

В.Д. Макаренко, д.т.н., проф. (Национальный университет природных биоресурсов Украины,)
 М.В. Киндрачук, д.т.н. проф. (Киевский национальный авиационный университет),
 А.А. Бондарев, д.т.н. (Институт электросварки им. Е.О. Патона,) г. Киев, Украина,
 К.А. Муравьев, к.т.н., доц. (Сургутский институт нефти и газа, г. Сургут, РФ)

Влияние церия на механические и коррозионные свойства низколегированных трубных сталей

Показано влияние модифицирования церием стали 17ГС на комплекс ее механических свойств при низкой температуре в коррозионной среде.

Ключевые слова: сталь, модифицирование, церий, испытания, механические свойства.

Показаний вплив модифікування церієм сталі 17ГС на комплекс її механічних властивостей при низькій температурі в корозійному середовищі.

Ключові слова: сталь, модифікування, церій, випробування, механічні властивості.

Influence of retrofitting steel 17GS by a cerium on the complex of her mechanical properties at a subzero temperature in a corrosive environment is shown.

Keywords: steel, retrofitting, cerium, tests, mechanical properties.

Как показывает анализ отечественной литературы [1-8] и многолетний опыт эксплуатации нефтепроводных коммуникаций, проложенных в северных регионах Западной Сибири с суровыми природно-климатическими и инженерно-геологическими условиями, основными причинами аварийных разрушений и технологических отказов являются низкая хладостойкость и недостаточно высокие антикоррозионные свойства металла трубопроводов. Применяемые до сих пор трубные стали, технологии монтажа промышленных транспортных (трубопроводных) систем, а также рекомендации по их совершенствованию обнаруживают противоречия и неопределенность, нет единого мнения металлургов, сварщиков и эксплуатационников по вопросам научно обоснованной технической и технологической концепции обеспечения требуемой нормативными документами трещиностойкости при низких температурах (-30...-60°C) и коррозионно-механической прочности металла труб, контактирующих с коррозионно-агрессивными средами. Поэтому проблема повышения эксплуатационной надежности промысловых нефтепроводов путем совершенствования механических и коррозионных свойств трубных сталей является важной и актуальной для нефтяной отрасли Западной Сибири. Аналогична си-

туация наблюдается и в нефтегазопроводных транспортных коммуникациях Украины.

Поэтому целью работы являлось исследование влияния модификатора церия на механические и коррозионные свойства низколегированных сталей, используемых для производства труб нефтяного и газового назначения и эксплуатируемых при минусовых температурах в коррозионно-активных средах месторождений.

Материалы и методы исследований. В качестве объекта исследования выбрана сталь 17ГС, широко используемая для изготовления труб нефтяного и газового назначения. Согласно техническим условиям ЧМТУ 3-58-67, металл таких труб обеспечивает следующие свойства:

$$\sigma_g = 500 \text{ МПа};$$

$$\sigma_{0.2} = 360 \text{ МПа}; \delta_5 = 18 \%;$$

$$KCU = 0.25 \text{ МДж/м}^2 \text{ (при } -40^\circ\text{C)}.$$

Основа химического состава стали (C=0.15 – 0.2; Mn=1.15 – 1.55; Si=0.4 – 0.6; S=0.02; P=0.025 %) за многие годы применения практически не изменилась. Модифицирующие добавки церия находились в кускообразном виде. Опытные экономно модифицированные стали выплавлялись в индукционной высокочастотной печи. Окончательное раскисление алюминием,

марганцем и кремнием и присаживание церия проводили непосредственно в ковшах. Микродобавку церия присаживали из расчета 0.01–0.06%. По нашим данным степень выгорания церия составила в среднем 10–15%, что может быть связано с неотработанной технологией его присадки в процессе выплавки. Полученные слитки были прокатаны на полосу толщиной 13 мм, из которой изготавливали образцы для испытаний. Совместное раскисление кремнием, марганцем, алюминием и церием позволило получить низкое содержание кислорода (не более 0.0035 %) по сравнению с аналоговой сталью 17ГС (0,0068 – 0,0075 %).

Первую серию образцов размером 60x10x2 мм изготавливали для испытаний на скорость коррозии; вторую серию образцов стандартных размеров – для испытаний на коррозионное сульфидное разрушение под напряжением (СКРН) и растрескивание инициируемое водородом (ВИР); третью серию стандартных образцов – для механических испытаний.

Скорость равномерной коррозии измеряли по уменьшению массы образцов после коррозионных испытаний (точность взвешивания составляла 0.01 мг), затем пересчитывали на г/(м²·ч). Длительность испытаний составляла 144 ч, циклами по 24 ч. Продукты коррозии удаляли путем выдерживания об-

разцов в 10%-ном растворе лимонной кислоты при 60°C в течение 15 ч, после чего их обрабатывали ацетоном и водой, просушивали и взвешивали.

