DOI: 10.17122/ntj-oil-2018-2-110-115
УДК 622.180

А.Г. Гареев, О.А. Насибуллина (Уфимский государственный нефтяной технический университет, г. Уфа, Российская Федерация)

ПРОЯВЛЕНИЯ ФИЗИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ ФЕРРИТО-ПЕРЛИТНЫХ СТАЛЕЙ

Aleksey G. Gareev, Oksana A. Nasibullina (Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, the Russian Federation)

PHYSICAL CORROSION PROCESSES IN FERRITE-PEARLITIC STEELS

Введение

Изучены проявления физической коррозии феррито-перлитных сталей. Рост зерен приводит к ухудшению физико-механических свойств стали, наблюдается при длительной выдержке стали при определенных температурах: доэвтектоидные стали или заэвтектоидные стали, при этом происходит рост аустенитных зерен. При охлаждении приводит к образованию крупнозернистой феррито-перлитной структуры. Стали с такой структурой имеют низкие механические характеристики.

Цели и задачи

Исследовать влияние физического воздействия среды на феррито-перлитные стали; механизмы и процессы, происходящие внутри стали при физической коррозии; процессы разрушения стали, вызванные обезуглероживанием, науглероживанием, фазовыми переходами, выделением карбидов, водорода, воды и метана на дефектах, неметаллических включениях и границах зерен, а также ростом зерен и образованием эвтектических сплавов и распадом твердого раствора.

Результаты

Выявлены различные проявления физической коррозии феррито-перлитных сталей, которые приводят к ухудшению физико-механических свойств стали.

Background

Results of physical corrosion of ferrite-pearlitic steels have been studied. The growth of grains leads to a deterioration in the physical and mechanical properties of steel, is observed with prolonged aging of the steel at certain temperatures: pre-eutectoid steels or hypereutectic steels, with the growth of austenite grains. Upon cooling, a coarse-grained ferrite-pearlite structure forms. Steels with such a structure have low mechanical characteristics.

Aims and Objectives

To study the influence of the physical influence of the medium on ferrite-pearlitic steels, the mechanisms and processes occurring inside the steel during physical corrosion, the process of destruction of steel caused by decarburization, carburizing, phase transitions, the release of carbides, hydrogen, water and methane on defects, nonmetallic inclusions and grain boundaries and also growth of grains and the formation of eutectic alloys and the decomposition of a solid solution.

Results

Various manifestations of physical corrosion of ferrite-pearlitic steels have been revealed, which lead to a deterioration in the physicomachanical properties of steel.

Представлена ванадиевая (катастрофическая) коррозия. Отмечено, что система Fe - V₂O₅ образует эвтектический сплав (температура его плавления ниже температуры плавления оксида ванадия и стали), что приводит к плавлению металлоконструкции.

Отмечено, что при работе ряда аппаратов нефтепереработки наблюдается науглероживание стали, приводящее к повышению прочности и снижению пластичности. Это приводит к повышению вероятности хрупкого разрушения аппарата. При взаимодействии кислорода со сталью наряду с окислением железа происходит окисление углерода, входящего в состав цементита. Обезуглероживание приводит к уменьшению прочности стали полностью или ее поверхностных слоев.

В статье представлена водородная хрупкость стали, или водородная коррозия, которая возникает в атмосфере молекулярного водорода при температуре выше 200 °C. Также показана схема образования карбонильной коррозии, которая возникает при взаимодействии металла с угарным газом при высоких давлениях и повышенных температурах в результате протекания обратимой реакции.

Vanadium (catastrophic) corrosion is represented. It is noted that the Fe - V₂O₅ system forms at eutectic alloy (its melting temperature is lower than the melting point of vanadium oxide and steel), which leads to the melting of the metal structure.

It is noted that when a number of refineries are operating, the steel is ignited, leading to an increase in strength and a decrease in ductility. This leads to an increase in the probability of brittle failure of the device. In the interaction of oxygen with steel, along with the oxidation of iron, oxidation of the carbon that forms part of the cementite occurs. Decarburization leads to a reduction in the strength of the steel completely or its surface layers.

The article presents hydrogen brittleness of steel or hydrogen corrosion, which occurs in an atmosphere of molecular hydrogen at a temperature above 200 °C. Also a scheme for the formation of carbon-bearing corrosion, which occurs when a metal interacts with carbon monoxide at high pressures and elevated temperatures as a result of a reversible reaction, is shown.

