

Исследование влияния микроструктуры стали 20 на скорость углекислотной коррозии

П. Е. ЮДИН, канд. техн. наук, Т. М. ПУГАЧЕВА, канд. техн. наук, Л. А. КОНДРАТЬЕВА, д-р техн. наук, М. В. БОГАТОВ

Самарский государственный технический университет, г. Самара, Россия (bogatof.mak@yandex.ru)

Исследовано влияние различных режимов термической обработки (отжига, закалки, отпуска) стали 20 на скорость углекислотной коррозии в 3%-ном растворе NaCl в сочетании с барботацией диоксидом углерода (CO₂). Установлено, что наилучшей термической обработкой для стали 20 с точки зрения сочетания повышенных механических свойств и коррозионной стойкости в углекислотной среде является улучшение.

Ключевые слова: термическая обработка; сталь 20; углекислотная коррозия; диоксид углерода; микроструктура; скорость коррозии; улучшение.

ВВЕДЕНИЕ

Углекислотная коррозия является одним из основных разрушающих факторов при эксплуатации стальных трубных изделий. Механизм углекислотной коррозии [1 – 3] состоит из нескольких последовательных стадий:

- формируется слой карбонатов на поверхности металла, в котором в дальнейшем образуются несплошности (поры);

- наблюдается образование и рост питтингов под слоем карбоната железа, что приводит к снижению адгезии карбонатов, появлению электрохимической гальванической пары и ускоренному росту язв;

- удаление кристаллов карбоната, оголение металла трубы;

- процесс предыдущих трех стадий повторяется на других участках.

Схематично процесс углекислотной коррозии представлен на рис. 1. В присутствии воды углекислый газ (CO₂) диссоциирует с образованием угольной кислоты (H₂CO₃): CO₂ + H₂O → H₂CO₃.

Типичная углекислотная коррозия состоит из трех катодных и одной анодной реакций [10].

Катодные реакции:

- восстановление угольной кислоты в бикарбонат ионы H₂CO₃ → H⁺ + HCO₃⁻;

- восстановление бикарбоната до карбоната иона HCO₃⁻ → H⁺ + CO₃²⁻;

- восстановление ионов водорода 2H⁺ + 2e⁻ → H₂.

Анодная реакция представляет собой растворение железа: Fe → Fe²⁺ + 2e⁻.

Когда концентрация ионов CO₃²⁻ и Fe²⁺ превышает растворимость карбоната железа, наблюдается образование твердого осадка: Fe²⁺ + CO₃²⁻ → FeCO₃.

Существует большое количество причин, вызывающих развитие коррозионных процессов. Важную роль играют как внешние факторы — характеристики агрессивной среды, так и внутренние — состояние самой трубы.

На различных месторождениях России происходили аварии нефтяных труб из-за несоблюдения режимов термической обработки трубной продукции [4, 5]. На рис. 2 представлены последствия углекислотной коррозии, в результате которой на локальном участке трубы из стали 20, которая является одной из самых распространенных сталей, применяемых в нефтяной промышленности [6, 9], образовались глубокие язвы. Видно, что в некоторых местах они имеют сквозное распространение.

На рис. 3 представлена микроструктура в разных зонах высаженной части насосно-компрессорной трубы из стали 20. Значительное отличие в скорости коррозионного разрушения различных частей одной и той же трубы связано с неоднородностью ее структуры, возникающей в процессе высадки. При высадке происходит локальный нагрев металла до ~ 1100 °С со значительными его деформациями, вследствие чего возникает область трубы с высоким градиентом температуры и последующими неоднородными структурными превращениями. В зоне разрушения происходят локальные рекристаллизационные изменения структуры от бейнита до роста перлитного зерна.

