



УДК 669.74

Поступила 02.09.2013

А. С. ЗАЯН, С. В. ТЕРЛЕЦКИЙ, ОАО «БМЗ – управляющая компания холдинга «БМК»

ОПЫТ ПРОМЫШЛЕННОГО ОСВОЕНИЯ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА СТАЛИ МАРКИ 20А ДЛЯ ГОРЯЧЕДЕФОРМИРОВАННЫХ БЕСШОВНЫХ ТРУБ ПОВЫШЕННОЙ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ И ХЛАДОСТОЙКОСТИ

В ЭСПУ-2 ОАО «БМЗ» проведены опытные плавки стали марки 20А, на которых достигнута степень десульфурации от 88 до 94%. На плавке с использованием «чистой шихты» и двойным наведением рафинировочного ковшевого шлага достигнуты содержание серы в разливочной пробе $[S]_{82} = 0,0015\%$ и соотношение $[Ca]/[S] = 1,46$.

Experimental melting of the grade 20A steel during which desulfurization degree from 88 to 94% is reached, is carried out at ESPTs-2 of JSC «BMZ». The content of sulfur in teeming assay $[S]_{82} = 0,0015\%$ and correlation $[Ca]/[S] = 1,46$ are reached at melting with application of «pure burden» and double induction of refining ladle slag.

Существующая схема эксплуатации большинства нефтяных месторождений с поддержанием пластового давления за счет закачки в пласт сточной воды способствует повышению агрессивности среды, в которой «работают» трубы при добыче и транспортировке сырья. По данным ОАО «ВНИИТнефть», за последние пять лет из-за увеличения обводненности добываемой нефти скорость коррозии трубопроводов возросла с 0,04 до 1,2 г/м²/ч [1].

Коррозия стали в водной среде происходит вследствие протекания электрохимических реакций, т. е. реакций, сопровождающихся протеканием электрического тока. Электрохимическая коррозия возникает в результате работы множества макро- или микрогальванопар в металле, соприкасающемся с электролитом. Наличие сероводорода, углекислого газа и галогенов в пластовой воде месторождений значительно повышает скорость электрохимической коррозии.

Водородное растрескивание (англ. hydrogen induced cracking (HIC)) обнаруживает себя в форме микротрещин (блистеров) и/или внутренних трещин при отсутствии приложенного напряжения. Растворенный в стали водород собирается в местах дефектов матрицы, где переходит в молекулярную форму, что сопровождается колоссальным ростом давления и приводит к развитию внутренних трещин.

Общепризнано, что водородное растрескивание инициируется наличием неметаллических

включений в стали. Причем крупные, вытянутые и строчечные включения являются более опасными, чем мелкие, шаровидные, дисперсные включения. От содержания серы в стали и степени модифицирования стали кальцием зависит морфология неметаллических включений: при пониженном соотношении $[Ca]/[S]$ в стали присутствуют строчечные сульфиды $Mn(Fe)S$, а при повышенном образуются кластеры CaO/CaS . Оба вида включений служат концентраторами для атомарного водорода и приводят к развитию водородного растрескивания [2].

По мнению большинства потребителей [3], оптимальным для данного вида бесшовных труб является соотношение $[Ca]/[S]$ в стали в диапазоне от 1 до 2. При данном соотношении, кроме повышения чистоты стали по неметаллическим включениям, достигается также снижение сегрегации и получение гомогенной микроструктуры, что положительно сказывается на ее коррозионной стойкости. Следует отметить, что для высокопрочных низколегированных трубных марок стали содержание серы должно быть менее 10 ppm, что достигается на металлургических комбинатах полного цикла путем предварительного удаления серы из чугуна и глубокой десульфурацией стали вдуванием порошкообразной извести и силикокальция.

С целью расширения рынка сбыта и освоения новых видов конкурентоспособной продукции на ОАО «БМЗ» в январе 2013 г. проведена НИР, ре-

Таблица 1. Химический состав стали 20А

		C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	N ₂	Al
Требования НД V	min	0,17	0,17	0,35	–	–	–	–	–	–	0,020
	max	0,24	0,37	0,65	0,017	0,015	0,40	0,25	0,25	0,008	0,050
Рекомендуемый состав	min	0,18	0,17	0,45	–	–	–	–	–	–	0,025
	max	0,22	0,23	0,60	0,015	0,005	0,25	0,25	0,25	0,008	0,035

зультатом которой явилось производство опытной партии горячекатаных бесшовных труб стали марки 20А. Требования к химическому составу стали 20А приведены в табл. 1.

