

УДК 620.194

## ВПЛИВ СІРКОВОДНЮ НА КОРОЗІЙНО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЗВАРНИХ З'ЄДНАНЬ ТРУБНОЇ СТАЛІ

Г. В. ЧУМАЛО

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

Визначено механічні властивості основного металу та металу зони термічного впливу зварних з'єднань трубної сталі 17Г1СУ у повітрі та виявлено вплив корозійних пошкоджень на них після попередньої витримки у сірководневому розчині NACE впродовж 200 h. Встановлено, що сірководневе середовище незначно змінило міцність ( $\sigma_B$ ,  $\sigma_{0,2}$ ), але суттєво пластичність ( $\psi$ ,  $\delta$ ) як основного металу, так і металу зварного шва. Досліджено їх корозійну тривкість та схильність до воднем ініційованого розтріскування, а також вплив попередньої сірководневої корозії на опір корозійному розтріскуванню зварних з'єднань.

**Ключові слова:** *сталь, зварне з'єднання, сірководневе середовище, корозійне розтріскування, корозійна тривкість, воднем ініційоване розтріскування.*

Зварні конструкції тривалої експлуатації, зокрема промислові та магістральні трубопроводи, мости, нафто- та газосховища, тощо – відповідальні споруди, до яких ставлять високі вимоги безпеки експлуатації. Як свідчить статистика, 70...80% відмов у зварних конструкціях пов'язані зі зварними з'єднаннями (ЗЗ), хоча об'єм їх у сучасних конструкціях становить 1,0...1,5% від загального об'єму [1]. Тому, щоб забезпечити надійну роботоздатність та продовжити термін служби, необхідно підвищити корозійно-механічну міцність ЗЗ, опірність яких руйнуванню залежить від властивостей основного металу (ОМ), зварного шва (ЗШ), зони термічного впливу (ЗТВ), напруженого стану, агресивності корозивного середовища та умов взаємодії металу ЗЗ із середовищем. Суттєву роль відіграє також вибір режимів зварювання та зварних матеріалів.

**Матеріали та методи досліджень.** Вивчали ЗЗ трубної сталі 17Г1СУ, яку широко застосовують у нафтогазовидобувній промисловості, виконані електродами УОНІИ-13/55Р (група електродів з основним типом покриву для зварювання низьколегованих і вуглецевих конструкційних сталей). Електрод прожарювали при 350°C упродовж години, струм зварювання ним сталі ( $\varnothing 1020 \times 12$  mm) становить 90...120 А для кореневого шару і 140...180 А – для заповнювального та облицювального. Хімічний склад, механічні властивості ОМ та зварювальних електродів наведено раніше [2]. Схильність зразків ЗЗ до сірководневого корозійного розтріскування під напруженням (СКРН) вивчали згідно з NACE Standard TM0177-90 [3] на установках Zst 3/3 під статичним одновісним навантаженням циліндричних зразків з діаметром 6,4 mm та довжиною робочої частини 51,2 mm у розчині NACE (5% NaCl + 0,5% CH<sub>3</sub>COOH, насичення H<sub>2</sub>S, pH 3...4, 20°C). Тривалість випробувань 720 h. Швидкості корозії визначали масометричним методом.

Для дослідження воднем ініційованого розтріскування (ВІР) та поверхневого пухиріння використовували прямокутні зразки завдовжки 100 mm (уздовж вальцювання), завширшки  $W = 20$  mm (впоперек вальцювання) і завтовшки  $T = t - 1...2$  mm, де  $t$  – товщина стінки труби або виробу. Їх витримували згідно зі стандартом

TM-02-84 [4] впродовж 96 h (за необхідності витримку збільшували до 200 h) в розчині NACE (безперервне насичення  $H_2S$  зі швидкістю 10 ml/min, pH 3,0... 4,0), мінімальний об'єм розчину 4,5 ml/cm<sup>2</sup> поверхні зразків; температура випробувань  $20 \pm 2^\circ C$ .

**Результати досліджень.** Визначали корозійну тривкість та схильність до ВІР зразків, вирізаних з ділянок ОМ та металу шва ЗШ трубної сталі, виконаних електродами УОНІІІ-13/55 Р.

