

## ВПЛИВ ЦИКЛІЧНИХ НАВАНТАЖЕНЬ НА ОПІРНІСТЬ РУЙНУВАННЮ ТРУБНИХ СТАЛЕЙ ТА ЇХ ЗВАРНИХ З'ЄДНАНЬ У СІРКОВОДНЕВИХ СЕРЕДОВИЩАХ

М. С. ХОМА, М. Р. ЧУЧМАН, В. Р. ІВАШКІВ, Г. М. СИСИН

Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів

Встановлено, що висока опірність сталей 20, 30ХМА та 12Х21Н5Т сірководневому корозійному розтріскуванню під напруженням не гарантує такої ж корозійно-втомного руйнування у розчині NACE (mass.%): 5 NaCl + 0,5 CH<sub>3</sub>COOH + H<sub>2</sub>S насичений, рН 3...4, 20±3°C. Виявлено, що зі зростанням амплітуди асиметричного циклу зниження довговічності цих сталей істотніше, ніж зі збільшенням його середнього напруження. Отримано результати, які свідчать про суттєвий вплив на руйнування зварних з'єднань не лише водневого окрихчення, але й корозійних процесів, що викликано зростанням їх мікроелектрохімічної гетерогенності під час кородування, що сприяє локалізації корозійних пошкоджень.

**Ключові слова:** корозія, корозійне розтріскування, корозійна втома, сталь, зварне з'єднання, сірководневе середовище, мікроелектрохімія.

Одним зі шляхів забезпечення енергетичної незалежності України є освоєння шельфу Чорного моря, де знаходиться до 30% загальнодержавних запасів газу і газоконденсату [1]. Глибоководний видобуток газу може ускладнитись через наявність у морській воді сірководню. Роботоздатність сталей та сплавів за таких умов визначають переважно в насичених H<sub>2</sub>S розчинах за статичних напружень [2]. Однак бурові платформи та обладнання в умовах морського шельфу зазнають циклічних навантажень від удару хвиль, вібрації механізмів, дії вітру тощо, що може пришвидшити розвиток пошкоджень у металах. Їх корозійно-втомне руйнування в сірководневих середовищах практично не вивчене, тому досліджували корозійну витривалість різних сталей під симетричними та асиметричними циклічними напруженнями.

**Матеріали і методика.** Випробовували сталі 20, 30ХМА, 12Х21Н5Т та 17Г1СУ і її зварні з'єднання. Використовували стандартні зразки з діаметром робочої частини 6,4 mm, виготовлені із заготовок, вирізаних з труби зі стінкою завтовшки 10 mm. Корозивне середовище – стандартний водний розчин NACE (mass.%): 5 NaCl + 0,5 CH<sub>3</sub>COOH + H<sub>2</sub>S насичений, рН 3...4, 20±3°C [2]. Критерій оцінки опірності сталі руйнуванню під статичним навантаженням – умовне порогове напруження  $\sigma_{SSC}$ , за якого сталь не руйнується впродовж 720 h. Для дослідження схильності до корозійного розтріскування використовували установку важільного типу, на якій вантажами задавали постійні статичні навантаження. Щоб вивчити сумісний вплив статичних та циклічних напружень, застосовували модернізовану установку, яка забезпечувала асиметричні циклічні навантаження ( $R > 0$ ) з частотою 0,5 Hz. Випробовували за амплітуди напружень  $\sigma_a = 0,2 \sigma_{0.2}$ . Ступінь впливу циклічних напружень на пришвидшення руйнування статично напружених сталей оцінювали коефіцієнтом  $\alpha$  ( $\alpha = \tau_p / \tau'_p$ , де  $\tau_p$  та  $\tau'_p$  – час до руйнування за статичних та асиметричних циклічних навантажень). Опірність сталей

