

Влияние термической обработки на структуру и коррозионные свойства микролегированных трубных сталей с содержанием хрома до 1 %

Чистопольцева Елена Александровна^{*1,5}, кандидат технических наук,
руководитель департамента специального материаловедения
Кудашов Дмитрий Викторович^{2,6}, кандидат технических наук, директор
Комиссаров Александр Александрович^{3,7}, кандидат технических наук,
заведующий лабораторией «Гибридные наноструктурные материалы»
Ющук Вячеслав Васильевич^{3,8}, инженер научного проекта
Мунтин Александр Вадимович⁴, кандидат технических наук,
директор инженерно-технологического центра
Червонный Алексей Владимирович⁴, кандидат технических наук,
начальник отдела по исследованиям и разработкам
Долгач Егор Дмитриевич³, инженер научного проекта

¹ООО «ИТ-Сервис», Самара (Россия)

²Выксунский филиал НИТУ «МИСИС», Выкса (Россия)

³Университет науки и технологий МИСИС, Москва (Россия)

⁴АО «Выксунский металлургический завод», Выкса (Россия)

*E-mail: chistopolceva@its-samara.com

⁵ORCID: <https://orcid.org/0009-0002-5587-287X>

⁶ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7661-1591>

⁷ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8758-5085>

⁸ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3015-1235>

Поступила в редакцию 22.04.2025

Пересмотрена 20.05.2025

Принята к публикации 17.07.2025

Аннотация: Осложнение условий эксплуатации, заключающееся в повышении агрессивности сред за счет присутствия одновременно растворенного сероводорода, углекислого газа, хлоридов, увеличения содержания водной фазы, приводит к значительному сокращению продолжительности безаварийной работы трубопроводов. Ограниченность способов защиты вынуждает использовать одновременно несколько антикоррозионных мероприятий для трубопроводов со сложными средами. В работе предложены системы микролегирования низкоуглеродистых марок сталей 10ХБ, 10Ф, 10Б, 15ХФ с содержанием хрома до 1 % для бесшовных труб и режимы термической обработки, позволяющие достичь одновременно повышенную прочность, хладостойкость и коррозионную стойкость в средах, содержащих CO₂ и H₂S. По результатам механических испытаний сталей после термической обработки установлено, что предложенные варианты микролегирования гарантируют прочностные свойства классов прочности К52–К56 и хладостойкость одновременно. Морфология карбидной составляющей структуры зависит от микролегирующего элемента и определяет уровень прочности стали, но не оказывает влияния на коррозионную стойкость. Исследуемые стали обладают повышенной стойкостью к водородному растрескиванию и сульфидному коррозионному растрескиванию под напряжением. После выдержки в многокомпонентной CO₂- и H₂S-содержащей среде формируется поверхностная пленка сульфида железа, свидетельствующая о протекании равномерной сульфидной коррозии. Скорость коррозии исследуемых сталей и тип коррозии определяются составом агрессивной среды и скоростью формирования поверхностной пленки сульфида железа. Полученные результаты позволяют расширить область применения предлагаемых сталей в многокомпонентных агрессивных средах независимо от вида микролегирования.

Ключевые слова: низкоуглеродистая микролегированная сталь; термическая обработка; коррозионно-стойкая бесшовная труба; CO₂- и H₂S-содержащая среда; сульфидная коррозия стали; мелкозернистая структура; нефтепромысловые трубопроводы.

Благодарности: Работа выполнена в рамках комплексного проекта по теме «Разработка и внедрение комплексных технологий производства бесшовных труб из сталей нового поколения с управляемой коррозионной стойкостью при осложненных условиях эксплуатации для топливно-энергетического комплекса Российской Федерации» в рамках соглашений № 075-11-2023-011 от 10.02.2023 и № 075-11-2025-017 от 27.02.2025 по постановлению Правительства РФ № 218 от 09.04.2010.

Для цитирования: Чистопольцева Е.А., Кудашов Д.В., Комиссаров А.А., Ющук В.В., Мунтин А.В., Червонный А.В., Долгач Е.Д. Влияние термической обработки на структуру и коррозионные свойства микролегированных трубных сталей с содержанием хрома до 1 % // Frontier Materials & Technologies. 2025. № 3. С. 101–111. DOI: 10.18323/2782-4039-2025-3-73-8.

© Чистопольцева Е.А., Кудашов Д.В., Комиссаров А.А.,
Ющук В.В., Мунтин А.В., Червонный А.В., Долгач Е.Д., 2025

ВВЕДЕНИЕ

Коррозия металла, возникающая вследствие воздействия транспортируемой среды, является основной причиной отказов нефтепромысловых трубопроводов. Согласно [1; 2] присутствие одновременно растворенных сероводорода (H_2S) и углекислого газа (CO_2) даже в малых концентрациях значительно ускоряет коррозионные процессы, приводя к преждевременному износу оборудования, снижению его надежности и возникновению аварийных ситуаций. Парциальное давление газов p_{H_2S} и p_{CO_2} влияет на скорость протекания химических и электрохимических реакций, степень наводороживания стали и вероятность развития коррозионного растрескивания.

Агрессивные среды, характерные для нефтегазодобычи, содержат воду, растворенные соли, углекислый газ, сероводород и органические кислоты, которые активно разрушают металл. Различают несколько видов коррозии, наиболее распространенными из которых являются общая, питтинговая, щелевая, сульфидная и коррозионное растрескивание под напряжением. Для эффективной защиты оборудования от коррозии необходим комплексный подход, включающий в себя несколько направлений. Во-первых, важен правильный выбор материалов, обладающих устойчивостью к конкретным условиям эксплуатации. Нержавеющие стали и сплавы, полимерные материалы находят широкое применение в изготовлении труб, арматуры, резервуаров и другого оборудования. Во-вторых, применение ингибиторов коррозии является эффективным способом замедления коррозионных процессов за счет формирования защитного слоя, препятствующего контакту металла со средой [3; 4]. На нефте- и газодобывающих месторождениях промышленные среды многокомпонентные [5; 6], имеет место смешанный механизм коррозии. Предлагаемое разделение по типам коррозии не учитывает синергетический эффект от присутствия нескольких растворенных газов в среде. Использование дорогостоящих материалов или нескольких методов защиты от коррозии значительно повышает стоимость эксплуатации трубопроводов.

Ориентируясь на механизм коррозии, выбирают способ защиты, например материал нефтепромысловых труб. Согласно [7–9] химический состав стали оказывает существенное влияние на процесс и скорость коррозии: наличие различных легирующих элементов в стали может как провоцировать, так и замедлять ее разрушение под воздействием агрессивной среды. В зависимости от состава транспортируемой среды и механизма коррозии среди применяемых материалов выделяют

хромсодержащие стали [10], стойкие к язвенной углекислотной коррозии, и стали, стойкие к коррозионному растрескиванию в H_2S -содержащих средах [11]. Выбор конкретной коррозионностойкой стали зависит от таких факторов, как температура, давление, концентрация агрессивных веществ и уровень механических свойств. Для транспортировки нефти и газа часто применяют стали с добавлением хрома, обеспечивающего стойкость к углекислотной коррозии и высокую прочность.

Особенности поведения хромсодержащих марок сталей в H_2S -содержащих средах, а также влияние микролегирующих добавок на коррозионную стойкость малоизучены. Неизвестна значимость влияния уровня прочностных свойств и типа микроструктуры низколегированных сталей на коррозионную стойкость в средах с CO_2 и H_2S .

