

## Исследование влияния водорода высоких параметров на свойства стали 09Г2С

С. З. Стасюк, В. П. Терентьев

Институт проблем прочности им. Г. С. Писаренко НАН Украины, Киев, Украина

*Исследована склонность стали 09Г2С к водородной коррозии после насыщения образцов газообразным водородом высоких параметров под всесторонним давлением 5 МПа при температурах 300, 400 и 500°С в течение различного времени выдержки. Изучено влияние такого воздействия на структуру и свойства металла. Показано, что по мере насыщения образцов водородом происходит постепенное обеднение стали углеродом, в структуре металла появляются большие зерна феррита с четко очерченными резкими границами. О начале интенсивной водородной коррозии свидетельствует уменьшение количества зерен перлита в структуре металла. Полученные экспериментальные данные позволяют установить инкубационный период водородной коррозии стали 09Г2С (время до начала процесса обезуглероживания в заданных условиях насыщения металла газообразным водородом), который при давлении 10 МПа и температурах 500 и 580°С составляет 90 и 17 ч соответственно. Ресурс водородной устойчивости стали в пределах инкубационного периода является основанием для продления срока безопасной эксплуатации технологического оборудования нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств в условиях протекания гидрогенизационных процессов.*

**Ключевые слова:** низколегированная сталь, водородная коррозия, инкубационный период, обезуглероживание, карбидный анализ, микроструктура.

**Введение.** Длительная эксплуатация технологического оборудования нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств в условиях протекания гидрогенизационных процессов при высоких температурах и давлениях газообразного водорода приводит к водородной коррозии (ВК) стали, которая проявляется в изменении структуры металла из-за его обезуглероживания и деградации механических свойств [1–3]. Процесс ВК начинается не сразу. Время, в течение которого не происходит видимых изменений структуры и механических свойств металла, называемое инкубационным (или индукционным) периодом, определяет срок безопасной эксплуатации оборудования с точки зрения водородоустойчивости стали, используемой в материальном оформлении конструкции.

Целью данной работы является исследование склонности стали 09Г2С к водородной коррозии после насыщения ее газообразным водородом высоких параметров и влияния такого воздействия на структуру и свойства металла.

**Материалы и методика исследования.** При исследовании ВК используются специально ускоренные методы испытаний при заведомо более высоких температурах и давлениях водорода, чем рекомендованные для данной марки стали. Этим обусловлено применение таких параметров наводороживания (давление и температура), при которых увеличивалась скорость протекания ожидаемых процессов [1], между тем выбранная температура опыта не превышает критических точек  $Ac_1$ ,  $Ac_3$ ,  $Ar_1$ ,  $Ar_3$  для исследуемой углеродистой низколегированной стали марки 09Г2С по ГОСТ 5520-79.

Объектом исследования служил материал в двух состояниях: поставки (заводская плавка) и наработки в условиях эксплуатации. Сталь в состоянии поставки была нормализована (закалка при 980°C, отпуск при 650°C). Для исследований наработанного материала использовались образцы из темплета, вырезанного из стенки реактора получения бензина установки каталитического риформинга. Нарботка металла реактора при температуре 280...300°C и давлении 4,0 МПа в водородсодержащей рабочей среде ( $H_2$  до 85%;  $H_2S$  до 0,05%;  $HC1$  до 2 мг/(н·м<sup>3</sup>); влаги до 4,0 мг/(н·м<sup>3</sup>)) составляет 180000 ч.

Насыщение образцов водородом происходит в специальном автоклаве, обогреваемом электропечью, при следующих режимах: давление 5 МПа, температура 300, 400 и 500°C; давление 10 МПа, температура 580°C. Заметим, что 580°C это нижняя граница температуры термодинамической активности углерода в феррите стали 09Г2С, по которой определяли склонность к водородной коррозии при заданных условиях по фактору обезуглероживания [1].