В качестве коррозионной среды использовали, в первом случае, в соответствии с международной методикой NASE [9-11], модельную смесь, содержащую 5%-ный раствор NaCl и 0.5% CH₃COOH с барботажом сернистым водородом H₂S; при этом потенциал pH составлял порядка 3–4, температура $t=20^{\circ}\text{C}$ и давление $P=0,1\text{МПа}$.

Для сравнительных оценок первую серию образцов подвергали во втором случае коррозионным испытаниям в автоклавной установке с параметрами, максимально приближенными к реальным условиям промышленной эксплуатации нефтесборных сетей трубопроводов на нефтяных месторождениях. Для выполнения таких требований автоклавные испытания проводили в двухфазной среде «углекислотный электролит», взятой непосредственно из транспортируемого нефти трубопровода, причем в эту эмульсионную смесь добавляли NaCl в количестве 150 г/л. Базовое время испытаний – 720 ч.

Испытания второй серии образцов на СКРН и ВИР проводили по методике, соответствующей стандарту NASE TM-01-77 [14,15]. В качестве среды служил насыщенный сероводородом раствор, содержащий 5% NaCl и 0.5% уксусной кислоты. При этом содержание H₂S составляло 50 г/л. Начальное значение pH раствора составляло 3.6, конечное – 4. Температура среды 24°C, базовое время испытаний – 720 ч. Все образцы испытывали при напряжении, равном 0.8 предела текучести металла труб (сталь 17ГС), который определяли при разрыве трех образцов на воздухе. Испытывали цилиндрические образцы диаметром 64 мм на установке гиревого типа УСМР-6 под нагрузкой (в каждом эксперименте использовали по 3 образца). Испытания проводили методом непрерывной деформации до разрушения (с малой скоростью $\dot{\epsilon}=2\cdot 10^{-6}\text{с}^{-1}$) в коррозионной среде. При этом определяли пороговые напряжения σ_{ssc} для того, чтобы сравнить качество сталей с переменным содержанием модификатора и разных плавок. Параметр коррозионной стойкости σ_{ssc} определяли из зависимости $\sigma_i - t_{gr}(\sigma_i - \sigma_0)$ (где σ_0 – начальное напряжение, t – время до разрушения, ч), при которых образцы не разрушаются на принятой времен-

ной базе испытаний. Зависимость $\sigma_{ssc} - t$ строили по минимальным значениям времени до разрушения под каждой нагрузкой, поскольку использование средних значений t недопустимо ввиду необходимости гарантированной работоспособности трубопроводов в технологических средах с сероводородом.

Склонность трубных сталей к водородом инициируемому расклевыванию (ВИР) определяли согласно стандарту NASE TM-02-84 [12], поскольку такой тест обязателен при выборе материала для изготовления труб, контактирующих с сероводородом. Исследовали ВИР прямоугольных образцов длиной 100 мм (вдоль прокатки), шириной $W=20$ мм (поперек прокатки) и толщиной T (толщина стенки трубы с расчетом припуска на механическую обработку до металлического блеска). Тест предусматривает 96-часовую выдержку напряженных образцов в синтетической морской воде комнатной температуры, насыщенной сероводородом при атмосферном давлении, а также в растворе NASE, причем минимальный объем раствора составлял 40 мл на 1 см² поверхности образца. На основании результатов измерений рассчитывали коэффициенты чувствительности стали к индуцированному водородом разрушению по следующим формулам [13]:

коэффициент длины трещинообразования $CLR=(\Sigma a/W)\cdot 100\%$,

коэффициент ширины трещинообразования $CTR=(\Sigma b/W)\cdot 100\%$, где Σa и Σb – сумма соответственно продольных и поперечных размеров участков трещинообразования, мм.

В соответствии с международной спецификацией [13], установлены следующие требования к водородной стойкости трубных сталей для ВИР – коэффициенты длины трещины $CLR\leq 6\%$ и толщины трещины $CTR\leq 3\%$.

Третью серию образцов подвергали механическим испытаниям, в частности, определяли показатели вязкости металла – параметры критической интенсивности напряжений (K_{Ic} , МПа·м^{1/2}) и критического раскрытия трещины (δ_c , мм), характеризующие, как известно, сопротивляемость металла хрупкому разрушению [14]. Кроме этого определяли трещиностойкость металла развитию зародившейся трещины. Критерием трещиностойкости материала служила скорость роста трещины (v , мм/цикл) [8, 15]. Для определения характеристик K_{Ic} и δ_c изготавливали образцы требуемых

размеров. Усталостные трещины в образцах создавали с помощью гидропульсатора CDM-10 (Германия) при частоте нагружения 10–15 Гц и коэффициенте асимметрии цикла $r=0.1-0.2$. Испытания с целью определения параметров вязкости разрушения проводили на установке УМЭ-10 по стандартной методике.

