

УДК 620:193.01

## ДЕГРАДАЦІЯ СТАЛІ 09Г2С В УМОВАХ НАФТОПЕРЕРОБКИ

О. Г. АРХИПОВ<sup>1</sup>, М. С. ХОМА<sup>2</sup>, В. А. БОРИСЕНКО<sup>3</sup>, Г. В. ЛІПКО<sup>1</sup>,  
О. В. ЗІНЧЕНКО<sup>1</sup>, О. Г. БОЯРЧУК<sup>1</sup>, Д. О. КОВАЛЬОВ<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Технологічний інститут Східноукраїнського університету ім. В. Даля, Сєверодонецьк;

<sup>2</sup> Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів;

<sup>3</sup> ВАТ "Сєверодонецький НДІХІММАШ"

Досліджено зміну властивостей біметалу 09Г2С+08Х13 з колон К-6 та К-2 ЗАТ "ЛІНИК", які пропрацювали відповідно 27 та 12 років. Порівняно механічні властивості при 20 і 200°C експлуатованої сталі 09Г2С із металом у стані постачання. Показано, що серед механічних характеристик найінформативніші показники  $\sigma_{0,2}$ ,  $\sigma_B$ ,  $\delta$ , а також комплексна величина  $\sigma_{0,2} / \sigma_B$ . Відносне звуження  $\psi$  та ударна в'язкість внаслідок значного розкиду результатів вимірів недостатньо інформативні. Тривала експлуатація біметалу спричинила виразкову корозію внутрішньої поверхні колони, корозійне розтріскування в зоні термічного впливу зварних швів та ножову корозію. З'ясовано, що теорія дислокацій адекватно пояснює причини і механізм зміцнення сталей під час експлуатації в агресивних середовищах.

**Ключові слова:** біметал, деградація металу, механічні властивості, металографія, корозійне пошкодження, дислокації.

Забезпечення необхідного рівня надійності елементів конструкцій і технологічного устаткування, які експлуатують в умовах дії механічних навантажень і корозивно-агресивних середовищ, завжди в центрі уваги інженерної практики. Для крупнотоннажних нафтопереробних виробництв, аварії на яких спричиняють значні економічні і екологічні збитки, це питання першочергове.

Стадійність виробництва, складний і змінний склад середовища, використання різних сталей і сплавів, великі габарити обумовлюють протікання відмінних за своєю природою корозійних процесів навіть в одному апараті. Деструктивні процеси в металі обладнання інтенсифікують також тривалі зупинки виробництва. Хоча вони можуть бути нетривалі, їх вплив на роботоздатність обладнання буває визначальним. В умовах довготривалої експлуатації за дії агресивного середовища і значних механічних навантажень у сталях відбуваються незворотні процеси, що ведуть до структурних перетворень і змін механічних характеристик.

Для оцінки ступеня деградації сталей та зварних з'єднань використовують різні підходи та показники [1, 2]. Для конструкційних матеріалів найважливішими є механічні характеристики, бо саме вони визначають можливість їх подальшого застосування. Отже, необхідно проаналізувати чутливість різних механічних характеристик для оцінювання деградаційних процесів та визначити серед них найоб'єктивніші.

Зараз багато уваги приділяють зміні властивостей трубних сталей внаслідок тривалої експлуатації в різних галузях [3–5]. Однак їх деградація в умовах роботи нафтопереробних і хімічних підприємств висвітлена не так ґрунтовно.

**Методичні підходи.** Досліджували біметал 09Г2С + 08Х13 товщиною 12 (9 + 3) mm з колони К-6 (робоче середовище бензин;  $t = 182^\circ\text{C}$ ;  $P = 0,195 \text{ MPa}$ )

після 27 років експлуатації, з колони К-2 (робоче середовище бензин, гас, мазут, гудрон;  $t = 110...380^{\circ}\text{C}$ ;  $P = 0,18...0,40 \text{ МПа}$ ) після 12 років експлуатації на ЗАТ “ЛИНИК” та в стані постачання.

