

*Мирослав ХОМА, Ігор АНТОЩАК, Мар'ян ЧУЧМАН, Василь ІВАШКІВ,
Богдан ДАЦКО*

**КОРОЗИЯ ТА НАВОДНЮВАННЯ СТАЛІ 09Г2С ТА 08Х18Н10Т
У СІРКОВОДНЕВИХ СЕРЕДОВИЩАХ ЗА ПІДВИЩЕНИХ ТЕМПЕРАТУР
І ТИСКІВ**

*Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України
вул. Наукова, 5, м. Львів, 79060. E-mail: khomams@gmail.com*

*Myroslav KHOMA, Ihor ANTOSHCHAK, Marian CHUCHMAN, Vasyl IVASHKIV,
Bohdan DATSKO*

**CORROSION AND HYDROGENATION STEEL 09G2S AND 08H18N10T
IN HYDROGEN SULPHIDE ENVIRONMENTS AT ELEVATED TEMPERATURE
AND PRESSURE**

*Karpenko Physico-Mechanical Institute of the NAS of Ukraine
5, Naukova Str., Lviv, 79060, Ukraine. E-mail: khomams@gmail.com*

ABSTRACT

The effect of the partial pressure of hydrogen sulfide (0,2...5 atm) and temperature (25...120 °C) on the corrosion behavior of steel 09Mn2Si and 08Cr18Ni10iТ in model seawater and the degree of hydrogenation. It was established that in 80°C hydrogen sulfide by partial pressure $p_{H_2S} = 0,2...5$ atm increases the rate of corrosion of steel 09Mn2Si in model seawater 3.7 ... 10.0 times and the amount of hydrogen to ~ 7.5 cm³/dm². Growth partial pressure of hydrogen sulfide at 1 atm 120°C leads to increased corrosion rate of steel in the model seawater from 0.08 to 0.10 mm/year, which increases the amount of hydrogen in the steel from 4.0 to 7.9 cm³/dm² mainly due C_{H800} fraction. Number of mobile hydrogen diffusion increases from 0.9 to 1.3 cm³/dm². Increasing the partial pressure of up to 3 and 5 atm reduces the corrosion rate to 0.096 and 0.089 mm/year. The number of absorbed hydrogen decreases to 5.4 and 3.2 cm³/dm² mainly through fraction C_{H800} . Increasing temperature environment to 120°C at $p_{H_2S} = 1$ atm reduces the rate of corrosion of steel 09Mn2Si in 5...6 times and steel 08Cr18Ni10iТ – in ~ 7 times. This low-alloy steel hydrogenation decreased in 2...4 times, and stainless – only on 20 ... 40%. It was established that the amount of hydrogen bubbles on steel 09Mn2Si and their total area with increasing load of 250 to 300 MPa and temreratury reduced and the quantity of cracks increases. The increase in temperature from 25 to 120 °C at $p_{H_2S} = 1$ atm increases the quantity of cracks in 2...3 times and to reduce blistering of steel 09Mn2Si .

KEY WORDS: *corrosion, 09Mn2Si steel, 08Cr18Ni10iТ steel, hydrogenation, hydrogen sulfide, model seawater, crack.*

ВСТУП

Як показує аналіз вітчизняної і зарубіжної літератури [1–5], присвяченої будівництву та експлуатації промислових трубопроводів та інженерного нафтогазового обладнання, у реальних конструкціях поява тріщин, які в підсумку призводять до їх руйнувань, пов'язана з присутністю у продукті сірководню. H₂S є агресивним газом, що провокує специфічні види сірководневої корозії – воднем ініційоване розтріскування (ВІР) і воднем викликане розшарування металу стінки труб (блістерінг). Одночасна присутність H₂S, CO₂, O₂ і H₂O значно пришвидшує корозійні процеси. Корозійна дія на метал зазначених домішок різко зростає при збільшенні тиску. Деякі дослідники вважають, що швидкість корозії газопроводів прямо пропорційна тиску газу, що проходить через нього. При цьому наголошується, що при тиску до 20 атм і вологому газі достатньо навіть слідів сірководню 0,002–0,0002 об'ємних відсотків [6], щоб викликати значні корозійні пошкодження металу арматури, обмежуючи термін її служби. Вплив температури на корозійні пошкодження неоднозначний.

