

УДК 624.017

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ КІНЕТИКИ НАВОДНЮВАННЯ НА СУЛЬФІДНЕ КОРОЗІЙНЕ РОЗТРІСКУВАННЯ СТАЛЕЙ СУДНОБУДІВНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

В. Д. МАКАРЕНКО¹, О. Е. ЧИГИРИНЕЦЬ², Ю. Л. ВИННИКОВ³,
В. І. ГОЦ⁴, С. Ю. МАКСИМОВ⁵, В. В. ПІПА⁴, Ю. В. МАКАРЕНКО⁶

¹ Херсонський національний технічний університет;

² Національний технічний університет України
"Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського";

³ Національний університет "Полтавська політехніка ім. Юрія Кондратюка";

⁴ Київський національний університет будівництва і архітектури;

⁵ Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України, Київ;

⁶ Університет "Манітоба", Вінніпег, Канада

Оцінено кінетику наводнювання і механізми сульфідного корозійного розтріскування тривало експлуатованих трубних суднобудівних сталей 15ХСНД і D32. Виявлено, що з тривалістю експлуатації вони інтенсивно наводнюються від внутрішньої поверхні труби, концентрація водню переважає першопочаткові значення в 2–2,5 рази. Така ж тенденція зміни мікротвердості в перерізі стінки металу труб з різними термінами експлуатування. Її значення в приповерхневих шарах від зовнішнього боку труби зростають у 1,5–2 рази. З підвищенням напружень за випроб на корозійне сульфідне розтріскування в середовищі NACE різко збільшується наводнювання зразків (приблизно в 2–3 рази), що спричиняє сильне окрихчення (підвищення мікротвердості металу) і зменшення опору розтріскуванню.

Ключові слова: суднобудівна сталь, деградація, наводнювання, мікротвердість, тріщиностійкість.

The kinetics of hydrogenation and the mechanisms of sulphide corrosion cracking of long-term operated pipe shipbuilding 15XCHD and D32 steels were evaluated. It is found that with the increase of the service life these steels are intensively hydrogenated from the inner surface of the pipe, the concentration of hydrogen exceeds the initial values in 2–2.5 times. The same tendency of microhardness changes in the cross-section of the metal wall of pipes with different service life is observed. Its values in the near-surface layers from the outer side of the pipe increase in 1.5–2 times. With the increase of the stresses during tests under corrosion sulphide cracking in the NACE environment hydrogenation of the samples increases dramatically (in approximately 2–3 times), which causes severe embrittlement (increasing the microhardness of the metal) and a decrease in the crack growth resistance.

Keywords: shipbuilding steels, degradation, hydrogenation, microhardness, crack growth resistance.

Вступ. Сульфідне корозійне розтріскування (СКР) – небезпечний вид корозійно-механічного руйнування сталевих конструкцій (морських і річкових причалів, морських бурових платформ, судноплавних засобів тощо), яке виникає раптово і супроводжується важкими матеріальними і санітарно-екологічним наслідками. Тому актуально вивчити механізм СКР і чинників, що впливають на нього [1–5].

За результатами системних комплексних досліджень обґрунтовано оптимальні шляхи попередження СКР. Водночас існує низка питань щодо впливу водневого окрихчення на зародження і розповсюдження тріщин СКР. Припускають, що основними причинами руйнування є наводнювання, окрихчення і розтріскування металу під напруженням [6–10]. Інші дослідники цю концепцію не сприймають повністю чи не вважають роль водню в процесі зародження і росту сульфідних тріщин переважальною [11–14].

Методика досліджень. Вивчали тривало експлуатовані трубні сталі D32 (еквівалент сталі AISI-1035) і 15XCHД, які найчастіше використовують у суднобудівній галузі. Сталь 15XCHД містить (в mass%) 0,16 C; 1,2 Cr; 0,95 Si; 1,1 Ni; 0,35 Cu; 0,022 S; 0,018 P; 0,7...0,95 Mn, а сталь D32 – 0,21 C; 0,6...1,4 Mn; 0,15...0,37 Si; 0,020 P; 0,019 S; 0,05 Cr; 0,015 Cu; 0,02 Ni.