По истечении заданного времени наводороживания автоклав с образцами охлаждали до комнатной температуры в смеси воды и жидкого азота с целью уменьшения потерь поглощенного металлом водорода. При этом определяли равновесную растворимость водорода в стали. Содержание водорода в образцах обнаруживали методом плавления в токе газа-носителя с помощью анализатора водорода RH-2 фирмы LECO, применяя электролитический водород марки Б по ГОСТ 3022-80, в составе которого 99,8% водорода, остальное – кислород и азот.

Изменения структуры металла оценивали по результатам металлографических исследований образцов. По характеристикам микротвердости и твердости, а также по результатам испытаний стандартных образцов на растяжение изучали влияние водорода на механические свойства стали.

**Результаты и их обсуждение.** Измеренное количество водорода, содержащееся в образцах, подвергнутых насыщению под всесторонним давлением водорода 5 МПа при температурах 300, 400 и 500°C, по истечении определенного времени насыщения  $\tau$  с начала опыта представлено в табл. 1 (приводятся средние значения по трем-четырем измерениям). Следует отметить, что с повышением температуры концентрация растворенного в металле водорода значительно увеличивается, при этом существенно уменьшается время поглощения. Так, при температуре 500°C требуется примерно 4 ч для достижения равновесного содержания водорода  $S_{H_p}$ , при температурах 400 и 300°C – не менее 35 и 55 ч соответственно. Как видно из приведенных на рис. 1 данных, наблюдается монотонная зависимость поглощения водорода от температур 300, 400 и 500°C. При этом  $S_{H_p}$  в металле как в состоянии поставки, так и после наработки при температуре 500°C практически одинаковое. Между тем в образцах, не подвергавшихся насыщению, содержание водорода составляет 0,22 см<sup>3</sup>/100 г как в состоянии поставки, так и после наработки. Такое небольшое содержание водорода при комнатной температуре не влияет на сопротивление металла пластической деформации, в то время как при содержании его более 2 см<sup>3</sup>/100 г влияние на пластические свойства усиливается [4].

Т а б л и ц а 1

**Равновесное содержание водорода  $S_{H_p}$  в стали 09Г2С  
в условиях различного времени насыщения при давлении 5 МПа**

$T, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{ч}$	$S_{H_p}, \text{см}^3/100 \text{ г}$
500	1	<u>2,78</u>
		2,89
	2	<u>3,00</u>
		3,10
	3	<u>3,55</u>
		4,00
4	<u>4,22</u>	
	4,44	
5	<u>4,73</u>	
	4,33	
7	<u>4,00</u>	
	4,88	
400	11	0,78
	15	1,33
	20	1,67
	35	2,33
	46	2,22
300	11	0,67
	23	0,78
	39	1,00
	55	1,33
	73	<u>1,44</u>
		1,50

**Примечание.** Над чертой представлены данные для материала в состоянии поставки, под чертой – после наработки.

Ранее [5] было показано, что вследствие влияния газообразного водорода высоких параметров на сталь 09Г2С (как в состоянии поставки, так и после наработки) наблюдается распад единственной карбидной фазы – легированного цементита формулы  $(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cr})_3\text{C}$ . При этом интенсивность процесса усиливается под воздействием водорода при повышенных температуре и давлении. Распад цементита, а его пониженная устойчивость является следствием доминирования в соединении железа с углеродом ковалентной связи и невысокой концентрации электронного газа, сопровождается обезуглероживанием стали. Между тем известно, что скорость обезуглероживания стали практически определяется кинетикой разрушения карбидной фазы водородом [1].