Для изучения процесса разрушения использовали призматические образцы размером 140x20x12 мм. На образцах механическим способом наносили один краевой полукруглый надрез типа Менаже глубиной 1 мм в плоскости, перпендикулярной к действию главного напряжения при изгибе образца. Образцы испытывали при 20°C в жестком режиме нагружения изгибом до заданных начальных амплитуд деформаций $E_a=0.4$ и 0.7% с трапециoidalной формой цикла. Длительность полцикла растяжения t составляла 24 ч, продолжительность цикла сжатия составляла – 20 мин.

Для получения диаграммы $v=f(N)$ проводили численное дифференцирование плавной зависимости $C=f(N)$, где C – глубина трещины. Полученную диаграмму в координатах $v=f(N)$ аппроксимировали кусочно-прямолинейными участками с разным наклоном, точки пересечения которых характеризуют моменты увеличения или уменьшения скорости роста трещины.

В работе определяли также напряжение микроскопа R_{mc} согласно методике, приведенной в работе [8]. Параметр R_{mc} характеризует способность металла сопротивляться хрупкому разрушению и функционально зависит от структурного состояния металла.

Кроме этого, определяли остаточное содержание в металле водорода, серы и кислорода: а) методом локального масс-спектрального анализа (ЛМСА) с лазерным микрозондом; б) методом плавки проб металла в потоке несущего газа с использованием установок фирмы «Лесо».

Результаты исследований и их обсуждение. Результаты исследований приведены на рис. 1-13.

Анализ данных, приведенных на рис. 1-3 и 4 показывает, что с увеличением содержания церия в опытных сталях от 0.01 до 0.03% возрастают показатели вязкости металла в широком интервале температур от +20 до -60°C. Особенно высокую хладостойкость и коррозионную стойкость проявляют опытные образцы сталей при температуре -40...-60°C. Так, при

этих температурах показатели K_{Ic} , δ_c , R_{ms} , V и A_p увеличились в 1.5 – 2.5 раза по сравнению со сталью 17ГС, не содержащей модифицирующей добавки церия; в меньшей степени они возрастают при температуре +20°C.

Из графиков зависимости начальной стадии изменения длины усталостных трещин от числа циклов повторно-статического нагружения (рис. 5) следует, что характер скорости роста трещин для металла с различным содержанием модифицирующей добавки различен. Общей особенностью разрушения металла труб без модификаторов является то, что усталостные трещины имеют критический размер менее 1 мм, тогда как критический размер трещин сталей, содержащих модификаторы, составляет примерно 2 – 2.5 мм.

Усталостные испытания подтвердили положительное влияние модифицирования стали церием: в 3 – 4 раза повышается усталостная прочность исследуемых образцов, особенно при содержании модифицирующей микродобавки в размере 0.015 – 0.025 % (рис. 7).

Анализ данных, приведенных на рис. 10, показывает, что во всех случаях модифицирования опытных сталей церием в количестве 0.015–0.025 % улучшается коррозионная стойкость металла, т.е. снижается скорость коррозии в 3–4 раза. Так, скорость коррозии исходной стали 17ГС составляет 0.92 мм/год, а модифицированной церием в количестве 0.020 % величина $v_{кор}$ равна 1.2 мм/год (в среде NACE) и 0.25 мм/год (испытания в автоклаве).

Результаты испытаний на коррозионное сульфидное растрескивание, приведенные на рис. 11, свидетельствуют о том, что модифицирование стали церием благоприятно влияет на ее стойкость против сульфидного растрескивания. Такая же тенденция наблюдается и при анализе полученных результатов исследования на СКРН (рис. 12). Кроме того, результаты исследования сопротивляемости сталей СКРН хорошо коррелируют с данными определения гравиметрическим методом в растворе NACE. Установлено, что наиболее стойкие к коррозионному разрушению стали, экономно модифицированные церием в количестве 0.015–0.025%. При содержании церия

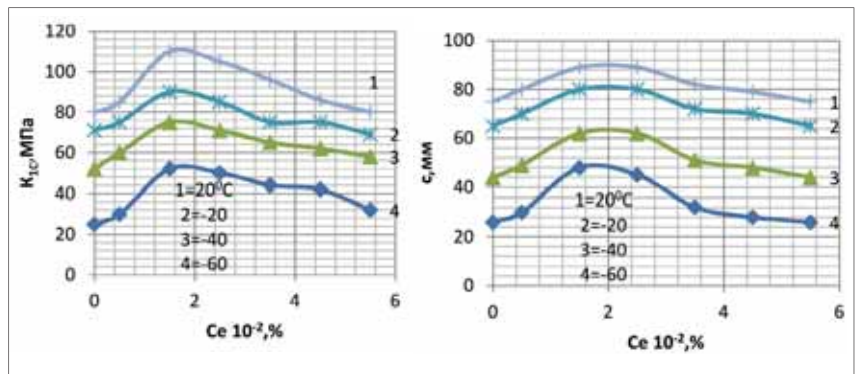


Рис. 1. Влияние микродобавки церия на параметры трещиностойкости K_{Ic} и δ_c при изменении температуры

