

УДК 620.197.5:669.788

М.С. Хома, Н.Б. Рацька, Б.М. Дацко, М.В. Чучман, С.А. Галайчак*Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України***ВПЛИВ СТРУКТУРИ СТАЛІ 45 НА ЇЇ ОПІРНІСТЬ КОРОЗІЙНОМУ РОЗТРІСКУВАННЮ У СІРКОВОДНЕВОМУ СЕРЕДОВИЩІ**

Досліджено корозійну стійкість сталі 45 зі структурами ферито-перліту, сорбіту, трооститу і мартенситу у сірководневому середовищі. Встановлено, що після витримки у розчині NACE впродовж 96 год найвищу опірність корозійному розтріскуванню у сірководневому середовищі має сталь 45 зі структурою сорбіту. Зокрема, швидкість її корозії в 1,3...1,5 разів нижча, глибина корозійних виразок – на 20...80 % менша, а стійкість до корозійного розтріскування - у 2–2,5 рази більша, ніж у сталі з ферито-перлітною, трооститною та мартенситною структурами. На поверхні сорбіту формується досить щільна дрібнодисперсна сульфідовмісна плівка з низькою електрохімічною гетерогенністю, що сприяє підвищенню корозійної тривкості, забезпечує опірність наводнюванню та руйнуванню за корозійного впливу.

Ключові слова: ферито-перліт, сорбіт, троостит, мартенсит, корозійне розтріскування, сірководень.

М.С. Хома, Н.Б. Рацкая, Б.Н. Дацко, М.В. Чучман, С.А. Галайчак*Физико-механический институт им. Г.В. Карпенко НАН Украины***ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ СТАЛИ 45 НА ЕЕ СОПРОТИВЛЯЕМОСТЬ КОРРОЗИОННОМУ РАСТРЕСКИВАНИЮ В СЕРОВОДОРОДНОЙ СРЕДЕ**

Исследована коррозионная стойкость стали 45 со структурами феррито-перлита, сорбита, троостита и мартенсита в сероводородной среде. Наивысшая сопротивляемость коррозионному растрескиванию в сероводородной среде после выдержки в растворе NACE в течение 96 ч обнаружена в стали 45 со структурой сорбита. В частности, скорость ее коррозии в 1,3 ... 1,5 раза ниже, глубина коррозионных язв - на 20 ... 80% меньше, а устойчивость к коррозионному растрескиванию - в 2-2,5 раза больше, чем у стали с феррито-перлитной, трооститной и мартенситной структурами. На поверхности сорбита формируется достаточно плотная мелкодисперсная сульфидсодержащая пленка с низкой электрохимической гетерогенностью, что способствует повышению коррозионной стойкости, обеспечивает сопротивляемость наводороживанию и разрушению при коррозионном воздействии.

Ключевые слова: феррито-перлит, сорбит, троостит, мартенсит, коррозионное растрескивание, сероводород

M.S. Khoma, N.B. Ratska, B.N. Datsko, M.V. Chuchman, S.A. Halaychak*Karpenko Physico-Mechanical Institute of NAN of Ukraine***THE INFLUENCE OF THE STEELS STRUCTURE ON ITS STRESS CORROSION RESISTANCE IN HYDROGEN SULFIDE ENVIRONMENT**

The corrosion resistance of steel 45 with structures of ferrite-pearlite, sorbite, troostite and martensite in a hydrogen sulfide environment was studied. The highest resistance to corrosion cracking in a hydrogen sulfide environment after exposure in a solution of NACE for 96 hours was detected in steel 45 with a sorbite structure. In particular, its corrosion rate is 1.3 ... 1.5 times lower, the depth of corrosive ulcers is 20 ... 80% less, and the resistance to corrosion cracking is 2-2.5 times more than that of steel with ferritic-pearlite, troostite and martensite structures. A sufficiently dense, fine-dispersed sulfide-containing film with low electrochemical heterogeneity is formed on the sorbite surface, which increase corrosion resistance, resistance to hydrogenation and destruction under corrosion.

Key words: ferrite-pearlite, sorbite, troostit, martensite, corrosion cracking, hydrogen sulfide.

