

Коррозионно-механическое разрушение бейнитных структур в нефтепромысловых средах

© 2024

Выбойщик Михаил Александрович^{1,3}, доктор физико-математических наук, профессор,
профессор кафедры «Сварка, обработка материалов давлением и родственные процессы»

Грузков Игорь Викторович^{*1,2,4}, аспирант,

заведующий лабораторией оптической и электронной микроскопии

¹Тольяттинский государственный университет, Тольятти (Россия)

²ООО «ИТ-Сервис», Самара (Россия)

*E-mail: gruzkov@its-samara.com,
gigabon7@mail.ru

³ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2797-5396>

⁴ORCID: <https://orcid.org/0009-0007-9580-9935>

Поступила в редакцию 12.12.2023

Принята к публикации 15.08.2024

Аннотация: Основным направлением в решении проблемы повышения надежности промышленного оборудования является создание новых сталей с более высоким сопротивлением коррозионно-механическому разрушению. В настоящее время для изготовления нефтегазопроводных систем используются низкоуглеродистые низколегированные стали, в которых при закалке в воду образуется речный бескарбидный бейнит. Такая структура дает сочетание высокой прочности и сопротивления хрупкому разрушению. Однако вопросы повышения коррозионной стойкости остаются нерешенными. Цель работы – установить структурное состояние низкоуглеродистых низколегированных трубных сталей, обеспечивающее сочетание высоких механических свойств с повышенной коррозионной стойкостью в нефтепромысловых средах. Исследования проводились на сталях последнего поколения 08ХФА, 08ХФМА и 05ХГБ, наиболее распространенных при изготовлении нефтегазопроводных труб. Образцы для исследования вырезались из труб и закалялись из аустенитной области в воду, что формировало структуру речного бескарбидного бейнита. Закаленные образцы подвергались отпуску при температурах 200, 300, 400, 500, 600 и 700 °С. Для установления связи между морфологией бейнитных структур и их свойствами образцы после закалки и отпуска с каждой температуры подвергались металлографическому анализу, рентгеноструктурному анализу, механическим испытаниям, испытаниям на стойкость к коррозии. В работе показаны последовательность трансформации структуры, температурные интервалы фазовых и структурных превращений, изменения механических свойств и коррозионной стойкости, происходящие при отпуске речного бескарбидного низкоуглеродистого бейнита. Показано, что отпуск речного бескарбидного бейнита (стали 08ХФА, 08ХМФА и 05ХГБ) не влияет на скорость углекислотной коррозии. Установлено, что средний отпуск формирует структурное состояние бескарбидного низкоуглеродистого речного бейнита, обеспечивающее сочетание высоких механических свойств и высокой коррозионной стойкости в нефтепромысловых средах. Для каждой из исследуемых сталей приводятся рекомендуемые режимы термообработки.

Ключевые слова: коррозионно-механическое разрушение; разрушение бейнитных структур; нефтепромысловая среда; трубные стали; структурное состояние.

Для цитирования: Выбойщик М.А., Грузков И.В. Коррозионно-механическое разрушение бейнитных структур в нефтепромысловых средах // Frontier Materials & Technologies. 2024. № 3. С. 17–29. DOI: 10.18323/2782-4039-2024-3-69-2.

ВВЕДЕНИЕ

Постоянное увеличение агрессивности нефтепромысловых сред и интенсивности нефтедобычи (закачка в пласт воды и углекислого газа) [1] приводит к резкому повышению скорости коррозионно-механического разрушения нефтепромыслового оборудования. Требуется значительное повышение механических свойств и коррозионной стойкости используемых трубных сталей. Высокое легирование значительно увеличивает стоимость стали и в некоторых случаях снижает прочностные свойства. Необходимы другие подходы, обеспечивающие высокую стойкость к коррозионно-механическому разрушению. В настоящее время для изготовления нефтегазопроводных систем (труб и соединительных деталей трубопроводов) используются низкоуглеродистые низколегированные стали с бейнитной структурой после

закалки в воду. Бейнитные структуры, обладающие уникальным сочетанием высоких характеристик прочности и пластичности, обеспечили высокое сопротивление механическому разрушению трубных сталей [2–4]. Формирование структуры бейнитов и связи их структурного состояния с механическими свойствами описаны довольно подробно [5–7]. Наиболее полная классификация бейнитных структур представлена в работе [8]. Бейнитные структуры низкоуглеродистых низколегированных сталей выделены в отдельную группу и рассмотрены в работах [5; 9]. Предпочтительной структурой, обеспечивающей наиболее высокие пластические свойства этих сталей, является речный бескарбидный бейнит, в котором на границах реек располагается остаточный (непревращенный) аустенит, что обуславливает высокое сопротивление хрупкому разрушению [6; 10; 11].

Вместе с тем необходимо отметить, что, несмотря на большое количество исследований бейнитных сталей, вопросы изменения структуры и свойств бейнитных структур с ростом температуры отпуска изучены недостаточно, а связь морфологии бейнитов с их коррозионной стойкостью практически не рассмотрена. Такая информация необходима для практического решения вопроса повышения надежности трубных сталей.

Цель работы – установить структурное состояние низкоуглеродистых низколегированных трубных сталей, обеспечивающее сочетание высоких механических свойств с повышенной коррозионной стойкостью в нефтепромысловых средах.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для исследования выбраны стали 08ХФА, 08ХМФА и 05ХГБ. Их элементный состав (таблица 1) и термокинетические диаграммы распада переохлажденного аустенита (рис. 1) приведены по данным завода-изготовителя. В стали 08ХМФА, по сравнению со сталью 08ХФА, содержание углерода уменьшено с 0,09 до 0,05 % и введено 0,2 % Мо. Сталь 05ХГБ дополнительно легирована ниобием и за счет благоприятного соотношения Mn/Si обладает более высокой свариваемостью.

Все образцы закаливались в воду (20 °С) из аустенитной области (стали 08ХФА и 08ХМФА – с температуры 930 °С, сталь 05ХГБ – с 920 °С), а затем подвергались

Таблица 1. Химический состав исследуемых сталей
Table 1. Chemical composition of steels under study

Марка стали	Массовая доля элементов, %											
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Cu	Nb	V	Mo	Al	S	P
08ХФА	0,09	0,20	0,44	0,52	0,12	0,11	0,020	0,088	0,003	0,034	0,002	0,011
08ХМФА	0,05	0,39	0,39	0,70	0,10	0,17	0,011	0,061	0,190	0,057	0,004	0,003
05ХГБ	0,05	0,22	0,71	0,61	0,08	0,18	0,029	0,003	0,010	0,013	0,001	0,006

