

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ХИМ. СОСТАВА И СТРУКТУРНЫХ ФАКТОРОВ НА КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ УГЛЕРОДИСТЫХ И НИЗКОЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ.

Р. Р. Абсаликов

студент 6-го курса МГТУ им. Н. Э. Баумана

Кафедра Материаловедение

В статье рассмотрены результаты промышленных испытаний различных марок сталей (скорость общей коррозии мм/год) в условиях Западной Сибири. Проанализированы благоприятные и неблагоприятные параметры химического состава. Исследована микроструктура образцов и проведены электрохимические испытания. Установлена положительная роль повышенного содержания в стали хрома и меди

Процесс развития металлургии связан с освоением принципиально новых технологий. Особое место среди них занимает перенос основных операций по обработки стали в ковш. Естественно, что видоизменение методов обработки жидкой стали в ковше привело к трансформации включений, присутствующих в металле. Появились неметаллические включения особого типа, проявляющие высокую коррозионную активность.

Исследованиями ЦНИИЧермет им. И. П. Бардина и ряда других организаций удалось продемонстрировать важнейшую роль этих неметаллических включений в ускорении процессов локальной коррозии углеродистых и низколегированных сталей применительно к условиям эксплуатации нефтепромысловых трубопроводов Западной Сибири. Задача заключалась в том, чтобы выяснить, почему трубы одинакового размерного и марочного сортамента, с одинаковым химическим составом и структурой, в близких условиях эксплуатации ведут себя по-разному: одни

эксплуатируются без повреждений в течение 10-15 лет, другие выходят из строя в результате сквозных повреждений в течение нескольких месяцев. Установлено, что основным фактором, определяющим аномально высокую скорость коррозии стали независимо от ее марки, является присутствие в ней определенных неметаллических включений сложного состава, содержащих кальций, которые и назвали коррозионно-активными неметаллическими включениями (КАНВ).

В настоящее время потребители трубной металлопродукции в качестве показателя коррозионной стойкости стали используют характеристики, получаемые в результате промышленных испытаний. Критерием коррозионной стойкости сталей в этом случае является скорость общей коррозии.

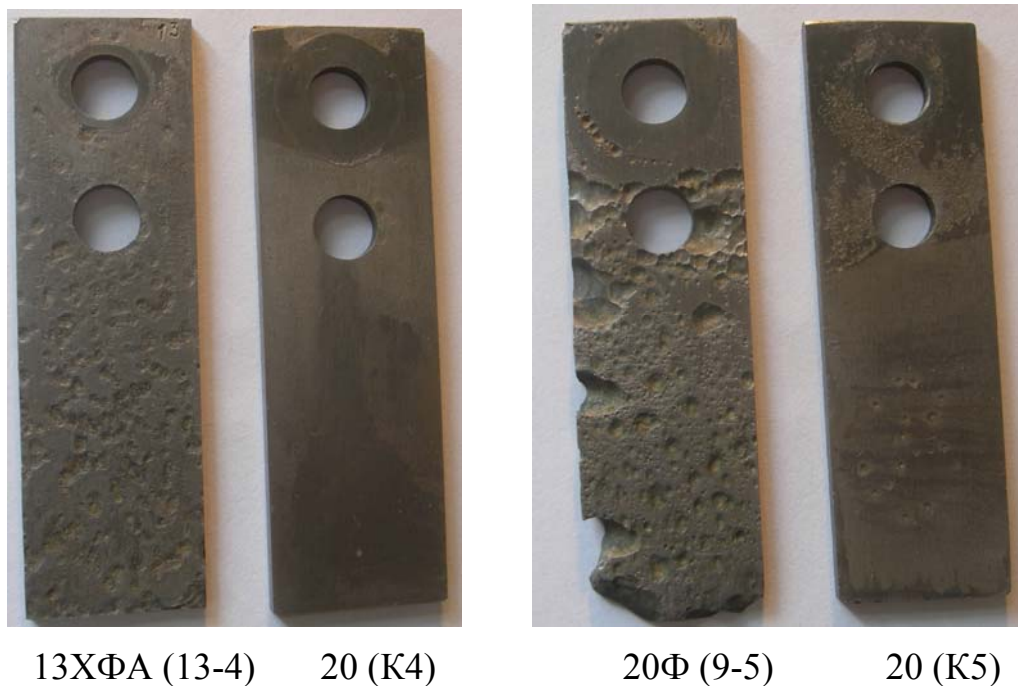
Сравнение различных сталей по их коррозионной стойкости можно делать только в пределах одинаковых хронологических периодов испытаний, потому что в разные периоды могут изменяться условия испытаний – состав среды, температурный диапазон, гидродинамический режим и т. п. Кроме того, при испытаниях в разные периоды необходимо применять образцы-эталоны сталей, для которых известны сроки эксплуатации изготовленных из них труб.