Темплети з колони К-2 вирізали з ділянки, де середня температура становила  $\sim 182^{\circ}\text{C}$ , що давало можливість порівнювати властивості металу з різних колон. З них було знято плакувальний шар завтовшки 3 мм і виготовлено стандартні зразки для досліджень на розтяг. Сталі після тривалої експлуатації вивчали при 20 і  $200^{\circ}\text{C}$ . Результати порівнювали із характеристиками неексплуатованої листової сталі 09Г2С.

На розтяг випробовували стандартні зразки діаметром 5 мм на машині Р-5 згідно з ГОСТ 1497-84, за підвищених температур – згідно з ГОСТ 9651-84, ударну в’язкість визначали на маятниковому копрі МК-30А згідно з ГОСТ 9454-78. Досліджували не менше трьох зразків, а за високих температур – п’ять. Твердість основного металу і зварного шва заміряли на поперечному перерізі твердомірами ТШ-2М згідно з ГОСТ 9012-59 і ТК-2М згідно з ГОСТ 9013-59. Для металографії використовували мікроскопи МБС та МИМ-8М. Міцність зчеплення шарів біметалу досліджували на розривній машині в спеціальних пристроях, визначаючи границю міцності на відрив  $\sigma_{br}$ .

Поляризаційні криві знімали за допомогою потенціостата П-5827М зі швидкістю розгортки потенціалу 4 V/h. Електрод порівняння – хлоридсрібний, допоміжний – платиновий дріт. Значення потенціалів переводили на шкалу нормального водневого електрода.

**Результати та їх обговорення.** Про деградаційні процеси в сталі після експлуатації свідчить значний розкид результатів досліджень за різних температур (рис. 1а, б; таблиця). За нормальної температури деградована сталь відрізняється незначним збільшенням значень  $\sigma_B$  (на 3...5 МПа) і зростанням  $\sigma_{0,2}$  на 11...41 МПа, що говорить про її зміцнення з часом [6]. Складність порівняння з базовим значенням, що пов’язана з відсутністю даних про ці показники у сталей на момент початку експлуатації, можна частково усунути, використовуючи комплексний показник  $\sigma_{0,2} / \sigma_B$ . При  $20^{\circ}\text{C}$  виявлено його зростання до 0,63...0,67 порівняно з 0,59...0,61 для вихідної сталі, що свідчить про деградаційні процеси. Відносно звуження  $\psi$  недостатньо інформативне не лише через велику розбіжність отриманих значень, але й неадекватність змін у часі внаслідок наводнювання металу в певних середовищах, що викликає окрихчення сталі і унеможливує чітку його оцінку.

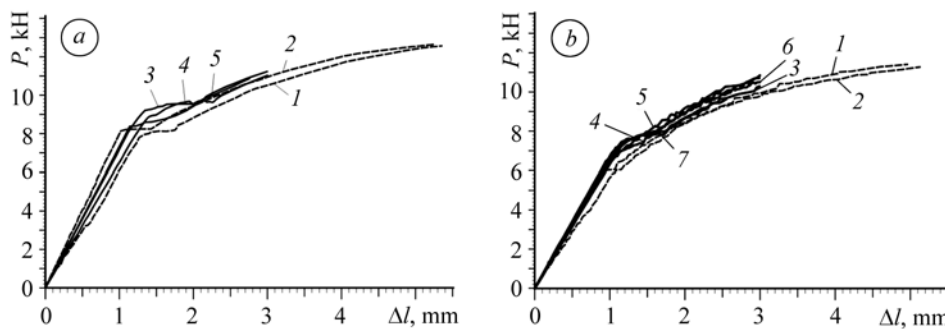


Рис. 1. Діаграма розтягу сталі 09Г2С при  $20^{\circ}\text{C}$  (а) та  $200^{\circ}\text{C}$  (б):  
1, 2 – вихідна сталь; 3–7 – деградована.

Fig. 1. Diagram of 09G2S steel tension at temperature  $20^{\circ}\text{C}$  (a) and  $200^{\circ}\text{C}$  (b):  
1, 2 – initial steel; 3–7 – degraded.

