

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

ДЕРГАЧ ТЕТЯНА ОЛЕКСАНДРІВНА



УДК 621.774:620.1:669.15-194.5

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

05.02.01 – матеріалознавство

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора технічних наук

Дніпро – 2018

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Державному вищому навчальному закладі «Придніпровська державна академія будівництва та архітектури» Міністерства освіти і науки України.

Науковий консультант:

лауреат Державної премії України в галузі науки і техніки, заслужений діяч науки і техніки України, доктор технічних наук, професор **Большаков Володимир Іванович**, ректор Державного вищого навчального закладу «Придніпровська державна академія будівництва та архітектури», м. Дніпро.

Офіційні опоненти:

лауреат Державної премії України в галузі науки і техніки, доктор технічних наук, професор **Міщенко Валерій Григорович**, завідувач кафедри прикладної фізики та наноматеріалів Запорізького національного університету, м. Запоріжжя;

доктор технічних наук, професор **Калініна Наталія Євграфівна**, професор кафедри технології виробництва Дніпровського національного університету імені Олеся Гончара, м. Дніпро;

доктор технічних наук, професор **Хома Мирослав Степанович**, завідувач відділу корозійного розтріскування металів Фізико-механічного інституту ім. Г.В. Карпенка НАН України, м. Львів.

Захист відбудеться «15» березня 2018 р. о 12⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 08.085.02 при Державному вищому навчальному закладі «Придніпровська державна академія будівництва та архітектури» за адресою: 49600, м. Дніпро, вул. Чернишевського, 24-а.

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Державного вищого навчального закладу «Придніпровська державна академія будівництва та архітектури» за адресою: 49600, м. Дніпро, вул. Чернишевського, 24-а та на сайті <http://pgasa.dp.ua/>.

Автореферат розіслано « 09 » лютого 2018 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради
Д 08.085.02 д.т.н., професор



С.О. Слободянюк

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

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 α , γ 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 (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 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.

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 держбюджетних 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) та 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 $\alpha + \gamma$ 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 06X1-U, 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 $\alpha + \gamma$, 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 проєкціями, спеціально побудованими для орієнтацій з відповідними номіналами сигма (Σ), і б) металографічних: 1) ідентифікації й визначення питомої поверхневої енергії (γ_i) умовних міжфазних α - γ границь у низьколегованих ферито-перлітних сталях, в якій застосовано зв'язок між натягінням γ_i границь і величинами протилежних їм кутів α_i у потрібних 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) $\Sigma 3$, $\Sigma 9$ і $\Sigma 27$ в аустенітній сталі 03X17H14M3; 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 06X1-У з регламентованим вмістом і співвідношенням елементів (%): Cr 1,1...1,3; C \leq 0,06, Mn \leq 0,6, S \leq 0,010, P \leq 0,020, V (Nb) 0,02...0,08; $[Cr] + [Nb] + [V] / ([C] + 0,2 [Mn]) \geq 6,5$ 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 06X1-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 06X1-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 $t_1 = A_{c1} - 10^\circ\text{C}$ і $t_2 = A_{c1} - 30^\circ\text{C}$, яка забезпечує: утворення дрібнозернистої структури сталі з дисперсними, сфероїдизованими, рівномірно розподіленими в ній карбідами і

наявністю спеціальних границь $\Sigma 3$; $\Sigma 11$; $\Sigma 33$; підвищення критичного напруження розтріскування порівняно з гарячекатаним станом з $0,75\sigma_{0,2}$ до $\geq 0,85\dots 0,9\sigma_{0,2}$ 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 $\varepsilon \approx 40\dots 50\%$ до $\varepsilon \geq 75\dots 80\%$ і наступний високотемпературний відпал при температурах $1150\dots 1200^\circ\text{C}$ з прискореним охолодженням (гартуванням), а також додатковий відпал при $950\dots 1200^\circ\text{C}$ 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 $42\dots 45$ до $\geq 70\%$) і в γ -фазі феритно-аустенітних сталей (з $36\dots 38$ 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 ($0,010\dots 0,030\%$), бору ($0,0025\dots 0,003\%$), азоту ($0,004\dots 0,3\%$) на зернограничну структуру і корозійну стійкість границь зерен у високолегованих аустенітних сталях 03X18H11, 03X17H14M3 і 02X25H22AM2; 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 $\leq 950\dots 1000^\circ\text{C}$. Технологія включає інтенсивну холодну деформацію при прокатці труб на готовий розмір і відпали при температурах $1180\dots 1200 + 950\dots 1000^\circ\text{C}$ з гартуваннями та забезпечує утворення структури сталі з вмістом до $\approx 70\%$ СГ $\Sigma 3$, 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 \approx 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 виробництва 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 06X1-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, в тому числі, фазового стану сталей, а також 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 на корозійну стійкість [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 дисертаційної 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 – в 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 стор.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано вибір і актуальність теми дисертації, сутність науково-прикладної проблеми, яка вирішується в роботі, сформульовані мета і задачі, об'єкт і предмет досліджень, а також наукова новизна, практична цінність і достовірність отриманих результатів, вказано на зв'язок роботи з науковими програмами і темами, згідно з якими вона виконувалася. Відзначено особистий внесок здобувача; наведено відомості про апробацію і публікації результатів дисертаційної роботи, а також про структуру та обсяг дисертації.

У першому розділі представлено аналіз літературних джерел з тематики:

- розвиток теорії ґраток співпадаючих вузлів і принципу зернограничного конструювання та їх застосування для підвищення властивостей полікристалічних матеріалів;

- теорії корозійностійкого легування; вплив легуючих і домішкових, у тому числі, поверхнево активних, елементів, а також деформаційних і температурних обробок на структуру і властивості низьколегованих і високолегованих сталей;

- фізико-хімічні властивості нафтогазопромислових середовищ та їх вплив на корозію низьколегованих сталей;

- сучасні технології виготовлення труб нафтогазового сортаменту підвищеної корозійної стійкості та експлуатаційної надійності;

- особливості структури і властивостей високолегованих сталей різних класів та шляхи підвищення їх стійкості проти локальних видів корозії, тощо.

Відзначено вагомий внесок: В.І. Большакова і його школи у розвиток теорії та практики щодо формування структури і властивостей сталей під дією температурно-деформаційних обробок; В.М. Зікєєва, Ю.І. Матросова та ін. – у розробку технологій отримання стійких проти сульфідного корозійного розтріскування сталей і прокату; Т. Ватанабе, В.М. Косєвича, О.М. Орлова, В.В. Рибіна, Ч.В. Копецького, Б.Б. Страумала, Г. Гляйтера, Л.Е. Мурра, Д. Брендона та ін. – у розвиток теорії границь зерен в металах і сплавах; Г. Уліга, А.Н. Фрумкіна, Н.Д. Томашова, Я.М. Колотиркіна, В.В. Скорчеллетті, Г.В. Карпенка, В.І. Похмурського та ін. – у розвиток теорії корозії металів. Показано, що, не зважаючи на значні досягнення в підвищенні корозійної стійкості виробів з низьколегованих і високолегованих сталей, проблема їх корозії до цього часу не має усеосяжного рішення – у зв'язку з різноманіттям хімічних складів, структур сталей, корозійних умов, в яких вони застосовуються.

Враховуючи значні економічні збитки, які завдає корозія металів, актуальним є пошук нових теоретичних і технологічних методів підвищення корозійної стійкості та ефективності виробництва і експлуатації металопродукції.

Перспективним з огляду на це являється запропонований Т. Ватанабе принцип зернограничного конструювання, який являє собою сукупність деформаційно-температурних та інших процесів, що сприяють утворенню структури полікристалічних матеріалів з максимально можливою кількістю спеціальних границь зерен типу $\Sigma 3^n$ у концепції ґраток співпадаючих вузлів, і останнім часом набуває поширення в основному в дослідженнях зарубіжних учених для матеріалів з

ГЦК кристалічною ґраткою та низькою енергією дефекту пакування. Дані про СГ у матеріалах з ОЦК ґраткою і відносно високою енергією дефекту пакування, а також про низькоенергетичні міжфазні границі α - γ , та застосування до них принципу ЗГК в літературі вкрай обмежено. Отже дослідження в цьому напрямі потребують розвитку, оскільки мають теоретичне і практичне значення.

Аналіз літератури показав необхідність застосування нових теоретичних і технологічних рішень для вдосконалення існуючих технологій виробництва і підвищення якісних характеристик труб та іншої продукції, а також актуальність сформульованих у роботі наукових і практичних проблем.

У другому розділі обґрунтовано вибір матеріалів, методів, методик і обладнання для проведення досліджень.

Основними матеріалами досліджень служили сталі: низьколеговані (06X1-У і 30ХМА), високолеговані аустенітні 03X18Н11 (304 L), 03X17Н14М3 (316 L) і 03X22Н25АМ2 (KES U2) та феритно-аустенітні – дуплексна 02X22Н5АМ3 (UNS S 31803) і супердуплексна 02X25Н7АМ4 (S 32750), таблиця 1, і труби з них.

Таблиця 1 – Хімічний склад досліджуваних сталей

а) низьколеговані сталі

Марка сталі	Вміст хімічних елементів, % (мас.)										
	C	Cr	Cu	Mn	P	S	Si	Ni	Al	Nb	Mo
06X1-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) високолеговані аустенітні сталі

Марка сталі	C	Cr	Ni	Mo	Mn	P	S	Si	N	B
03X18Н11	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
03X17Н14М3	0,010-0,030	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
02X25Н22АМ2	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) високолеговані феритно-аустенітні (дуплексна і супердуплексна) сталі

Марка сталі	C	Si	Mn	P	S	N	Cr	Mo	Ni	PREN*
02X22Н5АМ3	0,020	0,48	1,6	0,022	0,001	0,18	22,3	3,1	5,2	35,41
02X25Н7АМ4	0,020	0,52	1,2	0,020	0,004	0,26	24,6	3,4	6,3	40,53

* PREN (%) = [Cr]+3,3 [Mo]+16 [N] (pitting resistance equivalent)

Зразки сталей і труб піддавали наступним обробкам:

- з низьколегованих сталей 06X1-У і 30ХМА – гартуванню у воду від температури 900°C, наступному відпуску при 700°C з витримкою 30 хвилин і подвійному короткочасному відпуску 750 + 720°C з витримками по 8...10 хвилин;

- з високолегованих аустенітних і феритно-аустенітних сталей – деформаціям зі ступенем 40...80 %, відпалам при температурах 1050...1200°C і 1150...1200 + 950...1200°C з витримкою 10 і 30 хвилин і наступним гартуванням у воду, а також

відпускам у широкому температурно-часовому діапазоні: 550...750°C, 1...500 годин, провокуючих виділення карбідів хрому і молібдену по границях зерен і виникнення схильності до МКК (тільки аустенітних сталей).

Якісну та кількісну оцінку спеціальних границь (СГ) зерен типу $\Sigma 3^n$ (від $\Sigma 3$ до $\Sigma 27$) в γ -фазі аустенітних і феритно-аустенітних сталей здійснювали методами металографії, електронної мікроскопії і дифракції зворотно розсіяних електронів (ДЗРЕ). СГ γ - γ в аустенітних і феритно-аустенітних сталях оцінювали за металографічною методикою, заснованою на застосуванні матричних рівнянь; СГ α - α в ферито-перлітних і феритно-аустенітних сталях визначали за їх характерними ознаками: наявністю протилежних їм близьких до 180° кутів у потрійних стиках, двійників, груп паралельних фасеток, множинних стиків. Інтерметалідну σ -фазу в сталях визначали методами: магнітним, металографічним, ДЗРЕ і новим розробленим.

Електронномікроскопічні дослідження проводили на просвічуючому електронному мікроскопі ЭМ-125 К і растрових мікроскопах: РЕМ 106 И фірми «SELMI», оснащеному пристроєм для рентгеноспектрального аналізу, і «Zeiss EVO 50» фірми «Karl Zeiss» з детектором дифракції зворотно розсіяних електронів і обчислювальною програмою («HKL Channel 5», Оксфорд).

Комплексні корозійні дослідження сталей і труб включали:

- випробування на стійкість проти сульфідного корозійного розтріскування під напруженням (СКРН) і водневого розтріскування (ВР) – у сірководеньвмісному розчині: 5 % NaCl + 0,5 % CH₃COOH + H₂S (насичений), рН = 4,8, – за методами NACE TM 0177 і NACE TM 0284 – бази випробувань 720 і 96 годин, відповідно;

- випробування на тріщиностійкість труб з дуплексної сталі у розчині NACE – на зразках з надрізом і наведеною втомною тріщиною;

- порівняльні дослідження гравіметричним методом кінетики корозії труб з низьколегованої сталі 06X1-У і сталі 20 у модельному хлоридно-оцтовому розчині;

- корозійно-електрохімічні дослідження труб з низьколегованих і високолегованих сталей;

- випробування зразків труб з високолегованих сталей на стійкість проти міжкристалітної (МКК), пітінгової корозії (ПК) і корозійного розтріскування (КР) за стандартними методами за ГОСТ 6032, ASTM G-48, ASTM G-36 і розробленими методиками зі статистичним аналізом результатів масових випробувань.

Характер корозії на границях зерен аустенітних сталей досліджували методами: хімічного аналізу розчинів після випробувань, електронної мікроскопії екстракційних реплік і γ -спектрометрії.

Розроблено методику прискорених електрохімічних випробувань аустенітних сталей на стійкість проти МКК, засновану на побудові на зразках, підданих відпуску, – анодних потенціодинамічних кривих у розчині 1 н HClO₄ + 0,25 н NaCl, який володіє вибірковою дією на збіднені хромом і молібденом приграничні зони, і наступному їх потенціостатичному травленні (30 хв.) у перехідній області потенціалів з оцінкою ступеню МКК за щільністю анодного струму розчинення сталі (I_a), в якій ознакою задовільної корозійної стійкості являється виконання умови: $\lg I_a \leq 1 \cdot 10^{-4} \text{ А/см}^2$;

Проведено експлуатаційні випробування нафтогазопровідних труб зі сталі 06X1-У на нафтогазовидобувних підприємствах України і Росії, а труб зі сталей 02X25H22AM2 і 02X22H5AM3 – на підприємствах хімічної промисловості.

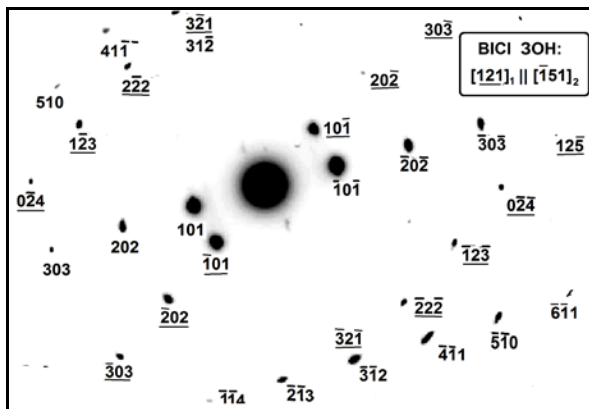
Механічні властивості труб оцінювали випробуваннями: на розтягування з

визначенням характеристик $\sigma_{\text{в}}$, σ_{02} , δ_5 ; на ударну в'язкість, твердість і мікротвердість.