Скорость общей коррозии рассчитывается по потере суммарной массы в результате равномерной и локальной коррозии. При определенном химическом составе и благоприятной микроструктуре стали скорость равномерной коррозии может быть относительно малой. В то же время такая сталь может быть склонной к локальной коррозии, в частности из-за присутствующих в ней КАНВ, поэтому скорость общей коррозии по результатам промышленных испытаний может не коррелировать с реальным сроком эксплуатации трубопровода.

Таким образом промышленные испытания трубных сталей являются важным способом оценки коррозионной стойкости стали, но для достоверности полученных результатов необходимо соблюдение некоторых условий: 1) длительность испытаний на конкретных условиях должна

обеспечивать развитие коррозионных процессов, достаточное для градаций сталей по их коррозионной стойкости; 2) сравнивать между собой следует только результаты, соответствующие одному и тому же периоду испытаний, желательно также использовать при испытаниях образцы-эталон с известной характеристикой коррозионной стойкости.

Исходными данными для исследования являлись результаты промышленных испытаний (скорость общей коррозии мм/год) в условиях Западной Сибири (таблица 1). Испытательной средой были пластовые воды, содержащие ионы хлора и другие агрессивные компоненты. Объектами исследования являлись образцы-свидетели из различных марок сталей после байпасных испытаний (рисунок 1).



13ХФА (13-4) 20 (K4)

20Ф (9-5) 20 (K5)



20-кcx (31-6)

20 (К6)

Рисунок 1. Образцы-свидетели из различных марок сталей после байпасных испытаний.

Химический состав образцов сталей представлен в таблице 2. Фоновым режимом выделены благоприятные параметры химического состава. Из предыдущих работ по данной тематике известно, что суммарное повышенное содержание кремния и углерода отрицательно влияет на коррозионную стойкость, поэтому пониженное содержание кремния в стали 20 можно считать положительным фактором. Известно, что содержание хрома до 1 % улучшает показатели коррозионной стойкости углеродистой и низколегированной стали. Присутствие в стали 13ХФА повышенного содержания хрома, а в стали 20 - хрома и меди, способствовало получению на этих сталях удовлетворительных характеристик скорости общей коррозии, несмотря на присутствие КАНВ.

Таблица 1. Скорость коррозии образцов сталей по результатам промысловых испытаний.

	Марка стали	Маркир.	Дата пост.	Дата снятия	Экспоз. (дни)	Вес до пост. (гр.)	Вес при снятии (гр.)	Потеря веса (гр.)	Скор. кор. (мм/год)
№1	13ХФА	13-4	16.06.2008	09.07.2008	23	35,5710	34,5283	1,0427	0,682
	Ст 20 (ГОСТ 8731)	К-4	16.06.2008	09.07.2008	23	35,5016	35,2795	0,2221	0,145
№2	20Ф	9-5	16.06.2008	09.07.2008	23	35,6232	32,0564	3,5668	2,335
	Ст 20 (ГОСТ 8731)	К-5	16.06.2008	09.07.2008	23	35,4582	35,2107	0,2475	0,162
№3	20-кcx	31-6	16.06.2008	09.07.2008	23	35,2562	34,8834	0,3728	0,244
	Ст 20 (ГОСТ 8731)	К-6	16.06.2008	09.07.2008	23	35,2879	35,0390	0,2489	0,163

Таблица 2. Химический состав образцов сталей.