Відомо, що сірководень у хлоридних середовищах може істотно знижувати стійкість до пітингової корозії навіть нержавіючих сталей [7]. Дослідження останніх років показали, що наявність у структурі вуглецевих і низьколегованих сталей сульфідних включень сприяє інтенсифікації локальних корозійних процесів [8] внаслідок переходу в розчин сірководню, що утворюється при їх розчиненні.

H_2S також значно посилює процес наводнювання сталі [9]. Якщо при корозії у кислих середовищах максимальна частка дифундуючого в сталь водню становить 4% від загальної кількості відновленого водню, у сірководневих розчинах ця величина сягає 40%. Водень, який проник у метал, викликає водневу деградацію металів, що призводить до істотного зниження експлуатаційних властивостей конструкцій, підвищенню ризику аварій через непередбачену втрату роботоздатності, скорочення робочого ресурсу. Руйнування в результаті водневої крихкості і корозійного водневого розтріскування відбуваються, як правило, раптово і тягнуть за собою тяжкі наслідки – збій технологічного обладнання, втрати продукту, необхідність позапланового ремонту, виникнення аварійних ситуацій, забруднення навколишнього середовища тощо.

МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

Дослідження проводили у розробленому в Фізико-механічному інституті ім. Г.В. Карпенка НАН України лабораторному автоклаві АСКР-ТТ за підвищених температур і тисків.

Досліджували зразки зі сталей 08X18H10T та 09Г2С у модельній морській воді (3 % розчин морської солі), з добавками сірководню та вуглекислого газу за різних температур. Надлишкові тиски H_2S задавали в межах 0...5 атм, а CO_2 – 0...30 атм. Час витримки зразків в автоклаві – 90 год.

Концентрацію абсорбованого металом водню визначали вакуум-екстракційним методом за температур 200 °С (C_{H200} – дифузійно рухливий водень) та 800 °С (C_{H800} – водень з більшою енергією зв'язку Me–H) за удосконаленою методикою, згідно з ГОСТ 23338-91. Загальний вміст водню складався з суми $C_{H200}+C_{H800}=\Sigma C_H$. Концентрацію абсорбованого металом водню виражали в одиницях $см^3/дм^2$, що відповідає кородуванню одиниці поверхні зразка.

Для досліджень опірності корозійно-механічному руйнуванню та наводнюванню сталей використовували плоскі зразки розміром 200×20×3 мм для сталі 09Г2С та 200×20×4 мм для сталі 08X18H10T. Зразки навантажували за схемою чотирьохточкового згину. Величини навантажень становили 0; 250; 275 та 300 МПа. Площа поверхні зразків, на якій підраховували кількість тріщин і водневих пухирів, становила 2000 $мм^2$.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Дослідження корозійної тривкості та ступеня наводнювання сталі 09Г2С у модельній морській воді (ММВ) показали, що сірководень за парціального тиску $p_{H_2S}=0,2$ атм і температури 80 °С збільшує швидкість корозії сталі 09Г2С в ~ 3,7 рази (рис. 1 а). Подальше збільшення парціального тиску H_2S до 1...3 атм призводить до незначного зменшення швидкості корозії. За $p_{H_2S}=5$ атм спостерігається її стрімке зростання до 0,20 мм/рік.