У третьому розділі приведено результати розроблення методик ідентифікації й дослідження характеристик великокутових міжзеренних і міжфазних границь у сталях з α , γ і $\alpha+\gamma$ структурними станами – електроннодифракційної і металографічних.

Електроннодифракційна методика включає: електронномікроскопічне дослідження двох сполучених кристалів; індексацію мікродифракційних картин; визначення індексів їх осей зон та порівняння отриманих відомостей з подвійними стереографічними проєкціями (СП), спеціально побудованими для теоретично можливих номіналів Σ : $\Sigma 3$, $\Sigma 11$, $\Sigma 33$, $\Sigma 129$.

На рисунку 1 наведено приклад дослідження за цією методикою СГ у прискорено охолодженій сталі 06Х1-У з осями зон двох кристалів $[100]_1 \parallel [111]_2$.



a

Рисунок 1 – Аналіз СГ $\Sigma=3$ у бейніті (голчастому фериті) сталі 06Х1-У:

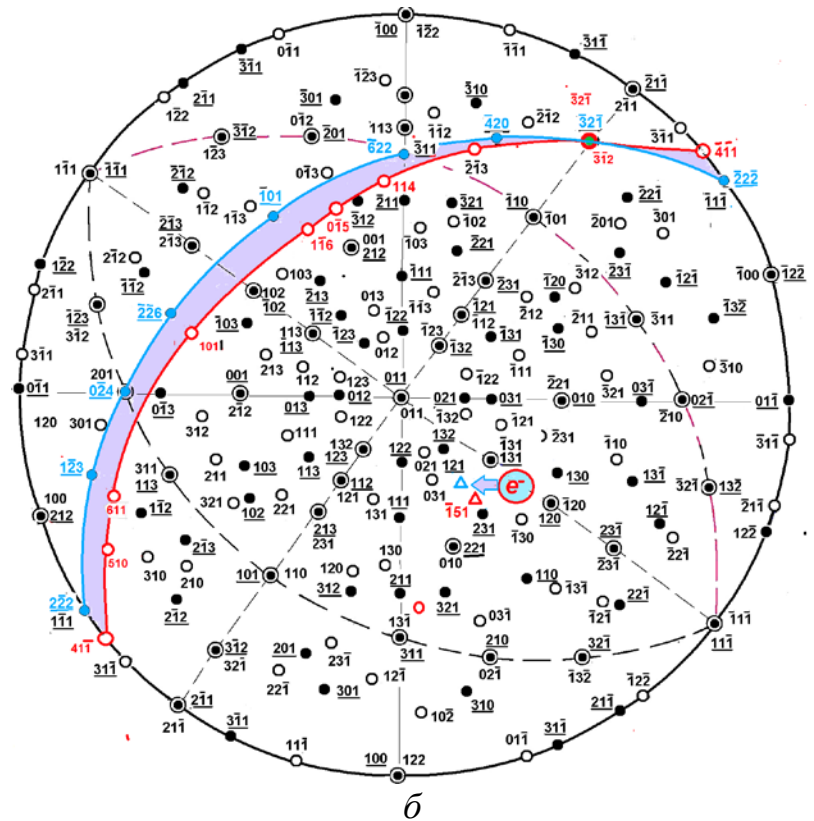
a – проіндексована МДК;

б – подвійна СП ($[011]$, $\theta = 70,53^\circ$).

Полюси кристалів: ● hkl – першого;

○ hkl – другого; ⊙ – співпадаючі

полюси



б

Видно, що при побудові подвійної СП поворот основних полюсів здійснено на кут $70,53^\circ$ навколо осі $[011]$, внаслідок чого утворюється ґратка співпадаючих вузлів із зворотною їх щільністю $\Sigma=3$. У мартенситній структурі сталі 06Х-У після гартування її зразків у воду було також знайдено СГ $\Sigma 11$ і $\Sigma 33$.

На рис. 2 на прикладі уповільнено охолодженої гарячекатаної сталі 06Х1-У показано застосування розробленої *першої* з *металографічних* методик – визначення умовних міжфазних границь α - γ (які брали участь у формуванні перлітних осередків) в сталях з ферито-перлітною структурою. Видно, що переважна більшість потрійних стиків на периферії перлітних осередків, утворених при температурах евтектоїдної реакції аустеніт \rightarrow перліт, тобто, при взаємодії границь γ - α , α - α і γ - γ , містить хоча б один кут, близький до 180° . Оскільки їх формування відбувалося на границях α - γ безпосередньо перед перлітним перетворенням, під дією сил поверхневого натягнення, то границі ферит-перліт можна розглядати як умовні міжфазні α - γ границі. Частина з них має вид, подібний до фасеток на некогерентних границях $\Sigma 3$ у ГЦК структурах (фасетки можна бачити на зовнішніх границях перлітних осередків

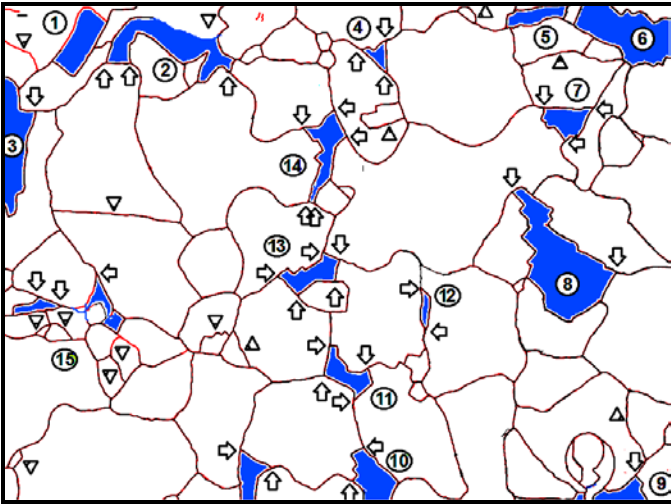


Рисунок 2 – Карта-схема зернограничної структури сталі 06X1-У, де перлітні колонії зафарбовані синім кольором і позначені 1...15; міжфазні потрійні стики позначено стрілками, СГ – трикутниками

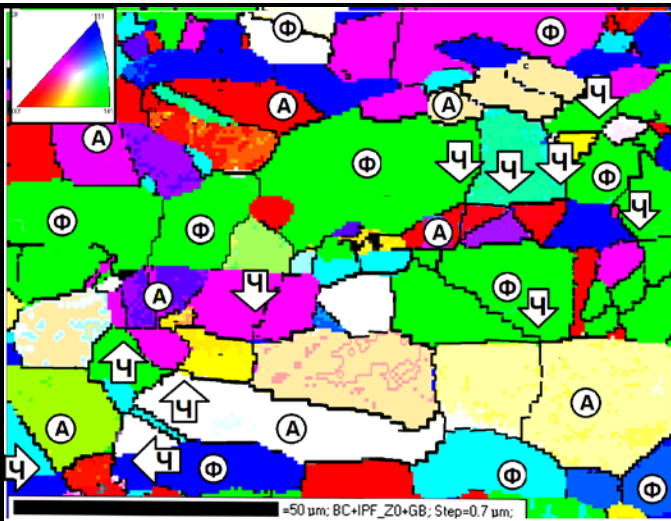


Рисунок 3 – Орієнтаційна карта дуплексної сталі. А і Ф позначені аустенітні й феритні прошарки, між якими знаходяться границі α - γ

а також з їх впливу на процеси структуроутворення при виготовленні труб та на їх корозійні властивості.

У четвертому розділі наведено результати з розроблення інноваційної енергозберігаючої технології виробництва нафтогазопровідних труб підвищеної корозійної стійкості з низьколегованої сталі. Актуальність такої розробки зумовлена високою агресивністю нафтогазопромислових середовищ, які містять хлориди, вуглекислий газ, вугільну кислоту, сірководень, що викликають значні корозійні пошкодження і швидкий вихід з ладу металопродукції.

На основі теорії корозійностійкого легування, зокрема, даних про вплив на

6, 7, 8, 9, 10, 11, 13, 14).

Експериментально з застосуванням методу рівноваги потрійних стиків і залежності між натягненням γ_i границь і величинами протилежних їм кутів α_i у потрійних стиках згідно з рівнянням Юнга: $\gamma_1/\sin\alpha_1 = \gamma_2/\sin\alpha_2 = \gamma_3/\sin\alpha_3$, встановлено, що міжфазні границі, які контактують з границями α під кутом, близьким до 180° , мають понижену поверхневу енергію.

У другій металографічній методиці ідентифікації низькоенергетичних міжфазних границь α - γ у високолегованих феритно-аустенітних сталях за основу взято детальний аналіз *множинних стиків*, утворених за їх участю, при дослідженні структури методом дифракції зворотно розсіяних електронів.

На орієнтаційній карті дуплексної сталі 02X22H5AM3 (рис. 3) чітко видно подробиці взаємодії в потрійних і множинних стиках. Звертає на себе увагу наявність, крім потрійних, також четверних стиків, утворених безпосередньо за участю міжфазних границь (позначені на рис. 3 стрілками з літерою Ч), що свідчить про те, що такі границі характеризуються відносно упорядкованою низькоенергетичною структурою і умовно можуть бути віднесені до спеціальних.

Розроблені методики явилися підґрунтям для подальших досліджень з ідентифікації, кількісної оцінки і визначення енергетичного рівня СГ в сталях з різними структурними станами,

корозійну стійкість сталей легуючих (хрому, ніобію, ванадію) і домішкових (вуглецю, сірки, фосфору, марганцю) елементів, даних про фізико-хімічні властивості нафтогазопромислових середовищ, результатів корозійних випробувань у агресивних нафтогазопромислових середовищах спеціально виплавлених у лабораторних умовах і підданих гарячій деформації дослідних низьковуглецевих низьколегованих сталей з вмістом 1...2 % хрому і мікролегуючих добавок ванадію і ніобію, – розроблено і запатентовано хімічний склад економічної низьковуглецевої низьколегованої сталі 06X1-У підвищеної корозійної стійкості з регламентованим вмістом і співвідношенням хімічних елементів.

На основі аналізу зарубіжних стандартів і технічних умов на нафтогазопровідні труби підвищеної корозійної стійкості, розроблено вимоги до якісних характеристик трубної заготовки, в тому числі, з обмеження в ній вмісту сульфідних неметалевих включень, і труб зі сталі 06X1-У та дослідні технічні умови на них.

Дослідні трубні заготовки зі сталі 06X1-У виготовляли на ПАТ «Дніпро-спецсталь», м. Запоріжжя, і ЗАТ «Мініметалургійний завод «ІСТІЛ», Україна», м. Донецьк, із застосуванням рафінуючої обробки сталі.

Температурно-деформаційні режими гарячої прокатки дослідних партій труб було визначено на основі результатів досліджень: технологічної пластичності трубної заготовки при випробуванні її зразків на гаряче скручування і прошивання в діапазоні температур 1050...1250°C; впливу температурно-деформаційних параметрів на структуру, корозійні й механічні властивості труб зі сталі 06X1-У, а також даних про склад прокатного і термічного обладнання трубних заводів України, зокрема, ЗАТ «НЗСТ «ЮТіСТ» і ТОВ «Інтерпайп Ніко Тюб», м. Нікополь.

Дослідні труби $\varnothing 114 \times 9$ мм зі сталі 06X1-У виготовляли на трубопрокатному агрегаті ТПА «140» ЗАТ «НЗСТ «ЮТіСТ» із суцільних трубних заготовок $\varnothing 120$ мм. Технологія включала нагрів заготовок мірної довжини у кільцевій печі при температурі $1200 \pm 10^\circ\text{C}$, їх прошивання у циліндричні порожнисті гільзи $\varnothing 121 \times 12$ мм при температурі $1190 \pm 10^\circ\text{C}$; прокатку на автоматичному стані послідовно на оправках $\varnothing 94$ і 96 мм у калібрі $\varnothing 114$ мм при температурі $1050 \dots 1070^\circ\text{C}$; розкатку на оправках $\varnothing 102$ мм на розмір $\varnothing 122 \times 9$ мм; калібрування труб на кінцевий розмір на семикільтовому калібрувальному стані з деформацією в кожній клітці 5...7 % при температурі $860 \dots 880^\circ\text{C}$, без термічної обробки, але з контролюванням температури кінцевої деформації. Для порівняння частину труб перед калібруванням підігрівали у печі з крокуючими балками при температурі $\approx 950^\circ\text{C}$.

Комплексні дослідження отриманих труб показали, що вони мають дрібнозернисту ферито-перлітну структуру з рівноважними зернами фериту № 7-8 за ГОСТ 5639 і відсутністю перлітної смугастості (рис. 4а). Вперше в структурі труб зі сталі 06X1-У знайдено спеціальні низькоенергетичні границі α - α і умовні міжфазні границі α - γ з пониженою поверхневою енергією у кількості до 23 % і 22 %, відповідно, які характеризуються близькими до 180° протилежними їм кутами у потрійних стиках і наявністю фасеток (див. рис. 2 у розділі 2, а також рис. 4б, г і 5а).

Нагрів труб перед калібруванням до 950°C сприяв збільшенню питомої поверхні СГ α - α в їх структурі, що підтверджено методом ДЗРЕ (рис. 4в, г).

Статистичний аналіз розподілу величин кутів при дослідженні близько 500 потрійних стиків, утворених за участю умовних міжфазних α - γ границь, показав найбільший максимум (≈ 25 %) в районі кутів 180° (рис. 5б). Другий максимум

($\approx 15\%$) в районі кутів 90° зумовлено статистично найбільш вірогідним сполученням у потрійних стиках саме таких кутів з близькими до 180° .

