

ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПЛАСТИЧНО ДЕФОРМОВАНОЇ ТРУБНОЇ СТАЛІ 17Г1С ПІСЛЯ ТРИВАЛОЇ ЕКСПЛУАТАЦІЇ

Р. С. Савула

Філія УМГ «Львівтрансгаз» ДК «Укртрансгаз» НАК «Нафтогаз України»,
79026, м. Львів, вул. Рубчака, 3, e-mail: r s a v u l a @ m a i l . r u

Наводяться результати досліджень фізико-механічних властивостей пластично деформованої трубної сталі 17Г1С після тривалої експлуатації, таких як схильність до воднем ініційованого розтріскування, швидкість корозії, вплив сірководневого середовища на механічні характеристики, розподілу мікротвердості по товщині труби. З'ясовано, що наявність деформації у 5% викликає підвищення мікротвердості сталі на 49-63 одиниці твердості. За наявності деформації у 9% спостерігається менше збільшення мікротвердості. Сірководневе середовище NACE незначно вплинуло на характеристики міцності σ_T та σ_B , але суттєво знизило характеристики пластичності δ , ψ . Під впливом сірководневого середовища значно скорочується час до руйнування зразків, виготовлених як з деформованої, так і з недеформованої трубної сталі.

Ключові слова: пластично деформована трубна сталь, фізико-механічні характеристики, мікротвердість, воднем ініційоване розтріскування, корозія, сірководневе середовище.

Приводятся результаты исследований физико-механических свойств пластически деформируемой трубной стали 17Г1С после длительной эксплуатации, таких как склонность к иницированному водородом растрескиванию, скорость коррозии, влияние сероводородной среды на механические характеристики, распределение микротвёрдости по толщине трубы. Установлено, то наличие деформаций в 5% вызывает увеличение микротвёрдости стали на 49–63 единицы твёрдости. При наличии деформаций в 9% наблюдается меньшее увеличение микротвёрдости. Сероводородная среда NACE незначительно повлияла на прочностные характеристики σ_T и σ_B , но существенно снизила характеристики пластичности δ , ψ . Под влиянием сероводородной среды значительно сокращается время до разрушения образцов, изготовленных как с деформированной, так и с недеформированной трубной стали.

Ключевые слова: пластически деформированная трубная сталь, физико-механические характеристики, микротвёрдость, иницированное водородом растрескивание, коррозия, сероводородная среда.

The article presents the results of the study of plastically deformed 17G1C pipe steel's physical and mechanical properties after long-term exploitation such as hydrogen triggered cracking, corrosion rate, influence of hydrosulfuric environment on mechanical properties, distribution of microhardness through the length of the pipe. It was found out that in 5% cases, presence of deformation causes the increase of steel microhardness by 49 to 63 units of hardness. In case of 9% deformation lower increase of microhardness is observed. Hydrosulfuric environment NACE influenced greatly the strength characteristics σ_T and σ_B , but significantly reduced ductility properties δ , ψ . Under the influence of hydrosulfuric environment, the time before destruction of samples as produced of deformed and of non-deformed pipe steel

Keywords: plastically deformed pipe steel, physical and mechanical properties, microhardness, hydrogen triggered cracking, corrosion, hydrosulfuric environment.

Вступ. Для зменшення енергетичної залежності України необхідно забезпечувати високу надійність машин і споруд підприємств нафтогазового комплексу та розробляти розвідані газові і нафтові родовища. Особливої актуальності питання надійності й довговічності газопромислового обладнання набувають тоді, коли технологічні продукти родовищ містять такі корозивні компоненти, як сірководень, меркаптанові сполуки, вуглекислий газ.

Третина розвіданих газових родовищ України містять сірководень - надзвичайно агресивний компонент, який прискорює загальну корозію, викликає сірководневе корозійне розтріскування під напруженням (СКРН), воднем ініційоване розтріскування (ВІР) та поверхневе пухиріння сталей і сплавів. Насамперед це стосується обладнання газових родовищ та найбільш матеріаломісткої частини комплексу – трубопроводів різного призначення, які виготовляють переважно з вуглецевих та низьколегованих сталей [1-6].