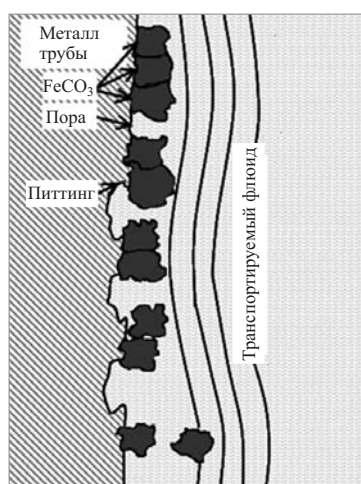


Рис. 1. Схематичное изображение процесса карбонатной коррозии

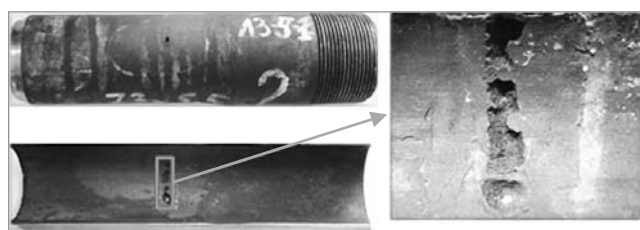


Рис. 2. Наглядный пример язвенной коррозии трубы

Таким образом, было установлено, что локальное увеличение скорости коррозии в зоне перехода от высаженной к гладкой части трубы связано со структурными превращениями в процессе высадки, а также отсутствием последующей рекристаллизационной термической обработки, что и привело к катастрофическому коррозионному разрушению трубы.

Данный пример показывает, как различная микроструктура можеткратно изменять стойкость к углекислотной коррозии одной и той же стали.

Известны исследования по зависимости скорости коррозии от микроструктуры. Например, в работе [7] установлено, что ферритно-перлитная структура стали лучше сопротивляется коррозии, нежели структура мартенсита. В работе [8] для стали 20 определена зависимость коррозионной стойкости от размера карбидов: с уменьшением размера частиц карбида железа (цементита) скорость коррозии увеличивается. Однако для одной из широко распространенной трубной углеродистой конструкционной качественной стали 20 зависимость скорости коррозии от микроструктуры не изучалась. В связи этим цель настоящей работы — исследование влияния микроструктуры стали 20 на скорость углекислотной коррозии.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследование проводили на образцах (пластинах) размером 150 × 150 × 6 мм, вырезанных из цельной трубы из стали 20. Химический состав образцов, определенный на оптико-эмиссионном спектрометре "СПАС-02", следующий, % (масс.): 0,17 С; 0,21 Si; 0,55 Mn; 0,004 P; 0,007 S; 0,06 Cu; < 0,005 Mo; 0,03 Nb; 0,32 Cr; 0,02 Al; 0,002 Ti; 0,04 V; < 0,001 W.

Содержание серы и фосфора заметно ниже требований ГОСТ 1050, поскольку сталь была изготовлена в дугоплавильной печи с вакуумным воздействием.

Исходные механические свойства стали (усредненные значения по результатам исследования трех образцов): предел прочности $\sigma_b = 572$ МПа, предел текучести $\sigma_{0,2} = 270$ МПа, относительное удлинение

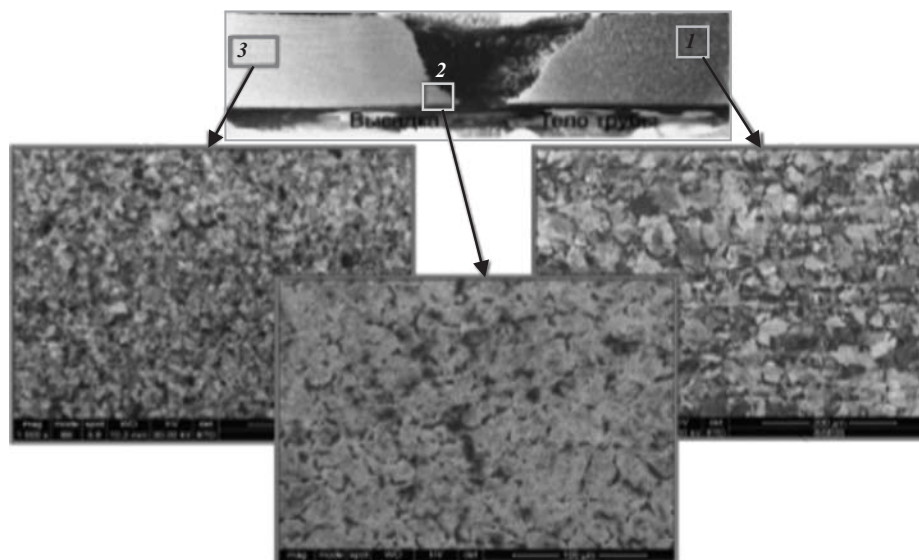


Рис. 3. Неоднородность микроструктуры насосно-компрессорной трубы

Таблица. Скорость коррозии и микроструктура после термической обработки по различным режимам