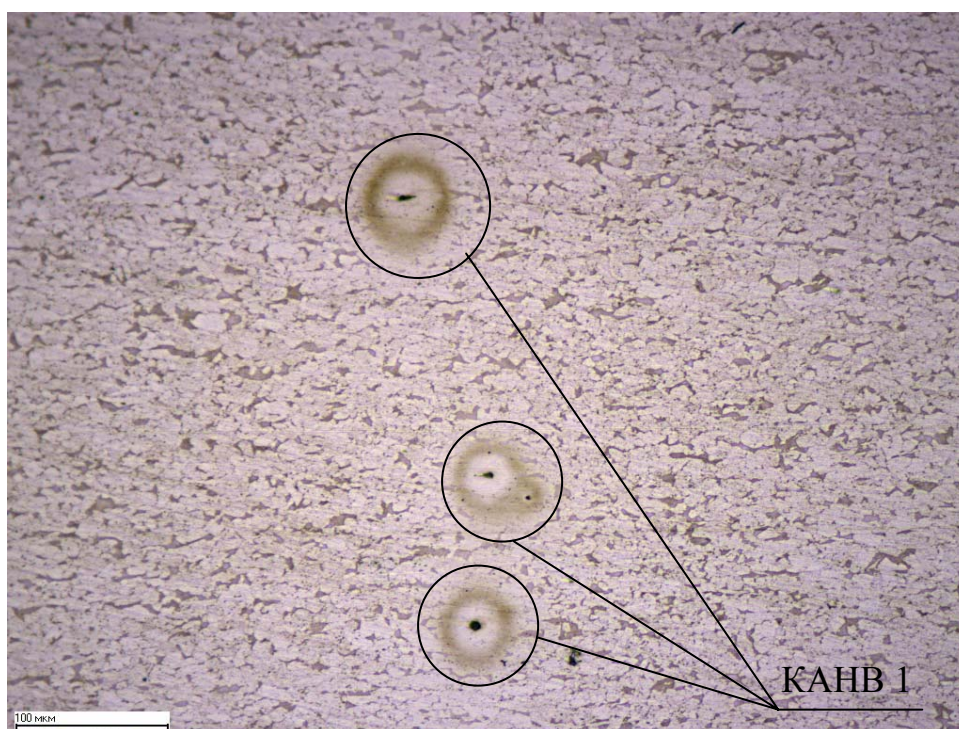
Марка стали	Маркир.	C (%)	Si (%)	Mn (%)	P (%)	S (%)	Cr (%)	Ni (%)	Cu (%)	Al (%)	Ti (%)	V (%)	Nb (%)
Ст 20	К-4/5/6	0,18	0,19	0,49	0,007	0,006	0,19	0,11	0,14	0,025	0,002	<0,005	<0,01
13ХФА	13-4	0,098	0,27	0,56	0,007	<0,003	0,61	0,027	0,045	0,042	0,003	0,044	0,020
20Ф	9-5	0,097	0,29	0,55	0,007	≤0,003	0,030	0,014	0,019	0,047	0,018	0,072	0,029
20-кcx	31-6	0,21	0,23	0,57	0,006	0,004	0,036	0,032	0,040	0,043	0,003	<0,005	0,040

В ЦНИИЧермет им. И. П. Бардина разработан специальный метод, позволяющий проводить анализ загрязнения металла КАНВ без применения электронной микроскопии. Метод основан на обработке поверхности микрошлифа специальными реактивами, после которых неметаллические включения и зоны вокруг них приобретают характерный вид. Выделяют два типа КАНВ: тип 1 - на основе алюмината кальция, чаще всего с добавками кремния, магния, а иногда и сульфида марганца; тип 2 - включения сложного состава, имеющие ядро сульфида марганца, которое может содержать и оксидную составляющую, окруженное оболочкой на основе сульфида кальция. Разработанный метод позволил провести количественный анализ плотности включений на единицу площади поверхности шлифа (таблица 3).

