

УДК 620.194.3

## НОВИЙ ТИП КОРОЗІЙНО-АКТИВНИХ НЕМЕТАЛЕВИХ ВКЛЮЧЕНЬ ТА ЇХ ВПЛИВ НА КОРОЗІЮ СТАЛІ 38ХНЗМФА

М. С. ХОМА<sup>1</sup>, В. А. ВИНАР<sup>1</sup>, О. В. ЧОРНИЙ<sup>2</sup>, Ю. Я. МАКСІШКО<sup>1</sup>,  
В. Р. ІВАШКІВ<sup>1</sup>, Н. Б. РАЦЬКА<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів;

<sup>2</sup> ПАТ "Сумське НВО"

Досліджено вплив корозійно-активних неметалевих включень (КАНВ) на корозію сталі 38ХНЗМФА. Виявлено новий їх вид розміром 2...30 μm з вмістом фтору, який спричиняє аномально швидке пошкодження бурильних труб із цієї сталі. Такі включення важко ідентифікувати за допомогою металографічного аналізу. Вони не впливають на загальний хімічний склад сталі, характеристики міцності та ударну в'язкість за кімнатних та понижених (–50°C) температур. Запропоновано новий підхід для визначення КАНВ у сталях, який полягає у дослідженні зламів, а не шліфів зразків. На відміну від існуючих методів, він дає можливість оцінити хімічний склад та коректно відтворити їх форму.

**Ключові слова:** корозійно-активні неметалеві включення, корозійна тривкість, мікроелектрохімічна гетерогенність.

**Вступ.** Для виготовлення сталевих конструкцій, які використовують в енергетичній, нафтовидобувній та атомній промисловості, використовують леговані сталі [1]. Однак під час експлуатації ресурс сталей однакового хімічного складу, структури і механічних властивостей за однакових умов досить різний: одні експлуатуються без пошкоджень більше десяти років, а інші – виходять з ладу за кілька місяців [2, 3]. Це призводить до непередбачуваних втрат через простоювання установок, ремонтні роботи і усунення несприятливих екологічних наслідків. Переважно причиною цього є локальна корозія, зумовлена підвищенням вмістом корозійно-активних неметалічних включень (КАНВ), які є складниками сталей або виникають під час термічної обробки [3]. Неоднорідність поверхні сталей, несучільність продуктів корозії, внутрішні напруження, які тут виникають, призводять до електрохімічної гетерогенності [4, 5]. Розрізняють два типи КАНВ: 1 – з алюмінатів кальцію з додатками оксидів магнію і кремнію; 2 – зі складною будовою ядра, яке оточене оболонкою з кальцій сульфідом та містить алюмінати кальцію з різним співвідношенням кількості CaO і Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, інколи з виділеннями сульфідом марганцю. Термодинамічна тривкість КАНВ 2 нижча, ніж КАНВ 1, тому вони небезпечніші та частіше зумовлюють появу виразок на поверхні сталі [6–8]. З огляду на це важливо визначити вплив неметалічних включень різної природи на корозійне руйнування сталей.

Мета дослідження – встановити причину підвищеної чутливості сталі 38ХНЗМФА до локальної корозії та розробити методи пришвидшеного її визначення.

**Матеріали та методика випробувань.** Зразки для досліджень вирізали із різних частин бурильної труби, виготовленої зі сталі 38ХНЗМФА з низьким

(сталь 1) та задовільним (сталь 2) ресурсом роботи. Готували шліфи на шліфувально-полірувальному обладнанні Struers, використовуючи алмазні суспензії дисперсністю до 1  $\mu\text{m}$ . Мікроструктуру поверхонь та зламів зразків вивчали на сканівному електронному мікроскопі EVO 40XVP зі системою мікрорентгено-спектрального аналізу, застосовуючи енергодисперсійний спектрометр INCA ENERGY 350. Топографію поверхні сталі досліджували приладами METAM PB-21 та ZEISS Stemi-2000. Хімічний склад металу визначали на оптико-емісійному спектрометрі Spectrolab.