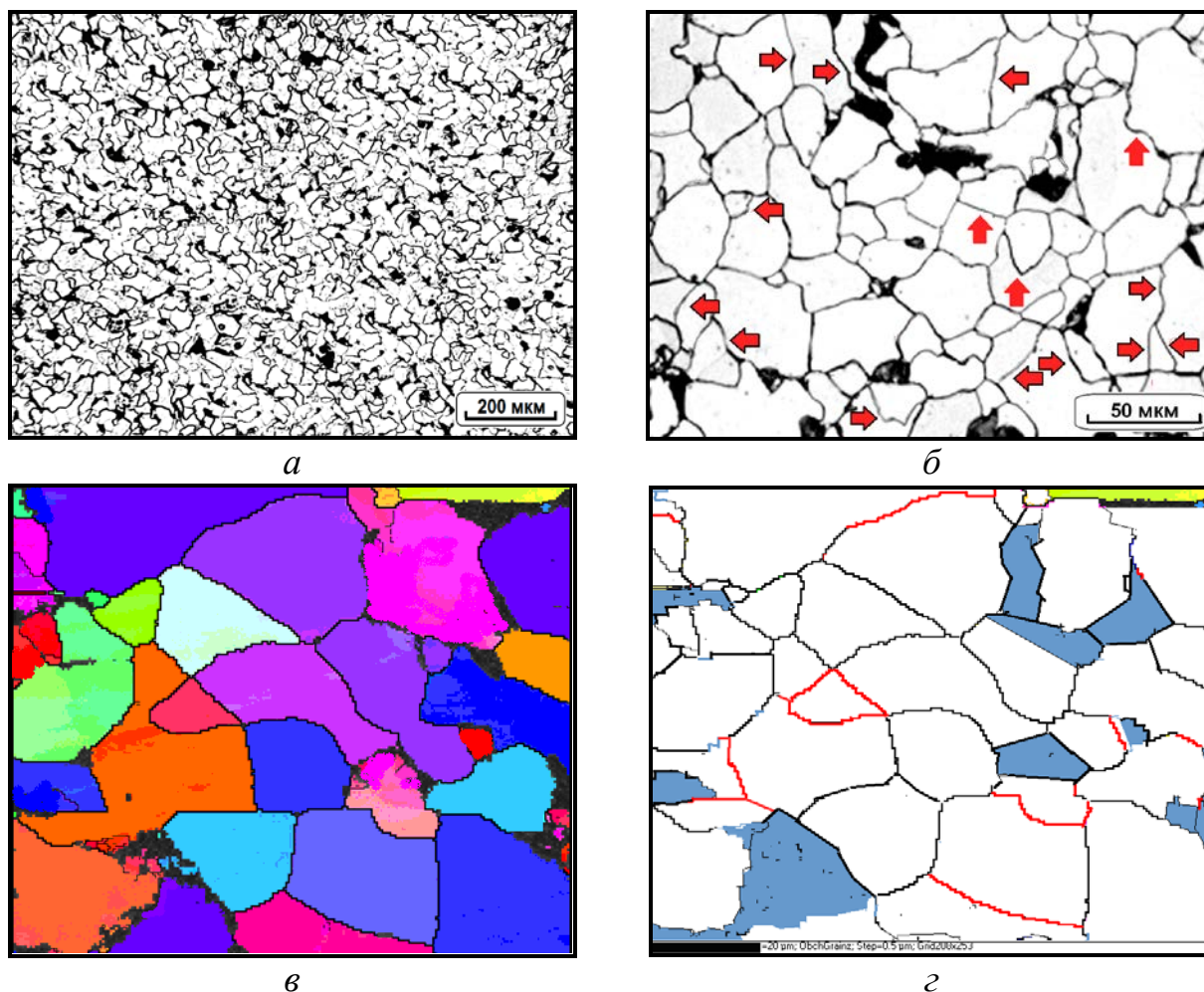


Рисунок 4 – Мікроструктура гарячекатаних труб зі сталі 06Х1-У (а, б, СГ α - α показані стрілками) і труб, підданих підігріву перед калібрувальним станом (в, г, СГ на рис. г позначено червоними лініями): а – $\times 100$; в, г – $\times 1000$ (метод ДЗРЕ)

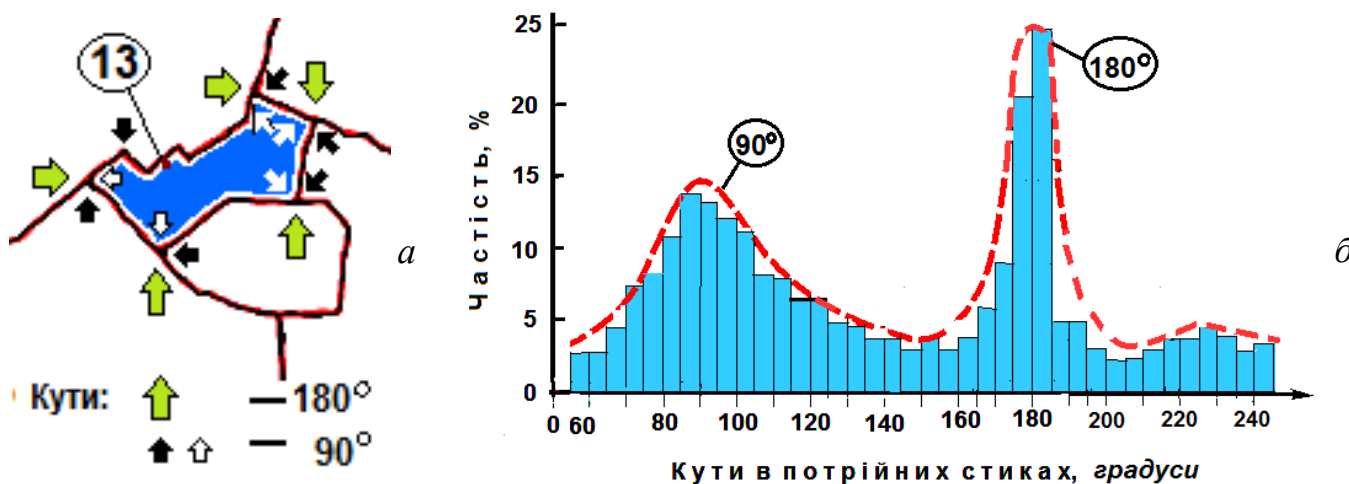


Рисунок 5 – Фрагмент структури сталі 06Х1-У з рис. 2 (перлітний осередок № 13) з позначенням білими стрілками кутів, близьких до 180° , утворених за участю міжфазних границь α - γ (колишня γ -фаза, зафарбована синім кольором) і червоними стрілками – фасеток на низькоенергетичних α - γ границях (а) та результати статистичного аналізу розподілу величин кутів у потрійних стиках (б)

Підрахунок енергії (натягіння) умовних міжфазних границь α - γ із застосуванням методу рівноваги потрійних стиків і співвідношення Юнга, показав, що питома поверхнева енергія низькоенергетичних границь α - γ дорівнює 38...73 ерг/см², що в 17...25 разів нижче, ніж границь загального типу α - α у феритних структурах (780 ерг/см²).

Труби зі сталі 06X1-У характеризуються також високим комплексом механічних властивостей, який відповідає групам міцності X 42...X 46 за стандартом API 5L (табл. 2), а також високою ударною в'язкістю при від'ємних температурах: $KCV^{-20...-60} = 365...410$ Дж/см².

Таблиця 2 – Узагальнення статистичних даних випробувань механічних властивостей на розтягування 90 зразків 30 партій труб зі сталі 06X1-У

Розміри труб, мм	σ_b , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	$\sigma_{0,2} / \sigma_b$	δ_5 , %
$\varnothing 76...114 \times 6...9$	420...460 сер. 440	300...345 сер. 323	0,71...0,75 сер. 0,73	32...37 сер. 35
Вимоги API 5L для груп міцності X 42 / X 46	не менше		не більше	не менше
	420 / 441	294 / 322	0,93	23 / 22

Мікролегування сталі 06X1-У ніобієм у кількості $\approx 0,025$ % підвищило міцнісні характеристики (σ_b і $\sigma_{0,2}$) виготовлених з неї труб, у середньому на 15...20 %, до відповідності їх групам міцності X 52...X 56, без зниження відносного видовження. У разі, коли деформація таких труб завершувалася в міжкритичному інтервалі температур, вони характеризувалися відносно пониженою ударною в'язкістю при від'ємних температурах (90...170 Дж/см²), що пов'язано з утворенням в їх структурі зародків мартенситу і підвищенням щільності дислокацій у фериті. Нагрів труб перед калібруванням до температури $\approx 950^\circ\text{C}$ забезпечив їх високу ударну в'язкість, майже відповідну отриманій на трубах зі сталі без ніобію.

При виборі методів і методик комплексних корозійних досліджень труб зі сталі 06X1-У керувалися даними літератури про склад нафтогазопромислових середовищ і механізм дії їх агресивних компонентів на сталь, а також вимогами зарубіжних стандартів до корозійної стійкості труб нафтогазового сортаменту.

Досліджено кінетику корозії труб зі сталі 06X1-У при витримці їх зразків протягом 1500 годин в модельному хлоридно-оцтовому розчині (5 % NaCl + 0,5 % CH₃COOH), який є основою при стандартних випробуваннях на стійкість проти СКРН і ВР за методами NACE TM 0177 і NACE TM 0284. Встановлено, що змінення в часі швидкості корозії зразків має екстремальний характер з максимумом (0,23 мм/рік) через 700 годин і наступним зниженням до 0,03 мм/рік через 1000 годин випробувань (рис. 6, *кр. 1*). На відміну від цього, швидкість корозії одночасно випробуваних у цих умовах зразків труб зі сталі 20 за ГОСТ 8732 постійно зростала і в кінці випробувань досягла 1,29 мм/рік (рис. 6, *кр. 2*), що в 43 рази вище ніж у труб зі сталі 06X1-У. Хімічний аналіз оксидної плівки, утвореної на поверхні зразків зі сталі 06X1-У, показав підвищений в ній до 2,5 разів порівняно зі сталлю вміст хрому, що сприяє пасивації і підвищенню корозійної стійкості труб.

Висока корозійна стійкість і здатність труб зі сталі 06X1-У до пасивації підтверджена також корозійно-електрохімічними дослідженнями їх зразків порівняно зі зразками труб зі сталі 20, у тому числі, до і після експлуатації у високо-

мінералізованій пластовій воді на нафтогазовому родовищі НГВУ «Охтирканафтогаз».

Для електрохімічних досліджень застосовано методи: побудови анодних поляризаційних кривих (АПК) у розчині 0,1 н NaCl і катодних поляризаційних кривих (КПК) у розчині сірчаної кислоти і тіомочевини (1н H₂SO₄+1,5 г/л CS(NH₂)₂), призначеному для прискорених випробувань на стійкість проти СКРН, та потенціостатичне травлення зразків у цьому розчині при потенціалі E = -1,2 В.

Встановлено, що на АПК зразків труб зі сталі 06Х1-У після експлуатації спостерігається зміщення в позитивному напрямі на 0,15 В (з -0,37 В до -0,22 В) потенціалу корозії і значне зниження щільності струму анодного розчинення сталі порівняно зі зразками труб до експлуатації. Наприклад, при E = -0,1 В (позначено пунктирною лінією на рис. 7) вона знижується з 3·10⁻² до 1,5·10⁻⁴ А/см², тобто, до 200 разів (рис. 7, кр. 1 і 2).

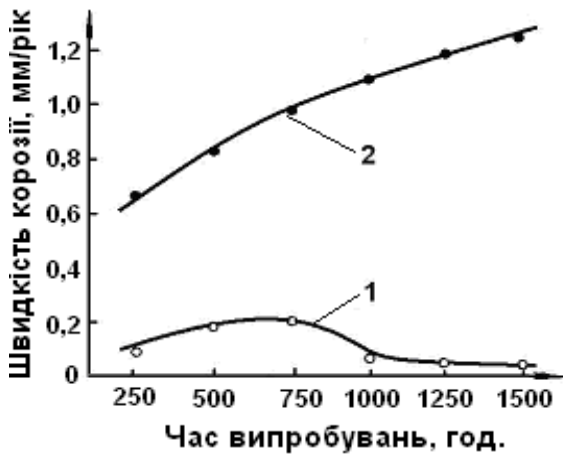


Рисунок 6 – Кінетика корозії зразків труб зі сталі 06Х1-У (кр. 1) і сталі 20 (кр. 2) у хлоридно-оцтовому розчині

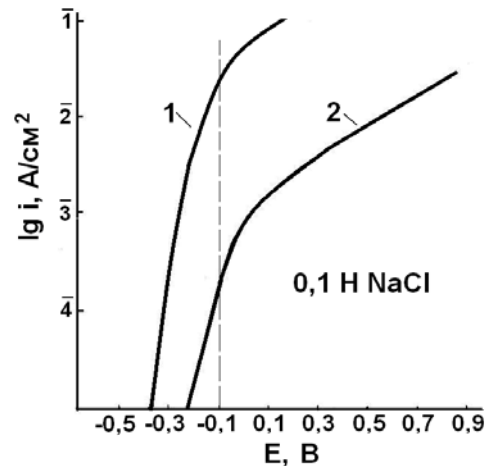


Рисунок 7 – АПК, отримані на зразках труб зі сталі 06Х1-У в розчині 0,1 н NaCl: кр. 1 і 2 – до і після експлуатації труб

На катодних поляризаційних кривих у розчині сірчаної кислоти й тіомочевини катодний струм (I_k) виділення водню на зразках труб зі сталі 06Х1-У був майже на 2 порядки величини нижчим, ніж на зразках зі сталі 20 (рис. 8), що сприяє меншому наводнюванню сталі 06Х1-У. Аналогічну картину спостерігали при катодному наводнюванні цих зразків протягом 4 годин при потенціалі E = -1,2 В (рис. 9, кр. 1 і 3).

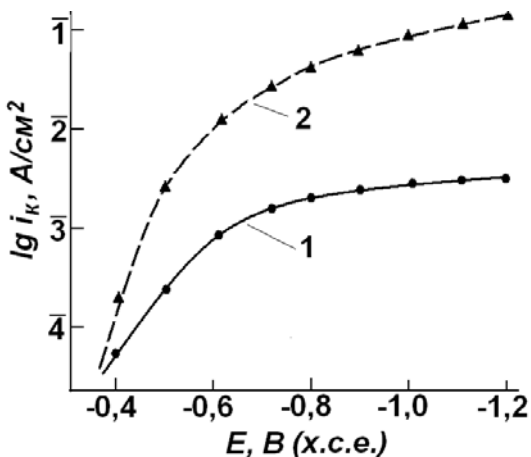


Рисунок 8 – КПК сталей 06Х1-У (кр. 1) і 20 (кр. 2) у 1н H₂SO₄+1,5 г/л CS(NH₂)₂

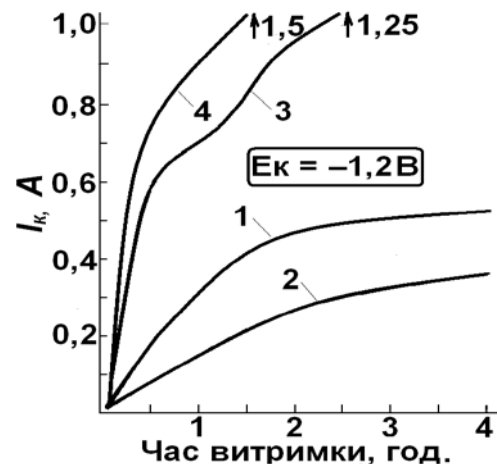


Рисунок 9 – Змінення в часі I_k труб зі сталі 06Х1-У (кр. 1 і 2) і сталі 20 (кр. 3 і 4) до (кр. 1 і 3) і після (кр. 2 і 4) експлуатації

Крім того, встановлено, що величина катодного струму на трубах зі сталі 06Х1-У після експлуатації знижувалася в 1,7 разів порівняно зі струмом до експлуатації, а на трубах зі сталі 20 – навпаки, підвищувалася в 1,2 рази, в результаті різниця між ними становить 5 разів (рис. 9, *кр. 2 і 4*). Таким чином, доведено, що в процесі експлуатації корозійна стійкість труб зі сталі 06Х1-У підвищується і стає значно вищою, ніж у труб зі сталі 20.