Окремі види руйнувань сталей відбуваються за відсутності зовнішніх навантажень. До них належать: а) поверхневе пухиріння; б) пухиріння з утворенням водневих тріщин та кратерів; в) ініційоване воднем розтріскування, тобто зародження тріщин за відсутності навантажень під дією високого тиску молекулярного водню біля внутрішніх дефектів (включень).

Поверхневе пухиріння характерне для пластичних трубних сталей низької твердості. Згідно зі стандартом NACE MR0175-96 [16] до роботи у сірководневих середовищах допускаються сталі з HRC \leq 22. Ця величина встановлена на основі практичного досвіду. Типовий прояв поверхневого пухиріння пластичної сталі наведено на рис. 1 [6].

Поява пухирів найбільш імовірна в зонах накопичення коагульованих вакансій, за наявності шлакових включень, мікро- та макропустот. Аналіз складу газу у пухирях засвідчив, що він містить до 99,5% водню [7-9]. Тиск цього газу може досягти кількох сотень атмосфер.

Пухиріння міцніших сталей, зокрема, марок Д і Л, супроводжується утворенням внутрішніх тріщин та кратерів глибиною до 2...3 мм. Очевидно, що в сталях цього класу через вищу твердість (допускається HRC 21...26 [10]) розвиваються приповерхневі ступінчасті тріщини. Через велику небезпеку цього виду корозійно-водневого руйнування сталей неприпустимо використовувати для газодобувного обладнання конструкційні матеріали, які не є стійкими до наводнювання у сірководневих середовищах.

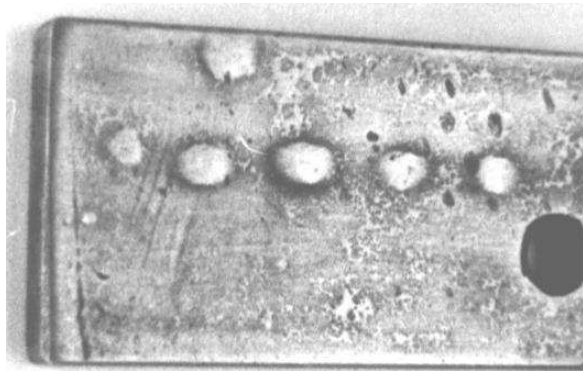
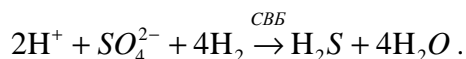


Рисунок 1 – Поверхневе пухиріння трубної сталі 20

В праці [11] наводяться результати досліджень впливу структури матеріалу на схильність до наводнювання. Встановлено, що структури зі сферичними карбідами, отриманими після загартування та відпуску, мають більшу дифузійну проникність водню, аніж структури з крупними глобулярними або пластинчастими карбідами. Останні більшою мірою гальмують дифузію водню, викликаючи його нагромадження в металі і полегшуючи зародження тріщин. З підвищенням вмісту сірки в сталі зростає кількість сульфідних включень та чутливість до корозійно-водневих руйнувань. Фосфор, що знаходиться в сталі, гальмує стадію рекомбінації атомів водню, внаслідок чого збільшується інтенсивність наводнювання. Тому для роботи в наводнюючих середовищах допускаються маловуглецеві сталі з низьким вмістом сірки та фосфору.

В результаті довготривалої експлуатації газових родовищ, що містять сірководень, виникає можливість потрапляння сірководню до магістральних трубопроводів. Це може трапитись внаслідок неефективного функціонування очисних споруд, виникнення аварійних ситуацій або біогенного фактору (мікробіологічних процесів). Найбільшу шкодуносять сульфат-відновлюючі (СВВ) та тіонові бактерії. СВВ в процесі своєї життєдіяльності перетворюють сульфати і сульфіти на сірководень, окислюючи молекулярний водень, присутній в природних водах, або той, що виділяється в процесі корозії сталевого обладнання. Процес біогенної сульфат редукції може бути описаний реакцією [12]:



Як бачимо, мікробіологічні процеси підсилюють корозію промислового обладнання.

Мета наших досліджень полягає у вивченні впливу сірководню на корозійні та корозійно-механічні властивості трубної сталі 17Г1С.