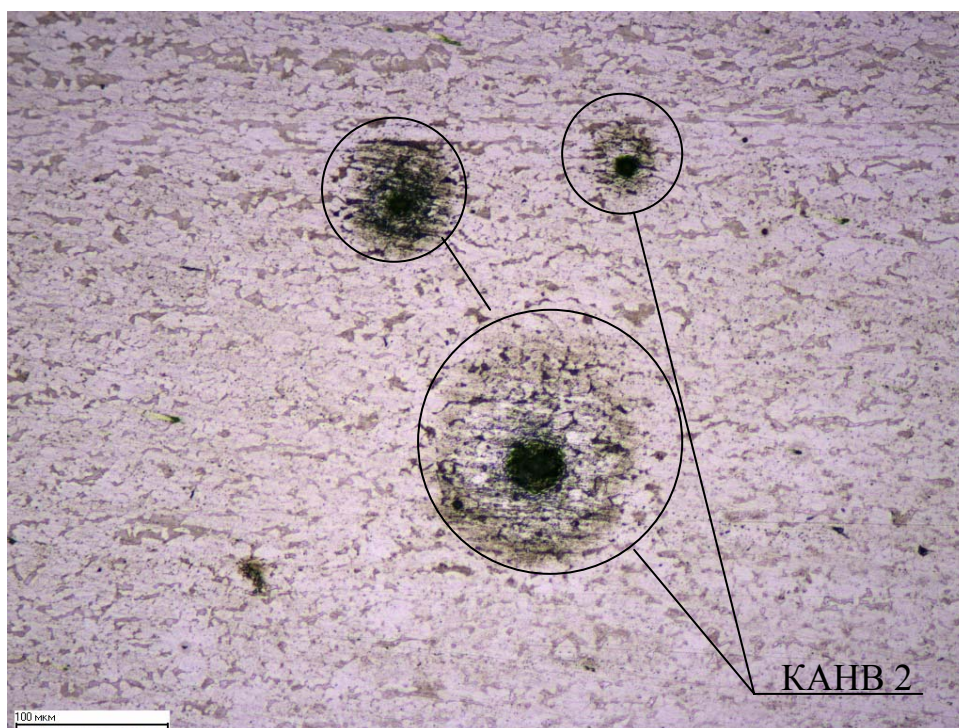
Таблица 3. Плотность КАНВ в образцах сталей.

	Марка стали	Маркир.	КАНВ 1 (вкл./мм ²)	КАНВ 2 (вкл./мм ²)
№1	13ХФА	13-4	3	2
	Ст 20 (ГОСТ 8731)	К-4	2,8	единичн.
№2	20Ф	9-5	6,8	0
	Ст 20 (ГОСТ 8731)	К-5	6	единичн.
№3	20-кcx	31-6	1,1	0
	Ст 20 (ГОСТ 8731)	К-6	7,7	0,7

На рисунках 2 - 5 представлена микроструктура образцов стали, а также вид КАНВ 1 и КАНВ 2.



а) 13-4 КАНВ 1



б) 13-4 КАНВ 2

Рисунок 2 а-б. Микроструктура стали 13ХФА и вид КАНВ 1 (а)
и КАНВ 2 (б), x200.