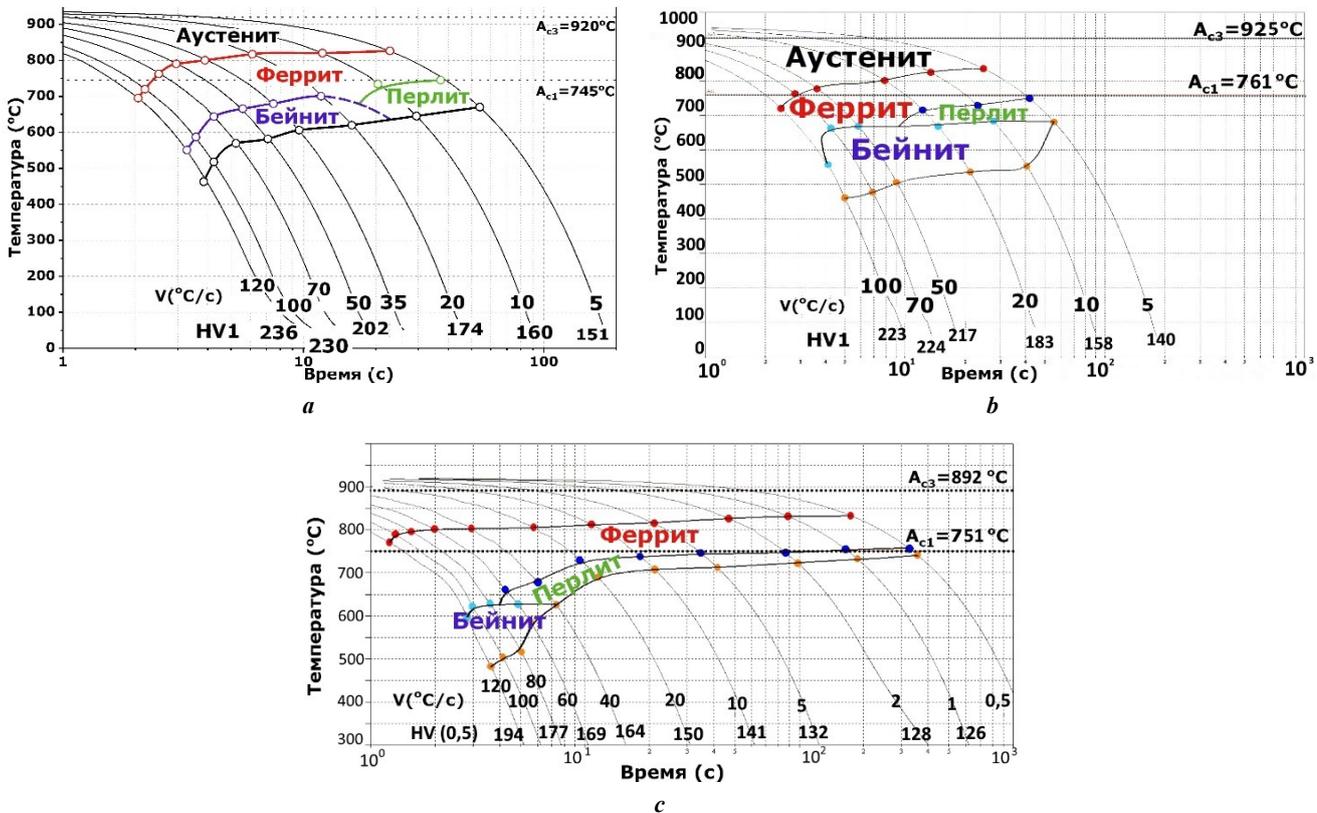


Рис. 1. Термокинетические диаграммы распада переохлажденного аустенита исследуемых сталей:
а – сталь 08ХФА; б – сталь 08ХМФА; с – сталь 05ХГБ.

Диаграммы приведены по данным Выксунского металлургического завода
Fig. 1. Thermokinetic diagrams of decomposition of supercooled austenite of steels under study:
а – 08KhFA steel; б – 08KhMFA steel; с – 05KhGB steel.
The diagrams are based on the data from Vyksa metallurgical plant

отпуску при 200, 300, 400, 500, 600 и 700 °С. Закалка из аустенитной области обеспечивает большое количество бейнитной составляющей в структуре стали, а вода является наиболее технологичной средой. Для каждой температуры отпуска исследовалось структурное состояние и определялись механические и коррозионные свойства, обусловленные этой структурой.

Для проведения исследований из труб Ø146×7 мм, полученных по обычной заводской технологии, вырезались продольные полосы размером 120×20×7 мм, которые подвергались термической обработке, а затем из них изготавливались образцы. Для обеспечения идентичного и относительно гомогенного структурного состояния все образцы подвергались нормализации (стали 08ХФА и 08ХМФА при температуре 940 °С, сталь 05ХГБ – при 930 °С, время выдержки – 30 мин) с охлаждением на спокойном воздухе. Это обеспечило в образцах перед термической обработкой близкий размер зерна и идентичную ферритно-перлитную структуру с пластинчатой формой цементита в перлите.

Методы исследований и испытаний представлены в виде групп по их назначению.

Металлографический анализ включал световую микроскопию (микроскоп марки GX51, Olympus, Япония), электронную сканирующую микроскопию СЭМ (микроскоп марки XL-30, Philips, Нидерланды), методику EBSD (определение углов разориентации между зернами), электронную микроскопию на просвет ПЭМ (микроскоп марки ЭМВ-100Л, Россия) и дифракционный анализ.

Количественная оценка структурных составляющих проводилась с использованием программного обеспечения Thixomet Pro.

Рентгеноструктурный анализ для объемного определения фазового состава и напряженного состояния (остаточных напряжений 3-го рода и плотности дислокаций) выполнялся на дифрактометре Shimadzu Maxima XRD-7000S, Япония (излучение Cu-K α , мощность на трубке 1,6 кВт) в диапазоне углов 40–100°. Кристаллические фазы идентифицировались по базе данных Shimadzu PDF2. Полнопрофильный анализ дифрактограмм выполнялся методами ЛеБея и Ритвельда в программе Jana2006.

Для определения механических свойств проводились испытания на твердость (ГОСТ 9013), испытания на одноосное растяжение (ГОСТ 1497), испытания на ударную вязкость (ГОСТ 9454).

Для определения сопротивления коррозионному разрушению проводились испытания на водородное растрескивание (стандарт NACE TM0284), испытания на сульфидное коррозионное растрескивание под напряжением (стандарт NACE TM0177), испытания на стойкость к углекислотной коррозии (методика ООО «ИТ-Сервис», выдержка в течение 400 ч в агрессивной среде с 3,5 % хлоридов при 65 °С и давлении CO₂ в 0,1 МПа, что позволило создать на поверхности образца продукты коррозии, аналогичные тем, что формируются в реальных условиях при долгосрочной эксплуатации в углекислых нефтепромысловых средах).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Фазовые превращения при охлаждении

Термокинетические диаграммы распада аустенита сталей 08ХФА, 08ХМФА и 05ХГБ (рис. 1) и панорамные изображения изменения структуры этих сталей по

длине образца при торцевой закалке (рис. 2) дают представление о влиянии скорости охлаждения на формирование структуры сталей. Исследуемые стали приобретают бейнитную структуру после закалки в воду. Более широкий диапазон скоростей охлаждения, формирующих образование бейнитных структур, имеет сталь 08ХМФА (рис. 1). Сплошная прокаливаемость у всех сталей обеспечивается на глубину 10 мм.

Исследуемые стали имеют один вид бейнитной структуры и близкий характер ее изменения при нагреве, поэтому происходящие процессы трансформации структуры и изменения свойств (рис. 3–5) показаны на примере одной стали – 08ХМФА с более высокой коррозионной стойкостью.

Структурное состояние после закалки

После закалки в воду в исследуемых сталях формируется структура, состоящая из реечного бескарбидного бейнита с тонкими прослойками остаточного аустенита и небольшой долей избыточного феррита, локализованного по границам бывшего аустенитного зерна (рис. 3).

Количество избыточного феррита незначительно – от 3 до 10 %, наибольшее – в стали 05ХГБ. Располагается феррит преимущественно по границам бывшего аустенитного зерна. Бейнит состоит из реек бейнитного феррита, по границам которых находятся тонкие прослойки остаточного аустенита. Преобладает упорядоченное чередование бейнитных реек и прослоек остаточного аустенита. Ширина реек для исследуемых сталей колеблется в пределах от 200 до 800 нм.

Более широкие рейки (средняя ширина ≈600 нм) наблюдаются на шлифах из стали 08ХМФА. Количество остаточного аустенита составляет 0,5–1,5 %. Рентгеноструктурный анализ обнаруживает только его следы. Микродифракционным анализом изображений электронной микроскопии на просвет идентифицировалась γ -фаза (рис. 3 с). При небольшом количестве остаточный аустенит, расположенный в виде тонких слоев (≈40 нм) по границам реек бейнитного феррита, определяет механические свойства (высокую пластичность) бескарбидных бейнитов в низкоуглеродистых сталях.

Таким образом, стали 08ХФА, 08ХМФА, 05ХГБ после закалки имеют структуру реечного бескарбидного бейнита с близкими параметрами структурного состояния.

Эволюция структурного состояния с ростом температуры отпуска представлена на рис. 4, 5. В процессе отпуска по мере роста температуры до Ас₁ происходит последовательный переход бескарбидного реечного бейнита с избыточным ферритом по границам зерен в смесь феррита с глобулярными карбидными частицами (рис. 4, 5). Мелкое зерно, полученное при закалке (номера 9–11 по ГОСТ 5639) в интервале температур отпуска до 700 °С, практически не меняется. Дальнейшее повышение температуры отпуска (730 °С) для стали 08ХФА приводит к развитию процессов вторичной рекристаллизации и резкому росту зерна. С ростом температуры отпуска в исследуемых сталях наблюдается постоянное увеличение углов разориентации между зернами и, соответственно, повышение доли высокоугловых границ, что обуславливает увеличение пластичности. Характерно, что высокая плотность дислокаций после закалки $(3\text{--}5)\times 10^{14}\text{ м}^{-2}$ практически не меняется до температуры отпуска 600 °С (таблица 2).