Рекомендуемый химический состав опытных плавков отличался от требований ГОСТ суженным диапазоном содержания легирующих элементов и пониженным содержанием вредных примесей, в первую очередь серы. Жесткие требования к содержанию серы в стали обусловлены необходимостью выполнения соотношения $[Ca]/[S] > 1$, рекомендованного потребителем готовой продукции – бесшовной нефтегазопроводной трубы, для обеспечения требуемой коррозионной стойкости стали при ее эксплуатации в агрессивных средах.

Внепечная обработка стали

Достижение соотношения $[Ca]/[S] > 1$ в условиях электросталеплавильного передела потребовало анализа существующей технологии внепечной обработки. Ввод кальция в сталь осуществляется в первую очередь для обеспечения разливаемости, которая достигается при нижних пределах соотношения $[Ca]/[Al]_{\text{общ}}$ в диапазоне 0,05–0,085 (мин) для различных марок стали. Соотношение $[Ca]/[S]$, достаточное для обеспечения требуемого качества стали при модифицировании кальцием, в выплавляемом сортаменте колеблется от 0,05 до 0,2. Типичным для качественной стали, раскисленной алюминием, является остаточное содержание кальция в пределах 0,0010–0,0020%.

Повышение содержания кальция в стали путем увеличения присадки силикокальция проблематично по ряду причин, в том числе из-за его низкой температуры кипения и высокого сродства к кислороду и сере.

Исследованиями, проведенными в работе [4], установлено, что при содержании кальция в стали выше 30 ppm в расплаве протекают в существен-

ном объеме реакции, которые при определенных условиях могут приводить к размытию огнеупоров. По другим данным размытие погружным стаканом и разъедание стопора МНЛЗ кальцием наблюдается уже при его содержании в стали выше 20 ppm. Таким образом, основная цель внепечной обработки состояла в получении содержания кальция в пределах 20–30 ppm при минимальном содержании серы в готовой стали, цель – менее 30 ppm (0,0030%), и максимальном удалении неметаллических включений.

Для снижения содержания серы в шихте опытная плавка № 335591 стали марки 20А шихтовалась с использованием 50% «чистого» лома, что позволило получить содержание серы по расплаву 0,0267%. На плавках № 335592 и 335594 с использованием стандартной штатной шихтовки для стали марки 20 содержание серы по расплаву составило соответственно 0,0426 и 0,0412%.

Опытные плавки выплавляли 05.01.2013 г. на ДСП-3 в ЭСПЦ-2, обрабатывали на УВОС-2 с вакуумированием на агрегате «РН» и разливали одной серией из четырех плавков (№ 335591, 335592, 335594 – сталь 20 и 335595 – сталь TP4).

Перед поступлением стали плавки № 335591 марки 20А на УВОС создан запас металла (накопление две плавки) перед МНЛЗ, обеспечивший требуемую длительность ковшевой обработки. Это позволило после наведения первичного ковшевого шлака, его раскисления и десульфурации металла провести удаление насыщенного серой шлака путем скачивания с последующим наведением свежего шлака. Основные параметры внепечной обработки опытных плавков приведены в табл. 2.

Для максимального удаления серы на опытных плавках был увеличен расход десульфураторов и шлакообразующих относительно плавки № 335595 со штатной технологией внепечной обработки. Расход материалов для раскисления и десульфурации приведен в табл. 3.