Випробовували в три етапи. На першому вивчали кінетику наводнювання зразків; на другому – СКР, а на третьому – з допомогою методу Оже-електронної спектроскопії деградацію сталевих зразків.

Наводнювання першої серії зразків стандартних розмірів досліджували залежно від прикладених зовнішніх напружень. Випробовували згідно з методикою, викладеною раніше [7–14], причому вміст сірководню в камері становив 2 г/л за рН середовища 4. Кількість водню в зразках, підданих змінним напруженням, визначали методом вакуум-плавлення на хроматографічній установці Н-6 фірми “Тереус” (Німеччина) [15–17].

Другу серію випробували за методикою стандарту MACE TM-01-92 [4]. Середовищем служив насичений сірководнем розчин, який містив 5% NaCl і 0,5% оцтової кислоти. При цьому концентрація H_2S становила 5 г/л. Початкове значення рН розчину 3,6, а кінцеве 4. Температура середовища 22°C. Усі зразки досліджували за напружень $0,3\sigma_T$; $0,5\sigma_T$ та $0,8\sigma_T$, де σ_T – границя плинності сталей, яку визначали під час випробувань трьох зразків, які безперервно деформували до руйнування (з малою швидкістю $\dot{\epsilon} = 2 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$) в корозивному середовищі.

На третьому етапі методами локального мас-спектрального аналізу з лазерним мікросондом, а також плавлення проб металу в потоці газу вивчали вміст і характер розподілу в металі труб теплоенергетичного і холодильного устаткування водню, сірки і кисню (установка Leco). Для сканівної Оже-електронної спектроскопії використовували мікроаналізатор AES-2000.

Металографічний комплекс досліджень пошкодженого металу труб охоплював, крім стандартних, також різні варіанти рентгеноспектрального аналізу з допомогою растрових електронних мікроскопів JSM-35CF (фірма “Джеол”, Японія), SEM-515 з мікроаналізатором Link фірми “Philips”, сканівну Оже-електронну спектроскопію. Крім того, вміст і характер розподілу в суднобудівній сталі водню визначали методом локального мас-спектрального аналізу з лазерним мікросондом [5, 15].

Для оцінювання впливу напружень на кінетику наводнювання сталей з різним терміном експлуатації застосовували стандартні циліндричні зразки діаметром робочої частини 5 mm, які піддавали одновісному розтягу [15]. Механічні випробування виконували на універсальній розривній машині Інстрон-1251 (Великобританія). Мікротвердість визначали згідно з ГОСТ 9450-80. Зразки для вимірювань твердості готували так само, як макрошліфи.

Результати та їх обговорення. Встановили, що крихке руйнування відбувається з досягненням критичної концентрації водню C_H^{cr} , яка залежить від хімічного складу (марки) сталі і її стану [5, 7]. Виявили (рис. 1), що на її значення впливають також умови наводнювання. Зокрема, для сталі D32 за навантаження $\sigma = 0,8\sigma_T$ воно становить, відповідно, 4,9 ppm за терміну накопичення $\sim 700 \text{ h}$,

а за навантаження $\sigma = 0,3\sigma_T$ дорівнює 5 ppm впродовж 1800 h. Для сталі 15XCHД становить 4,2 ppm за 1200 h. Для ненапружених зразків обох сталей навіть упродовж 1400 і 1500 h експозиції концентрація водню не досягла критичного значення.