малоциклової втомі за симетричного циклу вивчали на круглих зразках з діаметром робочої частини 5 mm за частоти навантаження 1 Hz, база випробувань – 200 тис. циклів. Для зварювання сталі 17Г1СУ використовували електроди УОНІІ-13/55Р. Частина зразків мала допустимі згідно з ВСН 012-88 дефекти у зварному шві [3]. Мікроелектрохімічні дослідження поверхні металів виконували за методикою рухомої краплі в розчині (mass.%): 0,045 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,14 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 0,00005 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> [4]. Сканували поверхню неперервно зі швидкістю 10 μm·s<sup>-1</sup> капіляром діаметром ~15...20 μm у краплі електроліту ~30...50 μm, яка витікала з капіляра під час його пересування. Під час випробувань реєстрували значення електродних потенціалів і за їх різницею на суміжних ділянках оцінювали мікроелектрохімічну гетерогенність (МЕХГ) поверхні сталі зі зварним з'єднанням (ЗЗ) – початкову та після кородування впродовж 100 days у розчині NACE.

**Результати та їх обговорення.** Дослідження за постійних навантажень виявили (рис. 1, криві 1 і 2), що порогове напруження в розчині NACE для сталі 20 становить 175 МПа ( $\sigma_{SSC}/\sigma_{0,2} = 0,6$ ), для 30ХМА дорівнює 440 МПа ( $\sigma_{SSC}/\sigma_{0,2} = 0,8$ ), тобто вона тривкіша до корозійного розтріскування, ніж сталь 20. Під час асиметричних навантажень за середнього напруження циклу, рівного пороговому  $\sigma_m = \sigma_{SSC} = 175$  МПа та амплітуді  $\sigma_a = 0,2\sigma_{0,2} = 54$  МПа, довговічність сталі 20 знижується в ~1,2 рази (рис. 1, крива 2'), а при  $\sigma_m = 140$  МПа зразки не зруйнувалися за базовий час випробувань (720 h). Зі зростанням амплітуди навантаження в 1,2–2,2 рази змінні напруження знижують довговічність зразків у 1,8–14,0 рази, а з ростом середнього напруження в 1,2–1,4 рази – у 1,6–2,4 рази (рис. 2, криві 1, 4; позиція 5). Тобто середнє напруження циклу не так відчутно впливає на довговічність сталі 20, як амплітуда [5].

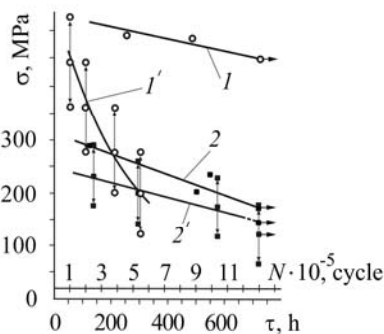


Рис. 1. Fig. 1.

Рис. 1. Вплив статичних (1, 2) та асиметричних циклічних (1', 2') напружень на довговічність сталей 30ХМА (1, 1') та сталі 20 (2, 2') у розчині NACE ( $f=0,5$  Hz;  $\sigma_a = 0,2 \sigma_{0,2}$ ).

Fig. 1. Influence of static (1, 2) and asymmetric cyclic (1', 2') stresses on durability of steels 30XMA (1, 1') and steel 20 (2, 2') in NACE solution ( $f=0.5$  Hz;  $\sigma_a = 0.2 \sigma_{0,2}$ ).

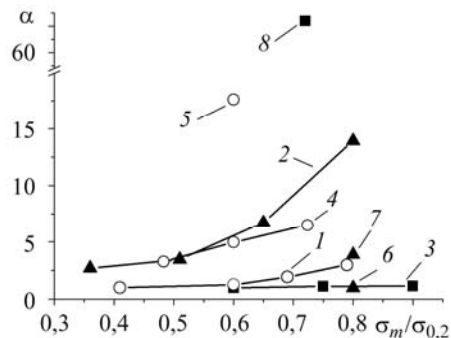


Рис. 2. Fig. 2.