1. Дослідження схильності трубної сталі 17Г1С до воднем ініційованого розтріскування (ВІР). Під час експлуатації обладнання у середовищах з високим вмістом сірководню (наприклад, у нафті або газі) тріщини в сталях можуть утворюватися внаслідок воднем ініційованого розтріскування (ВІР). Англомовний аналог – *hydrogen induced cracking* (НІС). Під останнім розуміють зародження тріщин за відсутності навантажень під дією високого тиску молекулярного водню біля внутрішніх дефектів (включень), розшарування, поверхневе пухиріння (блістерінг). Згідно зі стандартом NACE TM-02-84 сталі для виготовлення труб досліджують на схильність до ВІР, оскільки такий тест є обов'язковим для добору матеріалів трубопроводів, призначених для транспортування продуктів з домішками сірководню. ВІР проявляється в утворенні внутрішньоструктурних тріщин, орієнтованих переважно у напрямі вальцювання труб та інших деталей.

Для дослідження ВІР та поверхневого пухиріння використовували прямокутні зразки завдовжки 100 мм (у напрямі вальцювання), завширшки 20 мм (упоперек вальцювання) і завтовшки $t = 1...2$ мм, де t – товщина стінки труби або виробу.

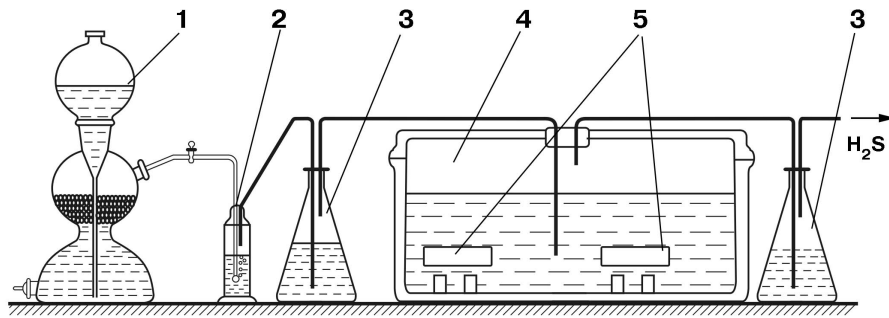
Згідно того ж стандарту зразки витримували протягом 96 годин (для чистоти експерименту час витримки збільшували і, навіть, підкислювали середовище до $\text{pH} \sim 2$) в сірководневу розчині NACE (5% NaCl + 0,5% CH_3COOH , безперервне насичення H_2S зі швидкістю 10 мл/хв, $\text{pH} 3,0...4,0$). Мінімальний об'єм розчину – 4,5 мл/см² поверхні зразків; температура випробувань – 20 ± 2 °C (рис.2).

Встановлено, що зразки зі сталі 17Г1С не зазнали ВІР при витримках 96 год, 200 год, 720 год, 1440 год, і, навіть, при підкисленні сірководневого середовища до $\text{pH} \sim 2$.

2. Визначення швидкості корозії металу (масометричним методом). Зразки для досліджень виготовляли як з деформованих труб (5% та 9%), так і з недеформованих труб різної товщини (10,3 мм та 15 мм), виготовлених зі сталі 17Г1С. Дослідження проводили у розчині NACE (5%-ий водний розчин NaCl + 0,5% CH_3COOH , насичення H_2S , $\text{pH} 3...4$, температура випробувань – 22 ± 3 °C [13].

Зразки для корозійних досліджень масометричним методом вирізували із заготовок з подальшим шліфуванням усіх поверхонь (до шорсткості $R_a=0,6...0,8$ мкм), знежирювали в ацетоні та висушували.

Використовували три зразки на один дослід. До використання зразки зберігали в ексикаторі. Після корозійних досліджень зразки промивали водою, висушували, механічно (гумка) видаляли продукти корозії, промива-



1 – апарат Кіппа; 2 – склянка Тимошенка; 3 – водяний затвор;
4 – робоча ємність з сірководневим розчином; 5 – зразки.