Принимая во внимание все перечисленные выше особенности эксплуатации и способы защиты от коррозии, при разработке новых сталей повышенной эксплуатационной надежности необходимо учитывать эффект от комплексного воздействия многокомпонентной коррозионной среды [12–14], поведение сталей в данных средах во времени.

Цель работы – определение влияния химического состава, микроструктуры и уровня механических свойств сталей 10ХБ, 10Ф, 10Б, 15ХФ, применяемых для линейных нефтепромысловых трубопроводов, на коррозионную стойкость в сложных агрессивных средах, содержащих одновременно CO_2 и H_2S .

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

Материалы исследования

В качестве объектов исследования выступали стали 10ХБ, 10Ф, 10Б, 15ХФ (таблица 1) после объемной термической обработки по режимам, обеспечивающим прочностные свойства на уровне K52–K56. Исследуемые стали характеризуются наличием в составе хрома в диапазоне 0,41–0,64 %, что соответствует составу нефтегазопроводных труб, стойких к углекислотной коррозии. Сталь 10ХБ дополнительно микролегирована ниобием, титаном, сталь 10Б – ниобием, стали 10Ф и 15ХФ – ванадием.

Стали выплавлены в лабораторных условиях в вакуумной индукционной печи емкостью 60 кг. В качестве шихтовых материалов использованы технически чистое железо (АРМКО), шихтовая заготовка и ферросплавы. После выплавки и разливки цилиндрические слитки диаметром 150–160 мм и длиной 300–350 мм подвергали

Таблица 1. Содержание основных легирующих элементов опытных трубных сталей, массовая доля, %
Table 1. Content of main alloying elements of experimental pipe steels, mass fraction, %

Марка стали	C	Cr	Nb	V	Ti
10ХБ	0,07	0,64	0,031	0,002	0,011
10Б	0,08	0,42	0,029	0,002	0,007
10Ф	0,07	0,41	0,005	0,070	0,002
15ХФ	0,15	0,54	0,004	0,050	0,006

горячей деформации в температурном диапазоне 900–1200 °С на двухвалковом прошивном стане «МИСИС-130Д» (Россия) и на универсальном стане продольной прокатки «ДУО-210» (Россия) с получением полос толщиной 12 мм. Горячекатаные заготовки подвергали нагреву в лабораторной печи, закалке от температуры 910 °С в воде, последующему отпуску при 550–680 °С (продолжительность 30 мин).

В таблице 2 отражены прочностные и вязко-пластические характеристики образцов исследуемых сталей после лабораторной термической обработки.

Методы

Образцы для механических испытаний вырезали вдоль направления прокатки. Испытания на одноосное растяжение выполняли на универсальной испытательной машине Instron 150 LX (США) на цилиндрических образцах диаметром 5 мм. Испытания на ударный изгиб проводили при температуре –60 °С на образцах Шарпи с V-образным надрезом и сечением 10×10 мм с помощью маятникового копра Instron SI-1M (США).

Структуру сталей изучали методами оптической микроскопии с помощью микроскопа ZEISS Axiovert 40 MAT (Германия), продукты коррозии анализировали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на электронном микроскопе Tescan Vega SBH3 (Чехия). Рентгенофазовый анализ продуктов коррозии проводили на дифрактометре ДРОН-3 (СССР) в излучении K_{α} –Co.

Образцы сталей после термической обработки подвергали коррозионным испытаниям, включающим оценку коррозионной стойкости к водородному растрескиванию по стандарту NACE TM0284, стойкость к сульфидному коррозионному растрескиванию под напряжением по методу А стандарта NACE TM0177. Для оценки скорости общей коррозии ненагруженные образцы выдерживали в модельном CO₂- и H₂S-содержащем растворе в течение 240 ч. В качестве модельной среды выступал раствор, содержащий 5%-й раствор NaCl дистиллированной воды, насыщенный газовой баллонной смесью CO₂ и H₂S ($P_{\text{парц}} \text{ CO}_2$ 0,9 атм и $P_{\text{парц}} \text{ H}_2\text{S}$ 0,1 атм), температура испытания 20 °С. pH раствора в процессе выдержки изменялся в диапазоне 4,3–5,0, а концентрация H₂S составляла 93–

104 мг/л. Скорость коррозии рассчитывали гравиметрическим методом по потере массы. Тип коррозии и форма коррозионных поражений металла устанавливались металлографическим методом.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Металлографический анализ и механические свойства

Микроструктура исследуемых сталей 10ХБ, 10Б, 10Ф и 15ХФ после термической обработки по режиму «закалка + отпуск» с последующим отпуском» имеет заметные отличия. Это позволяет оценить влияние химического состава, а именно микролегирующих добавок, на параметры микроструктуры и их совместное воздействие на механические свойства и коррозионную стойкость стали.

Из рис. 1 а видно, что структура стали 10ХБ после термической обработки по режиму «закалка + отпуск 550 °С» неравновесная и представлена смесью зерен феррита сложной формы с извилистыми нерегулярными границами и зернами реечного бейнита. Доля карбидной составляющей мала. Выделившиеся карбиды мелкодисперсные и формируют цепочки по границам бейнитных реек. Данный тип структуры обуславливает высокий уровень прочностных свойств стали, соответствующий классу прочности К56. Выделение малого количества вторых фаз сохраняет легирующие элементы в твердом растворе матрицы, следовательно, благоприятно влияет на стойкость к углекислотной коррозии. Повышение температуры отпуска до 600 °С вызывает протекание ряда структурных превращений как в ферритной матрице, так и в карбидной составляющей. Структура стали после высокотемпературного отпуска при 600 °С представлена однородной мелкозернистой феррито-карбидной смесью (рис. 1 б). Форма зерен феррита сохраняется от бейнитной структуры после закалки и незначительно меняется в результате отпуска. Карбидная составляющая структуры равномерно распределена по объему металла и включает мелкодисперсные выделения цементитного типа округлой формы. Внутри ферритных зерен карбиды образуют цепочки вдоль границ бывших бейнитных реек. Выявленные структурные изменения снизили значения прочностных

Таблица 2. Механические свойства опытных сталей после закалки от температуры 910 °С и отпуска 550–680 °С
Table 2. Mechanical properties of experimental steels after quenching from 910 °С and tempering at 550–680 °С

Марка стали	Температура отпуска, °С	σ_b , МПа	σ_t , МПа	δ_5 , %	KCV ⁶⁰ , Дж/см ²
10ХБ	550	587	476	21,4	373
	600	554	449	20,5	421
10Б	550	578	478	22,3	390
	600	541	440	20,7	397
10Ф	600	533	433	22,5	383
	680	537	465	20,3	409
15ХФ	680	578	476	20,9	326