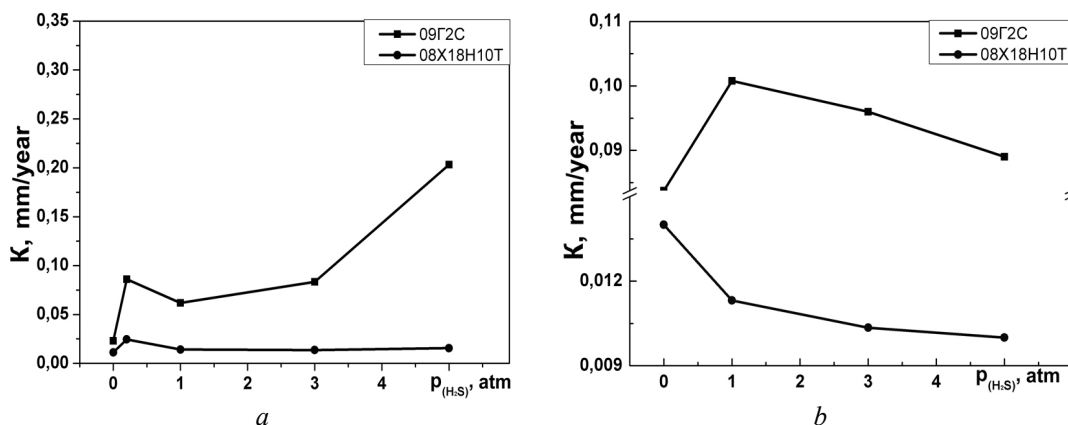


Рис. 1. Залежності швидкості корозії сталей 09Мn2Si та 08Cr18Ni10Ti у модельній морській воді за температури 80 (а) та 120 (б) °С від парціального тиску сірководню.

Fig. 1. Dependence of the corrosion rate of steels 09Mn2Si and 08Cr18Ni10Ti in model seawater at temperature of 80 (a) and 120°C (b) on partial pressure of hydrogen sulfide.

У модельній морській воді за 80 °С і відсутності сірководню наводнювання сталі 09Г2С не спостерігається (C_{H200} і C_{H800} знаходяться в межах похибки). За $p_{H_2S}=0,2$ атм сталь абсорбує $\sim 2,3$ см³/дм² водню. При цьому основний вклад дає водень з вищою енергією зв'язку з металом. Кількість десорбованого водню зі збільшенням p_{H_2S} до 1 атм зростає до 7,5 см³/дм². Подальше збільшення парціального тиску сірководню не призводить до істотної зміни кількості водню в металі.

Слід зауважити, що за $p_{H_2S}=0,2$ атм з'являється водень, який має більшу енергію зв'язку з металом (1,7 см³/дм²), а дифузійно рухливого практично немає. Зростання p_{H_2S} до 1...5 атм призводить до збільшення у сталі і дифузійно рухливого водню, і десорбованого за 800 °С, що досягають 1,2...1,6 та 5,9...6,3 см³/дм² відповідно.

Визначено, що швидкість корозії сталі 09Г2С у морській воді за парціального тиску сірководню 1 атм та температури 25°С складає 0,49 мм/рік (рис. 2). За 50 та 80 °С вона зменшується до 0,06...0,09 мм/рік.

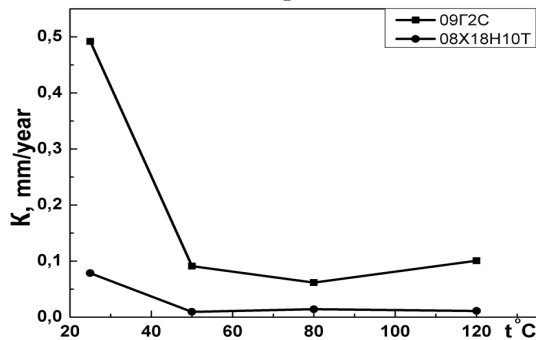


Рис. 2. Залежності швидкості корозії сталей 09Г2С і 08Х18Н10Т у модельній морській воді за парціального тиску сірководню 1 атм від температури.

Fig. 2. Dependence of the corrosion rate from steels 09Mn2Si and 08Cr18Ni10Ti in model seawater at partial pressure of hydrogen sulfide 1 atm on the temperature.