Рисунок 2 – Схема для випробувань у насиченому сірководнем робочому розчині:

Таблиця 1 – Швидкість корозії трубної сталі 17Г1С

Маркування	τ , год.	m_0	m	Δm	S , м ²	K_m , г/м ² ·год	Π , мм/рік
13, деф.9%	192,0	175,1	174,3	0,8	$6,65 \cdot 10^{-3}$	0,6266	0,7000
18, деф.9%	192,0	171,9	171,2	0,7	$6,57 \cdot 10^{-3}$	0,5549	0,6182
2, не деф.	192,0	229,3	228,7	0,6	$7,48 \cdot 10^{-3}$	0,4178	0,4654
15, не деф.	192,0	175,0	174,3	0,7	$6,74 \cdot 10^{-3}$	0,5409	0,6026
5, деф.5%	192,0	232,6	231,7	0,9	$7,48 \cdot 10^{-3}$	0,6267	0,6981
8, деф.5%	192,0	235,7	234,5	1,2	$7,62 \cdot 10^{-3}$	0,8202	0,9137

ли в ацетоні та висушували. Після двогодинної витримки в ексикаторі зразки зважували [14,15].

Швидкість корозії (K_m) розраховували за формулою:

$$K_m = \frac{m_0 - m}{S \cdot \tau},$$

де m_0 , m – маса зразка до і після експерименту, відповідно, г;

S – площа зразка, м²;

τ – час витримки зразків у корозивному середовищі, год.

Перерахунок корозійних втрат маси зразка на глибинний показник (Π , мм/рік) проводили за формулою:

$$\Pi = \frac{K_m}{\rho},$$

де ρ – густина металу, г/см³.

Для сталі

$$\Pi = \frac{8,76 \cdot K_m}{7,86}, \text{ мм/рік.}$$

Результати досліджень зведені до табл. 1.

Як бачимо з результатів досліджень, наведених у таблиці, деформовані зразки кородують з більшою швидкістю, ніж недеформовані. З найбільшою швидкістю кородує зразок № 8, виготовлений з деформованої (5%) труби, найповільніше – зразок №2, виготовлений з недеформованої труби. Зазначимо, що для деформованих зразків №13 та №5 різний ступінь деформації (9% та 5%) не вплинув на швидкість корозії. Всі зразки кородували рівномірно, без утворення пітингів та виразок.

3. Дослідження впливу сірководневого середовища на властивості трубної сталі 17Г1С. Досліджували вплив сірководневого середовища на зміну характеристик міцності (σ_T , σ_B) та пластичності (δ , ψ). Для цього зразки попередньо витримували у розчині НАСЕ протягом 200 годин, а потім проводили випробування на установці УВП-6 (рис. 3) з малою швидкістю деформування зразка 10^{-5} , с⁻¹. Безперервне деформування зразка розтягуванням з малою швидкістю здійснювали за одночасної дії корозивного середовища. Критеріями схильності до корозійного розтріскування вважали час руйнування металу, а також зниження пластичності та міцності матеріалу в корозивному середовищі у порівнянні з відповідними показниками в інертному середовищі.

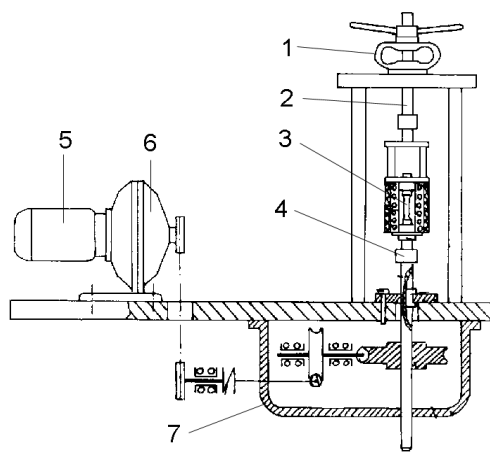
На рис. 4 зображено криві розтягу з малою швидкістю деформації (10^{-5} , с⁻¹) зразків з недеформованої трубної сталі 17Г1С (товщина стінки труби 15 мм). В таблиці 2 наведено результати визначення механічних характеристик цих зразків.