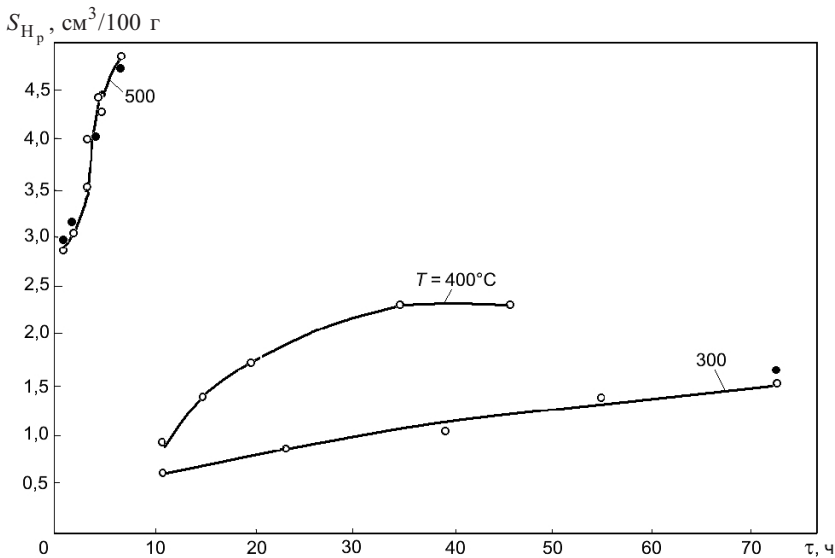


Рис. 1. Влияние температуры на растворимость водорода в зависимости от продолжительности насыщения при давлении 5 МПа: ○ – состояние поставки; ● – после наработки.

Как показывают микроструктурные исследования, обезуглероживание поверхности контакта металла с водородом начинается с границ зерен и постепенно перемещается в глубь зерна. На основании этого можно предположить, что процесс взаимодействия водорода с углеродом постоянно происходит на участках, прилегающих к границам зерен.

Рассмотрим результаты микроструктурных исследований. Из приведенных в табл. 2 данных следует, что в интервале длительности выдержки образцов в газообразном водороде под всесторонним давлением 10 МПа при температуре 580°C от 5 до 16 ч и от 17 до 20 ч состав ферритной (Ф) и перлитной (П) составляющих структуры не изменяется: (30...35)% П, (65...70)% Ф и (25...30)% П, (75...80)% Ф соответственно. За время насыщения 25 ч и более количество феррита составляет 100%. Из рис. 2 видно, что в целом перлит распределяется довольно неоднородно, что обусловило приблизительное определение его содержания. Между тем участки, на которых присутствует только феррит, по поверхности шлифа распределены довольно равномерно. По мере насыщения образцов водородом в структуре металла появляется больше зерен феррита с четко очерченными резкими границами (рис. 2,б). Это объясняется диффузией водорода, главным образом, по границам зерен, что позволяет более четко обнаруживать их в процессе травления образца. Вместе с тем увеличивается количество зерен, освобожденных от перлита, но сохранивших признаки последнего в виде некоторой шероховатости (остаточной точечности). Резкой границы между обезуглероживаемыми зонами и участками основной структуры не наблюдается, поскольку происходит постепенное обеднение стали углеродом. Структура образцов, которые выдерживали в водороде более 25 ч, состоит только из зерен феррита (рис. 2,в). Отсутствие зерен перлита свидетельствует о полном обезуглероживании стали (водородной коррозии), которое произошло вследствие диссоциации цементита и образования метана.

## Результаты микроструктурных исследований

Состояние материала	$\tau$ , ч	Размер зерна, балл		Содержание структурных составляющих		Микротвердость, кг/мм <sup>2</sup>			
		Перлит	Феррит	Перлит	Феррит	Перлит	Феррит		
Опытная плавка	0	7, 8, 9	7	30...35	65...70	245,0	161,0		
	5			~30	~70	247,0	163,0		
	8			~35	~65	240,0	166,0		
	11			30...35	65...70	245,0	168,0		
	15			30...35	65...70	245,0	170,0		
	16			8, 9	7	~30	~70	247,0	169,0
	17	25...30	70...75			247,0	173,0		
	18	~25	~75			240,0	170,0		
	19	20...25	75...80			235,0	170,0		
	20	20...25	75...80			221,0	166,0		
	22	~20	~80			221,0	160,0		
	25	–	7, 8			0	100	–	158,0
	30	–				0	100	–	136,0
	Наработка	0	8, 9	7	~15	~85	245,0	162,0	
17		9	5-6	10...15	85...90	240,0	177,0		