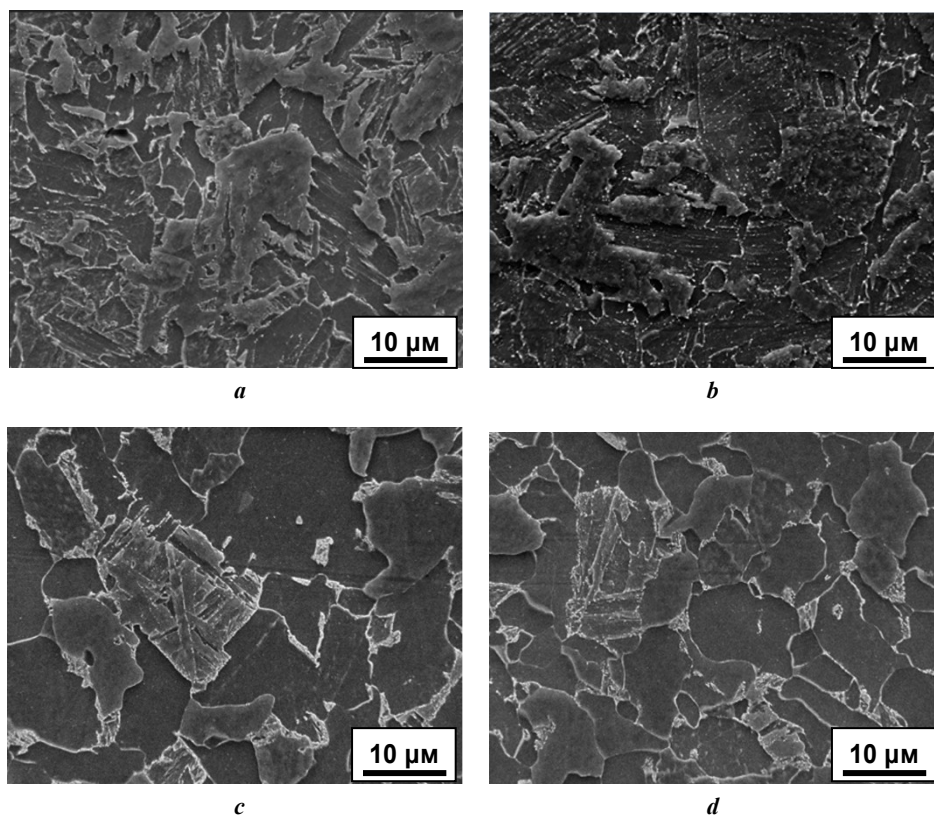


Рис. 1. Микроструктура исследуемых сталей:

a – 10ХБ (закалка + отпуск 550 °C); *b* – 10ХБ (закалка + отпуск 600 °C);

c – 10Б (закалка + отпуск 550 °C); *d* – 10Б (закалка + отпуск 600 °C)

Fig. 1. Microstructure of the studied steels:

a – 10KhB (quenching + tempering 550 °C); *b* – 10KhB (quenching + tempering 600 °C);

c – 10B (quenching + tempering 550 °C); *d* – 10B (quenching + tempering 600 °C)

свойств с уровня К56 до К54. По результатам металлографического анализа структуры стали 10ХБ можно предположить, что формирующиеся при отпуске 600 °C дисперсные карбиды цементитного типа частично содержат в своем составе хром, однако оставшегося хрома в ферритной матрице должно быть достаточно для обеспечения коррозионной стойкости в CO_2 - и H_2S -содержащей среде.

Структура сталей 10Б и 10Ф, показанная на рис. 1 c, d и 2 a, b соответственно, отличается от стали 10ХБ и включает сочетание зерен избыточного феррита равноосной формы и зерен с феррито-карбидной смесью. При этом, если сравнивать морфологию карбидной составляющей для сталей 10ХБ, 10Ф и 10Б после отпуска при 600 °C, то заметна разница по форме и размеру. Карбиды в стали 10ХБ дисперсные и округлые (рис. 1 b), а в сталях 10Б и 10Ф они мелкодисперсные и имеют вытянутую эллипсоидную форму (рис. 1 d, 2 a).

Сравнительный анализ прочностных свойств и микроструктуры стали 10Б показал, что при повышении температуры отпуска от 550 до 600 °C прочность снижается, при этом заметных изменений в структуре не выявлено. Следовательно, при отпуске протекают превращения в ферритной матрице на дислокационном уровне и образуются карбонитридные выделения микролегирующих элементов. Хром сохраняется в ферритной матрице.

Повышение температуры отпуска стали 10Ф до 680 °C наиболее сильно повлияло на форму карбидной составляющей. За счет процессов сфероидизации и коагуляции карбиды цементитного типа приобрели более крупную и округлую форму. На рис. 2 b особенно заметен результат процесса сфероидизации карбидов по границам зерен.

Согласно результатам испытаний на одноосное растяжение, повышение температуры отпуска с 600 до 680 °C стали 10Ф привело к росту прочностных свойств. Данный эффект вызван дисперсионным упрочнением при выделении мелкодисперсных карбидов ванадия. Связывание углерода ванадием сохраняет большую часть хрома в твердом растворе.

Структура стали 15ХФ существенно отличается от других исследуемых сталей. Приведенная на рис. 2 c феррито-карбидная структура характеризуется большим количеством округлых выделений цементитного типа, равномерно распределенных по объему ферритной матрицы. Хром может входить в состав цементита, следовательно, сформировавшийся тип микроструктуры стали 15ХФ снижает коррозионную стойкость в CO_2 -содержащей среде.

Несмотря на выявленную разницу в типе микроструктуры и уровне прочностных свойств, проведенные лабораторные коррозионные испытания в H_2S -содержащей среде по стандартизированным методикам NACE TM0284

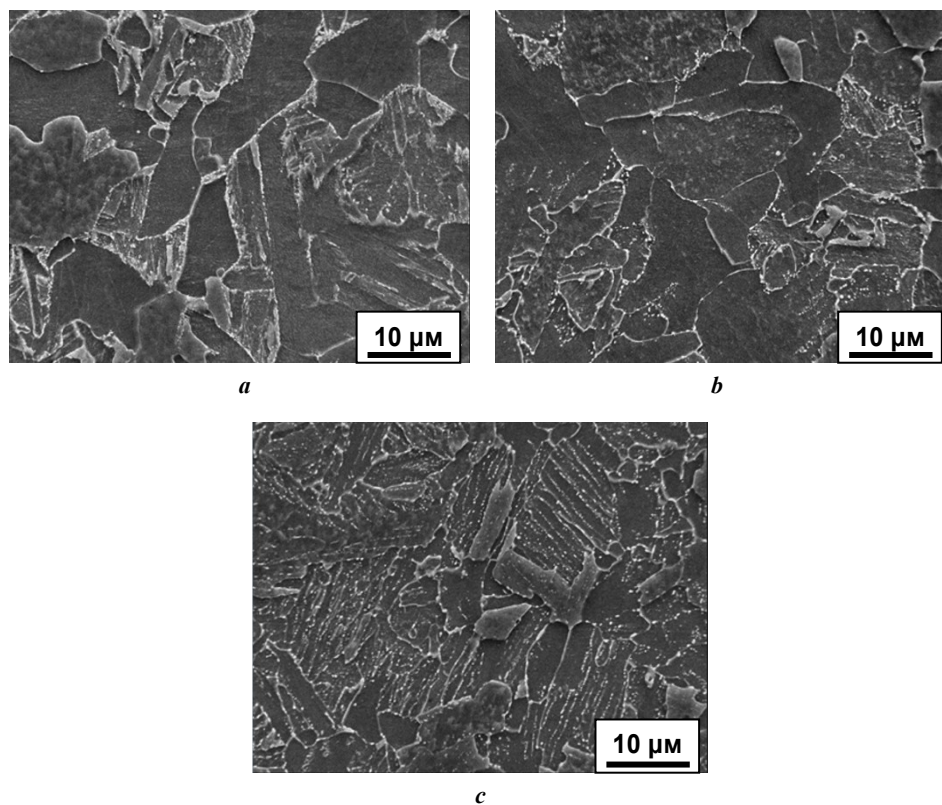


Рис. 2. Микроструктура исследуемых сталей:

a – 10Φ (закалка + отпуск 600 °C); **b** – 10Φ (закалка + отпуск 680 °C);

c – 15ХФ (закалка + отпуск 680 °C)

Fig. 2. Microstructure of the studied steels:

a – 10F (quenching + tempering 600 °C); **b** – 10F (quenching + tempering 680 °C);

c – 15KhF (quenching + tempering 680 °C)

и NACE TM0177 показали, что металл всех исследуемых сталей независимо от микролегирования и класса прочности обладает повышенной стойкостью к водородному растрескиванию (коэффициенты CLR 0 % и CTR 0 %) и пороговым напряжением более 80 %.

