Н. И. Габельченко, Е. Ю. Карпова, А. И. Габельченко, А. П. Рыжко

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТАЛЛА, РАБОТАЮЩЕГО В СРЕДАХ,
ВЫЗЫВАЮЩИХ СЕРОВОДОРОДНОЕ РАСТРЕСКИВАНИЕ**

Волгоградский государственный технический университет

e-mail: mitlp@vstu.ru

Приведены результаты исследования металла, работающего в средах, вызывающих сероводородное растрескивание. Предварительно исследуемые стали наводороживались в сероводородсодержащей среде под действием растягивающих напряжений в металле образцов.

Установлено, что на поверхности металлов образуются характерные дефекты в виде пузырей и вздутий. Исследованием микроструктур показано, что трещины зарождаются на границе перлитных и ферритных зерен и по строченой сульфидной фазе типа $\text{FeS} \cdot \text{MnS}$. Раскрытие границы перлитных и ферритных зерен обусловлено их поверхностной загрязненностью микропримесями. Результаты анализа на включения показывают, что сталь 20ЮЧ значительно чище по включениям, чем сталь американского производства типа сталь 20, а сульфиды более дисперсны и скоагулированы, при этом существенная часть серы связана цементом. Этим объясняется лучшая стойкость стали 20ЮЧ против сероводородного растрескивания.

Ключевые слова: сероводородное растрескивание, сталь, дефекты наводороживания, включения в стали.

N. I. Gabelchenko, E. Y. Karpova, A. I. Gabelchenko, A. P. Ryshko

RESEARCH OF THE METAL WORKING IN THE ENVIRONMENTS CAUSING SODIUM HYDROGEN CRACKING

Volgograd State Technical University

The results of a study of a metal working in environments causing hydrogen sulfide cracking are presented. The previously studied steels were induced in a hydrogen sulfide-containing medium under the action of tensile stresses in the metal of the samples.

It has been established that characteristic defects in the form of bubbles and blisters are formed on the surface of metals. A study of microstructures showed that cracks originate at the boundary between pearlite and ferrite grains and on the streaked sulfide phase of the $\text{FeS} \cdot \text{MnS}$ type. Disclosure of the boundary of pearlitic and ferrite grains is due to their surface contamination with microimpurities. The results of the analysis for inclusions show that 20YUCH steel is much cleaner in inclusions than American steel of the type steel 20, and sulfides are more dispersed and coagulated, while a significant part of the sulfur is bound by cerium. This explains the best resistance of steel 20YUCH against hydrogen sulfide cracking.

Keywords: hydrogen sulfide cracking, steel, hydrogen defects, inclusions in steel.

Введение

Надежная эксплуатация нефтехимического оборудования – сложная многофакторная задача, требующая для своей реализации решения комплекса вопросов (выбор материала, режимы эксплуатации, технология изготовления, регламент контроля, профилактические мероприятия и пр.) Эта проблема приобрела особое значение в связи с увеличением доли сырья, содержащего в своем составе повышенное количество сероводорода в общем объеме добываемых и перерабатываемых нефтепродуктов. В таких условиях возможно насыщение металла аппаратов диффузионно-подвижным водородом, способным приводить к его охрупчиванию и разрушению. Изменение исходных свойств стали в процессе эксплуатации может быть связано также с температурными параметрами, либо с одновременным воздействием среды и температуры. Поэтому для надежной работы нужно использовать металл, устойчивый к коррозионному растрескиванию под напряжением, и добиваться однородной структуры при производстве.

В настоящее время наиболее применимым

методом контроля металла, работающего в средах, вызывающих сероводородное растрескивание, является метод NACE TM0177 2005, эффективный для сравнительных испытаний материалов. В исследовательских целях используют и другие методики, но все они базируются на методике NACE, с измененными параметрами или наводороживающей среды, или схемы нагружения образцов.

Материалы и методы исследования

В данной работе рассмотрены основные изменения наружной поверхности металла и микроструктуры металла после наводороживания в сероводородсодержащей среде под действием растягивающих напряжений в лабораторных условиях.

Исходя из данных по проведению исследований на коррозионное растрескивание NACE, были изготовлены образцы из стали в виде плоских пластин. Затем данные образцы нагружали до нагрузки, равной $0,95 \sigma_T$. Образец, помещенный в оправу, создающую четырехточечный изгиб, изображен на рис. 1 [18].

Рис. 1. Закрепленный образец для погружения в установку

Затем струбцину с нагруженным образцом помещали в сосуд с раствором сероводорода. Наводороживание проводили в стандартном растворе NACE при напряжении в металле $0,6-0,95 \sigma_T$, при этом определяли время до появления первых дефектов t_0 и количество дефектов за базовое время наводороживания 2 часа, и подсчитывали средний диаметр образовавшихся пузырей $D_{ср}$.