При  $200^{\circ}\text{C}$  крива розтягу сталі після тривалої експлуатації хвиляста за напружень, вищих за границю текучості. Для вихідної і експлуатованої сталі при

20°C такий характер спостерігається лише на ділянці текучості і виражений значно менше.

#### Результати досліджень сталі 09Г2С на розтяг за різних температур

Час експлуатації	Температура досліджень $t, ^\circ\text{C}$	Напруження, МПа		$\sigma_{0,2} / \sigma_B$
		$\sigma_{0,2}$	$\sigma_B$	
27 років	20	322,7	479,7	0,67
	20	313,9	476,8	0,66
	20	300,2	472,8	0,63
	200	265,9	427,7	0,62
	200	246,2	441,5	0,56
	200	235,4	441,5	0,53
	200	260,0	436,5	0,60
	200	266,8	429,7	0,62
Неексплуатованих	20	281,7	473,9	0,59
	20	289,8	473,6	0,61
	250	213,6	430,0	0,50
	250	213,6	422,3	0,51

Таку поведінку можна пояснити тим, що під час тривалої експлуатації відбулись значні структурні зміни. Найчастіше це проявляється у випадінні на межах зерен карбідів та подрібненні зерна [6]. Особливо яскраво це видно на сталі 08Х13 (рис. 2). Вони є бар'єрами для руху дислокацій, що зміцнює сталь. Отже, за навантажень, що відповідають границі текучості матеріалу і перевищують її, розтяг деградованих сталей буде ступінчастим. Спочатку зсуви йдуть вздовж ліній ковзання до місць скупчення новоутворень, потім енергія витрачається для переходу на інший рівень ліній ковзання і подальша деформація протікає вздовж них. Подрібнення зерна під час експлуатації посилює ці процеси. Саме новоутворення в структурі деградованих сталей зумовлюють значний розкид значень  $\sigma_{0,2}$  незалежно від температури випробувань. Зростання температури випроб до 200°C не може змінити розмір неметалевих включень і зерен металу та суттєво знизити опір бар'єрів – ланцюгів карбідів та інших неметалевих включень на межі кристалів.

Міцність зчеплення  $\sigma_{br}$  біметалу 09Г2С+08Х13 з колон К-6, К-2 та вихідного металу становить 365...447; 482...517 та 505...576 МПа, відповідно. Це свідчить

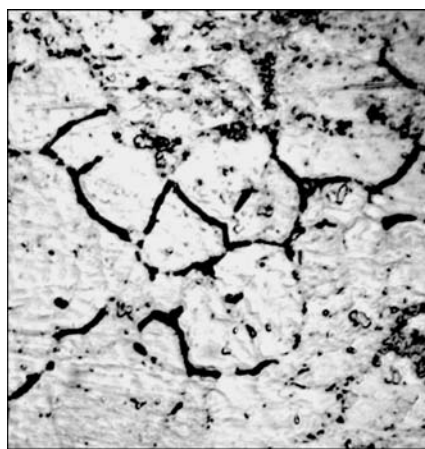


Рис. 2. Мікроструктура сталі 08Х13 після 27 років експлуатації біметалу.  $\times 900$ .

Fig. 2. Microstructure of 08X13 steel after 27 years of bimetal exploitation.  $\times 900$ .

про її зниження зі зростанням часу експлуатації: на ~8% за 12 років і на ~24% за 27 років.

Ударна в'язкість основного металу 09Г2С з колони К-6 дорівнювала  $30,0 \cdot 10^5$ ;  $30,8 \cdot 10^5$ ;  $25,8 \cdot 10^5$  J/m<sup>2</sup>, а його зварного шва  $13,7 \cdot 10^5$ ;  $14,7 \cdot 10^5$ ;  $14,4 \cdot 10^5$ ;  $15,7 \cdot 10^5$ ;  $17,0 \cdot 10^5$  J/m<sup>2</sup>. Твердість зварних швів плакувального шару знаходилась в інтервалі 270...320 НВ, а твердість шва в стані постачання 180...220 НВ. Через значний розкид значень ускладнено використання цих характеристик для адекватної оцінки ступеня деградації сталі або сплаву.