За $p_{H_2S}=1$ атм загальна кількість абсорбованого сталлю водню при збільшенні температури з 25 до 50 °С істотно зменшується (з 21,8 до 5,3 см³/дм²) в основному за рахунок фракції C_{H200} , кількість якої зменшується з 17, 2 до 1,9 см³/дм². Зростання температури до 120 °С підвищує загальну кількість водню до 13,1 см³/дм². Причому, така зміна відбувається в основному за рахунок водню, який має більшу енергію зв'язку з металом. Зі збільшенням температури його концентрація істотно зростає за переходу від 50 до 120°С. Кількість дифузійно рухливого водню, за цих температур залишається практично незмінною. Зменшення кількості фракції C_{H200} і збільшення C_{H800} з підвищенням температури свідчить про перехід дифузійно рухливого водню у металі в стан з більшою енергією зв'язку Me-H. Слід врахувати, що підвищення температури сприятиме також процесу десорбції водню фракції C_{H200} зі сталі.

За 120 °С швидкість корозії сталі 09Г2С у модельній морській воді зі зростанням p_{H_2S} до 1атм дорівнює 0,08...1,0 мм/рік (рис. 1 b). Збільшення парціального тиску до 3 та 5 атм зменшує швидкість корозії до 0,096 та 0,089 мм/рік. Зростання парціального тиску сірководню до 1 атм призводить до істотного (з 4,0 до 7,9 см³/дм²) зростання кількості водню у сталі, в основному, за рахунок фракції C_{H800} . При цьому кількість дифузійно рухливого водню зростає від 0,9 до 1,3 см³/дм². Збільшення парціального тиску H_2S до 3 та 5 атм супроводжується зменшенням кількості абсорбованого водню до 5,4 та 3,2 см³/дм², переважно, за рахунок фракції C_{H800} .

На відміну від сталі 09Г2С швидкість корозії сталі 08Х18Н10Т у модельній морській воді за температури 80 °С при збільшенні парціального тиску сірководню з 0 до 5 атм майже не змінюється (рис. 1 a) і знаходиться в межах 0,011...0,015 мм/рік. Кількість десорбованого водню за $p_{H_2S}=0,2$ атм становить 3,0 см³/дм². Подальше зростання парціального тиску сірководню до 5 атм призводить до збільшення його кількості в сталі до 4,7 см³/дм². За відсутності в системі сірководню наводнення сталі не спостерігається. Слід зазначити, що зростання загальної кількості десорбованого водню відбувається, в основному, за рахунок фракції C_{H800} , а кількість дифузійно рухливого водню змінюється мало.

Визначено, що швидкість корозії сталі 08Х18Н10Т у деаерованій морській воді за парціального тиску сірководню 1 атм (рис. 2) та температури 25° С складає 0,079 мм/рік. За 80 °С вона зменшується до 0,011 мм/рік, а при подальшому збільшенні температури до 120 °С залишається практично незмінною. Тобто підвищення температури з 25°С до 50...120 °С призводить

до зменшення швидкості корозії у ~ 7 разів. Це, очевидно, пов'язано з утворенням на поверхні сталі за вищих температур щільніших плівок продуктів корозії, які перешкоджають доступу середовища до поверхні сталі.

За $p_{H_2S} = 1$ атм загальна кількість десорбованого водню при збільшенні температури з 25 до 80 °C зменшується з 6,4 до 3,7 см³/дм². Підвищення температури до 120 °C призводить до зростання його кількості до 5,1 см³/дм². Причому, така зміна відбувається, в основному, за рахунок водню, який має більшу енергію зв'язку з металом. Що стосується дифузійно рухливого водню, його кількість змінюється незначно за всіх досліджених температур і дорівнює 1,1...1,5 см³/дм².