Рис. 2. Опірність сталей 20 (криві 1, 4, позиція 5), 30ХМА (крива 2, позиції 6, 7) та 12Х21Н5Т (крива 3, позиція 8) руйнуванню у розчині NACE за асиметричних циклічних напружень: криві 1–4 –  $\sigma_a = 54; 96; 98$  та  $80$  МПа; позиції 5–8 –  $126; 40; 60$  та  $167$  МПа.

Fig. 2. Resistance of steels 20 (curves 1, 4, position 5), 30XMA (curve 2, positions 6, 7) and 12X21H5T (curve 3, position 8) to fracture in NACE solution at asymmetric cyclic stresses: curves 1–4 –  $\sigma_a = 54; 96; 98$  and  $80$  МПа; positions 5–8 –  $126; 40; 60$  and  $167$  МПа.

Якщо  $\sigma_m = \sigma_{SSC} = 440$  МПа,  $\sigma_a = 0,2\sigma_{0,2} = 96$  МПа, довговічність сталі 30ХМА знижується у ~14 разів (рис. 1, крива 1'). За такої, навіть невисокої, амплітуди не досягається значення  $\sigma_m$ , за якого б зразки не зруйнувались за базовий час, що

свідчить про вищу її чутливість до дії циклічних напружень проти сталі 20. Тут амплітуда напружень також відчутніше впливає на параметр  $\alpha$ , ніж середнє напруження циклу: зі зростанням значень  $\sigma_a$  у 1,5–2,0 рази він підвищується в 3,9–13,9 рази, а зі зростанням  $\sigma_m$  у 1,4–2,2 рази збільшується в 1,3–5,2 рази (рис. 2, крива 2; позиції 6, 7).

Результати випробувань обох сталей на малоциклову втому за чистого згину з обертанням підтвердили висновок про те, що їх висока опірність сірководнево-му корозійному розтріскуванню під напруженням (СКРН) не гарантує такої ж корозійній втомі: у розчині NACE границя втоми сталі 30ХМА знизилась у ~2,6 рази, а сталі 20 – у ~1,4 рази проти витривалості у повітрі (рис. 3).

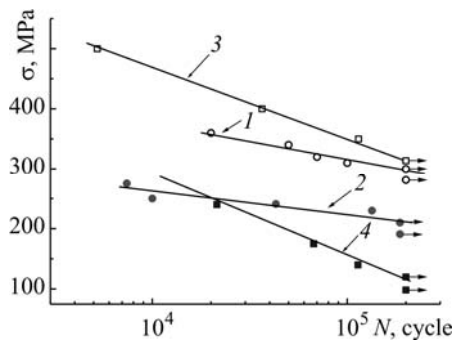


Рис. 3. Криві малоциклової втоми сталей 20 (криві 1, 2) і 30ХМА (3, 4) у повітрі (1, 3) та розчині NACE (2, 4);  $f = 1$  Hz.

Fig. 3. Curves of low-cycle fatigue of steels 20 (curves 1, 2) and 30ХМА (3, 4) in air (1, 3) and NACE solution (2, 4);  $f = 1$  Hz.

Сталь 12Х21Н5Т тривкіша до СКРН [6] ( $\sigma_{SSC} = 450$  МПа ( $\sigma_{SSC}/\sigma_{0,2} = 0,8$ )) і менш схильна до малоциклової корозійної втоми, ніж сталь 30ХМА, але більше, ніж сталь 20: її границя корозійної втоми у розчині NACE в ~1,9 рази нижча, ніж у повітрі. Під дією асиметричних циклічних напружень з амплітудою 98 МПа довговічність цієї сталі за середнього напруження циклу, рівного пороговому за СКРН, зменшилася в ~1,5 рази. Зразки не зруйнувалися за базовий час випробувань при  $\sigma_m = 320$  МПа, що в ~1,4 рази нижче від порогового напруження під час СКРН. Зі збільшенням амплітуди напружень в 1,7 рази ( $\sigma_m = 450$  МПа) довговічність зразків знизилась у ~72 рази (рис. 2, крива 3; позиція 8).