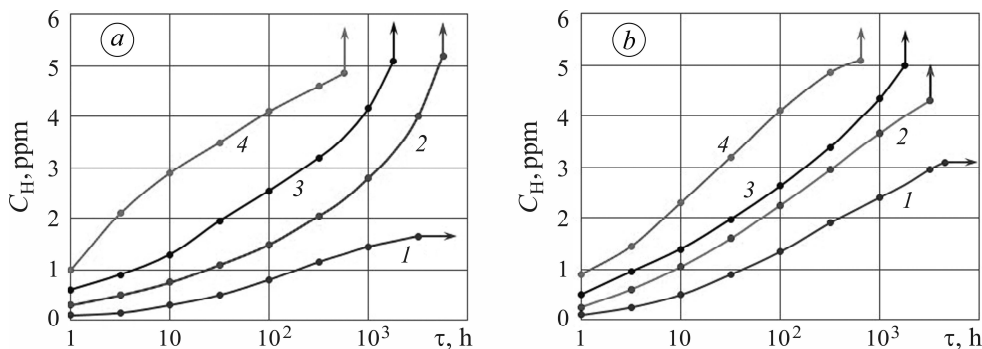


Рис. 1. Вплив прикладених напружень на кінетику наводнювання сталей D32 (a) і 15XCHД (b) у водному середовищі з pH 3,5 і 2,5 g/l H₂S:
1 – ненапружені зразки; 2 – 0,3 σ_T ; 3 – 0,5 σ_T ; 4 – 0,8 σ_T ;
↑ – руйнування зразка; → – зразки, зняті без руйнування.

Fig. 1. Influence of applied stresses on the kinetics of hydrogenation of D32 (a) and 15XCHД (b) steels in an aqueous medium with pH 3.5 and H₂S content 2.5 g/l:
1 – unloaded samples; 2 – 0.3 σ_T ; 3 – 0.5 σ_T ; 4 – 0.8 σ_T ;
↑ – fracture of the sample; → – samples, removed without fracture.

Аналогічну картину спостерігали, аналізуючи результати рис. 2. За роботою руйнування зразків A у середовищі NACE можна виокремити найтривкіші до сульфідного розтріскування матеріали. Зокрема, для зразків зі сталі D32 (рис. 2a) за навантаження $\sigma = 0,5\sigma_T$ і $0,8\sigma_T$ критичне значення A_H^{cr} становило, відповідно, 40 і 34 J за концентрації $C_H^{cr} = 4$ і 4,4 ppm, яка накопичувалась 800 і 1000 h.

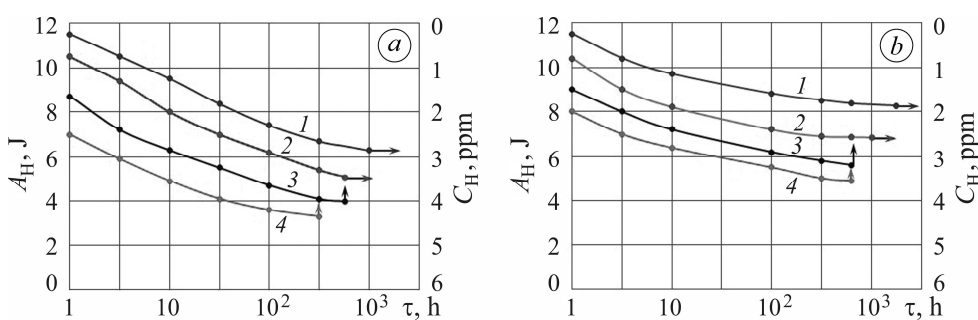


Рис. 2. Залежність роботи руйнування від концентрації водню в зразках зі сталей D32 (a) і 15XCHД (b) і прикладених напружень у середовищі NACE (позн. див. рис. 1).

Fig. 2. Dependence of the work of fracture on the hydrogen concentration in samples made of D32 (a) and 15XCHД (b) steels and applied stresses in the NACE environment (designations as in Fig. 1).