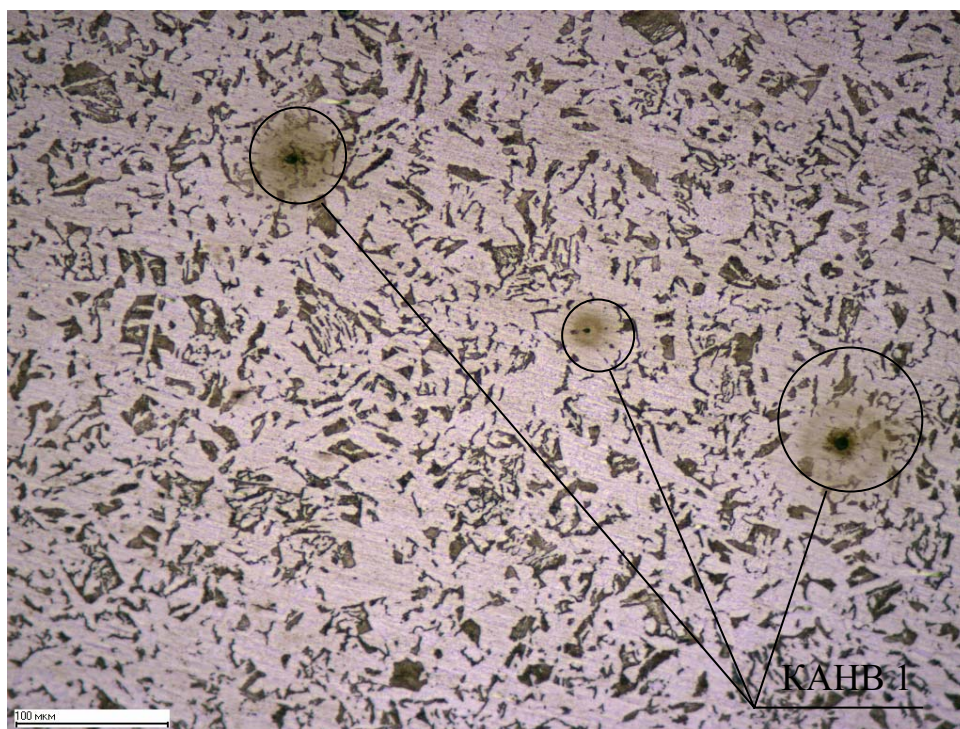


Рисунок 3. Микроструктура стали 20 (образец К-5) и вид КАНВ 1, x200.