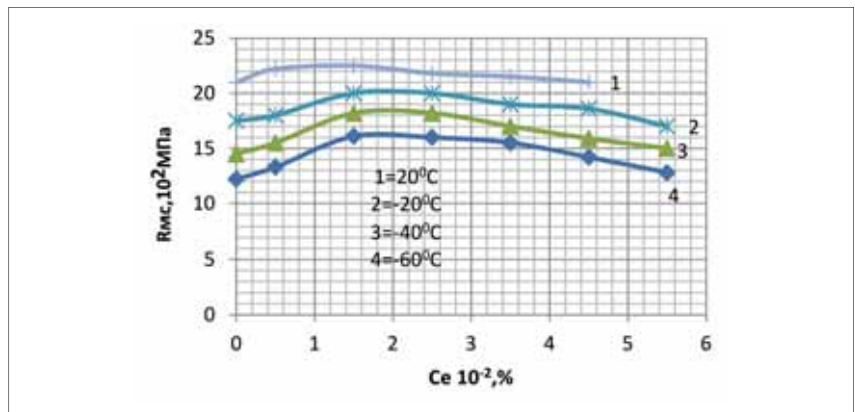


Рис. 2. Влияние микродобавки церия на сопротивление микросколу

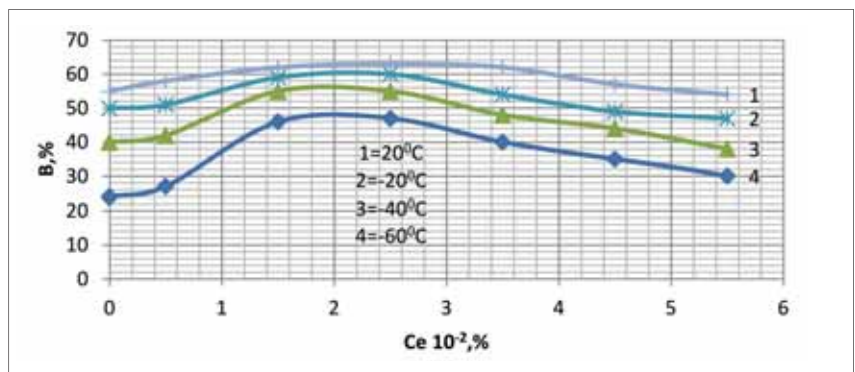


Рис. 3. Влияние микродобавок на волокнистую долю в изломе ударных образцов

в металле менее 0.015% и более 0.025% наблюдается резкое снижение сопротивляемости материала коррозионному разрушению под напряжением.

Результаты исследования ВИР показали, что в растворе NACE и в 3%-ном растворе NaCl происходит водородное растрескивание и поверхностное вздутие стали 17ГС и опытных сталей, содержащих или незначительное количество микродобавки церия (менее 0.015%),

или повышенное (свыше 0.03%). Опытные стали, легированные церием в количестве 0.010 и 0.03%, имеют расчетные показатели водородного растрескивания ВИР, которые составляют: CLR=7,5–11,0 %, CTR=3,5–5,0 %, что не отвечает техническим условиям.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что модифицирующий компонент церий существенно влияет на структуру, которая отражает высокую чув-

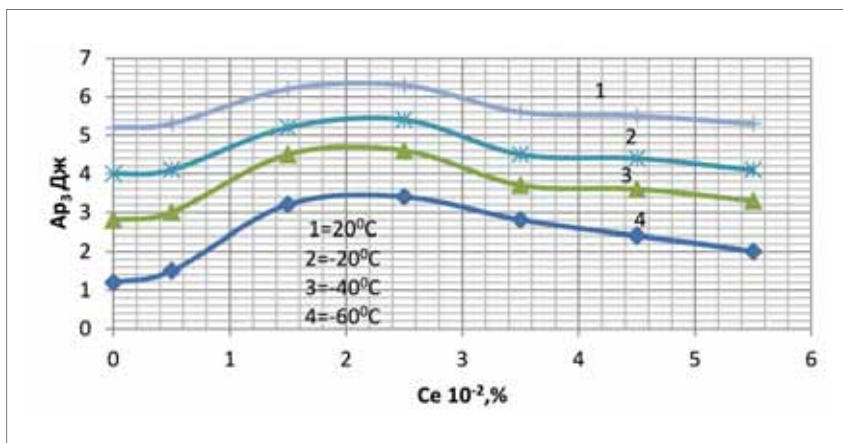


Рис. 4. Влияние микродобавки церия на работу разрушения образцов в коррозионной среде

