис. 7.9). Доречно відзначити, що на рисунку 7.9 видно, що на низькоенергетичних СГ зерен Σ3 карбіди і розтрави границь відсутні.

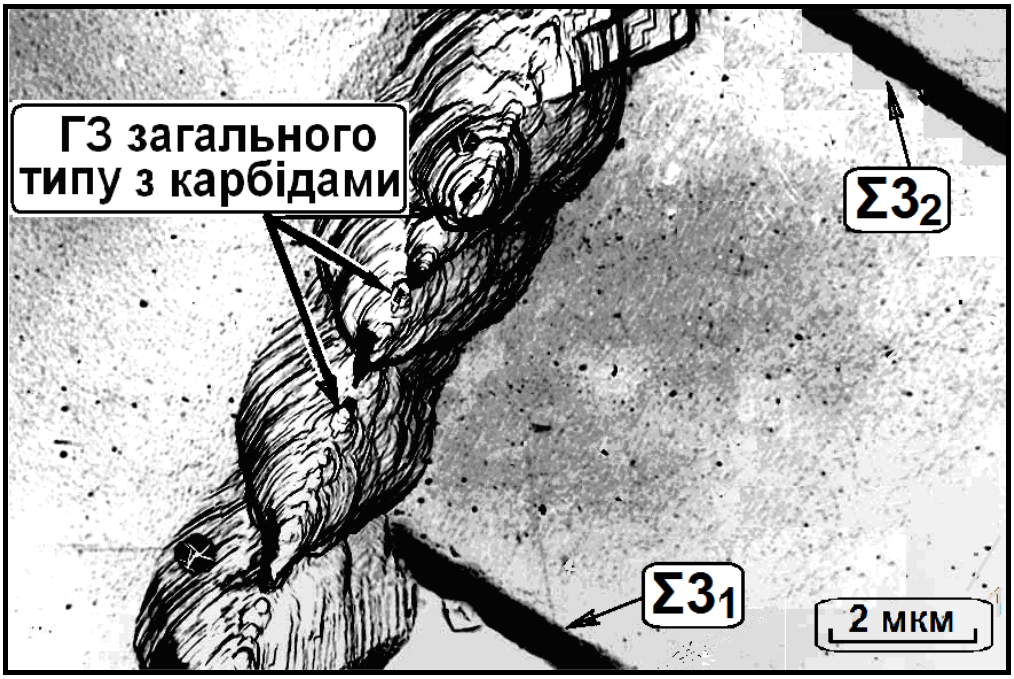



Рисунок 7.9 – Характер корозії на великокутових границях зерен загального типу сталі 03Х17Н14М3 у слабоокислювальному середовищі, × 20 000. На спеціальних границях $\Sigma 3_1$ і $\Sigma 3_2$ карбіди і розтрави границь відсутні

Важливою характеристикою стійкості сталей проти міжкристалітної корозії являються їх температурно-часові залежності схильності до МКК, основними параметрами яких є мінімальний час до появи схильності до МКК та мінімальна і максимальна температури відпусків, за яких виникає схильність до МКК. Чим більше область схильності сталі до МКК, тим менш корозійностійка сталь і тим нижча її експлуатаційна надійність [53, 62, 63, 227].

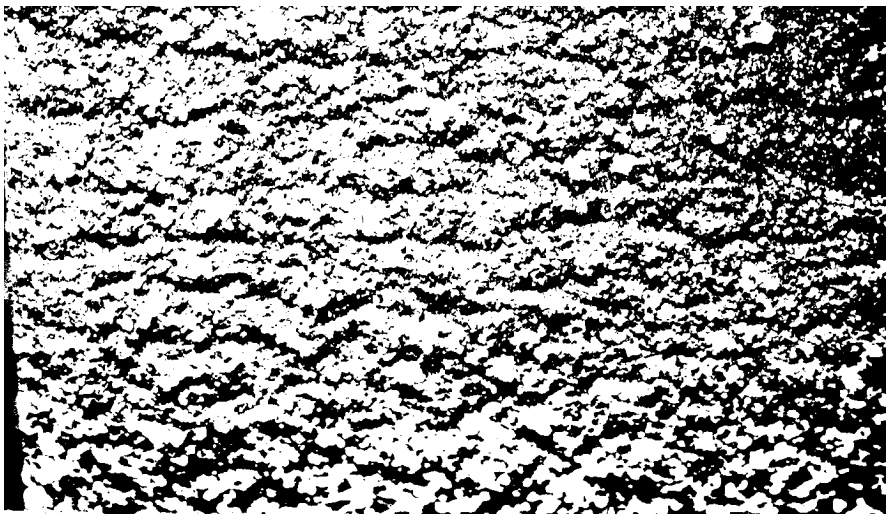
Температурно-часові залежності схильності труб зі сталі 03Х18Н11 до МКК, отримані при випробуванні їх зразків у слабо- і сильно окислювальних середовищах, показали (рис. 7.10), що висока стійкість проти МКК після

тривалого (більше 100 годин) провокуючого нагріву (відпуску), тобто, в широкому температурно-часовому інтервалі, досягається при вмісті не більше 0,015 % С (область ***3*** на рис. 7.10).




Рисунок 7.10 – Температурно-часові області схильності до МКК сталі 03Х18Н11 залежно від вмісту вуглецю (%): 1 – 0,030; 2 – 0,025; 2 – 0,015, і методу випробувань (області 1 і 2 – у сильно- і слабоокислювальному середовищах, відповідно; область 3 – в обох середовищах)

При вмісті більше 0,025 % С і тривалому відпуску в інтервалі «небезпечних» температур швидкості корозії зразків у сильно-окислювальному середовищі значно перевищували гранично допустиму величину 0,5 мм/рік і сягали 2…8 мм/рік, залежно від вмісту вуглецю в сталі і часу відпуску. При цьому спостерігалося розтравлювання поверхні зразків (рис. 7.11*а*), проникнення корозії по границях зерен сталі на значну глибину і видалення з поверхні окремих зерен (рис. 7.11*б*).



*а*



*б*

Рисунок 7.11 – Зовнішній вид поверхні Z-подібного вигину (*а*, × 16) і мікроструктура (*б*, × 800) зразка сталі 03Х17Н14М3 після відпуску при 600°С, 20 годин і випробувань на стійкість проти МКК за методом ДУ. Швидкість корозії 6,5 мм/рік

**7.2.2. Вплив вмісту азоту.**

Дослідження впливу азоту на стійкість проти МКК представляє особливий інтерес, оскільки його вміст в сталях як домішки (в залежності від способу виплавки), яка не регламентується вимогами стандартів і технічних

умов на продукцію, може сягати 0,1 %. Крім того, в останні роки все більш широко застосовують легування сталей азотом для створення аустенітної структури в економнолегованих нікелем сталях, а також для підвищення міцнісних характеристик сталей [52, 230-236].

Досліджували вплив на схильність до МКК в широкому температурно-часовому інтервалі (400…750°С, 1…1000 годин) холоднокатаних труб зі сталі 03Х17Н14М3 (0,030 % С) і таких труб, але отриманих з трубних заготовок зазначених сталей, які характеризувалися більш низьким вмістом вуглецю (0,010%) і різним вмістом азоту (від 0,004 до 0,3 %), отриманих шляхом застосування методу твердофазного зневуглецювання і легування азотом (ТЗЛА) [232, 238].

Крім того, досліджували вплив азоту на стійкість проти МКК трубної заготовки і труб зі сталі 03Х18Н11 з різним вмістом вуглецю.

Зразки трубної заготовки і труб зі сталі 03Х18Н11 піддавали нагріву в камерній печі до температури 1100°С з витримкою 10 хвилин і наступним гартуванням у воду. Холоднодеформовані труби зі сталі типу 03Х17Н14М3 перед відпусками піввддавали термічній обробці на електроконтактній установці при температурі 1120°С з витримкою 30 секунд і гартуванню у воду.

Результати дослідження трубної заготовки зі сталі 03Х18Н11 показали, що помітної відмінності в швидкості корозії при випробуванні за методом ДУ, ГОСТ 6032, сталі, що містить до 0,025 % вуглецю і азот у кількості від 0,004 до 0,2 %, не спостерігається (рис. 7.12). Швидкість корозії таких зразків коливається від 0,23 до 0,41 мм/рік, тобто не перевищує максимально допустиму згідно ГОСТ 6032 величину 0,5 мм/рік. Ці результати збігаються з отриманими при дослідженні листового прокату зі сталі 03Х18Н11 в роботі Г. Екенрода і С. Ковача [230].

Збільшення вмісту азоту з 0,2 до 0,3 % (при 0,022…0,025 % С) зумовило різке підвищення швидкості корозії з 0,4 до 1,4 мм/рік.

На підставі цих результатів можна зробити висновок про те, що азот в кількості до 0,2 % не чинить негативного впливу на стійкість проти МКК сталі 03Х18Н11 з вмістом ≤ 0,025 % С у сильноокислювальних середовищах при випробуванні за методом ДУ.

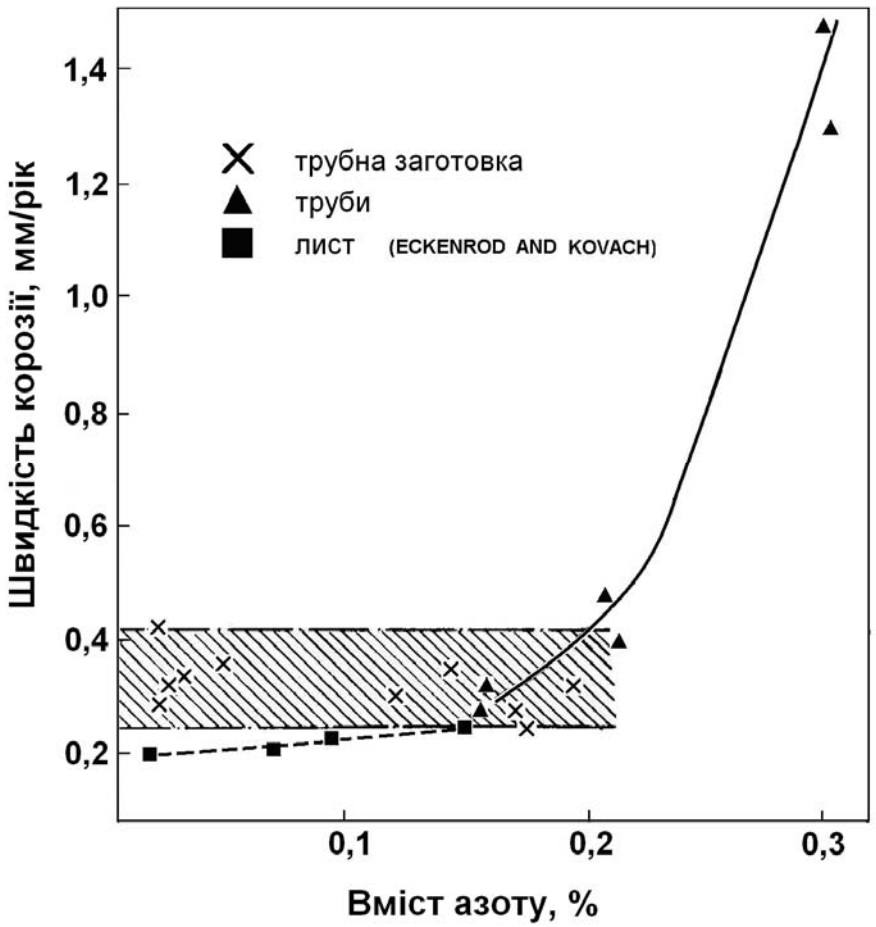



Рисунок 7.12 – Вплив вмісту азоту в сталі 03Х18Н11 на стійкість проти МКК при випробуванні в киплячій 65 %-ій азотній кислоті протягом п’яти циклів по 48 годин кожний (за методом ДУ, ГОСТ 6032): × – трубна заготовка сталі 03Х18Н11; ■ – за даними [230]

Провокуючий відпуск зразків труб зі сталі 03Х17Н14М3 у широкому температурно-часовому інтервалі (400 – 750°С, 1 – 1000 год.) сприяв виділенню карбідів і, можливо, карбонітнидів, по границях зерен.

Випробування на стійкість проти МКК зразків труб зі сталі 03Х17Н14М3 після провокуючих нагрівів проводили за методами АМУ і ДУ, ГОСТ 6032-89.

Крім того, зразки труб зі сталі 03Х17Н14М3 після провокуючого нагріву 650°С, 2 години, піддавали також корозійно-електрохімічним дослідженням шляхом побудови анодних потенціодинамічних кривих (4 В/год.) у розчині 1н $HClO_4$+0,25н NaCl [231, 232, 307, 309].

При електрохімічних дослідженнях встановлено, що при вмісті вуглецю 0,010 %, азот у кількості до 0,3 % не чинить негативного впливу на стійкість труб проти МКК (рис. 7.13, *кр. 1*).

При збільшенні вмісту вуглецю до 0,025…0,030 %, негативний вплив 0,3 % N проявлявся в підвищенні (до 10 разів) щільності струму розчинення сталі в перехідній області потенціалів (при E = +0,1 В) і, в меншій мірі, в транспасивній області (при E ≥ +1,0 В) на відповідних анодних потенціодинамічних кривих (рис. 7.13, *кр. 2 і 3*).

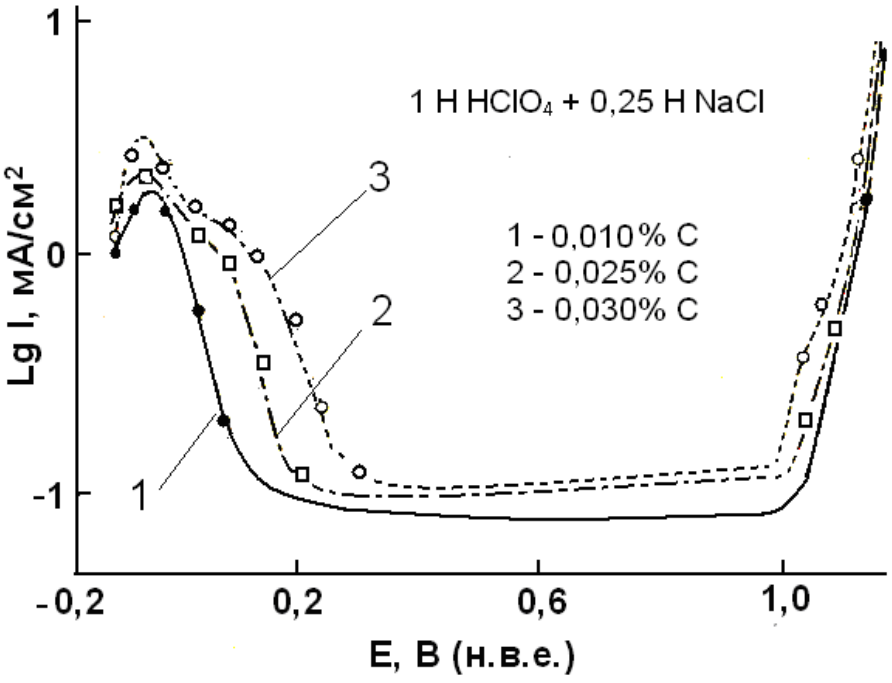



Рисунок 7.13 – Сумісний вплив С (0,010; 0,025 і 0,030 %) і N (0,3 %) на електрохімічні характеристики сталі 03Х17Н14АМ3

Негативний сумісний вплив підвищеного вмісту вуглецю і азоту на стійкість проти міжкристалітної корозії сталі 03Х17Н14М3 підтверджено також при дослідженні температурно-часових залежностей схильності до МКК зразків труб з цієї сталі з вмістом 0,3 % N і різним вмістом вуглецю (0,010, 0,025 і 0,03 % С) після витримок протягом 1…100 годин у діапазоні температур 500…700°С, (рис. 7.14).

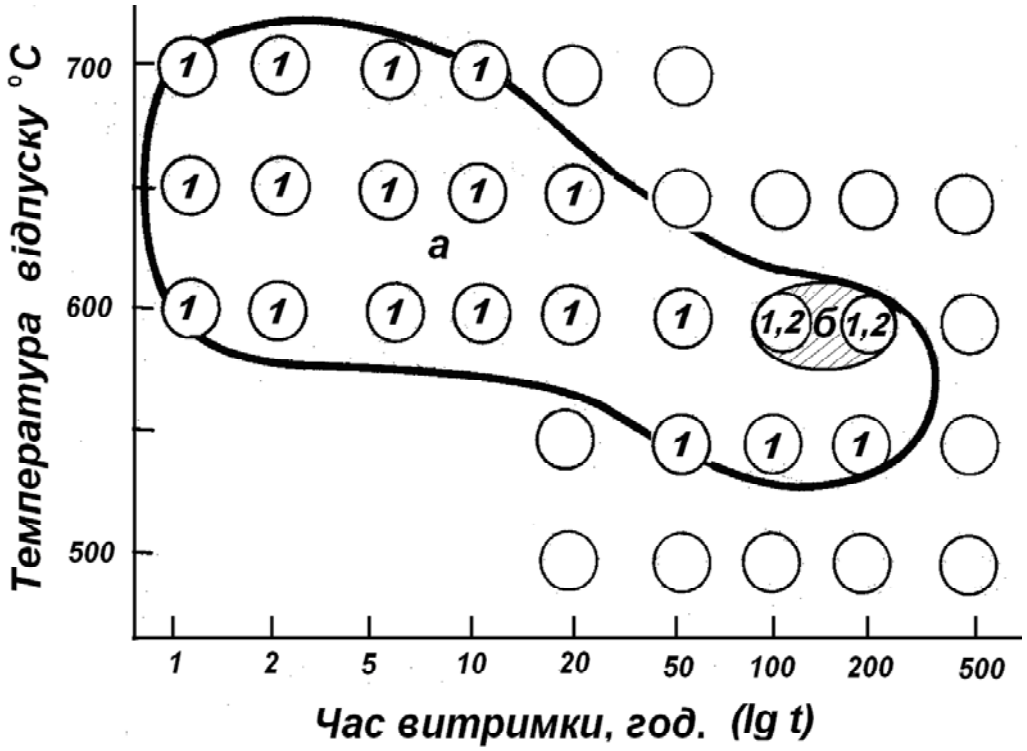



Рисунок 7.14 – Температурно-часові області схильності до МКК (***а*** і ***б***) сталі 03Х17Н14М3 (0,3% N) залежно від вмісту С (%): 1 – 0,025 і 0,030; 2 – 0,010; кружками відзначено температурно-часові характеристики відпуску, якому піддавали всі зразки перед випробуваннями на МКК

Встановлено, що при вмісті ≥ 0,025 % С (при 0,025 і 0,03 % С) схильність до МКК труб зі сталі 03Х17Н14М3 з вмістом 0,3 % N виникає менше, ніж за 1 годину нагріву при 600…700°С, а при вмісті 0,010 % С – лише через 100 годин (рис. 7.14).

Отже, висока гарантована стійкість проти МКК хромоникель-

молібденової сталі 03Х17Н14М3, легованої 0,3 % азоту, після витримки (відпуску) в широкому-температурно-часовому інтервалі забезпечується при ультранизькому вмісті вуглецю.

Труби з більш високолегованої хромонікельмолібденової сталі 02Х25Н22АМ2 (зарубіжний аналог KES U 2), табл. 2.1*а*, при вмісті до 0,030 % C і 0,3 % N показали високу стійкість проти МКК, як у слабо окислювальних, так і всильноокислювальних середовищах: швидкість корозії їх зразків при випробуванні в киплячій 65 %-ій $HNO_3$ після відпуску в широкому температурно-часовому інтервалі, а також після зварювання, не перевищувала 0,3 мм/рік.

### 7.2.3. Вплив домішок бору.

Встановлено суттєвий негативний вплив ***домішок бору*** (0,0025…0,003 %) на стійкість проти МКК сталей 03Х18Н11 і 03Х17Н14М3 при випробуванні в киплячій 65 %-ій $HNO_3$, який проявлявся в підвищенні до 27 разів швидкості їх корозії порівняно зі сталями без бору (табл. 7.1).

Таблиця 7.1 – Вплив бору на швидкість корозії сталі 03Х18Н11 і 03Х17Н14М3 (0,015 % С) при випробуванні за методом ДУ, ГОСТ 6032

| Сталь | Швидкість корозії, мм/рік, у циклі випробувань | | | | | Примітка |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | I | II | III | IV | V | |
| 03Х18Н11 | 0,34...0,38<br>сер. 0,36 | 0,37...0,39<br>сер. 0,38 | 0,34...0,36<br>сер. 0,35 | 0,37...0,41<br>сер. 0,39 | 0,39...0,47<br>сер. 0,43 | без бору |
| 03Х18Н11 | 0,62...0,72<br>сер. 0,67 | 1,61...1,69<br>сер. 1,65 | 2,47...3,31<br>сер. 2,89 | 4,86...5,52<br>сер. 5,19 | 6,98...7,44<br>сер. 7,21 | 0,003% B |
| 03Х17Н14М3 | 0,38...0,47<br>сер. 0,45 | 0,45...0,49<br>сер. 0,47 | 0,46...0,50<br>сер. 0,48 | 0,48...0,50<br>сер. 0,49 | 0,51...0,53<br>сер. 0,52 | без бору |
| 03Х17Н14М3 | 0,69...0,74<br>сер. 0,73 | 1,85...1,91<br>сер. 1,88 | 3,21...3,56<br>сер. 3,42 | 6,01...6,63<br>сер. 6,34 | 9,11...9,35<br>сер. 9,23 | 0,003% B |

Як вже відзначалося, раніше проведеними дослідженнями було встановлено, що в слабоокислювальному середовищі бор у кількості 0,003 % не чинив негативного впливу на стійкість проти МКК сталі 02Х17Н15. Суттєвий негативний вплив на стійкість проти МКК цієї сталі в слабокислювальному середовищі проявлявся лише при вмісті ≥ 0,03 % В [7, 34, 35, 123].

Ймовірно, причиною МКК борвмісних сталей у сильно-окислювальному середовищі є розчинення високохромистих боридів і карбоборидів на границях зерен, а в слабоокислювальних середовищах – збіднених хромом і молібденом приграничних ділянок твердого розчину, утворених при виділенні на границях високохромистих боридів і карбоборидів.

Встановлено, що подвійний відпал при 1150…1200 + 950…1000°С з наступним гартуванням труб зі сталей з домішками бору призводить до видалення бору з границь зерен, – завдяки його особливим фізико-хімічним властивостям – високих дифузійній рухливості й спорідненості до кисню при підвищених температурах (≥1050…1100°С) і зворотній дифузії з границь при температурах ≤ 950…1000°С.

Отже при високотемпературному нагріві низьковуглецевих аустенітних борвмісних сталей відбувається окиснення і видалення дифузійним шляхом бору з поверхневих шарів металу (поверхневе обезборювання) і збільшення кількості спеціальних низькоенергетичних границь Σ3 в структурі сталей, а при наступному нагріві при пониженій температурі – відбувається зворотна дифузія бору з границь у тіло зерна. У комплексі це призводить до зниження концентрації бору в поверхневих шарах і на границях зерен в усьому об’ємі сталі до величини, меншої границі його розчинності в аустеніті. Крім того, сегрегація бору на границях зерен у кількості, яка не викликає утворення надлишкових боридних фаз, призводить до зниження питомої поверхневої енергії границь завдяки розташуванню атомів бору (який є атомом впровадження) у дефектних місцях кристалічної гратки і зниженню щільності

дислокацій. Тому така температурна обробка призводить до зниження залишкової енергії сталі і до значного підвищення стійкості труб проти МКК.

На основі комплексних досліджень впливу поверхнево активних елементів у високолегованих аустенітних особливонизьковуглецевих сталях на зернограничну структуру і корозійну стійкість виготовлених з них труб, розроблено і впроваджено на ПрАТ «СЕНТРАВІС ПРОДАКШН ЮКРЕЙН», м. Нікополь, вимоги до гранично допустимих вмістів вуглецю і азоту та з виключення домішок бору (у випадку, коли труби призначені для експлуатації в сильноокислювальних середовищах) у трубних заготовках, а також рекомендовано застосування замість теплої прокатки, яка не гарантує відсутність поверхневого насичення труб з таких сталей вуглецем, – холодної прокатки труб, з використанням рідких мінеральних мастил, які легко видаляються при операціях знежирювання.

### 7.3. Розробка технології виготовлення холоднокатаних труб підвищеної корозійної стійкості зі сталі з домішками бору.

Для отримання труб високої корозійної стійкості з трубної заготовки сталі 02Х18Н11 з домішками бору (0,0025 %) і низькою стійкістю проти МКК (зі швидкістю корозії > 8 мм/рік), розроблено і впроваджено на ПрАТ «СПЮ» технологію, засновану на принципі зернограничного конструювання і особливих фізико-хімічних властивостях бору, встановлених на основі аналізу літератури [224-228], результатів раніше проведених досліджень [123] і досліджень, виконаних в представленій роботі [7, 34, 35].

Хімічний склад трубної заготовки наведено в таблиці 7.5. Аналіз хімічного складу показав, що трубна заготовка характеризується низьким вмістом вуглецю і шкідливих домішок сірки і фосфору. Характерною особливістю хімічного складу трубної заготовки є наявність у ній мікродомішок бору.

Таблиця 7.5. – Хімічний склад трубної заготовки сталі 304L (02Х18Н11), плавки № 37662

| Вміст хімічних елементів, % мас. | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| C | Cr | Mn | Mo | Ni | P | S | Si | **B** | Ti |
| 0,012 | 18,4 | 1,34 | 0,06 | 10,25 | 0,020 | 0,004 | 0,23 | **0,0025** | 0,002 |

Дослідження мікроструктури заготовки у вихідному стані, а також після відпалу з наступним гартуванням, показало наявність на границях зерен сталі надлишкової фази (рис. 7.15), яка методом мікро-рентгеноспектрального аналізу була ідентифікована як боридна фаза, ймовірно, $FeCr_2B$.

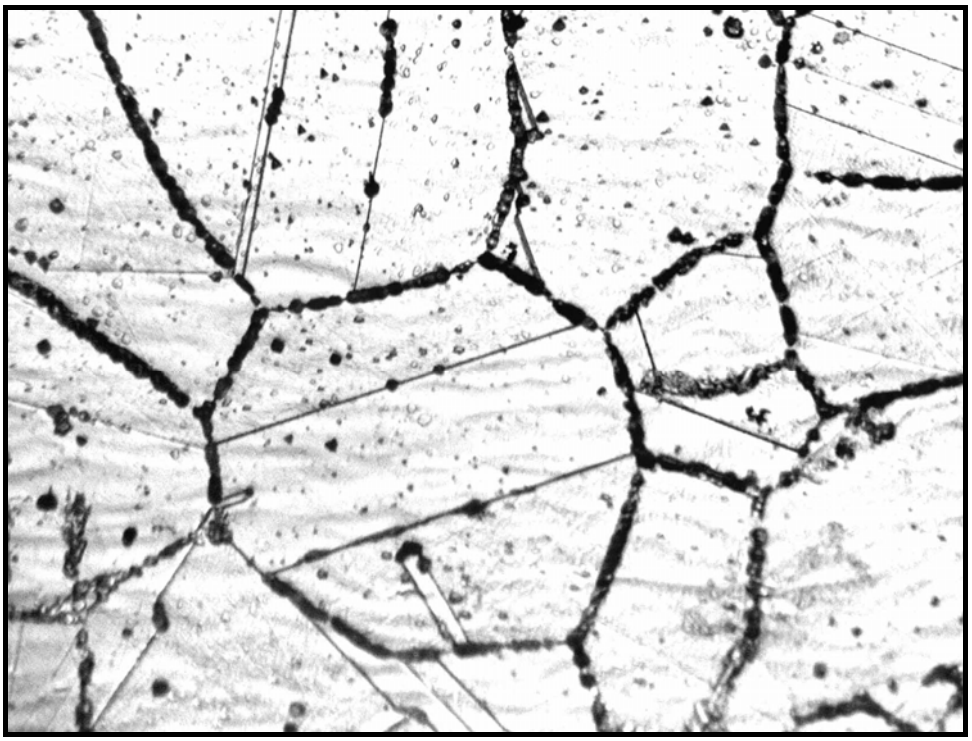


Рисунок 7.15 – Мікроструктура трубної заготовки сталі 02Х18Н11 з домішками бору у вихідному стані, × 1000

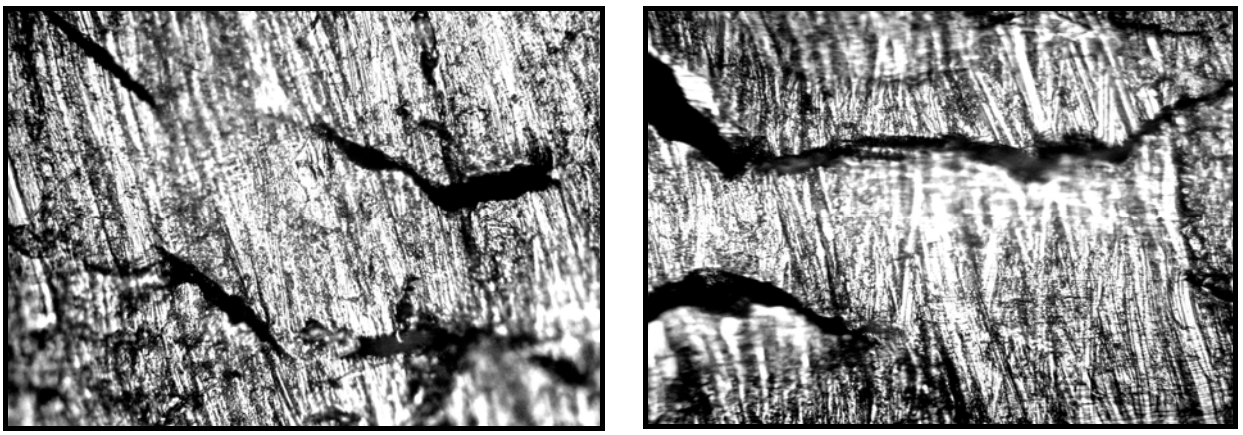
Звертає на себе увагу, що виділення боридів відбулося лише на великокутових границях зерен загального типу, а спеціальні низькоенергетичні границі Σ3 були вільні від виділено надлишкових фаз (рис. 7.15), що підтверджує раніше отримані результати.

Трубна заготовка характеризувалася низькою стійкістю проти міжкристалітної корозії при випробуванні, як у сильноокислювальному середовищі – киплячій 65 %-ій азотній кислоті за методом ДУ, ГОСТ 6032 (табл. 7.6), так і в слабоокислювальному середовищі – 35 %-ому розчині киплячої сірчаній кислоти за методом АМУ, ГОСТ 6032 (рис. 7.16).

Після електролітичного травлення металографічних шліфів в 10 %-ій щавлевій кислоті при щільності анодного струму 1 А/см$^2$ за методом «ТЩК», ГОСТ 6032 (травлення в щавлевій кислоті) на границях зерен спостерігали «карнавочну» структуру (всі границі були оточені канавками розтравів), рисунок 7.17, що згідно з ГОСТ 6032, а також згідно з аналогічним йому стандартом ASTM A-262 (метод А), є ознакою схильності сталі до МКК.

Таблиця 7.6 – Результати випробувань на стійкість проти МКК за методом ДУ, ГОСТ 6032, зразків трубної заготовки сталі 02Х18Н11 з домішкою бору

| № зразка | Швидкість корозії, мм/рік, за цикл випробувань | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | I | II | III | IV | V | середня в V циклі |
| 1 | 0,33 | 0,72 | 5,10 | 5,6 | 7,52 | 8,14 |
| 2 | 0,35 | 0,88 | 6,05 | 6,88 | 8,63 | |
| 3 | 0,23 | 0,59 | 2,24 | 5,08 | 7,96 | |
| 4 | 0,43 | 1,13 | 3,86 | 8,17 | 8,55 | |



*в* *г*

Рисунок 7.16 – Вид поверхні Z-подібного вигину (*а*, *б* × 20) зразків трубної заготовки зі сталі 02Х18Н11 з домішками бору після випробувань на стійкість проти МКК за методом АМУ, ГОСТ 6032, × 50

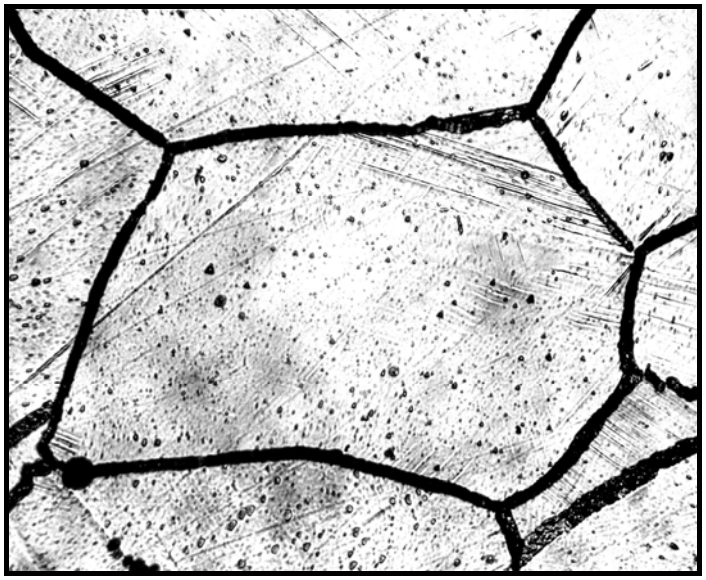
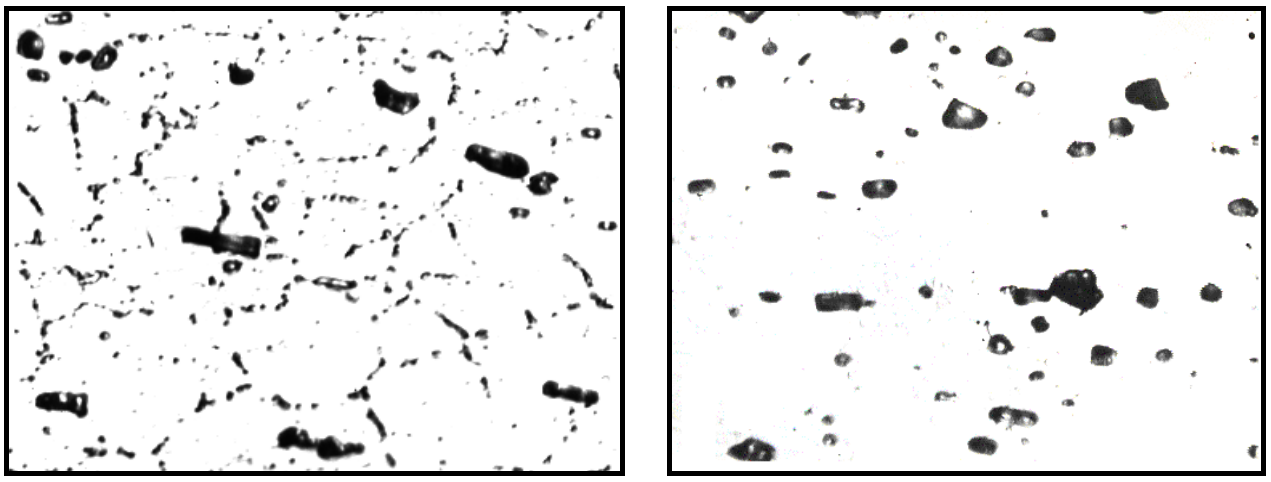


Рисунок 7.17 – Мікроструктура трубної заготовки сталі 02Х18Н11 після ТЩК, × 500

Експериментальним шляхом на трубах з борвмісної сталі 02Х17Н15Р (0,2 % В) було встановлено, що відпал при температурах 950…1000°С призводить до видалення бору і боридів з границь зерен (рис. 7.18), ймовірно,

завдяки зворотній дифузії бору з границь зерен в тіло зерна при понижених температурах. Така можливість розглядається в роботі Фесенко Г.М. [243].

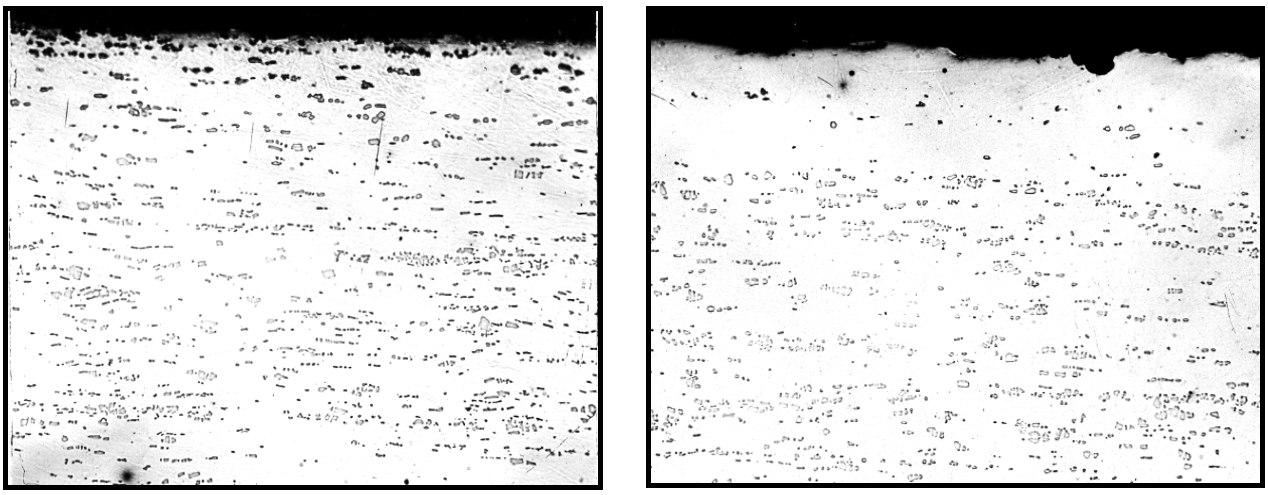


*а* *б*

Рисунок 7.18 – Сегрегація бору на границях зерен труб з борвмісної сталі 02Х17Н15Р (0,2 % В) після відпалу при 1100°С (*а*) і видалення бору з границь зерен при наступному відпалі при 950°С (*б*), × 500

Крім того, раніше проведеними дослідженнями було встановлено поверхневе обезборювання труб з цієї сталі при високотемпературному відпалі, а також при високотемпературній вакуумтермічній обробці (ВТО), рисунок 7.19 [213], – завдяки високій спорідненості до кисню і високій дифузійній рухливості бору при підвищених температурах [123, 224-226, 228, 241].

На основі аналізу результатів комплексних досліджень розроблена технологія виготовлення труб підвищеної корозійної стійкості в сильно окислювальних середовищах з високолегованих аустенітних низьковуглецевих сталей з домішками бору [7, 34, 35].



*а* *б*

Рисунок 7.19 – Поверхневе обезборювання (на глибину до 1 мм) труб з борвмісної сталі 02Х17Н15Р (0,2 % В) при ВТО, × 200: *а* – до ВТО; *б* – після ВТО (у поверхневих шарах металу бориди відсутні)

Технологія включає інтенсивну деформацію (близько 80 %) при холодній прокатці труб на готовий розмір і наступний подвійний відпал при температурах 1150…1200°С + 950…1000°С з гартуванням після кожного відпалу.

З застосуванням розробленої технології на ПрАТ «СЕНТРАВІС ПРОДАКШН ЮКРЕЙН» виготовлена промислова партія труб ∅ 20×1,5 мм з трубної заготовки сталі 02Х18Н11 плавки № 37662 з домішками бору і низькою стійкістю проти МКК – швидкістю корозії при випробуванні в киплячій 65 %-ій $HNO_3$ до 8,66 мм/рік (табл. 7.6).

Маршрут виготовлення труб ∅ 20×1,5 мм відповідав наведеному нижче і був побудований з урахуванням максимальної деформації ε = 80 % при прокатці на готовий розмір, де $\varepsilon = \left(1 - \frac{1}{\mu}\right) * 100\ \%$; $\mu = \frac{(D_з - t_з)t_з}{(D_{тр} - t_{тр})t_{тр}}$; $D_з$, $D_{тр}$, $t_з$ і $t_{тр}$ – зовнішні діаметри і товщини стінок заготовок і труб, відповідно:

01. 89×10 → 57×7,8 (холодна прокатка на стані ХПТ 55), т/о;

02. 57×7,8 → 38×6,0 (холодна прокатка на стані ХПТ-55), т/о;

03. 38×6,0 → 20×1,5 (холодна прокатка на стані ХПТ-32), т/о.

Температура термічної обробки труб на проміжних розмірах була мінімальною, але достатньою для повної рекристалізації й відновлення пластичних властивостей сталі і відповідала 980…1000°С, а на готовому розмірі – температура термічної обробки була максимальною і становила 1190°С. Термічну обробку переробних і готових труб здійснювали в прохідних ролікових газових печах з окислювальною атмосферою з охолодженням труб після нагріву водяним спрейєром.