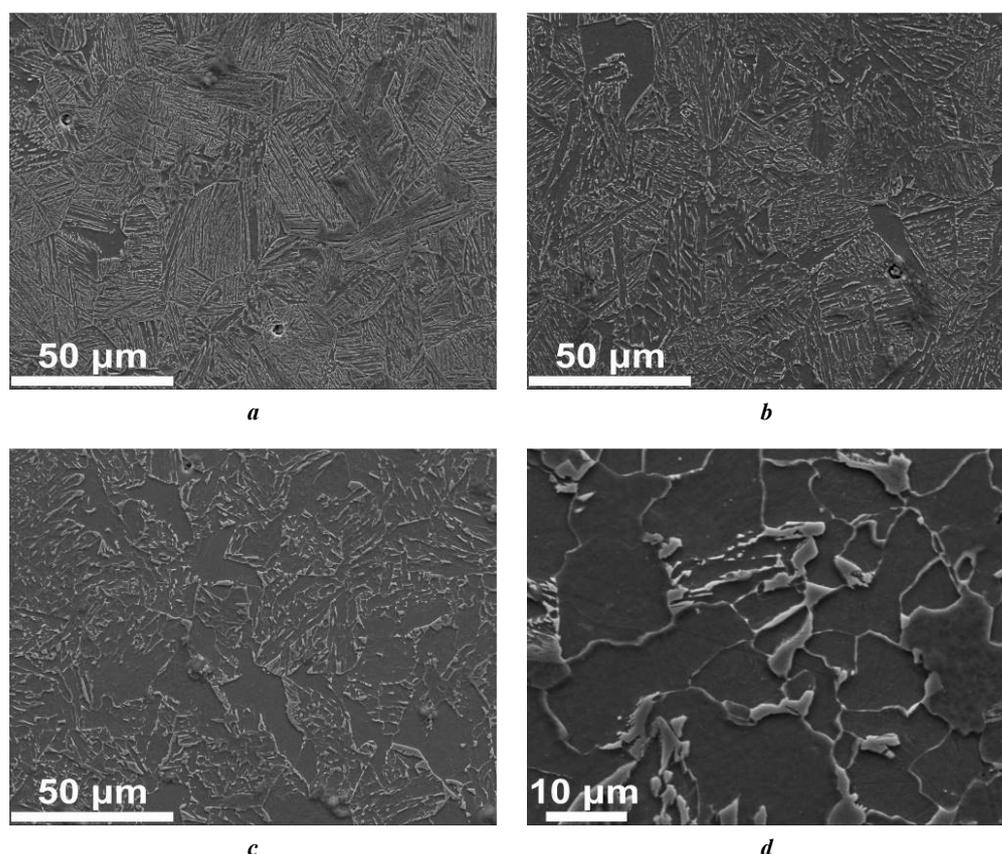


Рис. 2. Изменение структуры стали 08ХМФА при торцевой закалке: **a** – расстояние от торца образца $h=2$ мм, твердость 298 HV; **b** – $h=7$ мм, 235 HV; **c** – $h=12$ мм, 205 HV; **d** – $h=17$ мм, 176 HV

Fig. 2. Change in the structure of 08KhMFA steel during end quenching: **a** – distance from the sample end is $h=2$ mm, hardness is 298 HV; **b** – $h=7$ mm, 235 HV; **c** – $h=12$ mm, 205 HV; **d** – $h=17$ mm, 176 HV

Остаточные напряжения 3-го рода с ростом температуры отпуска постоянно снижаются, особенно интенсивно с 400 °С (таблица 2).

Результаты механических испытаний, испытаний на ударный изгиб, а также оценки остаточных напряжений 3-го рода и плотности дислокаций приведены в таблице 2.

Изменение сопротивления коррозионному разрушению в нефтепромысловых средах с ростом температуры отпуска приведено в таблице 3 и показано на рис. 6, 7.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изменение структуры и свойств с ростом температуры отпуска

Структура

После отпуска при 200 °С остаточный аустенит исчезает. Это наблюдается и в сталях 08ХФА [12] и 05ХГБ [13]. Температурная стабильность остаточного аустенита или комплекса (аустенитно-мартенситная фаза) рассматривается в работах [14; 15], влияние микродобавок V и Nb рассматривается в работах [16; 17], в которых указано, что при размере частиц 0,5–3 мкм распад аустенита происходит в интервале температур 300–400 °С [14; 15]. В речном бейните исследуемых сталей непревращенный аустенит находится в виде тонких прослоек (≈ 40 нм), и его распад можно ожидать при более низких температурах. Оценочный расчет по-

казывает, что за 30 мин выдержки при температуре 200 °С расстояние диффузии атомов углерода из аустенита более чем на порядок превышает ширину прослоек и вполне обеспечивает распад остаточного аустенита [12]. Вид превращения аустенита (мартенсит, бейнит или α -феррит) остается дискуссионным.

Дальнейшая трансформация структуры связана с образованием и ростом карбидов, развитием процессов полигонизации и рекристаллизации. Изменение структурного состояния речного бескарбидного бейнита с ростом температуры отпуска происходит в следующей последовательности:

- при 200 °С исчезает непревращенный аустенит;
- при отпуске при 300 °С появляются первые выделения карбидов железа игольчатой формы;
- в интервале температур 400–500 °С карбидные частицы появляются в объеме на границах реек, происходит их коалесценция и сфероидизация, появляются цепочки карбидных включений на границах бейнитных реек (рис. 5 б и 5 с). Резко снижаются остаточные напряжения 3-го рода (таблица 2), что свидетельствует о переходе углерода из кристаллической решетки в связанное состояние в виде карбидов. Развиваются процессы полигонизации: уменьшение малоугловых границ и рост высокоугловых, при этом плотность дислокаций практически не меняется;
- с температуры отпуска 600 °С (рис. 5 d) основным фактором, определяющим изменение структуры

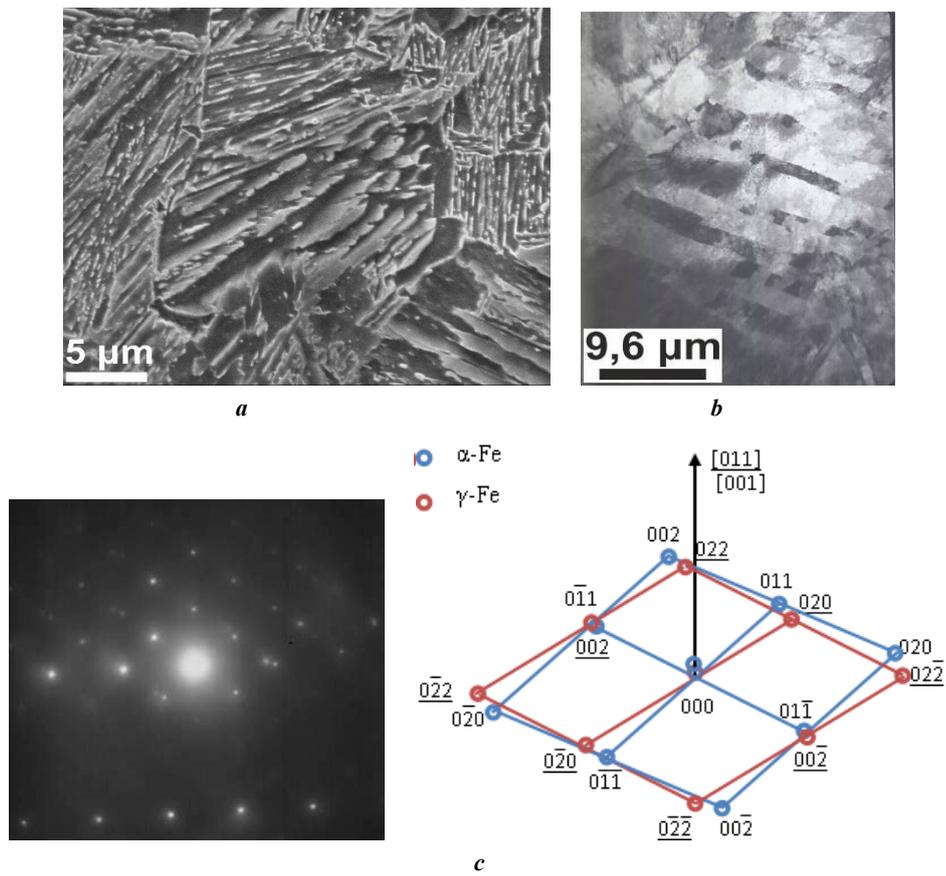


Рис. 3. Микроструктура стали 08ХМФА после закалки:
a – СЭМ; *b* – ПЭМ (светлопольное изображение); *c* – микродифракция
Fig. 3. Microstructure of 08KhMFA steel after quenching: *a* – SEM; *b* – TEM (bright-field image); *c* – microdiffraction