Постановка проблеми. Експлуатація обладнання нафтогазовидобувної та переробної промисловості пов'язана із проблемами як загальної корозії, так і сульфідного корозійного розтріскування, тому є небезпека незворотного руйнування металу, що може призводити до аварій. Їх імовірність різко підвищується за присутності у нафті інших корозійно-активних компонентів, зокрема хлористих солей. Крім того, у сірководневому середовищі на поверхні сталі утворюється сульфід заліза, специфічні властивості якого сприяють більш інтенсивному проникненню атомарного водню в метал. В результаті цього за наявності механічних напружень від дії зовнішніх навантажень або залишкових напружень створюються умови крихкого руйнування, характерного для корозійного розтріскування [1–3].

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Опірність конструкційних сталей сірководневому корозійному руйнуванню залежить від їх міцності, неоднорідності поверхні, типу структури, яка утворюється після термічної обробки тощо. Багато високоміцних або низьколегованих сплавів, які зміцнені термічною обробкою, можуть руйнуватись при сульфідному розтріскуванні під навантаженням, водночас більшість сплавів можна зробити стійкими до сірководневого корозійно-механічного пошкодження за допомогою термічної обробки [5, 6]. Проте рекомендацій щодо раціональних режимів термообробки деталей нафто- і газопромислового

обладнання із різних конструкційних сталей, які дозволяють підвищити стійкість до сульфідного розтріскування, недостатньо.

Постановка завдань. Метою роботи було вивчити характер корозії, мікроелектрохімічну гетерогенність та опір корозійному розтріскуванню сталі 45 зі структурами перліту, сорбіту, трооститу і мартенситу в розчині NACE.

Матеріали та методика. Сталь термічно обробляли за режимами: відпал, гартування, високий, середній та низький відпуски. Відпалювали за температури 800°C протягом 0,5 год з подальшим охолодженням з піччю. Внаслідок цього у сталі 45 – одержали ферито-перлітну структуру (рис. 1 *a*). Гартували, витримуючи за 800°C упродовж 0,5 год з охолодженням в оливі. Високий, середній та низький відпуски здійснювали за 650; 450 та 200°C з наступним охолодженням з піччю. Одержали такі структури: сорбіт, троостит, мартенсит (рис. 1 *b–d*). Для металографічних досліджень використовували сканівний електронний мікроскоп EVO-40XVP зі системою мікроаналізу INCA Energy 350 та оптичний мікроскоп METAM PB-21, який оснащений камерою із виведенням та фіксацією зображень на моніторі. Глибину корозійного ураження визначали на металографічному шліфі за допомогою мікроскопа. Похибка вимірювання глибини корозійного ураження не більше $\pm 10\%$.

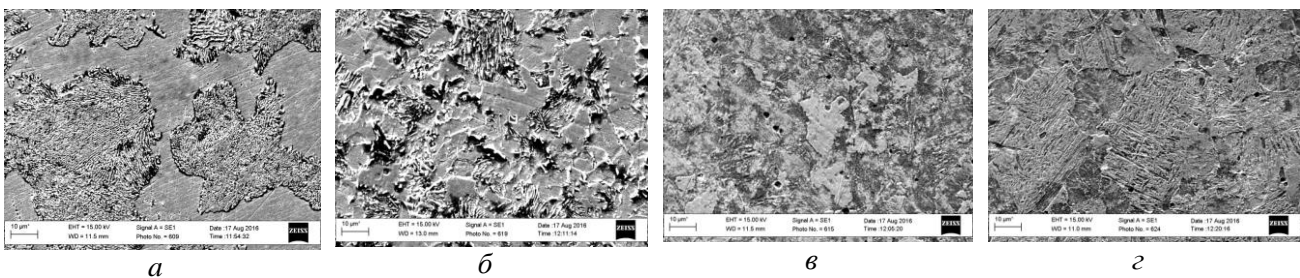


Рис. 1. Мікроструктура сталі 45 після термообробки за різних режимів:
a – ферито- перліт; *b* – сорбіт; *c* – троостит; *d* – мартенсит.

Характер корозії вивчали у стандартному розчині NACE (5% NaCl + 0,5% $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{S}$ (нас.), рН 2,9) впродовж 96 год. Швидкість корозії досліджували гравіметричним методом на зразках довжиною 25 мм та діаметром 9 мм у розчині протягом 96 год.