Для исследований был взят металл, вырезанный из корпуса и крышки аппарата, изготовленный в США; аналогичный металл – сталь 20 и устойчивая к коррозионному растрескиванию сталь марки – 20ЮЧ, которая в настоящее время широко используется в промышленности. Химический состав сталей и их предел текучести приведены в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав и предел текучести исследуемых сталей

Марка стали	Содержание элементов									Предел текучести σ_T
	C	Mn	Si	Cr	Cu	Al	Ce	S	P	
Металл производства США	0,19	0,55	0,09	0,04	0,06			0,033	0,011	230
Ст 20	0,16	0,49	0,18	0,04	0,12			0,031	0,019	230
20ЮЧ	0,20	0,66	0,24	0,04	0,10	0,06	0,01	0,017	0,019	240

Результаты исследования

Анализируя процентное содержание химических элементов трех исследуемых образцов металла, можно сделать следующие выводы:

– содержание углерода у всех испытуемых в пределах допустимых норм $0,15-0,25 \%$, что позволило получить нужную структуру;

– марганец положительно влияет на коррозионные свойства и на поверхность исследуемых сталей, если его содержание находится в пределах $0,35-0,65 \%$.

У двух исследованных образцов стали 20 и стали 20ЮЧ содержание кремния в допустимых нормах от $0,4$ до $0,7 \%$. В образце американской стали содержание кремния превысило допустимые нормы, что, возможно, привело к ухудшению сопротивлению коррозионному разрушению.

Медь положительно влияет на прочностные характеристики образцов, образуя на поверхности металла защитные пленки.

Алюминий и молибден как отдельные химические элементы отрицательно влияют на коррозионные свойства исследуемых образцов. Так как допустимое содержание молибдена $0,2 \%$ повышает время сероводородного разрушения в 3 раза. Те же самые отрицательные характеристики у алюминия: предел содержания от $0,03$ до $0,7 \%$.

Наличие редкоземельных металлов в составе сплавов, эксплуатируемых в сероводородной среде, повышает коррозионные способности образцов.

Полученные результаты после наводороживания образцов отображены в табл. 2 и на рис. 2–4.

Таблица 2

Результаты наводороживания исследуемых сталей

Марка стали	Время до появления первых дефектов поверхности, мин	Время испытаний, мин	Количество дефектов по поверхности, мм^2	Средний диаметр дефектов, мм
Сталь 20	10	120	2,16	0,078
Сталь 20ЮЧ	15	120	1,7	0,120
Корпус производства США	5	60	13,9	0,152

Данные испытания показывают, что по сравнению со сталью 20 и сталью 20ЮЧ время появления первых специфических дефектов поверхности на американской стали невелико,

а количество образовавшихся пузырей примерно в 10 раз больше, хотя химический состав обеих сталей примерно одинаков. Очевидно, ухудшение стойкости к коррозионному рас-

трескиванию американского металла связано с его длительной эксплуатацией. Поверхность исследуемых образцов показана на рис. 2.

Наилучший результат на стойкость к сероводородному растрескиванию показала сталь 20ЮЧ (рис. 3).

Рис. 2. Пузыри на поверхности наводороженных образцов стали 20 (а), стали 20ЮЧ (б), металла крышки производства США (в) $\times 10$

Рис. 3. Анализ появления дефектов в исследуемых образцах

Далее на микрошлифах изучали микроструктуру металла и процесс возникновения дефектов в исследуемых сталях. Показано, что в стали 20 трещины зарождаются на границе перлитных и ферритных зерен (рис. 4, а) и по

строченой сульфидной фазе типа $\text{FeS} \cdot \text{MnS}$ (рис. 4, б). Раскрытие границы перлитных и ферритных зерен обусловлено их поверхностной загрязненностью микропримесями.

Рис. 4. Зарождение микротрещин в стали 20 на границе перлитных и ферритных зерен (а), по строченой сульфидной фазе типа $\text{FeS} \cdot \text{MnS}$ (б), $\times 100$

В металле производства США микротрещины (рис. 5, *а*) проходят ориентированно вдоль полос проката по границам ферритных и пер-

литных зерен, аналогично стали 20. На рис. 5, *б* показано вскрытие пузырей в микроструктура американской стали.

а

б

Рис. 5. Зарождение трещины (*а*) и вскрытие пузырей (*б*) в американской стали, $\times 100$

Так как стойкость стали к коррозионному растрескиванию, существенно зависит от количества и природы неметаллических включений, особенно сульфидов и оксисульфидов [26], было проведено выделение неметаллических включений и анализ стали 20 и сталей производства США.