Ключевые слова: физическая коррозия, феррито-перлитные стали, рост чугунов, обезуглероживание, науглероживание, фазовые переходы, выделение карбидов

Key words: physical corrosion, ferrite-pearlitic steels, cast iron growth, decarbonization, carburizing, phase transitions, release of carbides

Коррозией металлов (лат. corrosion – разъедание) называется самопроизвольное разрушение металлических материалов вследствие их физико-химического взаимодействия с окружающей средой [1].

Чаще всего рассматриваются разрушения металла только при химическом [2-4] или электрохимическом воздействии окружающей среды, хотя в понятие коррозия также входит разрушение или ухудшение эксплуатационных свойств металла при физическом воздействии.

В зависимости от условий эксплуатации металлы разрушаются по химическому, электрохимическому, физическому и смешанному механизмам.

Физическая коррозия включает в себя:

- обезуглероживание (декарбюризация);
- науглероживание;
- фазовые переходы;
- выделение карбидов, водорода, воды и метана на дефектах, неметаллических включениях и границах зерен;
- рост чугунов;

- образование эвтектических сплавов;
- распад твердого раствора.

На рисунке 1 приведены проявления физической коррозии феррито-перлитных сталей. Рост зерен (рисунок 1, а) приводит к ухудшению физико-механических свойств стали, наблюдается при длительной выдержке стали при температурах выше точки A_{c3} (дозвтектойдные стали) или A_{cm} (заэвтектойдные стали). При этом происходит рост аустенитных зерен, охлаждение ниже температур γ - α перехода приводит к образованию крупнозернистой феррито-перлитной структуры. Стали с такой структурой имеют низкие механические характеристики.

На рисунке 1, б представлена *ванадиевая (катастрофическая) коррозия*.

Если топливо содержит соединения ванадия, то может происходить ванадиевая коррозия стали. Система Fe - V_2O_5 образует эвтектический сплав (температура его плавления ниже температуры плавления оксида ванадия и стали). Это приводит к плавлению металлоконструкции. Следует отметить, что в нефти ванадий содержится внутри органической молекулы типа гемоглобина - $C_{36}H_{40}O_5NV$. Окись ванадия V_2O_5 образуется при высокотемпературном распаде этого соединения.

Эффективным методом защиты от ванадиевой коррозии является введение в топливо соединений Ca, Mn, Si. При этом окись ванадия химически связывается с ними и не образует эвтектического сплава со сталью.

Рисунок 2. Проявления физической коррозии феррит-перлитных сталей

При работе ряда аппаратов нефтепереработки наблюдается *науглероживание стали* (рисунок 1, в), приводящее к повышению прочности и снижению пластичности. Это вызывает повышение вероятности хрупкого разрушения аппарата.

Науглероживание обусловлено взаимодействием железа с угарным газом по реакции

При взаимодействии кислорода со сталью (рисунок 1, г) наряду с окислением железа происходит окисление углерода, входящего в состав цементита, по реакции

Обезуглероживание приводит к уменьшению прочности стали полностью или ее поверхностных слоев. Наибольшее обезуглероживание вызывают (в порядке уменьшения): водяной пар, углекислый газ, кислород, воздух. С увеличением углерода в стали скорость ее обезуглероживания падает. Al и W уменьшают склонность к декарбюризации. Cr, Mn и Co незначительно влияют на процесс. Si, Ni и V почти не оказывают влияния на этот процесс. CO и CH₄ уменьшают степень обезуглероживания.

Кроме кислорода водород также может вызывать обезуглероживание с образованием метана:

Самым эффективным методом борьбы с этим видом коррозии является применение защитных атмосфер.

Водородная хрупкость стали, или *водородная коррозия* (рисунок 1, д), возникает в атмосфере молекулярного водорода при температуре выше 200 °С при высоких давлениях и при 300 °С при нормальном давлении [5-7].

Молекулярный водород образуется в результате переработки углеводородов и электролиза воды. Он также образуется при

нарушении технологии сварки (влажные электроды).

При *водородной хрупкости* происходит:

- образование хрупкого твердого раствора;
- выделение по границам зерен или дефектам молекулярного водорода;
- обезуглероживание стали с образованием метана;
- восстановление оксидов по границам зерен с образованием воды.

Метан образуется по реакции (3), а вода по реакции (4)

Образование хрупкого твердого раствора и выделение водорода на дефектах и границам зерен происходит также и при нормальных температурах под воздействием атомарного водорода.

Эффективным методом борьбы с этим видом коррозии является *применение полностью раскисленных сталей*, имеющих малое число дефектов.