Труби зі сталі 06Х1-У показали також високу стійкість проти сульфідного корозійного розтріскування при випробуванні в хлоридно-оцтовому сірководень-вмісному середовищі за стандартним методом А, NACE ТМ 0177. Жоден із зразків не зруйнувався за базовий час випробувань 720 годин при розтягуючих напруженнях, відповідних $0,75 \sigma_{0,2}$ сталі. При напруженнях $0,8 \sigma_{0,2}$ результати випробувань були нестабільними (табл. 3).

Таблиця 3 – Результати випробувань нафтогазопровідних труб зі сталі 06Х1-У на стійкість проти СКРН за методикою NACE ТМ 0177 (метод А)

Розміри труб, мм	Група міцності	Розтягуючі напруження, σ_p , МПа	Час до руйнування, год.
Ø 76...114 × 6...9	X42; X52	200 і 250 ($0,75\sigma_{0,2}$)/220 і 275 ($0,75\sigma_{0,2}$)	>720
	X42; X52	250 і 290 ($0,8 \sigma_{0,2}$)	від 593 до 720

Після випробувань зразків труб зі сталі 06Х1-У на стійкість проти водневого розтріскування за методом NACE ТМ 0284, крихкі тріщини в структурі сталі були відсутні, швидкість корозії зразків складала 0,29-0,30 мм/рік, у той час, як за наявними літературними даними за цих умов швидкість корозії зразків труб з низьколегованої сталі 20ХФ сягає 0,8 мм/рік, а зі сталі 20 – більше 2 мм/рік.

Проведено тривалі (більше 10 років) експлуатаційні випробування першої дослідної партії труб зі сталі 06Х1-У на Анастасівському родовищі НГВУ «Охтирка-нафтогаз» Сумської області, яке характеризується високою агресивністю пластових вод, що містять до 150 г/л хлоридів, інші мінеральні солі, вуглекислоту і вуглекислий газ. Обстеженнями дослідного трубопроводу через 3, 6,5 і 10 років експлуатації встановлено зниження в часі середньої швидкості корозії труб (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). Візуальний і радіографічний контроль зварних з'єднань (кільцевих швів) труб, виконаних електродами марки АНЛ-1, не виявив у них недопустимих дефектів. Поруч з цим, за 6,5 років спостережень на родовищах НГВУ «Охтирка-нафтогаз» по причині корозії відбулося більше 2000 наскрізних руйнувань (як по тілу труби, так і по зварних з'єднаннях) застосовуваних там труб зі сталі 20 за ГОСТ 8732.

Експлуатаційні випробування труб зі сталі 06Х1-У протягом 80 діб (2,7 місяців) на підприємстві ТОВ «ПермНДШнафта» (Північний Урал, Росія) в агресивній високомінералізованій стічній воді, яка, крім хлоридів та інших агресивних компонентів містила сірководень (у кількості до 45 мг/л), також показали їх значно більш високу корозійну стійкість порівняно з трубами зі сталі 20: швидкість загальної корозії труб зі сталі 06Х1-У була у середньому в 2,5 рази, а локальної (виразкової) корозії – у 27,5 разів нижчою, ніж у труб зі сталі 20 (табл. 4).

Висока корозійна стійкість труб зі сталі 06Х1-У зумовлена: науково обґрунтованим збалансованим хімічним складом сталі; сформованою в процесі гарячої прокатки за розробленою технологією структурою сталі з підвищеним вмістом СГ α - α і α - γ з пониженою поверхневою енергією і підвищеною корозійною стійкістю; відсутністю в структурі сульфідних неметалевих включень; утворенням на поверхні труб у хлоридних і хлоридно-оцтових середовищах захисної оксидної плівки з підвищеним вмістом хрому.

Таблиця 4 – Результати випробувань труб зі сталі 06Х1-У на підприємстві ТОВ «ПермНДІПНафта» протягом 2,7 місяців

Робоче середовище	Сталь	Швидкість корозії, мм/рік		Характер корозії
		загальної	локальної	
Стічна вода УППН «Кам'яний Лог»»	06Х1-У	0,14...0,17 середня 0,155	$\leq 0,2$	Ледь помітні плями на поверхні, мілкі виразки
	20	0,33...0,46 середня 0,39	до 5,5	Виразкова корозія глибиною до 1,2 мм

На основі аналізу результатів виготовлення і комплексних досліджень дослідних і дослідно-промислових партій труб вперше в Україні розроблено серійні технічні умови на трубу заготовку і нафтогазопровідні труби зі сталі 06Х1-У з високими гарантованими корозійними і механічними властивостями (ТУУ № 27.1-5757883-105 і ТУУ № 27.2-30926951-106).

Технологію виробництва нафтогазопровідних труб зі сталі 06Х1-У підвищеної корозійної стійкості та експлуатаційної надійності впроваджено на «НЗСТ «ЮТіСТ».

В процесі виконання роботи виготовлено і передано споживачам – підприємствам ВАТ «Укрнафта» (НГВУ «Охтирканафтогаз», «Полтаванафтогаз», «Надвірнанафтогаз») дослідні, дослідно-промислові й промислові партії труб $\varnothing 76...114$ мм зі сталі 06Х1-У в кількості більше 1000 тон, відповідні вимогам ТУ.

Показана можливість розширення сортаменту труб зі сталі 06Х1-У до діаметра 350 мм на існуючому обладнанні (ТПА «350») ТОВ «Інтерпайп Ніко Тьюб».

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 (у цінах 2012 р.).

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.

У п'ятому розділі представлено результати розроблення технології короткочасної температурної обробки продукції з низьколегованих сталей, зокрема, труб, для підвищення її стійкості проти найбільш небезпечного виду корозійного ушкодження нафтогазопромислового обладнання – сульфідного корозійного розтріскування під напруженням.

Для досліджень було застосовано зразки нафтогазопровідних труб зі сталі 06Х1-У і насосно-компресорних труб (НКТ) з досить поширеної в нафтогазовидобувній галузі сталі 30ХМА (зарубіжний аналог – AISI 4130).

Відомо, що для забезпечення високої стійкості низьколегованих сталей проти СКРН, вони повинні володіти дрібнозернистою структурою з рівномірно розподіленими в ній дисперсними, сфероїдизованими карбідами. Найбільш розповсюдженим способом її утворення є гартування і тривалий (протягом не менше 1 години) високий відпуск при температурах 650...700°C. Для скорочення часу відпуску до ≤ 10 хвилин з метою отримання можливості його здійснення у прохідних печах діючих підприємств, запропоновано підвищення температури відпуску до максимально можливої, яка була визначена з параметру відпуску (А), розрахованого за формулою: $A = (t + 273) \cdot (\lg \tau + 20)$, де τ – час відпуску (години) і для сталей 06Х1-У і 30ХМА при часі відпуску 8...10 хвилин склала $\approx 750^\circ\text{C}$. Через її близькість до критичних температур A_{c1} досліджуваних сталей та існування внаслідок цього ймовірності утворення в їх структурі ділянок невідпущеного мартенситу, що різко знижує стійкість проти СКРН, запропоновано після першого короткочасного відпуску при температурі $t_1 = A_{c1} - 10^\circ\text{C}$ ($\approx 750^\circ\text{C}$), здійснювати другий короткочасний відпуск при $t_2 = A_{c1} - 30^\circ\text{C}$ ($\approx 720^\circ\text{C}$), – для усунення негативного впливу мартенситу. Частина зразків для порівняння піддавали відпуску при 700°C, 30...60 хвилин.

Дослідження структури сталей 06Х1-У і 30ХМА, підданих гартуванню від 900°C і наступному відпуску, показали, що після гартування вона представлена реєчним мартенситом і голчастим феритом. Металографічними і електронно-мікроскопічними дослідженнями методом екстракційних реплік встановлено, що після подвійного відпуску структура сталі 06Х1-У представлена відпущеним мартенситом з дисперсними (середнім розміром 83 нм) сфероїдизованими рівномірно розподіленими в ньому карбідами (рис. 10а і 10б, в, лінія 2). Після тривалого відпуску при 700°C карбіди були більш грубодисперсними, середнім розміром 105 нм (рис. 10в, лінія 1), – внаслідок їх більшої коалесценції.

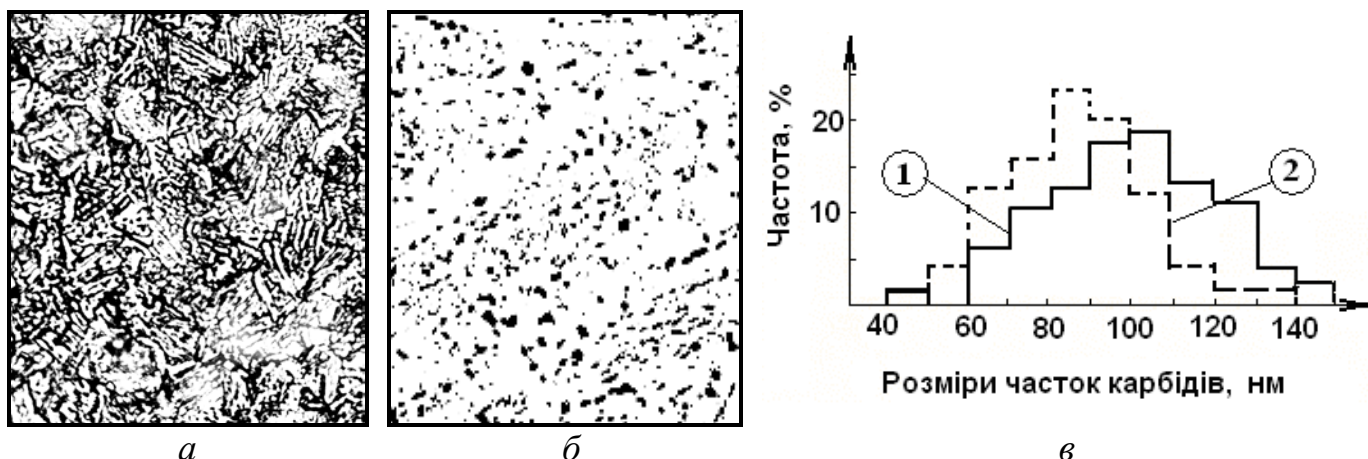


Рисунок 10 – Мікроструктура сталі 06Х1-У після гартування від 900°C і наступного відпуску при 750 + 720°C по 10 хвилин (а, $\times 500$), б – частки карбідів, $\times 5\,000$; в – розподіл по розмірах карбідів після одинарного (суцільна лінія 1) і подвійного (пунктирна лінія 2) відпусків

Вперше з застосуванням розробленої електроннодифракційної методики ідентифіковано спеціальні низькоенергетичні границі $\Sigma 3$ (див. рис. 1 у розділі 3), а також СГ $\Sigma 11$ і $\Sigma 33$ у мартенситних і бейнітних структурах загартованих сталей 06Х1-У і 30ХМА, рейкова морфологія яких і СГ зберігаються після наступного високого відпуску сталей (рис. 11).

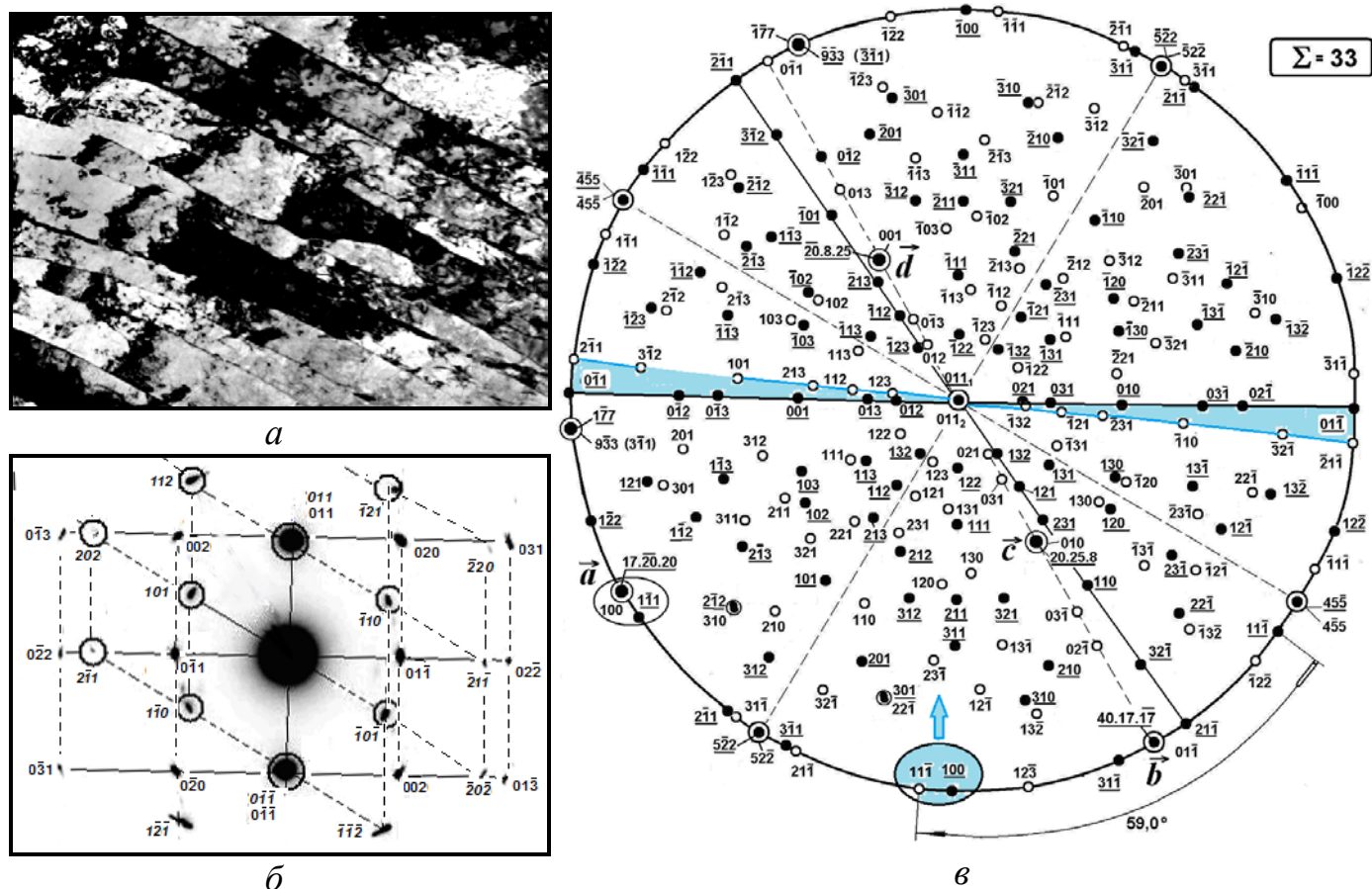


Рисунок 11. – Електроннодифракційні дослідження структури сталі 06X1-У після гартування і відпуску: *a* – реєсна структура відпущеного мартенситу; *б* – МДК від рейок з індексуюванням рефлексів; *в* – подвійна СП [011], $\theta=58,99^\circ$. Вісі зон $[100]_1 \parallel [111]_2$. Співвідношення кутів між площинами різних зон відповідають $\Sigma 33$

Розроблений режим температурної обробки забезпечив підвищення стійкості труб проти СКРН: критичне напруження розтріскування ($\sigma_{кр.}$) підвищилося з 0,75 до $\geq 0,85 \dots 0,9 \sigma_{0,2}$, а також підвищення на $\approx 20 \dots 25\%$ міцнісних характеристик труб зі сталі 06X1-У (до групи міцності X 56 за стандартом API 5L) при збереженні високої пластичності ($\delta_5 = 34\%$; $KCV^{60} = 250 \dots 280$ Дж/см²), таблиця 5.