Тривала експлуатація біметалу призвела до розвитку виразкової корозії (рис. 3а) внутрішньої поверхні днища колони (плакувальний шар зі сталі 08Х13) та появи тріщин корозійного розтріскування в зоні термічного впливу зварних швів (рис. 3б).

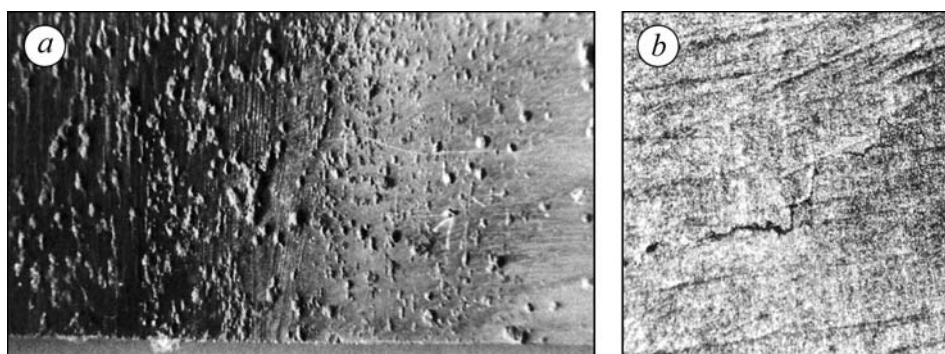


Рис. 3. Пошкодження плакувального шару біметалу 09Г2С + 08Х13:  
а – виразкова корозія; б – корозійне розтріскування сталі 08Х13.  $\times 5$ .

Fig. 3. Damage of the plating layer of bimetal 09Г2С + 08Х13:  
а – pitting corrosion of bottom; б – stress corrosion cracking of 08Х13 steel.  $\times 5$ .

У верхніх ділянках колони основний метал плакувального шару пошкоджений виразковою корозією з розшаруванням металу по дну виразки (рис. 4а), а в зварному шві були місця з ножовою корозією (рис. 4б). Ці пошкодження, які є концентраторами напружень, разом із зміцненням металу можуть пришвидшити повне руйнування колони.

Структурні зміни в металах після тривалої експлуатації передбачають можливі зміни їх електрохімічних характеристик [7, 8]. Дослідження сталі 09Г2С у 3%-му водному розчині NaCl показали, що її потенціал корозії після 27 років експлуатації на ~30 mV від'ємніший і струм корозії в ~1,7 рази вищий, ніж для вихідної. Це пов'язано зі зростанням швидкості анодних процесів за практично однакової ефективності катодних.

Для пояснення подібності процесів, що протікають під час деградації різних сталей, можна скористатись теорією дислокацій. Практично для всіх зафіксованих випадків старіння і деградації характерне зміцнення незалежно від режиму експлуатації, навіть за тривалого статичного навантаження у повітрі [3]. Воно супроводжується подрібненням зерна, а отже, згідно з теорією Петча–Хола [9, 10], збільшенням кількості бар'єрів для руху дислокацій. Орієнтація зерен у металі, як правило, довільна, через що змінюється напрям розповсюдження дислокацій. Це веде до їх розщеплення і появи бар'єрів Ломер–Котрелла. На їх подолання теж необхідна додаткова енергія, що викликає збільшення опору деформації.

Після тривалої експлуатації у всіх зразках на межах кристалітів скупчуються різні неметалеві включення та дефекти всередині кристалів внаслідок дії механічних, теплових та інших навантажень. Під час руху дислокацій вони взаємодіють з дефектами. Залежно від когерентності чи некогерентності зв'язку дефекту і крис-

тала можливе або перерізання дефекту дислокацією, або його огинання. Але в обох випадках це вимагає додаткової енергії. Оскільки зафіксовані випадки зміцнення і зменшення пластичності не перевершують декілька десятків відсотків, можна зробити висновок про переважну некогерентність зв'язку дефекту і кристала. Через те, що біля дефекту у вигляді некогерентної частинки скупчуються дислокації, то саме тут з часом утворюються, залежно від рівня напружень і середовища, джерела розвитку корозійного розтріскування або міжкристалітної корозії. Отже, запропонований підхід дає можливість адекватно пояснити механізм спочатку зміцнення, а потім деградації сталей під час експлуатації в корозивних середовищах.

