

УДК 620.194

## ПРОБЛЕМИ РУЙНУВАННЯ МЕТАЛІВ У СІРКОВОДНЕВИХ СЕРЕДОВИЩАХ

М. С. ХОМА

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

Розглянуто основні види руйнувань сталей у сірководневих середовищах та методи їх досліджень. Аналіз публікацій про сірководневе корозійне розтріскування низьколегованих конструкційних сталей показав, що для забезпечення високого опору руйнуванню необхідно зменшити кількість сірки в них до 0,002...0,005%. Позитивним є також легування сталей рідкісноземельними металами, внаслідок чого неметалічні включення набувають глобулярної форми і які зв'язують сірку в термодинамічно стійкі сульфіди. Зауважено, що серед нержавних сталей найтривкіші до сірководневого розтріскування феритно-аустенітні та хромонікельмолібденові аустенітні. Встановлено, що за асиметричних циклічних напружень висока опірність сталей СКНР не гарантує їх високої корозійної витривалості, при цьому вплив амплітуди напружень більший, ніж їх середнього значення. Окреслено напрямки подальших досліджень впливу сірководнево-хлоридних середовищ на роботоздатність металів.

**Ключові слова:** *корозійне розтріскування, корозійна втома, сірководень, розчин NaSE, воднем ініційоване розтріскування, низьколеговані та нержавні сталі.*

Одним із найнебезпечніших видів корозійно-механічного руйнування сталей та сплавів є корозійне розтріскування в середовищах, що містять сірководень. Найчастіше воно зустрічається в газонафтовидобувній та переробній промисловості. Сірководень пришвидшує суцільну та виразкову корозію сталей з одночасним їх інтенсивним наводнюванням, що викликає корозійно-водневі та корозійно-механічні руйнування [1, 2–4].

Г. В. Карпенко – один із перших в Україні, хто зрозумів надзвичайну важливість цієї проблеми. Вже у середині 50-их років минулого століття під його керівництвом в Інституті почали досліджувати вплив різних чинників на міцність металів у сірководневій воді. Він разом із В. Т. Степуренком на прикладі сталі 45 встановив залежність корозійної тривкості, інтенсивності наводнювання і витривалості вуглецевих сталей з різною структурою та станом поверхневих шарів від концентрації сірководню, рН розчину, його складу, часу дії тощо [5–7]. Всупереч усталеній думці про те, що зі зростанням агресивності розчину витривалість вуглецевих сталей знижується, було доказано, що границя втоми найнижча в сірководневій воді (85 mg/l H<sub>2</sub>S), хоча швидкість корозії сталі тут є менша, ніж у дистильованій воді та 3%-му розчині NaCl. Низьку чутливість сталі до корозії пов'язали з утворенням на її поверхні сульфідної плівки з високими захисними характеристиками, а зниження витривалості – з інтенсифікацією наводнювання та подальшим водневим окрихченням сталі. Із зростанням концентрації сірководню у воді від 80 до 400 mg/l границя корозійної втоми зменшується від 160 до 90 МПа. Виявлено також, що в цьому розчині зразки сталі з феритно-перлітною та сорбітною структурами, проти зразків з мартенситною і трооститною структурами, нечут-

ливі до корозійного розтріскування під напруженнями, майже рівними границі текучості.

У подальшому всебічно вивчали різні аспекти сірководневого корозійного розтріскування: вплив складу і параметрів робочих середовищ, поляризації, ступеня легування, виду і режимів металургійного і технологічного оброблення тощо на опірність руйнуванню конструкційних сталей і сплавів різних класів, а також методи запобігання йому.

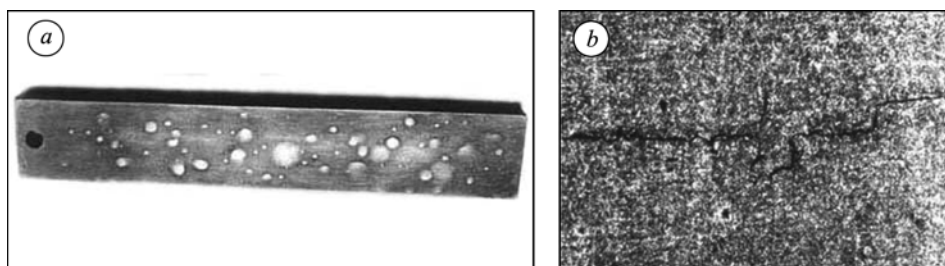
**Види руйнувань у сірководневих розчинах.** Вплив зовнішніх (концентрація сірководню, склад розчину, рН, температура, тиск, час дії тощо) та внутрішніх (хімічний склад сталі чи сплаву, їх структура, режими технологічних обробок) чинників на сірководневе кородування сталей вивчені достатньо [1, 3, 4, 6–8]. Проте набагато небезпечнішими за сірководневу корозію є інші специфічні види руйнування в цьому середовищі: поверхневе пухиріння та воднем ініційоване розтріскування (ВІР), а також сірководневе корозійне розтріскування під напруженням (СКРН) [1, 3, 4, 9].