Таблица 2. Основные параметры внепечной обработки опытных плавков

Номер плавки	Обработка на УВОС, мин	В том числе на ПК-2, мин	Длительность вакуумирования, мин	Температура передачи, °С	Активность кислорода, ppm	М. д. водорода, ppm
335591	142	78	24	1579	1,75	1,5
335592	116	65	23	1573	0,9	2,0
335594	126	67	21	1585	1,0	1,2

Т а б л и ц а 3. Расход шлакообразующих и десульфураторов, кг

Номер плавки	Al катанка	Порошковая проволока СК-30	Шлакораскисляющая смесь APC	Известь	Плавишкопатовый концентрат	СКБа15
335591 опытная	95	296	312	2114	964	—
335592 опытная	135	249	140	1304	454	—
335594 опытная	93	90	126	1218	398	70
335595 штатная	90	110	134	1174	210	—

Т а б л и ц а 4. Параметры десульфурации стали опытных плавов

Номер плавки	[S] _{нач.}	[S] _{кон.}	Δ[S]	[Ca] ₈₂ / [S] ₈₂	Степень десульфурации η _[S] , %
335591	0,0267	0,0015	0,0252	1.46	94
335592	0,0426	0,0053	0,0373	0.30	88
335594	0,0412	0,0037	0,0375	0.30	91
335595	0,0377	0,0154	0,0223	0,06	59

Т а б л и ц а 5. Химический состав стали опытных плавов (разливочная проба)

Номер плавки	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Al	Ca	N ₂
335591	0,196	0,25	0,59	0,0075	0,0015	0,05	0,08	0,16	0,027	0,0022	0,0096
335592	0,205	0,27	0,56	0,0108	0,0053	0,09	0,12	0,20	0,020	0,0015	0,0101
335594	0,208	0,23	0,55	0,0095	0,0037	0,07	0,10	0,23	0,023	0,0011	0,0092

На плавке № 335591 после присадки трех порций шлакообразующих, наведения высокоосновного шлака, его раскисления, раскисления и десульфурации стали при содержании серы в металле 0,0054% для возобновления десульфурации проводили скачивание насыщенного серой шлака и наведение «свежего» высокоосновного шлака. На последующих плавках внепечную обработку проводили без скачивания промежуточного шлака.

На плавке № 335594 для ускорения процесса десульфурации до вакуумной обработки осуществляли присадку порошковой проволоки с наполнителем силикобарий СКБа15. Это позволило достичь конечного содержания серы в металле плавки 0,0037% против 0,0053% на плавке № 335592 при меньшем расходе шлакообразующих и силикокальциевой проволоки, но привело к снижению остаточного содержания кальция в стали. Параметры десульфурации опытных и штатной (№ 335595) плавов приведены в табл. 4.

Химический состав опытных плавов (табл. 5) соответствовал требованиям контракта. Проведенные мероприятия позволили достичь конечного содержания серы в стали плавки № 335591 марки 20A $[S]_{82} = 0,0015\%$ и соотношения $[Ca]/[S] = 1,46$.

Результаты испытаний

Образцы металла бесшовной нефтегазопроводной трубы из стали марки 20A подвергали испытаниям на определение механических свойств и металлографический анализ в ЦЗЛ ОАО «БМЗ».

Для проведения испытаний на коррозионную стойкость образцы труб опытных плавов № 335591 и 335592 были направлены в ООО «Самарский ИТЦ». Следует отметить, что механические и металлографические характеристики образцов труб, определенные ООО «Самарский ИТЦ», соответствуют результатам испытаний в лабораториях ЦЗЛ ОАО «БМЗ» [5].

Результаты испытаний на ударную вязкость

Ударная вязкость образцов металла находится на уровне 246–273 Дж/см² при требованиях ТУ 1317-006.1-593377520-2003 не менее 98 Дж/см². Металл труб диаметром 114x7 мм из стали 20A характеризуется высокой хладостойкостью при температуре минус 50°С. На рис. 1 показаны образцы после проведения испытаний. Все образцы имеют вид, характерный для вязкого излома. Доля вязкой составляющей в изломе составляет 100% при требованиях ТУ 1317-006.1-593377520-2003 не менее 50%.

Микрографические исследования образцов после испытаний на ударную вязкость

Зона вязкого разрушения обрывом характеризуется наличием крупных равноосных ямок металла, в которых располагаются неметаллические включения округлой формы (рис. 1, з, рис. 2, а) размером 4–7 мкм, и мелких круглых вязких ямок металла (см. рис. 1, б). Неметаллические включения (рис. 2) представлены оксисульфидами (алюминат кальция + CaS).