Для зразків сталі 17Г1СУ (рис. 4), зварених електродами УОНИИ-13/55Р, порогові напруження такі ж, як і для основного металу (ОМ): 295 МПа ( $\sigma_{SSC}/\sigma_{0,2} = 0,7$ ). Дефекти у зварному шві (ЗШ), які допускає ВСН 012-88, сумарною площею до 15% від площі перерізу зразків знижують порогове напруження  $\sigma_{SSC}$  максимум на ~60 МПа [7]. За  $\sigma_a = 0,2\sigma_{0,2} = 88$  МПа суцільні зразки не зруйнувалися упродовж базового часу випробувань лише за середнього напруження  $\sigma_m = 175$  МПа (рис. 4, крива 3), а для зварних такий рівень напружень не досягається (крива 4). Їх довговічність у 2,5 рази нижча, ніж зразків з ОМ, а зразків з дефектами не перевищує 8...10 h. Границя втоми сталі та її зварних з'єднань однакова і становить 320 МПа (рис. 5, криві 1, 2), а у розчині NACE дорівнює 130 МПа для неї та 120 МПа – для її зварних з'єднань (рис. 4; криві 3, 4), які руйнуються по зоні термічного впливу (ЗТВ). За напружень  $\pm\sigma > \sigma_{-1c}$  довговічність зразків зі зварними швами у повітрі і в середовищі значно менша.

Під час експлуатації в агресивних середовищах на поверхні сталевих конструкцій розвиваються корозійні пошкодження, які можуть вплинути на їх опірність корозійно-механічному руйнуванню, зокрема корозійній втомі. Дослідження впливу попередньої сірководневої корозії (200 h у розчині NACE) на схильність зварних з'єднань сталі 17Г1СУ до СКРН виявили, що їх порогові напруження, як і для зразків, що не кородували, становлять 295 МПа. Тобто за сталих напружень знеміцнювальний вплив виразок глибиною 20...30  $\mu\text{m}$  не проявляється. Довговічність таких зразків у розчині NACE за малоциклової втоми (див. таб-

лицю) знижується в  $\sim 1,2$  рази, а зварних – майже в  $\sim 6,0$  рази. Для десорбції дифузійно рухливого водню з металу зразки після кородування витримували 200 h в ексикаторі, що забезпечувало їх повну дегазацію [8]. Встановлено, що довговічність зразків зі сталі 17Г1СУ відновлюється повністю, а зварних – лише на  $\sim 50\%$ . Руйнування відбувається по ЗТВ. Отже, корозійно-механічне руйнування зварних з'єднань протікає за впливу і водневого, і корозійного чинників, зокрема внаслідок локалізації корозійних процесів, які можуть суттєво знизити витривалість зварних конструкцій, що контактують з сірководневими середовищами.

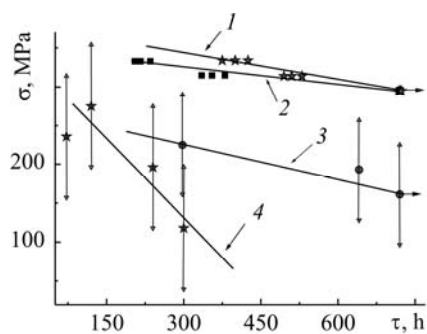


Рис. 4. Fig. 4.

Рис. 4. Вплив статичних (криві 1, 2) та асиметричних циклічних (3, 4) напружень на довговічність сталі 17Г1СУ у розчині NACE ( $f=0,5$  Hz;  $\sigma_a=0,2 \sigma_{0,2}$ ): 1, 3 – суцільні зразки; 2, 4 – зі зварними з'єднаннями.

Fig. 4. Influence of static (curves 1, 2) and asymmetric cyclic (3, 4) stresses on durability of 17Г1СУ steel in NACE solution ( $f=0.5$  Hz;  $\sigma_a=0.2 \sigma_{0,2}$ ): 1, 3 – continuous specimens; 2, 4 – with welded joints.