Карбонильная коррозия (рисунок 1, е) возникает при взаимодействии металла с угарным газом при высоких давлениях и повышенных температурах в результате протекания обратимой реакции [8, 9].

На начальном этапе карбонильная коррозия протекает чисто по химическому механизму с образованием карбониллов. Однако карбонилы являются нестойкими соединениями, которые разлагаются с образованием металла и угарного газа.

Конечным продуктом коррозии является не соединение металла, а металл в виде порошка, не связанного с металлом-основой. Жидкие металлы могут растворять ряд металлов и соединений, например, ртуть растворяет золото, жидкий натрий - силикаты [10].

Большой практический интерес представляет взаимодействие жидкого в нормальных условиях металла - ртути. При ее контакте с золотом, серебром, оловом и рядом металлов образуются их амальгамы (рисунок 2).

Рисунок 2. Образование амальгамы золота

При воздействии ртути на алюминий растворяется только пассивная пленка (рисунок 3). Незащищенный алюминий разрушается даже на воздухе.

Рисунок 3. Коррозия алюминия, спровоцированная ртутью

Выводы

1. Выявлены различные проявления физической коррозии феррито-перлитных сталей, которые приводят к ухудшению физико-механических свойств стали.

Список литературы

1. Гареев А.Г., Ризванов Р.Г., Насибуллина О.А. Коррозия и защита металлов в нефтегазовой отрасли. Уфа: Гилем, 2016. 352 с.
2. Тюсенков А.С., Черепашкин С.Е. Причины коррозии насосно-компрессорных труб нефтепромыслов и технологическое повышение их долговечности // Научно-технические технологии в машиностроении. 2016. № 6. С. 11-16.
3. Тюсенков А.С. Коррозионная стойкость стали 13ХФА // Сталь. 2016. № 2. С. 53-57.
4. Tyusenkov A.S., Cherepashkin S.E. Scale Inhibitor for Boiler Water Systems // Russian Journal of Applied Chemistry. 2014. Vol. 87. No. 9. P. 1240-1245.
5. Гареев А.Г., Насибуллина О.А., Ризванов Р.Г. Исследование водородного охрупчивания металла, приводящего к разрушению металлоконструкции // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. 2017. Вып. 1 (107). С. 107-115.
6. Насибуллина О.А., Абдуллин Т.Э. Исследование воздействия сероводородсодержащего газоконденсата на сталь 09Г2С // Проблемы сбо-

2. Представлена ванадиевая (катастрофическая) коррозия. Отмечено, что система Fe - V_2O_5 образует эвтектический сплав (температура его плавления ниже температуры плавления оксида ванадия и стали), что приводит к плавлению металлоконструкции.
3. Отмечено, что при работе ряда аппаратов нефтепереработки наблюдается науглероживание стали, приводящее к повышению прочности и снижению пластичности, что вызывает повышение вероятности хрупкого разрушения аппарата. При взаимодействии кислорода со сталью наряду с окислением железа происходит окисление углерода, входящего в состав цемента. Обезуглероживание приводит к уменьшению прочности стали полностью или ее поверхностных слоев.
4. Водородная коррозия возникает в атмосфере молекулярного водорода при температуре выше 200 °С.
5. Карбонильная коррозия возникает при взаимодействии металла с угарным газом при высоких давлениях и повышенных температурах в результате протекания обратимой реакции.

References

1. Gareev A.G., Rizvanov R.G., Nasibullina O.A. *Korroziya i zashchita metallov v neftegazovoi otrasli* [Corrosion and Protection of Metals in the Oil and Gas Industry]. Ufa, Gilem Publ., 2016. 352 p. [in Russian].
2. Tyusenkov A.S., Cherepashkin S.E. Prichiny korrozii nasosno-kompressornykh trub neftepromyslov i tekhnologicheskoe povyshenie ikh dolgovechnosti [Corrosion Reasons in Oil-Well Tubing of Oil Fields and their Life Technological Support]. *Naukoemkie tekhnologii v mashinostroenii - High Technology in Mechanical Engineering*, 2016, No. 6, pp. 11-16. [in Russian].
3. Tyusenkov A.S. Korroziionnaya stoikost' stali 13KhFA [Corrosion Resistance of 13XhFA]. *Stal' - Steel*, 2016, No. 2, pp. 53-57. [in Russian].
4. Tyusenkov A.S., Cherepashkin S.E. Scale Inhibitor for Boiler Water Systems. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2014, Vol. 87, No. 9, pp. 1240-1245.
5. Gareev A.G., Nasibullina O.A., Rizvanov R.G. Issledovanie vodorodnogo okhrupchivaniya metalla, privodyashchego k razrusheniyu metallokonstruktsii

ра, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. 2017. Вып. 2 (108). С. 121-130.