Для сталі підвищеної міцності 15XCHД (рис. 2b) під навантаженням $\sigma = 0,8\sigma_T$ значення $A_H^{cr} = 48$ J за концентрації $C_H^{cr} = 3,6$ ppm, що досягалася за 10^3 h. Слід звернути увагу, що характер наводнювання сталей залежно від при-

кладених навантажень і тривкість до руйнування такі ж, як і в першій серії експериментів. Це, на нашу думку, свідчить про домінуючу роль водню в окрихненні металу.

Виявили (рис. 3), що концентрація водню поблизу як внутрішніх, так і зовнішніх стінок труб зростає (особливо помітно на глибині 1...2 mm), що спричиняє аналогічне підвищення мікротвердості приповерхневих шарів металу. Причому суттєве збільшення інтенсивності наводнювання металу труб встановили після тривалої експлуатації (більше 20 років). Подібний характер розподілу мікротвердості по тілу труби свідчить, що водень призводить до сильного окрихнення мікроструктури металу, в результаті чого і знижується стійкість суднобудівних сталей до СКР.

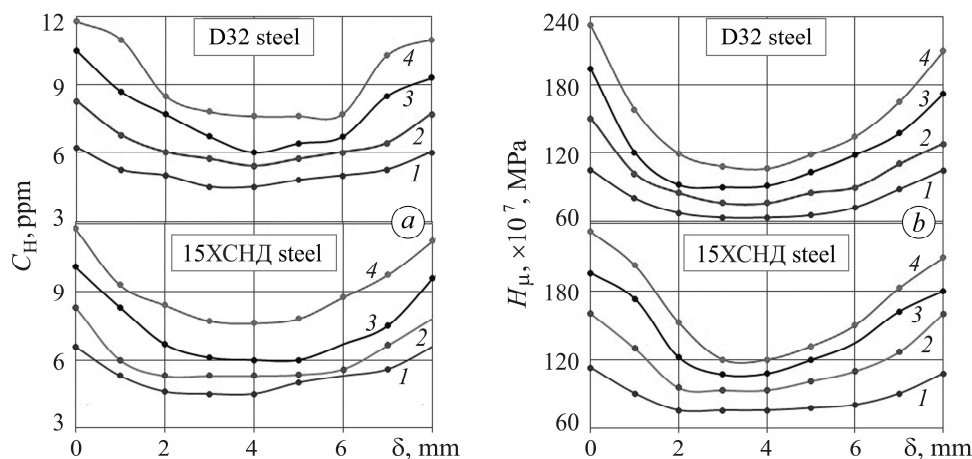


Рис. 3. Характер розподілу концентрації водню (а) і мікротвердості (б) по перерізу стінки труби зі суднобудівних сталей.

Термін експлуатації (в роках): 1 – 10; 2 – 20; 3 – 30; 4 – 40.

Для неексплуатованої сталі порогове значення $C_H = 3$ ppm, $H_\mu = 60 \cdot 10^7$ МПа.

Fig. 3. Character of the distribution of hydrogen (a) and microhardness (b) along the cross-section of the pipe wall of a shipbuilding steels.

Service life (in years): 1 – 10; 2 – 20; 3 – 30; 4 – 40.

The threshold value $C_H = 3$ ppm, $H_\mu = 60 \cdot 10^7$ MPa for unexploited steel.

Рентгеноспектральним аналізом у зовнішніх шарах продуктів корозії труб, експлуатованих 40 років, зафіксували до 3,8% сірки, до 1,6% кисню, а також до 0,31% кальцію, до 1,72% кремнію і до 1,78% марганцю. В пластинчастих частинках коричневого кольору під зовнішнім шаром виявили сірку і марганець (відповідно, 2,14 і 4,23 mass%). Методом Оже-електронної спектроскопії додатково досліджували розподіл елементів у напрямку від зовнішньої поверхні продуктів корозії до металу труби і далі – в глибину її стінки. Профілограми (рис. 4) дають інформацію про розподіл елементів, зокрема Fe, S, O, C, в продуктах корозії суднобудівних конструкцій. Ці результати підтверджують присутність у продуктах корозії сірки, кисню, марганцю тощо. Додатково цим методом виявили вуглець.