Метал ЗШ кородує інтенсивніше, ніж основний,  $\sim$  у 1,5 рази, причому, метал шва, виконаного прожареним (сухим) електродом УОНІІІ13/55 Р, з меншою швидкістю (0,98 g/(m<sup>2</sup>·h)), ніж шва, звареного вологим електродом (1,27 g/(m<sup>2</sup>·h)), що можна пояснити більшою електрохімічною гетерогенністю між металом ЗШ та ОМ. Виявлено, що потенціал ОМ та ЗШ, виконаного прожареним та непрожареним електродами, впродовж 20 h витримки в дистильованій воді зміщується в бік від'ємних значень: ОМ – на 270 mV, непрожареного електрода – на 325 mV, прожареного – на 175 mV. Схильності до ВІР не зафіксовано на жодному ЗШ.

Попередня витримка у сірководневому середовищі практично не вплинула на міцність ОМ, але суттєво зменшила його пластичність (рис. 1 і 2):  $\psi$  – у 2,6 рази;  $\delta$  – у 2,4 рази. Для ЗШ зафіксовано вплив попередньої сірководневої корозії і на міцність, який посилюється зі зростанням інтенсивності корозійних пошкоджень. Зокрема, залежно від експозиції зразків у розчині NACE (100 та 200 h) значення  $\sigma_B$  зменшуються в 1,1 рази;  $\sigma_{0,2}$  – в 1,1–1,3;  $\psi$  – в 2,7–3,1;  $\delta$  – в 2,0–2,3. У всіх витриманих у цьому розчині зварних зразках спостерігається крихке руйнування в ЗТВ, тому, можна стверджувати, що вона найслабша. Відповідно, всі отримані результати випроб ЗШ стосуються саме металу ЗТВ. Порівнюючи результати вищезгаданих досліджень, можемо говорити про негативніший вплив попередньої корозії на властивості металу ЗТВ, аніж на ОМ.

Враховуючи попередні результати досліджень зміни властивостей трубної сталі 20 після 26-річної експлуатації [5] та останні, можна стверджувати, що для оцінювання деградації властивостей таких сталей та інтегральних характеристик ЗШ у сірководневих середовищах доцільно визначати зміну пластичності, зокрема відносного звуження  $\psi$ , оскільки воно найбільше змінюється – в даному випадку у 2,6–3,1 рази, і дає оцінку опірності деформуванню металу в локальному перерізі, тому інформативніше, ніж характеристика  $\delta$ , під час визначення якої враховують робочу довжину.

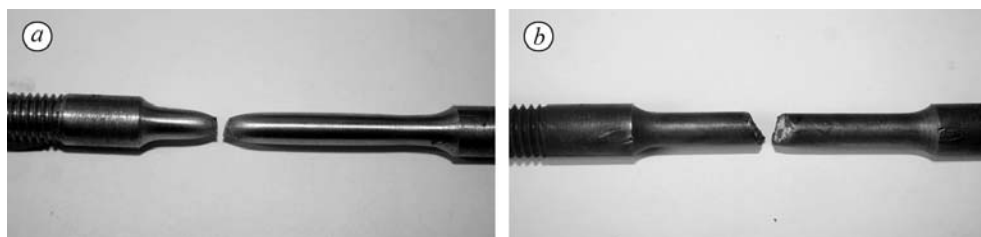


Рис. 1. Зразки зварних з'єднань сталі 17Г1СУ, виконаних електродами УОНІІІ-13/55Р, після випробувань з малою швидкістю деформації  $10^{-6} \cdot s^{-1}$  у вихідному стані (а) та після витримки 200 h у сірководневому розчині NACE (b).

Fig. 1. Welded joints samples of 17Г1СУ steel made by УОНІІІ-13/55Р electrodes after small strain rate  $10^{-6} \cdot s^{-1}$  tests in initial state (a) and after 200 h exposure in NACE hydrogen sulfide solution (b).