За 120 °C швидкість корозії сталі 08X18H10T практично не змінюється в інтервалі p_{H_2S} 1...5 атм (рис. 1 б) і знаходиться в межах 0,011 до 0,012 мм/рік і є приблизно на порядок меншою, ніж для сталі 09Г2С. Зростання p_{H_2S} від 0 до 5 атм призводить до зменшення (з 7,6 до 3,6 см³/дм²) кількості водню в сталі. Найбільший вклад в це вносить фракція дифузійно рухливого водню (з 1,5 до 0,2 см³/дм²). Кількість водню фракції C_{H800} залишається практично незмінною.

Зараз корозія сталей у сірководневих розчинах з добавками CO₂ виходить на перший план, що пов'язано з його додаванням для підвищення нафтовіддачі пластів та з експлуатацією глибоких родовищ природного газу, які містять вуглекислий газ [6]. Дослідження показали, що вже незначні добавки вуглекислого газу (до $p_{CO_2} = 0,6$ атм) у ~ 6 разів збільшують швидкість корозії сталі 09Г2С в ММВ за $p_{CO_2} = 1$ атм (рис. 3). Подальше збільшення p_{CO_2} призводить до деякого зниження швидкості корозії, яка за $p_{CO_2} = 1...25$ атм знаходиться в межах 0,17...0,20 мм/рік.

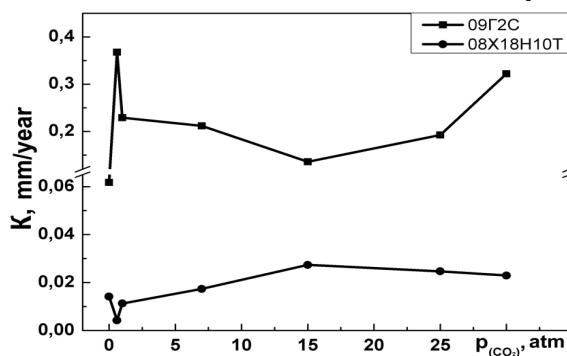


Рис. 3. Залежності швидкості корозії сталей 09Г2С і 08Х18Н10Т в модельній морській воді за 80 °C та парціального тиску сірководню 1 атм від парціальних тисків CO₂.

Fig. 3. Dependence of the corrosion rate of steels 09Mn2Si and 08Cr18Ni10Ti in model seawater at temperature of 80 °C and partial pressure of hydrogen sulfide 1 atm on partial pressure CO₂.

Додавання вуглекислого газу в незначних кількостях (0,6...1,0 атм) майже в 2 рази зменшує наводнювання сталі 09Г2С. Подальше збільшення p_{CO_2} сприяє сильнішому наводнюванню (до 18,6 см³/дм² при 30 атм), причому вклад дифузійно рухливого водню незначний і змінюється зі збільшенням надлишкового CO₂ тиску незначно.

На корозію та наводнювання сталі 08Х18Н10Т добавки вуглекислого газу впливають у значно меншій мірі (рис. 3). Так, при збільшенні p_{CO_2} з 0 до 15 атм її швидкість монотонно збільшується з 0,01 до 0,03 мм/рік і в подальшому майже не змінюється. Кількість абсорбованого водню залишається практично незмінною в інтервалі p_{CO_2} від 0 до 7 атм і знаходиться в межах 3,7...4,2 см³/дм². Зростання тиску до 15 атм зменшує його кількість приблизно вдвічі, а за 30 атм – до 1,3 см³/дм². В основному, як і в сталі 09Г2С, це відбувається за рахунок фракції C_{H800} .