Таким чином, вищенаведені результати свідчать про інтенсивну деградацію металу під час тривалої експлуатації суднобудівного устаткування і інженерних конструкцій в умовах дії корозивно-агресивних робочих середовищ.

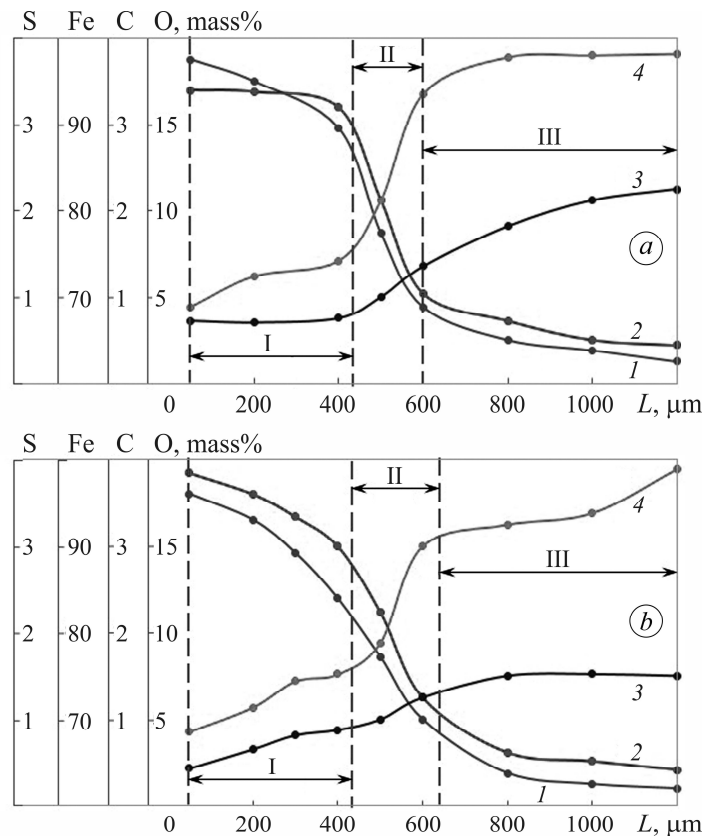


Рис. 4. Глибинні профілі розподілу сірки (1), кисню (2), вуглецю (3) і заліза (4) в продуктах корозії на зовнішній поверхні труби (I), у перехідній зоні (II), металі труби (III) після 40 років експлуатації: а – сталь D32; б – 15XCHД.

Fig. 4. Depth profiles of the distribution of sulfur (1), oxygen (2), carbon (3) and iron (4) in corrosion products on the outer surface of the pipe (I), transition zone (II), pipe metal (III) after service life of 40 years: a – D32 steel; b – 15XCHД.

ВИСНОВКИ

Встановлено, що з тривалістю експлуатації (10 років і більше) внутрішні приповерхневі шари суднобудівних сталей суттєво наводнюються. Причому за цих умов поглинання металом водню значно посилюється і переважає першопочаткові значення в 2–2,5 рази. Така ж тенденція зміни мікротвердості в перерізі стінки металу труб. Її значення в приповерхневих шарах від зовнішнього боку труби зростають у 1,5–2 рази. З ростом напружень зразків (від $0,3\sigma_T$ і $0,5\sigma_T$ до $0,8\sigma_T$) різко інтенсифікується їх наводнювання (приблизно в 2–3 рази), що спричиняє сильне окрихчення (підвищення мікротвердості металу) і послаблення опору СКР.