Режим	Термическая обработка	№ зерна	Микроструктура	Скорость коррозии, мм/год	Среднеквадратичное отклонение, %
1	О (870 °С, 1 ч), охлаждение с печью	9	25 % П (пластинчатый) + 75 % Ф	1,08	0,04
2	Н (870 °С, 10 мин), охлаждение на воздухе	11	30 % П (пластинчатый) + 70 % Ф	1,32	0,03
3	ЗП (900 °С, 10 мин), охлаждение в воде	12	100 % М _{пак}	1,44	0,08
4	ЗМК (800 °С, 10 мин), охлаждение в воде	11	М _{пак} + 10 % Ф	1,63	0,10
5	ЗП + ВО (680 °С, 15 мин), охлаждение на воздухе	12	Ф/Ц ₁ ($d_{II} = 0,4 - 0,1$ мкм)	1,08	0,01
6	ЗП + СО (450 °С, 15 мин), охлаждение на воздухе	12	Ф/Ц ₂ ($d_{II} \leq 0,1$ мкм)	1,28	0,04
7	ЗМК + ВО (680 °С, 15 мин), охлаждение на воздухе	11	90 % Ф/Ц ₁ + 10 % Ф _{нп}	1,12	0,01
8	ЗМК + СО (450 °С, 15 мин), охлаждение на воздухе	11	90 % Ф/Ц ₂ + 10 % Ф _{нп}	1,18	0,02
9	ЗП + ЗМК + ВО (680 °С, 15 мин), охлаждение на воздухе	12	90 % Ф/Ц ₁ + 10 % Ф _{нп}	1,06	0,03

Обозначения: О — отжиг; ЗП — закалка полная; ЗМК — закалка из межкритического интервала температур; ВО — высокий отпуск; СО — средний отпуск; Н — нормализация; Ф — феррит; П — перлит; М_{пак} — пакетный мартенсит; Ф/Ц₁ — ферритно-цементитная смесь с межпластиночным расстоянием $d_{II} = 0,4 - 0,1$ мкм; Ф/Ц₂ — ферритно-цементитная смесь с $d_{II} \leq 0,1$ мкм; Ц — цементит, Ф_{нп} — феррит не пре-вращенный.

$\delta = 24$ %, твердость 13 HRC. Характеристики прочности и пластичности определяли при испытаниях на разрывной машине WDW-100E, а твердость — на твердомере Роквелла ТК-2М по шкале С.

Пластины подвергали различной термической обработке для формирования микроструктуры различной степени равновесности и дисперсности (см. таблицу). После термической обработки из каждой пластины для проведения коррозионных испытаний в агрессивной среде вырезали образцы размером 40 × 10 × 2 мм в количестве пяти штук для каждого испытания.

Предварительно были проанализированы методики коррозионных испытаний следующих организаций: “Самарский инженерно-технический центр”; “Российский научно-исследовательский институт трубной промышленности”; “НИИПЦ “НефтеГазСервис”. На основании результатов анализа этих методик были выбраны параметры приведенных ниже коррозионных испытаний.

Коррозионную стойкость оценивали по потере массы образцов с единицы поверхности за время нахождения в агрессивной среде. Агрессивная среда представляла собой 3%-ный раствор NaCl, в который, соответственно, и были помещены образцы после термической обработки по различным режимам. Кроме этого, для достижения процесса карбонатной электрохимической коррозии в систему подавался

газ — диоксид углерода CO₂. Температура испытания составляла 23 ± 3 °С, время выдержки 120 ч.

Показателем стойкости к электрохимической карбонатной коррозии [10, 11] является скорость коррозии v [мм/год], которую вычисляли по формуле:

$$v = 8,76 \cdot \frac{m_1 - m_2}{S \cdot t \cdot \rho}$$

где m_1 — масса образца до испытаний, г; m_2 — масса образца после испытаний, г; S — площадь поверхности образца, м²; t — время выдержки, ч; ρ — плотность материала, г/см³.

Микроструктуру образцов исследовали при помощи электронного микроскопа Jeol JSM-6390LA. Травление образцов проводили в 4%-ном растворе азотной кислоты в спирте.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Режимы термической обработки, полученная микроструктура (балл зерна, структурные составляющие) и скорость коррозии приведены в таблице.

Примерные доли структурных составляющих определяли методом секущих либо по диаграмме железо-цементит. На рис. 4 представлена микроструктура исследуемых образцов после термической обработки.