Коррозионные свойства

Результаты коррозионных испытаний образцов исследуемых сталей в многокомпонентной среде, содержащей CO₂ и H₂S, представленные в таблице 3, свидетельствуют о незначительной разнице в коррозионной стойкости ис-

следуемых сталей. Полученные значения скорости общей коррозии находятся в интервале 0,11–0,14 мм/год. Сталь 15ХФ характеризуется наиболее высокими значениями скорости общей коррозии. Вероятно, высокая плотность и крупный размер выделений легированного цементита неблагоприятно влияют на коррозионную стойкость.

При визуальном анализе образцов исследуемых сталей после экспозиции в модельной среде в течение 240 ч установлено, что все образцы подверглись равномерной коррозии. Очагов язвенной коррозии, микротрещин и вздутий (блистерингов) не выявлено. Следовательно, основным

Таблица 3. Результаты оценки скорости общей коррозии в многокомпонентной среде в зависимости от режима отпуска закаленных исследуемых сталей

Table 3. Results of the assessment of the general corrosion rate in a multicomponent environment depending on the tempering mode of the quenched steels under study

Объекты испытаний	10ХБ		10Б		10Φ		15ХФ
	Отпуск 550 °C	Отпуск 600 °C	Отпуск 550 °C	Отпуск 600 °C	Отпуск 600 °C	Отпуск 680 °C	Отпуск 680 °C
Скорость коррозии, мм/год*	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,11	0,14

Примечание. * Погрешность измерений равна численно неопределенности и составляет ±0,01 мм/год.

Note. * The measurement error is equal to the numerical uncertainty and is ±0.01 mm/year.

механизмом коррозии исследуемых низкоуглеродистых низколегированных сталей в многокомпонентной CO_2 - и H_2S -содержащей среде является равномерная коррозия.

В результате рентгенофазового анализа продуктов коррозии, образовавшихся на поверхности образцов, установлено, что сульфид железа FeS является основной составляющей продуктов коррозии, образующихся в процессе выдержки в CO_2 - и H_2S -содержащей среде. На рентгенограммах всех испытанных образцов идентифицированы линии, соответствующие матрице металла образца – К-линии фазы $\alpha\text{-Fe}$ (ОЦК решетка), а также пик малой интенсивности, соответствующий сульфиду FeS – макинавиту (рис. 3).

Несмотря на то, что газовая смесь включает лишь 10 % H_2S , его воздействие на металл преобладает над 90 % CO_2 и определяет ведущий механизм коррозии. Доминирование H_2S в многокомпонентной среде обусловлено его большей растворимостью в водном растворе при исследуемых условиях. Содержание H_2S в растворе существенно выше, чем CO_2 . Продуктом взаимодействия металла с растворенным H_2S является сульфид FeS , который менее растворим, чем FeCO_3 , и образует пленку на поверхности образцов. Растворенный в модельном растворе CO_2 также взаимодействует с металлом, но реакция образования карбонатов медленнее, чем сульфидов.

Вид продуктов коррозии, сформировавшихся на поверхности образцов всех исследуемых сталей за время выдержки 240 ч, свидетельствует о неравномерности слоя (рис. 4). Сравнительный анализ поверхностного слоя не позволяет установить зависимость толщины и состава продуктов коррозии от структурного состояния и химического состава сталей. Неравномерный характер распределения сульфидной пленки на поверхности образцов из ста-

лей 10Б и 10Ф схож со сталью 10ХБ (рис. 4 б, с, таблица 3). Следовательно, предложенные варианты систем микролегирования позволяют достичь одинаково высокого уровня коррозионной стойкости исследуемых низкоуглеродистых сталей в среде, содержащей H_2S и CO_2 . Поверхность образцов имеет вытравленный рельеф, в котором проявляются элементы структуры, что свидетельствует о растворении железа и протекании коррозии. Травление металла средой происходит по определенным кристаллографическим плоскостям.

Продукты коррозии на поверхности образцов стали 10ХБ после термической обработки по режимам «закалка и отпуск 550 °С» и «закалка и отпуск 600 °С» представлены неравномерной тонкой пленкой сульфида железа. На рис. 5 видно, что повышение температуры отпуска приводит к росту количества точечных коррозионных поражений и увеличению толщины слоя продуктов коррозии с 2 до 5 мкм. При исследовании сечений образцов стали 10ХБ установлен неравномерный характер распределения поверхностной пленки сульфидов неоднородной толщины. Выявлены единичные коррозионные поражения глубиной до 5–7 мкм, заполненные плотными отложениями. Продукты коррозии характеризуются повышенным содержанием S до 1,5 мас. %, что в 2 раза превышает содержание S в металле. Концентрация S в продуктах коррозии не превышает 1 мас. %.

Равномерный механизм коррозии преобладает над язвенным. Основными причинами образования локальных точечных поражений являются уменьшение прочности матрицы и формирование крупных карбидных выделений цементитного типа. Карбид и ферритная матрица формируют локальную гальванопару, где карбид обладает меньшей растворимостью и выступает катодом, а феррит – анодом.