Таким образом, по уменьшению количества зерен перлита в структуре можно судить о начале интенсивной водородной коррозии. Так, из данных табл. 2 видно, что после 17 ч наводороживания образцов изменяется соотношение структурных составляющих: перлит снижается с 30% до 0, в то время как феррит увеличивается с 70 до 100%. Полученные результаты позволяют установить инкубационный период водородной коррозии стали 09Г2С, т.е. время до начала процесса обезуглероживания при заданных условиях насыщения металла газообразным водородом высоких параметров (температура 580°C, давление 10 МПа), который составляет 17 ч.

Рассмотрим влияние времени выдержки образцов под всесторонним давлением водорода 10 МПа при температуре 580°C на изменение показателей твердости (рис. 3). В течение первых десяти часов наводороживания твердость монотонно снижается со 150 до 140 *HB*, после чего ее значения постоянны вплоть до 17 ч выдержки, затем они плавно уменьшаются (до 20 ч) и при дальнейшем насыщении происходит их резкое уменьшение (рис. 3,а). Характер изменения кривых микротвердости (рис. 3,б) показывает, что до 17 ч наводороживания микротвердость  $H_{\mu}$  зерен перлита практически не зависит от времени выдержки. В то же время микротвердость зерен феррита увеличивается, достигая максимального значения, затем монотонно снижается с повышением длительности насыщения. При этом значения  $H_{\mu}$  меньше, чем в исходном состоянии. Такие изменения показателей твердости связаны со структурными преобразованиями.