Для отжига (режим 1) характерна грубая ферритно-перлитная структура с пластинчатым перлитом и

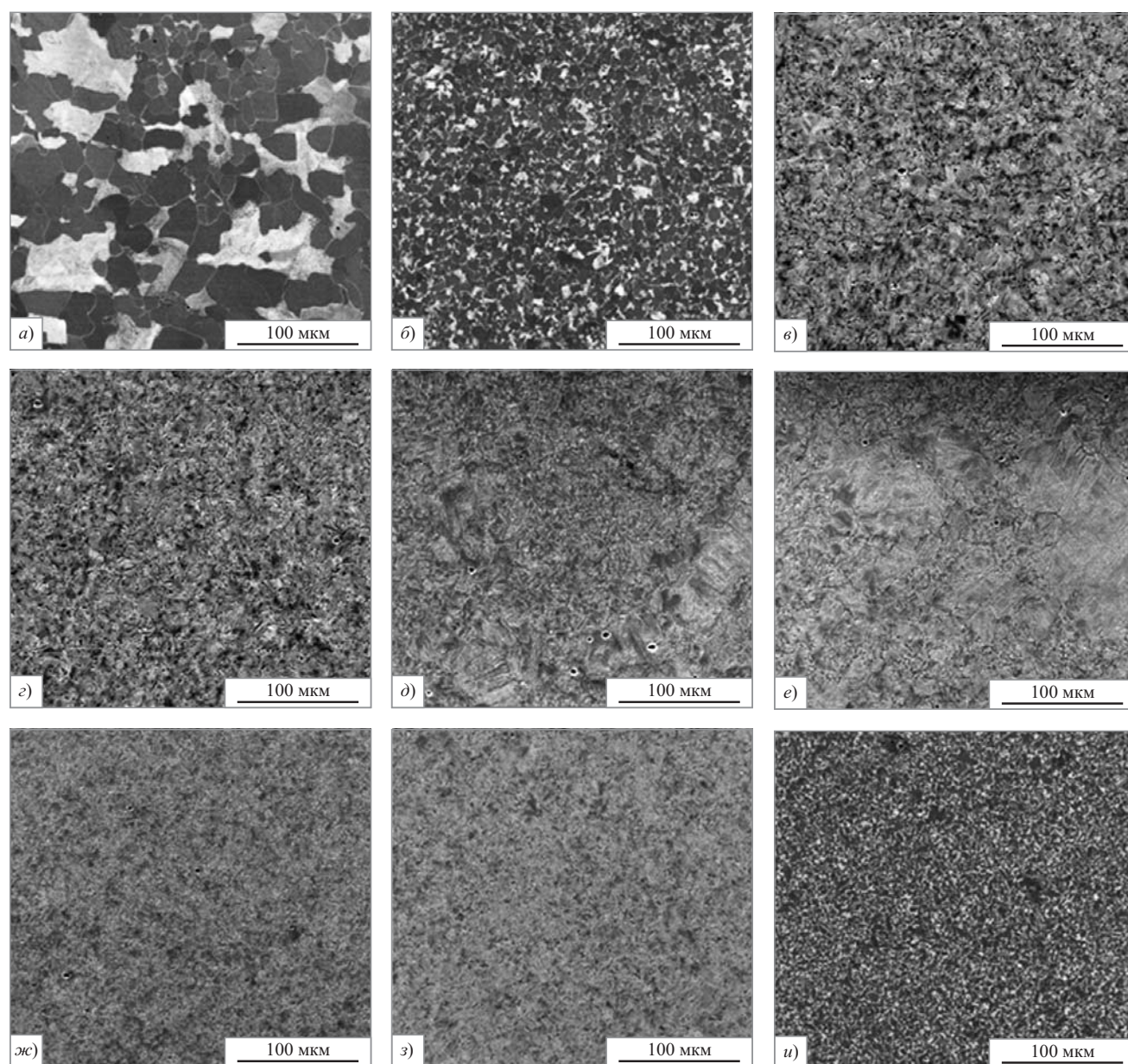


Рис. 4. Микроструктура стали 20 после термической обработки по различным режимам (см. таблицу), $\times 1000$:
а, б, в, г, д, е, ж, з, и — режимы 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 соответственно

размером зерна № 9 (рис. 4, *а*). После нормализации (режим 2) зерно измельчается до № 12, структура также состоит из феррита и пластинчатого перлита (рис. 4, *б*). Полная закалка (режим 3) формирует пакетный низкоуглеродистый мартенсит с зерном № 11 (рис. 4, *в*). После последующего высокого отпуска структура состоит из феррита и сферических частиц цементита (рис. 4, *д*). После закалки и среднего отпуска формируется структура, которая представляет собой ферритную матрицу с более дисперсными частицами сферического цементита (рис. 4, *е*). Такая же структура формируются после закалки из межкритического интервала температур (режимы 4, 7, 8), в которой, кроме указанных выше составляющих, при-

мерно 10 % составляет феррит, не превратившийся в аустенит при нагреве (рис. 4, *г, ж, з*). Двойная закалка: полная и из межкритического интервала температур с последующим высоким отпуском (режим 9) формирует наиболее однородную мелкозернистую структуру с примерно 10 % не превращенного феррита (рис. 4, *и*).