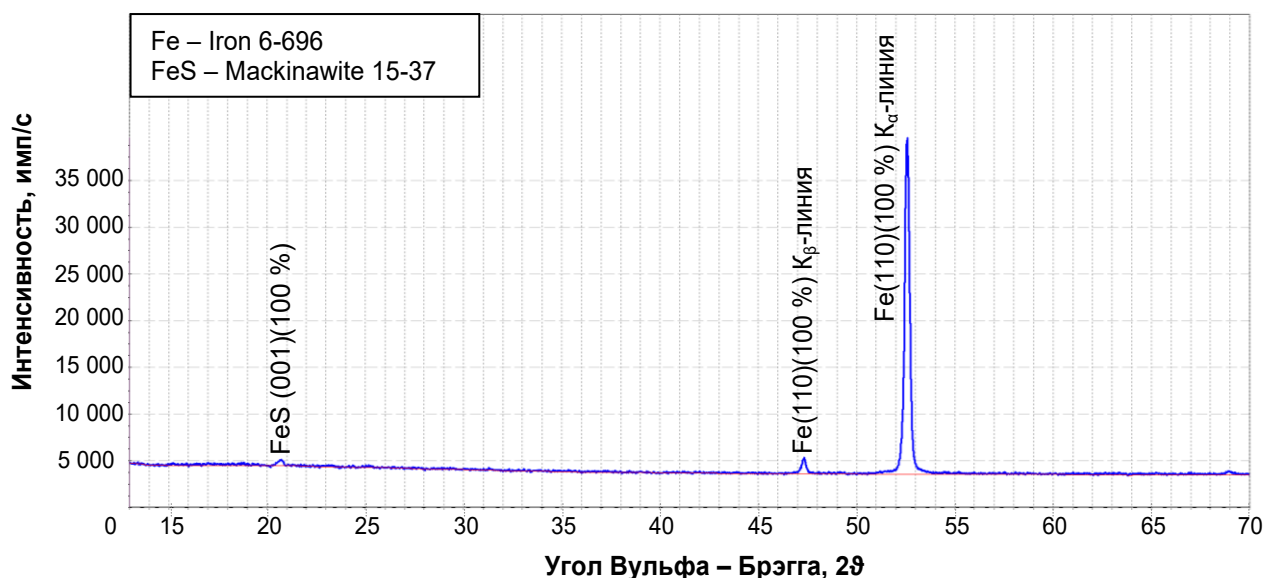
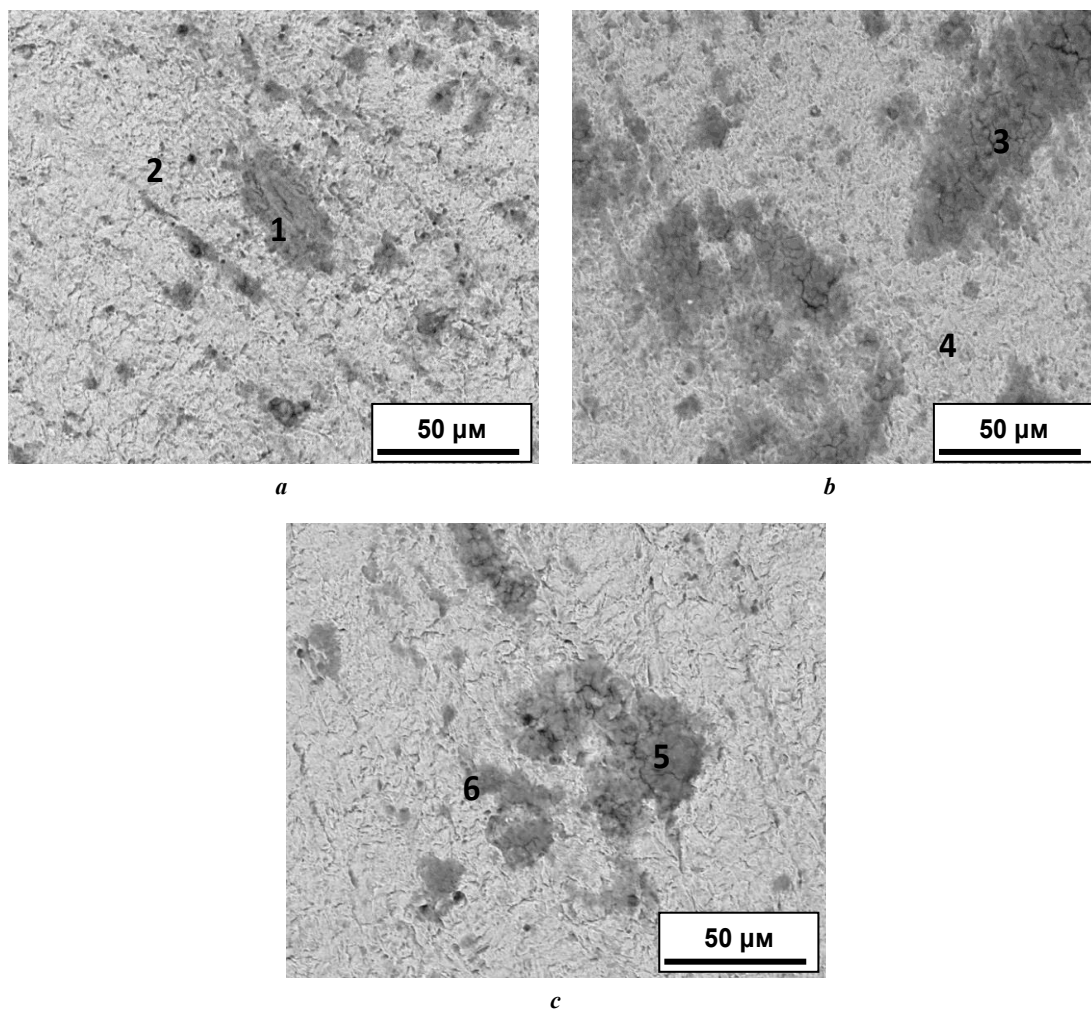


Рис. 3. Результаты рентгенофазового анализа с поверхности образцов после испытаний в CO_2 - и H_2S -содержащей среде

Fig. 3. Results of X-ray phase analysis from the surface of samples after testing in CO_2 - and H_2S -containing environment



№	O	Si	S	Cr	Mn	Fe
1	11,34	0,43	13,86	1,18	0,69	Ост.
2	3,37	0,56	0,92	0,76	1,14	Ост.
3	15,98	0,82	3,78	1,04	1,03	Ост.
4	3,62	0,53	0,52	0,60	1,30	Ост.
5	20,53	0,48	2,90	0,44	0,63	Ост.
6	3,48	0,38	0,44	0,57	1,03	Ост.

Рис. 4. Вид и состав продуктов коррозии на поверхности исследуемых образцов:
a – 10ХБ (закалка + отпуск 550 °С); *b* – 10Б (закалка + отпуск 600 °С);
c – 10Ф (закалка + отпуск 680 °С); *d* – химический состав продуктов коррозии
Fig. 4. Appearance and composition of corrosion products on the surface of the studied samples:
a – 10KhB (quenching + tempering 550 °C); *b* – 10B (quenching + tempering 600 °C);
c – 10F (quenching + tempering 680 °C); *d* – chemical composition of corrosion products

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведенный сравнительный анализ характера коррозионных поражений и состава продуктов коррозии на образцах исследуемых сталей показал, что в процессе выдержки в среде, содержащей CO₂ (P_{CO2}=0,9 атм) и H₂S (P_{H2S}=0,1 атм), преобладающим механизмом является равномерная сульфидная коррозия. Независимо от состава исследуемых сталей и прочностных свойств происходит равномерное растворение металла, о чем свидетельствует формирование вытравленного рельефа поверхности. На поверхности образцов образуется тон-

кая пленка сульфида железа, которая служит барьером для дальнейшего взаимодействия металла со средой и замедляет процесс коррозии. Для сравнения: в [15] исследовали скорость общей коррозии после выдержки в CO₂-содержащей среде без добавления H₂S. Полученные значения скорости общей коррозии в CO₂-содержащей среде для низкоуглеродистых микролегированных сталей в некоторых случаях в 2 раза превышают скорости коррозии, полученные в представленной работе. В [16] показано, что скорость коррозии, развивающейся по сульфидному механизму, меньше, чем

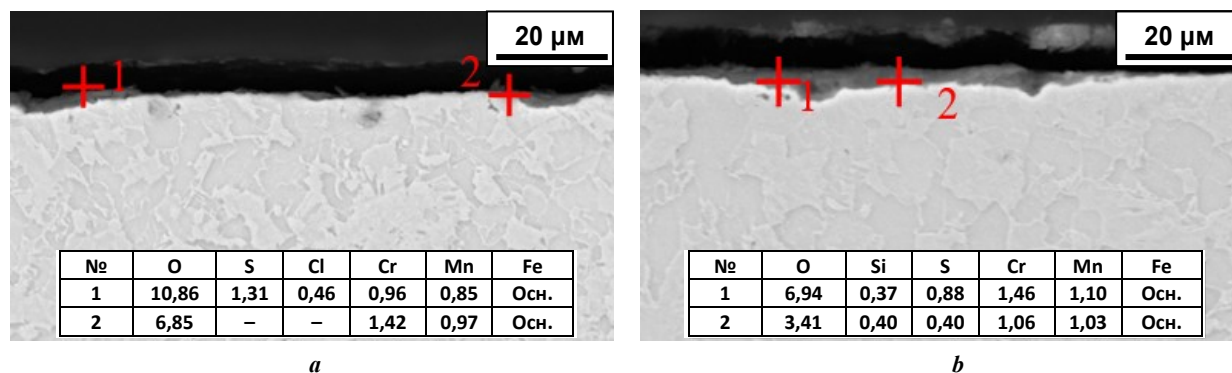


Рис. 5. Сечение продуктов коррозии исследуемых образцов:
a – 10XB (закалка + отпуск 550 °C); **b** – 10XB (закалка + отпуск 600 °C)
Fig. 5. Cross-section of corrosion products of the studied samples:
a – 10KhB (quenching + tempering 550 °C); **b** – 10KhB (quenching + tempering 600 °C)

скорость углекислотной коррозии. Соответственно, интересной будет оценка влияния различных концентраций CO_2 и H_2S на скорость коррозии. Важно понять, при каких концентрациях H_2S в многокомпонентной среде возможен переход к преимущественному образованию карбонатов и преобладанию CO_2 -коррозии, так как в литературе до сих пор нет однозначного мнения о влиянии добавок H_2S на скорость общей коррозии и на преобладающий механизм.

