

БАЛАКИН В.Ф., д.т.н., профессор
БЕЙГЕЛЬЗИМЕР Я.Е., д.т.н., профессор
ГАЛЬЧЕНКО Г.Ю., к.т.н., доцент
БОГДАН Д.А. *

Национальная металлургическая академия Украины, г. Днепр,
*ООО «Интерпайп НТЗ»

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ ГАРЯЧЕКАТАННЫХ ТРУБ, ПОДВЕРГНУТЫХ ПОВЕРХНОСТНОМУ ПЛАСТИЧЕСКОМУ ДЕФОРМИРОВАНИЮ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ

Введение. Нефтегазовая отрасль главный потребитель труб широкого марочного и геометрического сортамента, до 18% от общего металлофонда. Применяемые горячекатаные трубы имеют технологические недостатки в виде окалины на поверхности, крупнозернистых обезуглероженных поверхностных слоев, высокой шероховатости поверхности. Эти факторы являются инициаторами и интенсификаторами развития коррозионных и усталостных процессов. Поэтому повышение коррозионной стойкости горячекатаных труб для нефтяной отрасли актуальная задача. В какой-то мере проблема решается применением поверхностного пластического деформирования ППД и различных покрытий – цинкования, эмалирования, использование ингибиторов. Повышение долговечности деталей машин методом поверхностного пластического деформирования (ППД) широко используется в промышленности для повышения сопротивляемости малоцикловой и многоцикловой усталости деталей машин [1].

Поверхностное пластическое деформирование основано на способности металлической поверхности воспринимать остаточные пластические деформации без нарушения целостности металла. ППД – один из наиболее простых и эффективных технологических путей повышения работоспособности и надежности материалов [2].

Упрочнение поверхностного слоя деталей пластическим деформированием является эффективным способом повышения их долговечности [3-4].

Существует несколько схем ППД, а именно: дробеструйная упрочняющая обработка, чистовая обработка – обкатыванием шаром, обработка дорнованием, центробежно-шариковая чистовая обработка, обработка чеканкой, упрочнение взрывом, упрочнение виброобкатыванием, выглаживание роликом, алмазное выглаживание и др. [5-8]. Применение ППД, уменьшающих шероховатость за счет поверхностного наклепа, приводит не только к изменению эксплуатационных свойств материала.

Важно, что ППД повышает сопротивление коррозионной и контактной усталости [1].

В то же время применение только ППД не решает вопрос коррозионной стойкости [9].

В условиях трубопрокатного агрегата ТПА 140 ПАО «Интерпайп Нижнеднепровский трубопрокатный завод» (г. Днепр, Украина) производятся трубы тонкостенные и особотонкостенные для различных сфер применения.

Для достижения поставленной цели по уменьшению шероховатости и повышению коррозионной стойкости труб опробована технология, основанная на совместном применении поверхностной пластической деформации с использованием ингибиторов коррозии.

Постановка задачи. Изучить коррозионную стойкость горячекатаных труб при совместном применении ППД и различных ингибиторов коррозии.

Характеристика материалов для проведения исследования

Для проведения исследований и оценки влияния ППД с использованием ингибиторов коррозии были подготовлены образцы трубы 139,7x4 из стали S265J2H, а именно:

- образцы с наружной поверхностью после горячего деформирования и правки;
- образцы с наружной поверхностью, подверженной сглаживанию роликом;
- образцы с наружной поверхностью, подверженной сглаживанию роликом с применением трех ингибиторов коррозии, имеющих различную химическую основу.

Материал трубы

Для проведения исследования из существующего сортамента тонкостенных труб, изготавливаемых ПАО «ИНТЕРПАЙП НТЗ», была выбрана бесшовная горячедеформированная труба 139,7x4 по EN 10210-2 из стали марки S265J2H по EN 10210-1. Фактический химический состав материала трубы приведен в табл. 1.

Таблица 1 - Химический состав материала трубы

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Al	Cu	B	Nb	V	Ti
0,12	0,23	0,54	0,008	0,005	0,06	0,01	0,09	0,035	0,16	0,0002	0,002	≤0,005	≤0,005

Схема ППД и ингибиторы коррозии

Для достижения поставленной цели уменьшения шероховатости наружной поверхности горячедеформированной трубы выбрано сглаживание как одно из понятий поверхностного пластического деформирования [1]. Сглаживание выполнялось при помощи стального ролика.