Труби зі сталі 30ХМА за механічними властивостями відповідали класу міцності L 80 за стандартом API 5CT (табл. 5).

Таблиця 5 – Вплив режиму температурної обробки на механічні та корозійно-механічні властивості труб зі сталі 06X1-У / 30ХМА

Режим обробки	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	$\sigma_{0,2} / \sigma_B$	δ_5 , %	$\sigma_{кр.}$ (СКРН)
гартування від 900°C + відпуск при 700°C, 30 хв.	540	405	0,75	33	$\geq 0,8\sigma_{0,2}$
гартування від 900°C + відп. 750+720°C, по 10 хв.	525 / 766	395 / 638	0,75 / 0,82	34 / 25	$\geq 0,85\sigma_{0,2} / \geq 0,85\sigma_{0,2}$
гарячекатані	440 / –	320 / –	0,73	34 / –	$\geq 0,75\sigma_{0,2} / \geq 0,75\sigma_{0,2}$

Отже, доведена 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, яку можна здійснювати на діючому обладнанні трубних заводів України, без капітальних витрат.

У шостому розділі представлено результати розробок інноваційних технологій виробництва труб підвищеної корозійної стійкості з високолегованих аустенітних і феритно-аустенітних сталей, які експлуатуються в особливо агресивних середовищах та завдяки схильності до пасивації піддаються локальним видам корозії, що зароджується переважно на границях зерен і міжфазних границях.

Для теоретичних і технологічних розробок застосовано: методики ідентифікації і кількісної оцінки спеціальних міжзеренних і міжфазних границь у полікристалічних матеріалах; теорію ґраток співпадаючих вузлів; цілеспрямоване керування за принципом зернограничного конструювання процесами структуроутворення при деформаційних і температурних операціях при виготовленні труб; наявні й отримані дані про фізико-хімічні й корозійні властивості α і γ -фаз (відмінність їх хімічних складів і більш низьку корозійну стійкість γ -фази у ряді агресивних середовищ) та про нестабільність структури феритно-аустенітних сталей (здатність до фазових $\gamma \leftrightarrow \alpha$ перетворень і утворення шкідливих інтерметалідних фаз).

Параметри деформаційних і температурних обробок варіювали в межах: ступінь холодної деформації (ϵ) у діапазоні 40...80 %, режими відпалів – у діапазоні температур: 1050...1200°C і 1150...1200 + 950...1200°C, протягом 10 і 30 хвилин з гартуваннями, залежно від структури, фазового стану і хімічного складу сталі.

Дослідженнями структури труб встановлено наступне.

У трубах з аустенітних сталей з підвищенням ступеню холодної деформації з 40 до 80 % і температури відпалу з 1050 до 1200°C спостерігається зростання величини зерна (з 32 до 63 мкм) і збільшення питомої кількості СГ зерен типу $\Sigma 3^n$ з 42...45 до ≈ 70 % (табл. 6, рис. 12а). Вперше з застосуванням розробленої електроннодифракційної методики в структурі труб зі сталі 03X17N14M3 ідентифіковано СГ $\Sigma 3$, $\Sigma 9$ і $\Sigma 27$.

Таблиця 6 – Вплив ступеню холодної деформації й температури відпалу на кількість СГ зерен в аустенітних і в феритно-аустенітних сталях

Сталь	$t_{\text{відпалу}}, ^\circ\text{C}$	Ступінь деформації, ϵ , % / середня кількість СГ $\Sigma 3$, %			
03X18N11	1050	40 / 45	50 / 48	60 / 53	80 / 55
	1180	40 / 57	50 / 61	60 / 65	80 / 68
	1200	40 / 60	50 / 63	60 / 67	80 / 70
0317N14M3	1050	40 / 42	50 / 45	60 / 47	80 / 49
	1200	40 / 56	50 / 59	60 / 63	80 / 67
02X22N5AM3	1050	40 / 38	50 / 42	60 / 48	75 / 50
	1150	40 / 50	50 / 53	60 / 57	75 / 62
02X25N7AM4	1080	40 / 36	50 / 40	60 / 45	75 / 48
	1200	40 / 48	50 / 51	60 / 54	75 / 58

У трубах з феритно-аустенітних сталей з підвищенням ступеню холодної деформації з 40 до 75 % і температури відпалу перед гартуванням відбувається повне перетворення шкідливих інтерметалідних фаз, зокрема, σ -фази (при її наявності у вихідній структурі), збільшення питомої поверхні СГ в γ -фазі й помірне зростання α і γ зерен, а також підвищення до > 60 % вмісту феритної фази – внаслідок $\gamma \rightarrow \alpha$ (δ)

перетворення, яке відбувається при нагріві зазначених сталей вище 1150°C (табл. 7). Останнє не допускається стандартами і технічними умовами на труби, оскільки негативно впливає на їх експлуатаційні властивості. Наступні після високо-температурних відпалів з гартуваннями відпали труб з дуплексної і супердуплексної сталей при 1050 і 1100°C, відповідно, з гартуваннями, відновлюють баланс α і γ фаз до співвідношення $\approx 50:50\%$, – завдяки зворотному $\alpha(\delta) \rightarrow \gamma$ перетворенню, подрібнюють структуру сталей і підвищують вміст в γ -фазі СГ $\Sigma 3$ з 36...38% до $\approx 64...67\%$ (рис. 12, табл. 7).

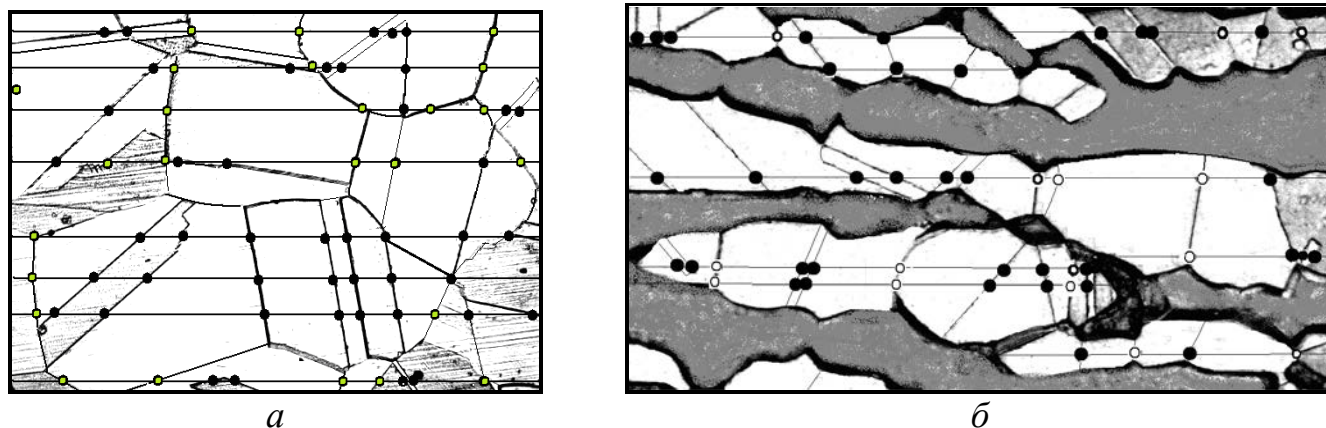


Рисунок 12 – Ідентифікація і підрахунок кількості СГ в мікроструктурі труб з аустенітної сталі 03X17H14M3 після відпалу при 1200°C (а, $\times 400$) і з феритно-аустенітної сталі 2X22H5AM3 після відпалу при 1150 + 1050°C (б, $\times 2000$).

Позначення: ● – СГ; ○ – границі загального типу

Таблиця 7 – Вплив температури відпалу з наступним гартуванням на середній розмір α і γ зерен, фазовий склад і зернограничну структуру холоднокатаних труб з дуплексної (02X22H5AM3) і супердуплексної (02X25H7AM4) сталей ($\varepsilon = 75\%$)

02X22H5AM3	α/γ зерно	СГ,	α -фаза	02X25H7AM4	α/γ зерно	СГ,	α -фаза,
t, °C	мкм	%	%	t, °C	мкм	%	%
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	62	56...64	1150	8,9/7,7	–	56...62
1200	10,3/8,9	64	62...66	1200	9,5/8,5	58	59...63
1150+1050	7,8/8,2	66	50...52	1150+1100	7,7/7,3	62	49...51
1200+1050	8,3/8,3	67	52...54	1200+1100	8,1/7,5	64	50...52

Аналіз мікрохімічного складу α і γ фаз в сталі 02X22H5AM3 показав відмінність між вмістом в них основних легуючих елементів хрому, молібдену, нікелю і змінення їх кількості залежно від режиму температурної обробки (рис. 13).

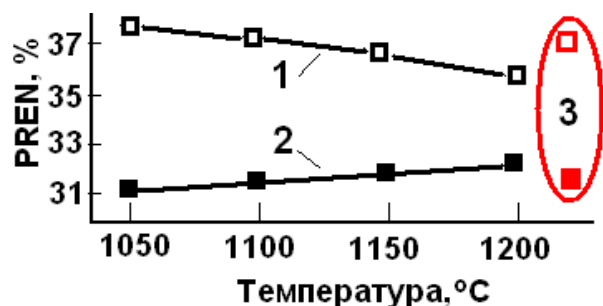


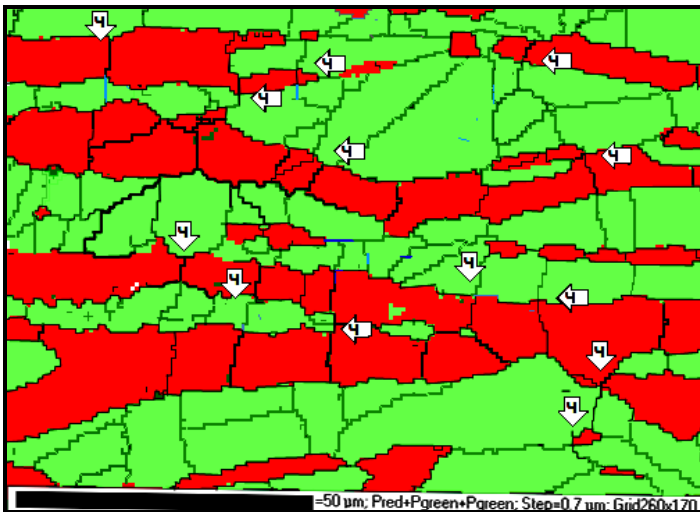
Рисунок 13 – Вплив температури відпалу на еквівалент пітінгостійкості (PREN) фаз: α – (кр. 1) і γ – (кр. 2); 3 – відпал при 1150+1050°C

Разом з цим, після подвійного відпалу і відпалу при 1050°C їх вміст, отже і залежні

від них величини еквівалентів пітингостій-кості $PREN (\%) = [Cr]+3,3 [Mo]+16 [N]$ феритної й аустенітної фаз були майже однаковими (рис. 13).

Вперше методами металографічним і ДЗРЕ-аналізу в феритній складовій труб з високолегованих феритно-аустенітних сталей знайдено спеціальні низькоенергетичні границі α - α , подібні до СГ α - α в фериті низьколегованих ферито-перлітних сталей, кількість яких з підвищенням температури відпалу збільшувалася.

Чітка орієнтація міжфазних границь α - γ в феритно-аустенітних сталях у напрямку прокатки (рис. 12б, 14) вказує на їх підвищені питому поверхневу енергію і лінійне натягіння порівняно з міжзеренними границями γ - γ і α - α . Вперше на основі аналізу кристалографічних параметрів структури методом дифракції зворотно розсіяних електронів з застосуванням розробленої методики (див. рис. 3 у розділі 3 і рис. 14), в структурі холоднокатаних труб, підданих відпалам, знайдено особливі



міжфазні границі, які утворюють множинні (четверні) стики та характеризуються більш упорядкованою структурою, оскільки мають понижені поверхневе натягіння і поверхневу енергію.

Рисунок 14 – Четверні стики, утворені за участю міжфазних границь α - γ в структурі сталі 02X25H7AM4: γ -фаза зеленого кольору, α -фаза – червоного

Крім того, вважається доведеним, що четверні стики обов'язково включають у собі спеціальні міжзеренні границі, тому підвищена їх кількість свідчить про зниження енергетичного рівня, як міжзеренних, так і міжфазних границь, та сприяє зниженню надлишкової енергії сталі в цілому, що, згідно з теорією корозії металів, сприяє підвищенню її корозійної стійкості.

Кількісний аналіз четверних стиків у структурі труб з дуплексної сталі 02X22H5AM3, утворених за участю міжфазних границь, показав тенденцію їх збільшення в ряду відпалів ($^{\circ}\text{C}$): $1050 \rightarrow 1150 \rightarrow 1150 + 1050$. Середня кількість таких стиків, знайдена при статистичному аналізі структур зразків, підданих зазначеним відпалам, показала величини 8,8, 11,6 і 13,8, відповідно. Отже, відпал при $1150 + 1050^{\circ}\text{C}$ з наступним гартуванням, при якому відбувається подвійне фазове перетворення сталі: $\gamma \rightarrow \alpha$ (δ) при 1150°C і α (δ) $\rightarrow \gamma$ при 1050°C , сприяє збільшенню в $\approx 1,6$ разів кількості міжфазних границь α - γ з пониженою поверхневою енергією порівняно з одинарним відпалом при 1050°C .

Комплексні корозійні дослідження труб з аустенітних сталей після різних деформаційних і температурних обробок показали, що підвищення ступеню холодної деформації, температури наступного відпалу (з 1000 (1050) до 1200°C) з гартуванням і часу витримки при відпалах, а також застосування подвійного відпалу з гартуванням, і відповідне збільшення в їх структурі питомої поверхні низькоенергетичних СГ типу $\Sigma 3^n$, супроводжується підвищенням їх стійкості проти локальних видів корозії – міжкристалітної й пітингової (рис. 15, табл. 8).