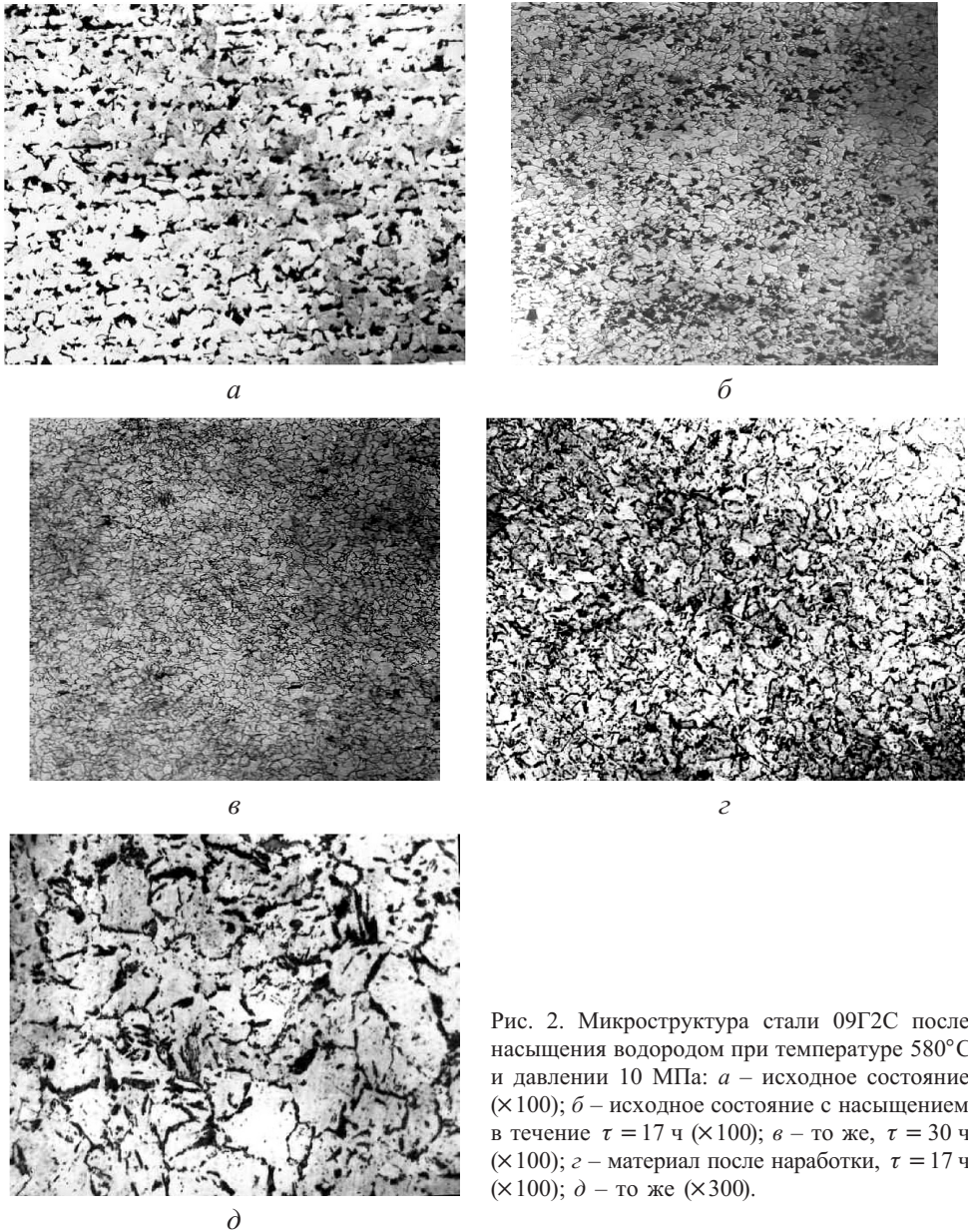


Рис. 2. Микроструктура стали 09Г2С после насыщения водородом при температуре 580°С и давлении 10 МПа: *a* – исходное состояние ( $\times 100$ ); *б* – исходное состояние с насыщением в течение  $\tau = 17$  ч ( $\times 100$ ); *в* – то же,  $\tau = 30$  ч ( $\times 100$ ); *г* – материал после наработки,  $\tau = 17$  ч ( $\times 100$ ); *д* – то же ( $\times 300$ ).

По изменению механических характеристик (рис. 4) для каждой температуры и определенном давлении водорода можно установить время  $\tau_0$  до начала водородной коррозии. Из рис. 4 видно, что по мере насыщения образцов водородом, когда его концентрация в металле повышается после определенной выдержки, происходит снижение всех механических характеристик. Это одно из проявлений водородной хрупкости, обусловленное структурными преобразованиями вследствие уменьшения карбидной составляющей стали 09Г2С из-за обезуглероживания. Видно, что наиболее чувствительны к водородному воздействию характеристики пластичности, особенно относительное сужение  $\psi$ . Его значения уменьшаются до 70% по сравнению с исход-