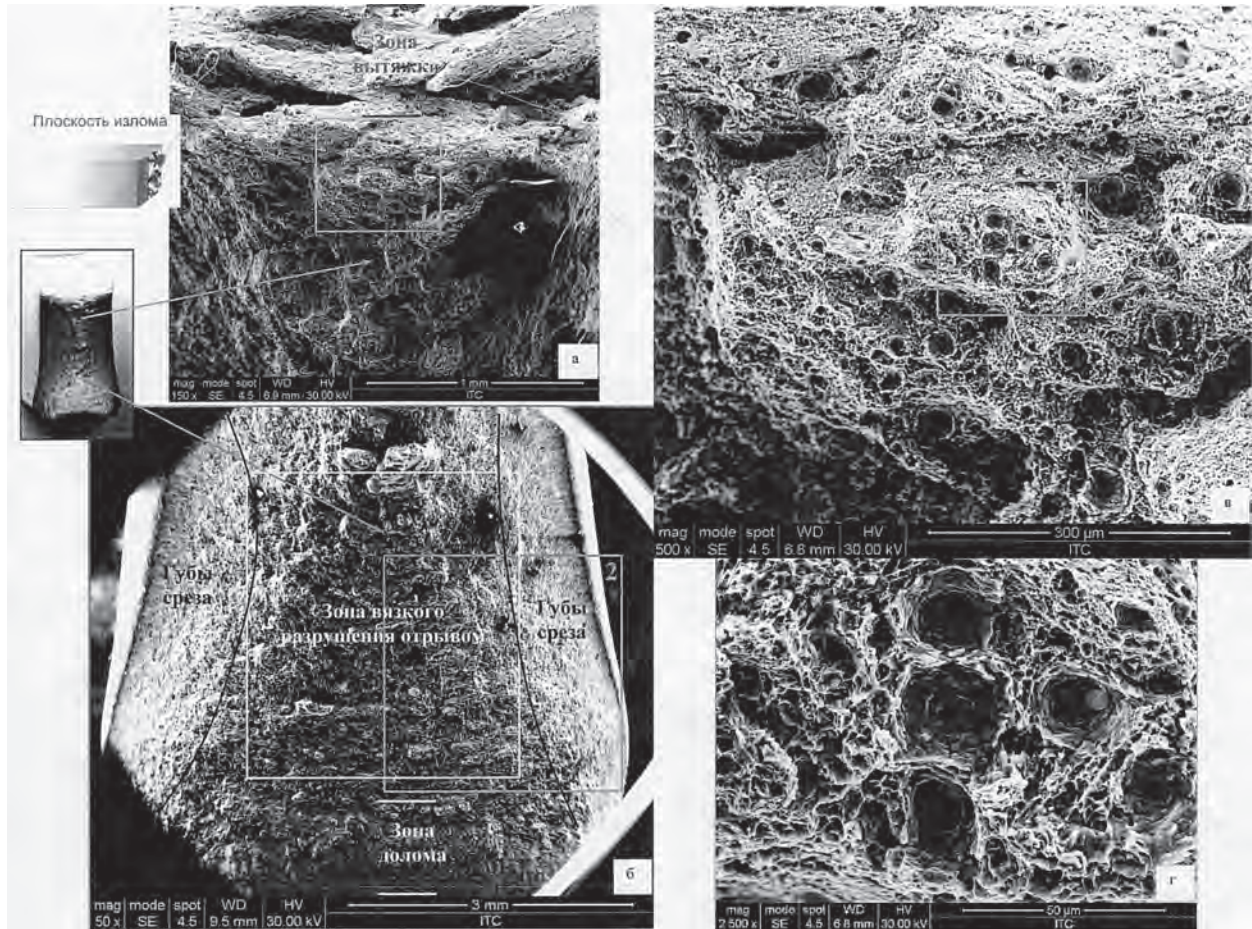


Рис. 1. Вид излома образца металла бесшовной нефтегазопроводной трубы из стали марки 20А плавки № 335591 после испытаний на ударную вязкость: а – x150; б – x50; в – x500; г – x2500