Дослідження опірності корозійно-механічному руйнуванню та наводнюванню сталі 09Г2С показали (рис. 4 а), що за температури 80 °C та $p_{H_2S} = 0..5$ атм і навантаженнях 250...300 МПа спостерігається поява мікротріщин < 100 мкм та водневе пухиріння сталі. Так, за p_{H_2S} 0 і 0,2 атм збільшення навантаження не призводить до суттєвої зміни кількості тріщин. Збільшення p_{H_2S} до 1 атм призводить до зростання кількості тріщин, переважно, коротких (< 50 мкм). Істотне збільшення їх кількості спостерігається за навантаження 300 МПа. За цих умов також з'являються тріщини довжиною понад 100 мкм. За $p_{H_2S} = 3...5$ атм тріщин не виявлено, натомість спостерігається лише пухиріння сталі. Кількість пухирів та їх загальна площа зі збільшенням навантаження зменшується за всіх тисків (рис. 4 б). За тиску 0,2 атм спостерігаються лише пухирі розміром до 0,1 мкм. При $p_{H_2S} = 3$ атм їх кількість майже не змінюється, проте з'являються

пухирі більшого розміру (до 1 мкм). Збільшення тиску до 5 атм призводить до суттєвого зростання кількості малих пухирів і появи значно більших (до 4 мкм.). Слід зазначити, що їх кількість розміром до 0,1 мкм за навантаження 300 МПа є приблизно на порядок меншою, ніж за менших навантажень. Натомість появляються пухирі розміром 3...4 мкм. Слід відмітити збільшення покритої пухирями площі при зростанні p_{H_2S} за всіх навантажень і її зменшення зі зростанням навантаження за однакових p_{H_2S} .

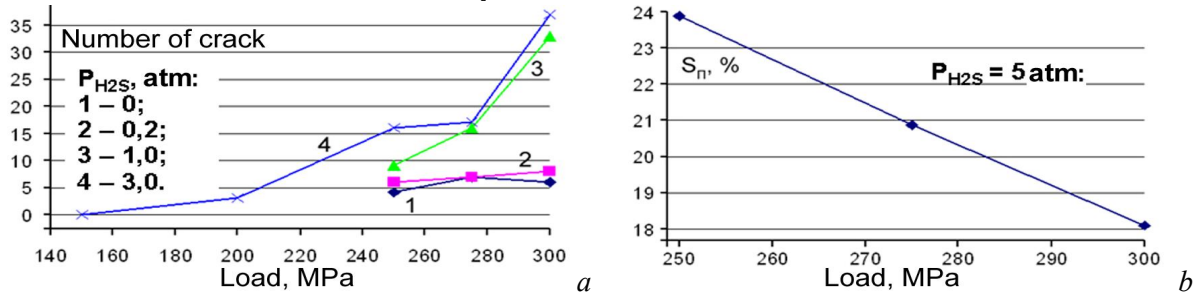


Рис. 4. Залежності кількості тріщин (a) та загальної площі пухирів від навантаження (b) за кородування сталі 09Г2С в модельній морській воді за 80 °С за різних p_{H_2S} .

Fig. 4. Dependence number of cracks (a) and the total area of blisters (b) after corrosion steel 09Mn2Si in model seawater at 80 °C for different p_{H_2S} .

Подібна закономірність спостерігається і за температури 120 °С (рис. 5). Але кількість мікротріщин, особливо розміром більше 50 мкм, є більшою. Також спостерігається пухиріння за $p_{H_2S} = 3$ атм, чого не було за 80 °С.

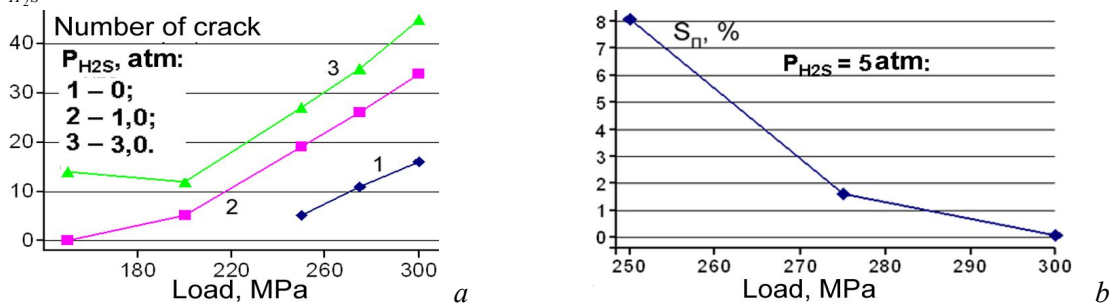


Рис. 5. Залежності кількості тріщин (a) та загальної площі пухирів від навантаження (b) за кородування сталі 09Г2С в модельній морській воді за 120 °С за різних p_{H_2S} .