Оцінювали мікроелектрохімічні властивості сталей [4], використовуючи мікроелектрод із капілярним зондом ($d \approx 25\text{--}30$ мкм), що сканував поверхню зі швидкістю 10 мкм/с у рухомій краплі ($d \approx 50\text{--}60$ мкм) водного розчину $4,5 \cdot 10^{-2}\% \text{H}_2\text{SO}_4 + 0,14\% \text{H}_2\text{O}_2 + 5,0 \cdot 10^{-6}\% \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (MEX). Використовували потенціостат ПИ-50-1. Потенціали наведено відносно насиченого хлоридсрібного електрода порівняння. Продукти корозії після витримки у сірководневому середовищі із поверхні сталей не знімали.

Опірність корозійному розтріскуванню досліджуваних матеріалів визначали на стандартних циліндричних зразках діаметром 6,4 мм згідно зі стандартом NACE TM 0177-90 та МР 185-86 під статичним одновісним навантаженням, а вплив досліджуваного середовища на час до руйнування сталі визначали на установці УПП за постійної швидкості деформування зразків (10^{-5}с^{-1}).

Результати випробувань.

Після витримки сталі 45 в розчині NACE впродовж 96 год на поверхні формуються сульфідомісні плівки із задовільною адгезією до основи. На рис. 2 подана зміна морфології поверхні. На сталі з сорбітною структурою сульфідомісна плівка найбільш рівномірна, має дрібнодисперсну структуру. На поверхні сталей з трооститною та мартенситною структурами виявили грубодисперсні нещільні продукти корозії.

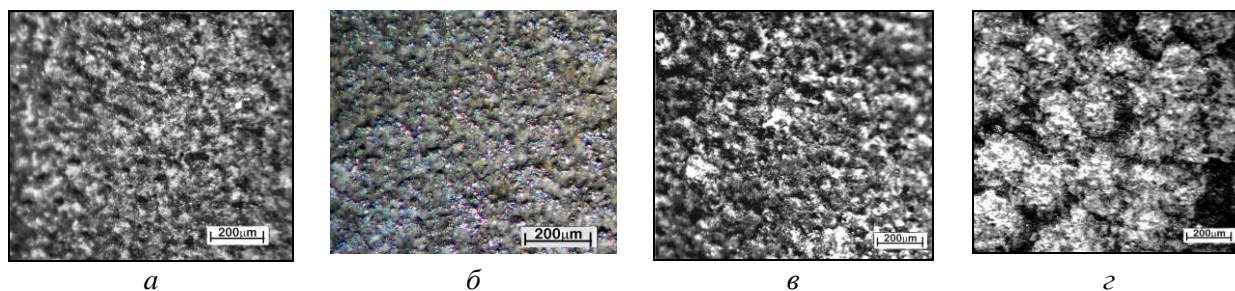


Рис. 2. Морфологія поверхні сталі 45 після корозії в сірководневому середовищі: *а* – ферито-перліт, *б* – сорбіт; *в* – троостит; *г* – мартенсит.

Складні мікроструктурні зміни на поверхні сталі після корозії у сірковмісному середовищі підтверджено дослідженнями її мікроелектрохімічної гетерогенності [5]. Значення локальних потенціалів вихідної поверхні сталі в ряду її структур змінюються незначно і становлять: для ферито-перліту – 20...55 мВ, для сорбіту – 15...30 мВ, для трооститу – 18...35 мВ, а для мартенситу – 15...30 мВ (рис. 3). Найбільший розкид даних для ферито-перлітної сталі пов'язаний з її двофазною структурою.

Після корозії в сірковмісному середовищі формуються нещільні продукти корозії, тому мікроелектрохімічна гетерогенність сталі зростає для мартенситу в 2–5 рази, у трооститу - в ~7 разів. У сталі з ферито-перлітною та сорбітною структурами мікроелектрохімічна гетерогенність після корозії менша, ніж із трооститною та мартенситною і досягає 30...100 мВ, що свідчить про формування суцільнішої сульфідовмісної плівки (рис.3,б). Усереднені локальні потенціали сталі у вихідному стані та після корозії у сірководневому середовищі суттєво різняться, оскільки відомо що, різниця потенціалів між сульфідвмісними та сталевими електродами становить 100...400 мВ [6].