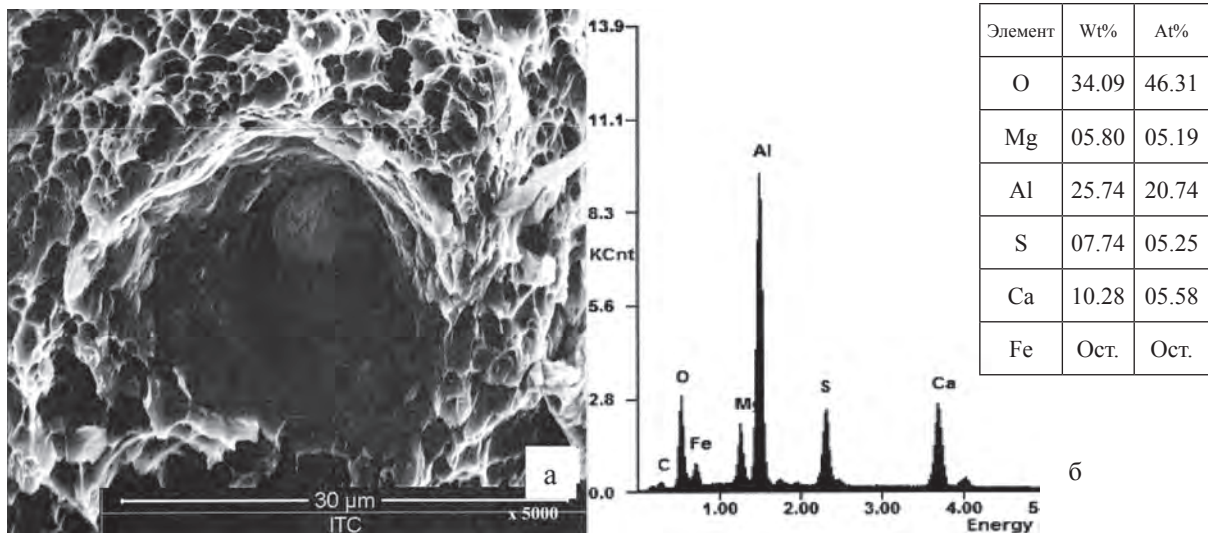


Рис. 2. Неметаллическое включение в изломе образца металла бесшовной нефтегазопроводной трубы из стали марки 20А плавки № 335591: а – внешний вид (x5000); б – спектры элементов в НВ по методу РЭДС и количественная оценка их концентрационных отношений: Wt% – весовых; At% – атомарных

Оценка микроструктуры металла и балла действительного аустенитного зерна

На образцах, подвергнутых закалке, размер действительного аустенитного зерна не превышает

ет 9-го балла ГОСТ 5639. Микроструктура однородна по сечению, размер зерна по ГОСТ 5639 – 10 баллов, полосчатость по ГОСТ 5640 – не более одного балла (рис. 3).

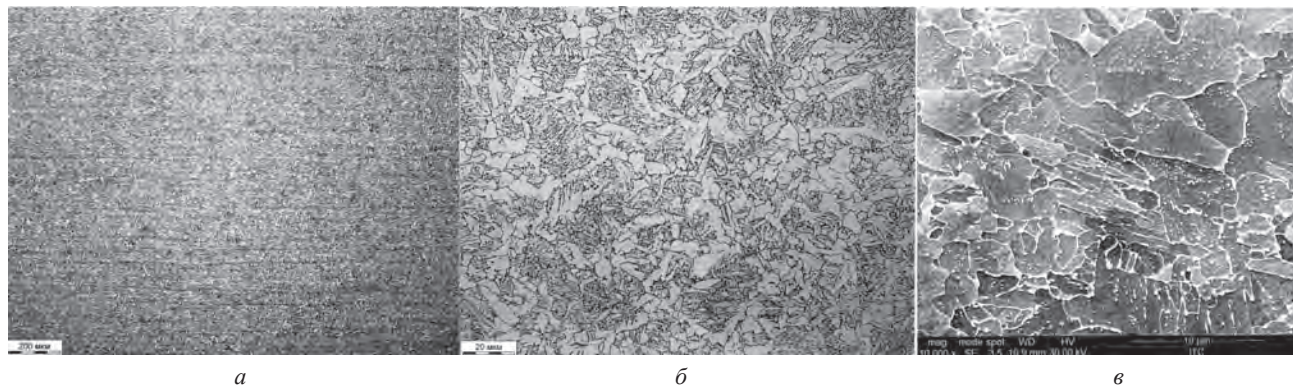


Рис. 3. Микроструктура металла бесшовной нефтегазопроводной трубы из стали марки 20А плавки № 335591: а – х100; б – х1000; в – х10000, травление раствором Nital