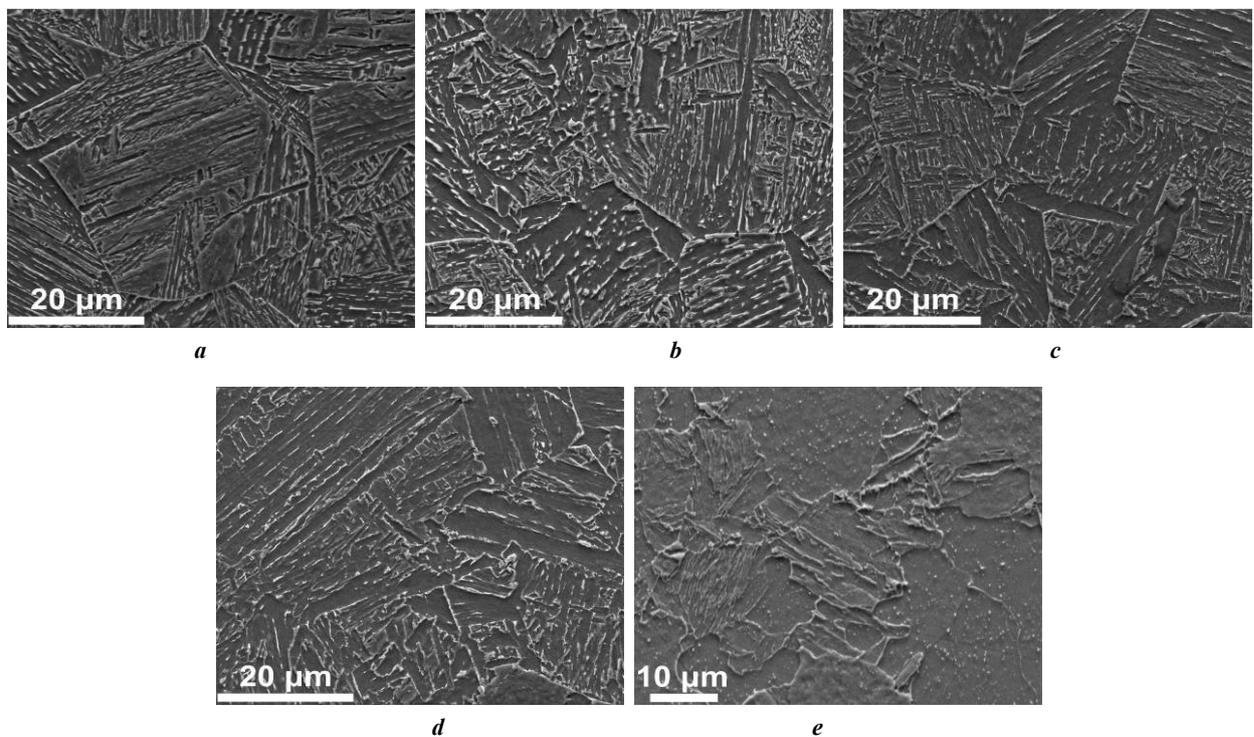


Рис. 4. Структура стали 08ХМФА после закалки с температуры 930 °С и отпуска при:
a – 200 °С; *b* – 300 °С; *c* – 400 °С; *d* – 500 °С; *e* – 700 °С. СЭМ
Fig. 4. Structure of 08KhMFA steel after quenching from the temperature of 930 °C and tempering at:
a – 200 °C; *b* – 300 °C; *c* – 400 °C; *d* – 500 °C; *e* – 700 °C. SEM

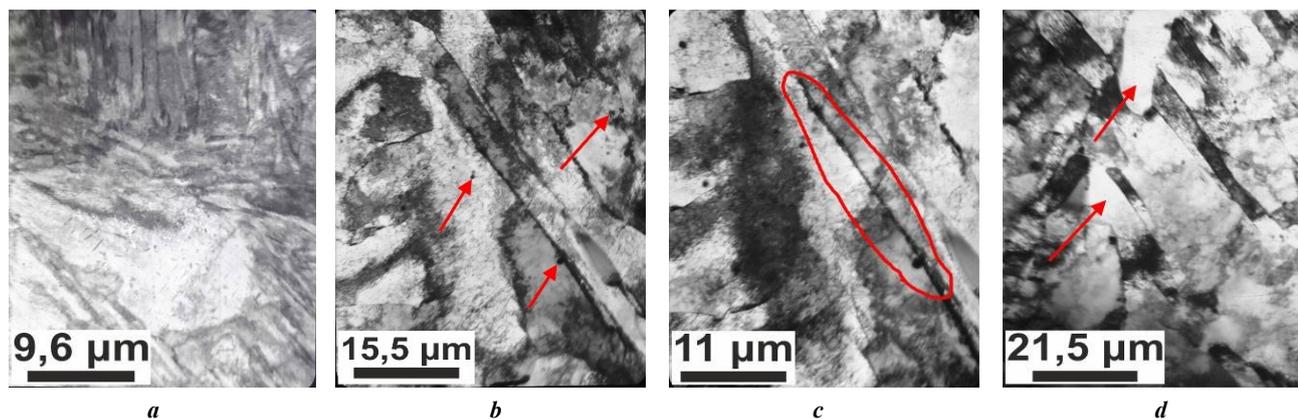


Рис. 5. Изменение структуры стали 08ХМФА с ростом температуры отпуска (ПЭМ):

a – отпуск при 300 °С; **b** – отпуск при 400 °С (стрелками показаны глобулярные карбиды);

c – отпуск при 500 °С (обведены цепочки карбидов); **d** – отпуск при 600 °С (стрелками показаны зародыши рекристаллизации)

Fig. 5. Change in the structure of 08KhMFA steel with the growth in the tempering temperature (TEM):

a – tempering at 300 °С; **b** – tempering at 400 °С (arrows indicate globular carbides);

c – tempering at 500 °С (carbide chains are encircled); **d** – tempering at 600 °С (arrows indicate recrystallisation nuclei)

и свойств, является интенсивность процессов рекристаллизации. Возможны карбидные реакции замещения цементита на специальные карбиды;

– отпуск при температуре выше 700 °С может вызвать вторичную рекристаллизацию и резкий рост зерна (сталь 08ХФА).

Механические свойства

Обычно в технологиях трубного производства бейнитные структуры по аналогии с мартенситными подвергают высокому отпуску. Для труб из низкоуглеродистых низколегированных сталей это 600–750 °С, когда частичная рекристаллизация значительно снижает прочность [18]. Имеются отдельные сведения по влиянию более низких температур отпуска на свойства и морфологию бейнита [19; 20], но общей картины изменения механических свойств в процессе отпуска в литературе не найдено.

Нами исследованы изменения структуры, механических свойств и коррозионной стойкости во всем температурном интервале отпуска (20–730 °С), что ниже линии A_{c1} на 50 °С, для сталей 08ХФА, 08ХМФА и 05ХГБ.

Повышение температуры до 730 °С для стали 08ХФА привело к резкому росту зерна. Для исследуемых сталей после закалки и последующего отпуска до температуры 600 °С характерно сочетание высоких прочностных и пластических свойств (таблица 2), что для большинства режимов термообработки выше требований группы прочности К52. Характеризуя термическую стабильность механических свойств, можно отметить, что прочностные свойства (σ_b и $\sigma_{0.2}$) практически не изменяются при отпуске до температуры 400 °С. По-видимому, это связано с появлением выделений дисперсных частиц цементита. Характеристики пластичности (δ и KCV-50) после закалки достаточно высокие и с ростом температуры отпуска только увеличиваются (таблица 2). Резкое разупрочнение проявляется с температуры отпуска 600 °С, что вызвано увеличением интенсивности процессов рекристаллизации.

В целом, общий характер изменения механических свойств для трех исследуемых сталей идентичен.

Коррозионная стойкость

Стали в агрессивных нефтепромысловых средах подвержены следующим видам коррозионного разрушения: водородное растрескивание (ВР), сульфидное коррозионное растрескивание под напряжением (СКРН), углекислотная и бактериальная коррозия [21; 22]. Исследуемые низкоуглеродистые хромсодержащие стали ($\approx 0,6\% \text{ Cr}$) относительно устойчивы к биокоррозии [22]. Модифицирование редкоземельными металлами (РЗМ) значительно повышает их стойкость к бактериальному воздействию. Основной проблемой является обеспечение стойкости к углекислотной коррозии.

Полученные значения ВР, СКРН и скорости углекислотной коррозии (таблица 3) свидетельствуют, что исследуемые стали имеют повышенную коррозионную стойкость в нефтепромысловых средах по сравнению с традиционно используемыми трубными сталями 20, 20Ф, 17Г1, 09Г2С.