Частину труб у виробничих умовах піддавали додатковому високотемпературному відпалу при температурі 1170°С з наступним гартуванням.

Основну партію труб після високотемпературного відпалу при 1190°С піддавали відпалу при температурі 950°С з гартуванням.

Комплексними дослідженнями отриманих труб встановлено наступне.

Після високотемпературного відпалу з наступним гартуванням труби характеризувалася структурою, в якій в приповерхневих шарах металу глибиною 250…350 мкм виділення надлишкових фаз на границях зерен були відсутні, – завдяки окиснення і видалення дифузійним шляхом бору з поверхневих шарів металу. Але бориди були присутні на границях зерен в середині стінки труби (рис. 7.20).

Після наступного відпалу при 950°С структура по всьому перетину труби була вільною від виділень надлишкових фаз (високохромистих боридів) на границях зерен (рис. 7.21). Вміст спеціальних низькоенергетичних границь зерен ∑3 в структурі готових труб, отриманих за розробленою технологією, сягає більше 70 % (рис. 7.22).

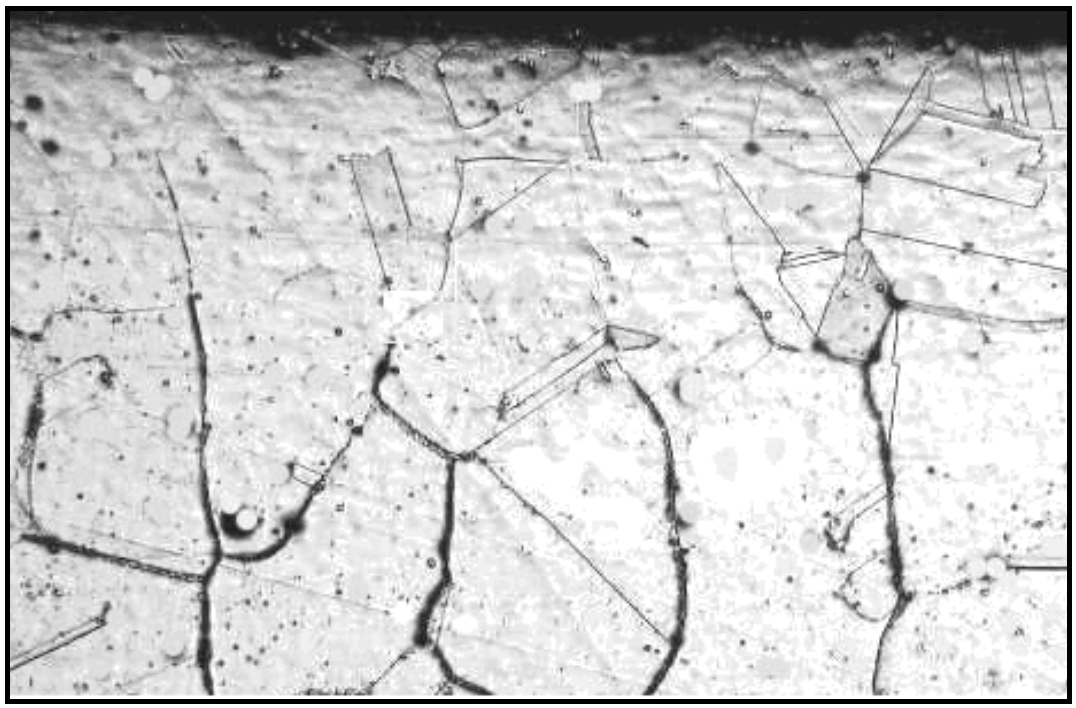
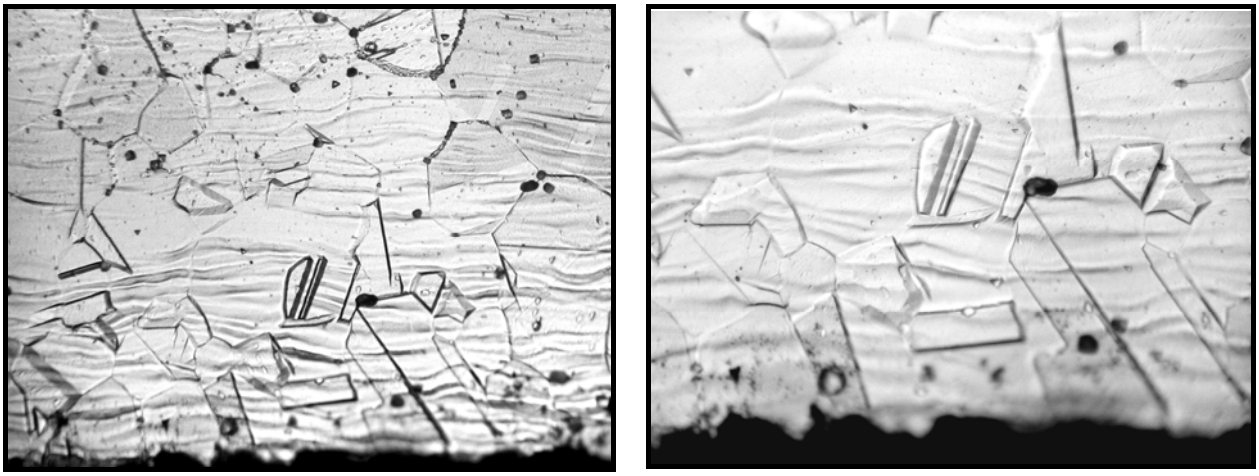


Рисунок 7.20 – Мікроструктура труб розмірами ∅ 20×1,5 мм зі сталі 02Х18Н11 після відпалу при 1190°С з наступним гартуванням, виготовлених з трубної заготовки з домішками бору, × 800



*а* *б*

Рисунок 7.21 – Мікроструктура готових холоднодеформованих труб зі сталі 03Х18Н11, виготовлених за розробленою технологією; *а* – × 100; *б* × 300

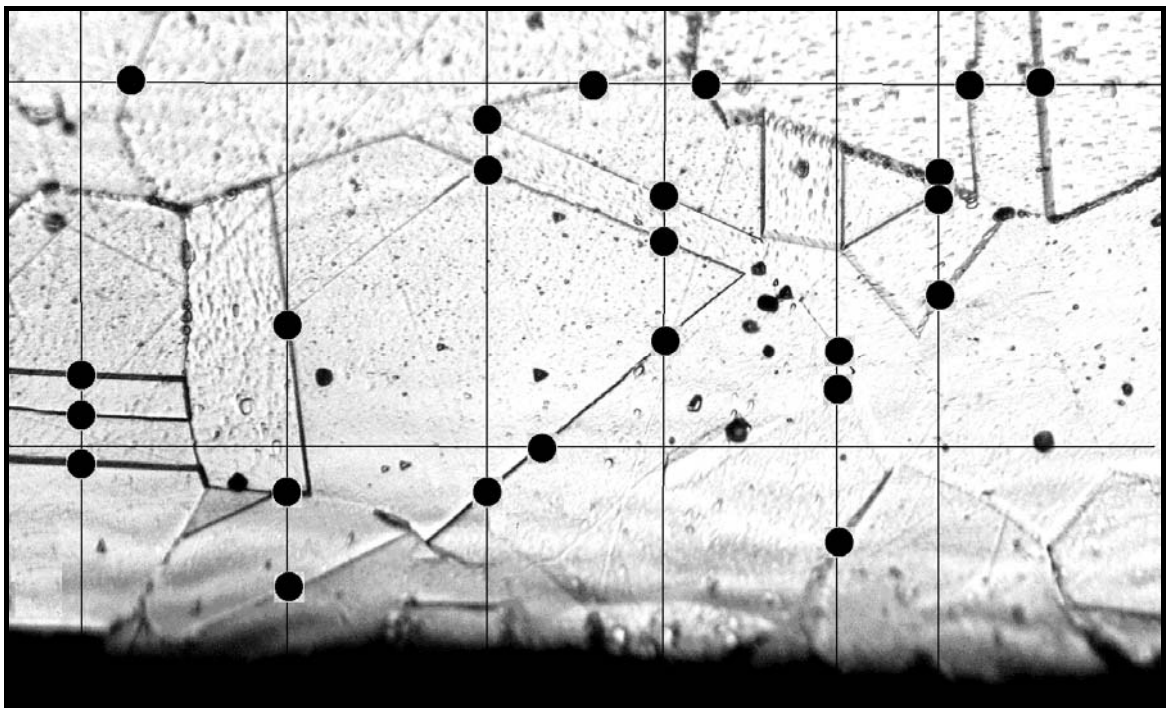
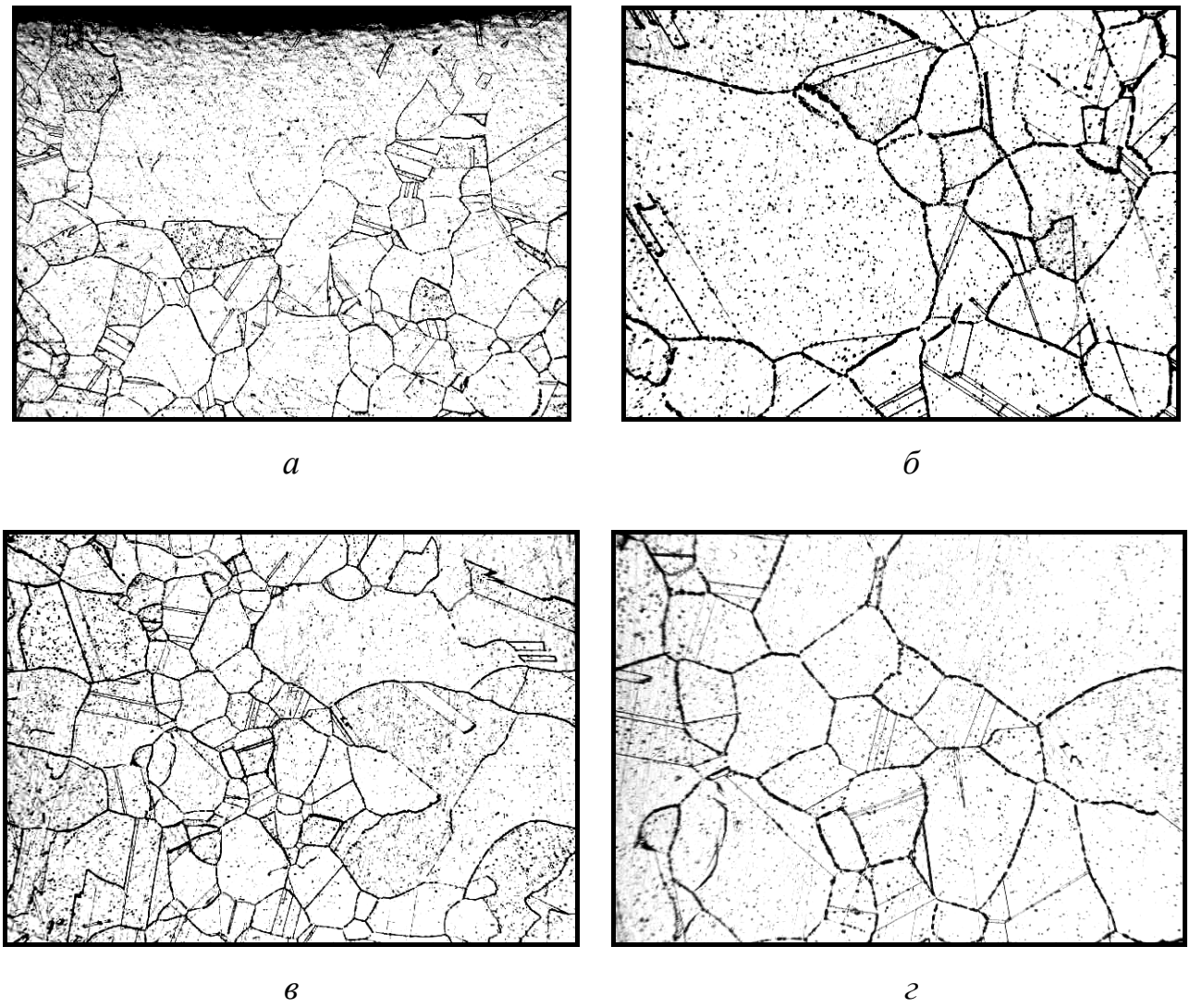


Рисунок 7.22 – Підвищений вміст низькоенергетичних СГ Σ3 в мікро-структурі готових труб зі сталі 03Х18Н11, виготовлених за розробленою технологією, × 800. Перетин січних ліній з СГ позначено крапками

У разі, коли другий високотемпературний відпал з гартуванням здійснювали після кінцевої операції – холодної правки труб, яка відбувається на правильній машині при критичних деформаціях 5…7 %, спостерігали критичне зростання величини зерна і різнозернистість сталі (рис. 7.23).

Така грубозерниста структура в поєднанні з дрібнозернистою структурою є неприйнятною, оскільки негативно впливає на корозійні і експлуатаційні властивостях труб. Крім того, в низці технічних умов і стандартів на труби з аустенітних корозійностійких сталей величину зерна обмежено (як за мінімальною, так і за максимальною величинами (балом зерен)). Отже за необхідності здійснення додаткового високотемпературного відпалу труб з наступним гартуванням, його слід проводити перед правкою труб.



*а* *б*

*в* *г*

Рисунок 7.23 – Мікроструктура труб ∅ 20×1,5 мм зі сталі 02Х18Н11 після подвійного відпалу при 1190+1190°С з гартуванням в умовах цеху (друге гартування здійснювали після правки труб), і відпуску при 650°С 1 годину
*а* – біля поверхні; *б-г* – у середині стінки труби; *а-в* – ×50, *г* – ×100

Корозійні випробування зразків труб ∅ 20×1,5 мм зі сталі 03Х18Н11, підданих високотемпературному відпалу з гартуванням або подвійному високотемпературному відпалу з гартуванням, у розчині 65 %-вої азотної кислоти за методом ДУ, ГОСТ 6032, показали, що швидкості їх корозії в п’ятому циклі випробувань коливалися від 0,35 до 0,48 мм/рік, тобто, не перевищували регламентовану ГОСТ 6032 і ТУ на труби величину 0,5 мм/рік (табл. 7.9).

Таблиця 7.9 – Результати випробувань на стійкість проти МКК за методом ДУ, ГОСТ 6032, зразків готових труб зі сталі 03Х18Н11 після відпалу при 1190°С з наступним гартуванням

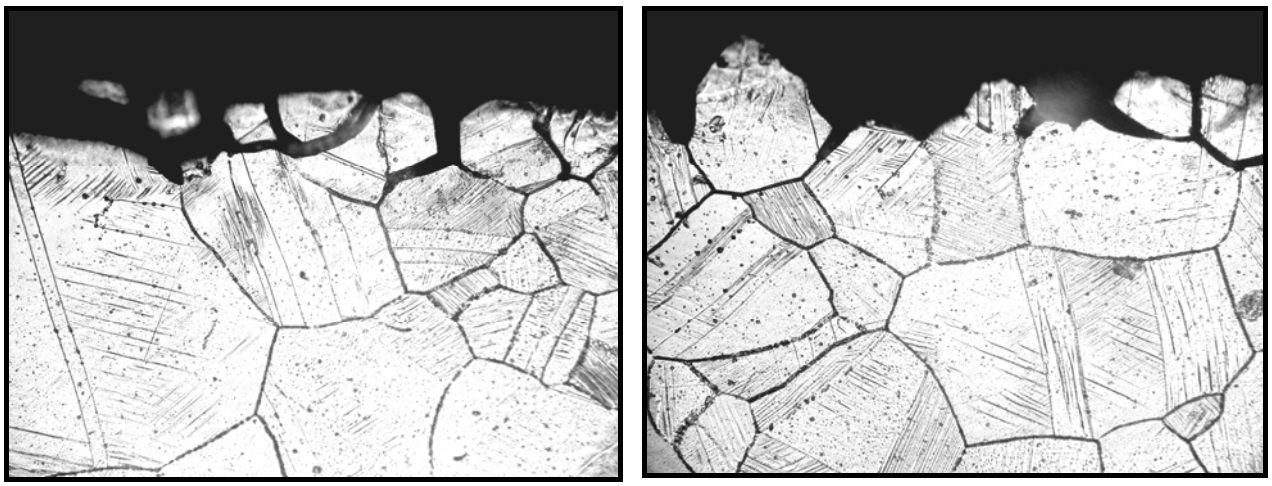
| № п/п | Швидкість корозії, мм/рік, за цикл випробувань | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | № партії | № зразка | I | II | III | IV | V | Середні в V циклі |
| 1 | 94979 | 1-1<br>1-2 | 0,24<br>0,22 | 0,22<br>0,26 | 0,24<br>0,29 | 0,26<br>0,31 | 0,34<br>0,36 | 0,35 |
| 2 | 94982 | 5-1<br>5-2 | 0,23<br>0,22 | 0,25<br>0,27 | 0,26<br>0,29 | 0,33<br>0,39 | 0,46<br>0,46 | 0,46 |
| 3 | 99702 | 4-1<br>4-2 | 0,22<br>0,23 | 0,20<br>0,20 | 0,25<br>0,21 | 0,21<br>0,33 | 0,39<br>0,43 | 0,41 |
| 4 | 94984 | 6-1<br>6-2 | 0,20<br>0,20 | 0,20<br>0,20 | 0,20<br>0,20 | 0,23<br>0,25 | 0,47<br>0,46 | 0,47 |
| 5 | 95449 | 7-1<br>7-1 | 0,26<br>0,25 | 0,28<br>0,27 | 0,26<br>0,24 | 0,31<br>0,33 | 0,48<br>0,46 | 0,47 |
| 6 | 95440 | 8-1<br>8-2 | 0,22<br>0,25 | 0,23<br>0,21 | 0,20<br>0,24 | 0,36<br>0,39 | 0,36<br>0,44 | 0,40 |
| 7 | 100706 | 3-1<br>3-2 | 0,22<br>0,26 | 0,21<br>0,20 | 0,23<br>0,16 | 0,26<br>0,29 | 0,35<br>0,36 | 0,35 |
| 8 | 100919 | 9-1<br>9-2 | 0,29<br>0,27 | 0,25<br>0,20 | 0,25<br>0,21 | 0,33<br>0,26 | 0,46<br>0,35 | 0,41 |

Разом з тим, при продовженні кип'ятіння зразків після завершення 5 циклів стандартних випробувань, спостерігали зростання їх швидкості корозії понад 0,5 мм/рік вже після VI-VII циклу випробувань, а в X циклі випробувань швидкості корозії коливалися від 0,59 до 1,25 мм/рік, що підтверджує більш низьку корозійну стійкість внутрішніх шарів металу труб

з «канавочною» або «проміжною» структурою порівняно з поверхневими шарами зі «ступінчастою» структурою (табл. 7.10, рис. 7.24).

Таблиця 7.10 – Результати випробувань на стійкість проти МКК зразків труб зі сталі 02Х18Н11, підданих відпалу при 1190°С з гартуванням при продовженні випробувань після 5 циклів (табл. 7.9) до 10 циклів

| № п/п | Швидкість корозії, мм/рік, за цикл випробувань | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | № партії | № зразка | V | VI | VII | VIII | IX | X |
| 1 | 94982 | 5-1 | 0,44 | 0,33 | 0,27 | 0,73 | 0,56 | 0,8 |
| | | 5-2 | 0,46 | 0,37 | 0,27 | 0,79 | 0,69 | 0,98 |
| 2 | 94984 | 6-1 | 0,27 | 0,33 | 0,30 | 0,75 | 0,59 | 0,70 |
| | | 6-2 | 0,27 | 0,36 | 0,31 | 0,71 | 0,55 | 0,59 |
| 3 | 95449 | 7-1 | 0,48 | 0,65 | 0,53 | 1,41 | 1,03 | 1,25 |
| | | 7-1 | 0,46 | 0,62 | 0,53 | 1,20 | 0,97 | 1,14 |



*а* *б*

Рисунок 7.24 – Мікроструктура біля поверхні зразка № 11-1 труби зі сталі 02Х18Н11 після випробувань на МКК за методом ДУ, × 250

Труби, виготовлені за технологією, що включала послідовні високотемпературний і низькотемпературний відпали при 1200 + 950°С з гартуваннями за науково обґрунтованою технологією, які по всьому перертину стінки труби мали структуру, вільну від виділень надлишкових фаз, зберегли низькі швидкості корозії навіть в X циклі випробувань (табл. 7.11, рис. 7.25).

Таким чином, застосування розробленої науково обґрунтованої технології дало змогу отримати готові труби зі сталі 03Х18Н11 зі структурою, вільною від виділень надлишкових фаз (високохромистих боридів і карбоборидів) на границях зерен, з вмістом до 70 % СГ ∑3 і високою стійкістю проти МКК (зі швидкістю корозії ≤ 0,3…0,4 мм/рік), що у 20…27 разів нижче, ніж була в трубній заготовці та в 1,25…1,7 разів нижче гранично допустимої технічними умовами і стандартами на труби.

Рівень механічних властивостей труб відповідав вимогам технічних умов і стандартів на них, табл. 7.12.

Таблиця 7.11 – Результати продовження випробувань на стійкість проти МКК зразків готових труб зі сталі 03Х18Н11, підданих відпалу при 1190 + 950°С з наступними гартуваннями

| Швидкість корозії, мм/рік, за цикл випробувань | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| № зразка | I | II | III | IV | V | VI | VII | X |
| 1 | 0,019 | 0,14 | 0,16 | 0,18 | 0,23 | 0,26 | 0,28 | 0,36 |
| 2 | 0,018 | 0,16 | 0,18 | 0,19 | 0,27 | 0,31 | 0,39 | 0,48 |
| 3 | 0,015 | 0,17 | 0,20 | 0,26 | 0,31 | 0,35 | 0,33 | 0,42 |
| 4 | 0,017 | 0,17 | 0,21 | 0,22 | 0,26 | 0,24 | 0,34 | 0,43 |
| 5 | 0,015 | 0,17 | 0,20 | 0,19 | 0,21 | 0,20 | 0,33 | 0,45 |
| 6 | 0,017 | 0,17 | 0,21 | 0,22 | 0,26 | 0,21 | 0,34 | 0,49 |

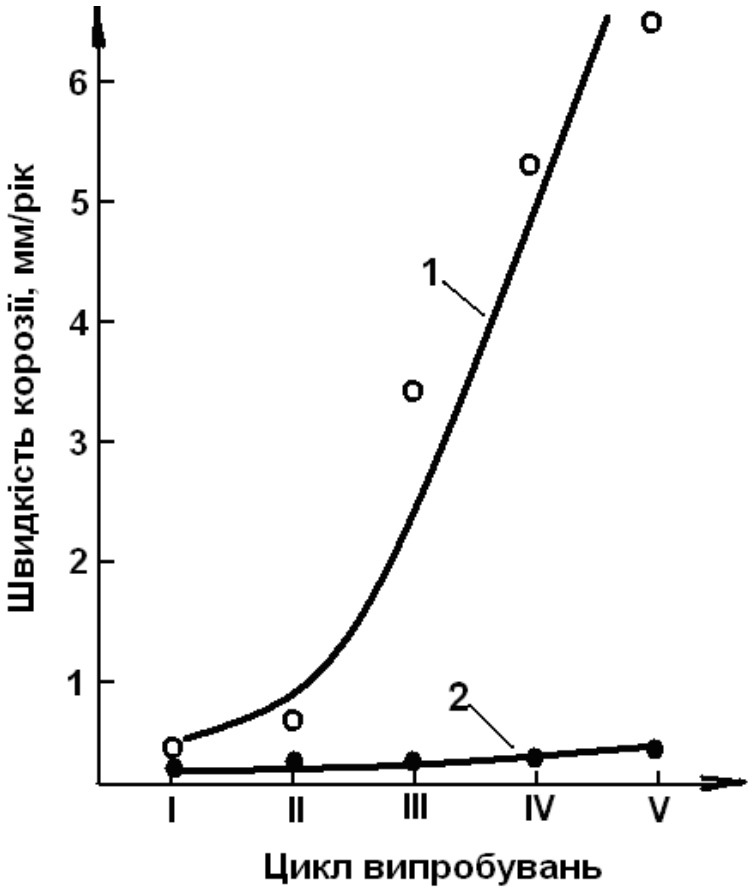



Рисунок 7.25 – Швидкість корозії зразків трубної заготовки сталі 03Х18Н11 (0,0025 % В) (*кр.1*) у порівнянні зі швидкістю корозії виготовлених з неї за розробленою технологією холоднокатаних труб (*кр. 2*)

Таблиця 7.12 – Механічні властивості готових труб зі сталі 02Х18Н11

| Розмір труб, мм | $\sigma_в$, Н/мм$^2$ | $\sigma_{0,2}$, Н/мм$^2$ | $\delta_5$, % | Примітка. |
|---|---|---|---|---|
| ∅ 20×1,5 | 560-630 | 235-280 | 60-65 | $t_{ме}$=1190ºС |
| | 570-590 | 255-280 | 60-65 | $t_{ме}$=1190+1190ºС |
| Вимоги ТУ | ≥ 520 | ≥ 200 | ≥ 45 | – |

При здавальних випробуваннях характеристики механічних властивостей труб відповідали: $\sigma_в$ = 570…620 Н/мм$^2$, $\sigma_{0,2}$ = 250…280 Н/мм$^2$; $\delta_5$ = 58…65 %.

Фактичний економічний ефект завдяки усунення браку коштовних труб і отримання високоякісної продукції склав 1,2 млн. грн., що підтверджено відповідним актом ПрАТ «СЕНТРАВІС ПРОДАКШН ЮКРЕЙН».

На основі проведених досліджень надано рекомендації з вдосконалення хімічного складу і технології виробництва холоднодеформованих труб зі сталей 03Х18Н11 і 03Х17Н14М3, стійких проти МКК при випробуванні в сильноокислювальному середовищі за методом ДУ, ГОСТ 6032, які можуть бути розповсюджені також на труби з інших особливо низьковуглецевих сталей, та включають наступні положення:

- вміст вуглецю в сталі 03Х18Н11 не повинен перевищувати 0,025 %, а в сталі 03Х17Н14М3 – 0,015 %;

- в сталях не допускаються домішки бору;

- швидкість корозії зразків трубної заготовки при випробуванні за методом ДУ, ГОСТ 6032, після провокуючого нагріву при 650°С, 1 година, за кожен з 5-ти циклів випробувань не повинна перевищувати 0,5 мм/рік;

- трубна заготовка в загартованому стані після випробувань за методом ТЩК, ГОСТ 6032 (який полягає в електролітичному травленні металографічних шліфів у 10 %-ій щавлевій кислоті при щільності анодного струму 1 А/ $см^2$ з наступним аналізом структури границь зерен) [295], повинна мати «ступінчасту» структуру, без розтравив границь зерен, а також без «зернограничних піттінгів II роду» (з темним дном), які зазвичай утворюються в сталях, схильних до структурно-вибіркової корозії.

- переробні й готові труби необхідно виготовляти з гарячедеформованої заготовки з застосуванням холодної (а не теплої) прокатки;

- маршрути холодної деформації необхідно розраховувати таким чином, щоб деформація при прокатці труб на готовий розмір становила ≥ 80 %;

- в якості змащувального матеріалу при холодній прокатці необхідно застосовувати рідке безграфітове мастило, яке легко видаляється з поверхонь труб;

- термічну обробку переробних холоднокатаних труб слід здійснювати при температурі ≈ 1000°С з охолоджуванням труб у воді (водяним спрейєром);

- термічну обробку готових труб необхідно здійснювати при температурі 1150…1200°С з охолоджуванням труб у воді. Верхня межа температури термічної обробки готових труб уточнюється з урахуванням необхідності виконання вимог щодо механічних (міцнісних) властивостей труб, відповідно до вимог ТУ;

- за необхідності (при отриманні сумнівних результатів) труби готового розміру до остаточної операції правки допускається піддавати додатковому високотемпературному відпалу з подальшим гартуванням;

- при наявності в трубній заготівці домішок бору, вміст якого не регламентується вимогами діючих на цей час ТУ і стандартів, труби на готовому розмірі слід піддавати подвійному відпалу при температурах 1150…1200 + 950…1000°С з гартуванням після кожного відпалу.

### 7.4. Впровадження розроблених технологій і труб з високолегованих сталей в трубній і хімічній галузях.

Розроблені інноваційні технології виробництва труб з аустенітних хромонікелевих і хромонікельмолібденових сталей (03Х18Н11, 03Х17Н14М3 і 02Х25Н22АМ2), призначених для експлуатації в особливо агресивних сильноокислювальних середовищах, і з феритно-аустенітних сталей нового покоління (02Х22Н5АМ3 і 02Х25Н7АМ4) широкого призначення, засновані на розвитку теорії граток співпадаючих вузлів і принципі зернограничного конструювання, впроваджено на провідному підприємстві трубної промисловості України ПрАТ «СЕНТРАВІС ПРОДАКШН ЮКРЕЙН», м. Нікополь.

Технології включають:

- дотримання вимог до гранично допустимих вмістів домішкових поверхнево активних елементів (вуглецю, бору, азоту) в трубних заготовках;

- цілеспрямоване керування деформаційними і температурними параметарми при виготовленні труб за принципом зернограничного конструювання: застосування інтенсивної деформації (≥ 75…80 %) при холодній прокатці труб на готовий розмір і високотемпературного або подвійного відпалу при температурах 1150…1200 + 950...1200°С з гартуваннями, які забезпечують:

а) утворення в аустенітних сталях структури з високим вмістом СГ зерен $\sum 3^n$ (≥ 70 %), без виділень на границях зерен надлищкових фаз;

б) утворення в феритно-аустенітних сталях структури з вмістом в γ-фазі > 65 % СГ $\sum 3^n$, з підвищеним вмістом СГ α-α в феритній фазі та підвищеним вмістом міжфазних границь α-γ з пониженою поверхневою енергією, а також без виділень інтерметалідних та інших надлишкових фаз і зі співвідношенням α і γ фаз ≈ 1:1;

в) високий комплекс корозійних, механічних і експлуатаційних властивостей труб.

### 7.4.1. Експлуатаційні дослідження труб зі сталі 02Х25Н22АМ2, виготовлених за розробленою технологією.

Труби з корозійностійкої аустенітної сталі 02Х25Н22АМ2 застосовують в апараті для виробництва мінерального добрива карбаміду, який входить до складу І ступеня технологічної лінії отримання карбаміду продуктивністю 450 тис. т/рік.

Внутрішня поверхня труб піддається впливу корозійно активного середовища складу: плав карбаміду – до 35 %, $CO_2$ – до 15 %, $NH_3$ – 35 %, вода – інше. Робоча температура середовища в трубному просторі 150-185°С, робочий тиск 9 МПа. Зовнішня поверхня труб контактує з водяною парою і конденсатом з робочою температурою 215°С під тиском 2,9 МПа.

Згідно з вимогами ТУ та інших нормативних документів, труби та інша металопродукція, призначена для експлуатації в установках з виробництва карбаміду, має витримувати випробування на стійкість проти МКК у 65%-ій $HNO_3$ за методом ДУ, ГОСТ 6032, при цьому швидкість корозії має бути нижчою, ніж регламентвано ГОСТ, а саме, ≤ 0,3 мм/рік.

Хімічний склад труб зі сталі 02Х25Н22АМ2, виготовлених за розробленою технологією, представлено в таблиці. 7.13.

Таблиця 7.13 – Дані про хімічний склад труб із сталі 02Х25Н22АМ2

| Вміст хімічних елементів, % мас. | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| C | Mn | Si | S | Cr | Mo | P | Ni | N |
| 0,016 | 1,97 | 0,25 | 0,007 | 24,0 | 2,59 | 0,026 | 22,25 | 0,21 |

Аналіз результатів випробувань на стійкість проти МКК показує (табл. 7.14), що швидкість корозії зразків труб не перевищує 0,2 мм/рік і зменшується від циклу до циклу, що характерно для корозійностійкої в даному середовищі сталі.

Провокуючий нагрів протягом 1 години при температурах 650…800°С не вплинук негативно на стійкість труб проти МКК, підвищення швидкості корозії після провокуючого нагріву зразків не спостерігали.

Проведено також випробування зварних з’єднань зразків труб зі сталі 02Х25Н22АМ2, зварених в аргоні зварювальним дротом зі сталі ЗИ-35.

У промислових умовах зварні зразки витримували протягом 4040 годин (5,5 місяців) у колоні синтезу карбаміду заводу з виробництва мінеральних добрив.

Таблиця 7.14 – Вплив провокуючого нагріву на швидкість корозії зразків сталі 02Х25Н22АМ2 при випробуванні в 65%-ій азотній кислоті

| Режим термообробки | Швидкість корозії, мм/рік, за цикл випробувань | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | I | II | III | IV | V | Середня |
| Гартування від 1100°С, 10 хвилин | 0,12 | 0,13 | 0,15 | 0,14 | 0,11 | 0,15 |
| Гартування від 1100°С + відпуски при 650, 700 і 800°С, 1 годину | 0,16-0,22 | 0,14-0,21 | 0,13-0,15 | 0,12-0,16 | 0,11-0,15 | 0,13-0,18 |

Результати промислових випробувань показали (табл. 7.15), що зварні зразки труб зі сталі 02Х25Н22АМ2 мають високу корозійну стійкість, як при випробуванні в лабораторних умовах за методом ДУ, ГОСТ 6032, так і в промислових умовах.

Таблиця 7.15 – Результати лабораторних і промислових випробувань корозійної мьвйкості зварних зразків сталі 02Х25Н22АМ2

| № зразка | Швидкість корозії по методу ДУ | | | Результати промислових випробувань в середовищі виробництва карбаміду | |
|---|---|---|---|---|---|
| | I | II | III | Швидкість загальної корозії, мм/рік | Глибина МКК, мкм |
| 184-1-5 | 0,168 | 0,186 | 0,181 | 0,015 | Осн. метал – до 10, Зварний шов – до 10 |
| 184-1-6 | – | – | – | 0,015 | |
| 184-2-7 | 0,201 | 0,194 | 0,192 | 0,016 | Те саме |
| 184-2-8 | – | – | – | 0,015 | |

Крім того, при дослідженні поверхонь зразків після випробувань було встановлено, що зварні з’єднання поводять себе в досліджуваних корозійних

середовищах як однорідний метал. Глибина міжкристалітної корозії була практично однаковою в усих зонах зварного з'єднання і за 4040 годин (5,5 місяців) не перевищила 10 мкм.

На основі проведених досліджень зроблено висновок, що труби зі сталі 02Х25Н22АМ2 мають високу корозійну стійкість в сильноокислювальних середовищах, у тому числі, в середовищах виробництва карбаміду.

Отже, для збільшення терміну безремонтної експлуатації та підвищення експлуатаційної надійності апаратів з виробництва карбаміду, в них доцільно застосовувати труби зі сталі 02Х25Н22АМ2.

### 7.4.2. Експлуатаційні випробування труб з феритно-аустенітної сталі 02Х22Н5АМ3, виготовлених за розробленою технологією.

Тривалі експлуатаційні випробування виготовлених за розробленою технологією труб з феритно-аустенітної сталі 02Х22Н5АМ3 у насиченому розчині NaCl при підвищеній температурі й тиску в апараті з виробництва каустичної соди на ПАТ «ДНІПРОАЗОТ» показали в $\approx 3$ і 1,2 рази більш високу їх корозійну стійкість порівняно з використовуваними в цей час трубами зі сталі 08Х18Н10Т і трубами з дуплексної сталі поточного виробництва, відповідно. Доведено, що застосування труб зі сталі 02Х22Н5АМ3 підвищеної корозійної стійкості в хімічній промисловості забезпечить значний економічний ефект за рахунок збільшення терміну їх безремонтної експлуатації порівняно з використовуваними в цей час трубами зі сталі 08Х18Н10Т пониженої корозійної стійкості [40]. Акти експлуатаційних випробувань труб зі ствлі 02Х22Н5АМ3, виготовлених за розробленою технологією, приведено в додатку С дисертації.

На основі позитивних результатів експлуатаційних випробувань надано рекомендації з розширення областей застосування труб з феритно-аустенітних сталей у високоагресивних середовищах у пріоритетних галузях промисловості України.

### 7.5. Висновки по розділу 7

1. Комплексними дослідженнями впливу поверхнево активних хімічних елементів вуглецю, азоту, бору на структуру великокутових границь зерен високолегованих аустенітних хромонікелевої (03Х18Н11) і хромонікельмолібденових (03Х17Н14М3 і 03Х25Н22АМ2) сталей встановлено:

- відсутність після відпалів з гартуваннями карбідів і нітридів хрому і молібдену на великокутових границях зерен досліджуваних сталей при вмісті в них до 0,03 % С і до 0,3 % N;

- утворення після відпуску при 650°С протягом 1 години на великокутових границях зерен загального типу сталей з вмістом від 0,015 до 0,3 % С карбідів хрому і молібдену кількість яких збільшується зі збільшенням вмісту вуглецю та відсутність карбідів на когерентних СГ Σ3 і їх присутність на некогерентних границях Σ3 при вмісті 0,03 % С;

- утворення на великокутових границях зерен загального типу після високотемпературного (вище 1100°С) відпалу з гартуванням сталей з домішками бору – високохромистих боридів, збумовлене ультранизькою розчинністю бору в аустеніті;

- додаткове утворення на великокутових границях зерен загального типу і на некогерентних границях Σ3 після відпуску сталей з домішками бору – карбоборидів хрому і молібдену;

- невиявлено нітриди на границях зерен сталей після відпуску, ймовірно, внаслідок більш високої розчинності азоту в сталях при температурах відпуску порівняно з вуглецем, і виділенням в першу чергу карбідів.

2. Встановлено гранично допустимий вміст поверхнево активних елементів вуглецю, бору, азоту в сталях різного хімічного складу, з урахуванням синергичного ефекту, який забезпечує їх високу стійкість проти МКК в сильноокислювальних і слабо окислювальнихсередовищах:

- гранично допустимий вміст ***вуглецю*** при випробуванні в сильноокислювальному середовищі (киплячій 65 %-ій $HNO_3$ за методом ДУ,

ГОСТ 6032) для сталей 03Х18Н11, 03Х17Н14М3 і 02Х25Н22АМ2 відповідає ≤ 0,025, ≤ 0,015 і ≤ 0,03 % С, відповідно, а при випробуванні в слабоокислювальному середовищі (киплячій 35 –ій $H_2SO_4$ за методом АМУ, ГОСТ 6032) гранично допустимий вміст ***вуглецю*** для всіх досліджуваних сталей становить 0,03 %;

- гранично допустимий вміст ***азоту*** для сталі 03Х18Н11 з вмістом ≤ 0,025 % С і для сталі 3Х17Н14М3 з вмістом 0,010 % С при випробуванні в *сильноокислювальному і слабоокислювальному* середовищах становить ≤ 0,2 % і 0,3 %, відповідно, а сталь 02Х25Н22АМ2 має високу стійкість прти МКК в обох середовищах при вмісті до 0,03 % С і 0,3 % N;

- при випробуванні в сильноокислювальному середовищі навіть незначні домішки бору (0,0025…0,003 %) сприяють значному підвищенню швидкостей корозії аустенітних хромонікелевих і хромонікельмолібденових сталей, отже в сталях, призначених для експлуатації в таких середовищах, ***домішки бору недопустимі***.

3. Встановлено характер корозії на границях зерен аустенітних хромонікелевих і хромонікельмолібденових сталей при випробуванні на стійкість проти МКК в сильноокислювальних і слабоокислювальних середовищах: при випробуванні в сильноокислювальних середовищах причиною МКК являється переважне розчинення карбідів хрому і молібдену, які виділяються на границях зерен при відпуску, а в слабоокислювальних середовищах розчинення – прилеглих до карбідів збіднених хромом і молібденом зон.

4. Розроблено технологію, що забезпечує значне зниження швидкості корозії високолегованих аустенітних сталей з домішками бору в процесі виробництва труб, яка ґрунтується на принципі ЗГК і особливих фізико-хімічних властивостях бору; завдяки зниженню при її застосуванні швидкості корозії труб зі сталі 03Х18Н11 (до ≤ 0,3…0,4 мм/рік), виготовлених на ПрАТ «СЕНТРАВІС ПРОДАКШН ЮКРЕЙН» з трубної заготовки пониженої корозійної стійкості (зв швидкістю корозії > 8 мм/рік), отримано фактичний

економічний ефект 1,2 млн. грн.

5. Розроблено і впроваджено на ПрАТ «СПЮ» рекомендації з коригування хімічного складу трубних заготовок з аустенітних хромонікелевих і хромонікельмолібденових сталей і технології виробництва холоднокатаних труб, призначених для експлуатації в особливо агресивних сильно окислювальних середовищах.

6. Експлуатаційні випробування на підприємствах хімічної промисловості труб, виготовлених за розробленими технологіями, показали їх високу корозійну стійкість, що дало змогу рекомендувати розширення областей їх застосування.

### 7.6. Список використаних джерел у розділі 7

Список використаних джерел у розділі 3 наведено в загальному списку використаних джерел [7, 9, 10, 13, 21, 23-25, 31, 34-36, 39, 40, 42, 43, 53-56, 91-94, 123, 137, 162, 213, 224-238, 241-250, 307-310].