Щоб розрахувати характеристики статичної міцності та пластичності за розтягу, використовували зразки, виготовлені згідно з ГОСТ 1497-84 на установці УМЭ-10ТМ. Встановлювали ударну в'язкість зразків з V-подібним концентратором (температура 20 та  $-50^\circ\text{C}$ ) за ГОСТ 9454-78. Концентратор нарізали дисковою фрезою з кутом  $45^\circ$  на глибину 5 mm. Випробовували на маятниковому копрі МК-30А (максимальна енергія удару 30 kg·m). Дослідження при  $-50^\circ\text{C}$  виконували в камері з рідким азотом і спиртом.

Електрохімічні дослідження здійснювали за стандартною методикою в електрохімічній комірці з використанням потенціостата IPC-ProM. Електродні потенціали зразків, які слугували робочими електродами, у корозивних середовищах вимірювали відносно насиченого хлоридсрібного електрода порівняння. Допоміжним була платинова сітка. Швидкість розгортки потенціалу 1 mV/s, випробовували за кімнатної температури. Базові електрохімічні характеристики зразків (стаціонарний потенціал  $E_{\text{st}}$ , густину струму корозії  $i_{\text{corr}}$ ) визначали графічно-аналітичним методом.

Мікроелектрохімічні властивості сталей оцінювали, використовуючи мікроелектрод із капілярним зондом ( $d = 25 \dots 30 \mu\text{m}$ ) та скануючи поверхню зі швидкістю 10  $\mu\text{m/s}$  у рухомій краплі ( $d = 50 \dots 60 \mu\text{m}$ ) водного розчину (в %)  $4,5 \cdot 10^{-2} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0,14 \text{H}_2\text{O}_2 + 5 \cdot 10^{-6} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (MEX) [9].

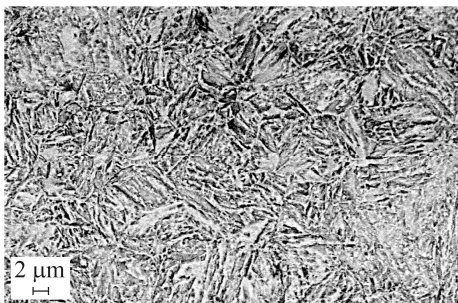


Рис. 1. Структура сталі бурильної труби.

Fig. 1. Structure of drill pipe steel.

### Результати та їх обговорення.

Внаслідок експлуатації роботоздатність бурильної труби, виготовленої зі сталі 1, була “аномально” низькою. Щоб встановити причини цього, виконали хімічний аналіз на відповідність її хімічного складу та металографічний – на відповідність структури (рис. 1). Встановили такий хімічний склад сталі бурильної труби (mass%): 0,385 C; 0,23 Si; 0,21 Mn; 0,006 S; 0,004 P; 0,88 Cr; 3,14 Ni; 0,61 Mo; 0,12 V; 0,02 Al; 0,15 Cu, решта – Fe. Виявили, що він (середнє значення після шести вимірювань) відповідає вимогам

як за основними легувальними елементами, так і за шкідливими домішками, зокрема фосфору та сірки [10].

Структура сталі – троостит (рис. 1) без видимих дефектів, які б знижували роботоздатність труби. Границя міцності  $\sigma_B = 145 \text{ kg/mm}^2$ , границя плинності  $\sigma_T = 140 \text{ kg/mm}^2$ , відносне видовження  $\delta = 10\%$ , відносне звуження  $\psi = 44\%$ . Середнє значення ударної в'язкості становить  $400 \text{ kJ/m}^2$  при  $20^\circ\text{C}$  і  $360 \text{ kJ/m}^2$  – при  $-50^\circ\text{C}$ . Таким чином, ці характеристики та концентрація хімічних елементів знаходяться у допустимих межах [9].

Для оцінювання поверхневих пошкоджень труби після експлуатації аналізували розміри дефектів та характер руйнування (рис. 2). Виявили, що дефекти на

поверхні розміщені хаотично і мають різну форму, що свідчить про різну їх природу. Зокрема, є ділянки зі суто корозійними пошкодженнями (рис. 2a, b) з дуже близькою до круглої формою та з зародками корозійно-механічних тріщин (рис. 2c).