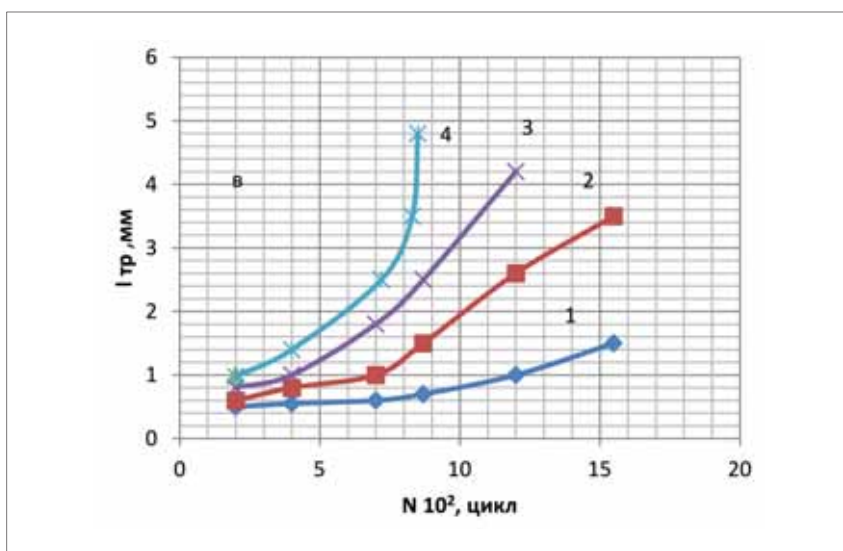


Рис. 5. Влияние микродобавок церия на рост микротрещины в зависимости от количества циклов нагружения: 1 – 0,025; 2 – 0,015; 3 – 0,035%Ce; 4 – сталь 17ГС

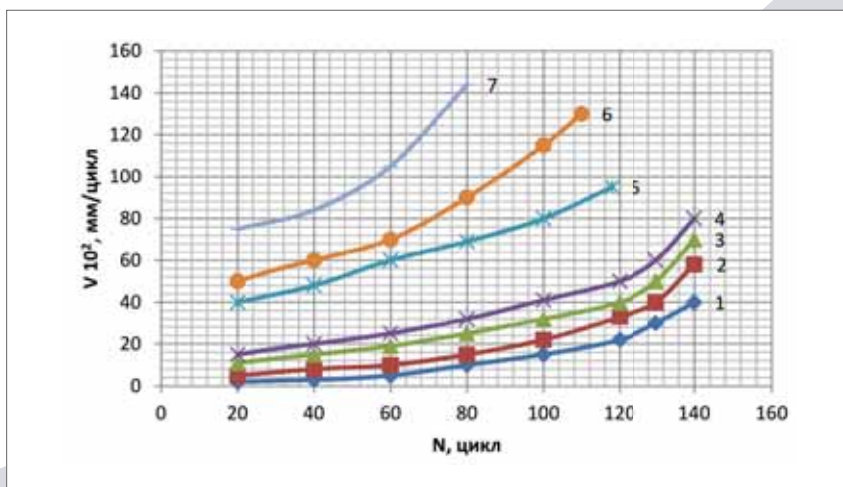


Рис. 6. Скорость роста трещины в опытных сталях с содержанием церия (%): 1 – 0,025; 2 – 0,015; 3 – 0,035; 4 – 0,005; 5 – 0,045; 6 – 0,055; 7 – сталь 17ГС (церий отсутствует)

ствительность к характеристикам процесса накопления повреждений и локального разрушения металла [16].

Однако, кроме структурного состояния металла, на сопротивляемость его разрушению как на воздухе, так и в коррозионно-активных средах сильно влияют размер и количество неметаллических включений. Установлено [5, 6], что неметаллические включения играют двойную роль:

а) они инициируют зарождение субмикротрещины на границе зерен;

б) контролируют процесс их роста вплоть до хрупкого разрушения исследуемых сталей.

Из данных рис. 13 следует, что введение модификатора церия в металл позволяет изменить как размер неметаллических включений, так и их дисперсность. Причем, наиболее эффективно проявляет себя церий при содержании в металле в диапазоне 0.015 – 0.03% .

Анализ полученных результатов позволяет утверждать, что существенное повышение хрупкой прочности низколегированной стали достигается реализацией принципа, сочетающего необходимое и достаточное условия, а именно:

а) максимально возможное измельчение зерна структуры (необходимое условие);

б) максимально возможная дисперсность неметаллических включений (достаточное условие).

Для реализации этого принципа на практике низколегированную сталь необходимо модифицировать такими элементами, как РЗМ и ЩЗМ, которые измельчают не только структуру стали, но и неметаллические включения [16]. Существенное повышение хрупкой прочности металла достигается применением в качестве модификатора церия, что позволяет полностью реализовать его металлургический принцип. Этому способствует и низкое содержание серы, фосфора, кислорода и водорода в опытных сталях, так как церий характеризуется высоким термодинамическим сродством к этим элементам (рис. 8 и 9).