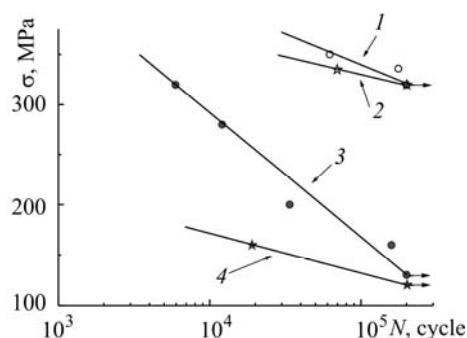


Рис. 5. Fig. 5.

Рис. 5. Криві малоциклової втоми сталі 17Г1СУ (1, 3) та її зварних з'єднань (2, 4) у повітрі (1, 2) та розчині NACE (3, 4);  $f=1$  Hz.

Fig. 5. Curves of low-cycle fatigue of 17Г1СУ steel (1, 3) and its welded joints (2, 4) in air (1, 2) and NACE solution (3, 4);  $f=1$  Hz.

#### Довговічність зразків зі сталі 17Г1СУ за малоциклової втоми ( $\pm\sigma = 120$ МПа)

| Сталь               | Кількість циклів до руйнування |                              |
|---------------------|--------------------------------|------------------------------|
|                     | витримка 200 h у розчині NACE  | те саме + 200 h в ексикаторі |
| 17Г1СУ              | 162126                         | 289600                       |
| Її зварні з'єднання | 32494                          | 87505                        |

Щоб оцінити вплив структурної неоднорідності зварних з'єднань на функціонування гальванічних мікроелементів та характер корозійних пошкоджень, досліджували їх мікроелектрохімічні властивості методом рухомої краплі [9, 10]. Після кородування впродовж 1–15 days зафіксували нерівномірність їх корозії, смугастість на ОМ та рівномірність у межах ЗШ. Через 20 days у межах ЗТВ і ОМ корозія протікає феритно-перлітними смугами з утворенням глибоких борозенок. Після 100 days її характер не змінюється, а виразки глибшають.

МЕХГ  $\Delta E$  вихідної поверхні різних зон ЗЗ становить 20...80 mV. Після 10 days кородування вона досягає 60...350 mV для ЗТВ, 60...270 mV – для ОМ і 30...160 mV – для ЗШ (рис. 6). Після знімання продуктів корозії в розчині 5% HCl + + 0,3%  $C_6H_{12}N_4$  для ОМ та ЗТВ вона зменшилась:  $\Delta E = 50...240$  mV, а для ЗШ практично не змінилась – 60...180 mV. Сульфіді, що є на поверхні, знижують МЕХГ всього на 20 mV, що не може істотно вплинути на корозійні процеси.

Зі зростанням МЕХГ ЗЗ сталі 17Г1СУ під час кородування (у  $\sim 2$  рази – для ЗШ; у  $\sim 3,4$  – для ОМ та у  $\sim 4,4$  – для ЗТВ) швидкість локальної корозії ЗТВ суттєво підвищується (рис. 7). Зазначимо, що під час експлуатації електрохімічна поведінка різних зон ЗЗ може змінюватись по-різному [11].

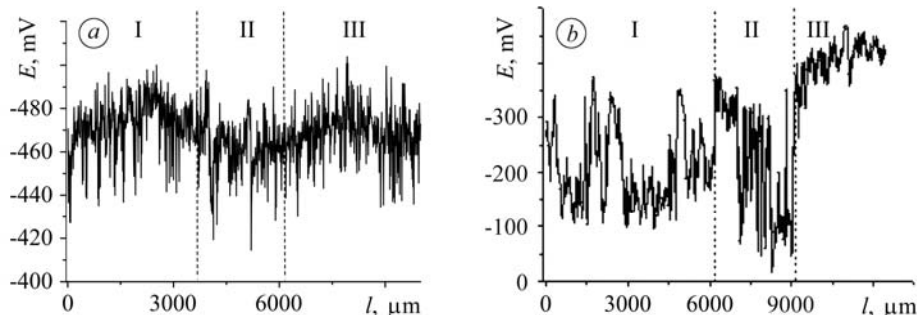


Рис. 6. Локальні потенціали різних зон зварного з'єднання сталі 17Г1СУ до (а) та після (б) кородування в розчині NACE впродовж 100 days: I – ОМ; II – ЗТВ; III – ЗШ.