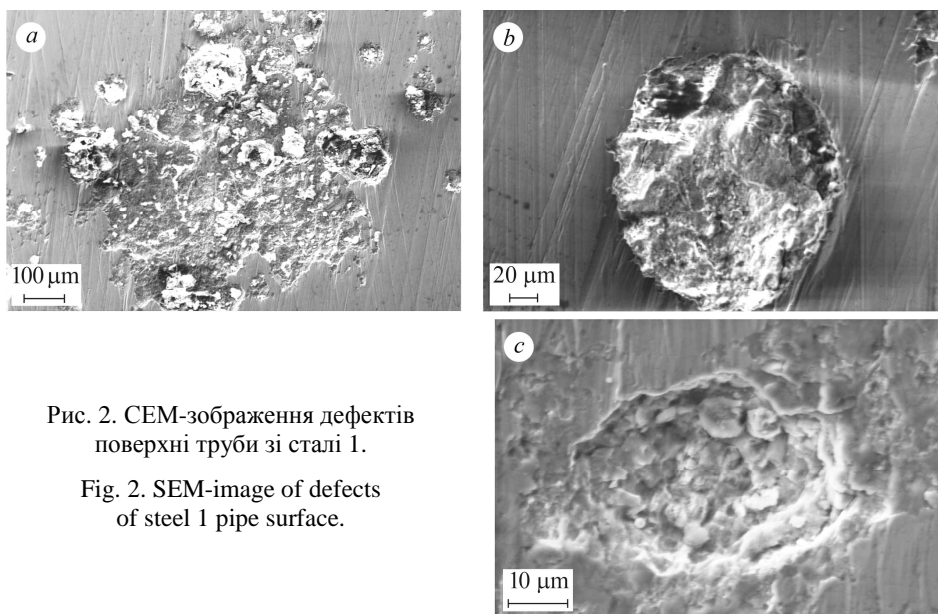


Рис. 2. СЕМ-зображення дефектів поверхні труби зі сталі 1.

Fig. 2. SEM-image of defects of steel 1 pipe surface.

Таким чином, можна припустити, що пришвидшене руйнування бурильної труби зі сталі 1 спричиняє корозія. Тому оцінювали її електрохімічні властивості та характер корозійних виразок на поверхні після експозиції у різних середовищах. Як модельний використали розчин 0,17 М NaCl + 0,035 М MgCl<sub>2</sub> [11], вольтамперні залежності зразків обох сталей у якому відрізняються незначно. Корозія протікає в активному стані за змішаного анодно-катодного контролю зі швидкістю 0,009...0,010 mA/cm<sup>2</sup> (рис. 3).

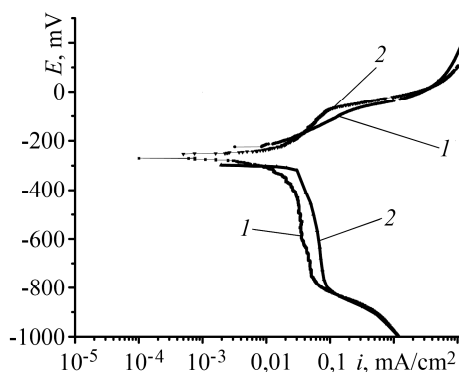


Рис. 3. Fig. 3.

Рис. 3. Поляризаційні криві сталей 1 (1) та 2 (2) у розчині 0,17 М NaCl + 0,035 М MgCl<sub>2</sub>.

Fig. 3. Polarization curves of steel 1 (1) and 2 (2) in 0.17 M NaCl + 0.035 M MgCl<sub>2</sub> solution.

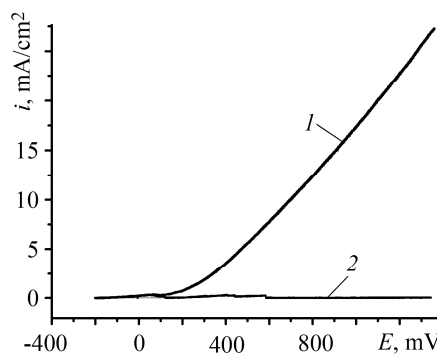


Рис. 4. Fig. 4.