Интересным и неожиданным результатом является то, что отпуск низкоуглеродистых сталей со структурой речного бескарбидного бейнита практически не влияет на интенсивность углекислотной коррозии. Структурное состояние с ростом температуры отпуска до 700 °С изменяется от речного бескарбидного бейнита до ферритно-карбидной смеси, а скорость углекислотной коррозии остается постоянной. Это явление характерно для всех исследуемых сталей (таблица 3, рис. 6). Корректность полученных значений скорости коррозии также подтверждают близость и сходство кривых изменения концентрации Fe^{+2} в коррозионной среде во время испытаний (рис. 7). Эти кривые также характеризуют кинетику развития коррозионных процессов и влияние продуктов коррозии на интенсивность коррозионного разрушения. Для исследуемых сталей характер изменения скорости коррозии от времени испытаний аналогичен (рис. 6).

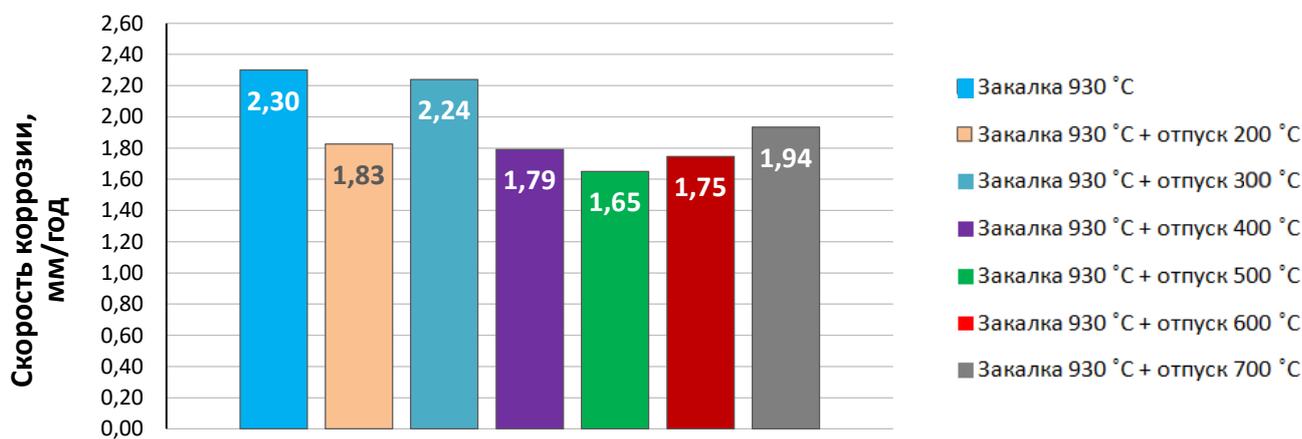
Таблица 2. Зависимость механических свойств, остаточных напряжений и плотности дислокаций сталей 08ХФА, 08ХМФА, 05ХГБ от температуры отпуска
Table 2. Dependence of mechanical properties, residual stresses and dislocation density of 08KhFA, 08KhMFA, 05KhGB steels on the temperature of tempering

Марка стали	Режим термообработки		σ_b , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	KCV-50, Дж/см ² (доля вязкой составляющей)	Остаточные напряжения 3-го рода, МПа	Плотность дислокаций, $\rho \times 10^{14}$, м ⁻²
	Закалка	Отпуск						
08ХФА	930 °С	–	830	740	22,0	230 (100 %)	300	5,1
		200 °С	820	710	19,0	240 (100 %)	225	4,4
		300 °С	810	730	17,5	240 (100 %)	220	4,1
		400 °С	785	690	18,0	252 (100 %)	140	5,1
		500 °С	710	645	18,5	260 (100 %)	91	4,7
		600 °С	680	605	22,0	260 (100 %)	71	5,2
		700 °С	615	535	25,0	–	64	2,8
08ХМФА	930 °С	–	775	700	19,5	180 (80 %)	190	4,0
		200 °С	780	650	19,0	215 (100 %)	200	4,7
		300 °С	785	660	18,0	200 (100 %)	180	4,5
		400 °С	760	650	19,5	215 (100 %)	120	4,2
		500 °С	710	635	20,0	235 (100 %)	–	–
		600 °С	685	605	21,5	250 (100 %)	86	3,4
		700 °С	590	520	23,5	270 (100 %)	63	3,6
05ХГБ	920 °С	–	605	490	29,0	290 (100 %)	570	5,4
		200 °С	–	–	–	–	–	–
		300 °С	590	500	29,0	315 (100 %)	460	4,9
		400 °С	560	470	27,0	330 (100 %)	215	4,7
		500 °С	530	430	28,0	314 (100 %)	90	4,5
		600 °С	510	420	27,0	325 (100 %)	45	4,0
		700 °С	–	–	–	–	–	–
Группа прочности K52			510–630	≥353	≥20	≥58,8	–	–

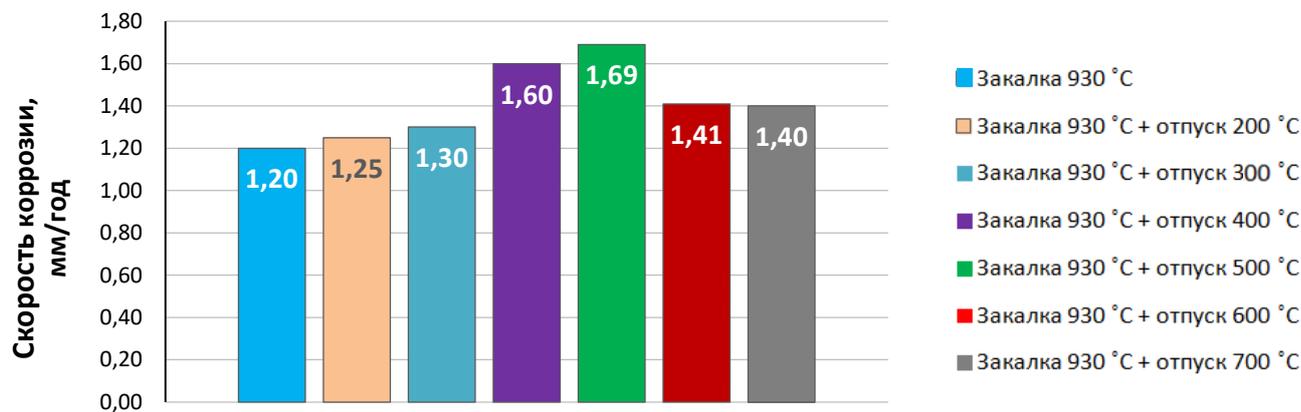
Таблица 3. Зависимость коррозионных свойств сталей 08ХФА, 08ХМФА, 05ХГБ от температуры отпуска
 Table 3. Dependence of corrosion properties of 08KhFA, 08KhMFA, 05KhGB steels on the temperature of tempering

Марка стали	Режим термообработки		Водородное растрескивание		Сульфидное коррозионное растрескивание под напряжением		Скорость углекислотной коррозии, мм/год
	Закалка	Отпуск	CLR, %	CTR, %	% от σ_r	K_{ISSC} , МПа/м ^{1/2}	
08ХФА	930 °С	–	0	0	75	–	2,30
		200 °С				–	1,83
		300 °С				30,6	2,24
		400 °С				31,0	1,79
		500 °С				56,9	1,65
		600 °С				58,4	1,75
		700 °С				61,8	1,94
08ХМФА	930 °С	–	0	0	75	–	1,20
		200 °С					1,25
		300 °С					1,30
		400 °С					1,60
		500 °С					1,69
		600 °С					1,41
		700 °С					1,40
05ХГБ	920 °С	–	0	0	70	–	2,07
		200 °С	–	–	–		–
		300 °С	0	0	70		2,07
		400 °С					1,93
		500 °С					1,93
		600 °С					1,40
		700 °С					–

Примечание. CLR – коэффициент длины трещин; CTR – коэффициент толщины трещин;
 K_{ISSC} – критический коэффициент интенсивности напряжений в вершине трещины.
 Note. CLR is crack length ratio; CTR is crack thickness ratio; K_{ISSC} is critical stress intensity factor at the crack tip.



a



b

Рис. 6. Углекислотная коррозия сталей 08ХФА и 08ХМФА.

Зависимость скорости коррозии от температуры отпуска: а – сталь 08ХФА; б – сталь 08ХМФА

Fig. 6. Carbon dioxide corrosion of 08KhFA and 08KhMFA steels.