Шероховатость образца трубы, замеренная до накатки в состоянии трубы после горячего деформирования и правки, составила Ra 2,7-3,2. Шероховатость образца после поверхностного пластического деформирования путем накатки стальным роликом составила Ra 1,7-1,8.

Для проведения исследований были выбраны 3 ингибитора коррозии трех производителей, отличающиеся по своему составу. В целях защиты коммерческих интересов производителей, названия ингибиторов не упоминаются и были закодированы.

Материал №1 представляет собой водосмешиваемый антикоррозионный концентрат, без содержания минерального масла, применяемый для межоперационной защиты изделий из стали, алюминия и других цветных металлов на период промежуточного хранения на складе.

Материал №2 - водорастворимая антикоррозионная добавка на основе HCl, применяемая в качестве смазочно-охлаждающей жидкости в процессах обработки металлов резанием цветных металлов и алюминия.

Материал №3 – ингибитор коррозии, применяемый для питьевой воды, а также для защиты линий осмотической воды, содержит полифосфат и силикат натрия.

Оценка коррозионных свойств

Образец трубы с поверхностью до и после ППД сохранялся в течение 6 месяцев в помещении закрытого склада. Как видно на рис.1а участки трубы, не защищенные оксидной пленкой, прокорродировали. Часть образца, подвергнутая ППД, не имеет следов коррозии.



Рисунок 1 - Образец трубы с поверхностью до (а) и после (б) ППД

Для оценки коррозионной стойкости наружной поверхности образцов, подвергнутых ППД без применения и с применением ингибиторов коррозии, в Научно-исследовательском центре «Качество» (г. Днепр, Украина) были проведены 3 вида исследований, а именно:

- испытания на коррозионную стойкость к действию климатических факторов в камере соляного тумана,
- ускоренные испытания при периодической конденсации влаги,
- электрохимические коррозионные испытания.

Испытания на коррозионную стойкость к действию климатических факторов по ДСТУ ISO 9227:2015 в камере соляного тумана

Метод испытаний. В соответствии с требованиями ДСТУ ISO 9227:2015 п.5.2. «Испытания на коррозию в искусственных атмосферах. Испытания соляным туманом» испытания на стойкость труб в атмосфере соляного тумана проводили в камере соляного тумана SC 450/KWT. Данные испытания позволяют максимально приближенно моделировать морской климат и климаты прибрежных зон благодаря возможности программирования ключевых факторов морской атмосферы – температуры, влажности и концентрации хлорида натрия.

Длительность испытаний составила 120 часов. В качестве среды использовали распыленный 5 % раствор NaCl (соль хлористого натрия – ЧДА). Температура среды – 35°C.

Оценку результатов проводили по степени коррозионного поражения поверхности труб (ГОСТ 9.311-87).

Результаты испытаний четырех образцов сведены представлены в табл. 2.

Таблица 2 - Результаты испытаний защитных свойств ингибиторов на трубных патрубках

№ образца	Степень поражения коррозией, %			
	3 часа	6 часов	9 часов	120 часов
Материал №1	30-45	50-60	65-80	99
Материал №2	5-15	15-45	55-80	99
Материал №3	10-20	20-25	35-45	98
ППД без ингибитора	15	85	90	99

Из приведенных данных видно, что антикоррозионное действие ППД для образцов без применения ингибитора и с применением материалов 2 и 3 одинаково через 3

часа нахождения в камере солевого тумана. Однако при увеличении времени их нахождения до 6 часов, степень поражения для образцов с ППД резко увеличивается до 85%.

Обращает на себя внимание эффект от совместно применения ППД с использованием материала №3. Анализ результатов показывает, что применение с поверхностной пластической деформацией и защитной пленкой материала №3 эффективно снижает скорость коррозионного в 2-2,5 раза при условии транспортировки, хранения и эксплуатации труб в морском климате.

Ускоренные испытания при периодической конденсации влаги по ГОСТ 9.054-75 п. 1.4.3

Метод испытаний. Сущность метода заключается в выдержке образцов в климатической камере в течение определенного времени при воздействии на них коррозионной среды, создаваемой путем поддержания повышенной температуры и относительной влажности воздуха с периодической конденсацией влаги на образцах.

Для проведения испытаний в качестве оборудования использовали камеру с автоматическим регулированием параметров и воду дистиллированную по ГОСТ 6709-72.