Рис. 4. Анодні поляризаційні криві зразків у розчині 0,1 М KNO<sub>3</sub> + 0,004 М KCl:

1 – сталь 1; 2 – сталь 2.

Fig. 4. Anode polarization curves of samples in 0.1 M KNO<sub>3</sub> + 0.004 M KCl solution:

1 – steel 1; 2 – steel 2.

Розчин хлоридів активує розчинення сталей обох партій, через що не вдається достовірно встановити їх корозійні характеристики. Тому використали розчин  $0,1 \text{ M KNO}_3 + 0,004 \text{ M KCl}$ , в якому нітрат калію сприяє пасивації сталей, а хлорид-йони пришвидшують корозію (рис. 4). Анодні поляризаційні криві свідчать, що сталь 2 знаходиться у пасивному стані у всьому діапазоні потенціалів, а сталь 1 активно розчиняється за  $100 \dots 1400 \text{ mV}$ , що вказує на її нижчу корозійну тривкість та схильність до локальної корозії. Після анодної поляризації на поверхні сталі 1 з низьким ресурсом роботи є велика кількість виразок розміром  $\sim 300 \dots 500 \mu\text{m}$ , а на поверхні сталі 2 вони практично відсутні (рис. 5).

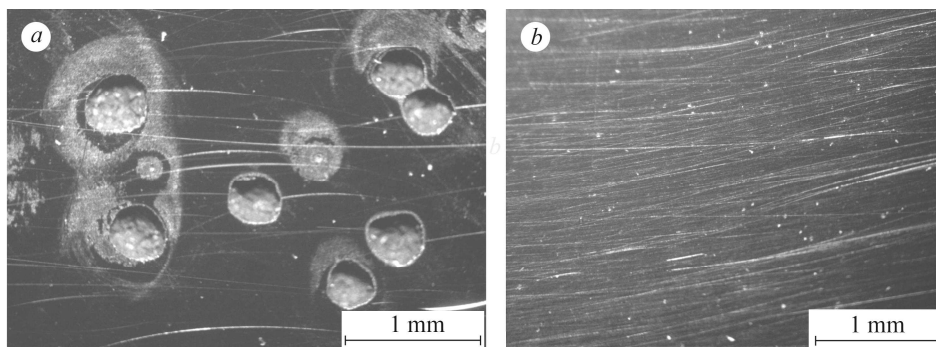


Рис. 5. Топографія поверхні зразків після анодної поляризації у розчині  $0,1 \text{ M KNO}_3 + 0,004 \text{ M KCl}$ : *a* – сталь 1; *b* – сталь 2.

Fig. 5. Topography of the surface of samples after anode polarization in a solution of  $0.1 \text{ M KNO}_3 + 0.004 \text{ M KCl}$ : *a* – steel 1; *b* – steel 2.

Для виявлення дефектів, що знижують корозійну тривкість, вивчали зміну поверхні шліфів сталі 1 за експозиції у водопровідній воді і встановили місця її активного локального розчинення. Зокрема, після витримки у водопровідній воді 3 min (рис. 6) на поверхні з'являється корозійна виразка правильної округлої форми з відкладанням продуктів корозії по периферії. Зі збільшенням часу експозиції глибина і радіус пошкод зростають.