Dependence of corrosion rate on the temperature of tempering: a – 08KhFA steel; b – 08KhMFA steel

По существующим представлениям скорость углекислотной коррозии сталей определяется формированием на поверхности слоя продуктов коррозии. Хром и молибден концентрируются в продуктах коррозии и образуют аморфные фазы $Cr(OH)_3$ и $Mo(OH)_3$ [21; 23], определяющие защитные свойства продуктов коррозии. В формировании защитных свойств продуктов коррозии участвуют только Cr и Mo, содержащиеся в твердом растворе. В связанном состоянии в виде карбидов они инертны и исключаются из процесса. В исследуемых низкоуглеродистых сталях в интервале температур отпуска до 600 °С образование специальных карбидов с участием Mo и Cr практически не происходит и их концентрация в твердом растворе не меняется, что, по-видимому, обуславливает отсутствие влияния отпуска на коррозионную стойкость. Несколько меньшая скорость углекислотной коррозии стали 08ХМФА по сравнению со сталями 08ХФА и 05ХГБ (таблица 3) связана с дополнительным вкладом Mo в защитные свойства продуктов коррозии.

Исследуемые стали при всех режимах термообработки имеют, по существующим оценкам, повышенную стойкость к ВР и СКРН (таблица 3). В испытаниях на СКРН стали 08ХФА и 08ХМФА при нагрузке 0,75 σ_T

и сталь 05ХГБ при нагрузке 0,7 σ_T выдержали без разрушения 720 ч. Однако наличие после закалки высоких остаточных напряжений и анизотропия закалочных структур определяют необходимость более жестких условий испытаний на стойкость к СКРН образцов после закалки и низкотемпературного отпуска. Предлагается испытания на СКРН проводить при напряжениях 0,8 или 0,85 от $\sigma_{0,2}$, определенного при механических испытаниях на растяжение данной группы образцов.

Полученные данные, свидетельствующие о том, что стойкость к углекислотной коррозии сталей со структурой речного бескарбидного бейнита не изменяется с ростом температуры отпуска, позволяют более обоснованно выбирать режимы термообработки. В производстве труб из низкоуглеродистых низколегированных сталей с бейнитной структурой после закалки в воду вместо традиционной термообработки (одинарная или двухразовая закалка + высокий отпуск) можно использовать закалку из аустенитной области в воду + средний отпуск, что обеспечивает сочетание более высоких прочностных свойств с высокой коррозионной стойкостью в агрессивных нефтепромысловых средах. Средний отпуск в сталях со структурой речного бескарбидного бейнита позволяет сохранить высокие прочностные

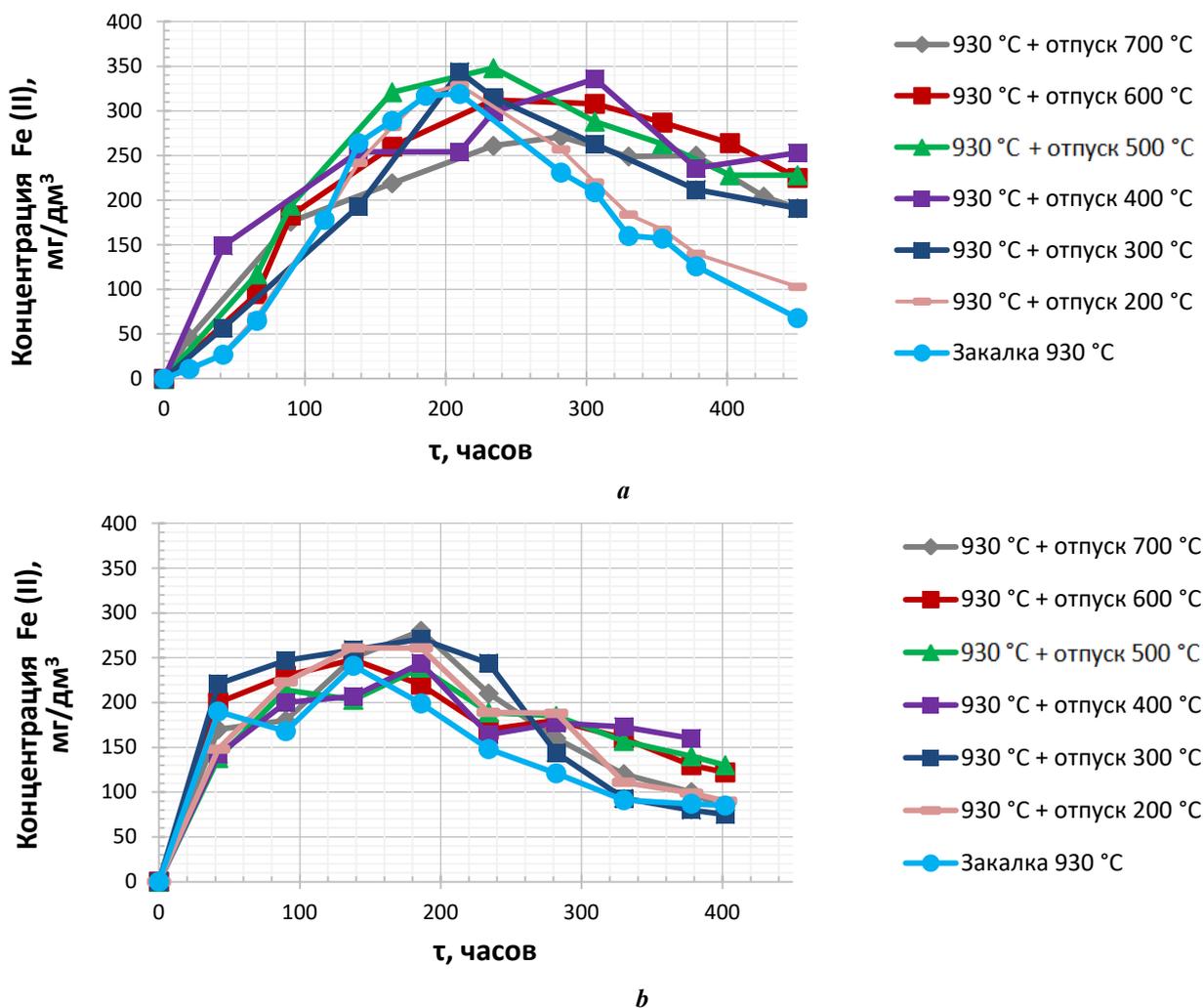


Рис. 7. Зависимость концентрации Fe^{+2} в модельной среде от времени испытаний: **а** – сталь 08ХФА; **б** – сталь 08ХМФА
 Fig. 7. Dependence of the Fe^{+2} concentration in the model environment on the test time: **а** – 08KhFA steel; **б** – 08KhMFA steel

свойства, снимает наиболее опасные остаточные напряжения и обеспечивает формирование карбидной фазы. Исключить отпуск или ограничиться низкотемпературным отпуском можно для труб, работающих в средах с низким содержанием H_2S , или если используемая сталь выдерживает предложенные выше более жесткие испытания на СКРН. В предложенной технологии термической обработки (без высокого отпуска) микролегирование стали V и Nb целесообразно, когда выделение карбонитридных частиц этих элементов происходит на стадии образования бейнитных структур.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Общий тип структуры и механические свойства речного бескарбидного бейнита низкоуглеродистых сталей в температурном интервале отпуска до 500 °C изменяются незначительно.

Отпуск речного бескарбидного малоуглеродистого бейнита (стали 08ХФА, 08ХМФА и 05ХГБ) мало влияет на его стойкость к углекислотной коррозии.

Закалка и средний отпуск в низкоуглеродистых низколегированных сталях с бейнитной закаливаемостью формируют структурное состояние, обеспечивающее сочетание высоких механических свойств и высокой коррозионной стойкости в нефтепромысловых средах.

мируют структурное состояние, обеспечивающее сочетание высоких механических свойств и высокой коррозионной стойкости в нефтепромысловых средах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хромых Л.Н., Литвин А.Т., Никитин А.В. Применение углекислого газа в процессе повышения нефтеотдачи пластов // Вестник Евразийской науки. 2018. Т. 10. № 5. С. 82–91. EDN: [VRFXBV](https://doi.org/10.26907/2542-0418.2018.5.82-91).
2. Эфрон Л.И. Металловедение в «большой» металлургии. Трубные стали. М.: Металлургиздат, 2012. 696 с.
3. Иоффе А.В. Освоение бейнитных структур в производстве трубных сталей // Перспективные материалы. Т. 6. Тольятти: ТГУ, 2017. С. 153–196.
4. Яковлева И.Л., Терещенко Н.А., Урцев Н.В. Наблюдение мартенситно-аустенитной составляющей в структуре низкоуглеродистой низколегированной трубной стали // Физика металлов и металлургия. 2020. Т. 121. № 4. С. 396–402. DOI: [10.31857/S0015323020040178](https://doi.org/10.31857/S0015323020040178).
5. Рудской А.И. Научные основы управления структурой и свойствами сталей в процессах термомеханической обработки. М.: РАН, 2019. 276 с.