7. Арчаков Ю.И. Водородная коррозия стали. М.: Металлургия, 1985. 192 с.

8. Гареев А.Г., Насибуллина О.А., Ибрагимов И.Г. Оценка работоспособности труб, имеющих дефекты коррозионного происхождения // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. 2016. Вып. 2 (104). С. 126-136.

9. Abdullin I.G., Gareev A.G. Corrosion-Fatigue Durability of Pipe Steel in Carbonate-Bicarbonate Medium // Materials Science. 1993. Vol. 29. No. 5. P. 539.

10. Воронин Н.Н., Худяков М.А., Бугай Д.Е. Защита от коррозии внутренней поверхности концевых участков труб с заводской изоляцией // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. 2007. Вып. 2 (68). С. 76-78.

[The Study of Hydrogen Embrittlement of the Metal Leading to the Destruction of Metalwork]. *Problemy sbora, podgotovki i transporta nefiti i nefteproduktov - Problems of Gathering, Treatment and Transportation of Oil and Oil Products*, 2017, Issue 1 (107), pp. 107-115. [in Russian].

6. Nasibullina O.A., Abdullin T.E. Issledovanie vozdeistviya serovodorodsoderzhashchego gazo-kondensata na stal' 09G2S [Investigation of Hydrogen Sulfide Bearing Condensed Gas Influence on Steel 09G2S]. *Problemy sbora, podgotovki i transporta nefiti i nefteproduktov - Problems of Gathering, Treatment and Transportation of Oil and Oil Products*, 2017, Issue 2 (108), pp. 121-130. [in Russian].

7. Archakov Yu.I. *Vodorodnaya korroziya stali* [Hydrogen Corrosion of Steel]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1985. 192 p. [in Russian].

8. Gareev A.G., Nasibullina O.A., Ibragimov I.G. Otsenka rabotosposobnosti trub, imeyushchikh defekty korrozionnogo proiskhozhdeniya [Evaluation of the Performance of Pipes with Corrosion Defects]. *Problemy sbora, podgotovki i transporta nefiti i nefteproduktov - Problems of Gathering, Treatment and Transportation of Oil and Oil Products*, 2016, Issue 2 (104), pp. 126-136. [in Russian].

9. Abdullin I.G., Gareev A.G. Corrosion-Fatigue Durability of Pipe Steel in Carbonate-Bicarbonate Medium. *Materials Science*, 1993, Vol. 29, No. 5, pp. 539.

10. Voronin N.N., Khudyakov M.A., Bugai D.E. Zashchita ot korrozii vnutrennei poverkhnosti kontsevykh uchastkov trub s zavodskoi izolyatsiei [Corrosion Protection Of Internal Surface Of Non-Isolated Parts Of Pipes With Factory Isolation]. *Problemy sbora, podgotovki i transporta nefiti i nefteproduktov - Problems of Gathering, Treatment and Transportation of Oil and Oil Products*, 2007, Issue 2 (68), pp. 76-78. [in Russian].

Авторы

• Гареев Алексей Габдуллович, д-р техн. наук, профессор
Уфимский государственный нефтяной технический университет
Профессор кафедры «Технология нефтяного аппаратостроения»
Российская Федерация, 450062, г. Уфа,
ул. Космонавтов, 1
тел. (347) 242-08-36
e-mail: ag.gareev@mail.ru

• Насибуллина Оксана Алексеевна, канд. техн. наук
Уфимский государственный нефтяной технический университет
Доцент кафедры «Технология нефтяного аппаратостроения»
Российская Федерация, 450062, г. Уфа,
ул. Космонавтов, 1
тел. (347) 242-08-36
e-mail: ksu33@bk.ru

The Authors

• Gareev Aleksey G., Doctor of Engineering Sciences, Professor
Ufa State Petroleum Technological University
Professor of Petroleum Technology Equipment Department
1, Kosmonavtov str., Ufa, 450062,
Russian Federation
tel: (347) 242-08-36
e-mail: ag.gareev@mail.ru

• Nasibullina Oksana A., Candidate of Engineering Sciences
Ufa State Petroleum Technological University
Assistant Professor of Petroleum Technology Equipment Department
1, Kosmonavtov str., Ufa, 450062,
Russian Federation
tel: (347) 242-08-36
e-mail: ksu33@bk.ru