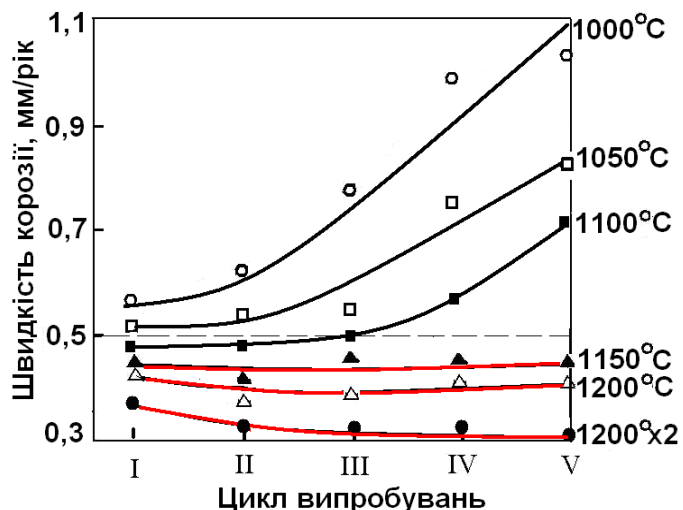


Рисунок 15 – Вплив режиму гартування на стійкість проти МКК труб зі сталі 03X17H14M3 (з 0,015 % С)

При цьому верхню границю температури відпалу труб обмежено необхідністю дотримання вимог щодо їх міцнісних характеристик, зокрема, границі плинності, а вибір температури другого відпалу (у діапазоні 950... 1200°C) визначається хімічним складом

сталі за основними легуючими і домішковими поверхнево активними елементами, з урахуванням особливих фізико-хімічних властивостей останніх.

Крім того, для запобігання критичного росту зерна при збиральній рекристалізації й утворення внаслідок цього неприйнятної різнозернистої структури сталі, друге гартування слід здійснювати перед кінцевою операцією виготовлення труб – холодною правкою, яка зазвичай відбувається при критичних деформаціях 5...7 %.

Таблиця 8 – Вплив температури відпалу (з гартуванням) на розмір зерна ($D_{\text{сер.}}$), кількість СГ $\Sigma 3$, корозійні (МКК і ПК) і механічні властивості холоднокатаних труб зі сталі 03X17H14M3 ($\epsilon=75\%$)

t відпалу, °C	$D_{\text{сер.}}$, мкм / СГ $\Sigma 3$, %	Швидкість МКК, м/рік	Швидкість ПК, мг/см ²	Механічні властивості		
				$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ_5 , %
1050	29/38	1,0-1,2	0,85	260-300	580-620	40-42
1100	35/45	0,8-0,9	0,23	250-270	560-600	45-48
1150	43/56	0,6-0,75	0,1	240-255	540-580	50-55
1180	46/63	0,46-0,49	0,09	240-250	530-560	58-61
1200	62/68	0,42-0,45	0,08	220-235	530-535	62-64
1200+1200	65/71	0,28-0,33	0,06	220-225	520-525	63-66
Вимоги НД	–	$\leq 0,5$	$\leq 0,1$	≥ 220	≥ 520	≥ 40

Комплексними корозійними дослідженнями труб з феритно-аустенітних дуплексної і супердуплексної сталей встановлено, що підвищення ступеню холодної деформації та застосування подвійного відпалу при температурах 1150...1200 + 1050°C і 1200 + 1080...1100°C, відповідно, з наступними гартуваннями, забезпечили:

- підвищення температурної границі пітингостійкості та зниження швидкості пітингової корозії при випробуванні в 6 %-ому розчині FeCl₃ за ASTM G-48, – зразків труб зі сталі 02X22H5AM3 – з 20...30 до 40°C і з 0,9 до $\leq 0,1$ мг/см², відповідно, а труб зі сталі 02X25H7AM4 – з 60 до 75°C і з 0,7 до $\leq 0,1$ мг/см², відповідно, – за рахунок підвищення пітингостійкості зазвичай менш корозійностійкої γ -фази; на рисунку 16 видно, що після відпалу при 1080°C пітингова корозія зосереджена в аустенітній фазі, а після відпалу при 1200 + 1080°C з гартуванням ПК відсутня;

- збільшення понад 2 рази (з 125 до 255 годин для труб зі сталі 02X22H5AM3 і

з 175 до 380 годин для труб зі сталі 02X25Н7АМ4) часу до КР при випробуванні С-подібних зразків в киплячому 44 %-вому розчині хлориду магнію при розтягуючих напруженнях $\sigma_p = 0,7 \sigma_{0,2}$ сталей (315 і 370 МПа, відповідно), рисунок 17;

- підвищення критичного напруження розтріскування при випробуванні на стійкість проти СКРН у хлоридному сірководеньвмісному розчині за методом NACE TM 0177: зразків труб зі сталі 02X22Н5АМ3 з 0,9 до $> 1,1 \cdot \sigma_{0,2}$ (тобто, з 405 до > 490 МПа) і труб зі сталі 02X25Н7АМ4 – з 1,0 до $> 1,2 \cdot \sigma_{0,2}$ (з 530 до > 635 МПа);

- поліпшення електрохімічних характеристик сталей, – встановлення з часом випробувань у розчині NACE більш позитивного потенціалу корозії зразків, підданих подвійному відпалу з гартуванням порівняно з одинарним;

- підвищення коефіцієнту інтенсивності напружень K_{scc} при випробуванні на тріщиностійкість зразків з наведеною втомною тріщиною в розчині NACE (для труб зі сталі 02X22Н5АМ3 на $\approx 13\%$, рис. 18); за порогове значення K_{scc} приймали значення критичного коефіцієнту інтенсивності напружень сталі у повітрі, за якого з вершини втомної тріщини за час випробувань (1440 годин) не зароджувалася корозійна тріщина.

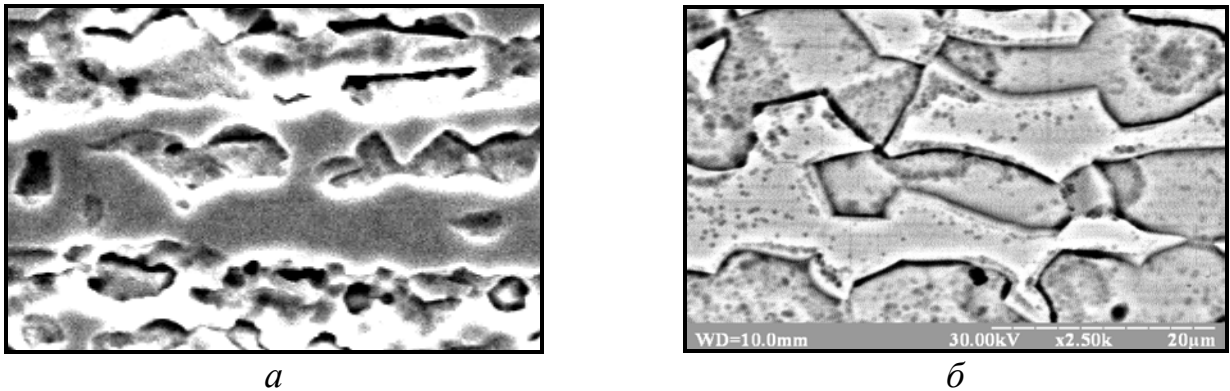


Рисунок 16 – Пітінги в γ -фазі труб зі сталі 02X25Н7АМ4 після відпалу при 1080°C (а) і відсутність пітінгів після подвійного відпалу при 1200 + 1080°C (б) (РЕМ)

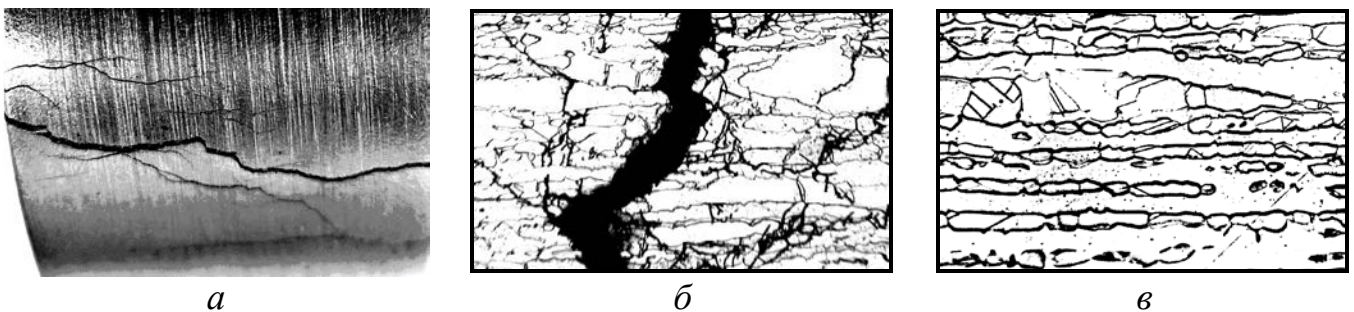


Рисунок 17 – Вид (а, $\times 20$) і структура (б, в, $\times 400$) зразків труб, підданих гартуванню від 1050°C (а, б) і 1150 + 1050°C (в) і випробуванню на стійкість проти КР

Експлуатаційні випробування труб, виготовлених за розробленими технологіями, на підприємствах хімічної промисловості в апаратах з виробництва карбаміду і каустичної соди також показали їх високу корозійну стійкість.

Аналіз результатів комплексних структурних і корозійних досліджень свідчить про суттєвий внесок зернограничного конструювання з утворенням спеціальних міжзеренних і міжфазних границь у підвищення комплексу корозійних властивостей труб з високолегованих аустенітних і феритно-аустенітних сталей.

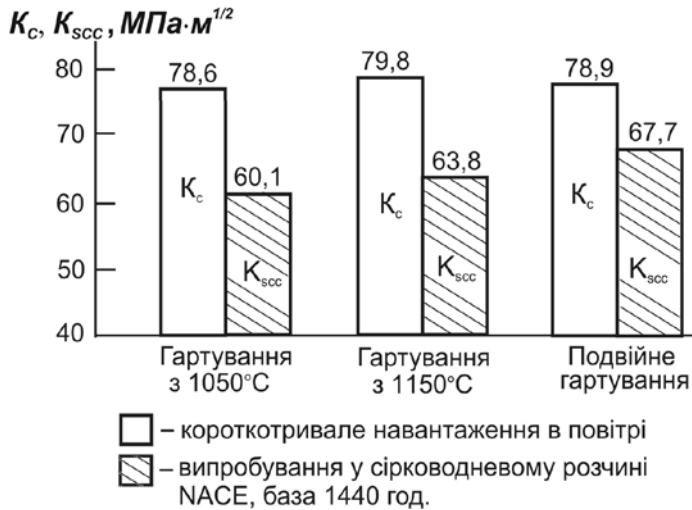


Рисунок 18 – Вплив режиму гартування на коефіцієнт тріщиностійкості труб зі сталі 02X22H5AM3

Встановлено також високий рівень механічних властивостей труб з феритно-аустенітних сталей та його слабка залежність від режиму температурної обробки (табл. 9).

Це зумовлено: двофазною структурою сталей; гальмуванням зростання аустенітних і феритних зерен при їх

нагріванні, – завдяки бар'єрному ефекту високоенергетичних міжфазних α - γ границь; збільшенням у 2...2,5 разів порівняно зі сталями з аустенітною або феритною структурами коефіцієнту зміцнення k у співвідношенні Холла – Петча (завдяки внеску α - α , γ - γ α - γ границь), який характеризує опір границь руху дислокацій, та для феритно-аустенітних сталей визначається за формулою: $k_y^{\alpha\gamma} = (k_y^c - k_y^a f_{ac} - k_y^{\gamma} f_{\gamma c}) / F_s$. (де f_{xc} і F_s – стереологічні параметри, які описують геометричну відповідність різних фаз у матеріалі).

Таблиця 9 – Вплив температури відпалу (з наступним гартуванням) на механічні властивості холоднокатаних труб зі сталей 02X22H5AM3 (1) і 02X25H7AM4 (2)

t відпалу, °C	Сталь	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ_5 , %	KCV ⁻⁴⁰ , Дж/см ²
1050	1	780...830	595...650	32...35	126...135
1100	2	850...885	675...715	30...33	113...122
1150 + 1050	1	785...835	595...660	37...39	166...183
1200 + 1100	2	855...885	665...710	31...33	135...148

Науково обґрунтовані інноваційні технології виробництва труб підвищеної корозійної стійкості з високолегованих аустенітних і феритно-аустенітних сталей, призначених для експлуатації в особливо агресивних середовищах у пріоритетних галузях промисловості, впроваджено на ПрАТ «СЕНТРАВІС ПРОДАКШН ЮКРЕЙН».

У цьому розділі наведено результати досліджень роздільного і сумісного впливу поверхнево активних елементів (ПАЕ) вуглецю, бору (як домішок) і азоту (як легуючої добавки), схильних до сегрегації на границях зерен, а також режимів температурних обробок на структуру і стійкість проти міжкристалітної корозії в слабо- і сильноокислювальних середовищах аустенітних хромонікелевої (03X18H11) і хромонікельмолібденових (03X17H14M3 і 02X22H25AM3) сталей.

Раніше проведеними дослідженнями було встановлено гранично допустимий вміст вуглецю в сталі 03X18H11 ($\leq 0,025\%$), який забезпечує її стійкість проти МКК при випробуванні в сильноокислювальному середовищі – киплячій 65 %-ій азотній кислоті (за методом ДУ, ГОСТ 6032), а також встановлено вплив бору (від 0,003 до 0,4 %) на структуру і стійкість проти МКК сталі типу 02X17H15 у

слабоокислювальному середовищі (киплячій 35 %-ій сірчаній кислоті з додаванням мідного купоросу і мідної стружки, за методом АМУ) та показана актуальність продовження досліджень з цього напрямку.

Отже у даній роботі досліджено вплив вмісту вуглецю на стійкість проти МКК більш широкого кола особливонизьковуглецевих сталей (див. табл. 1, б), і не лише в сильноокислювальному, а і в слабоокислювальному середовищі, а також вплив мікродомішок бору (0,0025...0,003 %), які не регламентуються стандартами, на стійкість проти МКК сталей 03X18H11 і 03X17H14M3 у сильноокислювальному середовищі.

Комплексними дослідженнями встановлено, що в структурі сталей з вмістом 0,010...0,030 % С після їх гартувань і в сталях з 0,010...0,015 % С після гартувань і наступних відпусків при 600...650°C протягом 1 години, виділення надлишкових фаз на великокутових границях зерен були відсутні (рис. 19а). Після відпусків сталей з більш високим вмістом вуглецю ($\geq 0,020$ % С) на границях зерен загального типу спостерігали виділення карбідів (рис. 19б, в), які в сталі 03X18H11 методами електронної мікроскопії екстракційних реплік з вилученням і мікродифракції, були ідентифіковані як $(\text{FeCr})_{23}\text{C}_6$ (рис. 19д, е). З подальшим підвищенням вмісту вуглецю кількість карбідів на границях зерен збільшувалася і при $\geq 0,03$ % С вони утворювали безперервні ланцюжки, які повністю облямовували окремі зерна (рис. 19в).