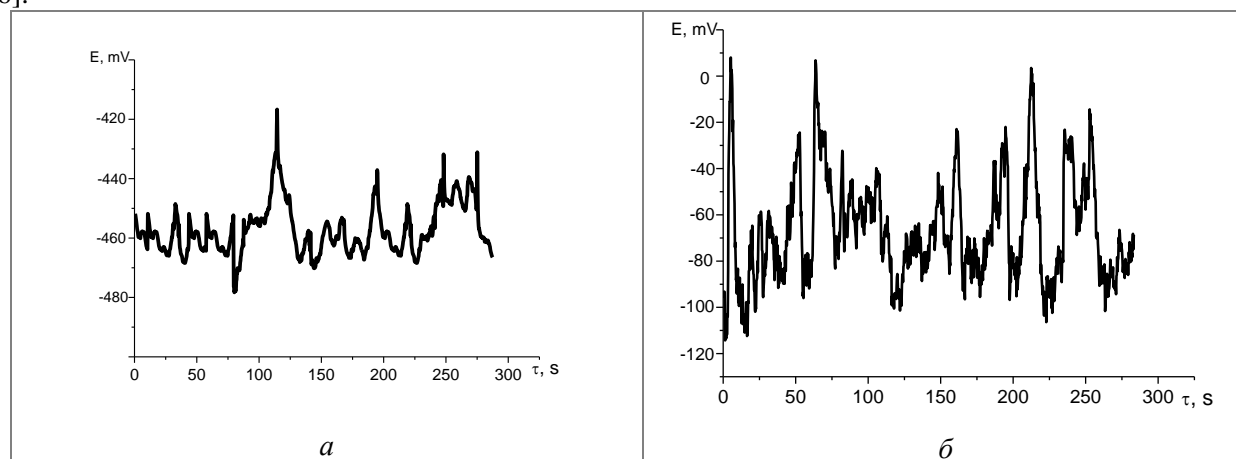


Рис. 3. Мікроелектрохімічна гетерогенність поверхонь сталі 45 з ферито-перлітною структурою до (*а*) і після корозії у розчині NACE (*б*).

Оцінюючи корозійну тривкість сталей, визначають зародки корозійних пошкоджень, які з'явилися за даний проміжок часу, їх форму та глибину проникнення. Визначали середню і максимальну глибину корозійних виразок. Після витримки в розчині NACE форма і глибина виразок різні і залежить від структури сталі. Виявлено, що їх середня глибина на поверхні сталі зі структурами ферито-перліту, сорбіту, трооститу та мартенситу відрізняється незначно і є в межах 50...65 мкм. (рис. 3а). Проте на поверхні сталі з ферито-перлітною та сорбітною структурами кількість виразок удвічі більша, ніж на поверхні сталі з трооститною та мартенситною, що опосередковано може свідчити про перехідну форму корозії: між локальною та суцільною.

Найбільші поодинокі виразкові пошкодження зафіксовано на поверхні сталі із структурою трооститу, їх максимальна глибина становить ~200 мкм (рис. 3а). Ці ушкодження максимальної глибини на поверхні сталі з трооститною структурою є більшими на 50 %, ніж на поверхні сталі з сорбітною структурою. Виразкові пошкодження максимальної глибини на поверхні ферито-перлітної та мартенситної сталі менші у 1,6–1,8 рази від трооститної.

Мінімальні виразкові пошкодження на поверхні сорбітної сталі пов'язані із найнижчою швидкістю її корозії. Зафіксували, що швидкість корозії сорбітної сталі є у $\sim 1,5$ рази менша, ніж ферито-перлітної сталі (рис. 3б). Сталь з мартенситною структурою кородує зі швидкістю $2,65 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$, яка на 15% більша за швидкість корозії з трооститною структурою.