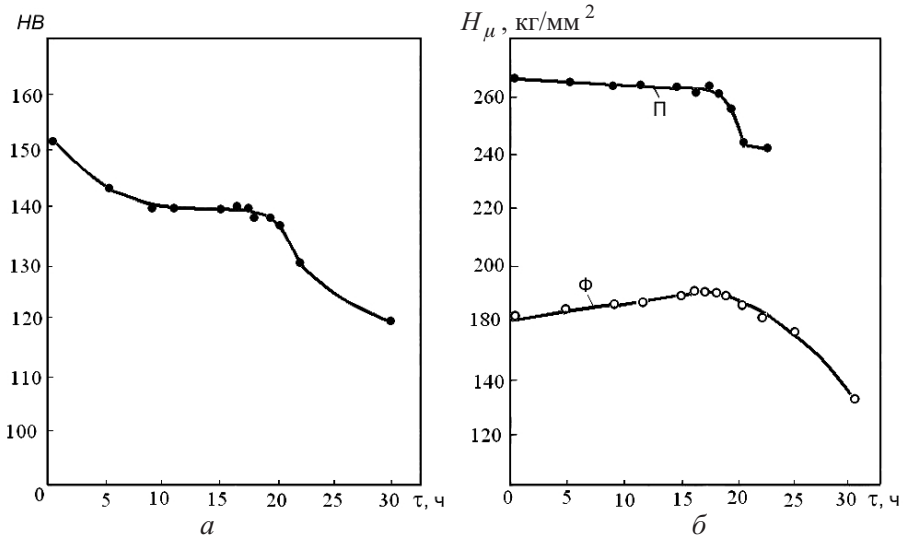


Рис. 3. Снижение макропоказателей твердости (а) и микротвердости (б) в результате обезуглероживания стали 09Г2С в условиях насыщения водородом при давлении 10 МПа и температуре 580°С.

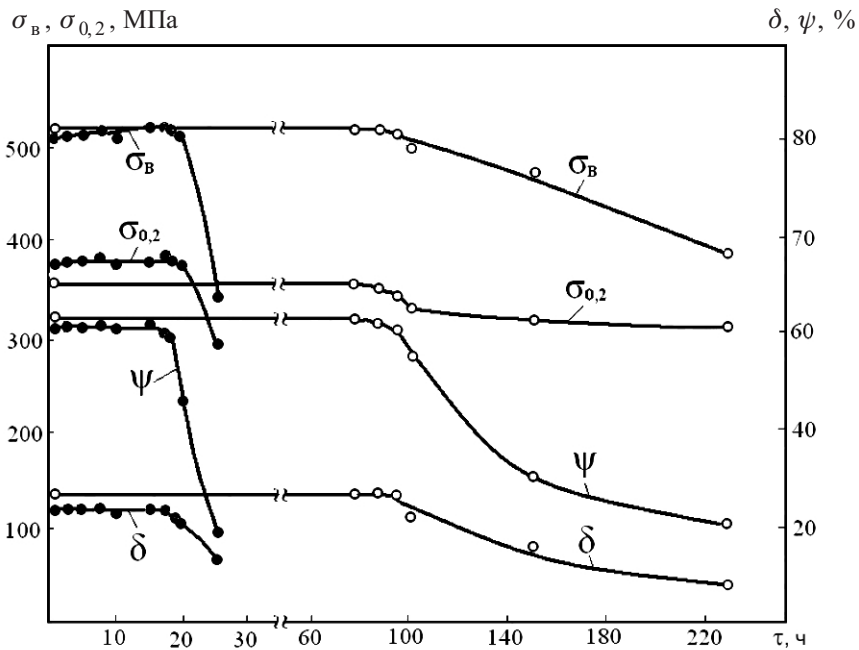


Рис. 4. Изменение механических свойств стали 09Г2С в зависимости от продолжительности воздействия водорода при давлении 10 МПа и температуре 500°С (светлые точки) и 580°С (темные точки).

ными. Таким образом, с точки зрения инкубационного (индукционного) периода водородной коррозии при давлении 10 МПа  $\tau_0$  составляет 90 ч для температуры 500°С и 17 ч для температуры 580°С. Сопоставление экспериментальных данных с результатами микроструктурных исследований подтверждает этот вывод.

Возвращаясь к вопросу оценки склонности к водородной хрупкости материала реактора получения бензина установки каталитического риформинга, отработавшего нормативный срок службы, по результатам лабораторных испытаний образцов темплата из стенки реактора, прошедших дополнительное насыщение водородом в течение 17 ч при температуре 580°C и давлении 10 МПа, отметим следующее. Произошло укрупнение зерен феррита с 7 до 5-6 балла, при этом отношение структурных составляющих также изменилось: до (85...90)% Ф и (10...15)% П (табл. 2). К тому же четко направленная микроструктура преобразовалась в равномерно распределенную (рис. 2,з), при этом распределение перлита наблюдается по границам зерен феррита (рис. 2,д). Характеристики кратковременной прочности и ударной вязкости естественно состаренного материала практически не изменились, но резко (на 50%) уменьшилось относительное удлинение.