Малая зависимость скорости общей сульфидной коррозии от химического состава сталей подтверждается полученными значениями скоростей коррозии, которые составляют 0,11–0,14 мм/год. Установлено, что снижение концентрации углерода в стали уменьшает скорость коррозии. Выявленная зависимость связана с выделением малого количества карбидов, которые сохраняют основные легирующие элементы в матрице. Кроме того, в коррозионной среде карбиды образуют с ферритной матрицей гальванопару, ускоряют коррозию матрицы. При этом влияние микролегирования исследуемых сталей, а также режима отпуска, определяющего количество карбонитридных выделений в структуре, на уровень скорости общей коррозии микролегированных сталей не выявлено. Следовательно, для стали одного химического состава, варьируя температурный режим отпуска и изменяя состав карбидной фазы, можно регулировать уровень прочностных свойств, сохраняя низкую скорость коррозии. В работах [17–20], посвященных исследованию коррозии в средах, содержащих CO_2 и H_2S , предлагается только вариант повышения коррозионной стойкости за счет введения микролегирующих добавок.

Протекающие при отпуске структурные превращения в ферритной матрице не повлияли на скорость общей коррозии. Только на локальном уровне по формированию точечных поражений глубиной 5–7 мкм удалось оценить роль структурного фактора в процессе сульфидной коррозии. Слабая интенсивность развития локальной коррозии не позволяет провести количественную сравнительную оценку коррозионной стойкости образцов с различной карбидной составляющей. Следовательно, при низкой концентрации растворенного H_2S и присутствии CO_2 в среде скорость коррозии низкоуглеродистых низколегированных сталей слабо зависит от структуры и свойств стали и не превышает 0,14 мм/год,

так как определяется скоростью формирования поверхностной пленки сульфида железа.

Проведенные исследования также показали, что независимо от микролегирующих добавок и достигнутого за счет различных температур отпуска уровня прочности в низкоуглеродистых сталях может быть получена высокая стойкость к водородному растрескиванию и сероводородному растрескиванию под напряжением. Стоит отметить, что для достижения различных уровней прочности, хладостойкости и стойкости к сероводородному растрескиванию сталей, полученных методом контролируемой прокатки, используются различные варианты химических составов. Производители вынуждены поддерживать одновременно несколько технологий изготовления проката, часто использовать сложные дорогостоящие комбинации микролегирования: ниобий и титан или ниобий, ванадий и титан [20]. Кроме того, при производстве проката методами контролируемой прокатки достижение комбинации высокой хладостойкости до -60°C и стойкости к водородному растрескиванию возможно только при содержании углерода не выше 0,07 %, что требует дополнительного дорогостоящего легирования [20]. Во время нестабильных поставок ниобия на российский рынок выгодно и целесообразно иметь технологии и концепции химических составов, позволяющих переходить на различные системы микролегирования без потери каких-либо свойств конечного продукта, начиная от прочности и заканчивая коррозионной стойкостью в различных средах. Кроме того, возможность получения различных классов прочности при прочих равных вариантах изготовления труб важна для деталей трубопроводов, которые производят в небольшом количестве для строительства отдельных трубопроводов.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

В разработанных сталях путем подбора температурного режима отпуска можно достичь прочностных свойств классов прочности K52–K56, сохраняя при этом высокие показатели ударной вязкости при температуре испытания до -60°C , несмотря на выявленные различия в структуре сталей с различной системой микролегирования.

Коррозионные испытания по стандартизированным методикам NACE TM0284 и NACE TM0177 показали, что металл всех исследуемых сталей независимо от микролегирования и класса прочности обладает повышенной стойкостью к водородному растрескиванию (коэффициенты CLR 0 % и CTR 0 %) и сульфидному коррозионному растрескиванию под напряжением (пороговое напряжение более 80 %).