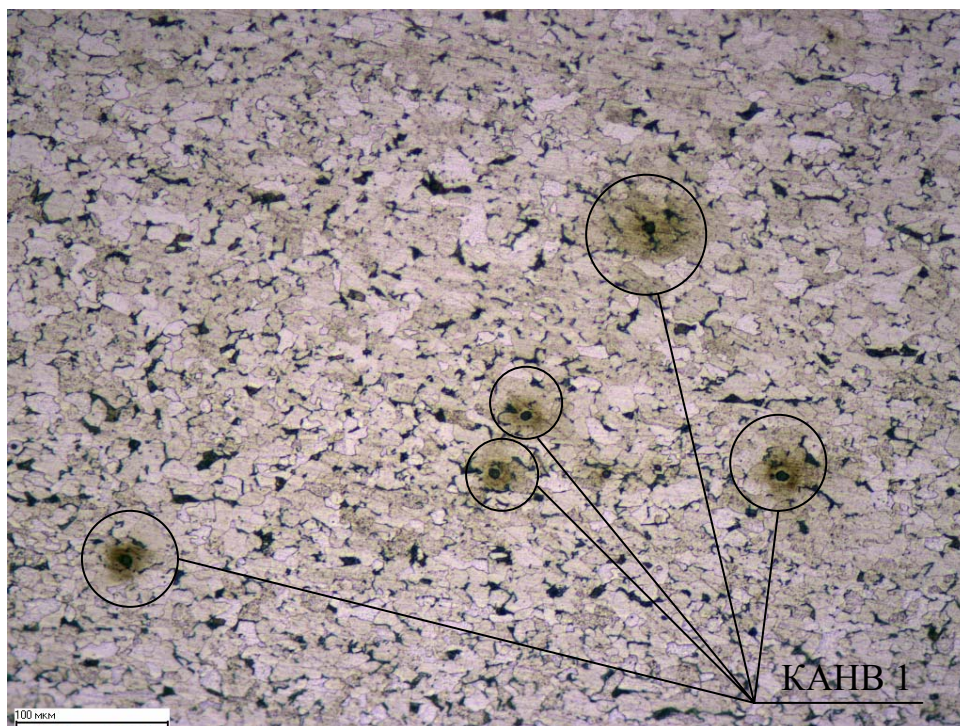


Рисунок 4. Микроструктура стали 20Ф и вид КАНВ 1, x200.

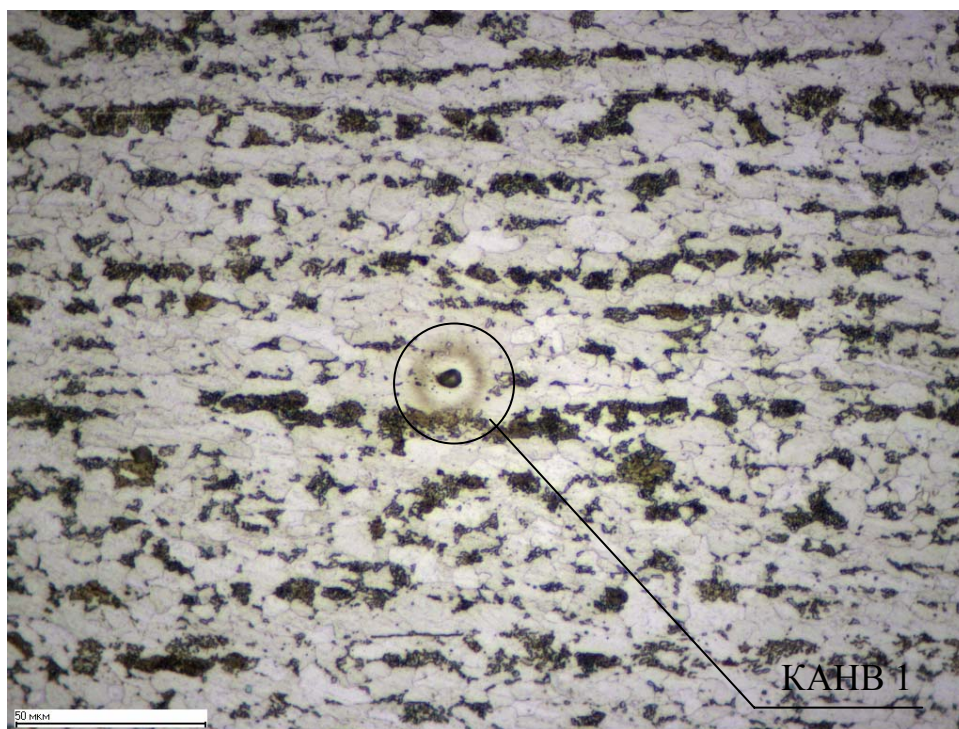


Рисунок 5. Микроструктура стали 20-кcx и вид КАНВ 1, x500.

Как видно из рисунка 1 стали 13ХФА и 20Ф подвержены значительной локальной коррозии в виде язв. Из ранее проведенных работ известно, что на развитие локальной коррозии может оказывать влияние наличие карбидов ванадия. Повышенное в стали 20Ф содержание ванадия (0,072 %) в сочетании с повышенной плотностью КАНВ способствовали тому, что образец в большей степени, чем другие, подвержен локальной коррозии. Различная плотность КАНВ в образцах стали 20 (таблица 3), обусловила развитие процессов локальной коррозии в разной степени, которые можно видеть на рисунке 1.

Результаты анализа значений скорости общей коррозии использованных образцов показаны на рисунке 6, из которого видно, что наибольшее значение скорости потери массы соответствует образцу стали 20Ф, имеющего повышенную плотность КАНВ и неблагоприятный хим. состав.