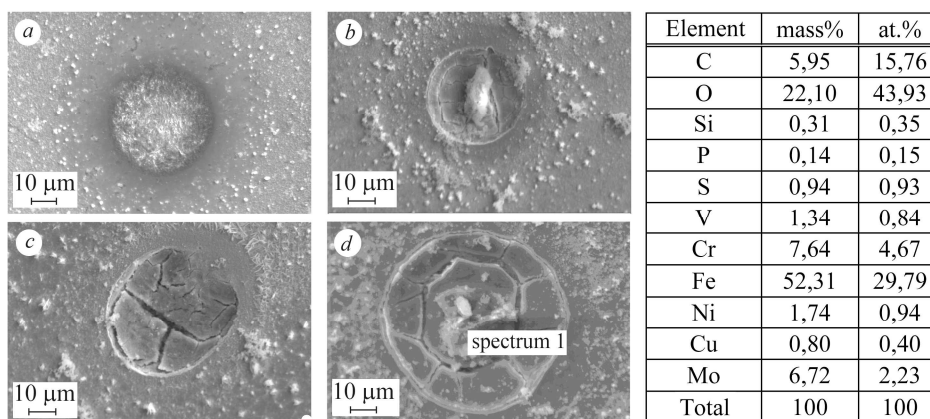


Рис. 6. Локальні пошкодження на сталі 1 за різного часу експозиції у водопровідній воді: *a* – 3 min; *b* – 6; *c* – 12; *d* – 25.

Fig. 6. Local damages on steel 1 as a result of different exposure times in tap water: *a* – 3 min; *b* – 6; *c* – 12; *d* – 25.

Згідно з результатами локального хімічного аналізу, у продуктах корозії переважає кисень, що свідчить про утворення оксидно-гідроксидних сполук (рис. 7).

Зафіксували також підвищений вміст хрому, нікелю, сірки та молібдену, що вказує на інтенсивне селективне розчинення. Тобто залізо і нікель витравлюються, через що зростає концентрація елементів, здатних формувати катодні ділянки і пришвидшувати локальну корозію.

Таким чином, локальні пошкоди металу труби у водопровідній воді, що виникають за короткий час, мають правильну форму, близьку до округлої, і збагачені елементами, що можуть формувати катодні включення. Щоб визначити їх природу та хімічний склад, виконували локальний хімічний аналіз зламів зразків зі сталі 1 після випроб на ударну в'язкість. Так встановили хімічний склад включень та їх кількість, оскільки, на відміну від металографічного методу, де під час виготовлення шліфа вони взаємодіють зі середовищем і змінюють свій склад, за цих умов залишаються без змін. На окремих ділянках зламів зафіксували велику кількість різних розмірів та хімічного складу. Зокрема, розміром  $\sim 2 \mu\text{m}$  містять сульфід марганцю (рис. 7a), а розміром  $3\dots 5$  або  $15\dots 30 \mu\text{m}$ , окрім сульфїду марганцю, – фтор та інші елементи (рис. 7b, c).

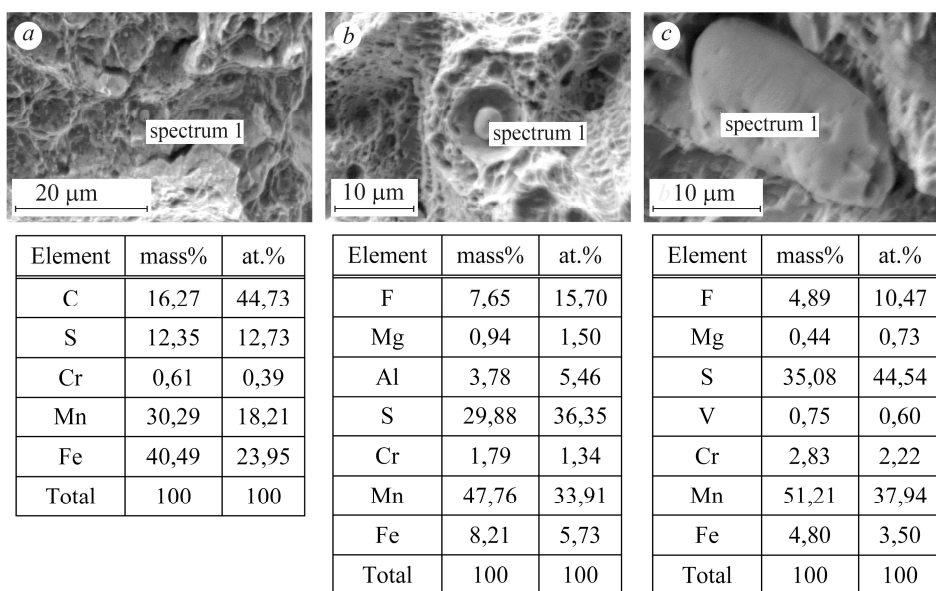
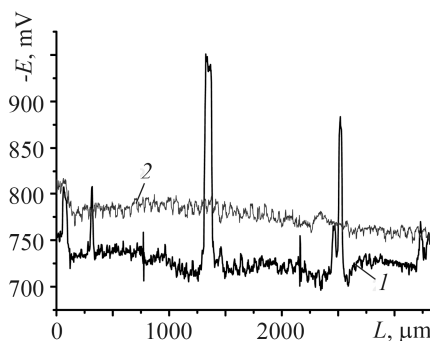


Рис. 7. Фрактографії та хімічний локальний аналіз окремих ділянок зламів зразків труби.