Испытания проводили круглосуточно в несколько циклов. Продолжительность каждого цикла испытаний равнялась 24 ч. Каждый цикл состоял из двух частей. В первой части цикла испытания проводили при температуре 400°С и относительной влажности воздуха 95%. Продолжительность первой части цикла составляла 7 ч. Во второй части цикла были созданы условия конденсации влаги на образцах в камере путем их охлаждения на 5-100°С. Продолжительность второй части цикла составляла 17 ч.

Оценка результатов испытаний произведена визуальным методом путем определения суммарной площади всех коррозионных поражений на металлической поверхности образцов, выраженной в процентах (ГОСТ 9.311-87).

Результаты ускоренных испытаний труб в климатической камере при периодической конденсации влаги представлены в табл. 3.

Таблица 3 - Результаты испытаний защитных свойств ингибиторов на трубных патрубках

Образцы	Степень поражения коррозией, %								
	4 часа	8 часов	14 часов	18 часов	24 часа	48 часов	72 часа	96 часов	120 часов
Без обработки	10	25	35	40	55	60	60	65	70
ППД без ингибитора	10-15	25-35	35-45	45-50	50-55	55-60	55-60	60-70	70-75
ППД с материалом №1	0	0	1-2	3-5	8-10	10-20	12-22	15-23	15-25
ППД с материалом №2	0	0	1-3	15-20	20-35	30-35	32-37	35-40	40-50
ППД с материалом №3	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Результаты исследований показали, что после 120 часов испытаний в климатической камере при периодической конденсации влаги, поверхность образцов труб с защитной пленкой материала №1 прокорродировала до 15-25%. Коррозия на трубных патрубках с нанесенным на поверхность материалом №2, после 120 часов испытаний, достигла 40-50%.

На поверхности образцов трубных патрубков с защитной пленкой ингибитора материалом №2 коррозии не обнаружено. Степень поражения коррозией поверхности

образцов трубных патрубков с ППД составила 70-75%. Образец без обработки ингибитором после 120 часов испытаний проржавел до 70%.

На рис. 3 приведены кинематические кривые коррозионного поражения поверхности труб при испытаниях в условиях периодической конденсации влаги.

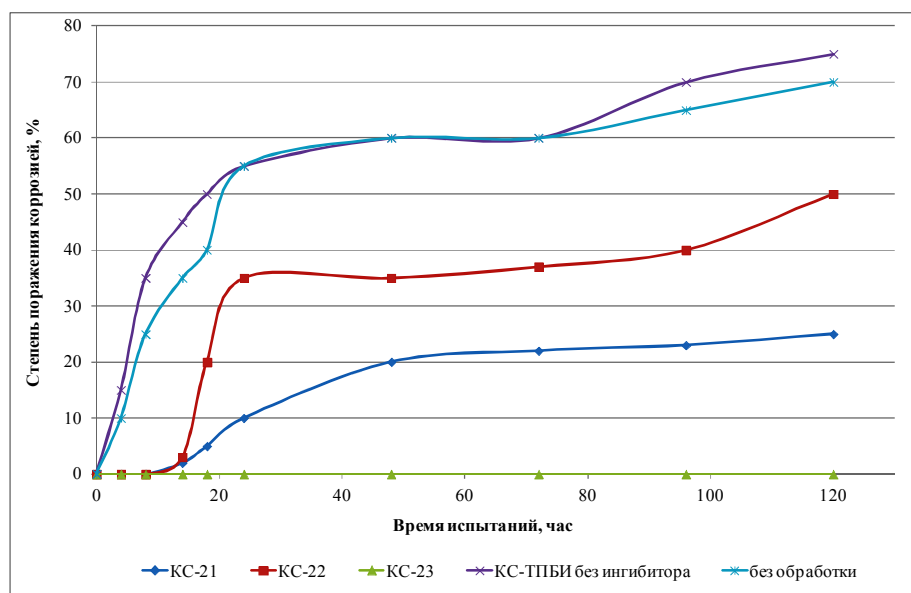


Рисунок 3 - Кинематические кривые коррозионного поражения поверхности труб при испытаниях в условиях периодической конденсации влаги

Электрохимические коррозионные испытания

Метод испытания. Для исследования влияния действия поверхностной пластической деформации с совместной обработкой ингибиторами коррозии на коррозионную стойкость труб использовали электрохимический метод.