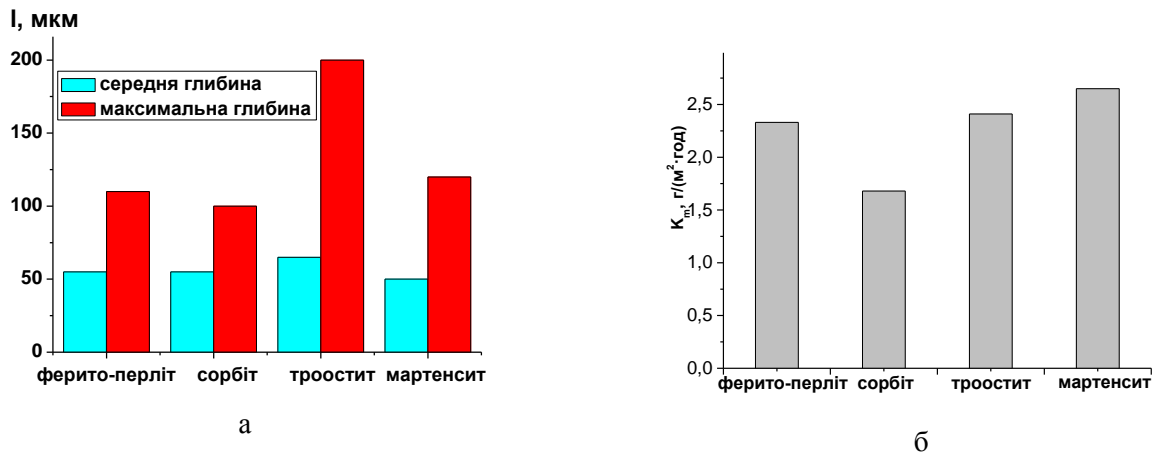


Рис. 3. Глибина корозійного пошкодження (а) і швидкість корозії (б) сталі 45 зі структурою ферито-перліту, сорбіту, трооститу і мартенситу після витримки в розчині NACE упродовж 96 год.

Відомо, що у сірководні наводнювання сталей пришвидшується, зокрема у сталях з трооститною структурою його швидкість інтенсивніша, ніж з перлітною та сорбітною, тому ймовірність акумуляції водню у дефектах цієї структури зростає [3].

Корозійні ураження характерної симетричної форми зафіксували на мартенситній та сорбітній сталі 45, проте на сорбітній їх кількість і форма значно менші. Для інших структур пошкодження дрібні, неправильної форми, незначної ширини та досить глибокі (рис. 5). Форма виразок на поверхні сталей пов'язана з особливістю їх структури, зокрема, рівнем напружень, площею границь зерен, кількісним співвідношенням фаз тощо.

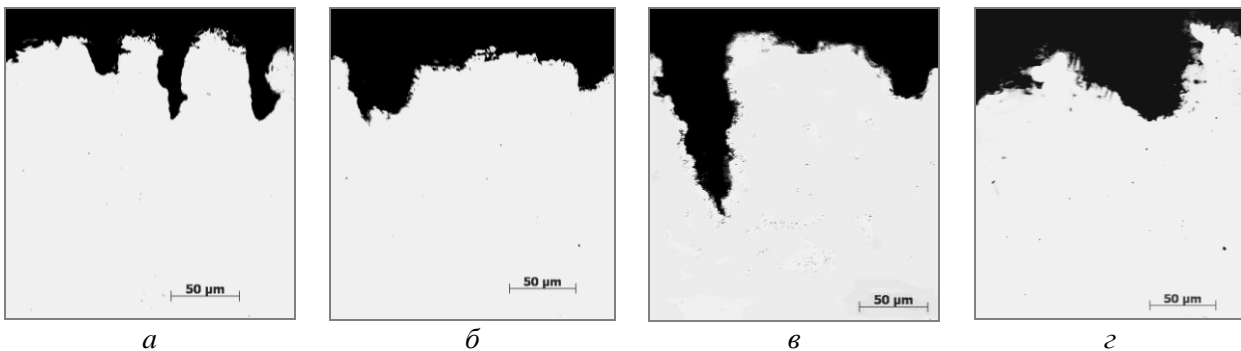


Рис. 5. Мікрофотографії корозійних пошкоджень сталі 45 після витримки в розчині NACE впродовж 96 год: а – ферито-перліт, б – сорбіт; в – троостит; г – мартенсит.