Выделение неметаллических включений проводили электрохимическим методом в электролите Ю. Т. Лукашевич-Дувановой: 3 % водного раствора $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) + 1\% \text{NaCl} + 0,25\% \text{ сегнетовой соли } (\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6)$. Режим электролиза: $i \sim 0,025 \text{ Н см}^2$; $t = 24 \text{ ч}$, $T = 20^\circ \text{C}$.

Полученный осадок, кроме шлаковых включений, содержал карбиды. В процессе химического растворения карбидов могли разрушиться или измениться некоторые виды включений. Поэтому перед растворением карбидов проводили микроскопическое исследование включений. Включения отделили от карбидов отмучиванием и изучили под микроскопом. Осадок подвергли рентгеновскому анализу (на рентгеновском аппарате УРС-70, излучение «Со», камера РКВ, экспозиция 10 ч; $U = 30 \text{ кВ}$; $J = 10 \text{ мА}$). Результат рентгено-структурного анализа: кристаллическая структура соответствует соединениям типа FeS , сульфиду церия у стали стали 20ЮЧ, у американского металла – Al_2O_3 , SiO_2 , FeS (кварц). При изучении устойчивых неметаллических включений анодный осадок для растворения карбидов подвергли кислотно-окислительной обработке, состоящей в окислении карбидов персульфатом аммония и перманганатом калия при нагревании. Выде-

лившуюся двуокись марганца разрушили 50 % раствором лимонной кислоты. Осадок шлаковых включений после разрушений карбидов вновь просматривали, фотографировали на микроскопе OLYMPUS-BX51M. Результаты рентгеноструктурного анализа: кристаллическая структура соответствует соединениям: сталь 20ЮЧ – Al_2O_3 , SiO_2 , FeS , сульфид церия; американский металл – Al_2O_3 , SiO_2 , FeS .

По результатам рентгенограммы неметаллических включений американского металла и стали 20ЮЧ можно сделать следующие выводы. До разрушения карбидов на стали 20ЮЧ сульфидные включения вытянутые, темные, тонкие зерна размером до $0,21 \times 0,017 \text{ мм}$. Силикатные включения округлой формы, матовые размеров до $0,0595 \text{ мм}$, неправильной формы матовые полупрозрачные и с красно-желтым оттенком кристаллы размером до $0,034 \text{ мм}$.

На стали производства США до разрушения карбидов видны сложные оксисульфидные и алюмосиликатные включения вытянутой формы, содержащие внутрикристаллические прозрачные включения размером до $0,12 \times 0,051 \text{ мм}$, темные округлые силикатные включения размером до $0,085 \text{ мм}$. Также присутствуют вытянутые включения, как бы разрушенные.

После разрушения карбидов на стали 20ЮЧ алюмосиликатные включения представляют собой прозрачные и полупрозрачные кристаллы неправильной формы размером до $0,0595 \text{ мм}$, встречаются силикатные включения округлой формы и с шероховатыми краями матовые и полупрозрачные, размером до $0,034 \text{ мм}$. На

стали американского производства после разрушения карбидов алюмосиликатные полупрозрачные включения неправильной формы размером до 0,017 мм, округлой формы размером до 0,025 мм. Встречаются мелкие прозрачные включения в виде иглообразных кристаллов (предположительно нитрид кремния).

Результаты анализа на включения показывают, что сталь 20ЮЧ значительно чище по включениям, чем сталь американского производства типа сталь 20, а сульфиды более дисперсны и скоагулированы, при этом существенная часть серы связана церием. Этим объясняется лучшая стойкость стали 20ЮЧ против сероводородного растрескивания.

Выводы

Таким образом, по работе можно сделать следующие выводы:

1. В результате наводороживания из трех рассмотренных сталей – стали 20, стали 20ЮЧ и стали производства США – лучшую стой-

кость к коррозионному растрескиванию показала сталь 20ЮЧ.

2. Высокая стойкость стали 20ЮЧ против сероводородного растрескивания объясняется относительной чистотой этой стали по включениям, значительно меньшим количеством и меньшим размером протяженных сульфидных включений и тем, что существенная часть серы связана церием.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Романив, О. Н. Механика коррозионного разрушения конструкционных сплавов / О. Н. Романив, Г. Н. Никифорчин. – М. : Металлургия. – 1986. – 294 с.
2. Рубенчик, Ю. И. Повышение надежности сварной нефтехимической аппаратуры в средах, вызывающих наводороживание : учеб. / Ю. И. Рубенчик, Е. А. Афанасенко, Н. Л. Легкоступ. – М. : ЦИНТИхимнефтемаш. – 1980. – 64 с.
3. Шпарбер, И. С. Коррозия и наводороживание стали в сероводородных растворах / И. С. Шпарбер, А. В. Шрейдер, Н. П. Жук // Защита металлов. – 1967. – Т. 3. – № 5. – 545–551 с.