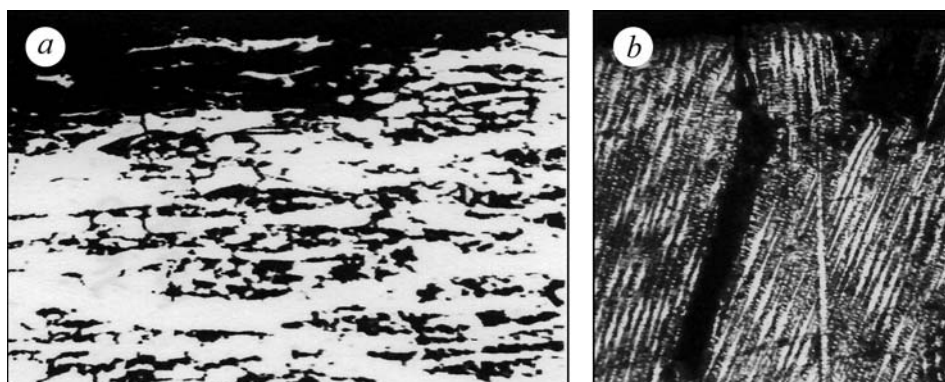


Рис. 4. Корозійні пошкодження плакувального шару верхніх ділянок колони К-6:  
*a* – основний метал; *b* – зварний шов.  $\times 150$ .

Fig. 4. Corrosion damages of the plating layer of upper areas of K-6 column:  
*a* – parent metal; *b* – welded joint.  $\times 150$ .

Взагалі комплексна оцінка деградації сталі є досить показова і дозволяє намітити шляхи для її подальшого вивчення, щоб забезпечити надійну експлуатацію обладнання, яке працює в умовах нафтопереробних виробництв.

#### ВИСНОВКИ

Комплексні дослідження з визначення ступеня деградації сталі 09Г2С і біметалу 09Г2С+08Х13 показали, що серед механічних характеристик найінформативніші  $\sigma_{0,2}$ ,  $\sigma_B$ ,  $\delta$ , а також комплексний показник  $\sigma_{0,2}/\sigma_B$ . Встановлено, що після тривалої експлуатації міцність сталі зростає. Відносне звуження  $\psi$  недостатньо інформативне не лише через велику розбіжність отриманих значень, але й неадекватність змін у часі внаслідок наводнювання металу в певних середовищах, що викликає окрихчення сталі і унеможливорює чітку його оцінку.

Ударна в'язкість  $KC$  має важливе значення для оцінки ступеня деградації сталі. Тому, крім зміни безпосередньо величини  $KC$  оцінка можлива шляхом вимірювання зміщення температури в'язко-крихкого переходу під час досліджень на удар. Не зважаючи на досить великий діапазон змін абсолютних значень  $KC$ , оцінити ступінь деградації, використовуючи тільки його, проблематично через значний розкид результатів і труднощі вибору базового значення, від якого ведеться підрахунок. Металографічні дослідження показали, що плакувальний шар внутрішньої поверхні колони К-6 ЗАТ "ЛИНИК" після тривалої експлуатації пошкоджений виразковою корозією, корозійним розтріскуванням у зоні термічного впливу зварних швів та ножовою корозією. Теорія дислокацій адекватно пояснює причини і механізм зміцнення сталей під час експлуатації в агресивному середовищі.

**РЕЗЮМЕ.** Исследовано изменение свойств биметалла 09Г2С+08Х13 из колонн К-6 и К-2 ЗАО “ЛИНИК”, которые проработали соответственно 27 и 12 лет. Сравнивали механические свойства при температурах 20 и 200°С эксплуатируемой стали 09Г2С с металлом в состоянии поставки. Показано, что среди механических характеристик наиболее информативные  $\sigma_{0,2}$ ,  $\sigma_B$ ,  $\delta$ , а также комплексная величина  $\sigma_{0,2}/\sigma_B$ . Относительное сужение  $\psi$  и ударная вязкость вследствие значительного разброса результатов измерений недостаточно информативны. Длительная эксплуатация биметалла обусловила язвенную коррозию внутренней поверхности колонны, коррозионное растрескивание в зоне термического влияния сварных швов и ножевую коррозию. Выяснено, что теория дислокаций адекватно объясняет причины и механизм упрочнения сталей во время эксплуатации в агрессивных средах.