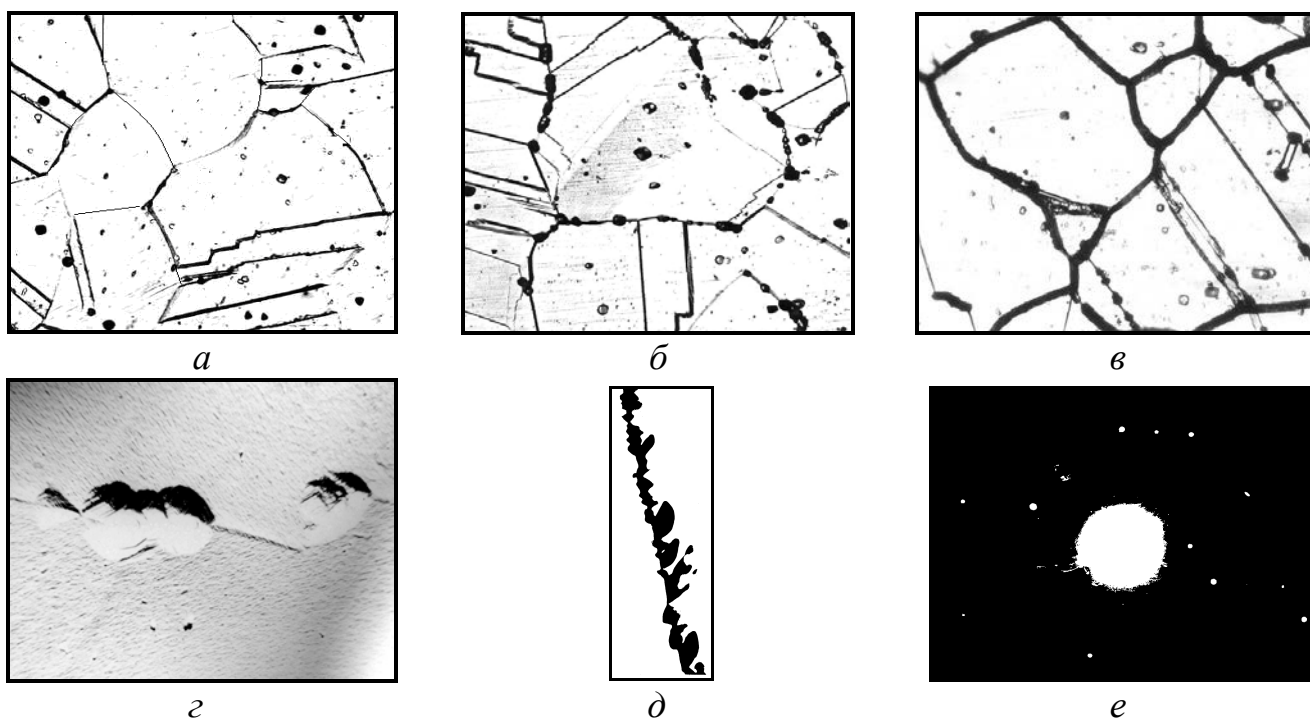


Рисунок 19 – Вплив вмісту вуглецю (%): а – 0,015; б – 0,022; в – 0,030, – на мікроструктуру сталі 03X18H11 після відпуску при 650°C, 1 годину ($\times 400$); г – виділення карбідів хрому на некогерентних границях $\Sigma 3$ ($\times 8\ 000$); д – карбід $(\text{FeCr})_{23}\text{C}_6$ вздовж границі загального типу ($\times 15\ 000$); е – мікродифракційна картина карбиду

На когерентних спеціальних границях $\Sigma 3$ сталей з вмістом 0,010...0,025 % С навіть після провокуючих відпусків карбідів були відсутні (рис. 19б), а при $\geq 0,03$ % С їх спостерігали на окремих некогерентних СГ $\Sigma 3$ (рис. 19в, г), які характеризуються більш високою поверхневою енергією порівняно з когерентними границями $\Sigma 3$.

У структурі загартованих після відпалу при 1050...1200°C сталей 03X18H11 і 03X17H14M3 з 0,012...0,015 % С і мікродомішками бору (0,0025...0,003 %) на великокутових границях зерен загального типу спостерігали виділення надлишкової фази (рис. 20а, б), ймовірно $(\text{Fe,Cr})_2\text{B}$ або $(\text{Fe,Cr,Mo})_2\text{B}$, яка була відсутня на когерентних і некогерентних СГ $\Sigma 3$ (рис. 20а, в). Наступний відпуск при 650°C призвів до збільшення кількості надлишкової фази на границях зерен внаслідок додаткового виділення карбоборидів хрому (або хрому і молібдену), які спостерігали також на окремих некогерентних границях $\Sigma 3$ (позначено стрілкою на рисунку 20г).

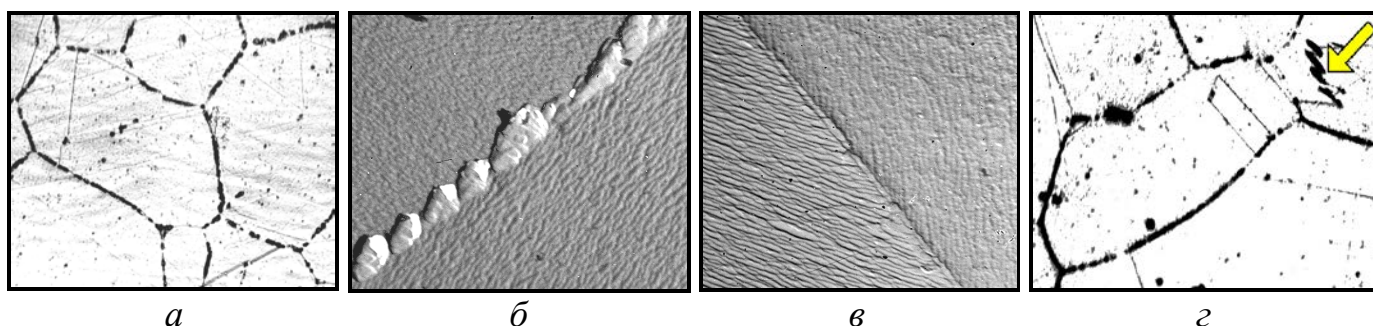


Рисунок 20 – Структура сталі 03X18H11 (0,012 % С, 0,003 % В):
а-в – після гартування; г – після гартування й відпуску;
а, г $\times 300$; б, в – екстракційні репліки, $\times 6\ 000$

Нітриди не були виявлені на границях зерен досліджуваних сталей після їх гартування і відпуску, – ймовірно, у зв'язку з виділенням у першу чергу карбідів, – через більшу сегрегацією на границях зерен і меншу розчинність в аустеніті вуглецю порівняно з азотом (за даними літератури до 7 разів).

Корозійними дослідженнями встановлено, що для забезпечення високої стійкості проти МКК при випробуванні у сильноокислювальному середовищі хромонікельмолібденової сталі 03X17H14M3, вміст вуглецю в ній має бути $\leq 0,015\%$, тобто, нижчим, ніж у сталі 03X18H11. Це зумовлено зниженням розчинності й підвищенням ефективної кількості вуглецю зі збільшенням вмісту нікелю в сталі та більш низькою корозійною стійкістю в сильноокислювальних середовищах молібдену і його карбідів внаслідок утворення розчинних вищих оксидів молібдену і порушення пасивності сталі й карбідів.

Температурно-часові залежності схильності труб зі сталі 03X18H11 до МКК, отримані при випробуванні їх зразків у слабо- і сильноокислювальних середовищах, показали, що висока стійкість проти МКК після відпусків протягом більше 100 год. у широкому інтервалі температур досягається при вмісті вуглецю $\leq 0,015\%$ (обл. 3 на рис. 21).

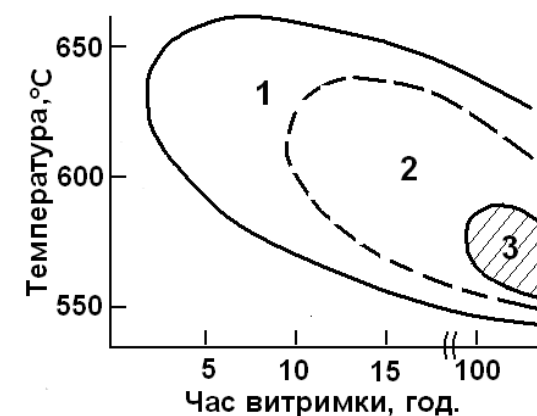


Рисунок 21 – Области схильності до МКК сталі 03X18H11 (1-3) залежно від вмісту С (%):
1 – 0,030; 2 – 0,025; 3 – 0,015, і випробувань у сильно- і слабоокислювальному середовищах (області 1 і 2, відповідно);
3 – в обох середовищах

Дослідженням характеру корозії на границях зерен схильних до МКК аустенітних сталей, встановлено, що в сильноокислювальних середовищах причиною МКК являється переважно розчинення карбідів хрому і, в більшій мірі, карбідів молібдену, на великокутових границях зерен, а в слабоокислювальних середовищах – збіднених хромом і молібденом приграничних зон.

При випробуванні в сильноокислювальному середовищі відношення концентрацій хрому і молібдену до концентрації заліза (основи сталі) в розчині були більш високими порівняно з їх відношеннями в сталі: $([Cr] / [Fe])_{розчин} > ([Cr] / [Fe])_{сталь}$ і $([Mo] / [Fe])_{розчин} > ([Mo] / [Fe])_{сталь}$. При витримці в киплячій 65 %-ій HNO_3 при потенціалі +1,2 В зразків сталі 03X17H14M3 і штучних карбідів хрому ($Cr_{16,9}Fe_{6,1}C_6$) і хромомолібденового ($Cr_{15,5}Fe_{6,1}Mo_{1,4}C_6$), встановлено зростання щільності анодного струму їх розчинення у ряду: сталь \rightarrow карбід хрому \rightarrow хромомолібденовий карбід.

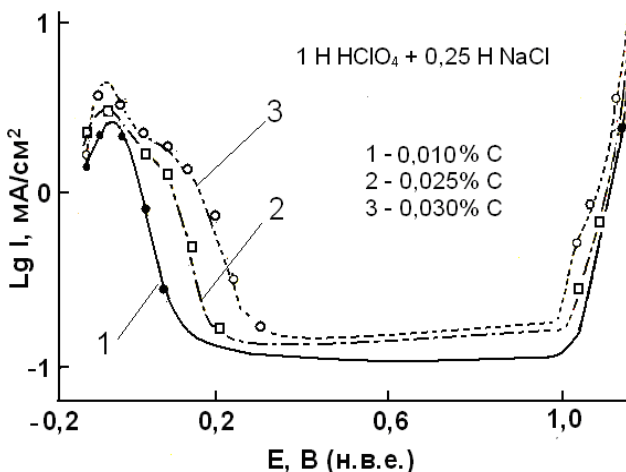
У слабоокислювальному середовищі спостерігали зворотну картину, а саме, понижене відношення концентрацій хрому і молібдену до концентрації заліза в розчині порівняно з їх відношеннями в сталі та наявність на анодних потенціодинамічних кривих у 1 н $HClO_4 + 0,25$ н $NaCl$ – активаційних ділянок у перехідній області потенціалів, відповідній слабоокислювальним середовищам. Крім



того, методом екстракційних реплік встановлено, що на дні канавок, утворених в процесі випробувань на границях зерен загального типу, присутні карбіди, а схили канавок мають вид, характерний для розчинення однофазних матеріалів (рис. 22).

Рисунок 22 – Характер корозії на границях зерен загального типу сталі 03X17H14M3 у слабоокислювальному середовищі, $\times 20\ 000$

Встановлено, що **азот** у кількості до 0,20 % (при вмісті до 0,025 % С) не чинить негативного впливу на стійкість проти МКК хромонікелевої сталі 03X18H11. Його збільшення до 0,3 % підвищує швидкість корозії сталі до 1,4 мм/рік, а при одночасному збільшенні до 0,03% вмісту вуглецю, швидкість корозії підвищується до 1,9 мм/рік. Висока стійкість проти МКК сталі 03X17H14M3



з 0,3 % N забезпечується при вмісті 0,010 % С, що доведено електрохімічними дослідженнями (рис. 23, кр. 1).

Рисунок 23 – Сумісний вплив вуглецю (0,010; 0,025 і 0,030 %) і азоту (0,3 %) на електрохімічні характеристики сталі 03X17H14AM3

При збільшенні вмісту вуглецю до $\geq 0,025$ % проявляється негативний вплив 0,3 % N, зокрема, в підвищенні щільності

струму розчинення сталі в перехідній і транспасивній областях потенціалів на відповідних АПК (рис. 23, кр. 2 і 3).

Це підтверджено також при побудові температурно-часових залежностей схильності до МКК сталі 03X17H14M3 з вмістом 0,3 % N і 0,010...0,03 % C після витримок її зразків від 1 до 100 годин при 500...700°C. Встановлено, що при вмісті 0,025 і 0,03 % C, МКК виникає менше, ніж за 1 годину відпуску при 600...650°C, а при 0,010% C – лише через 100 годин (рис. 24).

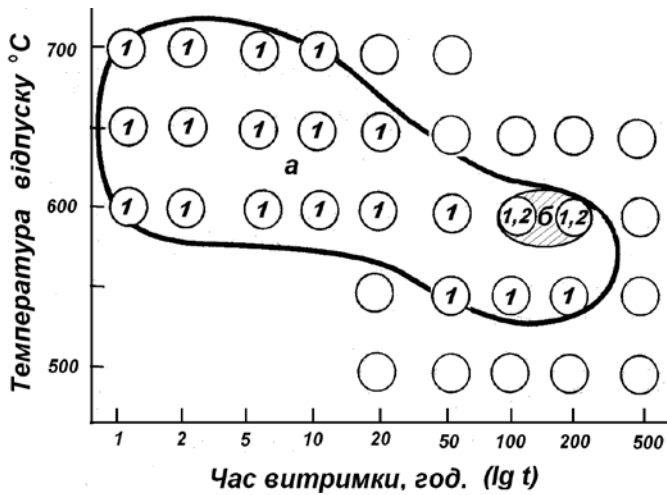


Рисунок 24 – Температурно-часові області схильності до МКК (а і б) сталі 3X17H14M3 (0,3% N) залежно від вмісту вуглецю (%): 1 – 0,025...0,030; 2 – 0,010

Більш високолегована сталь 02X25H22AM2 мала високу стійкість проти МКК при випробуванні, як в сильноокислювальному, так і в слабоокислювальному середовищах при вмісті до 0,03 % C і 0,3 % N: швидкість корозії її зразків у киплячій 65 %-ій HNO₃ не перевищувала 0,2 мм/рік. Виготовлені з неї на ПрАТ «СПЮ» труби показали високу корозійну стійкість при експлуатаційних випробуваннях на хімічному підприємстві в апараті з виробництва карбаміду. Швидкість корозії їх зразків після відпуску при 650°C, а також зварених електродами зі сталі ЗИ-35 (03X21H21M4ГБ), не перевищувала 0,16 мм/рік, локальна корозія сталі була відсутня, зварні з'єднання поводити себе в агресивному середовищі, як основний метал, що дало змогу рекомендувати широке застосування зазначених труб у високоагресивних сильноокислювальних середовищах.