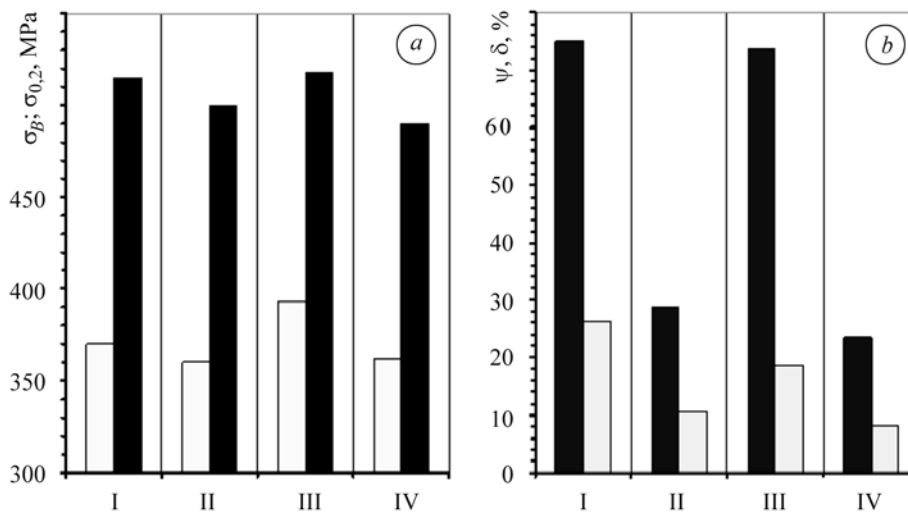


Рис. 2. Вплив сірководневого середовища на міцність (а) та пластичність (б) основного металу та зварного з'єднання: світлі стовпчики –  $\sigma_{0,2}$ ,  $\delta$ ; темні –  $\sigma_B$ ,  $\psi$ .

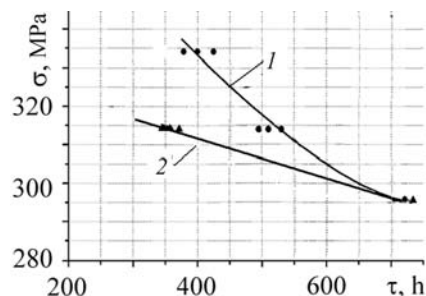
I – ОМ (повітря); II – ОМ (200 h NACE); III – ЗЗ (повітря); IV – ЗЗ (200 h NACE).

Fig. 2. Influence of hydrogen sulfide environment on strength (a) and ductility (b) of base metal and welded joint: light columns –  $\sigma_{0,2}$ ,  $\delta$ ; dark –  $\sigma_B$ ,  $\psi$ . I – base metal (air); II – base metal (200 h NACE); III – welded joint (air); IV – welded joint (200 h NACE).

Досліджено вплив попередньої сірководневої корозії (зразки витримували 200 h у сірководневому розчині NACE) на схильність ЗЗ до корозійного розтріскування (рис. 3).

Рис. 3. Схильність зварних з'єднань, виконаних електродами УОНІІІ-13/55Р, до СКРН без (1) та після попередньої сірководневої корозії (2).

Fig. 3. Tendency of welded joints made by УОНІІІ-13/55Р electrodes to SSCC without (1) and after previous hydrogen sulfide corrosion (2).



Встановлено, що попередня сірководнева корозія не знижує опір ЗЗ трубних сталей СКРН за порогових навантажень  $0,75 \sigma_{0,2}$  або 295 МПа, як і для ЗЗ без її впливу. Однак за вищих навантажень ( $0,8 \sigma_{0,2} = 314$  МПа) час до руйнування зразків, що зазнали попередньої сірководневої корозії, різко скоротився (350 h), порівняно з тими, що не перебували під попереднім впливом наводнювального сірководневого середовища (520 h). Отже, сумарна довговічність (витримка зразка у середовищі та подальша його експозиція до руйнування під напруженням 314 МПа) рівна довговічності зразка (за того самого навантаження), що не зазнав попереднього впливу цього середовища. Таким чином, агресивна дія наводнювального сірководневого середовища на ненавантажений зразок сумірна з сумісним впливом середовища на навантажений зразок. Очевидно, це пов'язано з тим, що навантаження мало впливає на кінетику корозійно-наводнювального процесу ініціювання пошкодженості, що призводить до руйнування.