Проведенные микроструктурные исследования и полученные экспериментальные данные, как и результаты работы [5], свидетельствуют о распаде цементита и протекании необратимых процессов обезуглероживания металла вследствие воздействия газообразного водорода высоких параметров. Это еще раз подтверждает вывод о том, что изучение структуры металла является важным фактором определения склонности материала к водородному охрупчиванию, если ограничиваться только анализом механических свойств, однозначные оценки сделать трудно.

## Выводы

1. С помощью полученных экспериментальных данных установлен инкубационный период водородной коррозии стали 09Г2С (время до начала процесса обезуглероживания при заданных условиях насыщения металла газообразным водородом), который при давлении 10 МПа и температурах 500 и 580°C составляет 90 и 17 ч соответственно.

2. Ресурс водородостойкости стали 09Г2С в пределах инкубационного периода является основанием для продления срока безопасной эксплуатации технологического оборудования нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств в условиях протекания гидрогенизационных процессов.

3. Изучение деградации механических свойств стали 09Г2С позволяет адекватно оценить работоспособность материала в конструкции реактора получения бензина установки каталитического риформинга, отработавшего нормативный срок службы при температуре водородсодержащей рабочей среды 280...300°C и давлении 4,0 МПа, и с учетом его предельного состояния при наличии водорода обосновать остаточный ресурс.

## Резюме

Досліджено схильність сталі 09Г2С до водневої крихкості після насичення зразків газоподібним воднем високих параметрів під всебічним тиском 5 МПа за температур 300, 400 і 500°C протягом різного часу витримки. Вивчено вплив такої дії на структуру і властивості металу. Показано, що по мірі насичення зразків воднем відбувається поступове збідніння сталі вуглецем, у структурі металу з'являється більше зерен фериту з чітко окресленими різ-



кими границями. Про початок інтенсивної водневої крихкості свідчить зменшення кількості зерен перліту в структурі металу. Отримані експериментальні дані дозволяють встановити інкубаційний період водневої крихкості сталі 09Г2С (час до початку процесу знеуглецювання за певних умов насичення металу газоподібним воднем), який при дії тиску 10 МПа і температурах 500 і 580°C становить 90 і 17 годин відповідно. Ресурс водневої стійкості сталі 09Г2С в межах інкубаційного періоду є основою для подовження терміну безпечної експлуатації технологічного обладнання нафтопереробних і нафтохімічних виробництв за умов протікання гідрогенізаційних процесів.

1. *Арчаков Ю. И.* Водородная коррозия стали. – М.: Metallurgiya, 1985. – 192 с.
2. *Арчаков Ю. И.* Современные проблемы водородной коррозии сталей и надежность эксплуатации оборудования гидрогенизационных процессов // Водородная обработка материалов: Тр. III Междунар. конф. “ВОМ-2001”. – Северодонецк, 2001. – С. 482 – 491.
3. *Гришаков С. В., Арчаков Ю. И., Терентьев В. П. и др.* О возможности оценки водородной коррозии сталей методом эффекта Баркгаузена // Пробл. прочности. – 1989. – № 4. – С. 95 – 99.
4. *Мороз Л. С., Чечулин Б. Б.* Водородная хрупкость металлов. – М.: Metallurgiya, 1967. – 255 с.
5. *Стасюк С. З., Терентьев В. П.* Исследование влияния водорода на свойства низколегированной стали 09Г2С и стойкость карбидных фаз // Пробл. прочности. – 2007. – № 5. – С. 31 – 43.

Поступила 16. 06. 2009