Встановлено негативний вплив навіть незначних домішок бору (0,0025...0,003 %) на стійкість проти МКК сталей 03X18H11 і 03X17H14M3 при випробуванні в киплячій 65 %-ій азотній кислоті, який проявлявся в значному (до 27 разів) підвищенні швидкості їх корозії порівняно зі сталями без бору. Слід відзначити, що раніше проведеними дослідженнями було встановлено, що в слабоокислювальному середовищі бор у кількості 0,003 % не чинив негативного впливу на стійкість проти МКК сталі 02X17H15.

На основі комплексних досліджень впливу поверхнево активних елементів у високолегованих аустенітних сталях на корозійну стійкість виготовлених з них труб, розроблено і впроваджено на ПрАТ «СЕНТРАВІС ПРОДАКШН ЮКРЕЙН» вимоги до гранично допустимих вмістів вуглецю і азоту, з урахуванням синергичного ефекту, та з виключення домішок бору в трубних заготовках (якщо труби призначені для експлуатації в сильноокислювальних середовищах).

Для отримання труб високої корозійної стійкості з трубної заготовки сталі 03X18H11 з домішками бору (0,0025...0,003 %) 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. Вона включає інтенсивну деформацію при

холодній прокатці труб на готовий розмір і наступний подвійний відпал при температурах 1180...1200°C + 950...1000°C з гартуванням. При високотемпературному відпалі відбувається окиснення і видалення бору дифузійним шляхом з поверхневих шарів металу (поверхнєве обезборювання труб), а також збільшення питомої поверхні СГ Σ 3 (до $\approx 70\%$) в структурі сталі, а другий відпал при пониженій температурі сприяє дифузії бору з границь у тіло зерна. У комплексі з прискореним охолодженням (гартуванням) після відпалів це призводить до зменшення концентрації бору, як у поверхневих шарах металу, так і на великокутових границях зерен в усьому його об'ємі, до величини, меншої межі розчинності бору в аустеніті, та до утворення структури, вільної від виділень боридів на границях зерен. У свою чергу, сегрегація бору на границях зерен у кількості, меншій межі його розчинності, додатково знижує енергетичний рівень границь і надлишкову енергію сталі в цілому та підвищує їх корозійну стійкість.

Застосування розробленої технології на ПрАТ «СПЮ» дало змогу отримати готові труби зі сталі 03X18N11 з високою стійкістю проти МКК (зі швидкістю корозії $\leq 0,3...0,4$ 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 на труби. Фактичний економічний ефект за рахунок усунення браку коштовних труб і отримання високоякісної продукції склав 1,2 млн. грн.

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 $\alpha+\gamma$ структурними станами, які дають змогу з високою точністю визначати конкретні значення параметрів Σ 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 06X1-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 3,2 рази (з 0,065 мм/рік через 3 роки до 0,02 мм/рік через 10 років експлуатації) і підвищенням різниці в швидкостях корозії труб зі сталі 06X1-У і сталі 20 на користь першої з них, – завдяки утворенню на поверхні труб зі сталі 06X1-У захисної оксидної плівки з підвищеним до 3-х разів порівняно зі сталлю вмістом хрому;

- високим комплексом механічних властивостей, які відповідають групам міцності X 42...X 46 за стандартом API 5 L ($\sigma_b = 420...460$ МПа; $\sigma_{0,2} = 300...345$ МПа; $\delta_5 = 32...37$ %), і високою ударною в'язкістю при від'ємних температурах – $KCV^{-20...-60} = 365...410$ Дж/см² та підвищенням на 20..25 % міцнісних характеристик труб при мікролегуванні сталі ніобієм у кількості $\approx 0,025$ %.

4. Вперше досліджено кінетику корозії труб зі сталі 06X1-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 $t_1 = A_{c1} - 10^\circ\text{C}$, і $t_2 = A_{c1} - 30^\circ\text{C}$ та забезпечує утворення дрібнозернистої структури сталі з дисперсними, рівномірно розподіленими в ній сфероїдизованими карбідами, без залишків мартенситу і з наявністю низькоенергетичних СГ $\Sigma 3$, $\Sigma 11$, $\Sigma 33$. Опробування технології на трубах зі сталей 06X1-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: $\sigma_b = 525$ і 766 МПа; $\sigma_{0,2} = 395$ і 638 МПа; $\delta_5 = 34$ і 25 %; $KCV^{-60} = 380$ і 210 Дж/см², відповідно.

6. При розробленні інноваційних технологій виробництва труб підвищеної корозійної стійкості з високолегованих сталей вперше:

- в аустенітній сталі 03X17N14M3 розробленим електроннодифракційним методом ідентифіковано СГ $\Sigma 3$, $\Sigma 9$ і $\Sigma 27$;

- 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°C порівняно з відпалами при 1050...1100°C;

- 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, пітингової 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 03X18H11, 03X17H14M3 і 02X22H5AM2 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 03X18H11, 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 06X1-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 06X1-У впроваджено у нафтогазовидобувній галузі України. Очікуваний річний економічний ефект за рахунок значного підвищення терміну безаварійної експлуатації трубопроводів складає \approx 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 02X25H22AM2 і феритно-аустенітної 02X22H5AM3, – 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 ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Монографії

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.

Закордонні видання

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 надёжности 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 надёжности 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.

Видання, які включені до міжнародних наукометричних баз

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 надёжности / 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. 68-71.

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 $\alpha + \gamma$ 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.

Фахові видання

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 03X18H11 / 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 металлургов / 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 // 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 «Днепрзот» / 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 микрولةгирования 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.

Тези доповідей

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 конференции «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 ХХVІІІ Міжнародної науково - практичної конференції «Інноваційний потенціал світової науки – ХХІ сторіччя». – Запоріжжя: – 2014. – Т. 2. – С. 50-54.

40. Дергач Т.А. Эксплуатационные испытания труб повышенной коррозионной стойкости из стали 02Х22Н5АМЗ, изготовленных по инновационной технологии / С.А. Панченко, А.Е. Балев, Т.А. Дергач // Збірник статей учасників ХХХ Міжнародної науково-практичної конференції «Інноваційний потенціал світової науки – ХХІ сторіччя». – Запоріжжя: – 2015. – С. 23-27.

Патенти

41. Патент № 19228 (Україна). МПК С22С 38/20. Сталь підвищеної корозійної стійкості для виготовлення труб / Сокурєнко В.П., Вахрушева В.С., Дергач Т.О. (та ін.). власник ДП «НДТІ ім. Я. Ю. Осади». № у 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 / Сокурєнко 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., Северіна Л.С., Сухомлин Г.Д (та ін.); власник ДП «НДТІ». № у 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», № у 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», № у 2013 13046; заявл. 11.11.2013; опубл. 25.03. 2014, Бюл. № 6.

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 ступеня 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, 2018.

Розроблено склад економічної низьковуглецевої низьколегованої сталі 06Х1-У з регламентованим вмістом і співвідношенням хімічних елементів та енергозберігаючу технологію виробництва нафтогазопровідних труб групи міцності Х 42...Х 52 за стандартом АРІ 5 L, які характеризуються дрібнозернистою феритно-перлітною структурою з наявністю до 23% СГ зерен α - α і до 22 % умовних міжфазних границь α - γ з пониженою поверхневою енергією, й високим комплексом корозійних, механічних і експлуатаційних властивостей. Досліджено кінетику корозії труб зі сталі 06Х1-У порівняно з трубами зі сталі 20 у модельному хлоридно-ацетатному розчині; встановлено екстремальний характер і в 43 рази більш низьку швидкість корозії труб зі сталі 06Х1-У внаслідок пасивації, яку обґрунтовано утворенням на їх поверхні захисної оксидної плівки з підвищеним до 2,5 разів порівняно з основним металом вмістом хрому. Розроблено технологію подвійного високого короткочасного відпуску виробів з низьколегованих сталей, яка забезпечує їх високу стійкість проти СКРН і підвищення на 20...25 % міцнісних властивостей.

Розроблено і впроваджено теоретичні основи та інноваційні технології виробництва труб з високолегованих аустенітних і феритно-аустенітних сталей, які ґрунтуються на застосуванні нових розроблених методик дослідження зерно-

граничної структури, розвитку теорії ґраток співпадаючих вузлів і принципу зернограничного конструювання, а також отриманих даних про особливі фізико-хімічні властивості і гранично допустимий вміст поверхнево активних елементів, та забезпечують високий комплекс корозійних, механічних і експлуатаційних властивостей труб.

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

АННОТАЦІЯ

Дергач Т. А. Теоретические и технологические основы управления структурой для повышения коррозионной стойкости труб из низколегированных и высоколегированных сталей. – Квалификационная научная работа на правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.02.01 – материаловедение. – Государственное высшее учебное заведение «Приднепровская государственная академия строительства и архитектуры» Министерства образования и науки Украины, Днепр, 2018.

Разработаны новые и усовершенствованные методики исследования зернограничной структуры поликристаллических материалов (сталей и сплавов) с α -, γ и $\alpha+\gamma$ структурными состояниями.

На основании теории коррозионностойкого легирования, данных о физико-химических свойствах нефтепромысловых сред и о влиянии температурно-деформационных параметров трубного производства на структуру и свойства труб, разработан состав экономичной низкоуглеродистой низколегированной стали 06X1-У с регламентированным содержанием и соотношением химических элементов и энергосберегающая технология с элементами зернограничного конструирования изготовления нефтегазопроводных труб групп прочности X 42...X 52 по стандарту API 5 L повышенной коррозионной стойкости и эксплуатационной надежности. Полученные трубы характеризуются мелкозернистой структурой с наличием до 23 % СГ зерен $\Sigma 3$ в феррите, до 22 % низкоэнергетических межфазных границ α - γ . Изучена кинетика коррозии образцов труб из стали 06X1-У в модельном хлоридно-уксусном растворе: установлен экстремальный характер изменения во времени скорости их коррозии, пассивация вследствие образования на поверхности образцов защитной оксидной пленки с повышенным до 2,5 раз по сравнению с основным металлом содержанием хрома и в 43 раза более низкая скорость коррозии по сравнению с трубами из стали 20 по ГОСТ 8732. Разработана технология двойного кратковременного высокого отпуска низколегированных сталей, обеспечивающая образование в них мелкозернистой структуры с дисперсными сфероидизированными карбидами и повышение стойкости против СКРН и прочностных свойств труб.

Установлены количественные зависимости между параметрами структуры и коррозионной стойкостью труб из высоколегированных аустенитных и ферритно-аустенитных сталей после отжигов при температурах 1050...1200°C и 1150...1200 + 950...1200°C (в зависимости от химического состава и фазовой структуры стали).

Созданы теоретические и технологические основы инновационных технологий производства труб из высоколегированных аустенитных и ферритно-аустенитных

сталей, основанные на развитии теории решеток совпадающих узлов, принципе зернограничного конструирования, данных об особых физико-химических свойствах поверхностно активных элементов и установленных предельно допустимых их содержаниях с учетом синергического эффекта. Впервые высокоточным электронно-дифракционным методом в аустенитной стали 03X17H14M3 найдены СГ $\Sigma 3$, $\Sigma 9$, $\Sigma 27$, а в ферритно-аустенитных сталях – СГ α - α и межфазные границы α - γ с пониженной удельной поверхностной энергией, установлена их эволюция при температурно-деформационных обработках и фазовых превращениях и увеличение содержания границ α - γ до 1,6 раз после отжига при 1150...1200 + 1050...1100°C по сравнению с отжигом при 1050...1100°C. Установлены зависимости между параметрами структуры (содержанием СГ γ - γ и межфазных границ α - γ с пониженной поверхностной энергией, величиной зерна, фазовым составом) и коррозионной стойкостью ферритно-аустенитных сталей, а также значительное повышение стойкости против межкристаллитной, питтинговой коррозии, коррозионного растрескивания, сульфидного коррозионного растрескивания под напряжением труб, изготовленных по разработанным технологиям. Доказана важная роль СГ в повышении коррозионной стойкости поликристаллических материалов.

Установлено влияние поверхностно активных элементов углерода, бора, азота на зернограничную структуру и стойкость против МКК высоколегированных аустенитных сталей при испытании в агрессивных средах различной окислительной способности; определены предельно допустимые содержания ПАЭ, обеспечивающие высокую коррозионную стойкость труб.

Теоретические и технологические основы и инновационные технологии производства труб повышенной коррозионной стойкости и эксплуатационной надежности внедрены на трубных заводах Украины, а трубы – в нефтегазодобывающей отрасли и химической промышленности со значительным ожидаемым и фактическим экономическими эффектами.

Ключевые слова: стали, трубы, деформация, отжиг, закалка, отпуск, методики, микроструктура, специальные границы, зернограничное конструирование, коррозионные свойства.

SAMMERY

Dergach T. A. Theoretical and technological foundations of structure control for increasing corrosion resistance of tubes made of low-alloy and high-alloy steels. – Qualification scientific work as a manuscript.

Thesis for the degree of doctor of technical sciences by specialty 05.02.01 – science of material. – SIHE «Prydniprovsk State Academy of Civil Engineering and Architecture», Dnipro, 2018.

A composition of low-carbon low-alloy 06X1-Y steel with a regulated content and ratio of chemical elements and an energy-saving technology for production oil and gas tubes in API 5L X 42...X 56 strength group were developed. The obtained tubes are characterized by a fine-grained structure with up to 23 % of special low-energy grain boundaries of $\Sigma 3^n$ in ferrite and a high resistance against corrosion in chloride-containing media, resistance against sulfide and hydrogen corrosion cracking and in operation in the oil-and-gas producing industry. Kinetics of corrosion of the tubes made of 06X1-Y steel in a model chloride-acetic solution. An extreme rate of their corrosion was established and subsequent

decrease to 0.03 mm/year which is 43 times lower than the corrosion rate of steel 20 tubes. Passivation of 06X1-Y steel tubes was justified by formation of corrosion products with creased chromium content on their surface. A mode of double short-term temper of low-alloy steels which provides a fine-grained structure with fine-dispersed evenly distributed chrome carbides and a high resistance of tubes against HCC and SSCC was developed.

Innovative technologies for manufacturing these tubes based on the principle of grain boundary engineering which ensure creation of the most favorable structure with a high SB content and a high complex of corrosion, mechanical and operational properties of the tubes were developed.

Effect of surface active elements such as carbon, boron, nitrogen on structure and resistance against intergranular corrosion of high-alloy austenitic steels was established. Requirements to their maximum allowable contents.

The developed technologies were introduced at the tube plants of Ukraine and the tubes were introduced in the gas-and-oil producing and chemical industries with a significant economic effect.

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

Здано на складання 31. 01. 2018. Підписано до друку 31. 01. 2018.
Формат 210x148. Папір офсетний. Друк ризографічний.
Гарнітура Times. Ум. друк. арк. 1,7. Обл. - вид. арк. 1,75.
Тираж 100 прим. Зам. №

Видавництво «Літограф»
Ідентифікатор видавця у системі ISBN: 2267
Адреса видавництва та друкарні: 49000,
Дніпро, вул. ім. М.В. Гоголя, 10/а, оф. 38.
тел.: (066) 369-21-55, (056) 713-57-25
E-mail: Litograf.dp@gmail.com