Fig. 5. Dependence number of cracks (a) and the total area of blisters (b) after corrosion steel 09Mn2Si in model seawater at 120 °C for different p_{H_2S} .

Збільшення температури від 25 до 120 °С за $p_{H_2S} = 1$ атм (рис. 6 a) призводить до зростання кількості тріщин у 2–3 рази за всіх навантажень, особливо розміром до 100 мкм.

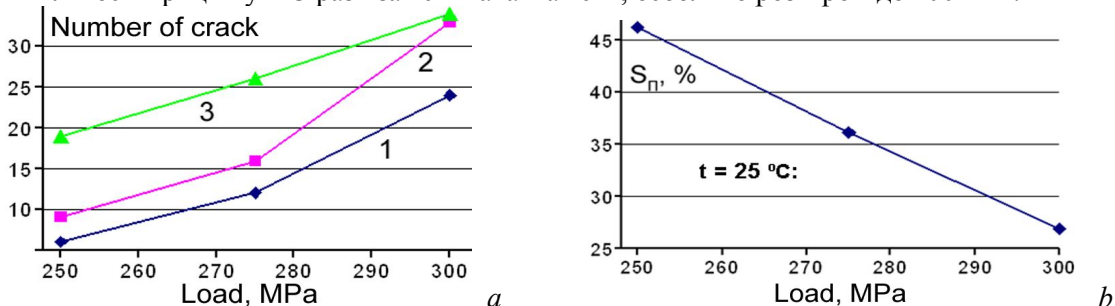


Рис. 6. Залежності кількості тріщин (a) та загальної площі пухирів від навантаження (b) за кородування сталі 09Г2С в модельній морській воді за $p_{H_2S} = 1$ атм та різних температур: 1 – 50; 2 – 80; 3 – 120 °С.

Fig. 6. Dependence number of cracks (a) and the total area of blisters (b) on the load after corrosion steel 09Mn2Si in model seawater at $p_{H_2S} = 1$ atm and different temperatures: 1 – 50; 2 – 80; 3 – 120 °C.

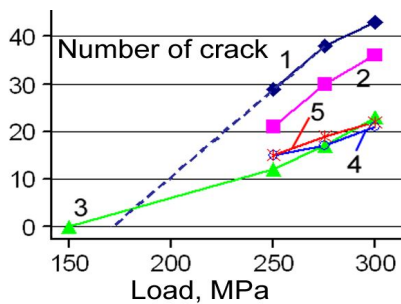


Рис. 7. Залежності кількості тріщин від навантаження за кородування сталі 09Г2С у модельній морській воді за $p_{H_2S}=1$ атм та 80°C від парціального тиску CO_2 (атм).

Fig. 7. Dependence number of cracks on the load after corrosion steel 09Mn2Si in model seawater at $p_{H_2S} = 1$ atm and 80°C on partial pressure CO_2 (atm)
 1 – 0,6; 2 – 1; 3 – 7; 4 – 15; 5 – 30.

Кількість тріщин, розмір яких перевищує 100 мкм, зростає незначно. З ростом температури спостерігається зменшення пухиріння. Так для $p_{H_2S}=1$ атм пухирі проявляються лише за 25 (рис. 6 б) і незначно за 50°C . Причому за 50°C спостерігається пухиріння лише за навантаження 250 МПа. Вплив вуглекислого газу на виникнення тріщин і пухиріння вивчали за температури 80°C та $p_{H_2S}=1$ атм. Показано (рис. 7), що додавання вуглекислого газу (0,6 атм) збільшує кількість тріщин порівняно з його відсутністю. Проте збільшення p_{CO_2} до 1 атм зменшує кількість тріщин, яка залишається практично незмінною до $p_{\text{CO}_2}=25$ атм. При його збільшенні до 30 атм кількість тріщин зростає. Пухиріння сталі за присутності CO_2 не спостерігається.