Як видно з рис. 4, час до руйнування зразків, витриманих у сірководневому середовищі, скоротився у 3,2 рази (121/38) у порівнянні з часом до руйнування зразків, випробуваних на повітрі. Характеристики міцності σ_T і σ_B практично не змінилися. Характеристики пластичності зменшилися суттєво: δ – у 5,15 разів (20,6/4,0); ψ – у 7,7 разів (65,5/8,5), що свідчить про окиснення трубної сталі 17Г1С під дією сірководневого середовища.

До таблиці 3 зведено результати випробувань зразків, виготовлених з деформованої трубної сталі 17Г1С (товщина стінки труби – 15 мм, максимальна відносна деформація – 5%).



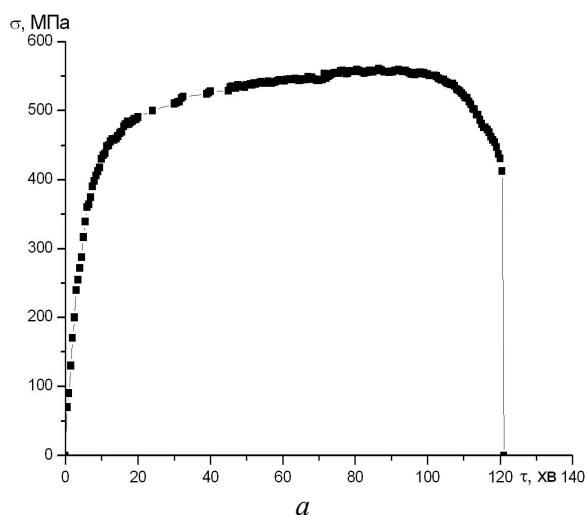
а



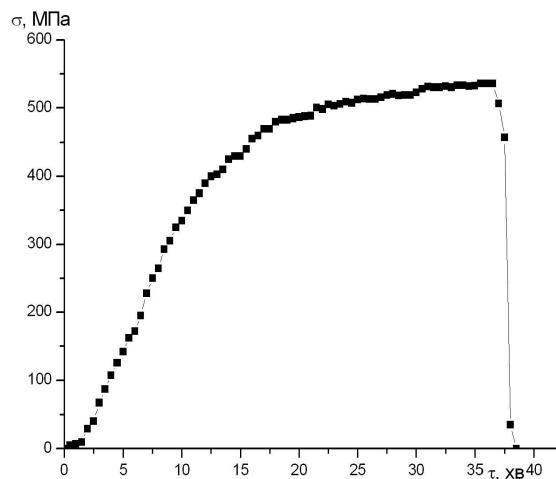
б

а – загальний вигляд; б – схема установки; 1 – динамометр; 2 – тяга верхня; 3 – зразок; 4 – тяга нижня; 5 – електродвигун; 6 – головний редуктор; 7 – редуктори проміжкові

Рисунок 3 – Установа УВП-6 для випробувань зразків зі сталю швидкістю деформування



а



б

Рисунок 4 - Криві розтягу зразків з недеформованої трубної сталі з малою швидкістю деформування ($10^{-5}, \text{с}^{-1}$) на повітрі (а) та після витримування в розчині NACE протягом 200 год. (б)

Таблиця 2 – Вплив сірководневого середовища на механічні характеристики недеформованої трубної сталі (товщина стінки труби – 15 мм)

Середовище	σ_T , МПа	σ_B , МПа	δ , %	ψ , %
Повітря	410	550	20,6	65,5
NACE	400	530	4,0	8,5

Таблиця 3 – Вплив сірководневого середовища на механічні характеристики деформованої трубної сталі (товщина стінки труби – 15 мм, максимальна відносна деформація – 5%)

Середовище	σ_T , МПа	σ_B , МПа	δ , %	ψ , %
Повітря	420	530	12,6	64,9
NACE	380	480	4,6	19,3

Після витримування зразків у розчині NACE час до руйнування скоротився у 3,3 рази порівняно з тим самим показником на повітрі. Характеристики міцності зменшилися в 1,1 рази. Характеристики пластичності зменшилися суттєвіше: δ – у 2,7 рази (12,6 / 4,6); ψ – у 3,4 рази (64,9/19,3).