1. Вплив температури і тиску на корозію та наводнювання сталі у хлоридно-ацетатному середовищі за різних концентрацій сірководню і вуглекислого газу / В. І. Похмурський, М. С. Хома, М. Р. Чучман, Х. Б. Василів, Н. Б. Рацька // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2023. – 59, № 5. – С. 5–9.
2. Андрейків О. Є., Никифорчин Г. М., Ткачов В. І. Міцність і руйнування металічних матеріалів і елементів конструкцій у водневомісних середовищах / Під ред. В. В. Панасюка. – Львів: Простір-М, 2001. – С. 248–286.

3. *Дмитрах І. М., Панасюк В. В.* Вплив корозійних середовищ на локальне руйнування металів біля концентраторів напружень. – Львів: Львівська обласна книжкова друкарня, 1999. – 342 с.
4. NACE Standard TM01-77(90). Standard Test Method. Laboratory Testing of Metals Resistance to Sulfide Stress Cracking in H₂S Environments // NACE. – Houston. P.O. BOX 218340. 1990. – 22 p.
5. *Okada T. and Hattori S.* Relation between concentration of salt water and corrosion fatigue strength on 0.37 percent carbon structural steel // J. Eng. Mater. Technol. – 1985. – **107**, № 3. – P. 235–239.
6. *Корозійна деградація тривало експлуатованих сталевих каналізаційних труб* / В. Д. Макаренко, О. В. Стогній, В. І. Гоц, С. Ю. Максимов, Ю. В. Макаренко // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2023. – **59**, № 5. – С. 18–23.
7. *Borisova N. S. and Ammosova L. M.* Concerning the problem of anomalous behavior of hydrogen in steel at low temperatures // Materials Science. – 1977. – **12**, № 5. – P. 469–471.
8. *Panasjuk V. V., Andreikiv A. E., and Kharin V. S.* A model of crack growth in deformed metals under the action of hydrogen // Materials Science. – 1987. – **23**, № 2. – P. 111–124.
9. *Shvachko V. I.* Micromechanical aspects of reversible hydrogen embrittlement // Materials Science. – 2000. – **36**, № 4. – P. 513–518.
10. *Nyrkova L. I. and Goncharenko L. V.* Analysis of causes of failure of site welded butt joints of main pipelines after long-term operation // The Paton Welding J. – 2023. – № 5. – P. 15–21.
11. *Самойленко М. І.* Функціональна надійність трубопровідних транспортних систем. – Харків: ХНАМП, 2009. – 184 с.
12. *Насоніна Н. Г., Антоненко С. Є.* Аналіз пошкодженості водопровідних і каналізаційних мереж // Сучасне промислове та цивільне будівництво. – 2019. – **15**, № 1. – С. 23–34.
13. *Дослідження аварійних трубопроводів* / В. Макаренко, В. Гоц, Ю. Макаренко Т. Аргатенко, В. Поліщук // Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки. – 2022. – Вип. 40. – С. 31–43.
14. *Бриду А., Лафранс М., Прову І.* Разработка новых сортов стали с повышенными характеристиками для транспорта кислого газа и нефти. – Нефтегаз-Франция-Юзичор Асье, 1986. – 19 с.
15. *Исследование отечественных и зарубежных низколегированных сероводородостойких сталей для нефтегазопроводного оборудования* / А. И. Радкевич, Р. К. Мелехов, Я. И. Спектор, Р. В. Яценко // Межотраслевая науч. конф. “Конструкционные стали – прогрессивные процессы производства и эффективность применения”. – Днепропетровск, 1995. – С. 58–59.
16. *Порівняльний аналіз корозійно-механічних властивостей вітчизняної трубної сталі 20ЮЧ з іноземними аналогами* / О. Чапля, О. Радкевич, О. П’ясецький, Я. Спектор // Машинознавство. – 1999. – № 8. – С. 52–56.
17. *Tyson W. R.* Hydrogen embrittlement and hydrogen dislocation interactions // Corrosion. – 1980. – **36**, № 8. – P. 441–443.

Одержано 23.06.2023