# ВИСНОВКИ

У дисертації зроблено теоретичне узагальнення і запропоновано нове рішення науково-практичної проблеми підвищення корозійної стійкості та експлуатаційної надійності труб з низьколегованих і високолегованих сталей, що експлуатуються у високоагресивних середовищах у провідних галузях промисловості, на основі розвитку теорії ґраток співпадаючих вузлів і принципу зернограничного конструювання.

Основні найважливіші висновки за результатами роботи:

1. Створено теоретичні й методичні основи розробок інноваційних технологій виробництва труб з низьколегованих і високолегованих сталей з різними структурними станами, які ґрунтуються на теорії корозійностійкого легування і на цілеспрямованому керуванні процесами структуроутворення при деформаційних і температурних обробках сталей за принципом зернограничного конструювання.

2. Дістала подальшого розвитку теорія ґраток співпадаючих вузлів на основі застосування розроблених нових і вдосконалених електроннодифракційної й металографічних методик визначення характеристик спеціальних міжзеренних і міжфазних границь у полікристалічних матеріалах (сталях і сплавах) з α, γ і α+γ структурними станами, які дають змогу з високою точністю визначати конкретні значення параметрів $\sum$ і енергетичний спектр СГ.

3. На основі аналізу літератури з теорії корозійностійкого легування і даних про фізико-хімічні властивості агресивних нафтогазопромислових середовищ, а також дослідження впливу температурно-деформаційних параметрів гарячої прокатки на структуру і властивості труб, розроблено склад економічної низьковуглецевої низьколегованої сталі 06Х1-У з регламентованим вмістом і співвідношенням хімічних елементів і обмеженим вмістом сульфідних неметалевих включень та енергозберігаючу технологію виготовлення з неї нафтогазопровідних труб високої корозійної

стійкості та експлуатаційної надійності, які характеризуються:

- дрібнозернистою ферито-перлітною структурою (№ зерна 7-9) з підвищеним вмістом низькоенергетичних СГ α-α (до 23 %) і умовних міжфазних границь α-γ з пониженою поверхневою енергією (до 22 %);

- високою корозійною стійкістю у хлоридних і хлоридно-ацетатних середовищах, а також проти СКРН і ВР при випробуванні у сірководеньвмісному середовищі за методами NACE TM 0177 і NACE TM 0284 та при експлуатаційних випробуваннях на нафтогазових родовищах України і Росії;

- підвищенням корозійної стійкості в процесі тривалої експлуатації у високомінералізованій пластовій воді на нафтогазовидобувному підприємстві «Охтирканафтогаз» – зниженням середньої швидкості корозії у 2,6 рази (з 0,052 мм/рік через 3 роки до 0,02 мм/рік через 10 років експлуатації) і підвищенням різниці в швидкостях корозії труб зі сталі 06Х1-У і сталі 20 на користь першої з них, – завдяки утворенню на поверхні труб зі сталі 06Х1-У захисної оксидної плівки з підвищеним до 3-х разів порівняно зі сталлю вмістом хрому;

- високим комплексом механічних властивостей, які відповідають групам міцності Х 42…Х 46 за стандартом API 5 L ($\sigma_в$ = 420…460 МПа; $\sigma_{0,2}$ = 300… 345 МПа; $\delta_5$ = 32…37 %), і високою ударною в'язкістю при від'ємних температурах – $KCV^{-20\ldots-60}$ = 365…410 Дж/см$^2$ та підвищенням на 20..25 % міцнісних характеристик труб при мікролегуванні сталі ніобієм у кількості ≈ 0,025 %.

4. Вперше досліджено кінетику корозії труб зі сталі 06Х1-У в модельному хлоридно-оцтовому розчині та встановлено екстремальний характер змінення в часі швидкості корозії з максимумом (0,23 мм/рік) через 750 годин випробувань і наступною пасивацією сталі зі зниженням швидкості корозії до 0,03 мм/рік, що в 43 рази нижче постійно зростаючої в цих умовах швидкості корозії труб зі сталі 20.

5. Розроблено технологію температурної обробки низьколегованих

сталей, що включає гартування й подвійний короткочасний високий відпуск при температурах $t_1 = Ac_1 – 10°C$, і $t_2 = Ac_1 – 30°C$ та забезпечує утворення дрібнозернистої структури сталі з дисперсними, рівномірно розподіленими в ній сфероїдизованими карбідами, без залишків мартенситу і з наявністю низькоенергетичних СГ Σ3, Σ11, Σ33. Опробування технології на трубах зі сталей 06Х1-У і 30ХМА показало підвищення їх стійкості проти СКРН (збільшення $\sigma_{кр.}$ з 0,75 до $\geq 0{,}85…0{,}9\ \sigma_{0,2}$ сталей), а також підвищення в середньому на 20…25 % міцнісних властивостей при збереженні високої пластичності: $\sigma_в$ = 525 і 766 МПа; $\sigma_{0,2}$ = 395 і 638 МПа; $\delta_5 = 34$ і 25 %; $KCV^{-60} = 380$ і 210 Дж/см$^2$, відповідно.

6. При розробленні інноваційних технологій виробництва труб підвищеної корозійної стійкості з високолегованих сталей вперше:

- в аустенітній сталі 03Х17Н14М3 розробленим електронно-дифракційним методом ідентифіковано СГ Σ3, Σ9 і Σ27;

- у феритно-аустенітних сталях металографічними методами ідентифіковано СГ α-α і міжфазні границі α-γ з пониженою поверхневою енергією, встановлено їх еволюцію під дією деформаційних і температурних обробок і фазових перетворень та збільшення до 1,6 разів кількості низькоенергетичних міжфазних границь при відпалах при 1150…1200 + 1050…1100°С порівняно з відпалами при 1050…1100°С;

- встановлено залежності між параметрами структури (вмістом СГ γ-γ, α-α і міжфазних границь α-γ, величиною зерна, фазовим складом) і корозійною стійкістю та значене підвищення стійкості проти міжкристалітної, пітінгової корозії, корозійного розтріскування, сульфідного корозійного розтріскування під напруженням труб, виготовлених за розробленими технологіями.

7. На основі комплексних досліджень впливу поверхнево активних хімічних елементів – вуглецю (0,010…0,030 %), бору (0,0025…0,003 %), азоту (0,004…0,3 %) на структуру і корозійну стійкість великокутових границь зерен в аустенітних хромонікелевих і хромонікельмолібденових

сталях, встановлено гранично допустимий роздільний і сумісний вміст зазначених елементів (з урахуванням синергичного ефекту), при якому забезпечується висока стійкість сталей 03Х18Н11, 03Х17Н14М3 і 02Х22Н5АМ2 проти МКК у високоагресивних сильно-окислювальних, а також у слабоокислювальних середовищах.

8. Розроблено науково обґрунтовану технологію, засновану на принципі ЗГК і особливих фізико-хімічних властивостях бору, яка забезпечує значне (до 27 разів) зниження швидкості корозії труб з високолегованих аустенітних сталей, виготовлених з трубних заготовок з домішками бору і високими швидкостями корозії. Завдяки досягненню при її застосуванні на ПрАТ «СПЮ» високої корозійної стійкості труб зі сталі 03Х18Н11, отримано фактичний економічний ефект 1,2 млн. грн.

9. Результати теоретичних і технологічних розробок впроваджено на трубних заводах України: енергозберігаючу технологію виробництва нафтогазопровідних труб зі сталі 06Х1-У – на ЗАТ «Нікопольський завод сталевих труб «ЮТіСТ»; інноваційні технології виробництва труб підвищеної корозійної стійкості з високолегованих аустенітних і феритно-аустенітних сталей – на ПрАТ «СЕНТРАВІС ПРОДАКШН ЮКРЕЙН», що забезпечує виготовлення вітчизняної конкурентоспроможної продукції.

10. На основі позитивних результатів тривалих (більше 15 років) промислових випробувань на підприємствах ВАТ «Укрнафта», нафтогазопровідні труби зі сталі 06Х1-У впроваджено у нафтогазовидобувній галузі України. Очікуваний річний економічний ефект за рахунок значного підвищення терміну безаварійної експлуатації трубопроводів складає ≈ 23 млн. грн. з розрахунку на 1000 т труб у цінах 2012 року.

11. Встановлено високу корозійну стійкість виготовлених за розробленими технологіями труб з високолегованих сталей – аустенітної 02Х25Н22АМ2 і феритно-аустенітної 02Х22Н5АМ3, – при експлуатаційних випробуваннях на підприємствах хімічної промисловості та перспективність

розширення областей їх застосування.

12. Розроблено і впроваджено в Україні ДСТУ EN ISO 3651-1:2005 і ДСТУ EN ISO 3651-2:2005 «Сталі та сплави корозійнотривкі. Визначення тривкості до міжкристалітної корозії», гармонізовані з зарубіжними і міжнародними стандартами, що сприяє адаптації вітчизняної продукції на світовому ринку.

13. Результати досліджень дисертаційної роботи впроваджено в навчальний процес на кафедрах матеріалознавства та обробки матеріалів ДВНЗ «Придніпровська державна академія будівництва та архітектури» і термічної обробки металів ім. академіка К.Ф. Стародубова Національної металургійної академії України.

14. Теоретичні й технологічні розробки дисертації мають універсальне значення і можуть бути розповсюджені на широке коло низьколегованих і високолегованих сталей та на інші види прокату і виробів, які в процесі виготовлення піддаються деформаційним і температурним обробкам.

# СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Дергач Т. А. Научные и технологические методы повышения коррозионной стойкости труб из дуплексных сталей / В.И. Большаков, С.А. Панченко, Т.А. Дергач. Монография. – Днепр: Литограф, – 2016 – 135 с.

2. Дергач Т.А. Пути повышения коррозионной стойкости и эксплуатационной надёжности труб нефтяного сортамента / Е.В. Проскуркин, Т.А. Дергач, Т.А. Сюр // Сталь. Научно-технический и производственный журнал. – М.: – 2003. – № 2. – С. 74-75.

3. Дергач Т.А. Повышение эксплуатационной надежности и долговечности труб нефтяного сортамента – главная задача сегодняшнего дня / Е.В. Проскуркин, Т.А. Дергач, Г.Д. Сухомлин, С.С. Арустамов, В.С. Евдокимов // Производство проката. Научно-технический, производственный и учебно-методический журнал. – М.: – 2003. – № 10. – С. 26-35.

4. Дергач Т.А. Повышение коррозионной стойкости и надежности труб из аустенитных и ферритно-аустенитных сталей / Г.Г. Шепель, В.С. Вахрушева, Т.А Дергач, С.А. Панченко, А.А. Терещенко // Сталь. Научно-технический и производственный журнал. – М.: – 2009. – № 12. – С. 57-60.

5. Дергач Т.А. Применение зернограничного конструирования для повышения коррозионной стойкости труб из ферритно-аустенитных сталей / В.И. Большаков, Т.А. Дергач, Г.Д. Сухомлин, С.А. Панченко // Коррозия: материалы, защита. Изд-во: ООО Наука и технологии. – М.: ISSN: 1813-7016. – 2014. – № 7. – С. 20-26.

6. Дергач Т.А. Разработка, исследование и опыт эксплуатации нефтегазопроводных труб повышенной коррозионной стойкости / Т.А. Дергач, А.М. Круцан // Фізико-хімічна механіка матеріалів. Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів. – Львів: – 2004. – № 4. – С. 387-391.

7. Дергач Т.А. Влияние бора на микроструктуру и свойства низкоуглеродистой аустенитной хромоникелевой стали / Дергач Т.А. // Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Физика радиационных

повреждений и радиационное материаловедение. – Харьков: ННЦ ХФТИ. – 2005. – № 5. – С. 80-86.

8. Дергач Т.А. Отечественные разработки в области производства труб нефтяного сортамента высокой коррозионной стойкости и эксплуатационной надежности / Т.А. Дергач, Е.В. Проскуркин // Металлургическая и горнорудная промышленность. Научно-технический и производственный журнал. – Днепропетровск: – 2006. – № 3. – С. 51-57.

9. Дергач Т.А. Применение зернограничного конструирования стали для получения труб с высоким комплексом свойств / Г.Д. Сухомлин, Т.А. Дергач // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2008. – № 6. – С. 50-53.

10. Dergach T.A. On the modern requirements to the corrosion resistance of pipes made of especially low-carbon stainless steels for the nuclear power-generating industry / V.S. Vakhrusheva, T.A. Dergach, G.D. Sukhomlin // Vopr. Atom. Nauki Tekh. – 2008. – No. 2 (92). – P. 73-77.

11. Дергач Т.А. Повышение качества труб из коррозионностойкой аустенито-ферритной стали / Т.А. Дергач, Л.С. Северина, С.К. Юрков, А.А. Терещенко // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2008. – № 3. – С. 57-63.

12. Дергач Т.А. Комплексные исследования нефтегазопроводных труб, изготовленных по энергосберегающей технологии / Т.А. Дергач // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2009. № 3. – С. 100-103.

13. Дергач Т.А. Методика испытаний на стойкость к коррозионному растрескиванию трубной заготовки и труб из коррозионностойких сталей / Т.А. Дергач, Л.С. Северина, И.А. Бездетный, С.К. Юрков // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2010. № 3 (261). С. 85-88.

14. Дергач Т.А. Разработка технологических мероприятий по повышению коррозионной стойкости труб из ферритно-аустенитных сталей / В.С. Вахрушева, Т.А. Дергач, Л.С. Северина, С.А. Панченко // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2010. – № 5. – С. 66-69.

15. Дергач Т.А. Влияние технологических факторов трубного производства на стойкость к коррозионному растрескиванию труб из дуплексной стали / В.С. Вахрушева, Т.А. Дергач, Л.С. Северина // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2010. – № 6. – С.

16. Дергач Т.А. Коррозионные исследования труб из ферритно-аустенитной стали после термической обработки по действующей и разработанной технологиям / В.И. Большаков, Т.А. Дергач, С.А. Панченко // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2012. – № 6. – С. 60-63.

17. Дергач Т.А. Управление процессами структурообразования при изготовлении горячепрессованных труб из ферритно-аустенитных сталей / В.И. Большаков, Т.А. Дергач, С.А. Панченко, А.Е. Балев // Металлургическая и горнорудная промышленность.– 2013. – № 5. – С. 55-59.

18. Дергач Т.А. Разработка методики испытаний коррозионностойких сталей и сплавов на стойкость к питтинговой коррозии / В.И. Большаков, Т.А. Дергач, С.А. Панченко // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2013. – № 1. – С. 69-72.

19. Дергач Т.О. Методичні основи дослідження зернограничної структури в сталях з γ, α і α + γ фазовим станом / В.І. Большаков, Г.Д. Сухомлин, Т.О. Дергач // Вісник Придніпровської державної академії будівництва та архітектури. Науково-практичний журнал. – Дніпро: – 2017. – № 3 (229-230). – С. 10-21.

20. Дергач Т.А. Новые разработки в области производства труб нефтяного сортамента повышенной коррозионной стойкости / Т.А. Дергач, Н.А. Карпов, Г.Д. Сухомлин // Сборник научных трудов «Строительство, материаловедение, машиностроение». Сер: «Стародубовские чтения-2003». – Днепропетровск: ПГАСА. – 2003. – С. 139-145.

21. Дергач Т.А. Влияние термической обработки на структуру и стойкость против МКК стали 03Х18Н11 / Т.А. Дергач, Г.Д. Сухомлин // Сборник научных трудов «Строительство, материаловедение, машиностроение». Сер: «Стародубовские чтения-2005». – Днепропетровск:

ПГАСА. – 2005. – С. 75-79.

22. Большаков В.И. Специальные границы и множественные стыки в доэвтектоидном феррите низкоуглеродистых сталей / В.И. Большаков, Г.Д. Сухомлин, Д.В. Лаухин, А.В. Бекетов, Т.А. Дергач // Збірник наукових праць «Теоретичні основи будівництва» Придніпровської державної академії будівництва та архітектури та Варшавського технічного університету. – Варшава: – 2007. – С. 72-79.

23. Дергач Т.А. Применение зернограничного конструирования для создания высокого комплекса свойств в трубах из коррозионностойких аустенитных сталей / В.И. Большаков, Г.Д. Сухомлин, Т.А. Дергач // Оборудование и технологии термической обработки металлов и сплавов: сборник докладов IX Международного научно-технического конгресса термистов и металловедов / общ. ред. И. М. Неклюдова, В. М. Шулаева. – Харьков, 2008. – С. 165-170.

24. Дергач Т.О. Дослідження структури і властивостей труб, виготовлених з безперервнолитої недеформованої трубної заготовки з корозійно-тривкої сталі / Т.О. Дергач // Металознавство та термічна обробка металів. – 2009. – № 4. – С.

25. Дергач Т.А. Разработка и опробование методики испытаний на стойкость к коррозионному растрескиванию труб из коррозионностойких сталей и сплавов / В.И. Большаков, Т.А. Дергач, С.А. Панченко, А.Е. Балев // Металознавство та термічна обробка металів. – 2012. – № 3-4 (58). – С. 15-22.

26. Дергач Т.А. Научное обоснование выбора низколегированной стали и технологии изготовления нефтегазопроводных труб повышенной коррозионной стойкости / Т.А. Дергач // Сборник науч. трудов «Строительство, материаловедение, машиностроение. Сер.: «Стародубовские чтения-12». – 2012. – Вып. 64. – С. 202-210.

27. Дергач Т.А. Особенности процессов структурообразования при изготовлении труб из ферритно-аустенитных сталей / В.И. Большаков, Т.А. Дергач, С.А. Панченко, А.Е. Балев // Сборник науч. трудов «Строительство,

материаловедение, машиностроение. Сер.: «Стародубовские чтения-13». – 2013. – Вып. 67. – С. 96-100.

28. Дергач Т.А. Анализ качественных характеристик коррозионно-стойких ферритно-аустенитных сталей с целью расширения областей их применения / Т.А. Дергач // Металознавство та термічна обробка металів. – 2013. – № 3 (66). – С. 20-29.

29. Дергач Т.А. Исследование образования интерметаллидных фаз в структуре труб из хромоникельмолибденовой ферритно-аустенитной стали / С.А. Панченко, А.Е. Балев, В.И. Большаков, Т.А. Дергач // Металознавство та термічна обробка металів. – 2013. – № 4 (67). – С. 43-47.

30. Дергач Т.А. Разработка нового неразрушающего метода количественной оценки интерметаллидных фаз в структуре труб из ферритно-аустенитных сталей / С.А. Панченко, А.Е. Балев, В.И. Большаков, Т.А. Дергач // Сборник научных трудов «Строительство, материаловедение, машиностроение. Сер.: «Стародубовские чтения - 14». – 2014. – Вып. 73. – С. 169-173.

31. Дергач Т.А. Исследование причин разрушения труб из коррозионностойкой стали в кипятильнике производства аммиака на ПАО «Днепразот» / Т.А. Дергач // Металознавство та термічна обробка металів. – 2014. – № 2. – С. 29-33.

32. Дергач Т.А. Развитие научных основ и технологических методов повышения коррозионной стойкости труб из дуплексных сталей / В.Р. Атанасов, С.А. Панченко, В.И. Большаков, Т.А. Дергач // Сб науч. трудов «Строительство, материаловедение, машиностроение». Сер.: «Стародубовские чтения - 15». – 2015. – Вып. 75, – С. 18-26.

33. Дергач Т.А. Влияние микролегирования и температуры конца деформации при горячей прокатке на структуру и свойства нефтегазопроводных труб из стали 06Х1 / Т.А. Дергач // Сборник научных трудов «Строительство, материаловедение, машиностроение. Сер.: «Стародубовские чтения - 16». – 2016. – Вып. 81. – С.

34. Дергач Т.А. Обеспечение высокой стойкости к межкристаллитной коррозии холоднокатаных труб из стали 02Х18Н11 (304L) / Т.А. Дергач // Металознавство та термічна обробка металів. – 2016. – № 4 (75). – С. 29-38.

35. Дергач Т.А. Влияние поверхностно активных элементов и температурно-деформационных параметров на стойкость к межкристаллитной коррозии труб из аустенитных Cr-Ni и Cr-Ni-Mo сталей / Т.А. Дергач, С.А. Панченко // Сборник научных трудов «Строительство, материаловедение, машиностроение. Сер.: «Стародубовские чтения-17». – 2017. – Вып. 82. – С. 65-71.

36. Дергач Т.А. Применение зернограничного конструирования при разработке инновационных технологий производства труб с высоким комплексом свойств / Т.А. Дергач, Г.Д. Сухомлин // Материалы научно-технической конференции с международным участием «Современные тенденции производства сварных и бесшовных труб: технологии и оборудование». – Киев: – 2008. – С. 134-141.

37. Дергач Т.А. Разработка технологических мероприятий по повышению коррозионной стойкости и эксплуатационной надежности труб из ферритно-аустенитных сталей / Т.А. Дергач, С.А. Панченко, А.Е. Балев // Материалы международной конф. «Антикор Украина 2010». Актуальные проблемы и современные методы защиты труб, листового металла, проволоки и других металлоизделий от коррозии. – Киев: – 2010. – С. 69-72.

38. Дергач Т.А. Зернограничное конструирование при термической обработке труб из коррозионностойких аустенитных и ферритно-аустенитных сталей для повышения их стойкости к межкристаллитной и питтинговой коррозии / Т.А. Дергач, Г.Д. Сухомлин // Тезисы докладов Международной конференции «Фундаментальные аспекты коррозионного материаловедения и защиты металлов от коррозии». – Москва: 18-20 мая 2011 г. – 2011. – С. 183.

39. Дергач Т.А. Новые представления о влиянии зернограничной структуры на коррозионные свойства труб из ферритно-аустенитных сталей /

Т.А. Дергач, Г.Д. Сухомлин, С.А. Панченко // Збірник статей учасників XXVIII Міжнародної науково - практичної конф. «Інноваційний потенціал світової науки – XXI сторіччя». – Запоріжжя: – 2014. – Т. 2. – С. 50-54.

40. Дергач Т.А. Эксплуатационные испытания труб повышенной коррозионной стойкости из стали 02Х22Н5АМ3, изготовленных по инновационной технологии / С.А. Панченко, А.Е. Балев, Т.А. Дергач // Збірник статей учасників XXX Міжнародної науково-практичної конференції «Інноваційний потенціал світової науки – XXI сторіччя». – Запоріжжя: – 2015. – С. 23-27.

41. Патент № 19228 (Україна). МПК С22С 38/20. Сталь підвищеної корозійної стійкості для виготовлення труб / Сокуренко В.П., Вахрушева В.С., Дергач Т.О. (та ін.). власник ДП «НДТІ ім. Я. Ю. Осади». № u 2011 11595; заявл. 30.09. 2011; опубл. 15.12. 2006, Бюл. № 12.

42. Патент № 35523. (Україна). МПК С21D 9/08. Спосіб виготовлення труб з аустенітних корозійностійких сталей / Шепель Г.Г., Вахрушева В.С., Дергач Т.О. (та ін.). власник ДП «НДТІ». Опубл. 25.09.2008. Бюл. № 9.

43. Патент № 36004. (Україна). МПК С21D 9/08. Спосіб виготовлення труб з аустенітних корозійностійких сталей і сплавів / Вахрушева В.С., Дергач Т.О., Сухомлин Г.Д. (та ін.). власник ДП «НДТІ». Опубл. 10.10.2008. Бюл. № 19.

44. Патент № 82568 (Україна) МПК С22С 38/20, 38/26 Сталь підвищеної корозійної стійкості та труби, виконані з неї / Сокуренко В.П., Вахрушева В.С., Дергач Т.О (та ін.). власник ДП «НДТІ». Опубл. 25.03.2009, Бюл. № 3.

45. Патент № 68801, Україна, МПК7С 21D 9 9/08. Спосіб термічного оброблення труб з корозійностійких феритно-аустенітних сталей / Дергач Т.О., Сєвєріна Л.С., Сухомлин Г.Д (та ін.); власник ДП «НДТІ». № u 2011 11595; заявл. 30.09. 2011; опубл. 10.04. 2012, Бюл. № 5.

46. Патент № 92496 (Україна), МПК G01N 25/02, 27/72, 33/20 Спосіб кількісної оцінки фазового складу виробів з феритно-аустенітних сталей,

зокрема, труб / Панченко С.А., Балєв А.Є., Терещенко А.А., Большаков В.І., Дергач Т.О. (та ін.); власник ПрАТ «СЕНТРАВІС ПРОДАКШН ЮКРЕЙН», № u 2014 00030; заявл. 08.01.2014; опубл. 26.08. 2014, Бюл. № 16.

47. Патент № 88711, Україна, МПК C21D 9/08 (2006/01) Спосіб термічної обробки труб нафтового сортаменту з низьколегованих сталей / Большаков В.І., Дергач Т.О., Сухомлин Г.Д.; власник ДВНЗ «ПДАБА», № u 2013 13046; заявл. 11.11.2013; опубл. 25.03. 2014, Бюл. № 6.

48. Улиг Г. Коррозия металлов. – М.: Металлургия. – 1968. 308 с.

49. Козлов А.В. Коррозия стального проката (по стандартам США и материалам американских и японских фирм) / А.В. Козлов // Производство проката. – 2004. – № 8. – С. 32–38.

50. Завьялов В.В. Проблемы эксплуатационной надежности трубопроводов на поздней стадии разработки месторождений / В.В. Завьялов. – М., 2005. – 331 с.

51. Кесельман Г.С. Экономическая эффективность предотвращения коррозии в нефтяной промышленности. – М.: «Недра», – 1988. – 215 с.

52. Проскуркин Е.В., Геловани В.А., Сонк А.Н. Диффузионные цинковые покрытия: свойства, области применения: справочник под ред. Е.В. Проскуркина, Д.А. Сухомлина. – М.: Наука, 2017. – 310 с.

53. Ульянин Е. А Коррозионностойкие стали и сплавы. / Е. А Ульянин. Справочник – М.: Химия. 1995. – 213 с.

54. Структура и коррозия металлов и сплавов. Атлас. Справочник. Под редакцией Е.А. Ульянина. М., Металлургия, 1989, 232 с.

55. Stainless Steel Pipe and Tubing. Mannesmann rushers – worker. – Материалы фирмы Маннесманн. – 1987. – 143 с.

56. Mannesmann Corrosion Resistant Alloys for Oil Country Tubular Goods. Каталог фирмы Mannesmann. – 1988. Edition.

57. Perren R. A. Corrosion resistance of super duplex stainless, steels in chloride ion containing environments investigations by means of a new microelectrochemical method II. Influence of precipitates / R. A. Perren, T. Suter,

C. Solenthaler, G. Gullo, P. J. Uggowitzer, H. Bohni, M. O. Speidel // Corrosion Science – 2001, – № 43, – P. 727-745.

58. Колотыркин Я.М. Металл и коррозия. – М.: Металлургия, 1985. 88 с.

59. Колотыркин Я. М. Питтинговая коррозия металлов / Я. М. Колотыркин // Химическая промышленность. – М: – 1963. – № 9. – С. 678-685.

60. Дергач Т.А. Эффективное покрытие для повышения эксплуатационной надёжности и срока службы труб в жёстких условиях нефтегазодобычи / В.И. Большаков, Е.В. Проскуркин., Т.А. Дергач // Металознавство та термічна обробка металів. – Дніпропетровськ: – 2013. – № 2. – С. 14-17.

61. Вороненко Б. И. Современные коррозионно-стойкие аустенитно-ферритные стали (обзор) / Б. И. Вороненко // Металловедение и термическая обработка. – М.: 1997. – № 10. – С.20-29.

62. Sanyo Special Steel. Материалы фирмы «Санио Спешиэл Ко. Лтд» 1982.– 67с.

63. Бесшовные трубы «Дальмине» из нержавеющей стали для теплообменников на установках синтеза карбамида // Материалы ф. «Дальмине».– 1977. 117 с.

64. Нержавеющие трубы для химической и нефтехимической промышленности. Материалы технич. симпозиума по бесшовным трубам из нержавеющей стали. Фирма «Кобэ Стил ЛТД», Япония, 1985. – С. 19-28.

65. Шлямнев А. П. и др. Коррозионностойкие, жаростойкие и высокопрочные стали и сплавы; Справочное издание / А. П. Шлямнев и др. – М.: «Интермет Инжиниринг». – 2000. – 247 с.

66. Kazuo F. Recent trends of developments of stainless steels highly resistant to corrosion / F. Kazuo // J. of the Iron and Steel Inst. of Japan (Tetsu to Hagane). – 1985. – No. 7. – P. 794-799.

67. Walden B. The Sandvik duplex family of stainless steels. Summary of data / B. Walden, J. M. Nicholls // Proc. of the VI Korrosyon Sempozyumu Bildiriler Kitabi (4-7 Kasim 1998, Izmir, Turkey). 1998. – P. 100-122.

68. Хома М. С. Проблеми руйнування металів у сірководневих середовищах / М. С. Хома // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – Львів: – 2010. – № 2. – С. 55-66.

69. Похмурський В. І. Корозійно-механічне руйнування зварних конструкцій / В. І. Похмурський, Р. К. Мелехов, Г. М. Круцан, В. Г Здановський. – К.: Наукова думка, – 1995. – 265 с.

70. Асфандияров Ф. А., Низамов К. Р., Пелевин Л. А. Оценка общей фактической скорости коррозии трубопроводов и меры её снижения // Коррозия и защита в нефтегазовой промышленности, – М.: – 1975. № 5.

71. Дергач Т.А. Испытания эффективного покрытия для защиты НКТ на осложнённом фонде газодобывающих скважин ГПУ «Полтавагазвыдобування» / В.И. Большаков, Е.В. Проскуркин, Т.А. Дергач (и др.) // Питання розвитку газової промисловості України. Науково-виробничий збірник. Випуск XLI. – Харків: – 2013. – С. 347-351

72. Зубченко А.С., Харина И.Л., Рунов А.Е. и др. Коррозионное растрескивание сварных соединений трубопроводов из стали 08Х18Н10Т энергоблоков с реакторами типа РБМК // Производство проката. – 2006. – № 2. – С. 85-92.

73. Кумов А.В. Исследование повреждаемости теплообменных поверхностей ПВД в процессе эксплуатации и разработка рекомендаций по их ремонту. Автореферат дисс. к.т.н. – М.: 2003. 20 с.

74. Korkhaus J. Application of corrosion-resistant steels in chemical industry / J. Korkhaus // Mater. of the Conf. “Stainless Steel World 99”. KCL Publishing BV. – 1999. – P. 27-41.

75. Фельдгандлер Э.Г., Сорокина Н.А., Свистунова Т.В., Левин Ф.Л.. Современные коррозионностойкие стали и сплавы для сред различной агрессивности. В сб.: Проблемы современной металлургии, – М.: Металлургия, – 1983, – С. 160-168.

76. Effect of deformation and thermomechanical processing on grain boundary character distribution of alloy 825 tubes / Qing Zhao, Shuang Xia,

Bangxin Zhou, Qin Bai, Cheng Su, Baoshun Wang, Zhigang Cai // Acta Metallurgica Sinica. – 2015. – Vol. 51(12). – P. 1465–1471.

77. Qin Bai. Evolution of grain boundary character distributions in alloy 825 tubes during high temperature annealing: Is grain boundary engineering achieved through recrystallization or grain growth / Qin Bai, Qing Zhao, Shuang Xia [at al.] // Materials Characterization. – 2017. – Vol. 123. – P. 178–188.

78. Мак Лин Д. Границы зерен в металлах. / Пер. с англ. Под ред. М.Л. Бернштейна и А.Г. Рахштадта. – М.: Металлургиздат, – 1960. – 322 с.

79. Косевич В.М., Иевлев В.М., Палатник Л.С., Федоренко А.И. Структура межкристаллитных и межфазных границ. – М.: Металлургия. – 1980, – 256 с.

80. Орлов А.Н., Перевезенцев В.Н., Рыбин В.В. Границы зерен в металлах. – М.: Металлургия. – 1980, – 224 с.

81. Копецкий Ч.В., Андреева А.В., Сухомлин Г.Д. Рекристаллизация и процессы двойникования в материалах на основе ГЦК упаковки // Тезисы докладов на II Всесоюзной конференции «Структура и свойства границ зерен в металлах и полупроводниках». – Воронеж: – 1987. – 112 с.

82. Kopezky Ch.V., Andreeva A.V., Sukhomlin G.D. Multiple twinning and specific properties of $\Sigma=3^n$ boundaries in FCC crystals. // Acta Metallurgica et materialia. – 1991. – Vol. 39, – № 7. – P. 1603-1615.

83. Гример Г. Решётки совпадающих узлов и полные решётки наложений в кубических кристаллах / Г. Гример, У. Боллман, Д. Уоррингтон // Атомная структура межзёренных границ / ред. пер. А.Н. Орлова. – Москва, 1978. – С. 25–54.

84. Страумал Б.Б. Фазовые переходы на границах зерен. Фасетирование, специальные и неспециальные границы, потеря огранки. Учебное пособие. – М.: МИСиС, – 2004. – 65 с.

85. Straumal B.B., Polyakov S.A., Mittemeijer E.J. Temperature influence on the faceting of ∑3 and ∑9 grain boundaries in Cu. // Scripta Materialia. – 2006. – № 54. – P. 167-172.

86. Bollmann W. Crystal defects and crystalline interfaces. Berlin: Springer Verlag, – 1970. – 316 p.

87. Рыбин В.В., Титовец Ю.Ф., Козлов А.Л. Кристаллогеометрические параметры двойниковых границ и их изменения в ходе рекристаллизационного отжига // ФММ, – 1984, Т. 58, – Вып. 1, – С. 119-124.

88. Xia S., Zhou B.X., Chen W.J., Wang W.G. Effects of Strain and Annealing Processes on the Distribution of ∑3 Boundaries in a Ni-based Superalloy // Scripta Materialia. – 2006. – № 54. – P. 2019-2022.

89. Tan L., Allen T.R. An Electron Backscattered Diffraction Study of Grain Boundary Engineered INCOLOY Alloy 800H. // Metallurgical and MATERIALS Transactions. – 2005, – V. 36A, – P. 1921.

90. Schmidt E. A Study of Austenite Precipitate Growth in Duplex Stainless Steel. A Research Performance Evaluation. // Solid-Solid Phase Transformations in Inorganic Materials 2005, Phoenix, May 28-June 3, 2005, p. 25.

91. Murr L. E., Interfacial Phenomena in Metals and Alloys. – Addison – Wesley Press. (Mass.) – 1975. – 380 p.

92. Murr L.E. Strain-induced dislocation emission from grain boundaries in stainless steell // Mat. Sci. Eng. – 1981, – Vol. 51, №. 1, – P. 71-79.

93. Murr L.E. Investigatioon of relative interfacial free energies in 304 stainless steel by electron transmission and diffraction microscopy. // Acta Metall. – 1968. – Vol. 16. – P. 1127-1145.

94. Murr, L.E., Wong G.I., Horylev, R.J. Measurement of interfacial free energies and associated temperature coefficients in 304 stainless steel. // Acta Metallurgica. – 1973. – Vol. 21. – P. 595-604.

95. Brendon D.G. The structure of high-angle grain boundaries. // Acta Metall. – 1966. – V. 14 – P. 1479-1484.

96. Watanabe T. An approach to grain-boundary design for strong and ductile polycrystals // Res. Mechanica. – 1984. – V. 11. – P. 47-84.

97. Watanabe. The potential for grain boundary design in materials development // Materials Forum, – 1988. – № 11. – P. 284-303.

98. Todd Allen. Grain boundary engineering and radiation resistance of GFR candidate metallic materials. High Temperature Metallic Materials for GFR / Allen Todd, Was Gary // Report, July 31, – 2006. – 27 p.

99. New models in grain boundary engineering of iron and ferritic steels / P. Lejček, P. Šedá, Yu Kinoshita, A. Jäger, V. Yardley, S. Tsurekawa // Metal-2010. 18. - 20. 5. 2010, Rožnov pod Radhoštěm, Česká Republika, – 2010.

100. Alexandreanu B., Sencer B.H., Was G.S. The effect of grain boundary character distribution on the high temperature deformation behavior of Ni–16Cr–9Fe alloys. // Acta Materialia. – 2003. – V. 51. – P. 3831-3848.

101. Shimada M. Optimization of grain boundary character distribution for Intergranular corrosion resistant 304 stainless steel by twin induced grain boundary engineering / M. Shimada, H. Kokawa, Z.J. Wang, Y.S. Sato, I. Karibe // Acta Materialia. – 2002. – Vol. 50. – P. 2331–2341.

102. Lehockey E.E., Palumbo G., Lin P., Brennenstuhl A. Metall. Mater. Trans. 29A (1998) 3069.

103. Kumar M, King W.E., Schwartz A.J. Modification to the microstructural topology in f.c.c. materials with thermomechanical processing // Acta Mater. 48 (2000) 2081.

104. Gifkins R. C. Development of the island model for grain boundaries // Mat. Sci. Eng. – 1967. – V. 2. – P. 181-185.

105. Kronberg M.L., Wilson, F.H. Secondary recrystallization in copper // Trans. Am. Inst. Min. Eng. – 1949. – V. 18. – P. 501–514.

106. Mishin O.V. Gertsmana V.Y., Alexandrovd I.V., Valiev R.Z. Grain boundary character distributions and mechanical properties of 304 stainless steel // Materials Science and Engineering A212. – 1996. – P. 981-283.

107. Erb U., Gleiter H., Schwitzgebel G. The effect of boundary structure (energy) on interfacial corrosion // Acta metall. – 1982. – V. 30. – P. 1377-1380.

108. Lehockey E.M., Brennenstuhl A.M., Thompson I. On the relationship between grain boundary connectivity, coincident site lattice boundaries and intergranular stress corrosion cracking // Corrosion Science. – 2004. – V. 46. – P.

2383-2404.

109. Lehockey E.M., Limoges D., Palumbo G., Sklarchuk J., Tomantschger K., Vincze A. On improving the corrosion and growth resistance of positive Pb-acid battery grids by grain boundary engineering. // Journal of Power Sources. – 1999. – V. 78. – № 1-2. – P. 79-83.

110. Rollett A. D., Kalu P. Grain Boundary Engineering and Coincident Site Lattice (CSL) Theory. Advanced Characterization and Microstructural Analysis. // Engineering Innovative Materials. 27-750, Spring – 2005.

111. Геращенко И. П. Формирование зернограничного ансамбля в поликристаллах ГЦК-сплавов с низкой энергией дефекта упаковки и его влияние на прочностные свойства. Автореф. дис… канд. фіз.-мат. н. – Томск: – 1994. 19 с.

112. Kauris I, Gust W. Fundamentals of grain and interphase boundary diffusion. Stuttgart, Germany: Ziegler Press, – 1988. – P. 275.

113. Sutton A.P., Balluffi R.W. On geometric criteria for low interfacial energy // Acta Metallurgica – 1987, Vol. 35, Issue 9, – P. 2177–2201.

114. Jin W., Yang S., Kokawa H., Wang Z.J. and Sato Y.S. Improvement of Intergranular Stress Corrosion Crack Susceptibility of Austenite Stainless Steel through Grain Boundary Engineering // J. Mater. Sci. Technol. – 2007. – V. 23. – № 6. – P. 785-789.

115. Bi H.Y., Wang Z.J., Shimada M., Kokawa H. Electron microscopic observation of grain boundary in thermomechanical-processed SUS 304 stainless steel // Materials Letters 57 – 2003. – P. 2803– 2806.

116. Gertsman V.Y. Study of grain boundary character along intergranular stress corrosion crack paths in austenitic alloys / V.Y. Gertsman, S.M. Bruemmer // Acta Materialia. – 2001. – V. 49. – P. 1589–1598

117. Yuan Yuan, Xiao He, Zhilong Xu, XinLiang Guo, HuanHuan Xia. Study of Grain Boundary Characters under Intergranular Corrosion in Copper Conductor and Its Relationship with Paper Oil Insulation in Transformer // International Journal of Electrochemical Science. – 2015. № 10. P. 10806 -10820.

118. Todd Allen, Gary Was. Grain boundary engineering and radiation resistance of GFR candidate metallic materials. High Temperature Metallic Materials for GFR. Report, July 31, – 2006.

119. Schuh, C. A., Kumar, M., King, W. E. Analysis of grain boundary networks and their evolution during grain boundary engineering // Acta Materialia, – 2003, – Vol. 51, Iss. 3, – P. 687−700.

120. Lehockey, E. M., Brennenstuhl, A. M., Thompson, I. On the relationship between grain boundary connectivity, coincident site lattice boundaries, and intergranular stress corrosion cracking. Corrosion Science, – 2004, Vol. 46, ss. 10. – P. 2383–2404.

121. Fang, X. Y., Wang, W. G., Zhou, B. X. The optimization research developments of grain boundary character distribution (GBCD) of polycrystalline metal materials. Rare Metal Materials and Engineering, 2007, Vol. 36, Iss. 8, pp. 1500−1504.

122. Sukhomlin G. D., Andreeva A. V. Particular properties of $\Sigma=3^n$ boundaries in FCC polycrystals. I. Crystallographical parameters and boundaries faceting during annealing // Phys. stat. sol (a), – 1983. – Vol. 78. – P. 333-341.