6. Майсурадзе М.В., Рыжков М.А., Антаков Е.В., Попов Н.А., Проскуряков П.А. Особенности превращений переохлажденного аустенита в современных конструкционных сталях // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2020. № 7. С. 29–38. EDN: [AEAGTO](#).
7. Mandal M., Poole W.J., Militzer M., Collons L. Temperature Dependence of Mechanical Properties for Advanced Line Pipe Steels With Bainitic Microstructures // *Metallurgical and Materials Transaction A*. 2023. Vol. 54. P. 3086–3100. DOI: [10.1007/s11661-023-07072-2](#).
8. Zajac S., Morris P., Komenda J. Quantitative structure-property relationships for complex bainitic microstructures: final report. Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities, 2005. 161 p.
9. Ohmori Y., Ohtani H., Kunitake T. The Bainite in Low Carbon Low Alloy High Strength Steels // *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan*. 1971. Vol. 11. № 4. P. 250–259. DOI: [10.2355/isijinternational1966.11.250](#).
10. Калетин А.Ю., Калетина Ю.В. Роль остаточного аустенита в структуре бескарбидного бейнита конструкционных сталей // *Физика металлов и металловедение*. 2018. Т. 119. № 9. С. 946–952. DOI: [10.1134/S001532301809005X](#).
11. Колбасников Н.Г., Зайцев А.М., Адигамов Р.Р., Сахаров М.С., Матвеев М.А. О роли мартенситно-аустенитной составляющей бейнитной структуры в формировании свойств трубной стали. 3. Влияние мартенситного превращения аустенита в МА-составляющей бейнита на пластичность стали // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2022. № 10. С. 12–19. DOI: [10.30906/mitom.2022.10.12-19](#).
12. Выбойщик М.А., Грузков И.В., Чистопольцева Е.А., Тетюева Т.В. Формирование структуры и свойств низкоуглеродистого бейнита в стали 08ХФА // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2023. № 7. С. 8–16. DOI: [10.30906/mitom.2023.7.8-16](#).
13. Выбойщик М.А., Федотова А.В., Чистопольцева Е.А., Кудашов Д.В., Грузков И.В. Изменение структуры и свойств низкоуглеродистой стали со структурой речного бескарбидного бейнита в процессе отпуска // *Деформация и разрушение материалов*. 2023. № 8. С. 31–39. DOI: [10.31044/1814-4632-2023-8-31-39](#).
14. Колбасников Н.Г., Сахаров М.С., Кузин С.А., Тетерятников В.С. О стабильности непревращенного аустенита в М/А – фазе бейнитной структуры низкоуглеродистой стали // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2021. № 2. С. 3–10. EDN: [BPZXXG](#).
15. Колбасников Н.Г., Кузин С.А., Тетерятников В.С., Адигамов Р.Р., Сахаров М.С., Матвеев М.А. О роли мартенситно-аустенитной составляющей бейнитной структуры в формировании свойств трубной стали. 2. Деформационная и термическая стабильность аустенита // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2022. № 3. С. 3–12. DOI: [10.30906/mitom.2022.3.3-12](#).
16. Матросов Ю.И. Механизм влияния микродобавок ниобия на микроструктуру и свойства толстолистовых низколегированных трубных сталей // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2022. № 2. С. 18–26. DOI: [10.30906/mitom.2022.2.18-26](#).
17. Матросов Ю.И. Сопоставление влияния микродобавок Nb, Ti, V на процессы формирования микроструктуры низкоуглеродистой низколегированной стали. // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2023. № 3. С. 25–31. DOI: [10.30906/mitom.2023.3.25-31](#).
18. Тетюева Т.В., Иоффе А.В., Денисова Т.В., Грифонова Е.А. Особенности формирования структуры в низкоуглеродистой стали 08ХМФБЧА при закалке и отпуске // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2012. № 10. С. 34–38. EDN: [PHHLAT](#).
19. Завалищин А.Н., Румянцев М.И., Кожевникова Е.В. Влияние закалки и отпуска на структуру и свойства горячекатаного проката из сталей трубного сортамента категорий прочности К60 и К65 // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2023. № 1. С. 13–18. DOI: [10.30906/mitom.2023.1.13-18](#).
20. Эфрон Л.И., Степанов П.П., Воркачев К.Г., Кантор М.М., Боженков В.А., Сметанин К.С. К вопросу о влиянии морфологии бейнита на ударную вязкость низкоуглеродистых сталей // *Сталь*. 2021. № 9. С. 45–50. EDN: [XYMRAF](#).
21. Выбойщик М.А., Иоффе А.В. Научные основы разработки и методология создания сталей для производства нефтепромысловых труб, повышенной прочности и коррозионной стойкости // *Вектор науки Тольяттинского государственного университета*. 2019. № 1. С. 13–21. DOI: [10.18323/2073-5073-2019-1-13-20](#).
22. Li Y.Y., Wang Z.Z., Zhu G.Y., Zhang Q.H., Hou B.S., Lei Y., Wang X., Zhang G.A. Developing a water chemistry model in the CO₂-mixed salts – H₂O system to predict the corrosion of carbon steel in supercritical CO₂-containing formation water // *Corrosion Science*. 2021. Vol. 192. Article number 109806. DOI: [10.1016/j.corsci.2021.109806](#).
23. Keiichi K., Yoon-Shoi C., Srdjan N. Effect of Small Amount of Cr and Mo on Aqueous CO₂ Corrosions of Low-Alloyed Steel and Formation of Protective FeCO₃ in Near-Saturation Conditions // *Corrosion*. 2022. Vol. 79. № 1. P. 97–110. DOI: <https://doi.org/10.5006/4100>.

REFERENCES

1. Khromykh L.N., Litvin A.T., Nikitin A.V. Application of carbon dioxide in enhanced oil recovery. *Vestnik Evraziyskoy nauki*, 2018, vol. 10, no. 5, pp. 82–91. EDN: [VRFXBN](#).
2. Efron L.I. *Metallovedenie v "bolshoy" metallurgii. Trubnye stali* [Metal science as part of "big" metallurgy. Pipe steel]. Moscow, Metallurgizdat Publ., 2012. 696 p.
3. Ioffe A.V. Assimilation of bainite structures in the production of pipe steels. *Perspektivnye materialy*. Tolyatti, TGU Publ., 2017. Vol. 6, pp. 153–196.
4. Yakovleva I.L., Tereshchenko N.A., Urtsev N.V. Observation of the martensitic-austenitic component in the structure of low-carbon low-alloy pipe steel. *Physics of Metals and Metallography*, 2020, vol. 121, no. 4, pp. 352–358. DOI: [10.1134/S0031918X20040171](#).
5. Rudskoy A.I. *Nauchnye osnovy upravleniya strukturoy i svoystvami staley v protsessakh termomekhanicheskoy obrabotki* [Scientific basis of controlling the structure and properties of steels in the heat treatment processes]. Moscow, RAN Publ., 2019. 276 p.