Этот метод позволяет с помощью поляризационных кривых определить защитную способность пленки ингибитора по плотности тока и плотность коррозионного тока, пропорциональную скорости коррозии исследуемого металла. Защитную способность ингибированных поверхностей труб оценивают сравнением плотностей коррозионных токов, полученных при поляризации исследуемого электрода в модельной среде, имитирующей коррозионный процесс при эксплуатации труб. Чем меньше плотность коррозионного тока при одинаковой поляризации, тем меньше скорость коррозии и выше защитная способность.

В качестве модельного электролита, имитирующего атмосферную коррозию, использовали 1н Na_2SO_4 . Для экспериментов использовали образцы труб с ограничением рабочей поверхности площадью $0,25 \text{ см}^2$. Поляризационные кривые снимали на потенциостате IPC-Pro (со встроенным микропроцессором и выходом на персональный компьютер) при скорости развертки $0,2 \text{ мВ/с}$. Потенциал регистрировали относительно хлорсеребряного электрода, переводя затем данные на нормальную водородную шкалу. В качестве вспомогательного электрода использовали платиновый. В ходе экспериментов производили перемешивание раствора с помощью магнитной мешалки.

Результаты электрохимических испытаний представлены на рис. 4 в виде анодных поляризационных кривых поверхности труб.

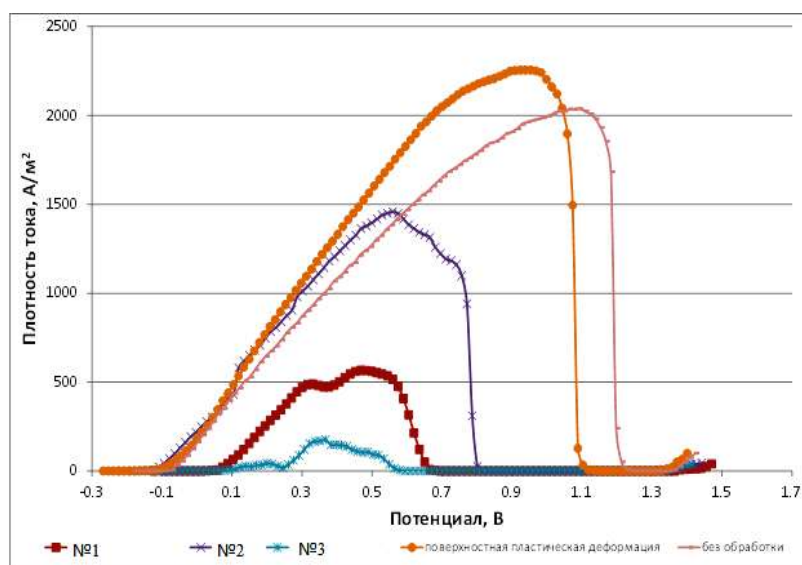


Рисунок 4 - Анодные поляризационные кривые поверхности труб в 1н Na_2SO_4

Анализ параметров анодных поляризационных кривых (рис. 4) показывает существенное влияние совместной обработки поверхности труб поверхностной пластической деформацией и ингибиторами коррозии на электрохимическое поведение поверхности стали.

Установлено, что поверхностная пластическая деформация ускоряет коррозионный процесс на поверхности труб, но совместное применение данной обработки с ингибиторами коррозии показывает положительный результат. Так, при совместной обработке поверхности труб поверхностной пластической деформацией и ингибитором коррозии материал №2 наблюдается снижение критической плотности тока $i_{кр}$ в 1,4 раза. Совместная обработка поверхности труб поверхностной пластической деформацией и ингибитором коррозии материал №1 позволяет снизить критическую плотность тока $i_{кр}$ в 4,0 раза, а применение совместной обработки поверхности труб поверхностной пластической деформацией и ингибитора коррозии материал №3 позволяет снизить критическую плотность тока $i_{кр}$ в 12,25 раз.

Также, при применении совместной обработки поверхности труб поверхностной пластической деформацией с ингибиторами коррозии существенно увеличивается область полной пассивации металла $\Delta E_{нас}$. Без обработки область полной пассивации металла $\Delta E_{нас}$ составляет 0,14 В, с совместной обработкой поверхности труб поверхностной пластической деформацией с ингибиторами коррозии область полной пассивации металла $\Delta E_{нас}$ варьируется от 0,56 В до 0,8 В, что также подтверждает существенное повышение противокоррозионных свойств обработанной поверхности труб.