Полученные данные о зависимости характеристик прочности и пластичности металла от структурных параметров позволяют определить методы дальнейшего повышения хладостойких и коррозионностойких свойств низколегированных сталей, состоящие в

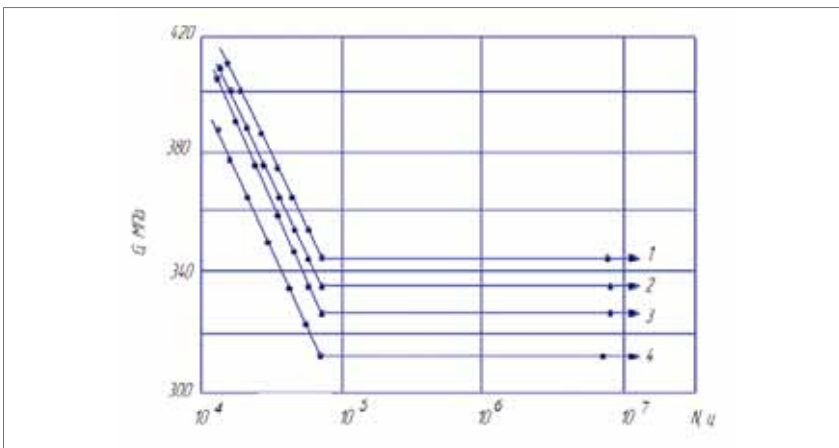


Рис. 7. Кривые усталости опытных сталей с переменным содержанием микродобавки церия. Обозначения: 1 – 0,025; 2 – 0,015; 3 – 0,035%Ce; 4 – сталь 17ГС (церий отсутствует)

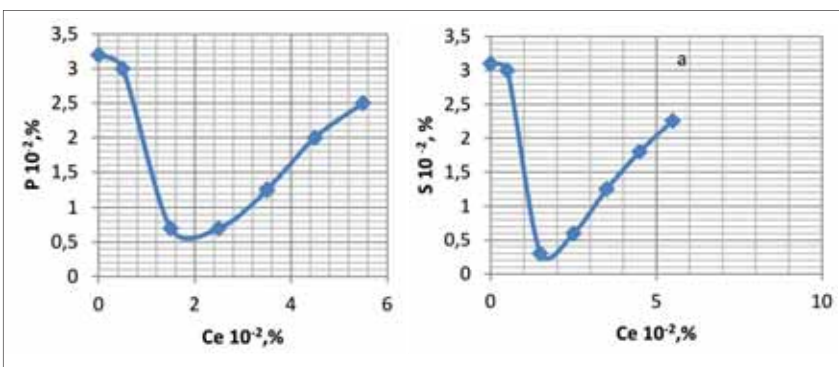


Рис. 8. Влияние микродобавки церия на содержание серы и фосфора в опытных сталях

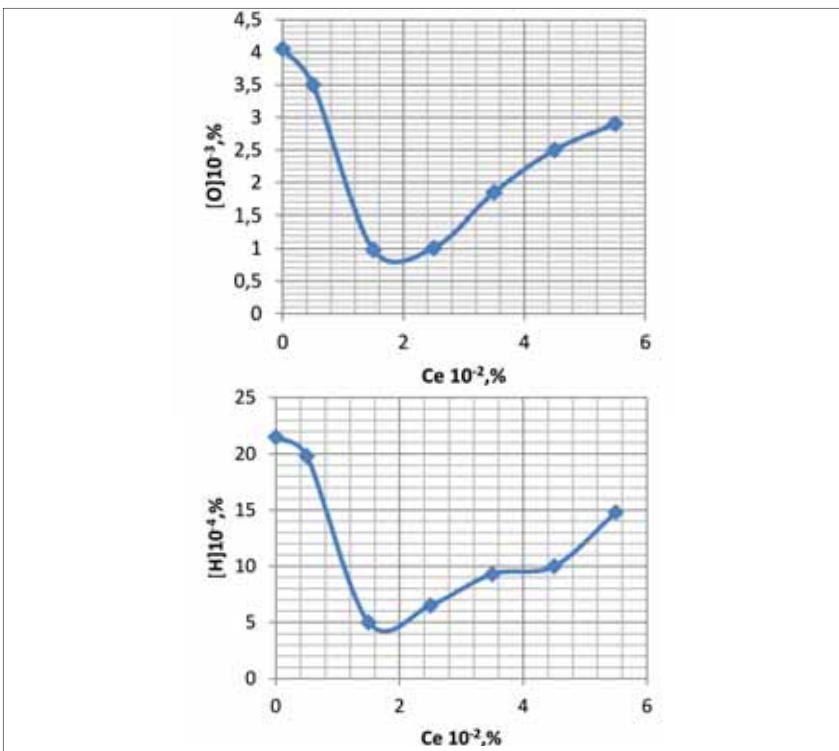


Рис. 9. Влияние микродобавок церия на концентрацию растворенных газов в исследуемых сталях