Fig. 6. Local potentials of different areas of the welded joints of steel 17Г1СУ to (a) and after (b) corrosion in NACE solution for 100 days: I – BM; II – HAZ; III – W.



Рис. 7. Характер корозійного пошкодження зварного з'єднання сталі 17Г1СУ в зоні поблизу лінії сплавлення після кородування в розчині NACE впродовж 100 days.

Fig. 7. Character of corrosion damage of welded joint of 17Г1СУ steel in the area at the fusion line after corrosion in NACE solution for 100 days.

Отже, досліджуючи корозійне розтріскування в сірководневому середовищі, не можна нехтувати корозійний чинник, який через високу мікроелектрохімічну гетерогенність ЗТВ сприятиме її локальному розчиненню і полегшуватиме зародження тріщин.

### ВИСНОВКИ

Встановлено, що висока опірність сталей СКРН ще не свідчить про таку ж саму корозійно-втомному руйнуванню у насиченому сірководневому розчині: циклічні напруження з різною асиметрією ( $R = 0,4 \dots 0,7$ ) та однаковою амплітудою  $\sigma_a = 0,2\sigma_{0,2}$  знижують довговічність менш тривкої до розтріскування сталі 20 в 1,2–3,0 рази, а тривкішої 30ХМА – у 2,4–14,0 рази. За асиметричних напружень тривка до сірководневого корозійного розтріскування феритно-аустенітна сталь 12Х21Н5Т руйнується за середніх напружень циклу, в  $\sim 1,4$  рази нижчих за порогові під час СКРН. Виявлено, що зі зростанням амплітуди асиметричного циклу довговічність цих сталей знижується суттєвіше, ніж зі збільшенням його середнього напруження. Довговічність зразків зі сталі 17Г1СУ та її зварних з'єднань за малоциклової втоми у розчині NACE, попередньо прокородованих у цьому ж розчині, відповідно в  $\sim 1,2$  та  $\sim 6,1$  рази нижча, ніж зразків у вихідному стані. Після старіння впродовж 200 h довговічність основного металу відновлюється до вихідного рівня, а зварних з'єднань – лише  $\sim$  на 50%, що свідчить про відчутніший вплив на руйнування корозійних процесів. Це пов'язано зі зростанням під час кородування у 3–4 рази їх мікроелектрохімічної гетерогенності, що призводить до інтенсифікації локальної корозії.

*РЕЗЮМЕ.* Установлено, что высокая сопротивляемость сталей 20, 30ХМА и 12Х21Н5Т сероводородному коррозионному растрескиванию под напряжением не гарантирует такой же коррозионно-усталостному разрушению в растворе NACE (mass.%): 5% NaCl + 0,5% CH<sub>3</sub>COOH + H<sub>2</sub>S насыщенный, pH 3...4, 20±3°C. Выявлено, что рост амплитуды асимметричного цикла приводит к более существенному снижению долговечности этих сталей, нежели увеличение его среднего напряжения. Выявлено сильное влияние на разрушение сварных соединений в растворе NACE не только водородного охрупчивания, но и коррозионных процессов, что вызвано ростом их микроэлектрохимической гетерогенности, способствующей локализации коррозионных повреждений.

*SUMMARY.* It was established that high resistance of steels 20, 30ХМА and 12Х21Н5Т to sulfide stress corrosion cracking did not guarantee their high-resistivity to corrosion fatigue fracture in NACE solution (mass.%): 5% NaCl + 0,5% CH<sub>3</sub>COOH + H<sub>2</sub>S saturated, pH 3...4, 20±3°C. It was shown that the growth of asymmetric cycle amplitude caused more essential decrease of durability of these steels than the increase of its average stress. The significant influence on the welded joints fracture in NACE solution of not only hydrogen embrittlement but also of corrosive processes was found. It was established that it was caused by the growth of their microelectrochemical heterogeneity in the corrosion process, which promoted the corrosive damages localization.