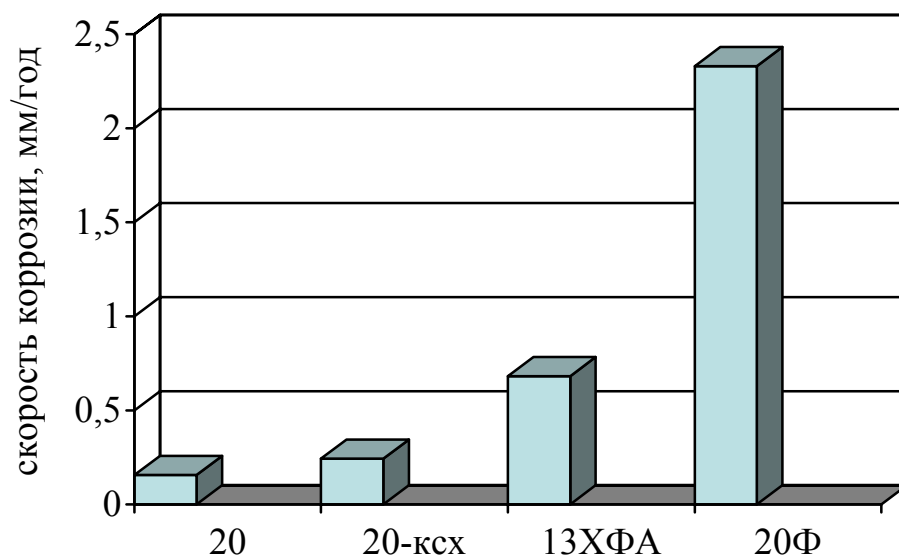


Рисунок 6. Результаты анализа значений скорости общей коррозии.

Для оценки коррозионной стойкости сталей в ЦНИИЧермет им. И. П. Бардина разработан электрохимический метод, который заключается в снятии потенциодинамической кривой (ПДК) прямого и обратного хода и определении параметров, позволяющих оценивать стойкость стали против локальной коррозии. К таким параметрам относятся:

- 1) Максимальная плотность тока.
- 2) Плотность тока при потенциале $E = -300$ мВ.
- 3) Потенциал максимума плотности тока.

Результаты проведенных электрохимических испытаний представлены в таблице 4.

Таблица 4. Результаты электрохимических испытаний.

	Марка стали	Маркир.	I_{-300} (мА/см ²)	$I_{\max}$ (мА/см ²)	E (мВ)
№1	13ХФА	13-4	6,85	6,85	-300
	Ст 20 (ГОСТ 8731)	К-4	3,25	3,59	-320
№2	20Ф	9-5	13,56	13,56	-300
	Ст 20 (ГОСТ 8731)	К-5	4,9	5,36	-320
№3	20-кcx	31-6	0,40	0,71	-340
	Ст 20 (ГОСТ 8731)	К-6	5,06	5,56	-320

По значениям полученных параметров можно судить о стойкости стали к локальной коррозии. Как видно из рисунка 7 максимальное значение плотности тока соответствует стали 20Ф, которая имела худшие показатели коррозионной стойкости и по результатам промышленных испытаний. Аналогично распределились стали 20-кcx и 13ХФА.