А за однієї інтенсивності впливу середовища без і з навантаженням зрозуміло, чому немає впливу попередньої витримки на порогові значення, які визначаються не часом, а рівнем безпечних для СКРН напружень.

## ВИСНОВКИ

Швидкість корозії металу ЗШ у сірководневому середовищі у 1,5 рази вища, ніж ОМ; метал шва, виконаного вологим електродом, кородує інтенсивніше, ніж метал шва, звареним прожареним. Попередня витримка у сірководневому середовищі суттєво (у 2,6–3,1 рази) зменшує тільки характеристики пластичності ( $\psi$ ,  $\delta$ ) ОМ, тоді як для ЗШ трубної сталі погіршує і міцнісні властивості ( $\sigma_B$ ,  $\sigma_{0,2}$ ). Деградацію властивостей трубних сталей та їх ЗШ у сірководневих середовищах доцільно визначати за зміною пластичних характеристик, зокрема, відносного звуження  $\psi$ , оскільки воно найбільше змінюється і інформативніше, бо оцінює опірність деформуванню металу в локальному перерізі. Витримка зразків у наводнювальному середовищі NACE впродовж 200 h не знижує опір ЗШ трубних сталей до СКРН за порогових навантажень.

*РЕЗЮМЕ.* Определены механические свойства основного металла и металла зоны термического влияния сварных соединений трубной стали 17Г1С на воздухе и выявлено влияние коррозионных повреждений на них после предварительной выдержки в сероводородном растворе NACE в течение 200 h. Установлено, что сероводородная среда незначительно повлияла на прочность ( $\sigma_B$ ,  $\sigma_{0,2}$ ), но существенно изменила пластичность ( $\psi$ ,  $\delta$ ) как основного металла, так и металла сварного шва. Исследована их коррозионная стойкость и склонность к инициированному водородом растрескиванию, а также оценено влияние предварительной сероводородной коррозии на сопротивление коррозионному растрескиванию сварных соединений.

*SUMMARY.* The mechanical properties of the base metal and the metal of heat affected zone of 17Г1С steel welded joints in the air was determined and the influence of corrosion damage on these properties after pre-exposure to NACE hydrogen sulfide solution for 200 h was found. It was established that hydrogen sulfide environment slightly effected the strength ( $\sigma_B$ ,  $\sigma_{0,2}$ ), but significantly changed the characteristics of plasticity ( $\psi$ ,  $\delta$ ) of the base metal and weld joint of the metal. The corrosion resistance and susceptibility to hydrogen induced cracking (HIC) of the base metal and it welds have been investigated. The effect of previous hydrogen sulfide corrosion on the stress corrosion cracking resistance of welded joints has been established.

1. *Махненко В. И.* Ресурс безопасной эксплуатации сварных соединений и узлов современных конструкций – К.: Наук. думка, 2006. – 619 с.
2. *Вплив дефектів зварних з'єднань трубної сталі 17Г1С на опір сірководневому розтріскуванню / М. С. Хома, Р. М. Юркевич, Г. В. Чумало, О. І. Радкевич // Фіз.-хім. механіки матеріалів.* – 2011. – № 4. – С. 129–132.
3. *NACE Standard TM0177-90.* Standard Test Method. Laboratory Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking in H<sub>2</sub>S Environment. – Houston, Texas, 1990. – P. 22.
4. *NACE Standard TM-02-84.* Standard Test Method Evaluation of Pipeline Steels for Resistance to Stepwise Cracking. – Houston: NACE, 1984. – 20 p.
5. *Радкевич О. І., Чумало Г. В.* Пошкодження металу промислових трубопроводів у сірководневому середовищі // Фіз.-хім. механіки матеріалів. – 2003. – **39**, № 4. – С. 112–114.  
(*Radkevych O. I. and Chumalo H. V.* Damage of the metal of industrial pipelines in a hydrogen sulfide environment // *Materials Science.* – 2003. – **39**, № 4. – P. 596–600).

Одержано 22.02.2012