Выводы. Применение поверхностного пластического деформирования с уменьшением шероховатости повышает антикоррозионные свойства стали в условиях неагрессивных сред с низкой влажностью (закрытый склад). В моделируемых условиях агрессивных сред степень коррозионного поражения стали, подвергнутой только ППД резко возрастает.

Применение поверхностной пластической деформации с ингибиторами коррозии существенно повышает противокоррозионные свойства обработанной поверхности. Из трех примененных в данных исследованиях материалов наилучший результат показал ингибитор коррозии, применяемый для питьевой воды, а также для защиты линий осмотической воды, содержит полифосфат и силикат натрия.

Полученный результат подтверждается тремя видами проведенных исследований.

ЛІТЕРАТУРА

1. Лахтин Ю. М., Леонтьева В. П. Материаловедение : учебник для высших технических учебных заведений. 3-е изд., перераб. и доп. М. : Машиностроение, 1990. 528 с.
2. Попова В. В. Поверхностное пластическое деформирование и физико-химическая обработка : учебное пособие. Рубцовск : Рубцовский индустриальный институт, 2013. 99 с.
3. Повышение долговечности деталей машин пластическим деформированием / А. А. Дудников та ін. *Міжвузівський збірник «НАУКОВІ НОВАТКИ»*. 2011. № 32. С. 128-131.
4. Soady K. A., Mellor B. G., West G. D. Evaluating surface deformation and near surface strain hardening resulting from shot peening a tempered martensitic steel and application to low cycle fatigue. *International Journal of Fatigue*. 2013. Vol. 54. P. 106-117. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2013.03.019>.
5. Janga D. Y., Watkins T. R., Kozaczek K. J. Surface residual stresses in machined austenitic stainless steel. *WEAR ELSEVIER Wear*. 1996. Vol. 194. P. 168-173. URL: <https://www.slideshare.net/Lepuufu/surface-residual-stresses-in-machined-austenitic-stainless-steel>
6. Research of Tool Durability in Surface Plastic Deformation Processing by Burnishing of Steel Without Metalworking Fluids / S. N. Grigoriev та ін. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 2017. Vol. 66. P. 1-6. DOI: 10.4028 / www.scientific.net / KEM.746.120.
7. The effect of surface plastic deformation produced by shot peening on corrosion behavior of a low-alloy steel / H. Kovaci, та ін. *Surface and Coatings Technology*. 2019. Vol. 360. P. 78 – 86. URL: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.01.003>.
8. Dudkina N. G. Corrosion resistance of steel 45 subjected to electromechanical treatment and Surface plastic deformation. *Metal Science and Heat Treatment*. 2018. Vol. 59. P. 9-10. DOI: 10.1007/s11041-018-0194-5.
9. Effect of plastic deformation on the electrochemical and stress corrosion cracking behavior of X70 steel in near-neutral pH environment / Zhongyu cui та ін. *AUTHOR's Accepted Manuscript*. 2016. P. 69. URL: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.09.033>.

Поступила в редколлегию 03.09.2020.

УДК 621. 785: 620. 193: 669. 74. 003. 12

DOI 10.31319/2519-2884.tm.2020.17

РАЗДОБРЄЄВ В.Г., к.т.н., с.н.с.

ПАЛАМАР Д.Г., м.н.с

Інститут чорної металургії ім. З.І. Некрасова НАН України, м. Дніпро, Україна

ОЦІНКА ВПЛИВУ ВМІСТУ МАРГАНЦЮ НА КОРОЗІЮ ТЕРМІЧНО ЗМІЦНЕНОГО МЕТАЛУ

Вступ. В даний час і доступному для огляду майбутньому, незважаючи на активний розвиток альтернативних неметалічних матеріалів, як-то: різного роду пластмас підвищеної та високої міцності, пластиків, виробів і деталей на базі використання кременію і ін., залізо і сталь залишаються головними конструкційними матеріалами в будівництві, енергетиці, машинобудуванні та на транспорті.

Підвищення міцності металопрокату і сталевих виробів при збереженні необхідних споживчих і технологічних властивостей: пластичності, в'язкості, зварюваності, штампувальності і ін., є разом з вдосконаленням проектування і методів розрахунку конструкцій і споруд найголовнішою умовою зниження витрат металів, оскільки дозво-