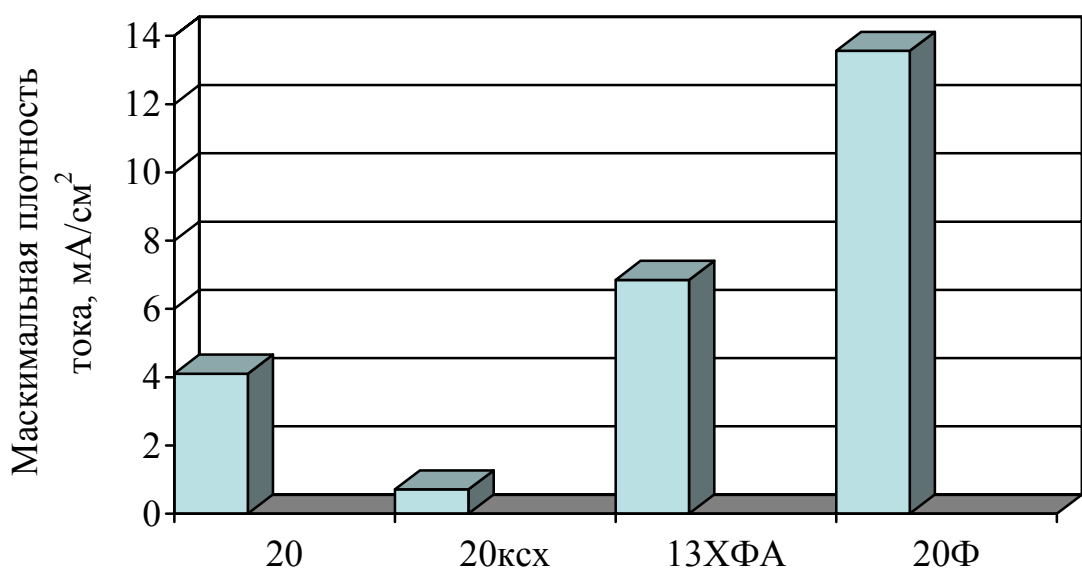


Рисунок 7. Результаты анализа значений максимальной плотности тока.

Несколько повышенная плотность тока для стали 20 по сравнению со сталью 20-кх может быть объяснена повышенным содержанием КАНВ в стали 20. Однако полученные значения плотности тока на стали 20 позволяют отнести ее к удовлетворительно стойким против локальной коррозии.

Промысловые испытания различных сталей текущего производства отечественных заводов продолжаются. В проведенных исследованиях подтверждена отрицательная роль повышенного (более 2 вкл/мм²) содержания КАНВ в сталях, а также отмечено влияние хим. состава стали на показания коррозионной стойкости. Установлена положительная роль повышенного содержания в стали хрома и меди, а также отрицательная роль легирования стали ванадием.

По завершении промысловых испытаний будет разработана новая экономно-легированная сталь повышенной коррозионной стойкости для труб нефтепромысловых трубопроводов.

Список литературы:

1. Завьялов В. В. Особенности коррозионного разрушения трубопроводов на нефтяных месторождениях Западной Сибири // Защита металлов. 2003. №3. С. 306-310.
2. Реформаторская И. И., Родионова И. Г., Бейлин Ю. А. и др. Роль неметаллических включений и микроструктуры в процессе локальной коррозии углеродистых и низколегированных сталей // Защита металлов. 2004. №5. С. 498-504.
3. Родионова И. Г., Бакланова О. Н., Зайцев А. И. О роли неметаллических включений в ускорении процессов локальной коррозии нефтепромысловых трубопроводов из углеродистых и низколегированных сталей // Металлы. 2004. №5. С. 13-18.
4. Родионова И. Г., Бакланова О. Н., Филиппов Г. А. и др. Роль неметаллических включений в ускорении процессов локальной коррозии металлоизделий из углеродистых и низколегированных сталей // Металлург. 2005. №4. С. 58-61.
5. Родионова И. Г., Бакланова О. Н., Шаповалов Э. Т. и др. О методах оценки коррозионной стойкости углеродистых и низколегированных трубных сталей в условиях эксплуатации нефтепромысловых трубопроводов // Металлург. 2005. №5. С. 44-50.
6. Голованов А. В., Меньшикова Г. А., Зинченко С. Д. и др. Освоение производства проката и труб из стали 20-КСХ с гарантированной чистотой по коррозионно-активным неметаллическим включениям // Металлург. 2005. №6. С. 43-48.