За умов проведених досліджень сталі 08Х18Н10Т мікротріщин не виявлено і пухиріння не спостерігали.

ВИСНОВКИ

За $t = 80^\circ\text{C}$ сірководень за парціального тиску $p_{H_2S} = 0,2\dots 5$ атм збільшує швидкість корозії сталі 09Г2С у модельній морській воді в 3,7–10,0 разів, а за 120°C практично не впливає на неї. За цих умов наводнювання сталі досягає $\sim 8,0 \text{ см}^3/\text{дм}^2$.

Встановлено, що за 80 та 120°C сірководень за парціального тиску $p_{H_2S} = 1\dots 5$ атм практично не впливає на швидкість корозії сталі 08Х18Н10Т у модельній морській воді і сприяє незначному її наводнюванню ($3,0\dots 5,0 \text{ см}^3/\text{дм}^2$).

Підвищення температури сірководневого середовища знижує швидкість корозії сталей 09Г2С і 08Х18Н10Т та їх наводнювання. Наявність вуглекислого газу в сірководневому середовищі ($p_{H_2S} = 1$ атм) за 80°C підвищує швидкість корозії сталей 09Г2С у 3–6 разів та 08Х18Н10Т – в ~ 3 рази в модельній морській воді, що супроводжується зростанням наводнювання низьколегованої сталі і зниженням його для нержавіючої сталі.

Встановлено, що кількість водневих пухирів на сталі 09Г2С та їх загальна площа зі збільшенням навантаження від 250 до 300 МПа та температури зменшується, а кількість мікротріщин зростає. На ненавантажених зразках спостерігається лише пухиріння.

За умов проведених досліджень сталі 08Х18Н10Т мікротріщин не виявлено і пухиріння не спостерігається.

ЛІТЕРАТУРА

1. Влияние водорода на хрупкость конструкционных сталей и сварных соединений / И.К.Походня, В.И. Швачко, С.А. Коротченко и др. // Автомат. сварка. – 1989. – № 5. – С. 1-4.
2. Коррозийно-механическое разрушение сварных конструкций / В.И. Похмурский, Р.К. Круцан и др. – Киев: Наук. думка, 1995. – 261 с.
3. Радкевич О.И., Похмурский В.И. Влияние сероводорода на работоспособность материалов и оборудования газодобывающих промышленности // Физ.-хим. механика материалов. – 2001. – № 2. – С. 157-168.
4. Hagh G.T. The influence of microstructure on brittle fracture toughness // Metallurg. Trans. A. – 1984. – 15A. – P. 947-959.
5. Sardison J.B., Pitts R.E. Corrosion of Iron in $\text{H}_2\text{S}-\text{CO}_2-\text{H}_2-\text{O}$ System, Mechanism of Sulphide Film Formation and Kinetics of Corrosion // Corrosion. – 1965/21, № 9. – P. 245-253.
6. Мартинюк Т.А., Чернова О.Т. Проект експлуатації газового родовища з вмістом сірководневих домішок // Наук. вісник ІФНТУНГ. – 2012. – №2(32) – Режим доступу: http://nbuv.gov.ua/j-pdf/Nvif_2012_2_22.pdf.
7. Реформатская И.И., Флорианович Г.М. Влияние сульфидных включений в углеродистых и низколегированных сталях на их склонность к локальной коррозии. // Вестник ТГУ. – 1999. – Т. 4, Вып. 2. – С. 136-137.
8. Колотыркин Я.М. Питтинговая коррозия металлов // Москва: Хим. промышленность, 1963. – № 3. – С. 38-46.
9. Кузнецов В.В., Халдеев Г.В., Кичигин В.И. Наводороживание металла в электролитах. – М.: Машиностроение, 1993.