Скорость общей коррозии исследуемых сталей вне зависимости от микролегирования, класса прочности, типа микроструктуры при испытании в модельном CO₂- и H₂S-содержащем растворе составляет 0,11–0,14 мм/год. При этом основным механизмом коррозии исследуемых сталей в CO₂- и H₂S-содержащей среде является равномерная сероводородная коррозия, несмотря на то, что парциальное давление CO₂ в газовой смеси значительно превышает парциальное давление H₂S.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ткачева В.Э., Бриков А.В., Лунин Д.А., Маркин А.Н. Локальная CO₂-коррозия нефтепромыслового оборудования. Уфа: РН-БашНИПИнефть, 2021. 168 с.
2. Ткачева В.Э., Маркин А.Н., Кшнякин Д.В., Мальцев Д.И., Носов В.В. Коррозия внутрискважинного оборудования в сероводородсодержащих средах // Практика противокоррозионной защиты. 2021. Т. 26. № 2. С. 7–26. DOI: [10.31615/j.corros.prot.2021.100.2-1](https://doi.org/10.31615/j.corros.prot.2021.100.2-1).
3. Брегман Дж. Ингибиторы коррозии. М.: Химия, 1966. 312 с.
4. Гоник А.А. Коррозия нефтепромыслового оборудования и меры ее предупреждения. М.: Недры, 1976. 192 с.
5. Улиг Г.Г. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику. Л.: Химия, 1989. 456 с.
6. Выбойщик М.А., Зырянов А.О., Грузков И.В., Федотова А.В. Углекислотная коррозия нефтепромысловых труб в средах, насыщенных H₂S и Cl // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. 2019. № 2. С. 6–17. DOI: [10.18323/2073-5073-2019-2-6-17](https://doi.org/10.18323/2073-5073-2019-2-6-17).
7. Choi Yoon-Seok, Nesic S., Ling Shiun. Effects of H₂S on the CO₂ corrosion of carbon steel in acidic solutions // Electrochemical Acta. 2011. Vol. 56. № 4. P. 1752–1760. DOI: [10.1016/j.electacta.2010.08.049](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.08.049).
8. Выбойщик М.А., Иоффе А.В. Разработка стали, стойкой к углекислотной коррозии в нефтедобываемых средах // Перспективные материалы. Т. 7. Тольятти: Тольяттинский государственный университет, 2017. С. 115–166. EDN: [HFONNS](https://www.edn.ru/HFONNS).
9. Lopez D.A., Perez T., Simison S.N. The influence of microstructure and chemical composition of carbon and low alloy steels in CO₂ corrosion. A state-of-the-art appraisal // Materials & Design. 2003. Vol. 24. № 8. P. 561–575. DOI: [10.1016/S0261-3069\(03\)00158-4](https://doi.org/10.1016/S0261-3069(03)00158-4).
10. Zhao Xuehui, Li Guoping, Liu Junlin, Li Mingxing, Du Quanqing, Han Yan. Corrosion Performance Analysis of Tubing Materials with Different Cr Contents in the CO₂ Flooding Injection–Production Environment // Coatings. 2023. Vol. 13. № 10. Article number 1812. DOI: [10.3390/coatings13101812](https://doi.org/10.3390/coatings13101812).
11. Ko M., Ingham B., Laycock N., Williams D.E. In situ synchrotron X-ray diffraction study of the effect of chromium additions to the steel and solution on CO₂ corrosion of pipeline steels // Corrosion Science. 2014. Vol. 80. P. 237–246. DOI: [10.1016/j.corsci.2013.11.035](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.11.035).
12. Sun Jianbo, Sun Chong, Lin Xueqiang, Cheng Xiangkun, Liu Huifeng. Effect of chromium on corrosion behavior of P110 steels in CO₂-H₂S environment with high pressure and high temperature // Materials. 2016. Vol. 9. № 3. Article number 200. DOI: [10.3390/ma9030200](https://doi.org/10.3390/ma9030200).
13. Вагапов Р.К., Запечалов Д.Н. Агрессивные факторы эксплуатационных условий, вызывающие коррозию на объектах добычи газа в присутствии диоксида углерода // Практика противокоррозионной защиты. 2020. Т. 25. № 4. С. 7–17. DOI: [10.31615/j.corros.prot.2020.98.4-1](https://doi.org/10.31615/j.corros.prot.2020.98.4-1).
14. Li Qiang, Jia Wenguang, Yang Kaixiang, Dong Wenfeng, Liu Bingcheng. CO₂ Corrosion Behavior of X70 Steel under Typical Gas-Liquid Intermittent Flow // Metals. 2023. Vol. 13. № 7. Article number 1239. DOI: [10.3390/met13071239](https://doi.org/10.3390/met13071239).
15. Chen Xuezhong, Yang Xiaomin, Zeng Mingyou, Wang Hu. Influence of CO₂ partial pressure and flow rate on the corrosion behavior of N80 steel in 3.5% NaCl // International Journal of Electrochemical Science. 2023. Vol. 18. № 8. Article number 100218. DOI: [10.1016/j.ijoes.2023.100218](https://doi.org/10.1016/j.ijoes.2023.100218).
16. Кудашов Д.В., Иоффе А.В., Науменко В.В., Мунтин А.В., Удод К.А., Ковтунов С.В. Исследование коррозионной стойкости сварных насосно-компрессорных труб группы прочности L80 различного химического состава // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2022. Т. 65. № 3. С. 200–208. DOI: [10.17073/0368-0797-2022-3-200-208](https://doi.org/10.17073/0368-0797-2022-3-200-208).
17. Попкова Ю.И., Григорьев А.Я. Влияние состава стали на коррозионную стойкость насосно-компрессорных труб в условиях углекислотной коррозии // Вестник Гомельского государственного технического университета им. П.О. Сухого. 2024. № 1. С. 48–62. DOI: [10.62595/1819-5245-2024-1-48-62](https://doi.org/10.62595/1819-5245-2024-1-48-62).
18. Амежнов А.В., Родионова И.Г., Гладченкова Ю.С., Заркова Е.И., Стукалова Н.А. Сравнительная оценка агрессивности различных сред. Влияние характеристик среды на скорость и механизмы протекания коррозионных процессов // Проблемы черной металлургии и материаловедения. 2020. № 3. С. 62–70. EDN: [HBIWWB](https://www.edn.ru/HBIWWB).
19. Benedito A.V., Torres C.A.B., Silva R.M.C., Krahel P.A., Cardoso D.C.T., Silva F.A., Martins C.H. Effects of niobium addition on the mechanical properties and corrosion resistance of microalloyed steels: a review // Buildings. 2024. Vol. 14. № 5. Article number 1462. DOI: [10.3390/buildings14051462](https://doi.org/10.3390/buildings14051462).
20. Холодный А.А. Повышение сопротивления водородному растрескиванию листов для газо- и нефтепроводных труб на основе управления структурообразованием в центральной сегрегационной зоне // Сталь. 2020. № 1. С. 46–53. EDN: [EMNGDD](https://www.edn.ru/EMNGDD).

REFERENCES

1. Tkacheva V.E., Brikov A.V., Lunin D.A., Markin A.N. *Lokalnaya CO₂-korroziya neftepromyslovogo oborudovaniya* [Localized CO₂ corrosion of oilfield equipment]. Ufa, RN-BashNIPIneft Publ., 2021. 168 p.