Т а б л и ц а 6. Оценка загрязненности образцов металла неметаллическими включениями

Марка стали	Сортамент, мм	Номер плавки	Номер партии	ОС	ОТ	С
20А	Ø114x7	335591	13047	1,5	1	1
		335592	13048	2,5	1,5	2
Требования ТУ 1317-006.1-593377520-2003				не более 2,5		

Коррозионная стойкость

Согласно выданному ООО «Самарский ИТЦ» отчету [5], все образцы труб соответствуют требованиям ТУ 1317-006.1-593377520-2003 «Трубы стальные бесшовные нефтегазопроводные повышенной эксплуатационной надежности для обустройства месторождений ОАО «ТНК» по коррозионным характеристикам:

- 1) стойкость к общей коррозии – 0,25–0,26 мм/год;
- 2) стойкость к водородному растрескиванию – блистеры отсутствуют;
- 3) стойкость к СКРН по стандарту NASE TM0177, «метод А» – образец не разрушился;
- 4) стойкость к СКРН по стандарту NASE TM0177, «метод С» – образец не разрушился;
- 5) стойкость к СКРН по стандарту NASE TM0177, «метод D» – KIssc = 35,4–36,3 МПа·м^{1/2}.

Загрязненность неметаллическими включениями

Оценка загрязненности металла неметаллическими включениями по ГОСТ 1778 (метод Ш4) дана в табл. 6.

Неметаллические включения представлены глобулами алюмината кальция с вкраплением CaS;

строчечными включениями алюминатов и окси-сульфидов протяженностью до 400 мкм; точечными включениями алюминатов кальция и магния размером до одного балла.

В образце плавки № 335592 обнаружены сульфиды (Fe, Mn)S до 2,5 балла, что объясняется более высоким содержанием серы в металле по отношению к плавке № 335591.

Выводы

В ЭСПЦ-2 ОАО «БМЗ» проведены опытные плавки стали марки 20А, на которых достигнута степень десульфурации от 88 до 94%. На плавке с использованием «чистой» шихты и двойным наведением рафинировочного ковшевого шлака достигнуты содержание серы в разливочной пробе $[S]_{82} = 0,0015\%$ и соотношение $[Ca]/[S] = 1,46$.

Образцы металла труб из стали марки 20А прошли испытания в ООО «Самарский ИТЦ». Все образцы труб соответствуют требованиям ТУ 1317-006.1-593377520-2003 «Трубы стальные бесшовные нефтегазопроводные повышенной эксплуатационной надежности для обустройства месторождений ОАО «ТНК» по механическим, металлографическим и коррозионным характеристикам.

Литература

1. Внутренняя коррозия трубопроводов – причины, механизм и способы защиты. Материалы сайта OILLOOT. RU
2. Teresa E. Perez, CINI Siderca; Hector Quintanilla, Tubos de Acero de Mexico SA; Eduardo Rey, SIDERCA. Effect of Ca/S Ratio on HIC Resistance of Seamless Line Pipes. // CORROSION 98, March 22–27, 1998, San Diego Ca
3. Производство стали. Т. 3. Внепечная металлургия стали / Д. А. Дюдкин, В. В. Кисиленко. М.: Теплотехник, 2008.
4. Карья Я., Невапи Х., Хицун У. и др. Характеристика износа огнеупоров при разливке сталей, раскисленных кальцием // Металлургический завод и технология. 1994. С. 24–28.
5. Информационный отчет ОАО «Самарский ИТЦ» «Оценка качества металла бесшовных нефтегазопроводных труб Ø114x7мм из стали 20А, производства ОАО «БМЗ», изготовленных по ТУ 1317-006.1-593377520-2003», Самара, 2013.