123. Т.О. Дергач. Вплив термічної обробки на структуру і стійкість проти міжкристалітної корозії труб з низьковуглецевих аустенітних сталей: автореферат дисс… канд. техн. наук. – Днепропетровск: НМетАУ. 2004. 19 с.

124. Shmidt E. A Stady of Austenite Presipitate Growth of Duplex Stainless Steel. A Research Performance Evaluation // Solid-Solid Phase Transformation in Inorganic Materials. May 28 – June 3, – 2005. – P. 25-29.

125. J.M. Howe, H.I. Aaronson, J.P. Hirth. Aspects of interphase boundary structure in diffusional phase transformations // Acta mater. – 2000. – V. 48. – P. 3977–3984.

126. Никонов А.Ю. Эволюция кристаллической решетки вблизи внутренних и внешних границ раздела в условиях сдвигового механизма нагружения. Автореферат дисс... канд. физ-мат. наук. – Томск: 2015. 20 с.

127. Jonathan J. Bean, Keith P. Mc Kenna. Origin of differences in the

excess volume of copper and nickel grain boundaries // Acta Materialia 110 (2016) 246-257.

128. Randle V. Grain boundary engineering: an overview after 25 years // Materials Science and Technology. – 2010. Vol. 26, Iss. 3.

129. Watanabe T. Grain boundary engineering: historical perspective and future prospects. J Mater Sci (2011) 46: 4095.

130. Большаков В.И. Технология термической и комбинированной обработки металлопродукции / Большаков В.И., Долженков И.Е., Долженков В.И. – Днепропетровск: Gaudeamus, 2002. – 386 с.

131. Большаков В.И. Термомеханическая обработка конструкционных сталей. – 3-е издание, дополненное и переработанное. Канада: Базилиан Пресс, 1998. – 316 с.

132. Большаков В.И. Классификация структур низкоуглеродистой стали после ускоренного охлаждения / В.И. Большаков, Г.Д. Сухомлин, Д.В. Лаухин [та ін.] // Строительство, материаловедение, машиностроение: Сб. науч. трудов. – Днепропетровск, 2008. – Вып.45, Ч.1. – С. 45-52.

133. Большаков В.И. Аспекты кристаллографического строения игольчатого феррита / В.И. Большаков, Г.Д. Сухомлин, Д.В. Лаухин [та ін.] // Строительство, материаловедение, машиностроение: Сб. научн. трудов. – Днепропетровск, 2008. – Вып. 45, Ч.3. – С. 3-10.

134. Большаков В.И. Формирование структуры и субструктуры горячедеформированного аустенита при контролируемой прокатке низкоуглеродистых сталей / В.И. Большаков, Д.В. Лаухин, Г.Д. Сухомлин [та ін.] // Строительство, материаловедение, машиностроение: Сб. научн. трудов. – Днепропетровск, – 2010. – Вып.53. – С. 153-161.

135. Узлов И.Г. Влияние температурно-деформационной обработки стали на ее структурное состояние и уровень свойств / И.Г. Узлов, В.И. Спиваков, А.Е. Шпак // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1997. – №1. – С. 16-18.

136. Бернштейн Материаловедение и термическая обработка стали. В

3 т. / Под ред. М.Л. Бернштейна, А.Г. Рахштадта // – М.: Металлургия, – 1983. 345 с.

137. Новиков И.И. Теория термической обработки метал лов / Новиков И.И.–М.: Металлургия, 1986. – 480 с.

138. Горелик С.С. Рекристаллизация металлов и сплавов. М.: Металлургия, – 1978. – 568 с.

139. Большаков В.И., Сухомлин Г.Д. Металлографическое определение кристаллографической структуры и матриц поворота решеток специальных границ в ГЦК поликристаллах. // Сборник научных трудов. Строительство, материаловедение, машиностроение. Сер.: «Стародубовские чтения-2004». –Днепропетровск: – 2004. – С. 174-180.

140. Bolshakov V.I. Method of regression modeling of dependence of basic mechanical properties of low-carbon micro alloyed iron plates on hot rolling finishing temperatures / V.I. Bolshakov, G.D Sukhomlin, D.V. Laukhin, A.V. Beketov [та ін.] // 10-th International Student's day of metallurgy (Freiberg, Germany). – March 15-17, 2012. – P. 25-28.

141. Большаков В.И. Специальные границы в обезуглероженном слое строительных сталей / В.И. Большаков, В.И. Сухомлин, В.И. Волох // Сб. научных трудов: «Строительство, материаловедение, машиностроение", – Дн-ск.: – 2013. – Вып.65, – С. 373-377.

142. Большаков В.И. Атлас структур металлов и сплавов. Навчальний посібник / Большаков В.И., Сухомлин Г.Д., Лаухин Д.В. – Дн-ск: – 2010. – 174 с.

143. Сухомлин Г.Д., Большаков В.И. Специальные границы зерен в металлах и сплавах промышленной чистоты // Сб. научных трудов «Строительство, материаловедение, машиностроение». Стародубовские чтения 2000». – Днепропетровск: ПГАСиА. – 2000. Вып. 10. – С. 140-147.

144. Сухомлин Г.Д. Дослідження поверхневої енергії міжфазних границь під час дифузійного $\gamma \rightarrow \alpha$ перетворення / Г.Д. Сухомлин, Д.В. Лаухін, О.В. Бекетов, А.В. Машковська // Металознавство та термічна

обробка металів. Науков. та інформ. Бюл. – 2015. – № 2 (69). – С. 24-29.

145. Сухомлин Г.Д. Взаимодействие границ отжига в ГЦК поликристаллах. // Физика металлов и металловедение. – 1982. – Т. 54. – Вып. 1. – С. 192-194.

146. Сухомлин Г.Д. Особенности кристаллографических связей между решетками первичного и эвтектоидного ферритов / Г.Д. Сухомлин // Сб. научных трудов «Строительство, материаловедение, машиностроение», Сер.: «Стародубовские чтения – 14» – 2014. – Вып. 73. – С. 202-207.

147. Сухомлин Г.Д. Специальные границы в феррите низкоуглеродистых сталей / Г.Д. Сухомлин // Металлофизика и новейшие технологии. – 2013. – №9. – С. 1237-1249.

148. Сухомлин Г.Д. Специальные границы между пакетами низкоуглеродистого мартенсита / Г.Д. Сухомлин // Металознавство та термічна обробка металів. Науков. та інформ. Бюл. Дніпропетровськ: – 2012. – № 4 (63). – С. 38-42.

149. Г.Д. Сухомлин. Автореферат дисс. докт. техн. наук. – Днепропетровск: ГВУЗ «ПГАСиА», – 2007. 40 с.

150. Большаков В.И. Кристаллографические связи цементит-аустенит- феррит при диффузионном распаде аустенита / В.И. Большаков, Г.Д. Сухомлин, В.И. Сухомлин // Вісник Придніпровської державної академії будівництва та архітектури. – Дніпро, 2016. – № 5. – С. 79–87.

151. Сухомлин Г.Д. Поверхностная энергия межфазных γ→α границ при диффузионном превращении аустенита / Г.Д. Сухомлин // Строительство, материаловедение, машиностроение: сб. науч. тр. / Приднепр. гос. акад. стрва и архитектуры. – Днепропетровск: 2013. – Вып. 67 Стародубовские чтения. – С. 7-11.

152. Howe J.M., Aaronson H.I., Hirth J.P. Aspects of interphase boundary structure in diffusional phase transformations // Acta mater. – 2000. – V. 48. – P. 3977–3984.

153. Найдёнкин Е. В. Эволюция ансамблей границ зерен в условиях

внешних воздействий и деформационное поведение никеля и сплавов Al-Mg-Li в крупнозернистом и ультрамелкозернистом состоянии. Автореф. дис. докт. физ-мат. наук. – Томск: 2013. 35 с.

154. Дмитриев А.И., Никонов А.Ю. Моделирование поведения границы зерен sigma 5 при комбинировании термического и сдвигового внешнего воздействия // Письма в Журнал технической физики. – 2013. – Т. 39. – № 15. – С. 86–94.

155. Dmitriev A. I., Nikonov A. Yu. Features of the behavior of symmetrical tilt grain boundaries in BCC and FCC metals under shear loading. Molecular dynamics study. // AIP Conference Proceedings. – 2014. – V. 1623. – P. 127–130.

156. Sadanov E.V., Mazilova T.I., Ksenofontov V.A., Starchenko I.V., Mikhailovskij I.M. Special non-CSL grain boundaries in tungsten: Misorientation distribution and energetics // Materials Letters. – 2015. № 145 P. 137-140.

157. Pasi P. Suikkanen1, Cyril Cayron, Anthony J. DeArdo and L. Pentti Karjalainen. Crystallographic Analysis of Martensite in 0.2C-2.0Mn-1.5Si-0.6Cr Steel using EBSD // J. Mater. Sci. Technol. – 2011, 27(10). – P. 920-930.

158. Shyam Swaroop Katnagallu, Sumantra Mandal, Athreya Cheekur Nagaraja, Bernd de Boer, Subramanya Sarma Vadlamani. Role of Carbide Precipitates and Process Parameters on Achieving Grain Boundary Engineered Microstructure in a Ni-Based Superalloy // Metallurgical and Materials Transactions. October 2015, Volume 46, Issue 10, – P. 4740-4754.

159. Qin Bai. Evolution of grain boundary character distributions in alloy 825 tubes during high temperature annealing: Is grain boundary engineering achieved through recrystallization or grain growth / Qin Bai, Qing Zhao, Shuang Xia [at al.] // Materials Characterization. – 2017. – Vol. 123. – P. 178-188.

160. Улиг Г.Г., Реви Р.У. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику. Пер. с англ. / Под ред. А.М. Сухотина. – Л.: Химия, 1989, – 459 с.

161. Кеше Г. Коррозия металлов. Физико-химические принципы и

актуальные проблемы. – М.: Металлургия. – 1984. 400 с.

162. Томашов Н.Д. Теория коррозии и защиты метал лов. – М.: – 1960. – 590 с.

163. Томашов Н.Д. Чернова Т.И. Пассивность и защита металлов от коррозии. – М.: Наука. – 1965. – 208 с.

164. Frumkin A. On the Theory of Adsorption and Distribution // Z. Phis. Chem. 116 (1925). P. 501-504.

165. Frumkin A. Real free solvation energy of an electron in a solution in equilibrium with the electrode and it's dependence on the solvent nature // J. Electroanal. Chem. 79/ (1977). P. 254-266.

166. Скорчеллєтті В.В. Теоретические основы коррозии металлов. – Л.: – 1973. – 284 с.

167. Реформатская И. И. Влияние структурообразующих факторов на коррозионно-электрохимическое поведение железа и нержавеющих сталей // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – М.: – 2008, т. LII, – № 5. – С. 16-24.

168. Т.В. Денисова, М.А. Выбойщиков, Т.В. Тетюева, А.В. Иоффе. Изменение структуры и свойств низкоуглеродистых микролегированных трубных сталей при модифицировании РЗМ // МиТОМ. 2012. №10. С. 39-44.

169. Nuborg R., Dugstad A., Dronen P. Effect of chromium on Meza Corrosion. Attack of Carbon Steel. The Europen Corrosion Congress EURUCORR-97, Norway, 1997, – P. 9-15.

170. Похмурський В.І., Копилець В.І., Корній С.А. Моделювання корозійно-електрохімічного процесу на межі метал–електроліт // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – Львів: – 2013. – Т. 49, – № 1. – С. 56-59.

171. Ikeda A., Murai S. Corrosion behaviour of 9 to 25% Cr Steels in wet $CO_2$ environments // Corrosion. – 1985, – Vol. 41, – No.4. – P. 185-192.

172. Ikeda A., Veda M., Murai S. $CO_2$ – behaviour of Carbon and Cr Steels // Advances in $CO_2$-corrosion. NACE, – 1984. – P. 52-54.

173. De Ward C. Williams D.E. Carbonic acid Corrosion of steel. $CO_2$

corrosion in oil and gas production. An official of NACE publication. – Houston: – 1984. – P. 131-135.

174. Srinivasan S., Jangama V.R., Kane R.D. Prediction corrosivity of multiphase $CO_2$ / $H_2S$ Systems. The European Corrosion Congress – EUROCORR-97. Trondheim, Norway, 22-25 sept., 1997, P. 27-33.

175. Маркин Н. О механизме углекислотной коррозии стали // Защита металлов. – 1996, т. 32, – № 5. – С. 497-503.

176. Srinivasan S., Jangama V.R., Kane R.D. Prediction corrosiivity of multiphase $CO_2$ / $H_2S$ Systems. The European Corrosion Congress – EUROCORR-97. Trondhaim, Norwey, 22-25 sept., 1997, P. 27-33.

177. Mannesmann Corrosion Resistant Allays for oil Country tubular Goods, – 1988.

178. General Information Seakales Mannesmann Steel Pipe, April, 1982, Edition. – 1982.

179. Рождественский Ю. Г., Гетманский М. Д., Гоник А. А., Финкельштейн А. Б. Внутренняя коррозия нефтепровода под действием обводнённой нефти, содержащей сероводород. «Коррозия и защита в нефтегазовой промышленности», – М.: – 1975. – № 11.

180. Матросов Ю.И., Колясникова Н.В., Носоченко А.О., Ганошенко И.В. Влияние углерода и центральной сегрегационной неоднородности на $H_2S$-стойкость непрерывнолитых трубных сталей // Сталь. – 2002. – №11. – С. 71-74.

181. Патент № 2243284. Россия. МКИ С 22 С 38/42. Сталь повышенной коррозионной стойкости и бесшовные трубы, выполненные из нее / ОАО «Волжский трубный завод»; Кузнецов В.Ю., Печерица А.А., Кузнецов Е.Я. и др. № 2002132331/02. Заявл. 02.12.2002; Опубл. 27.12.2004 // Изобретения. Полезные модели. Официальный бюллетень. – 2004. – № 36.

182. Хайстеркамп Ф., Хулка К., Матросов Ю.А. и др. Ниобийсодержащие низколегированные стали. «СП Интернет Инжиниринг». – М.: – 1999. – 94 с.

183. ТУ 14-3Р-124-12 «Трубы повышенной коррозионной стойкости для обустройства месторождений ОАО «НК Роснефть».

184. Технические условия ТУ 14-3-1963-2005 «Трубы бесшовные горячедеформированные повышенной коррозионной стойкости и хладостойкости» ОАО «Волжский трубный завод».

185. Алфеев В.Н. Качественные стали и сплавы для нефтегаза // Территория нефтегаза. – № 39. – 2003.

186. Чуприна Л.В. Совершенствование производства стали для нефтепромысловых труб различного назначения // Нефтегазовая вертикаль. – 2001.

187. Матросов Ю.И., Носоченко А.О., Володарский В.В., Афанасьев В.П., Хулка К. Высокочистая микролегированная ниобием $H_2S$ стойкая трубная сталь Х65 - Х70. // Сталь. – 2001. – №12. С. 55-58.

188. Родионова И.Г., Бакланова О.Н., Филиппов Г.А. О влиянии неметаллических включений особого типа на ускорение процессов локальной коррозии труб нефтепромыслового назначения. // Сталь. – 2005. №1 – С. 63-65.

189. Зайцев А.И., Крапошин В.С., Родионова И.Г., Семернин Г.В., Талис А.Л. Комплексные неметаллические включения и свойства стали. – М.: Металлургиздат, 2015. 276 с.

190. Пинчук С. И., Мамренко А. С., Белая А. В., Испытания стойкости труб нефтяного сортамента к водородному растрескиванию в сероводородсодержащей среде // Металургическая и горнорудная промышленность. – 2008. – № 6. – С. 59-60.

191. ANSI/API Spec. 5L. Спецификация на магистральные трубы. Американский нефтяной институт. 45-е издание. 2012. – 164 с.

192. API Spec. 5CT. Specification for Casing and Tubing / Спецификация на обсадные и насосно-компрессорные трубы**.** Технические условия. – 2011 – 149 с.

193. Эфрон Л.И. Металловедение в «большой» металлургии. Трубные стали – М.: Металлургиздат, 2012. - 696 с.

194. Разработка и технологический процесс производства трубных сталей в XXI веке / Ю.Д. Морозов, Ю.И. Матросов, А.С. Болотов // Сталь. – 2001. – №4. – С. 58-62.

195. Современная технология производства стали, Niobium Information № 11/96. CBMM/NPC, Düsseldorf (Germany), 1996.

196. Нефедов Ю.А., Рабинович А.В., Садовник Ю.В. Разработка и промышленное освоение технологии выплавки коррозионностойких сталей методом газокислородного рафинирования // Современные проблемы металлургии. – Днепропетровск: – 1999. Вып. 1, – С. 112-132.

197. Шульга В.О., Король Л.Н., Сальников А.С. и др. Опыт освоения производства легированной высококачественной стали с обработкой на установке ковш-печь // Сталь. – 2004. – № 2. – С. 22-23.

198. Холодный А.А., Матросов Ю.И., Матросов М.Ю., Сосин С.В. Влияние углерода и марганца на стойкость низкоуглеродистых трубных сталей к водородному растрескиванию // Металлург. 2016. №1. С. 54-58.

199. Хайстеркамп Ф., Хулка К., Матросов Ю.И., Морозов Ю.Д., Эфрон Л.И. Ниобийсодержащие низколегированные стали. – М.: СП «Интермет инжиниринг», 1999. – 94 с.

200. Hara T., Asahi H. and Ogawa H. Conditions of Hydrogen-induced Corrosion Occurrence of X65 Grade Line Pipe steels in Sour Environments, Corrosion, 60 (12) (2004), P. 1113-1121.

201. Голованов А.В., Зикеев В.Н., Харчевников В.П., Филатов Н.В., Краснов А.В. Разработка состава стали и технологических параметров производства хладостойкого и сероводородостойкого проката для нефтегазопроводных труб // Сталь. – 2005. – №9. С. 70-71.

202. Кірсанов В., Круцан Г., Радкевич О. (та ін.) Вплив термічної обробки на опірність корозійному руйнуванню трубної сталі типу 20ХФ у сірководневих середовищах. // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – Львів: – 2002.

203. Кондратов Л.А. О совершенствовании производства металла и

труб для магистральных газопроводов. – М.: Электрометаллургия. – 2003. – № 8. – С. 2-6.

204. Морозов Ю.Д., Пемов И.Ф., Нижельский Д.В., Голи-Оглу Е.А. Влияние скорости охлаждения подката при контролируемой прокатке на состояние горячедеформированного аустенита, конечную микроструктуру и механические свойства микролегированной стали. Часть 2 // Металлург. – 2012. – №2. – С. 70 - 77.

205. Смирнов М.А., Пышминцев И.Ю., Борякова А.Н. К вопросу о классификации микроструктур низкоуглеродистых трубных сталей // Металлург. – 2010. – №7. – С. 45-51.

206. Матросов Ю.И., Холодный А.А., Попов Е.С., Сосин С.В., Коновалов Г.Н. Влияние режимов деформационно-термической обработки трубной стали на формирование микроструктуры и сопротивление водородному растрескиванию (HIC) // Проблемы черной металлургии и материаловедения. – 2014. – №1. – С. 98-104.

207. Матросов Ю.И., Холодный А.А., Матросов М.Ю., Попов Е.С., Коновалов Г.Н., Сосин С.В. Влияние параметров ускоренного охлаждения на микроструктуру и сопротивление водородному растрескиванию (HIC) низколегированных трубных сталей // Металлург. – 2015. – №1. – С. 68-75.

208. Пумпянский Д. А. Состояние и перспективы развития трубного производства в России. Достижения в теории и практике трубного производства / Д. А. Пумпянский // Сб. науч. трудов конф. «Трубы России-2004». – Екатеринбург: – 2004. – С. 15-19.

209. Горожанин П.Ю. Автореф. дисс… к.т.н. – Екатеринбург: – 2007. – 20 с.

210. Погорелова И.Г. Исследование структурных особенностей и разработка способа повышения прочности и коррозионной стойкости стали при комбинированной термической обработке. Автореферат дисс… канд. техн. наук. – Ростов на Дону: – 2009. 19 с.

211. Тихонцева М. Т. Разработка химических составов и режимов

термической обработки высокопрочных труб в сероводородостойком исполнении: автореф. ... дис. канд. техн. наук. – Каменск-Уральский: ОАО СинТЗ, 2007. – 24 с.

212. Дегай А. А. Трубы нового поколения Северского трубного завода // Нефтегазовая вертикаль. – 2001. – № 4. – С. 73-75.

213. Ашихмина И.Н. Изучение закономерностей структуро-образования при термической обработке высокопрочных труб повышенной эксплуатационной надежности из Cr-Mo-V сталей: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2008. – 19 с.

214. Пат. 2132396 РФ, МПК7 С 21 D 8/10, С 21 В 9/08. Способ изготовления труб из углеродистой стали / Брижан А. И., Грехов А. И., Жукова С. Ю. и др. – СинТЗ. Б. И. 1999. № 6.

215. ТУ У № 27.2-30926951-106 «Труби безшовні гарячедеформовані нафтогазопровідні підвищеної корозійної стійкості зі сталі марок 06Х1-У і 06Х1Ф-У». – Дніпро: – 2005. 14 с.

216. Sandvik Materials Technology. Tube Duplex stainless steel Sandvik SAF 2507 // Material Datasheet S. – 1875 – ENG May, 2008. – 23 p.

217. Химушин Ф.Ф. Нержавеющие стали / Ф.Ф. Химушин. Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии. – М.: 1963. – 600 с.

218. Шлямнев А. П. Нержавеющие стали с низким содержанием углерода / А. П. Шлямнев // Национальная металлургия. – М: Металлургия, – 2003, – № 3. – С. 73-75.

219. Мищенко В. Г. Технологічні основи керування структурою і властивостями корозійностійких сталей: автореферат дис… докт. техн. наук. – Запоріжжя: ЗНТУ – 2008. – 44 с.

220. Lo K. H. Recent developments in stainless steels. K. H. Lo, C. H. Shek, J. K. L Lai // Materials Science and Engineering. – 2009. R 65. – P. 39-104.

221. Loria E.A. Intergranular Corrosion and End Grain Pitting in Type 304 Stainless Steel by Various Test Methods // Corrosion. – 1981. V. 37. – № 8. – P.

481-485.

222. Фрейман Л.И. О кинетике развития питтингов // Итоги науки и техники. Сер.: Коррозия и защита от коррозии – М.: – 1985. – С. 3-71.

223. Колотыркин Я. И., Фрейман Л. И. Роль неметаллических включений в коррозионных процессах / Я. И. Колотыркин, Л. И. Фрейман // Коррозия и защита от коррозии. – М.: – 1978. – Т. 6. – С. 5-52.

224. Архаров В.И. Микролегирование и внутренняя адсорбция в стали // Труды инст. физики металлов УФАН СССР. – 1958. Вып. 19. – С. 153-155.

225. Самсонов Г.В. Энергии активации диффузии бора, углерода, азота и кремния в тугоплавкие переходные металлы. Бор. Труды конф. по химии бора и его соединений. М.: Госхимиздат. – 1958. – С. 74-78.

226. Погодин В.П., Богоявленский В.А., Сентюрев В.П. // Межкристаллитная коррозия и коррозионное растрескивание нержавеющих сталей в водных средах. М.: Атомиздат, – 1970. – С. 71.

227. В. Чигал. Межкристаллитная коррозия нержавеющих сталей. – М.: Издательство «Химия». – 1969; 232 с.

228. Колотыркин Я.М. Сегрегация примесей на границах зерен и межкристаллитная коррозия нержавеющих сталей / Я.М. Колотыркин, О.В. Каспарова // Итоги науки и техники. Коррозия и защита от коррозии. М.: ВИНИТИ, – 1978. – Т.6. – С. 180-217.

229. М.В. Приданцев, Н.П. Талов, Ф.Л. Левин. Высокопрочные аустенитные стали. – М.: Металлургия, 1969. – 248 с.

230. Шапиро М.Б., Барсукова И.М. Влияние азота на коррозионную стойкость низкоуглеродистой аустенитной стали // Защита металлов. – 1984. – Т. XX. – № 2. – С. 250-254.

231. Eckenrod J.J., Kovach C.W. Effect of Nitrogen on the Sensitization, Corrosion and Mechanical Properties of 18Cr-8Ni Stainless Steels. – Properties of Austenitic Stainless Steels and Their Weld Metals // ASTM STP 679. – 1979. – P. 17-41.

232. Рабинович А.В., Заславский Ю.Б., Коростелев Г.М., Милова И.М.,

Дергач Т.А. Влияние азота на механические и коррозионные свойства проката из высокохромистых сталей, полученного с применением метода ТОЛА // Высокоазотистые стали. Труды I Всесоюзной конференции. – Киев: – 1990. – С. 336-342.

233. Фельдгандлер Э.Г., Савкина Л.Я. Азот в коррозионностойких сталях // Бюллетень Черная металлургия, 1990, № 11, с. 24 -34.

234. Катада Я., Вашицу Н., Баба Х. Национальный институт материаловедения (НИМ), Япония. Стали с повышенным содержанием азота, разработанные в Национальном институте материаловедения // Металловедение и термическая обработка металлов, – 2005. – № 11 (605).

235. Wallin T., Jargelius R. The effect of nitrogen alloying on the pitting crevice corrosion resistance of CrNi and CrNiMo austenitic stainless steels // Bulletin Korrosionsist., 1986, №101, p. 161-164.

236. М.В. Костина, И.Л. Харина, С.О. Мурадян, В.В. Немов. Исследование стойкости новой литейной высокоазотистой Cr-Mn-Ni-Mo-N стали к межкристаллитной, питтинговой и щелевой коррозии // Труды XVI международная научно-технической конференции «Проблемы ресурса и безопасной эксплуатации материалов и конструкций» 15-16 марта 2011, Санкт-Петербург, – С. 229-233.

237. Костина М.В., Банных О.А., Блинов В.М. Особенности сталей легированных азотом // Металловедение и термообработка. – М.: – 2000. – №12. – С. 3-6.

238. Рабинович А.В., Заславский Ю.Б., Дергач Т.А. [и др.]. Стойкость против МКК тонкостенных труб из особонизкоуглеродистой стали Х17Н14М3, легированной азотом // Защита металлов. – М.: – 1991, т. 27. – С. 275–277.

239. Goldshmidt H. The Effect of Boron on Structure Austenitic Steel 20Cr-25Ni // J. of the Yron unib Steel Inst., November, – 1971. V. 201. – № 11. – P. 900-911.

240. Robinson Z.P.A., Scurr W.G. The Effect of Boron on Structure and

Corrosion Properties of Steel 304 // J.Corrosion, – 1977. V.33, № 11. – P.408-417.

241. Каспарова О.В., Колотыркин Я.М., Мильман В.М. (и др.). Роль микродобавок бора в межкристаллитной коррозии стали Х20Н20 в кислых средах // Зашита металлов. – 1986. – Т. 22. – № 3. – С.339-347.

242. Левитин В.В., Сырейщикова В.И. О влиянии бора на характер выделения карбидов в аустенитной стали при отпуске. // Физика металлов и металловедение. – 1959. Т. 7. – Вып. 2. – С. 308-310.

243. Nisima Tsutomu. The Effect of B, C, Ni, Cr on Properties of Stainless Steel. J. Iron and Steel Institute, Japan. – 1962. – V. 48. – No 11. – P. 1495-1496.

244. Ланская К.А., Каменская Н.И. и др. Влияние бора на распределение и количество карбидных фаз в аустенитной стали // МиТОМ. –1972. – № 10. – С. 43-45.

245. Фесенко Г.М., Егорова И.С., Рябоконь В.Ф., Гендриховский З.И. Влияние условий охлаждения на распад твёрдого раствора в борсодержащих хромоникелевых сталях // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1976. – № 3. – С. 57-58.

246. Briant C.L. The Effects of Alloying Elements on Impurity Induced Intergranular Corrosion. // Corrosion. – 1982. – V. 38, – No.4. – P. 230-232.

247. Дергач. Т.О. Вплив бору на структуроутворення та опір міжкристалітній корозії аустенітної сталі / Т.О. Дергач, Г.Д. Сухомлин, Л.М. Дейнеко // Металознавство та обробка металів. Науково-технічний журнал. ФТІМС. – Київ: – 2004. – № 2. – С. 54-61.

248. Bungardt K. The Effect of Boron on Structure and Properties of Steel 304 / K Bungardt., R.Oppenheim // Archiv fur den Eisenhuttenwesen. – 1961. V.32. H. 2. – P. 95-101.

249. Фельдгандлер Э.Г. Влияние бора на свойства низкоуглеродистой стали типа 03Х17Н14М3 / Э.Г. Фельдгандлер, Л.Я. Савкина // Качественные стали и сплавы. – 1978, № 3. – С.51-55.

250. Дергач Т.А. Разработка режимов вакуумтермической обработки труб из аустенитной борсодержащей стали с целью повышения стойкости

против межкристаллитной коррозии / Л.Н. Дейнеко, А.В. Рабинович, Т.А. Дергач // Сб. науч. тр. Строительство, материаловедение, машиностроение. Сер. «Стародубовские чтения-2004». – Днепропетровск: – 2004. – С. 264-271.

251. Charles, J. Past, present and future of the Duplex Stainless Steel / J. Charles // In: 7th Duplex 2007 Conf and Expo, Grado, Italy, – 2007. – P. 23-34.

252. Charles J. Superduplex Stainless Steels: Structure and Properties, Duplex Stainless Steels '91 // Conference Beaune, France. – 1991. – P. 151-168.

253. Charles J. The history of duplex developments, nowadays DSS properties and duplex market future trends / J. Charles, P. Chemelle // 8th Duplex stainless Steels conference, 13-15 Oct. 2010, Beaune, France, – 2010. – P. 99-107.

254. Fourmentin R. Properties of ArcelorMittal Lean Duplex DX2202 Hot-Rolled Coils / R. Fourmentin // In: 2009 Stainless Steel World 2009, Maastricht November 12th. Finland, June 10-13, – 2009, – P. 427.

255. Peultier J. A new lean Duplex stainless steel with high mechanical and corrosion properties: 1.4062 / J. Peultier // In: 6th European Stainless Steels Conference Science and Market, Helsinki, Finland, June 10-13. – 2008. – P. 605.

256. Peultier J. Lean Duplex UR2202: an alternative to 304L with increased corrosion resistance and mechanical properties / J. Peultier // In: Stainless Steel America 2008, – Houston: USA, Sept. 9-10. – 2008. – P. 523-527.

257. Soulignac P. Gagnepain J.C. Why Duplex usage will continue to grow // In: 7th Duplex 2007 INT. Conf & Expo, Grado, Italy. – 2007. – P. 211-214.

258. Alvarez-Armas I. Duplex Stainless Steels: Brief History and Some Recent Alloys / I. Alvarez-Armas // Recent Patents on Mechanical Engineering. – 2008. – № 1. – P. 51-57.

259. Alvarez-Armas, Marinelli M.C., Malarria J.A., S. Degallaix, Armas A.F. Effect of 475°C embrittlement on the fatigue behaviour of a duplex stainless steel // International Journal of Fatigue 29 (2007) 758-764.

260. Marinelli M.C., Bartali A.E., Signorelli J.W., Evrard P., Aubin V., Alvarez-Armas I., Degallaix-Moreuil S., Mater. Sci. Eng. A 509 – 2009. – P. 81-88.

261. Raman R. Studies on Flow Induced Localized Corrosion of 304 Austenitic / 2205 Duplex Stainless Steel Welds In 3.5% NaCl With Or Without Abrasive Particles // Indian Institute of Technology. – Bombay: – 2005. – P. 76-69.

262. Jacques S. Corrosion resistance of duplex stainless steels in thermal desalination plants / S. Jacques, J. Peultier, J. C. Gagnepain and P. Soulignac // Corrosion NACE conference, March 16-20. – 2008. – P. 17-21.

263. Мищенко В.Г. Управление структурой и свойствами двухфазных коррозионностойких хромомарганцевых сталей / В.Г Мищенко, Н.А. Евсеева // Строительство, материаловедение, машиностроение: Сб. науч. трудов. Вып. 64 – Дн-вск., ПГАСА, 2012.

264. Panchenko S. A. Improving the Reliability of Duplex Steel Pipe // Steel in Translation, – 2015, Vol. 45, No. 2, pp. 153–160.

265. Nilsson J.-O. Influence of phase transformations on mechanical properties and corrosion properties in duplex stainless steels / J.-O. Nilsson, P. Kangas // Stainless Steel World. – May, – 2007. – P. 56-59.

266. Almagro J. F. Microstructure and phase analysis of duplex stainless steel after heat treatment / J. F. Almagro, S. A. Acerinox // HKL Tecnology. – Los Barrios, – Spain: – 2005. – P. 34-37.

267. Lopez N. Influence of σ-phase on mechanical properties and corrosion of duplex stainless steels / N. Lopez, M. Cid, M. Puiggali // Corrosion Science. – 1999. – No. 4. – P. 1615-1631.

268. Pohl Michael. Effect of intermetallic precipitations on the properties of duplex stainless steel / Michael Pohl, Oliver Storz, Thomas Glogowski // Materials Characterization – 2007, – № 58. – P. 65-71.

269. Jackson E. M. L. E. M. Distinguishing Between Chi and Sigma Phases in Duplex Stainless Steels Using Potentiostatic Etching / E. M. L. E. M. Jackson, P. E. de Visser, L. A. Cornish // Materials Characterization. – 1993, – № 31. – P. 185-190.

270. Банникова А. С. Выделение интерметаллидных фаз в коррозионно-стойких сталях и сплавах системы Fe-Cr-Ni-Mo. Автореферат

дисс… канд. техн. наук. ГОУ ВПО «УГТУ-УПИ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина». – Екатеринбург: – 2009. 21 с.

271. Michalska J. Qualitative and quantitative analysis of σ and % phases in 2205 duplex stainless steel / J. Michalska, M. Sozanska // Materials Characterization. – 2006. – V. 56. – P. 355-362.

272. Joubert J.-M. Crystal chemistry and Calphad modelling of the % σ- phase / J.-M. Joubert, M. Phejar // Progress in Materials Science. – 2009. – V. 54. – P. 945-980.

273. Chih-Chun Hsieh, WeiteWu. Overview of Intermetallic Sigma ($\sigma$) Phase Precipitation in Stainless Steels // International Scholarly Research Network ISRN Metallurgy. – 2012. – P. 16

274. Siow K. S. Article Information Pitting Corrosion of Duplex Stainless Steels / K. S. Siow, T. Y. Song, J. H. Qiu // J. Anti-Corrosion Methods and Materials. – 2001. – V. 48. – P. 31-37.

275. Kudo T. Stress Corrosion Cracking Resistance of 22 % Cr Duplex Stainless Steel in Simulated Sour Environments / T. Kudo, H. Tsuge, T. Moroishi // Corrosion. – 1989. – No. 10. – P. 831-838.

276. Tsai W.-T. Environmentally Assisted Cracking Behavior of Duplex Stainless Steel in Concentrated Sodium Chloride Solution / W.-T. Tsai, S.-L. Chou // Corrosion Science – 2000. – No. 42. – P. 1741-1762.

277. Heejoon Hwang and Yongsoo Park. Effects of Heat Treatment on the Phase Ratio and Corrosion Resistance of Duplex Stainless Steel // Materials Transactions. – 2009. – Vol. 50. – No. 6. – P. 1548-1552.

278. Abu-saa F. M. Influence of Aging on Mechanical Properties of 22%Cr – 5%Ni Duplex Stainless Steel. Intern / F. M. Abu-saa, J. Łabowski // Conf. on Environmental Degradation of Engineering Materials (19-23 Sept. 1999, Gdańsk – Jurata, Poland), – 1999. – S. 323-330.

279. Oltra R. The Stress Corrosion Cracking of Duplex Stainless Steels in Environments Containing Chlorides and $H_2S$. Steady of the Ferrite Phase Behavior / R. Oltra, A. Desestret, E. Mirabal, J.P. Bizouard // Ibid. – 1987. – Vol. 27.

– No. 10/11. – P. 1251-1269.

280. Van Gelder K. The Stress Corrosion Cracking of Duplex Stainless Steel in $H_2S$ $|CO_2$ $|Cl^-$ Environments / K. Van Gelder, J.G. Erling, J.W.M. Damen, A. Visser // Ibid. – 1987. – Vol. 27. – No. 10/11. – P. 1271-1279.

281. Беккерт М. Способы металлографического травления. Справочник / М. Беккерт, Х. Клемм – М.: Металлургия. – 1988. – С. 177-180.

282. Maitland T. Electron Backscatter Diffraction (EBSD) Technique and Materials Characterization Examples / T. Maitland, S. Sitzman – 2005. – 75 p.

283. Thomas I. High - resolution EBSD Investigation of Deformed and Partially Recrystallized IF Steel / I. Thomas, S. Zaefferer, F. Friedel, D. Raab // Advanced Engineering Materials. – 2003. – V. 5. – № 7. – P. 566-569.

284. María C. Marinelli1, Javier W. Signorelli1, Iris Alvarez1. Quantitative Analysis by EBSD of Grain Structure in Duplex Stainless Steel // Acta Microscopica, – 2009. Vol. 18, P. 133-134.

285. Ubhi H. S. An EBSD study of the micro structural development during annealing of a folded super duplex stainless steel sheet sample / H. S. Ubhi, J. R. Saithala and H. Jiang. – 2010. – 23 p.

286. ГОСТ 5639-82. Стали и сплавы. Методы выявления и определения величины зерна. – М.: – 1983. – 21 с.

287. ГОСТ 1778-70. Сталь. Металлографические методы определения неметаллических включений. Государственный комитет СССР по стандартам. – М.: – 1972.

288. Утевский Л. М. Дифракционная электронная микроскопия в металловедении. – М.: Металлургия, – 1973. – 584 с.

289. Эндрюс К. Электронограммы и их интерпретация / Эндрюс К., Дайсон Д., Киоун С.; пер. с англ. М.П. Усикова; под ред. Л.М. Утевского. – М.: Мир, 1971. – 256 с.

290. Гример Г. Решётки совпадающих узлов и полные решётки наложений в кубических кристалах / Г. Гример, У. Боллман, Д. Уоррингтон // Атомная структура межзёренных границ / ред. пер. А. Н. Орлова. –

Москва, 1978. – С. 25–54.

291. Herring C. Some theorems on the free energies of crystal surfaces / C. Herring // Physical Review. – 1951. – Vol. 82, iss. 1. – P. 87–93.

292. ASTM A 923. Standard Test Methods for Detecting Detrimental Intermetallic Phase in Duplex Austenitic / Ferritic Stainless Steels. – 2008. – 17 p.

293. ДСТУ 3830-94 Корозія металів і сплавів. Терміни та визначення основних понять. – Київ: – 1995. – 14 с.

294. ГОСТ 9.908-85 Металлы и сплавы. Методы определения показателей коррозии и коррозионной стойкости. – М.: Изд. стандартов. – 1986. – 21 с.

295. ГОСТ 6032-89. Стали и сплавы коррозионностойкие. Методы испытаний на стойкость против межкристаллитной коррозии ферритных, аустенито-мартенситных, аустенито-ферритных и аустенитных коррозионно-стойких сталей и сплавов на железоникелевой основе. – М.: Изд-во стандартов, – 1991. – 37 с.

296. ДСТУ EN ISO 3651-1:2005 (ISO 3651-1:1998, IDT) Національний стандарт України. Сталі корозійнотривкі. Визначення тривкості до міжкристалітної корозії. Частина 1. Аустенітні та феритно-аустенітні (двофазні) сталі. Випробування на корозію у середовищі азотної кислоти визначенням втрати маси (випробування за Хю) – Київ: Держспоживстандарт України. – 2008, 6 с.

297. ДСТУ EN ISO 3651-2:2005 (ISO 3651-2:1998, IDT) Національний стандарт України. Сталі корозійнотривкі. Визначення тривкості до міжкристалітної корозії. Частина 2. Аустенітні та феритно-аустенітні (двофазні) сталі. Випробування на корозію у середовищі сірчаної кислоти. – Київ: Держспоживстандарт України. – 2010, 6 с.

298. ГОСТ 9.912-89 Стали и сплавы коррозионностойкие. Методы ускоренных испытаний на стойкость к питтинговой коррозии. – М.: Изд-во. стандартов. – 1990. – 12 с.

299. ASTM G-48-03. Standard Test Methods for Pitting and Crevice

Corrosion Resistance of Stainless Steels and Related Alloys by Use of Ferric Chloride Solution. ASTM, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428-2959, United State. – 2003 – 9 c.

300. ГОСТ 9.901.1-89 (ИСО 7539-1-87) Единая система защиты от коррозии и старения. Металлы и сплавы. Общие требования к методам испытаний на коррозионное растрескивание. – М.: Изд. стандартов. – 1991. – 8 с.

301. ГОСТ 9.901.2-89 Единая система защиты от коррозии и старения. Металлы и сплавы. Испытания на коррозионное растрескивание образцов в виде изогнутого бруса. – М.: Изд-во стандартов. – 1991. – 9 с.