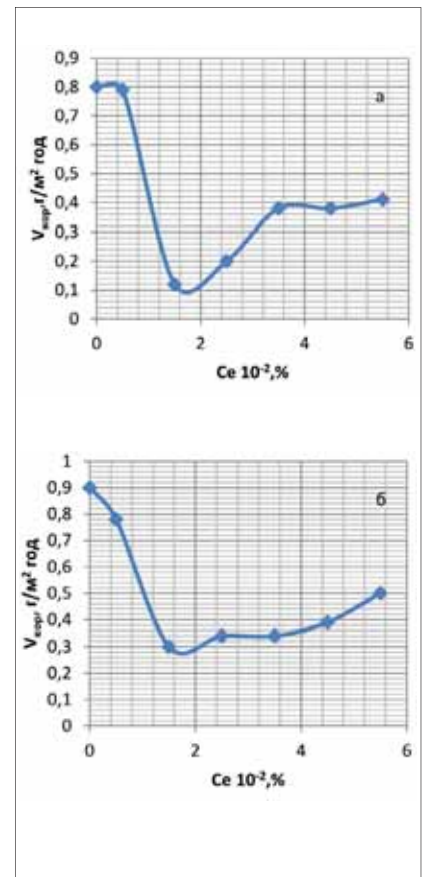


Рис. 10. Коррозия опытных образцов сталей с переменным содержанием церия: а – испытания в автоклаве; б – среда NACE

измельчении элементов структуры, способных инициировать зарождение субмикротрещин. Как показали результаты авторов работы [17], оптимальное сочетание хрупкой прочности и запаса вязкости реализуется при отношении величины зерна стали к диаметру глобулярной частицы второй фазы, равном 25 и более, и при одновременном максимальном их диспергировании. Это требование успешно выполняется в исследуемых образцах, модифицированных церием в количестве 0.015–0.025 %, и, наоборот, не соблюдается для образцов, не содержащих церий, или же содержат, но в количествах больших или меньших указанного диапазона.

Список литературы:

1. Гоник А.А. Коррозия нефтепромыслового оборудования и меры ее предупреждения. – М.: Недра, 1976.
2. Анучкин М.П. Трубы для магистральных трубопроводов / М.П. Анучкин, В.Н. Горицкий, Б.И. Мирошниченко. – М.: Недра, 1986. – 231 с.

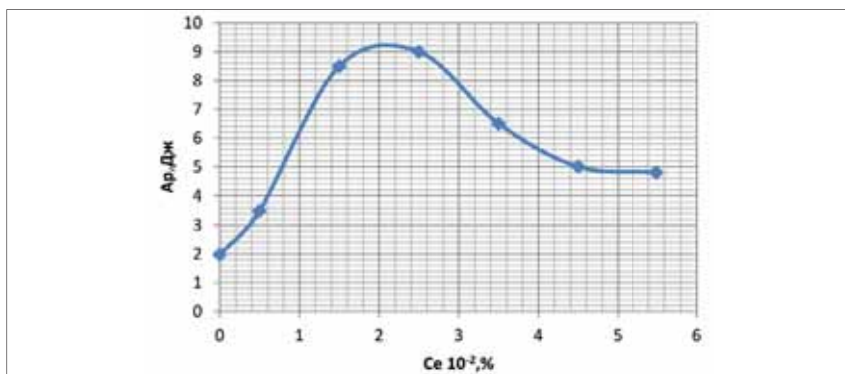


Рис. 11. Работа разрушения опытных образцов стали с переменным содержанием церия в коррозионной среде NACE

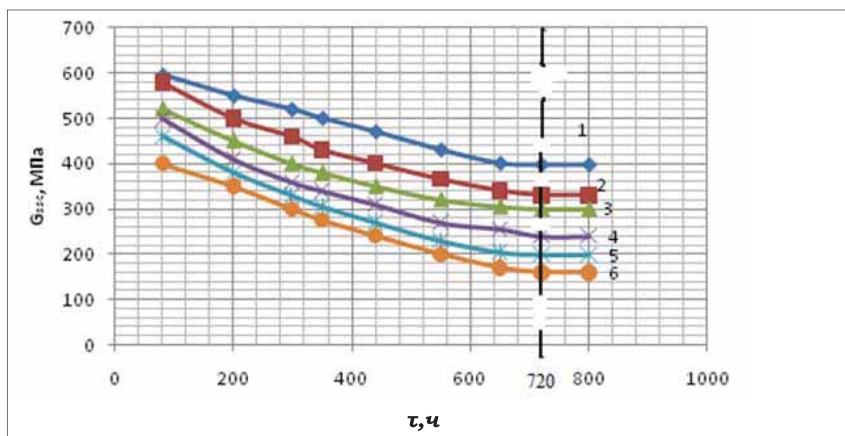


Рис. 12. Кривые коррозионно-механической усталости опытных сталей – при испытании на сульфидное коррозионное разрушение под напряжением. Обозначение: 1 – 0,025; 2 – 0,015; 3 – 0,035; 4 – 0,005; 5 – 0,045%Ce; 6 – сталь 17 ГС (церий отсутствует)