Анализ скорости коррозии в зависимости от микроструктуры стали подтвердил, что структурное состояние стали значительно влияет на сопротивление коррозии: скорость коррозии изменяется от 1,06 до 1,63 мм/год, т.е. более чем в полтора раза. Статистическая обработка экспериментальных данных показала достаточно высокую воспроизводимость экспе-

рифта: разброс значений не превышал 0,1 %. Наименьшую и почти равную скорость углекислотной коррозии имеет сталь с наиболее однородной равновесной структурой после отжига (режим 1), улучшения (режим 5), двойной закалки и высокого отпуска (режим 9). Следует отметить, что форма цементита — пластинчатая после отжига и зернистая после улучшения — не оказала заметного влияния на скорость коррозии. Хуже всего сопротивляется коррозии сталь с неравновесной структурой закалки (режимы 3 и 4), причем наличие свободного феррита ускоряет коррозию примерно на 13 %. Скорость коррозии стали после нормализации (режим 2) имеет промежуточное, но достаточно высокое значение. Понижение температуры отпуска при полной закалке ухудшает углекислотную коррозионную стойкость (режимы 5 и 6).

В данном исследовании не выявлено явного влияния размера зерна от № 9 до № 12 на коррозионную стойкость стали 20, хотя нельзя не отметить значительного понижения (порядка 30 %) стойкости против углекислотной коррозии у нормализованной стали по сравнению с отожженной (режимы 1 и 2), что несомненно связано с измельчением структуры.

Таким образом, для получения высокой коррозионной стойкости в сочетании с повышенными механическими свойствами для труб из стали 20 следует проводить улучшение.

ВЫВОДЫ

1. Наименьшую скорость углекислотной коррозии имеет сталь 20 с равновесной однородной структурой после отжига или улучшения, а наибольшую — с неравновесной структурой закалки.

2. Проведение закалки из межкритического интервала температур вместо полной закалки и понижение температуры отпуска приводят к снижению сопротивления углекислотной коррозии.

3. Сталь 20 после нормализации имеет большую скорость коррозии, чем после отжига и улучшения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Луканина Т. Л., Михайлова И. С., Радин М. А. Химическое сопротивление материалов и защита от коррозии: учеб. пособие. СПб.: СПбГТУРП, 2014. 85 с.
2. Авдеенко А. П., Поляков А. Е. Коррозия и защита металлов: Краткий курс лекций. Краматорск: ДГМА, 2003. 104 с.
3. Вернигорова В. Н., Королев Е. В., Еремкин А. И. и др. Коррозия строительных материалов: Монография. М.: Изд-во "Палеотип", 2007. 176 с.
4. Саттаров В. С., Куницына Е. А. Надзор за исполнением законодательства в сфере промышленной безопасности при транспортировке углеводородного сырья // Законность. 2014. № 3. С. 24 – 26.
5. Ботвинкин Е. Б., Альшевский М. Ю. Актуальные аспекты прокурорского надзора за соблюдением требований промышленной и экологической безопасности при эксплуатации трубопроводного транспорта в ХМАО // Прокурор. 2016. № 3. С. 36 – 40.
6. Земенков Ю. Д., Васильев Г. Г., Дудин С. М. Справочник инженера по эксплуатации нефтегазопроводов и продуктопроводов. М.: Инфра-Инженерия, 2006. 928 с.
7. Маркин А. Н., Низамов Р. Э. CO₂-коррозия нефтепромышленного оборудования. М.: ВНИИОЭНГ, 2003. 187 с.
8. Улиг Г. Г., Реву Р. У. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику: Пер. с англ. / Под ред. А. М. Сухотина. Л.: Химия, 1989. 456 с.
9. Иванов В. А., Вольнец И. Г. Материалы для строительства нефтегазовых объектов. Тюмень: Тюмен. дом печати, 2012. 251 с.
10. Йоффе А. И. Научные основы разработки сталей повышенной прочности и коррозионной стойкости для производства нефтепромышленных труб: дис. ... д-ра. техн. наук, 05.16.09 / Тольяттинский государственный университет, Тольятти. 2018. 362 с.
11. Борисенкова Е. А. Разработка и применение методов исследования влияния состава и структуры материалов стальных труб на коррозионную стойкость в нефтяных средах: дис. ... канд. техн. наук, 05.16.09 / Самарский государственный технический университет, Самара. 2016. 198 с.