302. ISO 7539-3:1989 Corrosion of metals and alloys – Stress corrosion testing – Part 3: Preparation and use of C-bend specimens. (MOD). – 1991. – 12 p.

303. ASTM G–36. Стандартная методика оценки стойкости металлов и сплавов к растрескиванию вследствие коррозии под напряжением в кипящем растворе хлорида магния. ASTM, 100 Barr Harbor Drive, Conshohocren. – 2000. – 11 с.

304. NACE Standard TM0177-2005. Laboratory Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking and Stress Corrosion Cracking in H2S Environments, NACE International, Houston, Texas, National Association of Corrosion Engineers (NACE). – 2005. – 43 p.

305. NACE Standard TM0284-2011 «Evaluation of Pipeline and Pressure Vessel Steels for Resistance to Hydrogen-Induced Cracking», NACE International, Houston, Texas, 2011. - 24 p.

306. ГОСТ 25.506-86. Расчеты и испытания на прочность. Методы механических испытаний металлов. Определение характеристик трещиностойкости (вязкости разрушения) при статическом нагружении. – М.: Изд-во стандартов. – 1985. – 61 с.

307. Медведева Л.А., Княжева В.М., Колотыркин Я.М., Бабич С.Г. К вопросу о выборе стандартной коррозионной среды для получения анодной потенциодинамической кривой сталей типа 18-10 // Защита металлов. – 1986. – Т.21, №.3. – С. 24-26.

308. Пласкеев А.В., Княжева В.М., Дергач.Т.А., Дембровский М.Я. Особенности коррозионного поведения хромоникельмолибденовых сталей в азотной кислоте //Защита металлов. – 1978. – Т. XIV, – № 4. – С. 393-400.

309. Дергач Т.А. Применение ускоренного метода испытаний на стойкость против МКК низкоуглеродистых коррозионностойких сталей // Металознавство та термічна обробка металів: Науков. інформ. жур. Придніпровська державна академія будівництва та архітектури. – Gaudeamus. – 2003. – № 1-2. – С. 50-61.

310. Карпов Н.А., Дергач Т.А., Сухомлин Г.Д. [и др.]. Ускоренное испытание металлопродукции из стали 03Х18Н11 на стойкость против межкристаллитной коррозии // Защита металлов. – М.: – 1988. – Т. XIV, № 6. – С.140-145.

311. Дергач Т.А., Сухаревская О.С., Шмаленюк Р.П., Наймарк С.С. Применение ускоренных испытаний труб на стойкость против межкристаллитной коррозии // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической информации. М.:– 1989. – Вып.8 (1084). – С.68-69.

312. ГОСТ 10006 Трубы металлические. Метод испытания на растяжение. – М.: – 1980. – 11 с.

313. ГОСТ 1497 Металлы. Методы испытания на растяжение. – М.: – 2008. 22 с.

314. ГОСТ (ДСТУ) 9454 Металлы. Методы испытания на ударный изгиб при пониженных, комнатной и повышенных температурах. – М.: 12 с.

315. ГОСТ 9012. Металлы. Метод измерения твердости по Бринеллю. – М.: – 1959. – 39 с.

316. ГОСТ 2999. Металлы и сплавы. Метод измерения твердости по Виккерсу. – М.: – 1975. – 29 с.

317. ГОСТ 9450. Измерение микротвердости вдавливанием алмазах наконечников. – М.: – 1978. – 33 с.

318. Herring C. Some theorems on the free energies of crystal surfaces / Conyers Herring // Physical Review. – 1951. – Vol. 82, iss. 1. – P. 87–93.

319. Specification for Casing and Tubing // API Specification 5 CT. Fifth Edition. – 2012. – p. 8.

320. Карпов Н.А. Стали для труб нефтяного сортамента, стойких против сероводородного растрескивания / Н.А. Карпов, В.М. Янковский, В.Н. Зикеев // Бюллетень научно-технической информации, Черная металлургия. – М.: – 1981. – Вып. 21. (905). – С. 18-31.

321. Металловедение и термическая обработки. Справочник. Т. II. – М.: Металлургиздат. – 1962. – 1164 с.

322. Специальные трубы нефтяного сортамента фирмы Кавасаки для работы в средах, содержащих кислые компоненты // Материалы фирмы «Кавасаки Стил Корпорейшн», Япония. – 1987.

323. Swanson T.M. High Strength Quenched and Tempered Steel Casing for Sour Oil and Gas Wells / T.M. Swanson, J.P. Tralmer // Materials Protection and Performance, – 1992. – V. 1. – P. 36-38.

324. Сато Т. Развитие труб нефтяного сортамента, стойких к воздействиям сероводородсодержащих сред / Т. Сато, Х. Хигасияма, К. Ямамото // Материалы фирмы «Ниппон Стил Корпорейшн», Япония. – май 1988. – С. 14, 28.

325. Kaneko T. Influence of Microstructure on SCC Susceptibility of Low-Alloy, High-Strength Oil Country Tubular Goods / T. Kaneko, Y. Okada, A. Iceda // Corrosion. – 1989. V. 45. No. 1. – P. 2-5.

326. Holl E. O. The deformation and ageing of mild steel / E. O. Holl // Proc. Phys. Soc. – 1951. – V. 64. – No. 9. – P. 747-753.

327. Petch N. J. The Cleavage strength of polycrystalline / N. J. Petch // J. Iron and Steel Inst. – 1953. – V. 173. – P. 25-28.

328. Fan, Z., Tsakiropoulos, P. Extension of the Hall-Petch Rilation to Two-Ductile Phase Alloys // Philosophical Magazine A, 67 (1993) 515.

329. Armstrong R. The relation of yield and flow stresses with grain size in polycrystalline iron / R. Armstrong, B. N. Cold, N. J. Petch // Phil. Mag. – 1962. – V. 7. – P. 45-51.

330. H. Knobbe, M.C. Marinelli, M. Balbi, S. Hereñú, U. Krupp. Experimental characterization of short fatigue crack kinetics in an austeno-ferritic duplex steel // Procedia Engineering, 11th International Conference on the Mechanical Behavior of Materials (ICM11), 2011, Vol. 10, P 1491-1496.

331. I. Alvarez-Armas, H. Knobbe, M.C. Marinelli, M. Balbi, S. Hereñú, U. Krupp. Experimental characterization of short fatigue crack kinetics in an austeno-ferritic duplex steel // Procedia Engineering, 11th International Conference on the Mechanical Behavior of Materials (ICM11), – 2011, Volume 10, – P 1491-1496.

332. Li J. C. M. Generation of dislocation witch grain boundary joins and petch-hall relation / J. C. M. Li // Trans. ASME. 2009. – V. 227. – № 2. – P. 239-247.

333. Schmidt E., Sridhar S.: Direct Observation of Austenite Formation and Decomposition in 4118 and 4320 Steels, Accepted for publication in the Proceedings of *Solid-Solid Phase Transformations in Inorganic Materials 2005,* Phoenix, AZ, May 28 – June 3, 2005, ed. Jim Howe.

334. Kurdjumow G. and Sachs G.: ‘U ber der Mechanismus der Stahlha¨rtung (On the mechanism of hardening of steel)’, Z. Physik., – 1930, – 64, – S. 325-343.

# ДОДАТКИ

**до дисертаційної роботи Дергач Т. О. за темою:**
**«Теоретичні та технологічні основи керування структурою для підвищення корозійної стійкості труб з низьколегованих і високолегованих сталей»**

# ДОДАТОК А

# СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

***Праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:***

1 Дергач Т. А. Научные и технологические методы повышения коррозионной стойкости труб из дуплексных сталей / В.И. Большаков, С.А. Панченко, Т.А. Дергач. Монография. – Днепр: Литограф, – 2016 – 135 с.

2 Дергач Т.А. Пути повышения коррозионной стойкости и эксплуатационной надёжности труб нефтяного сортамента / Е.В. Проскуркин, Т.А. Дергач, Т.А. Сюр // Сталь. Научно-технический и производственный журнал. – М.: – 2003. – № 2. – С. 74-75.

3 Дергач Т.А. Повышение эксплуатационной надежности и долговечности труб нефтяного сортамента – главная задача сегодняшнего дня / Е.В. Проскуркин, Т.А. Дергач, Г.Д. Сухомлин, С.С. Арустамов, В.С. Евдокимов // Производство проката. Научно-технич., производственный и учебно-методический журнал. – М.: – 2003. – № 10. – С. 26-35.

4 Дергач Т.А. Повышение коррозионной стойкости и надежности труб из аустенитных и ферритно-аустенитных сталей / Г.Г. Шепель, В.С. Вахрушева, Т.А Дергач, С.А. Панченко, А.А. Терещенко // Сталь. Научно-технический и производственный журнал. – М.: – 2009. – № 12. – С. 57-60.

5 Дергач Т.А. Применение зернограничного конструирования для повышения коррозионной стойкости труб из ферритно-аустенитных сталей / В.И. Большаков, Т.А. Дергач, Г.Д. Сухомлин, С.А. Панченко // Коррозия: материалы, защита. Изд-во: ООО Наука и технологии. – М.: ISSN: 1813-7016. – 2014. – № 7. – С. 20-26.

6 Дергач Т.А. Разработка, исследование и опыт эксплуатации нефтегазопроводных труб повышенной коррозионной стойкости / Т.А. Дергач, А.М. Круцан // Фізико-хімічна механіка матеріалів. Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів. – Львів: – 2004. – № 4. – С. 387-391.

7 Дергач Т.А. Влияние бора на микроструктуру и свойства низкоуглеродистой аустенитной хромоникелевой стали / Дергач Т.А. // Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – Харьков: ННЦ ХФТИ. – 2005. – № 5. – С. 80-86.

8 Дергач Т.А. Отечественные разработки в области производства труб нефтяного сортамента высокой коррозионной стойкости и эксплуатационной надежности / Т.А. Дергач, Е.В. Проскуркин // Металлургическая и горнорудная промышленность. Научно-технический и производственный журнал. – Днепропетровск: – 2006. – № 3. – С. 51-57.

9 Дергач Т.А. Применение зернограничного конструирования стали для получения труб с высоким комплексом свойств / Г.Д. Сухомлин, Т.А. Дергач // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2008. – № 6. – С. 50-53.

10 Dergach T.A. On the modern requirements to the corrosion resistance of pipes made of especially low-carbon stainless steels for the nuclear power-generating industry / V.S. Vakhrusheva, T.A. Dergach, G.D. Sukhomlin // Vopr. Atom. Nauki Tekh. – 2008. – No. 2 (92). – P. 73-77.

11 Дергач Т.А. Повышение качества труб из коррозионностойкой аустенито-ферритной стали / Т.А. Дергач, Л.С. Северина, С.К. Юрков, А.А. Терещенко // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2008. – № 3. – С. 57-63.

12 Дергач Т.А. Комплексные исследования нефтегазопроводных труб, изготовленных по энергосберегающей технологии / Т.А. Дергач // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2009. № 3. С. 100-103.

13 Дергач Т.А. Методика испытаний на стойкость к коррозионному растрескиванию трубной заготовки и труб из коррозионностойких сталей / Т.А. Дергач, Л.С. Северина, И.А. Бездетный, С.К. Юрков // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2010. – № 3 (261). – С. 85-88.

14 Дергач Т.А. Разработка технологических мероприятий по повышению коррозионной стойкости труб из ферритно-аустенитных сталей / В.С. Вахрушева, Т.А. Дергач, Л.С. Северина, С.А. Панченко // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2010. – № 5. – С. 66-69.

15 Дергач Т.А. Влияние технологических факторов трубного производства на стойкость к коррозионному растрескиванию труб из дуплексной стали / В.С. Вахрушева, Т.А. Дергач, Л.С. Северина // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2010. – № 6. – С.

16 Дергач Т.А. Коррозионные исследования труб из ферритно-аустенитной стали после термической обработки по действующей и разработанной технологиям / В.И. Большаков, Т.А. Дергач, С.А. Панченко // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2012. – № 6. – С. 60-63.

17 Дергач Т.А. Управление процессами структурообразования при изготовлении горячепрессованных труб из ферритно-аустенитных сталей / В.И. Большаков, Т.А. Дергач, С.А. Панченко, А.Е. Балев // Металлургическая и горнорудная промышленность.– 2013. – № 5. – С. 55-59.

18 Дергач Т.А. Разработка методики испытаний коррозионностойких сталей и сплавов на стойкость к питтинговой коррозии / В.И. Большаков, Т.А. Дергач, С.А. Панченко // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2013. – № 1. – С. 69-72.

19 Дергач Т.О. Методичні основи дослідження зернограничної структури в сталях з γ, α і α + γ фазовим станом / В.І. Большаков, Г.Д. Сухомлин, Т.О. Дергач // Вісник Придніпровської державної академії будівництва та архітектури. Науково-практичний журнал. – Дніпро: – 2017. – № 3 (229-230). – С. 10-21.

20 Дергач Т.А. Новые разработки в области производства труб нефтяного сортамента повышенной коррозионной стойкости / Т.А. Дергач, Н.А. Карпов, Г.Д. Сухомлин // Сборник научных трудов «Строительство, материаловедение, машиностроение». Сер: «Стародубовские чтения-2003». –

Днепропетровск: ПГАСА. – 2003. – С. 139-145.

21 Дергач Т.А. Влияние термической обработки на структуру и стойкость против МКК стали 03Х18Н11 / Т.А. Дергач, Г.Д. Сухомлин // Сборник научных трудов «Строительство, материаловедение, машиностроение». Сер: «Стародубовские чтения-2005». – Днепропетровск: ПГАСА. – 2005. – С. 75-79.

22 Большаков В.И. Специальные границы и множественные стыки в до-эвтектоидном феррите низкоуглеродистых сталей / В.И. Большаков, Г.Д. Сухомлин, Д.В. Лаухин, А.В. Бекетов, Т.А. Дергач // Збірник наукових праць «Теоретичні основи будівництва» Придніпровської державної академії будівництва та архітектури та Варшавського технічного університету. – Варшава: – 2007. – С. 72-79.

23 Дергач Т.А. Применение зернограничного конструирования для создания высокого комплекса свойств в трубах из коррозионностойких аустенитных сталей / В.И. Большаков, Г.Д. Сухомлин, Т.А. Дергач // Оборудование и технологии термической обработки металлов и сплавов: сборник докладов IX Международного научно-технического конгресса термистов и металловедов / общ. ред. И.М. Неклюдова, В.М. Шулаева. – Харьков: 2008. – С. 165-170.

24 Дергач Т.О. Дослідження структури і властивостей труб, виготовлених з безперервнолитої недеформованої трубної заготовки з корозійно-тривкої сталі / Т.О. Дергач // Металознавство та термічна обробка металів. – 2009. – № 4. С. 12-18.

25 Дергач Т.А. Разработка и опробование методики испытаний на стойкость к коррозионному растрескиванию труб из коррозионностойких сталей и сплавов / В.И. Большаков, Т.А. Дергач, С.А. Панченко, А.Е. Балев // Металознавство та термічна обробка металів. – 2012. – № 3-4 (58). – С. 15-22.

26 Дергач Т.А. Научное обоснование выбора низколегированной стали и технологии изготовления нефтегазопроводных труб повышенной коррозионной стойкости / Т.А. Дергач // Сборник науч. трудов «Строительство, материаловедение, машиностроение. Сер.: «Стародубовские чтения-12». – 2012. – Вып. 64. – С. 202-210.

27 Дергач Т.А. Особенности процессов структурообразования при изготовлении труб из ферритно-аустенитных сталей / В.И. Большаков, Т.А. Дергач, С.А. Панченко, А.Е. Балев // Сборник науч. трудов «Строительство, материаловедение, машиностроение. Сер.: «Стародубовские чтения-13». – 2013. – Вып. 67. – С. 96-100.

28 Дергач Т.А. Анализ качественных характеристик коррозионностойких ферритно-аустенитных сталей с целью расширения областей их применения / Т.А. Дергач // Металознавство та термічна обробка металів. – 2013. – № 3 (66). – С. 20-29.

29 Дергач Т.А. Исследование образования интерметаллидных фаз в структуре труб из хромоникельмолибденовой ферритно-аустенитной стали / С.А. Панченко, А.Е. Балев, В.И. Большаков, Т.А. Дергач // Металознавство та термічна обробка металів. – 2013. – № 4 (67). – С. 43-47.

30 Дергач Т.А. Разработка нового неразрушающего метода количественной оценки интерметаллидных фаз в структуре труб из ферритно-аустенитных сталей / С.А. Панченко, А.Е. Балев, В.И. Большаков, Т.А. Дергач // Сб. науч. трудов «Строительство, материаловедение, машиностроение. Сер.: «Стародубовские чтения-14». – 2014. – Вып. 73. – С. 169-173.

31 Дергач Т.А. Исследование причин разрушения труб из коррозионностойкой стали в кипятильнике производства аммиака на ПАО «Днепразот» / Т.А. Дергач // Металознавство та термічна обробка металів. – 2014. – № 2. – С. 29-33.

32 Дергач Т.А. Развитие научных основ и технологических методов повышения коррозионной стойкости труб из дуплексных сталей / В.Р. Атанасов, С.А. Панченко, В.И. Большаков, Т.А. Дергач // Сб. науч. трудов «Строительство, материаловедение, машиностроение». Сер.: «Стародубовские чтения - 15». – 2015. – Вып. 75, – С. 18-26.

33 Дергач Т.А. Влияние микролегирования и температуры конца деформации при горячей прокатке на структуру и свойства нефтегазопроводных труб из стали 06Х1 / Т.А. Дергач // Сборник научных трудов «Строительство, материаловедение, машиностроение». – Днепр: – 2016. – Вып. 90. – С. 90-96.

34 Дергач Т.А. Обеспечение высокой стойкости к межкристаллитной коррозии холоднокатаных труб из стали 02Х18Н11 (304L) / Т.А. Дергач // Металознавство та термічна обробка металів. – 2016. – № 4 (75). – С. 29-38.

35 Дергач Т.А. Влияние поверхностно активных элементов и температурно-деформационных параметров на стойкость к межкристаллитной коррозии труб из аустенитных Cr-Ni и Cr-Ni-Mo сталей / Т.А. Дергач, С.А. Панченко // Сборник научных трудов «Строительство, материаловедение, машиностроение. Сер.: «Стародубовские чтения-17». – 2017. – Вып. 82. – С. 65-71.

***Публікації, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:***

36. Дергач Т.А. Применение зернограничного конструирования при разработке инновационных технологий производства труб с высоким комплексом свойств / Т.А. Дергач, Г.Д. Сухомлин // Материалы научно-технической конференции с международным участием «Современные тенденции производства сварных и бесшовных труб: технологии и оборудование». – Киев: – 2008. – С. 134-141.

37. Дергач Т.А. Разработка технологических мероприятий по повышению коррозионной стойкости и эксплуатационной надежности труб из ферритно-аустенитных сталей / Т.А. Дергач, С.А. Панченко, А.Е. Балев // Материалы международной конф. «Антикор Украина 2010». Актуальные проблемы и современные методы защиты труб, листового металла, проволоки и других металлоизделий от коррозии. – Киев: – 2010. – С. 69-72.

38. Дергач Т.А. Зернограничное конструирование при термической обработке труб из коррозионностойких аустенитных и ферритно-аустенитных сталей для повышения их стойкости к межкристаллитной и

питтинговой коррозии / Т.А. Дергач, Г.Д. Сухомлин // Тезисы докладов Международной конференции «Фундаментальные аспекты коррозионного материаловедения и защиты металлов от коррозии». – Москва: 18-20 мая 2011 г. – 2011. – С. 183.

39. Дергач Т.А. Новые представления о влиянии зернограничной структуры на коррозионные свойства труб из ферритно-аустенитных сталей / Т.А. Дергач, Г.Д. Сухомлин, С.А. Панченко // Збірник статей учасників XXVIII Міжнародної науково - практичної конференції «Інноваційний потенціал світової науки – XXI сторіччя». – Запоріжжя: – 2014. Т. 2. С. 50-54.

40. Дергач Т.А. Эксплуатационные испытания труб повышенной коррозионной стойкости из стали 02Х22Н5АМ3, изготовленных по инновационной технологии / С.А. Панченко, А.Е. Балев, Т.А. Дергач // Збірник статей учасників XXX Міжнародної науково-практичної конференції «Інноваційний потенціал світової науки – XXI сторіччя». – Запоріжжя: – 2015. – С. 23-27.

***Публікації, які додатково відображають наукові результати дисертації:***

41. Патент № 19228 (Україна). МПК С22С 38/20. Сталь підвищеної корозійної стійкості для виготовлення труб / Сокуренко В.П., Вахрушева В.С., Дергач Т.О. (та ін.). власник ДП «НДТІ ім. Я. Ю. Осади». № u 2011 11595; заявл. 30.09. 2011; опубл. 15.12. 2006, Бюл. № 12.

42. Патент № 35523. (Україна). МПК С21D 9/08. Спосіб виготовлення труб з аустенітних корозійностійких сталей / Шепель Г.Г., Вахрушева В.С., Дергач Т.О. (та ін.). власник ДП «НДТІ». Опубл. 25.09.2008. Бюл. № 9.

43. Патент № 36004. (Україна). МПК С21D 9/08. Спосіб виготовлення труб з аустенітних корозійностійких сталей і сплавів / Вахрушева В.С., Дергач Т.О., Сухомлин Г.Д. (та ін.). власник ДП «НДТІ». Опубл. 10.10.2008. Бюл. № 19.

44. Патент № 82568 (Україна) МПК С22С 38/20, 38/26 Сталь підвищеної корозійної стійкості та труби, виконані з неї / Сокуренко В.П., Вахрушева В.С., Дергач Т.О (та ін.). власник ДП «НДТІ». Опубл. 25.03.2009, Бюл. № 3.

45. Патент № 68801, Україна, МПК7С 21D 9 9/08. Спосіб термічного оброблення труб з корозійностійких феритно-аустенітних сталей / Дергач Т.О., Сєвєріна Л.С., Сухомлин Г.Д (та ін.); власник ДП «НДТІ». № u 2011 11595; заявл. 30.09. 2011; опубл. 10.04. 2012, Бюл. № 5.

46. Патент № 92496 (Україна), МПК G01N 25/02, 27/72, 33/20 Спосіб кількісної оцінки фазового складу виробів з феритно-аустенітних сталей, зокрема, труб / Панченко С.А., Балєв А.Є., Терещенко А.А., Большаков В.І., Дергач Т.О. (та ін.); власник ПрАТ «СЕНТРАВІС ПРОДАКШН ЮКРЕЙН», № u 2014 00030; заявл. 08.01.2014; опубл. 26.08. 2014, Бюл. № 16.

47. Патент № 88711, Україна, МПК С21D 9/08 (2006/01) Спосіб термічної обробки труб нафтового сортаменту з низьколегованих сталей / Большаков В.І., Дергач Т.О., Сухомлин Г.Д.; власник ДВНЗ «ПДАБА», № u 2013 13046; заявл. 11.11.2013; опубл. 25.03. 2014, Бюл. № 6.

# ДОДАТОК Б

**ЗАТВЕРДЖУЮ**

**Директор ДП «НДТІ**

**к.т.н. _____ Г.Г. Шепель**

**_____ 2005 р.**

**АКТ**
**виготовлення дослідної партії нафтогазопровідних труб Ø 114×9 мм зі сталі 06Х1У**

Труби Ø 114×9 мм зі сталі 06Х1У виготовляли на ЗАТ «Нікопольський завод сталевих труб «НЗСТ «ЮТіСТ» (ЗАТ «НЗСТ «ЮТіСТ» методом гарячої прокатки на трубопрокатному агрегаті «ТПА 140», з трубної заготівки Ø 120 мм плавки № 26550 виробництва ЗАТ «Донецький електрометалургійний завод» за розробленою ДП «НДТІ» технологією і при авторському супроводженні спеціалістів ДП «НДТІ».

Виготовлення дослідної партії труб розмірами Ø 114×9мм здійснювали за технологічною схемою, яка включала наступні операції:

- розрізання суцільних трубних заготівок на мірні довжини 1500-1600 мм;
- нагрівання трубних заготовок у кільцевій печі при температурі 1190-1200°С, при цьому дотримувалися режиму, при якому температура по зонах печі підвищувалася монотонно і відповідала: у I зоні - 965 ± 35°С, у II зоні -1050 ± 50°С, у III зоні - 1145 ± 25°С, у IV і V зонах - 1185 ± 15°С. Загальний час перебування заготівок у печі склав приблизно 2 год.;
- передача трубних заготівок на прошивний стан;
- прошивка суцільних трубних заготівок у циліндричну порожнисту гільзу розмірами Ø 121×12 мм на оправці Ø 88 мм при температурі 1180-1190 °С;
- передача порожнистих заготовок на автоматичний стан;
- прокатка труб на автоматичному стані на оправках Ø 94 і 96 мм у калібрі Ø 114 мм при температурі 1050-1070°С;
- передача труб на двохвалковий розкатний стан;
- подвійна розкатка труб на розкатному стані на оправках Ø 102 мм на розмір Ø 122×9 мм;
- підігрів труб перед калібрувальним станом у щільовій газовій печі при температурі 880-900°С;
- передача труб на семиклітьовий калібрувальний стан;
- калібрування труб на кінцевий розмір Ø 114×9 мм при температурі 800-850°С;
- передача труб на холодильник;
- правка труб на чотирьохвалковому правильному стані;
- передача труб у відділ технічного контролю (ВТК) на огляд і контроль;
- візуальний контроль зовнішньої поверхні і «на лампочку» внутрішньої поверхні труб, вимірювання зовнішнього діаметру і товщини стінки;
- відбір зразків від 4-х труб партії для здавальних випробувань;
- ремонт зовнішніх дефектів глибиною до 1 мм, обробляння труб, та зняття фасок по торцях труб під кутом 35° до поверхні труби.

Прокатка дослідної партії труб по розробленому режиму пройшла задовільно.

Прокатка дослідної партії труб по розробленому режиму пройшла задовільно.

Візуальний огляд зовнішньої і внутрішньої поверхонь труб показав їхню задовільну якість. Масові дефекти на поверхнях труб були відсутні. Деякі труби мали типові одиничні дефекти у вигляді підрізів, неглибоких зовнішніх і внутрішніх раковин, одиничних дрібних плівок. Більше детальні дослідження показали, що зазначені дефекти були в основному прокатного походження та пов´язані з якістю прокатного інструменту.

З першого пред'явлення ВТК цеху було здано 85,25% труб. Після ремонту й приймання труб коефіцієнт витрати металу по дослідній партії труб зі сталі 06Х1-У склав 1,16, що відповідає середньому коефіцієнту. по трубопрокатному цеху № 1 ЗАТ «НЗСТ «ЮТіСТ».

Результати випробувань дослідної партії труб Ø 114×9 мм зі сталі 06Х1У наведені на рисунку 1, в таблицях 1 і 2.

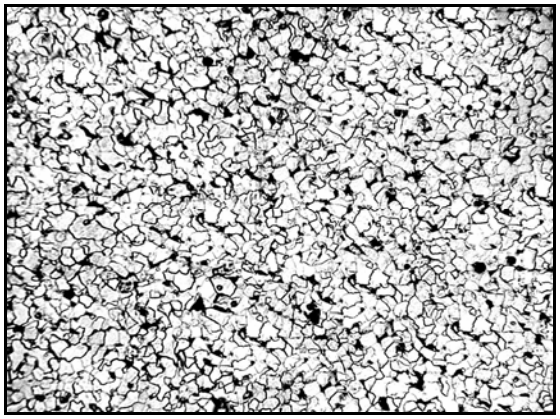


Рис. 1. Мікроструктура гарячекатаних труб Ø114×9 мм
зі сталі 06Х1-У, × 100:

Таблиця 1. – Результати випробувань механічних властивостей
труб ∅ 114×9 мм зі сталі 06Х1-У на розтягання

| № плавки | Механічні властивості | | | |
|---|---|---|---|---|
| | $\sigma_в$, Н/мм$^2$ | $\sigma_{0,2}$, Н/мм$^2$ | $\sigma_{0,2}$ / $\sigma_в$ | $\delta_5$, % |
| 26550 | 480-494 | 370-378 | 0,75-0,77 | 30-32 |
| Вимоги | не менш | | не більше | не менш |
| дослідних ТУ | 470 | 360 | 0,85 | 25 |

Таблиця 2. – Результати випробувань труб ∅ 114×9 мм зі сталі 06Х1-У
на ударну в'язкість на зразках з гострим надрізом, за Шарпі

| № плавки | Ударна в'язкість (KCV, Дж/див$^2$ , при температурі, °С: | | |
|---|---|---|---|
| | мінус 20 | мінус 40 | мінус 60 |
| 26550 | 373-394 | 358-393 | 342-350 |
| Вимоги дослідних ТУ, не менше | 200 | 150 | 150 |

З наведених даних видно, що труби мають дрібнозернисту однорідну феррито-перлітну мікроструктуру з відносно рівновісними феритними зернами розмірами 15...26 мкм, що відповідають № 8-9 за ГОСТ 5639 (заплановані вимоги не крупніше № 8). Така структура отримана завдяки завершенню деформації при температурі міжкритичного інтервалу для даної сталі. Частка перлітної складової в структурі металу становить 6-7%.

Результати випробувань механічних властивостей дослідної партії нафтогазопровідних труб зі сталі 06Х 1-У показують, що за рівнем механічних властивостях труби відповідають класу міцності Х 52 за стандартом API 5L. Відзначається дуже висока ударна в'язкість труб, у тому числі при температурах мінус 40 і мінус 60°С, і низьке значення співвідношення $\sigma_{0,2}$ / $\sigma_в$. За вказаними показниками отримані труби перевищують заплановані вимоги.

Корозійні випробування дослідної партії труб зі сталі 06Х 1-У проведені у ДП «НДТІ» і у «Фізико-механічному інституті ім.. Г.В. Карпенко» НАН України, м. Львів.

Результати корозійних випробувань показали:

- швидкість корозії зразків у вуглекислотному середовищі при випробуванні протягом 1000 годин склала 0,013 мм/рік;
- швидкість корозії у сірководневому середовищі, яке відповідало методу NACE TM 0177, склала 0,29 мм/рік;
- гранична напруга розтріскування при випробуванні на сульфідне корозійне розтріскування під напругою за методикою NACE TM 0177 (метод А) склала 70-80% від границі текучості сталі;
- крихкі тріщини при випробуванні на водневу крихкість у сірководневому середовищі за методом NACE TM 0284 були відсутні.

Нафтогазопровідні труби Ø 114×9 мм зі сталі 06Х1У у кількості близько 200 тон передані споживачеві ВАТ «Укрнафта» для промислового використання на його підприємствах.

Висновки:

1. Виготовлена на ЗАТ «НЗСТ «ЮТІСТ» за розробленою ДП «НДТІ» енергозберігаючою технологією і при авторському супроводженні дослідна партія нафтогазопровідних труб Ø 114×9 мм зі сталі 06Х1-У характеризується високим комплексом механічних і корозійних властивостей і за якісними показниками відповідає вимогам дослідних технічних умов, запланованим вимогам промислових ТУ і споживачів.
2. Рекомендується впровадження розробленої технології в трубному виробництві.
3. Існує можливість розширення сортаменту труб зі сталі 06Х1-У до діаметру 350 мм без додаткових капітальних витрат.

Керівник НДДТР,
зав. сектором ДП «НДТІ», к.т.н. Т.О. Дергач

# ДОДАТОК В

## Результати випробувань дослідних нафтогазопровідних труб зі сталі 06Х1-У на ТОВ «ПермДПНафта» (Росія)

### РЕЗУЛЬТАТЫ
### коррозионных испытаний образцов из ст.06Х1

В феврале 2002 г. в лабораторию технологических процессов ООО "ПермНИПИнефть" для испытаний были доставлены образцы от нефтегазопроводных труб (толщина образцов - 9.0 мм) из стали марки 06Х1, изготовленных по разработке Государственного трубного института (г.Днепропетровск, Украина).

Коррозионные испытания проводили в промысловых условиях весовым методом. Образцы помещали в кассеты по 10 штук и устанавливали в потоке жидкости на двух низконапорных водоводах. Рабочими средами служили сточные воды УППН «Кокуй» и УППН «Каменный Лог». Характеристики вод приведены в табл.1. Воды представляют собой слабые рассолы хлоркальциевого типа. Содержат около 100 г/л растворенных солей, сероводород. В воде УППН «Каменный Лог» присутствуют следовые количества кислорода.

Продолжительность испытаний – 80 сут. До и после испытаний образцы обрабатывали согласно ГОСТ 9.502-82. Скорость общей коррозии образцов $K$ рассчитывали по формуле:

$$K = [(m_0 - m_1) / S \cdot \tau] \cdot 1.1, \text{ мм/год},$$

где $m_0$ – вес образца до испытаний, г;

$m_1$ – вес образца после испытаний, г;

$S$ - площадь поверхности образца, м$^2$;

$\tau$ - время испытаний, ч;

1.1 – коэффициент пересчета.

Скорость локальной коррозии образцов определяли, измеряя глубину язв с помощью оптического микроскопа «Neophot-21» по ГОСТ 9.502-82.

Для сравнения в тех же условиях испытывали образцы из стали 20, вырезанные из катушки новой трубы (толщина стенки – 7.0 мм).

Результаты коррозионных испытаний приведены в табл.2.

Видно, что скорость общей коррозии образцов из ст.06Х1 в сточных водах УППН «Кокуй» и УППН «Каменный Лог» в 2÷2.5 раза ниже, чем у образцов из ст.20. Скорость локальной коррозии ст.06Х1 - в 4-5 раз ниже, чем у ст.20.

**Выводы по результатам испытаний:** сталь 06Х1 более устойчива к действию агрессивных сточных вод нефтепромыслов, чем сталь 20, промышленно применяемая для строительства трубопроводов.

С.н.с.лаборатории
технологических процессов
ООО ПермНИПИнефть Т.А.Сюр

Таблица 1

Физико-химические свойства сточных вод, в которых проводили коррозионные испытания

| Место отбора проб | pH | Плотность, г/см$^3$ | Общая минерализация г/л | Содержание ионов , мг/л | | | | | | $CO_2$ раств, мг/л | $H_2S$, мг/л |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | $HCO_3^-$ | $SO_4^{2-}$ | $Cl^-$ | $Ca^{2+}$ | $Mg^{2+}$ | $K^++Na^+$ | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
| Сточная вода УППН «Каменный Лог» | 6.62 | 1.051 | 75.34 | 195.2 | 437.01 | 46088.9 | 5711.4 | 1324.4 | 22015.2 | 5.3 | 27.3 |
| Сточная вода УППН «Кокуй» | 6.45 | 1.088 | 124.28 | 231.8 | 597.5 | 75869.4 | 10220.3 | 2167.2 | 35189.7 | 9.4 | 43.8 |

*Примечание:* 1. Кислород в сточной воде УППН «Кокуй» отсутствует; в сточной воде УППН «Каменный Лог» $[O_2]$=0.2 мг/л.

2. Температура сточных вод в период испытаний была в интервале 5÷8$^0$C.

Таблица 2

Результаты сравнительных коррозионных испытаний образцов из ст.20 и ст.06Х1

| **Рабочая среда** | **Образец** | **Скорость коррозии, мм/год** | **Характер коррозии** |
|---|---|---|---|
| Сточная вода УППН «Каменный Лог» | ст.06Х1 | 0.17 | Пятна, отдельные мелкие язвы (глубина – до 0.2 мм) |
| - « - | ст.20 | 0.46 | Язвенный. Глубина язв – до 1.2 мм (скорость локальной коррозии – 5.5 мм/год) |
| Сточная вода УППН «Кокуй» | ст.06Х1 | 0.14 | Слабые пятна на поверхности образцов. |
| - « - | ст.20 | 0.33 | Язвенный. Глубина язв – до 0.8 мм (скорость локальной коррозии – 3.6 мм/год). |

# ДОДАТОК Д

## Результати тривалих промислових випробувань труб зі сталі 06Х1-У в експериментальному трубопроводі на Анастасівському нафтовому родовищі НГВУ «Охтирканафтогаз» ВАТ «Укрнафта»

JOINT STOCK COMPANY
"UKRNAFTA"
OGEE "OKHTYRKAnaftogas
Kyivska st., 119, Okhtyrka, Sumy reg., Ukraine,
tel.(+38 05446) 31076, fax: 31076

ВІДКРИТЕ АКЦІОНЕРНЕ ТОВАРИСТВО
"УКРНАФТА"
НГВУ "ОХТИРКАНАФТОГАЗ"
42700, УКРАЇНА, Сумська обл., м.Охтирка, вул.Київська, 119
тел.(+38 05446) 31076, факс: 31076

_____ № _____
На № _____

**УТВЕРЖДАЮ:**
**Начальник НГДУ**
**"Ахтырканефтегаз"**
_____ **А.Г. Нестеренко**
27. 04. _____ 2002 г.

### АКТ

Мы, нижеподписавшиеся: начальник научно-технического управления ОАО "Укрнефть" В.Н. Бульбас,начальник ОГМ ОАО “Укрнефть” Е.И.Палица, главный сварщик ОАО "Укрнефть" А.С. Ковальский, главный инженер НГДУ “Ахтырканефтегаз” Н.Н.Лилак, заведующая сектором Государственного трубного института (ГТИ), г. Днепропетровск, Т.А. Дергач, главный механик НГДУ "Ахтырканефтегаз" О.Д. Баталин, главный сварщик НГДУ "Ахтырканефтегаз" А.В. Гаранжа, начальник отдела охраны природы Л.С. Самонова, составили настоящий акт по обследованию и оценке технического состояния опытного участка трубопровода Д 114×9 мм, выполненного из низкохромистой низкоуглеродистой стали марки 06Х1, повышенной коррозионной стойкости, и смонтированного на 29 скважине Анастасьевского месторождения (г. Ромны). Указанный участок трубопровода был построен в октябре 1995 года , для чего по разработке Государственного трубного института на Никопольском Пивденнотрубном заводе (ныне ЗАО "ЮТиСТ") была изготовлена и поставлена НГДУ "Ахтырканефтегаз" опытная партия труб Д 114×9 мм из стали 06Х1 в количестве 15 т (650 м), а также сварочные электроды Д 3 и Д 4 мм марки АНЛ-1 в количестве 800 кг, по разработке Института электросварки им. Е.О. Патона.

Место монтажа опытного участка трубопровода было выбрано из условий обеспечения максимальной агрессивности транспортируемой среды. Рабочие параметры эксплуатации трубопровода приведены в таблице.

2

Таблица

| Место-рождение | Характеристика пластовых вод | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | тип воды | плот-ность, г/см$^3$ | pH | содержание ионов, мг/л | | | общая мине-рализа-ция, мг/л | содержание газов, мг/л | | | темп-ра, °С | давле-ние, МПА |
| | | | | $Cl^-$ | $HCO_3^-$ | прочих | | $H_2$ | $CO_2$ | $O_2$ | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 |
| Анастась-евское | хлор-кальци-евый | 1,114-1,150 | 4,77-6,18 | 93720-146829 | 122,0-219,6 | 56850,9-89268,3 | 150903-235732 | 4,8 | 58,17 | 1,0 | 15-50 | 5-11 |

Основная часть труб на опытном участке трубопровода была уложена в траншею без наружной изоляции.

С целью оценки коррозионной стойкости основного металла и сварных соединений труб из стали 06Х1 через 6 лет эксплуатации, было осуществлено вскрытие траншеи и вырезка катушки длиной 300 мм со сварным стыком. Вырезанная катушка была подвергнута визуальному осмотру, измерению толщины стенки трубы по длине и периметру катушки, радиографическому контролю сварных стыков, химическому анализу основного металла, металла шва и окисной плёнки на содержание хрома, лабораторным коррозионным исследованиям.

Проведенные исследования показали, что металл вырезанной катушки соответствует стали марки 06Х1. При визуальном осмотре явных коррозионных повреждений не обнаружено. Утонение стенки трубы в среднем не превышает 0,3 мм. Высокая коррозионная стойкость труб после 6 лет эксплуатации подтверждена лабораторными коррозионными исследованиями. С применением метода Оже-спектроскопии и электрохимических исследований установлено, что в процессе эксплуатации на поверхности труб из стали 06Х1 образуется защитная пассивирующая плёнка с повышенным содержанием хрома, которая препятствует коррозионному разрушению труб, повышает их стойкость против питтинговой коррозии и водородного охрупчивания.

Ранее проведенными исследованиями в различных нефтепромысловых средах НГДУ "Ахтырканефтегаз" установлено, что скорость коррозии сварных образцов от труб из стали 06Х1 составляет 0,119-0,122 г/м$^2$·час, а образцов от труб из стали 20 - 0,615-0,813 г/м$^2$·час. При этом, чем агрессивнее среда пластовых вод, тем больше разница в скоростях коррозии труб из стали 20 и стали 06Х1 в пользу последних.

Радиографический контроль не выявил недопустимых дефектов в сварных соединениях труб из стали 06Х1, выполненных электродами АНЛ1.