6. Maisuradze M.V., Ryzhkov M.A., Antakov E.V., Popov N.A., Proskuryakov P.A. Special features of transformations of supercooled austenite in modern structural steels. *Metal Science and Heat Treatment*, 2020, vol. 62, no. 7-8, pp. 448–456. DOI: [10.1007/s11041-020-00583-4](https://doi.org/10.1007/s11041-020-00583-4).
7. Mandal M., Poole W.J., Militzer M., Collons L. Temperature Dependence of Mechanical Properties for Advanced Line Pipe Steels With Bainitic Microstructures. *Metallurgical and Materials Transaction A*, 2023, vol. 54, pp. 3086–3100. DOI: [10.1007/s11661-023-07072-2](https://doi.org/10.1007/s11661-023-07072-2).
8. Zajac S., Morris P., Komenda J. *Quantitative structure-property relationships for complex bainitic microstructures: final report*. Luxembourg, Office for Official Publications of the European Communities Publ., 2005. 161 p.
9. Ohmori Y., Ohtani H., Kunitake T. The Bainite in Low Carbon Low Alloy High Strength Steels. *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan*, 1971, vol. 11, no. 4, pp. 250–259. DOI: [10.2355/isijinternational1966.11.250](https://doi.org/10.2355/isijinternational1966.11.250).
10. Kaletin A.Y., Kaletina Y.V. The role of retained austenite in the structure of carbide-free bainite of construction steels. *Physics of Metals and Metallography*, 2018, vol. 119, no. 9, pp. 893–898. DOI: [10.1134/S0031918X18090053](https://doi.org/10.1134/S0031918X18090053).
11. Kolbasnikov N.G., Zaitsev A.M., Adigamov R.R., Sakharov M.S., Matveev M.A. Role of Martensite-Austenite Component of Bainitic Structure in Formation of Properties of Pipe Steel. 3. Effect of Martensitic Transformation of Austenite in the MA-Component of Bainite on the Ductility of Steel. *Metal Science and Heat Treatment*, 2023, vol. 64, no. 9-10, pp. 547–553. DOI: [10.1007/s11041-023-00849-7](https://doi.org/10.1007/s11041-023-00849-7).
12. Vyboishchik M.A., Gruzkov I.V., Chistopoltseva E.A., Tetyueva T.V. Formation of structure and properties of low-carbon bainite in steel 08KHFA. *Metal Science and Heat Treatment*, 2023, vol. 65, no. 7-8, pp. 400–409. DOI: [10.1007/s11041-023-00947-6](https://doi.org/10.1007/s11041-023-00947-6).
13. Vyboyshchik M.A., Fedotova A.V., Chistopoltseva E.A., Kudashov D.V., Gruzkov I.V. Changes in structure and properties of low-carbon steel with structure of lath-type carbide-free bainite during tempering. *Deformatsiya i razrushenie materialov*, 2023, no. 8, pp. 31–39. DOI: [10.31044/1814-4632-2023-8-31-39](https://doi.org/10.31044/1814-4632-2023-8-31-39).
14. Kolbasnikov N.G., Sakharov M.S., Kuzin S.A., Teteryatnikov V.S. Stability of untransformed austenite in M/A phase of bainitic structure of low-carbon steel. *Metal Science and Heat Treatment*, 2021, vol. 63, no. 1-2, pp. 63–69. DOI: [10.1007/s11041-021-00648-y](https://doi.org/10.1007/s11041-021-00648-y).
15. Kolbasnikov N.G., Kuzin S.A., Teteryatnikov V.S., Adigamov R.R., Sakharov M.S., Matveev M.A. Role of bainitic structure martensitic-austenitic component in pipe steel property formation. 2. Austenite deformation and thermal stability. *Metal Science and Heat Treatment*, 2022, vol. 64, no. 3-4, pp. 137–145. DOI: [10.1007/s11041-022-00774-1](https://doi.org/10.1007/s11041-022-00774-1).
16. Matrosov Yu.I. Mechanism of the influence of microadditions of niobium on microstructure and properties of thick-sheet low-alloy pipe steel. *Metal Science and Heat Treatment*, 2022, vol. 64, no. 1-2, pp. 87–94. DOI: [10.1007/s11041-022-00766-1](https://doi.org/10.1007/s11041-022-00766-1).
17. Matrosov Yu.I. Comparison of the Effect of Microadditions of Niobium, Titanium and Vanadium on Formation of Microstructure of Low-Carbon Low-Alloy Steels. *Metal Science and Heat Treatment*, 2023, vol. 65, no. 3-4, pp. 152–158. DOI: [10.1007/s11041-023-00907-0](https://doi.org/10.1007/s11041-023-00907-0).
18. Tetyueva T.V., Ioffe A.V., Denisova T.V., Trifonova E.A. special features of formation of structure in low-alloy steel 08KHMFBCHA upon quenching and tempering. *Metal Science and Heat Treatment*, 2013, vol. 54, no. 9-10, pp. 524–529. DOI: [10.1007/s11041-013-9542-7](https://doi.org/10.1007/s11041-013-9542-7).
19. Zavalishchin A.N., Rumyantsev M.I., Kozhevnikova E.V. Effect of quenching and tempering on the structure and properties of hot-rolled pipe steels of strength categories K60 and K65. *Metal Science and Heat Treatment*, 2023, vol. 65, no. 1-2, pp. 12–17. DOI: [10.1007/s11041-023-00884-4](https://doi.org/10.1007/s11041-023-00884-4).
20. Efron L.I., Stepanov P.P., Smetanin K.S., Vorkachev K.G., Kantor M.M., Bozhenov V.A. Questioning the effect of bainite morphology on the impact viscosity of low-carbon steels. *Steel in Translation*, 2021, vol. 51, no. 9, pp. 670–676. DOI: [10.3103/S0967091221090035](https://doi.org/10.3103/S0967091221090035).
21. Vyboyshchik M.A., Ioffe A.V. Scientific basis of development and the methodology of creation of steels for the production of oilfield casing and tubular goods with the increased strength and corrosion resistance. *Frontier materials and technologies*, 2019, no. 1, pp. 13–21. DOI: [10.18323/2073-5073-2019-1-13-20](https://doi.org/10.18323/2073-5073-2019-1-13-20).
22. Li Y.Y., Wang Z.Z., Zhu G.Y., Zhang Q.H., Hou B.S., Lei Y., Wang X., Zhang G.A. Developing a water chemistry model in the CO₂-mixed salts – H₂O system to predict the corrosion of carbon steel in supercritical CO₂-containing formation water. *Corrosion Science*, 2021, vol. 192, article number 109806. DOI: [10.1016/j.corsci.2021.109806](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109806).
23. Keiichi K., Yoon-Shoi C., Srdjan N. Effect of Small Amount of Cr and Mo on Aqueous CO₂ Corrosions of Low-Alloyed Steel and Formation of Protective FeCO₃ in Near-Saturation Conditions. *Corrosion*, 2022, vol. 79, no. 1, pp. 97–110. DOI: <https://doi.org/10.5006/4100>.

Corrosion-mechanical destruction of bainite structures in oilfield environments

© 2024

Mikhail A. Vyboishchik^{1,3}, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor,
professor of Chair “Welding, Pressure Treatment of Materials and Allied Processes”

Igor V. Gruzkov^{*1,2,4}, postgraduate student,

Head of the Laboratory of Optical and Electron Microscopy

¹Togliatti State University, Togliatti (Russia)

²IT-Service Limited Liability Company, Samara (Russia)

*E-mail: gruzkov@its-samara.com,
gigabon7@mail.ru

³ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2797-5396>

⁴ORCID: <https://orcid.org/0009-0007-9580-9935>

Received 12.12.2023

Accepted 15.08.2024

Abstract: The main direction in solving the problem of increasing the reliability of field equipment, is the creation of new steels with higher resistance to corrosion-mechanical destruction. Currently, to produce oil and gas pipeline systems, low-carbon, low-alloy steels are used, in which lath carbide-free bainite is formed when quenched in water. Such a structure provides a combination of high strength and resistance to brittle fracture. However, issues of increasing corrosion resistance are still open. The purpose of this work is to identify the structural condition of low-carbon, low-alloy, pipe steels, providing a combination of high mechanical properties with increased corrosion resistance in oilfield environments. The studies were carried out on the latest generation 08KhFA, 08KhFMA and 05KhGB steels, most popular when manufacturing oil and gas pipelines. Samples for the study were cut from the pipes and quenched from the austenite region in water, which formed the structure of lath carbide-free bainite. The quenched samples were tempered at temperatures of 200, 300, 400, 500, 600, and 700 °C. To identify the relationship between the morphology of bainite structures and their properties, the samples after quenching and tempering at each temperature, were subjected to metallographic analysis, X-ray diffraction analysis, mechanical tests, and corrosion resistance tests. The work shows the sequence of structure transformation, temperature ranges of phase and structural transformations, changes in mechanical properties, and corrosion resistance that occur during tempering of lath carbide-free low-carbon bainite. It is shown that tempering of lath carbide-free bainite (08KhFA, 08KhMFA and 05KhGB steels) does not affect the rate of carbon dioxide corrosion. It has been found that medium tempering forms the structural condition of carbide-free low-carbon lath bainite providing a combination of high mechanical properties and high corrosion resistance in oil field environments. For each of the steels under study, the authors give recommended heat treatment modes.

Keywords: corrosion-mechanical destruction; destruction of bainite structures; oilfield environment; pipe steels; structural condition.

For citation: Vyboishchik M.A., Gruzkov I.V. Corrosion-mechanical destruction of bainite structures in oilfield environments. *Frontier Materials & Technologies*, 2024, no. 3, pp. 17–29. DOI: 10.18323/2782-4039-2024-3-69-2.