Fig. 7. Fractography and chemical local analysis of separate sections of pipe sample fractures.

Рис. 8. Локальні потенціали поверхонь сталі 38ХНЗМФА бурильної труби: 1 – сталь 1; 2 – сталь 2.

Fig. 8. Local potentials of 38ХНЗМФА steel surfaces of a drill pipe: 1 – steel 1; 2 – steel 2.



Отже, виявили нове КАНВ із вмістом фтору, яке, розчиняючись внаслідок хімічної корозії, утворює виразки, а продукти корозії інтенсифікують процеси за механізмом електрохімічного розчинення. Дослідження локальних потенціалів поверхні сталі з різним ресурсом роботоздатності шляхом сканування капіляром у рухомій краплі водного розчину МЕХ засвідчили, що мікроелектрохімічна гетерогенність ( $\Delta E$ ) для сталі 2 з задовільним ресурсом експлуатації становить 25...30 mV. Сталі 1 з низьким ресурсом роботи характерна така ж гетерогенність, але тут присутні неперіодичні піки потенціалів 50...60 та 230...250 mV, які, очевидно, зумовлені КАНВ нового типу, які містять фтор. Найімовірніше, це складні фториди, які легко гідролізують з утворенням оксидів і фторидів металів [12]. Тому під час взаємодії із розчином МЕХ вони розчиняються і змінюють електродний потенціал поверхні сталі (рис. 8).

Таким чином, електрохімічні методи можуть бути тестовими для визначення в сталях особливо корозійно-активних КАНВ, які містять фтори-йони.

### ВИСНОВКИ

Виявлено новий вид КАНВ розміром 2...30  $\mu\text{m}$  з фтором, який є причиною аномально швидкого пошкодження бурильних труб зі сталі 38ХНЗМФА. Такі включення важко ідентифікувати за допомогою металографічного аналізу. Вони не впливають на загальний хімічний склад сталі, характеристики міцності та ударну в'язкість за кімнатних та понижених ( $-50^\circ\text{C}$ ) температур. Запропоновано новий підхід, який полягає у дослідженні зламів, а не шліфів зразків, і дає можливість оцінити не тільки розміри та густину включень, а й їх хімічний склад та форму. Вольтамперні характеристики сталі в розчині 0,1 М  $\text{KNO}_3$  + 0,004 М  $\text{KCl}$  та результати мікроелектрохімічних досліджень можна використати для пришвидшеного оцінювання фторвмісних КАНВ.

*РЕЗЮМЕ.* Исследовано влияние коррозионно-активных неметаллических включений (КАНВ) на коррозию стали 38ХНЗМФА. Обнаружен новый их вид размером 2...30  $\mu\text{m}$  с содержанием фтора, который является причиной аномально быстрого повреждения бурильных труб из этой стали. Такие включения трудно идентифицировать с помощью металлографического анализа. Они не влияют на общий химический состав стали, прочность и ударную вязкость при комнатных и пониженных ( $-50^\circ\text{C}$ ) температурах. Предложен новый подход для определения КАНВ в сталях, который заключается в исследовании изломов образцов, а не шлифов. В отличие от существующих, он позволяет корректно оценить размеры, плотность, форму и химический состав включений.