Комиссия отмечает, что за 6 лет эксплуатации (с октября 1995 года по декабрь 2001 года) водовода из труб из стали марки 06Х1 на нем не наблюдалось ни одного порыва, в то время как на трубах из стали 20 в тех же условиях за указанный период произошло 29 разрушений, в т.ч. 23 по основному металлу и 6 по сварным соединениям. Всего за 6 лет на месторождениях НГДУ "Ахтырканефтегаз" произошло более 210 разрушений трубопроводов из стали 20.

Таким образом, результаты обследования участка нефтегазопровода, смонтированного из труб Ø 114×9 мм стали марки 06Х1 показали хорошее его состояние через 6 лет эксплуатации и значительный резерв работоспособности. Считаем целесообразным использование труб из стали 06Х1 для повышения эксплуатационной надежности трубопроводов на месторождениях с высокой агрессивностью сред.

Использование нефтегазопроводных труб из стали 06Х1 повышенной коррозионной стойкости позволит значительно повысить срок безаварийной эксплуатации нефтегазопроводов, сократит простои, затраты на ремонтные расходы, природоохранные мероприятия, исключит убытки от потери добываемой продукции.

**Начальник научно-технического управления ОАО "Укрнефть"** **В.Н. Бульбас**

**Начальник ОГМ ОАО "Укрнефть"** **Е.И.Палица**

**Главный сварщик ОАО "Укрнефть"** **А.С. Ковальский**

**Главный инженер НГДУ “Ахтырканефтегаз”** **Н.Н.Лилак**

**Зав. сектором ГТИ** **Т.А. Дергач**

**Главный механик НГДУ "Ахтырканефтегаз"** **О.Д. Баталин**

**Главный сварщик НГДУ "Ахтырканефтегаз"** **А.В. Гаранжа**

**Начальник отдела охраны природы НГДУ "Ахтырканефтегаз"** **Л.С. Самонова**

# ДОДАТОК Ж

## АКТ

**квалификационных испытаний установочной серии – опытно-промышленной партии нефтегазопроводных труб из стали марки 06Х1-У**

Настоящий акт составлен комиссией в составе представителей ОАО «Укрнефть», ЗАО «Никопольский завод стальных труб «ЮТиСТ», ГП «Научно-исследовательский трубный институт им. Я.Е. Осады» (ГП «НИТИ»), Физико-механического института им. Г.В. Карпенко Национальной академии наук Украины, г. Львов (ФМИ).

Комиссия отмечает следующее.

За период с 1995 по 2005 год по заказам ОАО «Укрнефть» ЗАО «НЗСТ «ЮТиСТ» по разработке и при участии Государственного трубного института по опытным техническим условиям ТУ У 14-8-44-01 изготовлено около 1000 т нефтегазопроводных труб размерами ∅114×9мм и ∅76×6мм из стали марки 06Х1 повышенной коррозионной стойкости в нефтепромысловых средах.

Комиссией проведены квалификационные испытания и проанализированы массовые результаты сдаточных испытаний изготовленных труб, дополнительных коррозионных исследований, проведенных в ГП «НИТИ» и ФМИ и результаты промысловых испытаний труб в НГДУ «Ахтырканефтегаз».

Химический состав металла изготовленных труб соответствовал приведенному в таблице 1.

Таблица 1

| Марка стали | Массовая доля элементов, % мас. | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | C | Si | Cr | Mn | S | P | Ni | Cu |
| 06Х1-У | 0,04-0,07 | 0,22-0,29 | 1,04-1,2 | 0,45-0,58 | 0,004-0,020 | 0,008-0,020 | 0,06-0,14 | 0,02-0,11 |
| Требования опытных ТУ | 0,06 | 0,17-0,37 | 1,00-1,30 | 0,40-0,62 | *не более* | | | |
| | | | | | 0,025 | 0,025 | 0,25 | 0,25 |
| Требования промысл. ТУ | 0,06 | 0,17-0,37 | 1,00-1,30 | 0,40-0,62 | *не более* | | | |
| | | | | | 0,015 | 0,020 | 0,25 | 0,25 |

По химическому составу трубы соответствовали опытным и промышленным ТУ. Механические свойства труб соответствовали приведенным в таблице 2.

По уровню механических свойств трубы из стали 06Х1 отвечают требованиям опытных и промышленных ТУ, а по величине ударной вязкости, в том числе при отрицательных температурах, значительно превосходят требования ТУ. Отношение величин предела текучести и предела прочности труб, характеризующие их эксплуатационные свойства, составило 0,65-0,82, то есть не превысило величину 0,85.

Величина зерна металла труб соответствовала баллу 8 по ГОСТ 5639.

Точность геометрических размеров труб соответствовала требованиям ГОСТ 8372.

По химическому составу трубы соответствовали опытным и промышленным ТУ.

Механические свойства труб соответствовали приведенным в таблице 2.

Таблица 2

| Марка стали | Механические свойства | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Предел прочности, $\sigma_в$, Н/мм$^2$ (кгс/мм$^2$) | Предел текучести, $\sigma_{0,2}$, Н/мм$^2$ (кгс/мм$^2$) | Относит. удлинение, $\delta_5$, % | Ударная вязкость, KCV, Дж/см$^2$ (кгс·м/см$^2$) | | |
| | | | | KCV$^{-20}$ | KCV$^{-40}$ | KCV$^{-60}$ |
| 06Х1-У | 436-470 | 290-372 | 27-40 | 230-310 | 220-270 | 200-230 |
| Требования опытных ТУ | не менее | | | | | |
| | 413 (42,0) | 289 (29,5) | 25 | 147 (15) | 98 (10) | 98 (10) |
| Требования промышл. ТУ | не менее | | | | | |
| | 413 (42,0) | 289 (29,5) | 25 | 196 (20) | 147 (15) | 147 (15) |

По уровню механических свойств трубы из стали 06Х1 отвечают требованиям опытных и промышленных ТУ, а по величине ударной вязкости, в том числе при отрицательных температурах, значительно превосходят требования ТУ. Отношение величин предела текучести и предела прочности труб, характеризующие их эксплуатационные свойства, составило 0,65-0,82, то есть не превысило величину 0,85.

Величина зерна металла труб соответствовала баллу 7-8 по ГОСТ 5632.

Точность геометрических размеров труб соответствовала требованиям ГОСТ 8372.

Все трубы выдержали ультразвуковой контроль по технологии завода-изготовителя в соответствии с требованиями ТУ.

Коррозионными испытаниями в ФМИ и в ГП «НИТИ» установлено следующее.

Трубы из стали 06Х1-У в состоянии поставки стойки к водородному растрескиванию при испытании в сероводородсодержащей среде по методу NACE TM0284 (испытательная среда по стандарту NACE TM0177: 5% NaCl, 0,5% $CH_3COOH$, 3000 мг/л $H_2S$, pH = 4): CLR – 0%, CTR – 0%, «блистеринги» на поверхности образцов отсутствовали.

После закалки с отпуском (улучшения) образцы труб стойки против сероводородного растрескивания при испытании по стандарту NACE TM 0177 при пороговом напряжении, равном $0,8\sigma_т$.

Скорость общей коррозии металла труб в сероводородсодержащей среде, соответствующей среде стандарта NACE TM 0177, при температуре (20±5)°С составила 0,5 мм/год, а без сероводорода 0,1 мм/год.

2. Разработаны промышленные ТУ на серийное производство труб из стали 06Х1 широкого сортамента с высокими гарантированными свойствами.
3. Изготовленные за период с 1995 по 2005 годы трубы из стали 06Х1-У по всем качественным показателям полностью отвечают требованиям опытных ТУ У 14-8-44-01 и разработанных промышленных ТУ.
4. Анализ состава технической документации и технологического оборудования для производства труб из стали 06Х1-У показал, что они обеспечивают получение труб необходимого качества, в соответствии с требованиями промышленных ТУ. Трубы могут поставляться заказчику по утвержденным техническим условиям.
5. Трубы из стали 06Х1-У повышенной коррозионной стойкости удовлетворяют требованиям потребителя и рекомендуются для широкого использования на предприятиях ОАО «Укрнефть», в том числе без изоляционного покрытия, в нефтепромысловых средах с повышенным содержанием углекислого газа и хлоридов, содержащих до 10 мг/л сероводорода, для транспортировки пластовых вод, нефти, нефтепродуктов и неосушенного газа.
6. Использование труб из стали 06Х1 увеличит срок безаварийной эксплуатации трубопроводов, сократит затраты на ремонты и природоохранные мероприятия, улучшит условия окружающей среды.

<u>От ГП «НИТИ»:</u>

Зам. директора, д.т.н. 17.01.04 В.П. Сокуренко

Руководитель разработки,
зав. сектором, к.т.н. Т.А. Дергач

<u>От ОАО «Укрнефть»:</u>
Нач. технического управления Н.В. Лигошкий

<u>От ЗАО «НЗСТ «ЮТиСТ»:</u>
Нач. техотдела А.Н. Самсоненко

# ДОДАТОК 3

# ВПРОВАЖЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ВИГОТОВЛЕННЯ ТУБ ЗІ СТАЛІ 06Х1-У У ВИРОБНИЦТВО

ОКП 09 1300 Группа В31
КОД ДКПП 27.10.60 УКНД 77.140.60

**ПРИНЯТО**

**Председатель ТК 8, МТК 7**
**Первый заместитель директора**
**ГП "НИТИ"**
**_____ В.П. Сокуренко**
**"08" 09 2005 г.**

***ЗАГОТОВКА ТРУБНАЯ ИЗ СТАЛИ МАРОК 06Х1-У И 06Х1Ф-У ДЛЯ НЕФТЕГАЗОПРОВОДНЫХ ТРУБ***

***ЗАГОТІВКА ТРУБНА ЗІ СТАЛІ МАРОК 06Х1-У І 06Х1Ф-У ДЛЯ НАФТОГАЗОПРОВІДНИХ ТРУБ***

ТЕХНИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ

ТУ У 27.1-05757883- 105 : 2005

(Взамен ТУ У 14-8-43-2001)
Дата введения в действие 10.11.2005
Действует до 10.11.2010

СОГЛАСОВАНО

**Технический директор**
**ЗАО "Никопольский завод стальных труб "ЮТиСТ"**
**_____ Н.Н. Шевченко**
"17" 08 2005 г.

РАЗРАБОТАНО

**Заместитель директора**
**ГП "Научно-исследовательский трубный институт им. Я.Е.Осады"**
**_____ Г.П. Блощинский**
"15" 08 2005 г.

**Технический директор**
**"Минметаллургического завода ИСТИЛ (Украина)"**
**_____ Г.И. Касьян**
"16" 08 2005 г.

Держспоживстандарт України
Державне підприємство
«Дніпропетровський регіональний державний науково-технічний центр стандартизації, метрології та сертифікації»
ЗАРЕЄСТРОВАНО
"09" 11 2005 р.
По книзі обліку за № 04725941/007457

ОКП 13 1700
КОД ДКПП 27.22.10

Группа В 62
Код УКНД 23. 040. 10

Держспоживстандарт України
Державне підприємство
«Дніпропетровський регіональний державний науково-технічний центр стандартизації, метрології та сертифікації»
ЗАРЕЄСТРОВАНО
«30» 11 2005
По книзі обліку за № 04725941/007484

**ПРИНЯТО**
**Председатель ТК 8, МТК 7**
**Первый заместитель директора**
**ГП "НИТИ"**
_____ **В.П. Сокуренко**
"17" 10 **2005 г.**

***ТРУБЫ БЕСШОВНЫЕ ГОРЯЧЕДЕФОРМИРОВАННЫЕ НЕФТЕГАЗОПРОВОДНЫЕ ПОВЫШЕННОЙ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ ИЗ СТАЛИ МАРОК 06Х1-У И 06Х1Ф-У***

***ТРУБИ БЕЗШОВНІ ГАРЯЧЕДЕФОРМОВАНІ НАФТОГАЗОПРОВІДНІ ПІДВИЩЕНОЇ КОРОЗІЙНОЇ СТІЙКОСТІ ЗІ СТАЛІ МАРОК 06Х1-У І 06Х1Ф-У***

ТЕХНИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ

ТУ У 27.2-30926951-106:2005

(Взамен ТУ У 14-8-44-2001)
Дата введения в действие 01.12.2005
Действует до 01.12.2010

СОГЛАСОВАНЫ
**Зам. председателя правления ОАО "Укрнефть"**
_____ **Г.В. Франчук**
"19" 07 2005 г.

РАЗРАБОТАНЫ
**Зам. директора ГП „Научно-исследовательский трубный институт им. Я.Е. Осады"**
_____ **Г.П. Блощинский**
"05" 07 2005 г.

СОГЛАСОВАНЫ
**Директор Физико-механического института им. Г.В. Карпенко НАНУ**
_____ **В.В. Панасюк**
"19" 07 2005 г.

**Директор технический ЗАО "Никопольский завод стальных труб „ЮТиСТ"**
_____ **Н.Н. Шевченко**
"05" 07 2005 г.

Відділ 18 Якруг (Крущан)

ДКПП 27.22.10 УКНД 23. 040. 10

Держспоживстандарт України
Державне підприємство
«Дніпропетровський регіональний державний науково-технічний центр стандартизації, метрології та сертифікації»
ЗАРЕЄСТРОВАНО
«16» 03 2009 р.
По книзі обліку за № 04725941/007484/01

**УТВЕРЖДАЮ**
**Председатель ТК 8, МТК 7**
**Первый заместитель директора ГП „Научно-исследовательский трубный институт им. Я.Е. Осады"**
_____ **В.П. Сокуренко**
_____ **2008 г.**

Изменение №1

ТУ У 27.2-30926951-106: 2005

***ТРУБЫ БЕСШОВНЫЕ ГОРЯЧЕДЕФОРМИРОВАННЫЕ НЕФТЕГАЗОПРОВОДНЫЕ ПОВЫШЕННОЙ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ ИЗ СТАЛИ МАРОК 06Х1-У И 06Х1Ф-У***

***ТРУБИ БЕЗШОВНІ ГАРЯЧЕДЕФОРМОВАНІ НАФТОГАЗОПРОВІДНІ ПІДВИЩЕНОЇ КОРОЗІЙНОЇ СТІЙКОСТІ ЗІ СТАЛІ МАРОК 06Х1-У І 06Х1Ф-У***

Дата введения в действие: 17.03.2009

СОГЛАСОВАНО

**Зам. председателя правления ОАО "Укрнефть"**
_____ В.О. Троценко
13.10 2008 г.

СОГЛАСОВАНО

**Главный Государственный санитарный врач Днепропетровской области**
**С.И.Рыженко**
заключение №05.03.02-07/83301 от 24.12.2008

РАЗРАБОТАНО

**Зам. директора ГП „НИТИ"**
_____ **В.С. Вахрушева**
04.07 2008 г.

**Зав. сектором ГП „НИТИ"**
_____ **Т.А. Дергач**
04.07 2008 г.

**Зам. зав. отд. 15 ГП „НИТИ"**
_____ **В.М. Ворона**
05.04 2008 г.

**Директор технический ЗАО " Никопольский завод стальных труб „ЮТиСТ"**
_____ **Н.Н. Шевченко**
23.04 2008 г.

МЕУ = Палица = ТУ /Пахар/

3 Пункт 3.2.1. Таблицу 1 изложить в новой редакции.

Таблица 1

| Марка стали | Массовая доля элементов, % | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | углерод *не более* | кремний | хром | марганец | сера | фосфор | никель | медь | ванадий |
| | | | | | *не более* | | | | |
| 06Х1-У | 0,065 | 0,17-0,37 | 1,00-1,30 | 0,40-0,65 | 0,010 | 0,015 | 0,25 | 0,25 | – |
| **06Х1Ф-У** | 0,065 | 0,17-0,37 | 1,00-1,30 | 0,40-0,65 | 0,010 | 0,015 | 0,25 | 0,25 | 0,04-0,08 |

**Примечание 1. В стали допускается наличие алюминия массовой долей от 0,020 % до 0,060 %.**

**Примечание 2. В стали марки 06Х1-У допускается наличие ниобия массовой долей от 0,02 % до 0,06 % и (или) ванадия массовой долей от 0,02 % до 0,06 %, при этом суммарная массовая доля этих элементов должна составлять от 0,02 % до 0,06 %.**

4 Пункт 3.2.3 изложить в новой редакции:

«3.2.3 В готовом прокате допускаются отклонения по массовой доле серы и фосфора не более чем на плюс 0,005 % каждого элемента, по остальным элементам - в соответствии с ГОСТ 4543»

5 Пункт 3.2.9. Таблицу 2 дополнить примечанием 4 в следующей редакции.

Примечание 4. Механические свойства металла труб из стали 06Х1-У с ванадием и (или) ниобием должны соответствовать механическим свойствам для труб из стали 06Х1Ф-У.

6 Пункт 3.2.12 изложить в редакции:

3.2.12 Величина ферритного зерна в металле труб из стали 06Х1-У не должна быть крупнее балла 7 по ГОСТ 5639. Величина ферритного зерна в трубах из стали 06Х1-У, содержащей ниобий и (или) ванадий, а также в трубах из стали 06Х1Ф-У – не должна быть крупнее балла 8 по ГОСТ 5639.

7 Пункт 3.2.13 дополнить текстом: Трубы из стали 06Х1-У должны выдерживать испытания на стойкость к сероводородному коррозионному растрескиванию под напряжением при пороговом напряжении, равном 0,7 $\sigma_{0,2}$.($\sigma_{пор.}$= 0,7 $\sigma_{0,2}$).

8 Пункт 5.13 дополнить текстом: Испытания на стойкость металла труб к сероводородному коррозионному растрескиванию под напряжением проводят по стандарту NACE TM 0177, метод А, испытательная среда: 5% NaCl, 0,5% $CH_3COOH$, 3000 мг/л $H_2S$, pH = 3-4.

9 Пункт 5.5 . Заменить слова : «по ТУ 2-034-0221197-011» на « по действующей нормативной документации».

Держспоживстандарт України
Державне підприємство
«Дніпропетровський регіональний державний науково-технічний центр стандартизації, метрології та сертифікації»
ЗАРЕЄСТРОВАНО

# Результати випробувань труб зі сталі 06Х1-У на стійкість проти сульфідного корозійного розтріскування під напруженням за методом NACE TM0177

**ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО "НАУКОВО-ДОСЛІДНИЙ ТА КОНСТРУКТОРСЬКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ІНСТИТУТ ТРУБНОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ ІМ. Я.Ю.ОСАДИ (ДП"НДТІ")**
**НАУКОВО-ІНЖЕНЕРНИЙ ЦЕНТР З ВИПРОБУВАНЬ ТРУБ, БАЛОНІВ, ІНШОЇ ПРОДУКЦІЇ І МАТЕРІАЛІВ**

*вул. Писаржевського, 1-а,*
*м. Дніпропетровськ-5,*
*49600, Україна,*
*тел. (056)713-53-86, ф.372-45-41*
*E-mail:postmaster@vniti.dp.ua*

*Атестат акредитації № UA 6.002.T.687*
*виданий Національним агентством*
*з акредитації України. Дійсний до 24.02. 2010 р.*
*Дозвіл №1220.07.30-74.30.0 Держнаглядохоронпраці*
*України. Дійсний до 20.04.2012 р.*

**ЗАТВЕРДЖУЮ:**
Заступник директора ГП «НДТІ»
**В.С. ВАХРУШЕВА**

**ЗАТВЕРДЖУЮ:**
Керівник випробувального центру
**Л.Д. СТОГНІЙ**

**ПРОТОКОЛ ВИПРОБУВАНЬ № 82-2402** від «25» березня 2009 р.

***на тривкість до сірководневого корозійного розтріскування під напругою зразків нафтогазопровідних труб зі сталі 06Х1-У***

**1. Замовник:** Міністерство промислової політики України.

**2. Підстава для проведення випробувань:** договір від 01. 10. 2008 р. № 400 мч-08 Випробування проведені у відділі корозійного розтріскування металів Фізико-механічного інституту ім. Г.В. Карпенка Національної академії наук України, м. Львів.

**3. Завод-виготівник труб:** ЗАТ «Нікопольський завод сталевих труб «ЮТіСТ», м. Нікополь, Україна.

**4. Найменування продукції, яка контролюється:** Труби нафтогазопровідні розмірами: ∅89×8 мм і ∅ 114×9 мм груп міцності Х 42 і Х 52 за стандартом API Spec 5 L-2004 зі сталі марки 06Х1-У

**5. Матеріал труб.** Хімічний склад і механічні властивості металу труб згідно сертифікату, представленого ЗАТ «Нікопольський завод сталевих труб «ЮТіСТ», наведені в таблицях 1 і 2. (див. нижче).

Таблиця 1. Хімічний склад труб ∅89×8 мм і ∅ 114×9 мм зі сталі 06Х1-У

| № плавки | Вміст елементів, % | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | C | Cr | Cu | Mn | P | S | Si | Ni | Al | V (Nb) |
| 26475 | 0,06 | 1,11 | 0,19 | 0,49 | 0,004 | 0,004 | 0,27 | 0,11 | 0,022 | – |
| 26550 | 0,07 | 1,10 | 0,21 | 0,46 | 0,014 | 0,006 | 0,26 | 0,12 | 0,02 | (0,023) |
| Вимоги . ТУ | н.б. 0,07 | 1,0-1,3 | н.б. 0,25 | 0,40-0,65 | н.б. 0,020 | н.б. 0,015 | 0,17-0,37 | н.б. 0,25 | н.б. 0,06 | 0,02-0,06 |

Таблиця 2. Механічні властивості труб ∅89×8 мм і ∅ 114×9 мм зі сталі 06Х1-У.

| № плавки | Механічні властивості | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Межа міцності, $\sigma_в$, Н/мм$^2$ | Межа текучості, $\sigma_{0,2}$, Н/мм$^2$ | Відносне видовження, $\delta_5$, % | Примітка |
| 26475 | 420<br>420 | 300<br>300 | 35<br>38 | Х 42 |
| 26550 | 470<br>475 | 365<br>370 | 33<br>32 | Х 52 |
| Вимоги ТУ, не менше | 413 | 289 | 25 | для Х 42 |
| | 455 | 359 | 25 | для Х 52 |

**6. Методика випробувань на тривкість до сірководневого корозійного розтріскування під напругою.**

Випробування зразків труб зі сталі 06Х1-У проведені згідно методиці NACE TM 0177-2000, метод А. Standard Test Method Laboratory Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Corrosion Cracking in $H_2S$ Environments. – Houston, Tx.: National Association of Corrosion Engineers (NACE), 2000.

Випробуванням піддавали циліндричні зразки діаметром 6,4 мм, по 5 зразків від труб кожної плавки і кожного розміру труб.

*Середовище* – 5%-ний водяний розчин NaCl + 0,5% $CH_3COOH$, насичений $H_2S$, початковий pH – 2,7; pH ≤ 3,5; температура випробувань – 20 ± 2°С.

*Величина розтягуючих напруг:*

– *для труб групи міцності Х 42* – 232 МПа (0,8 $\sigma_{Tmin}$);

– *для труб групи міцності Х 52* – 251 МПа (0,7 $\sigma_{Tmin}$);

*Тривалість випробувань* – 720 годин.

**7. Результати випробувань**

За час випробувань 720 годин за методикою NACE TM 0177-2000, метод А, при розтягуючих напругах:

– для труб групи міцності Х 42 – 232 МПа (0,8 $\sigma_{Tmin}$);

– для труб групи міцності Х 52 – 251 МПа (0,7 $\sigma_{Tmin}$);

жоден з випробуваних зразків не зруйнувався. Металографічним аналізом у зразках, які пройшли випробування, тріщини не виявлені. Задовільні результати – 100%.

**Висновки.**

1. За хімічним складом і механічними властивостями нафтогазопровідні труби ∅89×8 мм і ∅ 114×9 мм зі сталі марки 06Х1-У згідно сертифікатним даним відповідають вимогам стандарту API Spec 5L-2004 для труб груп міцності Х 42 і Х 52.

2. Зразки, виготовлені з нафтогазопровідних труб ∅89×8 мм і ∅ 114×9 мм зі сталі марки 06Х1-У груп міцності Х 42 і Х 52 стійкі проти сірководневого корозійного розтріскування під напругою при випробуванні за методикою NACE TM 0177-2000: гранична напруга, визначена за методикою NACE TM 0177, складає не менше 0,8 $\sigma_{Tmin}$ (232 МПа) для труб груп міцності Х42 і не менше 0,7 $\sigma_{Tmin}$ (251 МПа) для труб груп міцності Х52 . Задовільні результати склали 100%.

**3.** Отримані показники відповідають вимогам ТУ на труби зі сталі 06Х1-У.

Протокол склав _____ зав. сектором, к.т.н. ***Т.О. Дергач***

*підпис* *посада* *ініціали, прізвище*

# Результати випробувань труб зі сталі 06Х1-У на стійкість проти водневого розтріскування за методом NACE TM0284

**ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО "НАУКОВО-ДОСЛІДНИЙ ТА КОНСТРУКТОРСЬКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ІНСТИТУТ ТРУБНОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ ІМ. Я.Ю.ОСАДИ (ДП"НДТІ")**
**НАУКОВО-ІНЖЕНЕРНИЙ ЦЕНТР З ВИПРОБУВАНЬ ТРУБ, БАЛОНІВ, ІНШОЇ ПРОДУКЦІЇ І МАТЕРІАЛІВ**

*вул. Писаржевського, 1-а,*
*м. Дніпропетровськ-5,*
*49600, Україна,*
*тел. (056)713-53-86, ф.372-45-41*
*E-mail:postmaster@vniti.dp.ua*

*Атестат акредитації № UA 6.002.T.687*
*виданий Національним агентством*
*з акредитації України. Дійсний до 24.02. 2010 р.*
*Дозвіл №1220.07.30-74.30.0 Держнаглядохоронпраці України. Дійсний до 20.04.2012 р.*

**ЗАТВЕРДЖУЮ:**
Заступник директора ГП «НДТІ»
**В.С. ВАХРУШЕВА**

**ЗАТВЕРДЖУЮ:**
Керівник випробувального центру
**Л.Д.СТОГНІЙ**

**ПРОТОКОЛ ВИПРОБУВАНЬ № 83-2402** від «25» березня 2009 р.

***на тривкість до водневого розтріскування у сірководневому середовищі зразків нафтогазопровідних труб зі сталі 06Х1-У***

**1. Замовник:** Міністерство промислової політики України.

**2. Підстава для проведення випробувань:** договір від 01. 10. 2008 р. № 404 мч-08 Випробування проведені у відділі корозійного розтріскування металів Фізико-механічного інституту ім. Г.В. Карпенка Національної академії наук України, м. Львів.

**3. Завод-виготівник труб:** ЗАТ «Нікопольський завод сталевих труб «ЮТіСТ», м. Нікополь, Україна.

**4. Найменування продукції, яка контролюється:** Труби нафтогазопровідні розмірами : ∅89×8 мм і ∅ 114×9 мм класу міцності Х 42 і Х 52 за стандартом API Spec 5L-2000 зі сталі марки 06Х1-У.

**5. Матеріал труб.** Хімічний склад і механічні властивості металу труб згідно сертифіката, представленого ЗАТ «Нікопольський завод сталевих труб «ЮТіСТ», наведені в таблицях 1 і 2. (див. нижче).

Таблиця 1. Хімічний склад труб ∅89×8 мм і ∅ 114×9 мм зі сталі 06Х1-У

| № плавки | Вміст елементів, % | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | C | Cr | Cu | Mn | P | S | Si | Ni | Al | V (Nb) |
| 26475 | 0,06 | 1,11 | 0,19 | 0,49 | 0,004 | 0,004 | 0,27 | 0,11 | 0,022 | – |
| 26550 | 0,07 | 1,10 | 0,21 | 0,46 | 0,014 | 0,006 | 0,26 | 0,12 | 0,02 | (0,023) |
| Вимоги . ТУ | н.б. 0,07 | 1,0-1,3 | н.б. 0,25 | 0,40-0,65 | н.б. 0,020 | н.б. 0,015 | 0,17-0,37 | н.б. 0,25 | н.б. 0,06 | 0,02-0,06 |

Таблиця 2. Механічні властивості труб ∅89×8 мм і ∅ 114×9 мм зі сталі 06Х1-У

| № плавки | Механічні властивості | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Межа міцності, $\sigma_в$, Н/мм$^2$ | Межа текучості, $\sigma_{0,2}$, Н/мм$^2$ | Відносне видовження, $\delta_5$, % | Примітка |
| 26475 | 420 | 300 | 35-38 | Х 42 |
| 26550 | 470-475 | 365-370 | 33-34 | Х 52 |
| Вимоги ТУ, не менше | 413 | 289 | 25 | для Х 42 |
| | 455 | 359 | 25 | для Х 52 |

**6. Методика випробувань на тривкість до водневого розтріскування у сірководневому середовищі.**

Випробування зразків труб зі сталі 06Х1-У проведені згідно методиці NACE Standard TM0284-2000 Standard Test Method Evaluation of Pipeline and pressure Vessel Steels for Resistance to Hydrogen-Induced Cracking. – Houston, Tx.: National Association of Corrosion Engineers (NACE), 2000. 10 p

Випробуванням піддавали пласкі зразки розмірами 3×15×80 мм, по 5 зразків від труб кожної плавки і кожного розміру труб.

*Середовище* – 5%-ний водяний розчин NaCl + 0,5% $CH_3COOH$, насичений $H_2S$, початковий pH – 2,7; pH ≤ 3,5; температура випробувань – 20 ± 2°С. Склад, pH і температура розчину відповідає методу NACE TM 0177-2000.

*Тривалість випробувань* – 96 годин.

Після випробувань визначали наявність тріщин і інтенсивність (швидкість корозії) зразків у мм/рік за показником $К_м$, який визначали за формулою:

$$К_м = m_0 - m_1/F \bullet t ,$$

де $m_0$ и $m_1$ – відповідно маса зразка до і після випробувань, г;

F – поверхня зразка, м$^2$;

t – час проведення випробування, год.

**7. Результати випробувань**

Після випробувань потягом 96 годин за методикою NACE TM 0284-2000 на жодному із випробуваних зразків тріщини або поверхневі пухирі не утворилися. Металографічним аналізом у зразках, які пройшли випробування, поздовжні й поперечні тріщини не виявлені. Задовільні результати – 100%. Швидкість корозії зразків склала 0,29-0,30 мм/рік.

**Висновки.**

**1.** За хімічним складом і механічним властивостям нафтогазопровідні труби зі сталі 06Х1-У згідно сертифікатним даним відповідають вимогам стандарту API Spec 5L-2005 для труб груп міцності Х 42 і Х 52.

**2.** Зразки, виготовлені з нафтогазопровідних труб груп міцності Х 42 і Х 52 зі сталі 06Х1-У стійкі проти водневого корозійного розтріскування при випробуванні за методикою NACE TM 0284-2005 у сірководневому середовищі метода NACE TM 0177-2005: тріщини на зразках після випробувань протягом 96 годин відсутні. Задовільні результати склали 100 %. Швидкість корозії зразків – 0,29-0,30 мм/рік

**3.** Отримані показники відповідають вимогам ТУ на труби зі сталі 06Х1-У.

**Протокол склав** _____ **зав. сектором, к.т.н.** ***Т.О. Дергач***

**ЗАТВЕРДЖУЮ**

**В.о. директора ДП «НДТІ**

**_____С.І. Горгуль**

**«__02__» _____ 2012 р.**

**АКТ**

**виготовлення першої промислової партії нафтогазопровідних труб Ø 114×9 мм зі сталі 06Х1-У на ЗАТ «Нікопольський завод сталевих труб «НЗСТ «ЮТіСТ»**

Першу промислову партію труб Ø 114×9 мм зі сталі 06Х1У виготовляли на ЗАТ «Нікопольський завод сталевих труб «НЗСТ «ЮТіСТ» (ЗАТ «НЗСТ «ЮТіСТ») методом гарячої прокатки на трубопрокатному агрегаті «ТПА 140», з трубної заготівки Ø 120 мм плавки № 26550 виробництва ЗАТ «Донецький Мініметалургійний завод «ІСТІЛ Україна» за розробленою ДП «НДТІ» технологією і при авторському супроводженні спеціалістів ДП «НДТІ».

Виготовлення труб розмірами Ø 114×9мм здійснювали згідно з промисловими ТУ У 27.2-30926951-106 за технологічною схемою, яка включала наступні операції:

- розрізання суцільних трубних заготівок на мірні довжини 1500-1600 мм;
- нагрівання трубних заготовок у кільцевій печі при температурі 1190-1200°С, при цьому дотримувалися режиму, при якому температура по зонах печі підвищувалася монотонно і відповідала: у I зоні - 965 ± 35°С, у II зоні -1050 ± 50°С, у III зоні - 1145 ± 25°С, у IV і V зонах - 1185 ± 15°С. Загальний час перебування заготівок у печі склав приблизно 2 год.;
- передача трубних заготівок на прошивний стан;
- прошивка суцільних трубних заготівок у циліндричну порожнисту гільзу розмірами Ø 121×12 мм на оправці Ø 88 мм при температурі 1180-1190 °С;
- передача порожнистих заготовок на автоматичний стан;
- прокатка труб на автоматичному стані на оправках Ø 94 і 96 мм у калібрі Ø 114 мм при температурі 1050-1070°С;
- передача труб на двохвалковий розкатний стан;
- подвійна розкатка труб на розкатному стані на оправках Ø 102 мм на розмір Ø 122×9 мм;
- підігрів труб перед калібрувальним станом у щільовій газовій печі при температурі 880-900°С;
- передача труб на семиклітьовий калібрувальний стан;

- калібрування труб на кінцевий розмір Ø 114×9 мм при температурі 800-850°С;
- правка труб на чотирьохвалковому правильному стані;
- передача труб у відділ технічного контролю (ВТК) на огляд і контроль;
- візуальний контроль зовнішньої поверхні і «на лампочку» внутрішньої поверхні труб, вимірювання зовнішнього діаметру і товщини стінки.

Прокатка дослідної партії труб по розробленому режиму пройшла задовільно.

Візуальний огляд зовнішньої і внутрішньої поверхонь труб показав їхню задовільну якість і відсутність масових дефектів.

Коефіцієнт витрати металу по промисловій партії труб зі сталі 06Х1-У склав 1,16, що відповідає середньому коефіцієнту. по трубопрокатному цеху № 1 ЗАТ «НЗСТ «ЮТіСТ».

З відібраних зразків-патрубків були виготовлені зразки і проведено дослідження мікроструктури, випробування механічних властивостей на розтягування і ударну в'язкості при температурах мінус 20°С, мінус 40°С і мінус 60°С, а також корозійної стійкості.

Результати випробувань показали, що труби мають дрібнозернисту однорідну феррито-перлітну мікроструктуру з рівновісними феритними зернами розмірами 15...26 мкм, що відповідають № 8-9 за ГОСТ 5639 (заплановані вимоги не крупніше № 8). Така структура отримана завдяки завершенню деформації при температурі міжкритичного інтервалу для даної сталі..

За рівнем механічних властивостей труби зі сталі 06Х1-У відповідають класу міцності Х 52 за стандартом API 5L. Відзначається висока ударна в'язкість труб, у тому числі при від'ємних температурах мінус 40 і мінус 60°С, і низьке значення співвідношення $\sigma_{0,2}$ / $\sigma_в$. За вказаними показниками отримані труби перевищують вимоги ТУ.

Корозійні випробування дослідної партії труб зі сталі 06Х 1-У проведені у ДП «НДТІ» і у «Фізико-механічному інституті ім.. Г.В. Карпенко» НАН України, м. Львів. Вони показали наступне:

- швидкість корозії зразків у хлоридно-ацетатному середовищі при випробуванні протягом 1500 годин склала 0,013 мм/рік;
- швидкість корозії у сірководневому середовищі, яке відповідало методу NACE TM 0177, склала 0,29 мм/рік;
- граничне напруження розтріскування при випробуванні на сульфідне корозійне розтріскування за методом NACE TM 0177 (метод А) склала 75-80% від границі плинності сталі;
- крихкі тріщини і «блістеринги» при випробуванні на водневе розтріскування у сірководневому середовищі за методом NACE TM 0284 були відсутні.

Нафтогазопровідні труби Ø 114×9 мм зі сталі 06Х1-У у кількості близько 200 тон передані споживачеві ВАТ «Укрнафта» для промислового використання на його підприємствах.

Розрахований очікуваний річний економічний ефект у нафтогазовидобувній галузі за рахунок використання труб зі сталі 06Х1-У підвищеної корозійної стійкості замість застосовуваних у цей час труб зі сталі 20, складає 23 000 грн. з розрахунку на 1 тону труб (у цінах 2012 року).

Висновки:

1. Виготовлена за розробленою ДП «НДТІ» та при авторському супроводженні розробників дослідна партія нафтогазопровідних труб Ø 114×9 мм зі сталі 06Х1У володіє високим комплексом механічних і корозійних властивостей і за якісними показниками відповідає запланованим вимогам.

2. Необхідно продовження робіт в напрямку розширення сортаменту нафтогазопровідних труб зі сталі 06Х1У відповідно до потреб споживачів, впровадження технології виготовлення зазначених труб на ЗАТ «НЗСТ «ЮТіСТ» при виготовленні промислових партій труб, і поширення розробленої технології на інші трубні заводи України.

3. Очікуваний річний економічний ефект у нафтогазовидобувній галузі за рахунок використання труб зі сталі 06Х1-У підвищеної корозійної стійкості замість застосовуваних у цей час труб зі сталі 20 пониженої корозійної стійкості, складає 23 000 грн. з розрахунку на 1 тону труб.

зав. сектором ДП «НДТІ», к.т.н. Т.О. Дергач

# ДОДАТОК К

# ВПРОВАЖЕННЯ ТУБ ЗІ СТАЛІ 06Х1-У В НАФТОГАЗОВИДОБУВНІЙ ГАЛУЗІ УКРАЇНИ

**ЗАТВЕРДЖУЮ**

**Заступник голови правління**
**ОАО "Укрнафта"**

_____ **Т.В. Франчук**

"19" 04 2011 р.

## АКТ
## про використання й наміри впровадження на підприємствах ВАТ «Укрнафта» нафтогазопровідних труб зі сталі 06Х1-У підвищеної корозійної стійкості

Експериментальні зразки та дослідні партії нафтогазопровідних труб зі сталі 06Х1-У розмірами Ø 76×6мм, Ø 89×8мм, Ø 114×9мм, виготовлені на ЗАТ «Нікопольський завод сталевих труб «ЮТіСТ» за розробленою ДП «Науково-дослідний та конструкторсько-технологічний інститут ім. Я.Ю. Осади» технологією, успішно використовуються у якості трубопроводів по перекачці агресивних високомінералізованих пластових вод на підприємствах ВАТ «Укрнафта»: НГВУ «Охтирканафтогаз» і НГВУ «Полтаванафтогаз».

Перший експериментальний трубопровід з труб Ø 114×9 мм зі сталі 06Х1-У працює на НГВУ «Охтирканафтогаз» без корозійних ушкоджень протягом більше 15 років. За цей період там відбулося більше 3000 поривів трубопроводів із труб, які масово застосовуються в цей час, є випадки виходу труб з ладу через 3-6 місяців експлуатації.

Підприємства ВАТ «Укрнафта» зацікавлені у використанні й впровадженні нафтогазопровідних труб зі сталі 06Х1-У підвищеної корозійної стійкості та експлуатаційної надійності на своїх підприємствах для подовження терміну безаварійної експлуатації трубопроводів.

Начальник технічного управління _____ Лігоцький В.М.

Начальник відділу науки і нової техніки технічного управління _____ Пахар В.І.

# ДОДАТОК Л

## РОЗРАХУНОК ОЧІКУВАНОГО ЕКОНОМІЧНОГО ЕФЕКТУ ВІД ВПРОВАДЖЕННЯ НАФОГАЗОПРОВІДНИХ ТРУБ ПІДВИЩЕНОЇ КОРОЗІЙНОЇ СТІЙКОСТІ У НАФТОГАЗОВИДОБУВНІЙ ГАЛУЗІ

Економічний ефект від впровадження нафтогазопровідних труб зі сталі 06Х1-У підвищеної корозійної стійкості та експлуатаційної надійності буде отримано у виробника і споживача труб.

Економічний ефект у виробника труб буде отримано за рахунок:

- прибутку при випуску затребуваної на світовому ринку конкурентоспроможної продукції без капітальних вкладень;

- зниження енерговитрат (на 35-40 %), зменшення вигоряння металу ~ на 10 % і ~ на 35-40 % виділень тепла в атмосферу цеху завдяки виробництву високоякісних труб за енергозберігаючою технологією, без застосування енергоємної операції термічного обробленя.

При об'ємі виробництва нафтогазопровідних труб підвищеної корозійної стійкості у І рік після впровадження ~ 1000 т, очікуваний економічний ефект у виробника труб ($\mathbf{E_1}$) за рахунок підвищення вартості високоякісних труб при зменшенні їх собівартості за експертною оцінкою складе ~ **5 280 000 грн.** і буде зростати при освоєнні промислового виробництва і збільшенні випуску труб.