Отже, у сірководневому середовищі упродовж 96 год середня глибина виразок на поверхні сталі 45 після різних термічних обробок становить $50 \dots 65 \text{ мкм}$, а максимальна – $110 \dots 200 \text{ мкм}$.

Отримані дані щодо мікроелектрохімічної гетерогенності та характеру корозії сталі 45 за впливу сірководневого чинника корелюють з результатами щодо її опірності до корозійного розтріскування у розчині NACE (табл.1). У таблиці наведено відношення часу до руйнування зразка на повітрі $\tau_{\text{рп}}$ до цього часу у розчині $\tau_{\text{рс}}$. Виявили, що найменше відношення $\tau_{\text{рп}} / \tau_{\text{рс}}$ є у сталі 45 зі структурою сорбіту, що свідчить про стійкість цієї структури в агресивному середовищі.

Таблиця 1.

Схильність сталі 45 до корозійного розтріскування.

Середовище	Структура сталі	Час до руйнування, хв	$\tau_{рп} / \tau_{рс}$
Повітря	Ферито-перліт	179	
	Сорбіт	101	
	Троостит	125	
	Мартенсит	115	
NACE	Ферито-перліт	57	3,1
	Сорбіт	72	1,4
	Троостит	37	3,4
	Мартенсит	28	4,1

Таким чином, найбільший опір руйнуванню за корозійного впливу сірководневого середовища виявлено у сорбітної сталі, який у 2–2,5 рази більший, ніж ферито-перлітної та трооститної. Найменш стійка до корозійного руйнування сталь зі крихкою структурою мартенситу.

Висновки.

Досліджено корозійну стійкість сталі 45 зі структурами ферито-перліту, сорбіту, трооститу і мартенситу у сірководневому середовищі. Встановлено, що після витримки у розчині NACE впродовж 96 год найвищу опірність корозійному розтріскуванню у сірководневому середовищі має сталь 45 зі структурою сорбіту. Зокрема, швидкість її корозії в 1,3...1,5 разів нижча, глибина корозійних виразок – на 20...80 % менша, а стійкість до корозійного розтріскування - у 2–2,5 рази більша, ніж у сталі з ферито-перлітною, трооститною та мартенситною структурами. На поверхні сорбіту формується досить щільна дрібнодисперсна сульфідовмісна плівка з низькою електрохімічною гетерогенністю, що сприяє підвищенню корозійної тривкості, забезпечує опірність наводнюванню та руйнуванню за корозійного впливу.

Список використаних джерел:

1. Сокол И.Я. Структура и коррозия металлов и сплавов. – М.:Металлургия. –1989. – 400 с.
2. Касаткин Г. Н. Водород в конструкционных сталях – М: Интермет Инжиниринг, 2003. – 336 с.
3. Вплив сульфідів на водневу перенапругу та наводнювання сталі У8 у хлоридно-сірководневих середовищах / М.С. Хома, С.А. Головей, В.Р. Івашків, Х.Б. Василів // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2017. – №6. – С. 16–22.
4. Хома М.С., Сисин Г.М. Вплив корозії у середовищах з різним рН на локальні електродні потенціали сталей. – Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2010. – №3. – С. 92–97.
5. Relation between microstructural aspects of AA2024 and its corrosion behaviour investigated using AFM scanning potential technique / P. Campestrini, E. P. M. van Westing, H. W. van Rooijen, J. H. W. de Wi // [Corrosion Science. – 2000. – 42, Issue 11.](#) – P. 1853–1861.
6. Радкевич О.І., Похмурський В.І. Вплив сірководню на роботоздатність матеріалів обладнання газодобувної промисловості // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2001. – №2. – С. 157–169.
7. МСКР-01-85. Методика испытания на стойкость против сероводородного коррозионного растрескивания // М.: Изд-во ГКНТ СССР, 1985. – 4 с.

Рецензенти:

Гелеш А.Б., д.т.н., доцент, Національний університет «Львівська політехніка».

Зінь І. М., д.т.н., зав. відділу Фізико-механічного інституту ім. Г.В.Карпенка НАН України.

Стаття надійшла до редакції 26.04.2019