До таблиці 4 зведено результати випробувань зразків, виготовлених із недеформованої трубної сталі 17Г1С труби товщиною стінки 10,3 мм. Для цього матеріалу під впливом сірководневого середовища час до руйнування скоротився у 2,75 рази (110/40). Характеристики міцності σ_T і σ_B не зазнали змін. Характеристики пластичності, як і слід було очікувати, зменшилися: δ – у 2,5 рази (19,7 / 7,9); ψ – у 3,5 рази (71,9/20,8).

До таблиці 5 зведено результати досліджень зразків, виготовлених з деформованої трубної сталі 17Г1С труби з товщиною стінки 10,3 мм. Час до руйнування матеріалу під впли-

вом сірководневого середовища скоротився у 3,5 разів (94/27). Характеристики міцності σ_T і σ_B практично не змінилися, а характеристики пластичності зменшилися відповідно: δ – у 3,86 разів (14,3/3,7); ψ – у 5,8 разів (56,9/9,8).

Таблиця 4 – Вплив сірководневого середовища на механічні характеристики недеформованої трубної сталі (товщина стінки труби – 10,3 мм)

Середовище	σ_T , МПа	σ_B , МПа	δ , %	ψ , %
Повітря	370	550	19,7	71,9
NACE	370	550	7,9	20,8

Таблиця 5 – Вплив сірководневого середовища на механічні характеристики деформованої трубної сталі (товщина стінки труби – 10,3 мм; максимальна відносна деформація – 10%)

Середовище	σ_T , МПа	σ_B , МПа	δ , %	ψ , %
Повітря	400	550	14,3	56,9
NACE	400	540	3,7	9,8

4. Визначення мікротвердості трубної сталі 17Г1С. Розподіл мікротвердості за перерізом зразків визначали вимірюванням мікротвердості з поверхні перерізу зразка металу на приладі ПМТ-3М за ГОСТ 9450-76 [16-18]. Під час дослідження робили не менше, ніж три повторних виміри твердості на кожному рівні шліфа. Твердість визначали за навантаження 0,49 Н (50 г), встановлюючи індентор перпендикулярно до поверхні. Для чотиригранної пірамідки з квадратною основою величину мікротвердості обчислювали за формулою:

$$HV = \frac{P}{S} = 0,189 \times \frac{P}{d^2} \text{ [МПа]}, \quad (1)$$

де P – навантаження, Н;

S – площа відновленого відбитку пірамідки, мкм^2 ;

d – діагональ відбитку чотиригранної алмазної пірамідки з кутом при вершині 136° , мкм .

Результати вимірювань мікротвердості осердя зразків наведено у таблиці 6. Досліджувався також розподіл мікротвердості у поверхневих шарах зразків з середини і ззовні труби.

Таблиця 6 – Товщина і мікротвердість осердь зразків, виготовлених з деформованої та недеформованої труб

№ з/п	Номер зразка	Товщина зразка, мм	Мікротвердість осердя, HV	Примітки
1	3	15,2	200,6±5,0	не деформована
2	6	15,2	249,1±5,5	деформація 5%
3	10	15,2	263,7±6,8	деформація 5%
4	14	11,6	236,2±7,2	деформація 9%
5	17	11,3	217,5±3,3	недеформована
6	20	11,4	241,8±7,9	деформація 9%

Порівняння результатів вимірювання мікротвердості осердь зразків з середньою мікротвердістю свідчить, що твердість осердя недеформованих зразків є нижчою від середньої, а деформованих – може бути рівною або перевищувати її.

Висновки. Як показують результати досліджень фізико-механічних властивостей пластично деформованої трубної сталі 17Г1С після тривалої експлуатації, наявність деформації у 5% зразків викликає підвищення мікротвердості сталі на 49-63 одиниці твердості, а за наявності деформації у 9% спостерігається дещо менше збільшення мікротвердості. Очевидно це пов'язано з більшим ступенем пластичної деформації та релаксацією напружень. Сірководневе середовище NACE незначно впливає на характеристики міцності σ_T та σ_B , але суттєво знижує характеристики пластичності δ , ψ . Під впливом сірководневого середовища суттєво скорочується час до руйнування зразків, виготовлених як з деформованої, так і з недеформованої трубної сталей.