Економічний ефект у споживачів труб буде отримано – за рахунок значного підвищення терміну безаварійної експлуатації трубопроводів з труб зі сталі 06Х1-У підвищеної корозійної стійкості в агресивних нафтопромислових середовищах.

Економічний ефект від використання труб підвищеної корозійної стійкості у споживачів може бути розрахований за формулою, прийнятою в "Методиці визначення економічної ефективності НДР в чорній металургії":

$$E_2 = (Цб \times \cdot \alpha c - Ц_Н) \times А, \qquad (1)$$

де Цб – ціна базового виробу (труб, що використовують у цей час);

Цн – ціна нового виробу (труб підвищеної корозійної стійкості);

А – річне виробництво і використання виробів

$\alpha_c$ – коефіцієнт зміни терміну служби нового устаткування (у нашому випадку труб).

Згідно "Методики визначення економічної ефективності НДР в чорній металургії" цей коефіцієнт розраховується з урахуванням щорічного здешевлення вартості устаткування, зважаючи на зростання продуктивності праці, за формулою:

$$\alpha_c = \frac{P_б + E_н}{P_н + E_н}, \qquad (2)$$

де *Ен* – нормативний коефіцієнт ефективності, що зазвичай приймається на рівні 0,15;

*Рб і Рн* розраховуються за формулою:

$$P = \frac{E}{(1+E)^T - 1}, \qquad (3)$$

де $E$ = 0,1 (коефіцієнт, що враховує щорічне здешевлення вартості устаткування із зростанням продуктивності праці);

$T$ – термін служби базового і нового устаткування (труб).

За даними промислової статистики термін служби нафтогазопровідних труб зі сталі 20 за ГОСТ 8732, що використовують у агресивних середовищах у нафтогазовидобувній галузі в цей час в середньому складає 3 роки, а труб підвищеної корозійної стійкості зі сталі 06Х1-У, виготовлених за розробленою технологією, як випливає з результатів попередніх досліджень, складає не менше 15 років, тоді: *Рб* = 0,3; *Рн*=0,03 (формула 3); $\alpha_c$= 2,5 (формула 2).

При заміні навіть невеликого об'єму (у перший рік впровадження 1000 тон) нафтогазопровідних труб зі сталі 20, вартість яких складає приблизно 20 000 грн., на більш корозійностійкі труби за розробленою технологією, вартість яких складає приблизно 27 000 грн. (за даними ЗАТ «НЗСТ «ЮТіСТ», у цінах 2012 року, очікуваний річний економічний ефект у споживачів (підприємства ПАТ «Укрнафта») складе:

$$\mathbf{E_2 = (20\,000 \times 2{,}5 - 27\,000) \times 1000 = 23\,000\,000\ грн.}$$

та буде зростати пропорційно збільшенню об'єму споживання, терміну служби і зниженню собівартості труб при освоєнні технології їх виробництва.

Загальний очікуваний економефект від впровадження нафтогазопровідних труб зі сталі 06Х1-У в трубній і нафтогазовидобувній галузі (у першому році впровадження) складе **$E_{заг.}=E_1+E_2$=5 200 000+ 23 000 000= 28 200000 грн.** та буде зростати зі збільшенням виробництва і споживання зазначених труб.

В.о. директора ДП «НДТІ» С.І. Горгуль

Керівник НДДТР,
зав. сектором ДП «НДТІ», к.т.н. Т.О. Дергач

Зав. ПГВ В.В. Обрізан

Головний бухгалтер Є.І. Олещук

# ДОДАТОК М

ЗАТВЕРДЖЕНО:

Директор ДП «НДТІ»

к.т.н. _____ Г.Г. Шепель

## РЕКОМЕНДАЦІЙ З ПРОМИСЛОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ ВИРОБНИЦТВА І РАЦІОНАЛЬНОГО ВИКОРИСТАННЯ ТРУБ НАФТОГАЗОВОГО СОРТАМЕНТУ ПІДВИЩЕНОЇ КОРОЗІЙНОЇ СТІЙКОСТІ

Аналіз технології виробництва і результатів випробувань нафтогазопровідних труб зі сталі 06Х1-У підвищеної корозійної стійкості показав, що зазначені труби діаметром від 76 до 168 мм можуть промислово виготовлятися за енергозберігаючою технологією на існуючому обладнанні трубних заводів України, які володіють трубопрокатними агрегатами типу «ТПА 140» і не мають термічних засобів для гартування й відпуску труб: ЗАТ «Нікопольський завод сталевих труб «ЮТіСТ» (ЗАТ «НЗСТ «ЮТіСТ»), ВАТ «ІНТЕРПАЙП НИЖНЬОДНІПРОВСЬКИЙ ТРУБОПРОКАТНИЙ ЗАВОД», м. Дніпропетровськ, ТОВ «ІНТЕРПАЙП НІКО-ТЬЮБ», м. Нікополь, ЗАТ «Дніпропетровський трубний завод».

Існує можливість розширення сортаменту нафтогазопровідних труб зі сталі 06Х1-У від діаметра 20 мм (холоднокатані труби) до діаметра 325 мм. Виготовлення труб підвищеної корозійної стійкості широкого сортаменту діаметром до 325 мм включно може бути здійснене на трубних заводах ЗАТ «НЗСТ «ЮТіСТ» (холоднокатані труби – на станах холодної прокатки типу ХПТ 90…ХПТ 32) і на ТОВ «ІНТЕРПАЙП НІКОПОЛЬСЬКА ТРУБНА КОМПАНІЯ» (гарячекатані труби великого діаметру - на трубопрокатному агрегаті «ТПА-350»).

Для труб діаметром більше 168 мм – до 325 мм необхідно розширення сортаменту трубної заготівки до діаметра 150-250 мм.

Оскільки розроблена сталь 06Х1У має низький вуглецевий еквівалент (Се менше 0,4) вона може використовуватися у вигляді рулонного або листового прокату для виготовлення зварених труб великого діаметру підвищеної корозійної стійкості (на ТОВ «ІНТЕРПАЙП НОВОМОСКОВСЬКИЙ ТРУБНИЙ ЗАВОД» і ВАТ «Харцизький трубний завод»), які потребує газонафтовидобувна галузь України.

Нафтогазопровідні труби зі сталі 06Х1-У можуть застосовуватися майже на всіх нафтових і газових родовищах України і поставлятися на експорт.

Перспективним є застосування зазначених труб при видобутку нафти і газу в морях і на морських шельфах.

Завдяки високій ударній в'язкості при від'ємних температурах (нижче міну 60°С), а також низькому вуглецевому еквіваленту сталі (Се ≤ 0,40), труби зі сталі 06Х1-У можуть застосовуватися в умовах Крайньої Півночі, а сталь – для виробництва листового прокату для виробництва зварних труб великого діаметру для магістральних газопроводів, які працюють в умовах агресивних середовищ.

У розроблених серійних технічних умовах на нафтогазопровідні труби зі сталі 06Х1-У з високими гарантованими корозійними і механічними властивостями (ТУ У № 27.2-30926951-106) наведено характеристики агресивних середовищ, в яких зазначені труби можуть експлуатаататись протягом тривалого часу без корозійних ушкоджень. Вони відповідають складу пластових вод підприємств ВАТ «Укрнафта» (НГВУ «Охтирканафтогаз», «Полтаванафтогаз», «Долинанафтогаз», а також ДП «Укргазвидобування», де труби зі сталі 06Х1-У експлуатуються без корозійних ушкоджень протягом тривалого часу.

Заступник директора ДП «НДТІ»,
д.т.н. В.П. Сокуренко

Керівник НДР,
зав сектором технологій виробництва
і дослідження труб з корозійностійких
сталей, к.т.н. Т.О. Дергач

# ДОДАТОК Н

## Лабораторні дослідження труб з феритно-аустенітної сталі 02Х22Н5АМ3

Державне підприємство
"Науково-дослідний
та конструкторсько-технологічний
інститут трубної промисловості
ім. Я.Ю. Осади"
ДП "НДТІ"

вул. Писаржевського, 1-а
м. Дніпропетровськ-5, Україна, 49600,
Тел.:713-46-01, факс: 732-45-89; 372-45-31
E-mail: postmaster@vniti.dp.ua

Государственное предприятие
"Научно-исследовательский
и конструкторско-технологический
институт трубной промышленности
им. Я.Е. Осады"
ГП "НИТИ"

ул. Писаржевского, 1-а
г. Днепропетровск-5, Украина, 49600,
Тел.:713-46-01, факс: 732-45-89; 372-45-31
E-mail: postmaster@vniti.dp.ua

**ЗАТВЕРДЖУЮ:**
**В.о. директора ДП «НДТІ»**
**С.І. Горгуль**
**16.03. 2011 р.**

### ПРОТОКОЛ
### ВИПРОБУВАННЯ ЗРАЗКІВ ГАРЯЧЕПРЕСОВАНИХ ТРУБ ЗІ СТАЛІ 02Х22Н5АМ3 ПІСЛЯ ТЕРМІЧНИХ ОБРОБЛЕНЬ У ЛАБОРАТОРНИХ УМОВАХ

На основі аналізу літератури, результатів попередніх досліджень і їх аналізу для лабораторних експериментів обрані наступні режими термічного оброблення гарячепресованих труб з корозійностійкої феритно-аустенітної (дуплексної) хромонікельмолібденової сталі 02Х22Н5АМ3 (таблиця 1).

Таблиця 1

Режими термічного оброблення зразків гарячепресованих труб ∅ 95 × 11 мм зі сталі 02Х22Н5АМ3 плавки № 870255.

| № режиму | Режим термічного оброблення зразків труб |
|---|---|
| 1 | Гартування у воду від температури 1050°С (нині діюча технологія) |
| 2 | Гартування у воду від температури 1100°С |
| 3 | Гартування у воду від температури 1150°С |
| 4 | Подвійне гартування у воду: від температури 1100°С + від температури 1050°С |
| 5 | Подвійне гартування у воду: від температури 1150°С + від температури 1050°С |

Для випробувань були використані зразки-сегменти, вирізані у подовжньому напрямку з патрубків, відібраних від гарячепресованих труб, виготовлених з трубної заготовки ∅ 180 мм плавки № 870255 (таблиця 2).

Таблиця 2

Хімічний склад трубної заготовки і труб зі сталі 02Х22Н5АМ3 пл. № 870255.

| Вміст хімічних елементів, % | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| C | Si | Mn | P | S | N | Cr | Mo | Ni | V | PRE |
| 0,020 | 0,48 | 1,67 | 0,024 | 0,001 | 0,18 | 22,05 | 3,11 | 5,32 | 0,08 | 35,19 |

Досліджено мікроструктуру і проведені наступні порівняльні випробування корозійної стійкості зразків труб, оброблених за діючим і запропонованими режимами термічного оброблення:

- на стійкість до пітінгової корозії (ПК) у 10%-ому розчині заліза трихлорида гексагідрата за методом А стандарта ASTM-G-48, при температурах 30, 40 і 45 °С;

- на стійкість до корозійного розтріскування (КР) у киплячому при температурі 155 °С розчині магнію хлориду за стандартом ASTM-G-36 на вигнутих зразках з розтягуючими напругами, рівними 315 і 270 МПа (70 і 60% відповідно від нормованої границі текучості труб, яка дорівнює 450 МПа);

Результати досліджень і випробувань представлені в таблицях 3 і 4 і на рисунках 1 і 2.

Таблиця 3

Результати порівняльних випробувань на стійкість проти ПК зразків гарячепресованих труб зі сталі 02Х22Н5АМ3, після термічних оброблювань за різними режимами.

| Технологія термообробки (№ режиму) | Питома втрата ваги зразків, г/см$^2$, при температурі випробувань, °С | | | Примітка |
|---|---|---|---|---|
| | 30 | 40 | 45 | |
| Нині діючий 1 | 0,00008-0,0001 (0,0001) | 0,0006-0,009 (0,0048) | - | пітінги |
| 2 | 0,0001-0,00023 (0,00016) | 0,0071-0,0096 (0,0089) | - | пітінги |
| 3 | 0,00003-0,00004 (0,000033) | 0,00005-0,00006 (0,000057) | 0,00005-0,00007 (0,000062) | пітінги відсутні |
| 4 | 0-0,000012 (0,000010) | 0,00002-0,00003 (0,000017) | 0-0,000034 (0,000018) | пітінги відсутні |
| Вимоги стандарту | Швидкість корозії не більше 0,0001 г/см$^2$, відсутність пітінгів | | | |

Таблиця 4

Результати порівняльних випробувань на стійкість до КР зразків гарячепресованих труб зі сталі 02Х22Н5АМ3 після термічних оброблювань за різними режимами.

| Режим термо-обробки (№ режиму) | Час до розтріскування, год., при напругах, МПа | | Вміст фериту, % | Примітка |
|---|---|---|---|---|
| | 270 | 315 | | |
| Нині діючий 1 | 86-98 (91) | 59-73 (64) | 53 | незадовільно |
| 2 | 52-65 (57) | 35-43 (34) | 62 | незадовільно |
| 3 | 224-236 (232) | 203-212 (206) | 52 | задовільно |
| 4 | 235-262 (250) | 212-238 (230) | 53 | задовільно |
| Вимоги споживачів | Відсутність тріщин при випробуванні протягом більше 200 годин | | | |

Примітка: випробуванням піддавали по 3 зразка кожного режиму

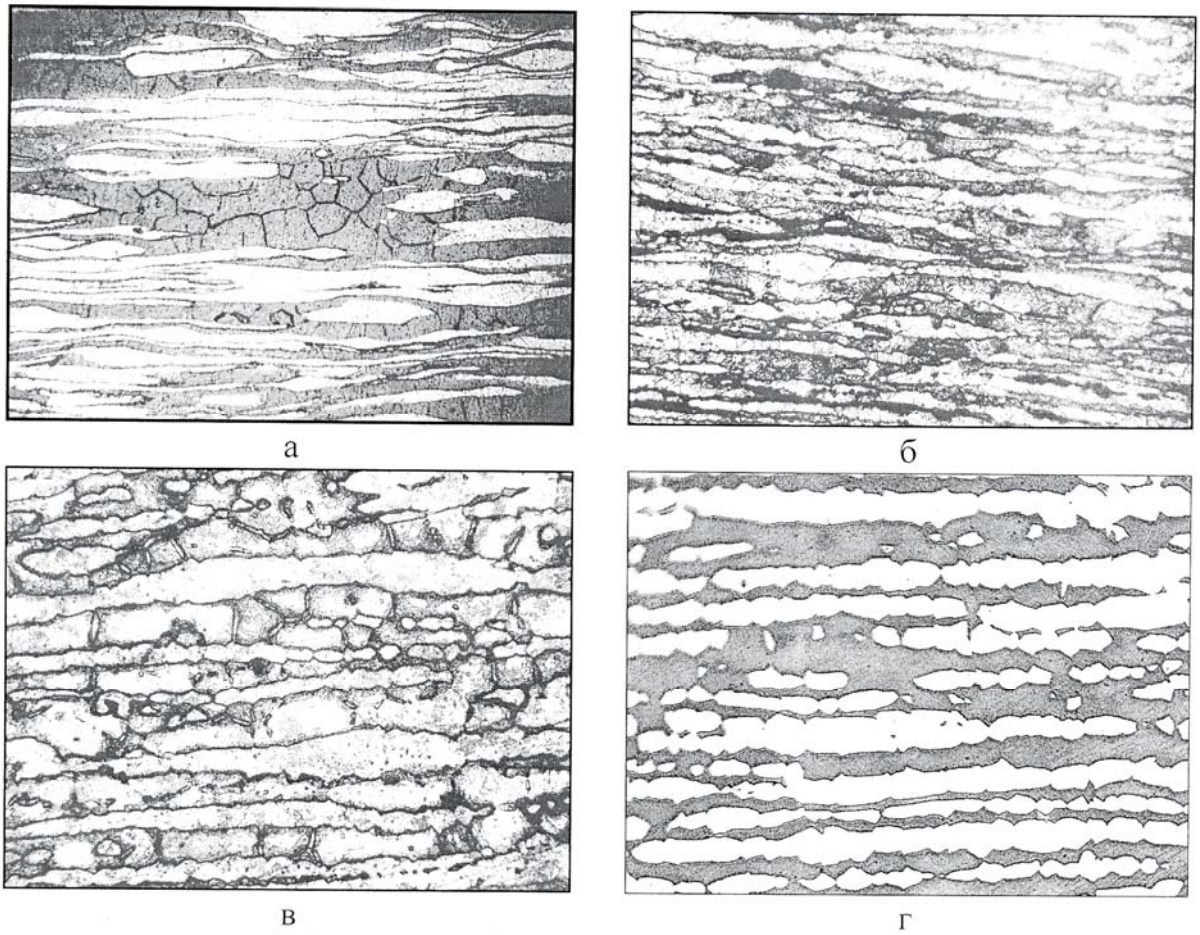



Рис. 1. Мікроструктури зразків гарячепресованих труб зі сталі 02Х22Н5АМ3 без темообробки (а) і після термічних оброблювань за режимами 1 (б), 2 (в) і 4 (г) відповідно (табл.1), × 400




Рис. 2. Низькоенергетичні границі зерен Σ3 (показані стрілками) в аустенітній складовій структури труб зі сталі 02Х22Н5АМ3 після термічного оброблення за розробленою технологією, × 1000.

Висновки

1. Термічними оброблюваннями у лабораторних умовах за запропонованими ДП «НДТІ» режимами зразків гарячепресованих труб з корозійностійкої феритно-аустенітної сталі 02Х22Н5АМ3 і комплексними дослідженнями їх якості визначено оптимальну науково обґрунтовану технологію термічного оброблення труб – подвійне гартування у воду:

- перше від температур 1100-1150 °С,
- друге від температури 1030-1080 °С.

2. Вибрана технологія дозволяє:

- гомогенізувати хімічний склад сталі й усунути ліквацийну неоднорідність хімічного складу металу труб;
- оптимізувати мікроструктуру сталі за рахунок досягнення оптимального балансу феритної й аустенітної фаз, розчинення інтерметалідів і утворення в аустенітній складовій структури спеціальних низькоенергетичних границь зерен Σ3 ($\Sigma 3^n$), які володіють підвищеною корозійною стійкістю;
- значно підвищити стійкість труб до пітінгової корозії і корозійного розтріскування при випробуванні за стандартами ASTM-G-48 і ASTM-G-36 відповідно.

3. Розроблена технологія рекомендується для випробування в умовах промислового виробництва на ПрАТ «СЕНТРАВІС ПРОДАКШН ЮКРЕЙН», м. Нікополь.

Керівник НДДТР, зав. сектором технологій термічного оброблення і випробувань труб з корозійно-стійких сталей і сплавів, к.т.н. Т.О. Дергач

# ДОДАТОК П

# ВПРОВАДЖЕННЯ ІННОВАЦІЙНИХ ТЕХОЛОГІЙ ВИРОБНИЦТВА ТУБ З ВИСОКОЛЕГОВАНИХ СТАЛЕЙ НА ПрАТ «СЕНТРАВІС ПРОДАКШН ЮКРЕЙН»

**ЗАТВЕРДЖУЮ:**

**Директор з розвитку бізнесу**
**ПрАТ «СЕНТРАВІС ПРОДАКШН ЮКРЕЙН»**




**Р.В. Заплюсвічка**

## АКТ

**впровадження результатів докторської дисертації Т.О. Дергач за темою: «Наукові та технологічні основи керування структурою для підвищення корозійних властивостей труб з низьколегованих і високолегованих сталей»**

Цим актом підтверджуємо, що під час виконання дисертаційної роботи Т.О. Дергач на ПрАТ «СЕНТРАВІС ПРОДАКШН ЮКРЕЙН» розроблено і впроваджено науково обгрунтовану технологію виготовлення труб з корозійностійких аустенітних хромонікелевих і хромонікельмолібденових сталей. Технологія грунтується на врахуванні впливу домішкових поверхнево активних елементів на корозійні властивості зазначених сталей і принципу зернограничного конструювання. Вона включає уточнені вимоги до хімічного складу трубних заготовок, деформацію заготовок з високим ступенем при виготовленні труб готового розміру та їх високотемпературне або подвійне гартування за запропонованими режимами. Це забезпечує створення оптимальної структури сталі з вмістом більше 70 % спеціальних низькоенергетичних границь зерен $\sum 3^n$, без виділень на границях зерен загального типу надлишкових фаз поверхнево активних елементів і високі корозійні й механічні властивості труб.

Застосування розробленої технології дозволило виправити брак по МКК партії коштовних холоднокатаних труб зі сталі 03Х18Н11, пов'язаний з наявністю в вихідній трубній заготовці домішок поверхнево активного елементу бору, та отримати труби, стійкі проти МКК при випробуванні у киплячій 65%-вій азотній кислоті за методами ДУ, ГОСТ 6032, і С, ASTM A-262 (швидкість корозії не перевищила 0,4 мм/рік). За рахунок цього отримано екномічний ефект 1,2 млн. грн.

Впровадження на ПрАТ «СЕНТРАВІС ПРОДАКШН ЮКРЕЙН» розробленої технології дозволяє підвищувати якість труб з аустенітних корозійностійких сталей та запобігати рекламацій.

Начальник відділу металознавства та термічної обробки А.Є. Балєв

**ЗАТВЕРДЖУЮ:**

**Директор з розвитку бізнесу**
**ПрАТ «СЕНТРАВІС ПРОДАКШН ЮКРЕЙН»**

**Р.В.Заплюсвічка**

# АКТ

**впровадження результатів докторської дисертації Т.О. Дергач за темою: «Наукові та технологічні основи керування структурою для підвищення корозійних властивостей труб з низьколегованих і високолегованих сталей»**

Цей акт складено про те, що за участю Т.О. Дергач на ПрАТ «СЕНТРАВІС ПРОДАКШН ЮКРЕЙН», м. Нікополь, розроблено і впроваджено вдосконалену технологію виготовлення труб з хромонікельмолібденових феритно-аустенітних (дуплексних) сталей, засновану на принципах зернограничного конструювання.

Технологія включає деформацію з високим ступенем заготовок при виготовленні товарних гарячепресованих і холоднокатаних труб і подвійне гартування труб готового розміру від температур 1150…1200 + 1050°С. Це забезпечує створення оптимальної структури з вмістом ≥70 % спеціальних низькоенергетичних границь зерен типу $\sum 3^n$ в аустенітній складовій сталі зі співвідношенням феритної й аустенітної фаз 1:1 і відсутністю інтерметалідних фаз та високий комплекс корозійних і механічних властивостей труб.

За розробленою технологією виготовлені та пройшли комплексні дослідження і тривалі експлуатаційні випробування на підприємстві хімічної промисловості (ПАТ «ДНІПРОАЗОТ», м. Дніпродзержинськ) дослідні партії труб ∅ 25×2,0 мм із дуплексної сталі 02Х22Н5АМ3.

Показана висока стійкість проти міжкристаліної, пітінгової корозії та корозійного розтріскування, а також високий рівень механічних властивостей дослідних труб: швидкість МКК не перевищувала 0,4 мм/рік, пітінгової корозії – 0,00005 г/см$^2$, температурна границя пітінгостійкості – 40°С, час до корозійного розтріскування склав більше 200 год., критичне напруження розтріскування при випробуванні на стійкість проти сульфідного корозійного розтріскування – більше $1{,}1\sigma_{0,2}$ (495 МПа), що перевершує відповідні якісні показники зарубіжних аналогів.

При експлуатаційних випробуваннях у теплообмінному обладнанні апаратів з виобництва каустичної соди на ПАТ «ДНІПРОАЗОТ» труби дослідної партії зі сталі 02Х22Н5АМ3 показали в 1,4 рази більш високу корозійну стійкість порівняно з трубами з цієї сталі поточного виробництва і в 3 разі – порівняно з використовуваними в цей час трубами зі сталі 08Х18Н10Т. Очікуваний річний економічний ефект від застосування розроблених труб складає більше 4 500 тис. грн.

Впровадження на ПрАТ «СЕНТРАВІС ПРОДАКШН ЮКРЕЙН» розробленої технології дозволяє підвищити якість і конкурентоспроможність труб з корозійностійких феритно-аустенітних сталей на світовому ринку.

Начальник відділу металознавства та термічної обробки А.Є. Балєв

CENTRAVIS

ПрАТ «СЕНТРАВІС ПРОДАКШН ЮКРЕЙН»
проспект Трубників, 56, м. Нікополь, Дніпропетровська обл., 53201, Україна

№ 07-1584 от 16.03.2017

Начальнику департаменту
науково-технічного розвитку
Міністерства освіти і науки
України
Д. В. Чеберкусу

ПАТ "УкрСиббанк"
Київ, Україна
МФО 351005
рахунок 26000159751500
ЕДРПОУ 30926946
ІПН 309269404078
Св-во № 100334826

тел. +38 (0566) 69 11 01
+38 (0566) 69 10 10
+38 (056) 795 23 23

www. centravis.com

***Шановний Дмитре Вікторовичу!***

Провідне підприємство з виробництва труб з корозійнотривких сталей і сплавів в Україні ПрАТ «СЕНТРАВІС ПРОДАКШН ЮКРЕЙН» підтримує проект Державного вищого навчального закладу «Придніпровська державна академія будівництва та архітектури» «Теоретичні основи зернограничного конструювання і підвищення комплексу фізико-механічних і корозійних властивостей сталей з різними типами кристалічних решіток» в конкурсному відборі з метою формування тематики фундаментальних та прикладних досліджень.

Тема запропонованих досліджень являється актуальною, бо в цей час гостро стоїть задача підвищення якісних характеристик і конкурентоспроможності прокату, зокрема труб, вітчизняного виробництва на світовому ринку, що потребує застосування фундаментальних досліджень на високому теоретичному і експериментальному рівнях та пошуку принципово нових наукових і технологічних рішень.

Кафедра матеріалознавства і обробки матеріалів Придніпровської державної академії будівництва та архітектури протягом багатьох років співпрацює з ПрАТ «СЕНТРАВІС ПРОДАКШН ЮКРЕЙН», тому має великий досвід з аналізу взаємозв'язку між технологією виробництва, структурою та комплексом корозійних і механічних властивостей труб зі сталей різних класів з різними типами кристалічних решіток.

Виконання запропонованого проекту забезпечується високим науковим потенціалом академії.

Результати досліджень, крім теоретичного, мають велике практичне значення і будуть впроваджені на вітчизняних трубних заводах та сприятимуть розширенню галузей застосування й збільшенню використання на внутрішньому ринку і експорту високоякісної продукції.

Директор з розвитку бізнесу Р.В. Заплюсвічка

# ДОДАТОК Р

# ВПРОВАДЖЕННЯ МЕТОДИК ДОСЛІДЖЕННЯ

**ЗАТВЕРДЖУЮ:**

**Директор з розвитку бізнесу**
**ПрАТ «СЕНТРАВІС ПРОДАКШН ЮКРЕЙН»**

**Т.В. Заплюсвічка**

**АКТ**

**впровадження результатів докторської дисертації Т.О. Дергач за темою: «Наукові та технологічні основи керування структурою для підвищення корозійних властивостей труб з низьколегованих і високолегованих сталей»**

Цей акт складено про те, що за участю Т.О. Дергач на ПрАТ «СЕНТРАВІС ПРОДАКШН ЮКРЕЙН», м. Нікополь, розроблено і впроваджено методики випробувань трубної заготовки і труб з корозійностійких сталей і сплавів на стійкість проти пітінгової корозії (ПК) і корозійного розтріскування (КР).

У методиці випробувань на стійкість проти ПК, розробленої на основі стандарту ASTM G-48, уточнено вимоги до підготовки зразків до випробувань, розширено температурний діапазон проведення їх випробувань у 6 %-вому розчині хлорного заліза ($FeCl_3$) і встановлено основний критерій стійкості сталей і сплавів проти ПК - температурну границю пітінгостійкості (максимальна температура, за якої питома втрата маси зразків за час випробувань не перевищує $0{,}1\times10^{-3}$ г/см$^2$).

У методиці випробувань на стійкість проти КР, розробленої на основі стандартів ASTM G-36, ISO 7539 та ГОСТів 9.901.1…9.901.4, запропоновано оптимальні види зразків для випробувань залежно від розмірів труб і критерії оцінки стійкості труб до КР.

Використання вказаних методик і збільшення на ПрАТ «СЕНТРАВІС ПРОДАКШН ЮКРЕЙН» об'єму здавальних випробувань труб дозволило підвищити якість і збільшити вихід придатної товарної продукції з корозійностійких сталей та виключити рекламації.

Начальник відділу металознавства та термічної обробки А.Є. Балєв

**УТВЕРЖДАЮ**
Зам. директора по качеству и развитию ЗАО «НЗНТ»
_____ В.П Чаплицкий
_____ 2007г

**УТВЕРЖДАЮ**
Зам. директора ГП «НИТИ», д.т.н.
_____ В.С Вахрушева
_____ 2007г.

# МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИСПЫТАНИЙ ТРУБНОЙ ЗАГОТОВКИ И ТРУБ ИЗ КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ СТАЛЕЙ И СПЛАВОВ НА СТОЙКОСТЬ К КОРРОЗИОННОМУ РАСТРЕСКИВАНИЮ ПОД НАПРЯЖЕНИЕМ В КИПЯЩЕМ РАСТВОРЕ ХЛОРИДА МАГНИЯ, В СООТВЕТСТВИИ С ASTM G-36

**СОГЛАСОВАНО**

Начальник технического отдела ЗАО «НЗНТ»
_____ М.В Тенета
11.09 2007г.

Начальник ЦЗЛ ЗАО «НЗНТ»
_____ С.К Юрков
11.09. 2007г.

**РАЗРАБОТАНО**

Зав. сектором ГП «НИТИ», к.т.н.
_____ Т. А Дергач
05.09. 2007г.

**УТВЕРЖДАЮ**

Директор технический ЗАО «НЗНТ»

_____ Е.В. Чудный

20.09 2007 г.

**УТВЕРЖДАЮ**

Зам. директора ГП «НИТИ», д.т.н.

_____ В.С. Вахрушева

05.09. 2007 г.

# МЕТОДИКА
# ПРОВЕДЕНИЯ ИСПЫТАНИЙ ТРУБНОЙ ЗАГОТОВКИ И ТРУБ ИЗ КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ СТАЛЕЙ И СПЛАВОВ НА СТОЙКОСТЬ ПРОТИВ ПИТТИНГОВОЙ КОРРОЗИИ В СООТВЕТСТВИИ С ASTM G-48

**СОГЛАСОВАНО**

Начальник технического
отдела ЗАО «НЗНТ»

_____ М.В. Тенета

_____ 2007 г.

Начальник ЦЗЛ ЗАО «НЗНТ»

_____ С.К. Юрков

19.09. 2007 г.

**РАЗРАБОТАНО**

Зав. сектором ГП «НИТИ», к.т.н.

_____ Т.А. Дергач

05.09. 2007 г.

Днепропетровск – 2007 г.

# ДОДАТОК С

# РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЛУАТАЦІЙНИХ ВИПРОБУВАНЬ ТРУБ З ВИСОКОЛЕГОВАНИХ СТАЛЕЙ НА ПАТ «ДНІПРОАЗОТ»

## АКТ

**передачи образцов экспериментальных труб из стали 02Х22Н5АМ3 (1.4462/UNS S 31803), изготовленных на ЧАО «СЕНТРАВИС ПРОДАКШН ЮКРЕЙН» по усовершенствованной технологии, для проведения эксплуатационных испытаний в аппарате по производству каустической соды по договору № 03/324-637 от 02.04.2014 г.**

Настоящий Акт составлен о том, что ЧАО «СЕНТРАВИС ПРОДАКШН ЮКРЕЙН» (ЧАО «СПЮ») в соответствии с договором № 03/324-637 от 02.04.2014 г. переданы ГВУЗ «Приднепровская государственная академия строительства и архитектуры» (ГВУЗ «ПГАСА») образцы экспериментальных труб в виде патрубков длиной ~ 1500 мм двух типоразмеров: ∅ 19×1,65 мм (плавка № 700108) – в количестве 2 шт. и ∅ 25×2,0 мм (плавка № 99000) – в количестве 3 шт., всего 5 шт., изготовленные из коррозионностойкой ферритно-аустенитной стали марки 02Х22Н5АМ3 (1.4462/UNS S 31803) по 2-м усовершенствованным технологиям (условные обозначения технологий **ДЗ** и **ОЗ**), для проведения эксплуатационных испытаний в аппарате по производству каустической соды.

Образцы-патрубки заклеймены следующими условными номерами:

- **образцы ∅ 19×1,65 мм** (плавка № 700108) – **№ 1 (технология ДЗ); № 2 (технология ОЗ);**
- **образцы ∅ 25×2,0 мм** (плавка № 99000) – **№№ 1 и 2 (технология ДЗ); № 3 (технология ОЗ).**

| От ЧАО «СЕНТРАВИС ПРОДАКШН ЮКРЕЙН» | От ГВУЗ «ПГАСА» |
|---|---|
| Директор по продажам | Ректор Академии |
| _____ В.Е. Эркес | _____ В.И. Большаков |
| Директор по технологии и качеству | |
| _____ С.А. Панченко | |

**АКТ**

**передачи ПАО «ДНЕПРАЗОТ» образцов экспериментальных труб из стали 02Х22Н5АМ3 (1.4462/UNS S 31803), изготовленных на ЧАО «СЕНТРАВИС ПРОДАКШН ЮКРЕЙН», для проведения эксплуатационных испытаний в аппарате по производству каустической соды .**

Настоящий Акт составлен о том, что ГВУЗ «Приднепровская государственная академия строительства и архитектуры» (ГВУЗ «ПГАСА»), переданы ПАО «ДНЕПРАЗОТ» образцы экспериментальных труб в виде патрубков длиной ~ 1500 мм двух типоразмеров: ∅ 19×1,65 мм (плавка № 700108) – в количестве 2 шт. и ∅ 25×2,0 мм (плавка № 99000) – в количестве 3 шт., **всего 5 шт.**, изготовленные из коррозионностойкой ферритно-аустенитной стали марки 02Х22Н5АМ3 (1.4462/UNS S 31803) по 2-м технологическим вариантам (условные обозначения технологий **ДЗ** и **ОЗ**), для проведения эксплуатационных испытаний в аппарате по производству каустической соды.

Образцы-патрубки заклеймены следующими условными номерами:

- **образцы труб ∅ 19×1,65 мм** (плавка № 700108) – **№ 1 (технология ДЗ); № 2 (технология ОЗ);**
- **образцы труб ∅ 25×2,0 мм** (плавка № 99000) – **№№ 1 и 2 (технология ДЗ); № 3 (технология ОЗ).**

Установка образцов труб на испытания оформляется соответствующим Актом.

Эксплуатационные испытания образцов проводятся при участии ГВУЗ «ПГАСА», с периодическими обследованиями образцов и составлением соответствующих Актов обследования.

Результаты эксплуатационных испытаний образцов труб стали марки 02Х22Н5АМ3 (1.4462/UNS S 31803) предоставляются ГВУЗ «ПГАСА».

От ПАО «ДНЕПРАЗОТ»

Первый заместитель Председателя Правления – технический директор

_____ О.С. ГУПАЛО

Главный механик

_____ Н.А. ИНГУЛ

От ГВУЗ «ПГАСА»

Ректор Академии

_____ В.И. БОЛЬШАКОВ

Ведущий научный сотрудник ЛЭНИ

_____ Т.А. ДЕРГАЧ

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**

**ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД «ПРИДНІПРОВСЬКА ДЕРЖАВНА АКАДЕМІЯ БУДІВНИЦТВА ТА АРХІТЕКТУРИ»**

49600, м. Дніпропетровськ, вул. Чернишевського, 24А, тел. (056) 745-23-72, факс (0562) 47-07-88 www.pgasa.dp.ua E-mail: postmaster@mail.pgasa.dp.ua

**УТВЕРЖДАЮ:**

**Ректор ГВУЗ «Приднепровская государственная академия строительства и архитектуры», д.т.н., проф.**

**_____ В.И. Большаков**

**"15" 15.12. 2014 г.**

# АКТ

**обследования образцов экспериментальных труб из стали 02Х22Н5АМ3 (1.4462/ UNS S 31803), изготовленных на ЧАО «СЕНТРАВИС ПРОДАКШН ЮКРЕЙН», после второго этапа эксплуатационных испытаний в аппарате по производству каустической соды на ПАО «ДНЕПРАЗОТ»**

**по договору № 03/324-637 от 02.04. 2014 г.**

Настоящий Акт составлен о том, что специалистами ГВУЗ «ПГАСА» и службы Главного механика ПАО «ДНЕПРАЗОТ», г. Днепродзержинск, проведено обследование образцов экспериментальных труб ∅19×2,0×1000 мм из коррозионностойкой хромоникельмолибденовой ферритно-аустенитной стали 02Х22Н5АМ3, изготовленных ЧАО «СЕНТРАВИС ПРОДАКШН ЮКРЕЙН» по усовершенствованной технологии, после второго этапа (более 5 месяцев, 156 суток, 3774 часа) эксплуатационных испытаний в теплообменнике аппарата по производству каустической соды.

В настоящее время в теплообменниках (горячих камерах) аппаратов по производству каустической соды на ПАО «ДНЕПРАЗОТ» используют трубы ∅ 38×2,5-3,0×2600 мм из стали 08-12Х18Н10Т, которые практически ежегодно выходят из строя по причине сквозных коррозионно-эрозионных повреждений в верхней части теплообменника.

Во время эксплуатационных испытаний условия в теплообменнике представляли концентрированную пароводяную смесь щелочи и хлорида натрия при температуре до 150 °С и давлении ~ 2 МПа.

Вместе с образцами труб из стали 02Х22Н5АМ3 в качестве образца-свидетеля испытывали образец трубы ∅19×2,0×1000 мм из стали 08Х18Н10Т.

После извлечения образцов труб из теплообменника и их исследования установлено следующее.

1. В процессе длительных эксплуатационных испытаний на наружных поверхностях и во внутренних каналах всех труб образовались осадки солей, которые практически полностью закупорили внутренние каналы труб.

По сообщению представителей ПАО «ДНЕПРАЗОТ», это явление типично для данного производства и отложения удаляют периодическими остановками аппаратов и обработкой труб высокотемпературным паром под давлением с помощью специального оборудования.

2. После удаления с поверхностей и внутренних каналов труб осадков солей и визуальном осмотре труб установлено, что на наружной и внутренней поверхностях труб имеется оксидная пленка черного цвета, образовавшаяся в процессе эксплуатационных испытаний под действием высокой температуры и агрессивной рабочей среды.

Средняя толщина оксидной пленки составляет до 30 мкм. На образцах труб из стали 02Х22Н5АМ3 толщина оксидной пленки в среднем на 5 мкм меньше, чем на образце трубы из стали 08Х18Н10Т. Наиболее тонкая оксидная пленка наблюдается на образце трубы из стали 02Х22Н5АМ3, подвергнутой двойной закалке.

3. На наружных поверхностях труб после длительных эксплуатационных испытаний наблюдаются коррозионные поражения в виде язв и растравов.

На наружных поверхностях труб из стали 02Х22Н5АМ3 коррозионные поражения были локальными и их глубина не превышала 0,3 мм. Основная часть наружной поверхности экспериментальных труб из стали 02Х22Н5АМ3 была гладкой, без коррозионных поражений.

Труба-свидетель из стали 08Х18Н10Т в процессе эксплуатационных испытаний подверглась более интенсивной коррозии. Коррозионные поражения в растравов виде и язв глубиной до 0,9 мм вдоль образующей трубы наблюдались практически на всей наружной поверхности трубы.

4. Потери массы труб ∅19×2,0×1000 мм из стали 02Х22Н5АМ3, изготовленных по технологии двойной закалки (ДЗ) и одинарной закалки (ОЗ), в процессе эксплуатационных испытаний составили 20 г и 30 г, соответственно, а трубы-свидетеля из стали 08Х18Н10Т – 55 г.

5. Средняя скорость коррозии, рассчитанная по формуле: $V_{кор} = 87600\ \Delta m / \rho\ S\ \Delta t$ (согласно ГОСТ 6032-89 и ГОСТ 9.908-85), для образцов труб ∅19×2,0×1000 мм из стали 02Х22Н5АМ3, изготовленных по технологиям ДЗ и ОЗ, составила 0,055 мм/год и 0,083 мм/год, соответственно, а скорость коррозии трубы-свидетеля из стали 12Х18Н10Т – 0,155 мм/год.

Исходные данные для расчета скорости коррозии образцов приведены в таблице.

Таблица

| Марка стали, размер труб, мм | № обр. | $m_1$ | $m_2$ | $\Delta m$ | S | St | $V_{кор.}$ | Технология |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | г | | | $см^2$ | $м^2$ ч | мм/год | |
| 02Х22Н5АМ3 ∅19×2,0×1000 | 1 | 850 | 830 | 20 | 1072 | 400 | 0,055 | ДЗ |
| 02Х22Н5АМ3 ∅19×2,0×1000 | 2 | 850 | 820 | 30 | 1072 | 400 | 0,083 | ОЗ |
| 08Х18Н10Т ∅19×2,0×1000 | 3 | 795 | 740 | 55 | 1070 | 400 | 0,155 | по ГОСТ |

Примечание:

$\Delta m$ – потеря массы образцов за время испытаний, г;

S – площадь поверхности образцов, контактирующая в процессе эксплуатации с агрессивной средой, $см^2$;

$\rho$ – плотность стали (7,9 г/$см^3$);

$\Delta t$ – время проведения испытаний, 3774 часа.