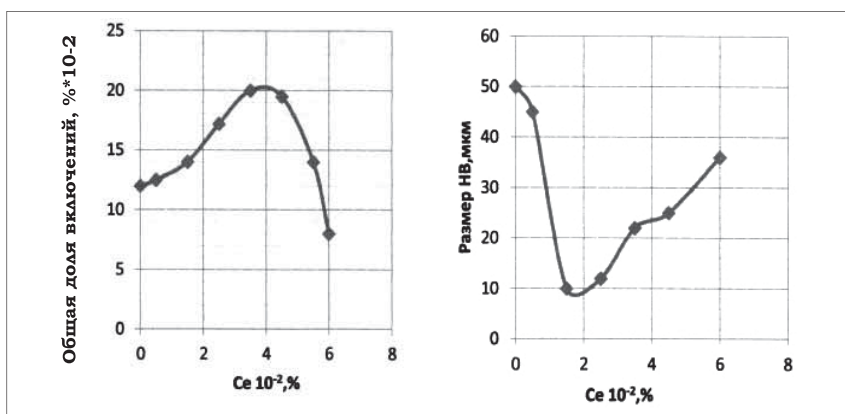


Рис. 13. Влияние микродобавок церия на размер и количество неметаллических включений

3. Саакян А.С. Повышение коррозионной стойкости нефтепромыслового оборудования / А.С. Саакян, А.П. Ефремов, И.А. Соболева. – М.: Недра, 1988. – 210 с.

4. Протасов В.Н. Полимерные покрытия нефтепромыслового

оборудования: Справочное пособие. – М.: Недра, 1994. – 224 с.

5. Макаренко В.Д. Сварка и коррозия нефтегазопроводов Западной Сибири / В.Д. Макаренко, С.И. Грачев, Н.Н. Прохоров и др. Киев: Наукова думка, 1996. – 549 с.

6. Макаренко В.Д. Надежность нефтегазопромысловых систем. – Челябинск: изд. ЦНТИ. – 2006. – 826 с.

7. Гутман Э.М. Защита нефтепромыслового оборудования от коррозии / Э.М. Гутман, К.Р. Низамов, М.Д. Гетманский. М.: Недра, 1983. – 150 с.

8. Мешков Ю.Я. Физические основы прочности стальных конструкций. – Киев: Наукова думка, 1981. – 238 с.

9. NACE Standard MR-01-75-96. Standard Material Requirements. Sulfide Stress Cracking Resistant Metallic Materials Oilfield Equipment // NACE. – Houston. P.O. BOX 218340. – 1996. – 30p.

10. NACE Standard TM-01-77. Standard Test Method. Testing of Metals resistance to sulfide stress cracking at Ambient temperatures // NACE. – Houston. P.O. BOX. 1499. – 1977. – 8 p.

11. NACE Standard TM-01-77-90. Standard Test Method. Laboratory Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking in H₂S Environments // NACE. – Houston. P.O. BoX. 218340. – 1990. – 22 p.

12. NACE Standard TM-02-84. Test method evaluation of pipe line steels for resistance to step wise cracking // Mater. Performance. – 1984. – №5.

13. Specification Tenquiz Oil and Gas Plant // Process Plant. – Lurqi code: 65102-00-MAL-TENGUIZ 11. Specification № SPC-62900-XP-007.

14. Прочность сварных соединений при переменных нагрузках (в 2-х томах) // Под. ред. В.И. Труфякова. – Киев: Наукова думка, 1990. – 256 с.

15. Расчеты и испытания на прочность в машиностроении. Методы механических испытаний металлов. Определение вязкости разрушения (трещиностойкости) при статическом нагружении // Методические указания. – М.: ВНИИНМаш. – 1979. – 100 с.

16. Георгиев М.Н. Вязкость малоуглеродистых сталей. – М.: Металлургия, 1973. – 224 с.

17. Мешков Ю.Я. Хрупкое разрушение углеродистых сталей с различным характером распределения зернистого цементита / Ю.Я. Мешков, Г.А. Пахаренко, А.В. Шевченко // Институт металлофизики АН УССР, 1984. – 13с./Деп. в ВИНТИ. 21.12.1984. №8217-84.