**SUMMARY.** The change of properties of 09Г2С+08Х13 bimetal from the К-6 and К-2 columns of Joint-stock company “LINIK” which have been working for 27 and 12 years, respectively are evaluated. Mechanical properties of 09Г2С steel exploited at 20 and 200°С were compared with the metal in as-received state. It was shown that among mechanical characteristics, the most informative are indices  $\sigma_{0,2}$ ,  $\sigma_B$ ,  $\delta$ , and also a complex value  $\sigma_{0,2}/\sigma_B$ . Relative narrowing in area  $\psi$  and fracture toughness, because of considerable scattering of results, is informative not enough. The long-term exploitation of the bimetal caused the development of pitting corrosion of the internal surface of the column, stress corrosion cracking in the heat-affected zone of the weld and knife-line corrosion. It was found that the dislocation theory explains adequately the causes and a mechanism of steel strengthening during exploitation in aggressive environments.

1. *Похмурський В. І., Хома М. С.* Корозійна втома металів і сплавів. – Львів: Сполом, 2008. – 301 с.
2. *Никифорчин Г. М., Студент О. З., Марков А. Д.* Аномальний прояв високотемпературної деградації металу шва зварного з'єднання оццднолегованої сталі // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2007. – № 1. – С. 73–80.  
(*Nykyforchyn H. M., Student O. Z., and Markov A. D.* Abnormal Manifestation of the High-Temperature Degradation of the Weld Metal of a Low-Alloy Steel Welded Joint // Materials Science. – 2007. – № 1. – P. 77–84.)
3. *Изменение структуры и свойств трубной стали во время длительных выдержек под нагрузкой / С. И. Ильин, М. А. Смирнов, Ю. И. Пашков и др.* // Изв. Челябин. научн. центра. – 2002. – № 4. – С. 42–46.
4. *Горынин Н. В., Тимофеев Б. Т.* Старение материалов оборудования атомных электростанций после проектного ресурса // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2006. – № 2. – С. 13–27.  
(*Gorynin I. V. and Timofeev B. T.*, Aging of Materials of the Equipment of Nuclear Power Plants after Designed Service Life // Materials Science. – 2006. – № 2. – P. 155–169.)
5. *Тимофеев Б. Т., Шалыгин А. С.* Оценка изменения свойств сварных соединений трубопроводов из углеродистых сталей за проектный срок службы // Вопросы материаловедения. – 2004. – № 3. – С. 54–61.
6. *Оцінка деградації сталей обладнання нафтопереробних і хімічних виробництв / О. Г. Архипов, О. В. Зінченко, Д. О. Ковальов та ін.* // Металеві конструкції. – 2009. – 15, № 2. – С. 117–122.
7. *Звірко О.* Вплив тривалої експлуатації сталей магістральних нафтопроводів на їх електрохімічні властивості // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2008. – 2, спец. вип. № 7. – С. 797–802.
8. *Електрохімічна оцінка експлуатаційної деградації авіаційного алюмінієвого сплаву / Г. М. Никифорчин, О. П. Осташ, О. Т. Цирульник та ін.* // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2008. – № 2. – С. 87–91.  
(*Nykyforchyn H. M., Ostash O. P., Tsyryl'nyk O. T., Andreiko I. M., and Holovatyuk Yu. V.* Electrochemical Evaluation of the In-Service Degradation of an Aircraft Aluminum Alloy // Materials Science. – 2008. – № 2. – P. 254–259.)
9. *Хоникомб Р.* Пластическая деформация металлов. – М.: Мир, 1972. – 408 с.
10. *Кунин И. А.* Теория упругих сред с микроструктурой. – М.: Наука, 1975. – 415 с.

Одержано 09.08.2010