1. *Возний В. Р., Льницький М. К., Яремійчук Р. С.* Морські нафтогазові споруди. – Львів: Світ, 1997. – 343 с.
2. *NACE Standard TM 0177-90.* Standard Test Method Laboratory of Metals for Resistance to Sulfide Stress Corrosion Cracking in H<sub>2</sub>S Environments. – Houston: Tx. National Association of Corrosion Engineers (NACE), 1990. – 22 p.
3. *ВСН 012-88.* Строительство магистральных и промысловых трубопроводов. Контроль качества и приемка работ. – М.: Миннефтегазстрой, 1989. – Ч. I. – 63 с.
4. *Патент України на корисну модель № 25819.* МПК G01N 27/26. Спосіб мікроелектрохімічних вимірювань в рухомій краплі електроліту / М. С. Хома, М. Р. Чучман, Г. М. Олійник. – Опубл. 27.08.07; Бюл. № 13.
5. *Khoma M. S.* Influence of Static and Cyclic Tensions on Corrosion-Mechanical Destruction of Steels in Hydrogen Sulfide Environments // Proc. of the NATO Advanced Research Workshop “The Black Sea: Strategy for Addressing its Energy Resource Development and Hydrogen Energy Problems”. – Batumi, Georgia, 7–10 October 2012. – P. 343–350.
6. *Вплив умов навантаження на опірність конструкційних сталей корозійно-механічному руйнуванню в сірководеньмісних розчинах / В. І. Похмурський, М. С. Хома, Г. М. Круцан, М. Р. Чучман // Механіка руйнування матеріалів і міцність конструкцій. Під заг. ред. В. В. Панасюка. – Львів: Фіз.-мех. ін-т ім. Г. В. Карпенка НАН України, 2009. – С. 765–770.*
7. *Вплив дефектів зварних з’єднань трубної сталі 17Г2СУ на опір сірководневою розтріскуванню / М. С. Хома, Р. М. Юркевич, Г. В. Чумало, О. І. Радкевич // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2011. – 47, № 4. – С. 129–132.*  
(*Khoma M. S., Yurkevych R. M., Chumalo H. V., and Radkevych O. I.* Influence of defects of welded joints of 17G1SU pipe steel on its resistance to hydrogen-sulfide cracking // Materials Science. – 2011. – 47, № 4. – С. 569–582.)
8. *Карпенко Г. В., Крипякевич Р. И.* Влияние водорода на свойства стали. – М.: Металлургиздат, 1962. – 197 с.
9. *Хома М. С., Сисун Г. М.* Вплив корозії в середовищах з різним рН на локальні електродні потенціали сталей // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2010. – 46, № 3. – С. 92–97.  
(*Khoma M. S., and Sysun H. M.* Influence of corrosion in media with different pH on local electrode potential of steels // Materials Science. – 2010. – 46, № 3. – P. 383–388.)
10. *Хома М. С., Сисун Г. М.* Вивчення мікроелектрохімічної гетерогенності зварного з’єднання сталі 17Г1СУ за методом рухомої краплі // Вопросы химии и хим. технологии. – 2011. – №4 (2). – С. 255–257.
11. *Деградація властивостей металу зварного з’єднання експлуатованого магістрального газопроводу / О. Т. Цирульник, В. А. Волошин, Д. Ю. Петрина та ін. // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2010. – 46, № 5. – С. 55–58.*  
(*Tsyurulnyk O. T., Voloshyn V. A., Petryna D. Yu., Hredil’ M. I., and Zvirko O. I.* Degradation of properties of the metal of welded joints in operating gas mains // Materials Science. – 2010. – 46, № 5. – P. 628–632.)

Одержано 28.01.2013