2. Tkacheva V.E., Markin A.N., Kshnyakin D.V., Maltsev D.I., Nosov V.V. Corrosion of downhole equipment in hydrogen sulfur-containing environments. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 2021, vol. 26, no. 2, pp. 7–26. DOI: [10.31615/j.corros.prot.2021.100.2-1](https://doi.org/10.31615/j.corros.prot.2021.100.2-1).
3. Bregman Dzh. *Ingibitory korrozii* [Corrosion inhibitors]. Moscow, Khimiya Publ., 1966. 312 p.
4. Gonik A.A. *Korroziya neftepromyslovogo oborudovaniya i mery ee preduprezhdeniya* [Corrosion of Oilfield Equipment and Measures to Prevent it]. Moscow, Nedry Publ., 1976. 192 p.
5. Ulig G.G. *Korroziya i borba s ney. Vvedenie v korroziionnyu nauku i tekhniku* [Corrosion and corrosion control. An introduction to corrosion science and engineering]. Leningrad, Khimiya Publ., 1989. 456 p.
6. Vyboyshechik M.A., Zyryanov A.O., Gruzkov I.V., Fedotova A.V. Carbon dioxide corrosion of oilfield casing and tubular goods in media saturated with H₂S and Cl. *Science Vector of Togliatti State University*, 2019, no. 2, pp. 6–17. DOI: [10.18323/2073-5073-2019-2-6-17](https://doi.org/10.18323/2073-5073-2019-2-6-17).
7. Choi Yoon-Seok, Nesic S., Ling Shiun. Effects of H₂S on the CO₂ corrosion of carbon steel in acidic solutions. *Electrochemical Acta*, 2011, vol. 56, no. 4, pp. 1752–1760. DOI: [10.1016/j.electacta.2010.08.049](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.08.049).
8. Vyboyshechik M.A., Ioffe A.V. The development of steel resistant to carbon dioxide corrosion in oilfield media. *Perspektivnye materialy*. Tolyatti, Tolyatinskiy gosudarstvennyy universitet Publ., 2017. Vol. 7, pp. 115–166. EDN: [HFOONS](https://elibrary.ru/hfonns).
9. Lopez D.A., Perez T., Simison S.N. The influence of microstructure and chemical composition of carbon and low alloy steels in CO₂ corrosion. A state-of-the-art appraisal. *Materials & Design*, 2003, vol. 24, no. 8, pp. 561–575. DOI: [10.1016/S0261-3069\(03\)00158-4](https://doi.org/10.1016/S0261-3069(03)00158-4).
10. Zhao Xuehui, Li Guoping, Liu Junlin, Li Mingxing, Du Quanqing, Han Yan. Corrosion Performance Analysis of Tubing Materials with Different Cr Contents in the CO₂ Flooding Injection–Production Environment. *Coatings*, 2023, vol. 13, no. 10, article number 1812. DOI: [10.3390/coatings13101812](https://doi.org/10.3390/coatings13101812).
11. Ko M., Ingham B., Laycock N., Williams D.E. In situ synchrotron X-ray diffraction study of the effect of chromium additions to the steel and solution on CO₂ corrosion of pipeline steels. *Corrosion Science*, 2014, vol. 80, pp. 237–246. DOI: [10.1016/j.corsci.2013.11.035](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.11.035).
12. Sun Jianbo, Sun Chong, Lin Xueqiang, Cheng Xiangkun, Liu Huifeng. Effect of chromium on corrosion behavior of P110 steels in CO₂-H₂S environment with high pressure and high temperature. *Materials*, 2016, vol. 9, no. 3, article number 200. DOI: [10.3390/ma9030200](https://doi.org/10.3390/ma9030200).
13. Vagapov R.K., Zapevalov D.N. Aggressive environmental factors causing corrosion at gas production facilities in the presence of carbon dioxide. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 2020, vol. 25, no. 4, pp. 7–17. DOI: [10.31615/j.corros.prot.2020.98.4-1](https://doi.org/10.31615/j.corros.prot.2020.98.4-1).
14. Li Qiang, Jia Wenguang, Yang Kaixiang, Dong Wenfeng, Liu Bingcheng. CO₂ Corrosion Behavior of X70 Steel under Typical Gas-Liquid Intermittent Flow. *Metals*, 2023, vol. 13, no. 7, article number 1239. DOI: [10.3390/met13071239](https://doi.org/10.3390/met13071239).
15. Chen Xuezhong, Yang Xiaomin, Zeng Mingyou, Wang Hu. Influence of CO₂ partial pressure and flow rate on the corrosion behavior of N80 steel in 3.5% NaCl. *International Journal of Electrochemical Science*, 2023, vol. 18, no. 8, article number 100218. DOI: [10.1016/j.ijoes.2023.100218](https://doi.org/10.1016/j.ijoes.2023.100218).
16. Kudashov D.V., Ioffe A.V., Naumenko V.V., Muntin A.V., Udod K.A., Kovtunov S.V. Corrosion resistance of welded tubing of L80 strength group of different chemical composition. *Izvestiya vuzov. Chernaya metallurgiya*, 2022, vol. 65, no. 3, pp. 200–208. DOI: [10.17073/0368-0797-2022-3-200-208](https://doi.org/10.17073/0368-0797-2022-3-200-208).
17. Popkova Yu.I., Grigorev A.Ya. Influence of steel characteristics on the corrosion resistance of tubing under carbon dioxide corrosion conditions. *Bulletin Sukhoi State technical university of Gomel*, 2024, no. 1, pp. 48–62. DOI: [10.62595/1819-5245-2024-1-48-62](https://doi.org/10.62595/1819-5245-2024-1-48-62).
18. Amezhnov A.V., Rodionova I.G., Gladchenkova Yu.S., Zarkova E.I., Stukalova N.A. Comparative assessment of the aggressiveness of various mediums. Influence of medium characteristics on the rate and mechanisms of corrosion processes. *Problems of ferrous metallurgy and materials science*, 2020, no. 3, pp. 62–70. EDN: [HBIWWB](https://elibrary.ru/hbiwwb).
19. Benedito A.V., Torres C.A.B., Silva R.M.C., Krahel P.A., Cardoso D.C.T., Silva F.A., Martins C.H. Effects of niobium addition on the mechanical properties and corrosion resistance of microalloyed steels: a review. *Buildings*, 2024, vol. 14, no. 5, article number 1462. DOI: [10.3390/buildings14051462](https://doi.org/10.3390/buildings14051462).
20. Kholodnyi A.A. Resistance increase to hydrogen-induced sheet cracking for gas and oil pipes based on the structure formation control in the central segregation zone. *Steel in translation*, 2020, vol. 50, no. 1, pp. 53–61. DOI: [10.3103/S0967091220010052](https://doi.org/10.3103/S0967091220010052).

Influence of heat treatment on the structure and corrosion properties of microalloyed pipe steels with a chromium content of up to 1 %

Elena A. Chistopoltseva^{*1,5}, PhD (Engineering),
Head of Department of Special Materials Science
Dmitry V. Kudashov^{2,6}, PhD (Engineering), Director
Aleksandr A. Komissarov^{3,7}, PhD (Engineering),
Head of Hybrid Nanostructured Materials Laboratory
Vyacheslav V. Yushchuk^{3,8}, scientific project engineer
*Aleksandr V. Muntin*⁴, PhD (Engineering),
Director of Engineering and Technology Center
*Aleksey V. Chervonniy*⁴, PhD (Engineering),
Head of Research and Development Department
*Egor D. Dolgach*³, scientific project engineer

¹LLC IT Service, Samara (Russia)

²Vyksa branch of MISIS University of Science and Technology, Vyksa (Russia)

³MISIS University of Science and Technology, Moscow (Russia)

⁴JSC Vyksa Metallurgical Plant, Vyksa (Russia)

*E-mail: chistopolceva@its-samara.com

⁵ORCID: <https://orcid.org/0009-0002-5587-287X>

⁶ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7661-1591>

⁷ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8758-5085>

⁸ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3015-1235>

Received 22.04.2025

Revised 20.05.2025

Accepted 17.07.2025

Abstract: The service life of oil pipelines has recently decreased significantly due to severe operating conditions and the increased aggressiveness of the environment, caused by the simultaneous presence of dissolved hydrogen sulfide, carbon dioxide, chlorides, and a high water phase content. Conventional corrosion mitigation methods typically address only one of these factors and therefore fail to provide adequate protection under such combined conditions. This limitation necessitates the use of multiple complementary approaches for corrosion control. This paper proposes microalloying systems for low-carbon steels of grades 10KhB, 10F, 10B, and 15KhF (with chromium content up to 1 %) for seamless pipes, along with optimized heat treatment regimes that provide increased strength, cold resistance, and corrosion resistance in CO₂- and H₂S-containing environments. Mechanical testing after heat treatment demonstrated that the proposed chemical compositions ensure strength classes K52–K56, while also providing high low-temperature toughness. The morphology of carbides in the microstructure depends on the chemical composition and determines the steel's strength, though it does not affect corrosion resistance. The investigated steels showed high resistance to hydrogen-induced cracking (HIC) and sulfide stress cracking (SSC). After exposure to CO₂–H₂S media, a protective iron sulfide film formed on the surface, indicating uniform sulfide corrosion. The corrosion rate and mechanism were found to be governed by the medium composition and the kinetics of iron sulfide film formation. The obtained results allow expanding the scope of application of the proposed steels in multicomponent aggressive environments regardless of the type of microalloying.

Keywords: low-carbon microalloyed steel; heat treatment; corrosion-resistant seamless pipe; CO₂- and H₂S-containing environment; sulfide corrosion of steel; fine-grained structure; oilfield pipelines.

Acknowledgments: The work was carried out within a comprehensive project on the topic “Development and Implementation of Integrated Technologies for the Production of Seamless Pipes from New-Generation Steels with Controlled Corrosion Resistance under Abnormal Operating Conditions for the Fuel and Energy Complex of the Russian Federation” within the agreements No. 075-11-2023-011 dated 10.02.2023 and No. 075-11-2025-017 dated 27.02.2025 in accordance with RF Government Resolution No. 218 dated 09.04.2010.

For citation: Chistopoltseva E.A., Kudashov D.V., Komissarov A.A., Yushchuk V.V., Muntin A.V., Chervonniy A.V., Dolgach E.D. Influence of heat treatment on the structure and corrosion properties of microalloyed pipe steels with a chromium content of up to 1 %. *Frontier Materials & Technologies*, 2025, no. 3, pp. 101–111. DOI: 10.18323/2782-4039-2025-3-73-8.