**Ключевые слова:** *коррозионно-активные неметаллические включения, коррозионная стойкость, микроэлектрохимическая гетерогенность.*

*SUMMARY.* The effect of corrosion-active non-metallic inclusions (CANI) on the corrosion of 38ХНЗМФА steel is investigated. A new type of fluorine-containing inclusions (size 2...30  $\mu\text{m}$ ) is found. These CANI cause abnormally rapid damages in drill pipes of this steel. The identification of such inclusions by metallographic analysis is difficult. They do not affect the overall chemical composition of the steel, its strength characteristics and its toughness at room and low temperatures ( $-50^\circ\text{C}$ ). A new approach is proposed to the determination of CANI in steels to investigate fractures surfaces rather than specimens. Unlike existing methods, a new approach allows to estimate the size, density, shape and chemical composition of inclusions.

**Keywords:** *corrosion-active non-metallic inclusions, corrosion resistance, microelectrochemical heterogeneity.*

1. Шрейбер Г. К., Перлин С. М., Шибряев Б. Ф. Конструкционные материалы в нефтяной, нефтехимической и газовой промышленности: Справ. руководство. – М.: Машиностроение, 1969. – 396 с.
2. Крижанівський С. І., Никифорчин Г. М. Особливості корозійно-водневої деградації сталей нафтогазопроводів і резервуарів зберігання нафти // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2011. – 47, № 2. – С. 11–20.

- (*Kryzhaniv's'kyi E. I. and Nykyforchyn H. M. Specific features of hydrogen-induced corrosion degradation of steels of gas and oil pipelines and oil storage reservoirs // Materials Science. – 2011. – 47, № 2. – P. 127–136.*)
3. *Khoma M. Influence of Static and Cyclic Tensions on Corrosion–Mechanical Destruction of Steels in Hydrogen Sulfide Environments // Black Sea Energy Resource Development and Hydrogen Energy Problems. NATO Science For Peace and Security Series. C: Environmental Security. – Springer, 2012. – P. 343–350.*
  4. *Влияние неметаллических включений в низколегированной углеродистой стали на ресурс трубопроводов АЭС / Л. С. Ожигов, А. С. Митрофанов, Н. Д. Рыбальченко, Е. А. Крайнюк, Р. Л. Василенко, С. В. Шрамченко // Материалы реакторов на тепловых и бытовых нейтронах. – 2017. – № 4. – С. 59–64.*
  5. *Зайцев А. И., Родионова И. Г., Мальцев В. В. Природа и механизмы образования в стали коррозионно-активных неметаллических включений. Пути обеспечения чистоты стали по этим включениям. Коррозионно-активные неметаллические включения в углеродистых и низколегированных сталях. – М.: Metallurgizdat, 2005. – С. 37–51.*
  6. *Effects of sulfur addition on pitting corrosion and machinability behavior of super duplex stainless steel containing rare earth metals: Part 2 / Soon-Hyeok Jeon, Soon-Tae Kim, In-Sung Lee, Yong-Soo Park // Corr. Sci. – 2010. – 52. – P. 3537–3547.*
  7. *Ånmark N., Karasev A., and Jönsson P. The effect of different non-metallic inclusions on the machinability of steels // Materials. – 2015. – 8 (2). – P. 751–783.*
  8. *Родионова И. Г., Бакланова О. Н., Зайцев А. И. О роли неметаллических включений в ускорении процессов локальной коррозии нефтепромысловых трубопроводов из углеродистых и низколегированных сталей // Металлы. – 2004. – № 2. – С. 3–11.*
  9. *Патент України на корисну модель № 25819. Спосіб мікроелектрохімічних вимірювань в рухомій краплі електроліту / М. С. Хома, М. Р. Чучман, Г. М. Олійник. – Опубл. 27.08.07; Бюл. № 13.*
  10. [http://metallicheckiy-portal.ru/marki\\_metallov/stk/38XH3MFA](http://metallicheckiy-portal.ru/marki_metallov/stk/38XH3MFA)
  11. *The role of nonmetallic inclusions in accelerating the local corrosion of metal products made of plaincarbon and low-alloy steels / I. G. Rodionova, O. N. Baklanova, G. A. Filippov, I. I. Reformatskaya // Metallurgist. – 2005. – 49, № 3–4. – P. 125–130.*
  12. *Некрасов Б. В. Основы общей химии. – М.: Химия, 1973. – 656 с.*

Одержано 17.04.2019