6. В процессе как первого (2,5 мес.), так и второго (более 5 мес.) этапов эксплуатационных испытаний в теплообменном оборудовании аппарата по производству каустической соды экспериментальные трубы из стали 02Х22Н5АМ3 показали значительно более высокую коррозионную стойкость по сравнению с трубами-свидетелями из стали 08Х18Н10Т: скорость коррозии образца трубы из стали 02Х22Н5АМ3, изготовленной по усовершенствованной технологии двойной закалки была в среднем ≈ в 3 раза ниже и коррозионные поражения на ее поверхности были значительно меньше, чем у труб из стали 08Х18Н10Т.

7. Ожидаемый годовой экономический эффект за счет замены труб из стали 08Х18Н10Т, срок службы которых по данным ПАО «ДНЕПРАЗОТ» составляет не более 2-х лет на трубы повышенной коррозионной стойкости из стали 02Х22Н5АМ3, изготавливаемые по усовершенствованной технологии, коррозионная стойкость и, соответственно, срок службы которых ≈ 3 раза выше, в 4-х действующих на ПАО «ДНЕПРАЗОТ» теплообменниках аппаратов по производству каустической соды, составляет 4,38 млн. грн. (при расчете экономэффекта учитывали уменьшение только прямых расходов на замену труб; стоимость труб из стали 08Х18Н10Т и 02Х22Н5АМ3 учтена в ценах декабря 2014 г.)

8. Полученные положительные результаты длительных эксплуатационных испытаний свидетельствуют о перспективности промышленного использования труб из ферритно-аустенитной стали 02Х22Н5АМ3, изготавливаемых ЧАО «СЕНТРАВИС ПРОДАКШН ЮКРЕЙН» по усовершенствованной технологии, в теплообменном оборудовании

аппаратов по производству каустической соды с целью уменьшения прямых (стоимость заменяемых труб) и косвенных (ремонтные работы, простои оборудования, недовыработка продукции и др.) убытков вследствие усиленной коррозии используемых в настоящее время труб из стали 08Х18Н10Т.

9. Рекомендуем при очередной полной замене труб ∅ 38×2,5×2600 мм из стали 08Х18Н10Т в теплообменниках аппаратов по производству каустической соды на ПАО «ДНЕПРАЗОТ» установить трубы из стали 02Х22Н5АМ3 производства ЧАО «СЕНТРАВИС ПРОДАКШН ЮКРЕЙН».

Ведущий научный сотрудник
лаборатории экспериментальных
научных исследований ГВУЗ «ПГАСиА», к.т.н. Т.А. Дергач

Соискатель ГВУЗ «ПГАСиА», директор по
технологии и качеству ЧАО «СПЮ» С.А. Панченко

# АКТ

## обследования образцов экспериментальных труб из стали 02Х22Н5АМ3 (1.4462/ UNS S 31803), изготовленных на ЧАО «СЕНТРАВИС ПРОДАКШН ЮКРЕЙН», после первого этапа эксплуатационных испытаний в аппарате по производству каустической соды на ПАО «ДНЕПРАЗОТ»

Настоящий Акт составлен о том, что комиссией в составе:

- Дергач Т.А. – ведущего научного сотрудника кафедры материаловедения и обработки материалов ГВУЗ «ПГАСА», г. Днепропетровск;
- Панченко С.А. – директора по технологии и качеству ЧАО «СЕНТРАВИС ПРОДАКШН ЮКРЕЙН», г. Никополь;
- Ингула А.Н. – главного механика ПАО «ДНЕПРАЗОТ» г. Днепродзержинск; проведено обследование образцов экспериментальных труб ∅19×2,0×1000 мм из коррозионностойкой хромоникельмолибденовой ферритно-аустенитной стали 02Х22Н5АМ3, изготовленных ЧАО «СЕНТРАВИС ПРОДАКШН ЮКРЕЙН» по усовершенствованной технологии, после второго этапа (более 5 месяцев, 156 суток, 3774 часа) эксплуатационных испытаний в теплообменнике аппарата по производству каустической соды.

В настоящее время в теплообменниках (горячих камерах) аппаратов по производству каустической соды на ПАО «ДНЕПРАЗОТ» используют трубы ∅ 38×2,5-3,0×2600 мм из стали 08-12Х18Н10Т, которые практически ежегодно выходят из строя по причине сквозных коррозионно-эрозионных повреждений в верхней части теплообменника.

Во время эксплуатационных испытаний условия в теплообменнике представляли концентрированную пароводяную смесь щелочи и хлорида натрия при температуре до 150 °С и давлении ~ 2 МПа.

Наряду с образцами экспериментальных труб из стали 02Х22Н5АМ3 в качестве образца-свидетеля испытывали образец трубы ∅19×2,0×1000 мм из стали 08Х18Н10Т.

После извлечения образцов из теплообменника и их обследования установлено следующее.

1. В процессе эксплуатационных испытаний на наружных поверхностях и во внутренних каналах экспериментальных труб ∅19×2,0×1000 мм из стали 02Х22Н5АМ3, образца-свидетеля из стали 08Х18Н10Т и промышленно эксплуатируемых в теплообменнике труб ∅38×2,5×2600 мм из стали 08Х18Н10Т, образовались осадки солей, которые полностью закупорили внутренние каналы труб.

Это явление является типичным в данном производственном процессе и вышеуказанные солевые отложения удаляют при периодических остановках аппаратов путем обработки труб высокотемпературным паром под давлением с помощью специального оборудования.

2. После удаления с поверхностей и внутренних каналов труб осадков солей установлено, что на наружной и внутренней поверхностях образцов имеется оксидная пленка черного цвета, образовавшаяся в процессе эксплуатационных испытаний под действием высокой температуры и агрессивной рабочей среды.

Средняя толщина оксидной пленки составляет до 30 мкм. На образцах труб из стали 02Х22Н5АМ3 ее толщина в среднем на 5 мкм меньше, чем на образце трубы из стали 08Х18Н10Т. Наиболее тонкая оксидная пленка наблюдается на образце трубы из стали 02Х22Н5АМ3, подвергнутой двойной закалке, сквозь нее просматривалась металлическая поверхность.

3. На наружных поверхностях образцов после испытаний наблюдаются коррозионные поражения в виде язв и растравов. На экспериментальных трубах из стали 02Х22Н5АМ3 коррозионные поражения занимали не более 5 % поверхности и их глубина не превышала 0,2 мм. Основная часть наружной поверхности экспериментальных труб из стали 02Х22Н5АМ3 была гладкой, без коррозионных поражений. На образце трубы из стали 02Х22Н5АМ3, подвергнутом двойной закалке, степень коррозионного поражения была меньше, чем на образце, подвергнутом одинарной закалке.

Образец-свидетель из стали 08Х18Н10Т в процессе эксплуатационных испытаний подвергся более интенсивной коррозии. На его наружной поверхности наблюдались коррозионные поражения в виде язв глубиной более 0,8 мм и растравы, вся поверхность была шероховатой.

4. Потери массы образцов экспериментальных труб ∅19×2,0×1000 мм из стали 02Х22Н5АМ3, изготовленных по двум технологиям (двойной закалки ДЗ и одинарной закалки ОЗ), в процессе второго этапа испытаний составили 20 г и 30 г, соответственно, а образца-свидетеля из стали 12Х18Н10Т – 55 г. Взвешивание образцов до и после испытаний производили на ПАО «ДНЕПРАЗОТ» на электронных весах с точностью до 1 г.

5. Средняя скорость коррозии в мм/год, рассчитанная по формуле: $V_{кор} = 87600\ \Delta m / \rho\ S\ \Delta t$ (ГОСТ 6032-89, ГОСТ 9.908-85), для образцов экспериментальных труб ∅19×2,0×1000 мм из стали 02Х22Н5АМ3, изготовленных по технологии ДЗ и ОЗ, составила 0,055 мм/год и 0,083 мм/год, соответственно, а скорость коррозии трубы из стали 12Х18Н10Т – 0,155 мм/год.

Исходные данные для расчета скорости коррозии образцов приведены в таблице.

Таблица

| Марка стали, размер труб, мм | № обр. | $m_1$ | $m_2$ | $\Delta m$ | S | St | $V_{кор.}$ | Технология |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | г | | | $см^2$ | $м^2$ ч | мм/год | |
| 02Х22Н5АМ3 ∅19×2,0×1000 | 1 | 850 | 830 | 20 | 1072 | 400 | 0,055 | ДЗ |
| 02Х22Н5АМ3 ∅19×2,0×1000 | 2 | 850 | 820 | 30 | 1072 | 400 | 0,083 | ОЗ |
| 08Х18Н10Т ∅19×2,0×1000 | 3 | 795 | 740 | 55 | 1070 | 400 | 0,155 | по ГОСТ |

Примечание:

$\Delta m$ – потеря массы образцов за время испытаний, г; S – площадь поверхности образцов, контактирующая в процессе эксплуатации с агрессивной средой, $см^2$; $\rho$ – плотность стали (7,9 г/$см^3$); $\Delta t$ – время проведения испытаний, 3774 часа.

6. В процессе второго длительного этапа эксплуатационных испытаний скорость коррозии образца экспериментальной трубы из стали 02Х22Н5АМ3, изготовленной по усовершенствованной технологии двойной закалки, в 2,8 раз ниже, чем образца-свидетеля – трубы из стали 08Х18Н10Т.

7. Полученные скорости коррозии образцов труб за длительный (более 5 месяцев) период эксплуатационных испытаний ниже, чем после первого этапа эксплуатационных испытаний. Это можно объяснить различием размеров (∅25×2,0 и ∅19×2,0 мм, соответственно) и химических составов труб разных плавок, участвующих в первом и втором этапах испытаний, а также, возможно, изменением условий испытаний.

8. Таким образом, в процессе как первого, так и второго (более 5 месяцев) этапа эксплуатационных испытаний в теплообменном оборудовании аппарата по производству каустической соды образцы экспериментальных труб из стали 02Х22Н5АМ3 показали значительно более высокую коррозионную стойкость по сравнению с образцами-свидетелями – трубами из стали 12Х18Н10Т: скорость коррозии образцов труб из стали 02Х22Н5АМ3, изготовленных по усовершенствованной технологии двойной закалки в 2,8-2,9 раз ниже и коррозионные поражения на их поверхностях (как по занимаемой ими площади, так и по их глубине) значительно меньше, чем у труб из стали 12Х18Н10Т.

9. Полученные положительные результаты длительных эксплуатационных испытаний свидетельствуют о перспективности промышленного использования труб из ферритно-аустенитной стали 02Х22Н5АМ3, изготавливаемых ЧАО «СЕНТРАВИС ПРОДАКШН ЮКРЕЙН» по усовершенствованной технологии, в теплообменном оборудовании (горячих камерах) аппаратов по производству каустической соды с целью уменьшения прямых (стоимость заменяемых труб) и косвенных (ремонтные работы, простои оборудования, недовыработка продукции и др.) убытков вследствие усиленной коррозии используемых в настоящее время труб из стали 08-12Х18Н10Т.

10. Рекомендуем при очередной полной замене труб ∅ 38×2,5×2600 мм из стали 12Х18Н10Т в теплообменнике (горячей камере) аппарата по производству каустической соды на ПАО «ДНЕПРАЗОТ» установить вместо них трубы повышенной коррозионной стойкости из стали 02Х22Н5АМ3, изготовленные на ЧАО «СЕНТРАВИС ПРОДАКШН ЮКРЕЙН» по усовершенствованной технологии.

От ПАО «ДНЕПРАЗОТ»

Первый заместитель Председателя Правления – технический директор

_____ О.С. Гупало

Главный механик

_____ Н.А. Ингул

18.12.2014 г.

От ГВУЗ «ПГАСА»

Ректор Академии

_____ В.И. Большаков

Ведущий научный сотрудник ЛЭНИ

_____ Т.А. Дергач

Соискатель _____ С.А. Панченко

# ДОДАТОК Т

## ВПРОВАДЖЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЙНОЇ РОБОТИ В НАВЧАЛЬНИЙ ПРОЦЕС

### а) на кафедрі термічної обробки металів ім. ак. К.Ф. Стародубова Національної металургійної академії України

Україна
Міністерство освіти і науки
Національна металургійна академія України
49005, м.Дніпропетровськ, пр.Гагаріна, 4
тел 745-31-56
№
на №

«ЗАТВЕРДЖУЮ»
Перший проректор Національної металургійної академії України,
д.т.н., проф. Іващенко В.П.
«01» вересня 2017 р.

**ДОВІДКА**

про використання результатів
докторської дисертаційної роботи Дергач Тетяни Олександрівни
«Теоретичні та технологічні основи керування структурою для підвищення корозійної стійкості труб з низьколегованих і високолегованих сталей» у учбовому процесі

Отримані к.т.н., доцентом кафедри матеріалознавства ДВНЗ «ПГАСА» Дергач Т.О. при виконанні дисертаційної роботи на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук результати були використані згідно рекомендації кафедри термічної обробки металів НМетАУ при створенні методичних вказівок «МЕТОДИ КОРОЗІЙНО-МЕХАНІЧНИХ ВИПРОБУВАНЬ МЕТАЛІВ» до виконання лабораторних та практичних робіт для дисциплін, які викладаються студентам НМетАУ спеціальності 132 «Матеріалознавство» для освітньо-кваліфікаційних рівней бакалавр і магістр: «Особливості технологічних процесів термічної обробки», «Методи дослідження властивостей матеріалів», «Структура та властивості матеріалів», «Інженерія поверхні металовиробів», а також при виконанні студентами кафедри термічної обробки металів ім. К.Ф. Стародубова випускних магістерських робіт.

Зав. кафедрою ТОМ,
професор, д.т.н. Л.М. Дейнеко

**б) на кафедрі матеріалознавства та обробки матеріалів ДВНЗ «ПДАБА»**

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**

**ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД**
**«ПРИДНІПРОВСЬКА ДЕРЖАВНА АКАДЕМІЯ БУДІВНИЦТВА ТА АРХІТЕКТУРИ»**
**49600, м. Дніпропетровськ, вул. Чернишевського, 24А, тел. (056) 745-23-72, факс (0562) 47-07-88,**
***www.pgasa.dp.ua*** **E-mail:** ***postmaster@mail.pgasa.dp.ua***

**«ЗАТВЕРДЖУЮ»**
Проректор з наукової роботи ДВНЗ
«Придніпровська державна академія будівництва
та архітектури»
д.т.н., проф. _____ М.В. Савицький
07.03 2017 р.

**Акт впровадження**

результатів дисертаційної роботи **Дергач Тетяни Олександрівни «Теоретичні та технологічні основи керування структурою для підвищення корозійної стійкості труб з низьколегованих і високолегованих сталей»,** поданої на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук

Ми, що нижче підписалися, завідувач кафедри матеріалознавства та обробки матеріалів д.т.н., проф. Лаухін Д. В., д.т.н., проф., професор кафедри матеріалознавства та обробки матеріалів Вахрушева В.С., склали цей акт про те, що результати досліджень дисертаційної роботи Дергач Т.О. впроваджено і використовуються в навчальному процесі на кафедрі матеріалознавства та обробки матеріалів при викладанні курсів: «Основи корозії металів та довговічність», «Фізико-хімічні методи дослідження матеріалів», «Нанотехнології та наноматеріали», – при підготовці бакалаврів і магістрів за спеціальностями 6.050403 «Інженерне матеріалознавство» і 7.050403 «Прикладне матеріалознавство».

Завідувач кафедри матеріалознавства
та обробки матеріалів, д.т.н., проф. Д. В. Лаухін

д.т.н., проф., професор кафедри
матеріалознавства та обробки матеріалів В. С. Вахрушева

# ДОДАТОК Ф
# РОЗРОБЛЕНІ ПАТЕНТИ



УКРАЇНА UKRAINE

ПАТЕНТ

НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

№ 19228

СТАЛЬ ПІДВИЩЕНОЇ КОРОЗІЙНОЇ СТІЙКОСТІ ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА ТРУБ

Видано відповідно до Закону України "Про охорону прав на винаходи і корисні моделі".

Зареєстровано в Державному реєстрі патентів України на корисні моделі **15 грудня 2006 р.**

Голова Державного департаменту інтелектуальної власності М.В. Паладій

Міністерство освіти і науки України * Державний департамент інтелектуальної власності * № 1

(11) **19228**

(19) **UA**

(51) **МПК (2006)**
**C22C 38/08**
**C22C 38/42**

(21) Номер заявки: **u 2006 05360**

(22) Дата подання заявки: **16.05.2006**

(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: **15.12.2006**

(46) Дата публікації відомостей про видачу патенту та номер бюлетеня: **15.12.2006, Бюл. № 12**

(72) Винахідники:
**Сокуренко Віктор Павлович (UA),**
**Вахрушева Віра Сергіївна (UA),**
**Дергач Тетяна Олександрівна (UA),**
**Сухомлин Георгій Дмитрович (UA),**
**Сєвєріна Любов Семенівна (UA),**
**Самсоненко Антон Миколайович (UA),**
**Соя Володимир Іванович (UA),**
**Захарченко Віктор Васильович (UA),**
**Панченко Володимир Олександрович (UA)**

(73) Власники:
**ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО "НАУКОВО-ДОСЛІДНИЙ ТА КОНСТРУКТОРСЬКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ІНСТИТУТ ТРУБНОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ ІМ. Я.Ю. ОСАДИ",**
**ЗАКРИТЕ АКЦІОНЕРНЕ ТОВАРИСТВО "НІКОПОЛЬСЬКИЙ ЗАВОД СТАЛЕВИХ ТРУБ "ЮТІСТ",**

(54) Назва корисної моделі:

# СТАЛЬ ПІДВИЩЕНОЇ КОРОЗІЙНОЇ СТІЙКОСТІ ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА ТРУБ

(57) Формула корисної моделі:

Сталь підвищеної корозійної стійкості для виробництва труб, яка містить вуглець, марганець, кремній, хром, ніобій, ванадій, алюміній, нікель, мідь, сірку, фосфор, залізо і неминучі домішки, яка **відрізняється** тим, що вона додатково містить ванадій при наступному співвідношенні компонентів, мас. %

| | |
|---|---|
| вуглець | 0,04-0,065 |
| марганець | 0,40-0,65 |
| кремній | 0,15-0,40 |
| хром | 1,03-1,3 |
| ніобій | 0,02-0,06 |
| ванадій | 0,02-0,06 |
| алюміній | 0,02-0,06 |
| нікель | не більше 0,25 |
| мідь | не більше 0,25 |
| сірка | не більше 0,020 |
| фосфор | не більше 0,020 |

УКРАЇНА

(19) UA (11) 19228 (13) U

(51) МПК (2006)
C22C 38/08
C22C 38/42

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ

# ОПИС
## ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під відповідальність власника патенту

## (54) СТАЛЬ ПІДВИЩЕНОЇ КОРОЗІЙНОЇ СТІЙКОСТІ ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА ТРУБ

(21) u200605360
(22) 16.05.2006
(24) 15.12.2006
(46) 15.12.2006, Бюл. № 12, 2006 р.

(72) Сокуренко Віктор Павлович, Вахрушева Віра Сергіївна, Дергач Тетяна Олександрівна, Сухомлин Георгій Дмитрович, Сєверіна Любов Семенівна, Самсоненко Антон Миколайович, Соя Володимир Іванович, Захарченко Віктор Васильович, Панченко Володимир Олександрович
(73) ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО "НАУКОВО-ДОСЛІДНИЙ ТА КОНСТРУКТОРСЬКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ІНСТИТУТ ТРУБНОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ ІМ. Я.Ю. ОСАДИ", ЗАКРИТЕ АКЦІОНЕРНЕ ТОВАРИСТВО "НІКОПОЛЬСЬКИЙ ЗАВОД СТАЛЕВИХ ТРУБ "ЮТІСТ"

(57) Сталь підвищеної корозійної стійкості для виробництва труб, яка містить вуглець, марганець, кремній, хром, ніобій, алюміній, нікель, мідь, сірку, фосфор, залізо і неминучі домішки, яка **відрізняється** тим, що вона додатково містить ванадій при наступному співвідношенні компонентів, мас. %:

| | |
|---|---|
| вуглець | 0,04-0,065 |
| марганець | 0,40-0,65 |
| кремній | 0,15-0,40 |
| хром | 1,03-1,3 |
| ніобій | 0,02-0,06 |
| ванадій | 0,02-0,06 |
| алюміній | 0,02-0,06 |
| нікель | не більше 0,25 |
| мідь | не більше 0,25 |
| сірка | не більше 0,020 |
| фосфор | не більше 0,020 |
| залізо і неминучі домішки | решта, |

причому вміст хрому, ніобію, ванадію, вуглецю і марганцю відповідає співвідношенню: $([Cr]+[Nb]+[V])/([C]+0,2[Mn]) > 6,5$.

1

Корисна модель відноситься до металургії, а саме до складу низьколегированої сталі підвищеної корозійної стійкості для виробництва труб і виконаних з неї безшовних труб і може бути використана при будівництві трубопроводів, зокрема нафтогазопроводів високої корозійної стійкості у водних нафтопромислових середовищах з підвищеним вмістом вуглекислого газу, вуглекислоти, хлоридів, сірководню, механічних домішок і інших складових, а також для транспортування пластових вод, нафти, нафтопродуктів і зволоженого газу і для інших призначень.

Звичайні вуглецеві сталі у вказаних умовах можуть піддаватися загальній і локальній корозії, корозійному розтріскуванню під напругою, сірководневому корозійному розтріскуванню, водневій крихкості та ін., що призводить до крізних корозійних пошкоджень трубопроводу. Тому основними вимогами, що пред'являються до таких сталей, є висока стійкість проти різних видів корозійних руйнувань при достатній міцності, необхідній для трубопроводів, що працюють під тиском, а також високій в'язкості, хладостійкості та задовільній

2

зварюваності. У зв'язку із значними об'ємами використання таких труб, їх вартість повинна бути порівняно низькою, що виключає можливість використання сталей з високим вмістом коштовних легуючих елементів.

Відома сталь для виготовлення труб, що містить наступні компоненти, мас.%:

| | |
|---|---|
| Вуглець | 0,06-0,13 |
| Кремній | 0,15-0,40 |
| Марганець | 0,30-0,60 |
| Хром | 0,40-0,70 |
| Молібден | 0,08-0,15 |
| Алюміній | 0,01-0,07 |
| Титан | 0,005-0,09 |
| Церій | 0,002-0,05 |
| Залізо | решта, |

при цьому вміст церію, титану і алюмінію в сталі відповідає умові:

$[Ce]>2,5\cdot10^{-4}/[Al]+0,8[Ti]$, де [Ce], [A1], [Ti] - вміст церію, алюмінію і титану відповідно, (патент РФ №2122045, МПК С 22 С 38/28, опубл. 20.11.1998). Дана сталь застосовується для виготовлення магістральних труб для перекачування

(19) UA (11) 19228 (13) U

УКРАЇНА UKRAINE

# ПАТЕНТ

## НА ВИНАХІД

## № 82568

**СТАЛЬ ПІДВИЩЕНОЇ КОРОЗІЙНОЇ СТІЙКОСТІ І ТРУБИ, ВИКОНАНІ З НЕЇ**

Видано відповідно до Закону України "Про охорону прав на винаходи і корисні моделі".

Зареєстровано в Державному реєстрі патентів України на винаходи **25 квітня 2008 р.**

Голова Державного департаменту інтелектуальної власності М.В. Паладій

Міністерство освіти і науки України Державний департамент інтелектуальної власності

(11) **82568**

(19) **UA**

(51) **МПК (2006)**
**C22C 38/20**
**C22C 38/26**

(21) Номер заявки: **a 2006 05361**

(22) Дата подання заявки: **16.05.2006**

(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: **25.04.2008**

(41) Дата публікації відомостей про заявку та номер бюлетеня: **26.11.2007, Бюл. № 19**

(46) Дата публікації відомостей про видачу патенту та номер бюлетеня: **25.04.2008, Бюл. № 8**

(72) Винахідники:
**Сокуренко Віктор Павлович (UA),**
**Вахрушева Віра Сергіївна (UA),**
**Дергач Тетяна Олександрівна (UA),**
**Сухомлин Георгій Дмитрович (UA),**
**Сєвєріна Любов Семенівна (UA),**
**Самсоненко Антон Миколайович (UA),**
**Соя Володимир Іванович (UA),**
**Захарченко Віктор Васильович (UA),**
**Панченко Володимир Олександрович (UA)**

(73) Власники:
**ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО "НАУКОВО-ДОСЛІДНИЙ ТА КОНСТРУКТОРСЬКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ІНСТИТУТ ТРУБНОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ ІМ. Я.Ю. ОСАДИ",**
вул.Писаржевського,1-а,
м.Дніпропетровськ-5, 49600, UA,
**ЗАКРИТЕ АКЦІОНЕРНЕ ТОВАРИСТВО "НІКОПОЛЬСЬКИЙ ЗАВОД СТАЛЕВИХ ТРУБ "ЮТІСТ",**
пр.Трубників, 56, м.Нікополь,
Дніпропетровська обл., 53201, UA

(54) Назва винаходу:

# СТАЛЬ ПІДВИЩЕНОЇ КОРОЗІЙНОЇ СТІЙКОСТІ І ТРУБИ, ВИКОНАНІ З НЕЇ

(57) Формула винаходу:

1. Сталь підвищеної корозійної стійкості, яка містить вуглець, марганець, кремній, хром, ніобій, алюміній, нікель, мідь, сірку, фосфор, залізо і неминучі домішки, яка **відрізняється** тим, що вона додатково містить ванадій при наступному співвідношенні компонентів, мас. %:

| | |
|---|---|
| **вуглець** | 0,04-0,065 |
| марганець | 0,40-0,65 |
| кремній | 0,15-0,40 |
| хром | 1,03-1,30 |
| **ніобій** | 0,02-0,06 |
| **ванадій** | 0,02-0,06 |
| **алюміній** | 0,02-0,06 |
| нікель | не більше 0,25 |
| мідь | не більше 0,25 |
| сірка | не більше 0,020 |
| **фосфор** | не більше 0,020 |
| **залізо і неминучі домішки** | **решта,** |

при цьому вміст хрому, ніобію, ванадію, вуглецю і марганцю повинен відповідати співвідношенню: ([Cr]+[Nb]+[V])/([C]+0,2[Mn])>6,5.

2. Безшовні труби підвищеної корозійної стійкості, які **відрізняються** тим, що вони виконані зі сталі за п. 1, що має величину вуглецевого еквіваленту, обчислюваного за формулою:

$$C_{екв.}(\%) = C + \frac{Mn}{6} + \frac{Cr+V}{5} + \frac{Ni+Cu}{15}$$

, не більше 0,40, і смугастість структури не вище за 1,5 бала.

УКРАЇНА UKRAINE

# ПАТЕНТ

## НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

## № 35523

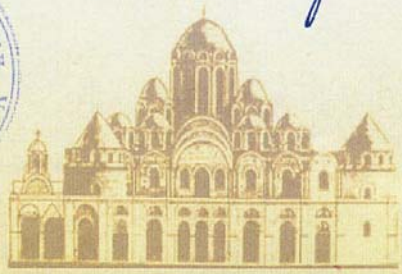
### СПОСІБ ВИГОТОВЛЕННЯ ТРУБ З АУСТЕНІТНИХ КОРОЗІЙНОСТІЙКИХ СТАЛЕЙ

Видано відповідно до Закону України "Про охорону прав на винаходи і корисні моделі".

Зареєстровано в Державному реєстрі патентів України на винаходи **25.09.2008.**

Голова Державного департаменту інтелектуальної власності М.В. Паладій



(11) **35523**

(19) **UA**

(51) **МПК** (2006)
**C21D 9/08**

(21) Номер заявки: **u 2008 04519**

(22) Дата подання заявки: **09.04.2008**

(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: **25.09.2008**

(46) Дата публікації відомостей про видачу патенту та номер бюлетеня: **25.09.2008, Бюл. № 18**

(72) Винахідники:
**Шепель Григорій Григорович (UA),**
**Вахрушева Віра Сергіївна (UA),**
**Дергач Тетяна Олександрівна (UA),**
**Сухомлин Георгій Дмитрович (UA),**
**Сєвєріна Любов Семенівна (UA),**
**Лютик Віталій Ярославович (UA),**
**Терещенко Андрій Анатолійович (UA),**
**Чекмарьов В'ячеслав Віталійович (UA),**
**Тенета Михайло Володимирович (UA),**
**Красюк Андрій Володимирович (UA)**

(73) Власники:
**ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО "НАУКОВО-ДОСЛІДНИЙ ТА КОНСТРУКТОРСЬКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ІНСТИТУТ ТРУБНОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ ІМ. Я.Ю. ОСАДИ"**,
вул. Писаржевського, 1-а,
м.Дніпропетровськ-5, 49600,
**ЗАКРИТЕ АКЦІОНЕРНЕ ТОВАРИСТВО "СЕНТРАВІС ПРОДАКШН ЮКРЕЙН"**,
пр.Трубників,56,м.Нікополь,
Дніпропетровська обл., 53201

(54) Назва корисної моделі:

## СПОСІБ ВИГОТОВЛЕННЯ ТРУБ З АУСТЕНІТНИХ КОРОЗІЙНОСТІЙКИХ СТАЛЕЙ

(57) Формула корисної моделі:

Спосіб виготовлення труб з аустенітних корозійностійких сталей, що включає багаторазову холодну прокатку з термічними обробками на проміжних і готових розмірах, який **відрізняється** тим, що термічну обробку на готовому розмірі здійснюють при температурі 1160-1230 °С і витримці, що забезпечує утворення мікроструктури з кількістю великокутових спеціальних низькоенергетичних границь зерен типу $\Sigma 3^n$ не менше 65 %.

УКРАЇНА UKRAINE

# ПАТЕНТ

## НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

## № 36004

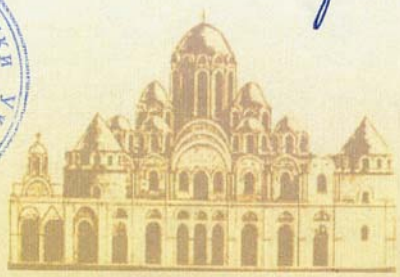
### СПОСІБ ВИГОТОВЛЕННЯ ТРУБ З АУСТЕНІТНИХ КОРОЗІЙНОСТІЙКИХ СТАЛЕЙ І СПЛАВІВ

Видано відповідно до Закону України "Про охорону прав на винаходи і корисні моделі".

Зареєстровано в Державному реєстрі патентів України на винаходи **10.10.2008.**

Голова Державного департаменту інтелектуальної власності М.В. Паладій



(11) **36004**

(19) **UA**

(51) **МПК** (2006)
**C21D 9/08**

(21) Номер заявки: **u 2008 06110**

(22) Дата подання заявки: **12.05.2008**

(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: **10.10.2008**

(46) Дата публікації відомостей про видачу патенту та номер бюлетеня: **10.10.2008, Бюл. № 19**

(72) Винахідники:
**Вахрушева Віра Сергіївна (UA),**
**Дергач Тетяна Олександрівна (UA),**
**Сухомлин Георгій Дмитрович (UA),**
**Опришко Людмила Василівна (UA),**
**Сєвєріна Любов Семенівна (UA),**
**Терещенко Андрій Анатолійович (UA),**
**Тенета Михайло Володимирович (UA),**
**Чекмарьов В'ячеслав Віталійович (UA)**

(73) Власники:
**ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО "НАУКОВО-ДОСЛІДНИЙ ТА КОНСТРУКТОРСЬКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ІНСТИТУТ ТРУБНОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ ІМ. Я.Ю. ОСАДИ"**,
вул.Писаржевського,1-а,
м.Дніпропетровськ-5, 49600,
**ЗАКРИТЕ АКЦІОНЕРНЕ ТОВАРИСТВО "СЕНТРАВІС ПРОДАКШН ЮКРЕЙН"**,
пр.Трубників,56,м.Нікополь,
Дніпропетровська обл., 53201

(54) Назва корисної моделі:

# СПОСІБ ВИГОТОВЛЕННЯ ТРУБ З АУСТЕНІТНИХ КОРОЗІЙНОСТІЙКИХ СТАЛЕЙ І СПЛАВІВ

(57) Формула корисної моделі:

Спосіб виготовлення труб з аустенітних корозійностійких сталей і сплавів, що включає багаторазову холодну або теплу прокатку з термічними обробками на проміжних і готовому розмірах і наступне виправлення, який **відрізняється** тим, що після виправлення труби готового розміру піддають додатковій термічній обробці при температурі t=850-1120 °С і витримці т, що визначається з рівняння:

$\tau=(1130-t) \times K$,

де $K=(1\div1,2) \times 10^{-1}$, хв./°С.

УКРАЇНА

# ПАТЕНТ

## НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

## № 68801

**СПОСІБ ТЕРМІЧНОГО ОБРОБЛЕННЯ ТРУБ З КОРОЗІЙНОСТІЙКИХ ФЕРИТНО-АУСТЕНІТНИХ СТАЛЕЙ**

Видано відповідно до Закону України "Про охорону прав на винаходи і корисні моделі".

Зареєстровано в Державному реєстрі патентів України на корисні моделі **10.04.2012.**

Голова Державної служби
інтелектуальної власності України М.В. Паладій

Державна служба інтелектуальної власності України
Ідентифікаційний код 37552556
№1

(11) **68801**

(19) **UA**

(51) **МПК**
***C21D 9/08*** **(2006.01)**

(21) Номер заявки: **u 2011 11595**

(22) Дата подання заявки: **30.09.2011**

(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: **10.04.2012**

(46) Дата публікації відомостей про видачу патенту та номер бюлетеня: **10.04.2012, Бюл. № 7**

(72) Винахідники:
**Дергач Тетяна Олександрівна, UA,**
**Сєвєріна Любов Семенівна, UA,**
**Сухомлин Георгій Дмитрович, UA,**
**Круцан Ганна Михайлівна, UA,**
**Панченко Сергій Анатолійович, UA,**
**Кравченко Олег Юрійович, UA,**
**Балєв Андрій Євгенович, UA,**
**Головачук Олександр Павлович, UA**

(73) Власники:
**ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО "НАУКОВО-ДОСЛІДНИЙ ТА КОНСТРУКТОРСЬКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ІНСТИТУТ ТРУБНОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ ІМ. Я.Ю. ОСАДИ"**,
вул. Писаржевського, 1-а, м. Дніпропетровськ-5, 49600, UA,
**ПРИВАТНЕ АКЦІОНЕРНЕ ТОВАРИСТВО "СЕНТРАВІС ПРОДАКШН ЮКРЕЙН"**,
пр. Трубників, 56, м. Нікополь, 53201, UA

(54) Назва корисної моделі:

# СПОСІБ ТЕРМІЧНОГО ОБРОБЛЕННЯ ТРУБ З КОРОЗІЙНОСТІЙКИХ ФЕРИТНО-АУСТЕНІТНИХ СТАЛЕЙ

(57) Формула корисної моделі:

Спосіб термічного оброблення труб з корозійностійких феритно-аустенітних сталей шляхом їх гартування у воду при температурі 1030-1080 °С, який **відрізняється** тим, що труби перед гартуванням при температурі 1030-1080 °С піддають додатковому гартуванню у воду при температурі 1120-1200 °С з витримкою при нагріві т, яка визначається з рівняння:

$\tau = к \times \delta$,

де:

к - коефіцієнт, який дорівнює 2,5…5 хв.·мм$^{-1}$,

δ - товщина стінки труби, що обробляється, мм.

УКРАЇНА

# ПАТЕНТ

## НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

## № 92496

**СПОСІБ КІЛЬКІСНОЇ ОЦІНКИ ФАЗОВОГО СКЛАДУ ВИРОБІВ З ФЕРИТНО-АУСТЕНІТНИХ СТАЛЕЙ, ЗОКРЕМА ТРУБ**

Видано відповідно до Закону України "Про охорону прав на винаходи і корисні моделі".

Зареєстровано в Державному реєстрі патентів України на корисні моделі **26.08.2014.**

Голова Державної служби
інтелектуальної власності України — М.В. Ковіня

Державна служба інтелектуальної власності України
Ідентифікаційний код 37552556
№1

(11) **92496**

(19) **UA**

(51) **МПК**
***G01N 25/02*** **(2006.01)**
***G01N 27/72*** **(2006.01)**
***G01N 33/20*** **(2006.01)**

(21) Номер заявки: **u 2014 00030**

(22) Дата подання заявки: **08.01.2014**

(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: **26.08.2014**

(46) Дата публікації відомостей про видачу патенту та номер бюлетеня: **26.08.2014, Бюл. № 16**

(72) Винахідники:
**Панченко Сергій Анатолійович, UA,**
**Балєв Андрій Євгенович, UA,**
**Терещенко Андрій Анатолійович, UA,**
**Красюк Андрій Володимирович, UA,**
**Большаков Володимир Іванович, UA,**
**Дергач Тетяна Олександрівна, UA**

(73) Власник:
**ПРИВАТНЕ АКЦІОНЕРНЕ ТОВАРИСТВО "СЕНТРАВІС ПРОДАКШН ЮКРЕЙН"**,
пр. Трубників, 56, м. Нікополь, Дніпропетровська обл., 53201, UA

(54) Назва корисної моделі:

# СПОСІБ КІЛЬКІСНОЇ ОЦІНКИ ФАЗОВОГО СКЛАДУ ВИРОБІВ З ФЕРИТНО-АУСТЕНІТНИХ СТАЛЕЙ, ЗОКРЕМА ТРУБ

(57) Формула корисної моделі:

Спосіб кількісної оцінки фазового складу, в тому числі інтерметалідних фаз, виробів з феритно-аустенітних сталей, у тому числі труб, що включає вимірювання вмісту феритної фази магнітним методом за допомогою феритометра, який **відрізняється** тим, що перед вимірюванням феритної фази магнітним методом ($Ф_{магн.}$), %, визначають її вміст розрахунковим методом ($Ф_{розр.}$), %, заснованим на даних про вміст у сталі виробу фсритоутворюючих і аустенітоутворюючих елементів: хрому, кремнію, молібдену, нікелю, вуглецю, азоту, міді, а також вимірювання вмісту феритної фази магнітним методом здійснюють після термічної обробки виробу, а вміст інтерметалідних фаз (ІФ) у виробі визначають за формулою:

$ІФ\ (\%)=Ф_{розр.}-Ф_{магн.}-К$,

де К=3,9-4,9 %.

УКРАЇНА

# ПАТЕНТ

## НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

## № 88711

**СПОСІБ ТЕРМІЧНОЇ ОБРОБКИ ТРУБ НАФТОВОГО СОРТАМЕНТУ З НИЗЬКОЛЕГОВАНИХ СТАЛЕЙ**

Видано відповідно до Закону України "Про охорону прав на винаходи і корисні моделі".

Зареєстровано в Державному реєстрі патентів України на корисні моделі **25.03.2014.**

Голова Державної служби
інтелектуальної власності України М.В. Ковіня

Державна служба інтелектуальної власності України
Ідентифікаційний код 37552556
№1

(11) **88711**

(19) **UA**

(51) **МПК**
***C21D 9/08*** **(2006.01)**

(21) Номер заявки: **u 2013 13046**

(22) Дата подання заявки: **11.11.2013**

(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: **25.03.2014**

(46) Дата публікації відомостей про видачу патенту та номер бюлетеня: **25.03.2014, Бюл. № 6**

(72) Винахідники:
**Большаков Володимир Іванович, UA,**
**Дергач Тетяна Олександрівна, UA,**
**Сухомлин Георгій Дмитрович, UA**

(73) Власник:
**ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД "ПРИДНІПРОВСЬКА ДЕРЖАВНА АКАДЕМІЯ БУДІВНИЦТВА ТА АРХІТЕКТУРИ",**
вул. Чернишевського, 24-а, м. Дніпропетровськ, 49600, UA

(54) Назва корисної моделі:

# СПОСІБ ТЕРМІЧНОЇ ОБРОБКИ ТРУБ НАФТОВОГО СОРТАМЕНТУ З НИЗЬКОЛЕГОВАНИХ СТАЛЕЙ

(57) Формула корисної моделі:

Спосіб термічної обробки труб нафтового сортаменту з низьколегованих сталей, що включає гартування з подальшим відпуском, який **відрізняється** тим, що відпуск виконують подвійним, спочатку при температурі $t_{відп.1}=[Ac_1-(10\div20)]$ °С, а потім - при температурі $t_{відп.2}=[Ac_1-(50\div70)]$ °С, а час витримки при першому і другому відпуску визначають за формулами: $\tau_1=2\delta$ хв.; $\tau_2=2(\delta+1)$ хв., відповідно, де

$\delta$ - товщина стінки труби, мм;

$Ac_1$ - температура початку фазового $\alpha\rightarrow\gamma$ перетворення для даної марки сталі.