Література

- 1 Радкевич О. І. Пошкодження металу промислових трубопроводів у сірководневному середовищі / О. І. Радкевич, Г. В. Чумало // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2003. – № 4. – С. 112–114.
- 2 Радкевич О. І. Деградація металу насосно-компресорних труб під час експлуатації у сірководневих середовищах / О. І. Радкевич, Г. В. Чумало, І. І. Василенко // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2002. – № 6. – С. 96–98.
- 3 Акользин А. П. Экологические аспекты коррозионного растрескивания трубопроводов / А. П. Акользин, Л. В. Бухгалтер // Проблемы коррозии і протикорозійного захисту матеріалів: матеріали ІV Міжн. конф.-виставки «Проблеми коррозии і протикорозійного захисту матеріалів. – Корозія-98», (Львів, 9–11 червня 1998 р.). – Львів: Фіз.-мех. ін-т НАН України, 1998. – С. 531–533.
- 4 Черняев И. Д., Черняев К. В. Обеспечение безопасной эксплуатации и продление срока службы магистральных нефтепроводов на основе широкомасштабных диагностических работ и эффективных методов ремонта / И. Д. Черняев, К. В. Черняев : матеріали ІV Міжн. конф.-виставки «Проблеми коррозии і про-

तिकорозійного захисту матеріалів. – Коррозія-98», (Львів, 9–11 червня 1998 р.). – Львів: Фіз.-мех. ін-т НАН України, 1998. – С. 505–507.

5 Повышение коррозионной стойкости нефтепромыслового оборудования / Л. С. Саакян, Ф. П.Ефремов, И. А. Соболев. – Москва: Недра, 1988. – 211 с.

6 Основні закономірності наводнювання та поверхневого пухиріння трубної сталі в сірководневих середовищах / О. Радкевич, Г. Чумало, І. Домінюк, Р. Юркевич // Проблеми корозії і протикорозійного захисту матеріалів: у 2-х т.: Спецвипуск ФХММ. – 2004. – №4. – С. 446 – 449.

7 Радкевич О. І. Вплив сірководню на роботоздатність матеріалів обладнання газодобувної промисловості / О. І. Радкевич, В. І. Похмурський // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2001. – № 2. – С. 157–173.

8 Поведение низколегированных сталей при низкотемпературном наводороживании / Р. П. Соколов, Ю. И. Рубенчик, А. И. Радкевич и др. // Физико-химическая механика материалов. – 1989. – №5 – С. 76–79.

9 Василенко И. И. Коррозионное растрескивание сталей / И. И. Василенко, Р. К. Мелехов. – Киев: Наук. думка, 1977. – 265 с.

10 NACE Standard MR-0175-96. Standard Material Requirements Sulfide Stress Cracking Resistance Metallic Materials for Oilfield Equipment.- Houston, Tx.: National Association of corrosion Engineers (NACE). – 1996. – 30 pp.

11 Коваль В. П. Коррозионное растрескивание низколегированных сталей в сероводородных средах // Автореф. дис. к.т.н. – М.: ВНИИГАЗ. – 1973. – 24 с.

12 Саакян Л. С. Защита нефтегазопромыслового оборудования от коррозии / Л. С. Саакян, А. П. Ефремов. – М.: Недра, 1982 – 227 с.

13 NACE Standard MR-0175-96. Standard Material Requirements Sulfide Stress Cracking Resistance Metallic Materials for Oilfield Equipment. – Houston, Tx.: National Association of corrosion Engineers (NACE). – 1996. – 30 pp.

14 Коррозия: Справ. изд. / Под. ред. Л. Л. Шрайера: Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1981. – 632 с.

15 Фокин М. Н. Методы коррозионных испытаний металлов / М. Н. Фокин, К. А. Жиглова; под ред. Колотыркина. – Москва: 1986. – 80 с.

16 ГОСТ 9450-76 – Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников. – М.: Из-во стандартов, 1993. – 34 с.

17 Харитонов Л. Г. Определение микротвердости / Л. Г. Харитонов. – М.: Машиностроение, 1967. – 48 с.

18 Глазов В. М. Микротвердость металлов / В. М. Глазов, В. Н. Вигдорович. – М.: Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии, 1962. – 224 с.

*Стаття надійшла до редакційної колегії
07.09.12*

*Рекомендована до друку професором
Грудзом В.Я.*