Водень, який виділяється під час сірководневого кородування сталі, активно абсорбується металом. Встановлено, що максимальна кількість продифундованого крізь сталь водню становить 4% від його загальної кількості, яка виділилась під час корозії в розведених розчинах мінеральних кислот, у той час як для сірководневого розчину вона може сягати 40% [8]. Таку високу інтенсивність наводнювання пояснюють стимулювальною дією HS-аніонів на наводнювання, внаслідок утворення поверхневих комплексів, та формуванням захисних поверхневих сульфідних плівок, які перешкоджають десорбції водню [1, 4, 10]. Ці комплекси також пришвидшують анодну реакцію іонізації заліза. Водневе пухиріння та ВІР – характерні види руйнування у сірководневому розчині здебільш феритно-перлітних сталей з низькими міцністю і твердістю ( $HRC \leq 22...26$  [11]) за відсутності зовнішніх напружень (рис. 1a). За спрощеною моделлю можна вважати, що абсорбований сталлю водень локалізується на поверхнях поділу між матрицею і неметалевими включеннями, переважно сульфідами марганцю та лінійними скупченнями оксидів, молізується і нагромаджується в колекторах-“пастках”. Можливість окрихчення металу залежить від внутрішнього тиску молекулярного водню в “пастці” та структурних особливостей реального металу (морфології пустот, форми і складу неметалевих включень, структури матриці). З підвищенням тиску газу в колекторі поверхня поділу включення-матриця розшаровується з утворенням поверхневих пухирів та внутрішніх або зовнішніх тріщин.

Внутрішні тріщини ВІР поширюються паралельно до поверхні сталі, площинами вальцювання (рис. 1b). Під час накладання зовнішніх напружень сталі у сірководневому середовищі зазнають СКРН, причому майже всі вони, в т.ч. нержавні, чутливі до цього виду руйнування [1, 4]. Тріщини ростуть перпендикулярно до прикладених напружень. Зовнішні напруження також стимулюють ВІР, яке з часом може переходити в СКРН. Припущення про те, що сталі, імунні до ВІР, нечутливі й до СКРН, не завжди справджується [1].

Загально визнано, що чутливість сталі до СКРН зростає з підвищенням міцності металу. Наприклад, критична концентрація  $H_2S$  у водному розчині для високоміцної сталі з  $\sigma_B = 1000$  МПа становить  $\sim 0,5$ , і в той же час сталь з  $\sigma_B = 550...600$  МПа не розтріскується за вмісту  $H_2S$  1000 mg/kg [9]. Згідно зі стандартом NACE MR-0175-96, середовища, в яких парціальний тиск сірководню  $\geq 0,35$  kPa, можуть викликати різні види руйнувань [11]. Найнебезпечніші умо-

ви для інтенсивного наводнювання сталі такі: парціальний тиск сірководню  $\geq 0,1$  МПа ( $20 \dots 25^\circ\text{C}$ ), концентрація хлоридів у водній фазі  $\geq 50$  g/l; pH 3...4,5.



Поверхневі пухири (a) та ініційоване воднем розтріскування (b), які розвинулися в трубній сталі типу 20XΦ за 96 h випробувань у сірководневому розчині NACE за відсутності зовнішніх напружень.

Surface bubbles (a) and hydrogen induced cracking (b) which developed in 20XΦ pipe steel after 96 h tests in NACE hydrogen sulphide solution without external stresses.

**Методи досліджень.** Закономірності руйнування сталей та сплавів у сірководневих середовищах неможливо вивчити без адекватних методів пришвидшеної оцінки їх схильності до ВІР та СКРН. Відповідні ДСТУ і галузеві вітчизняні стандарти зараз відсутні, а схильність сталей до СКРН і ВІР оцінюють за міжнародними стандартами [12, 13].

Відомо, що технологічні та природні сірководневі середовища відрізняються за корозивністю, яку визначають ступінь мінералізації, крім  $\text{H}_2\text{S}$ , хлориди, домішки  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2$  тощо, температура й тиск [1, 3, 5]. Тому для лабораторних пришвидшених досліджень схильності металів до ВІР та СКРН застосовують різні середовища, які містять  $\text{H}_2\text{S}$ . У стандартах NACE TM 0284-90 [12] і NACE TM 0177-90 [13] – це водний розчин, що містить 5% NaCl + 0,5%  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , насичений  $\text{H}_2\text{S}$  при  $24 \pm 3^\circ\text{C}$  (т. зв. розчин NACE); фірма “British Petroleum” використовує синтетичну морську воду, насичену  $\text{H}_2\text{S}$  [1, 9]. Багато дослідників вважає розчин NACE занадто жорстким середовищем, придатним лише для тестування сталей для обладнання, яке працює в умовах дії високих концентрацій  $\text{H}_2\text{S}$ .

Схильність сталей до пухиріння та ВІР визначають, витримуючи впродовж 96 h у синтетичній морській воді, насиченій  $\text{H}_2\text{S}$ , або у сірководневому розчині поздовжні зразки (три шт.) розміром  $2-20 \times 20 \times 100$  mm з листа або труби [12]. Ступінь ураження ВІР оцінюють ультразвуковим методом, металографічно за середньою довжиною, висотою тріщин і площею ступінчастого розтріскування в трьох поперечних перерізах зразків [4, 12].

Опірність сталей СКРН традиційно визначають в умовах або постійної деформації, або статичного розтягального навантаження. В першому випадку рівень напружень важко відтворювати і з часом він зменшується внаслідок релаксації, особливо від початку розвитку тріщин, але перевага методів з навантаженням постійною деформацією – простота випробувань. Методом визначення схильності до СКРН під постійним навантаженням можна легко відтворювати початкові напруження, але він вимагає відповідного устаткування. Найчастіше тривкість сталі до СКРН визначають, згідно зі стандартом NACE TM 0177-90, постійним навантаженням гладких зразків  $\varnothing 6,4$  mm у розчині NACE при  $24 \pm 3^\circ\text{C}$  [13]. За цієї температури сталь найбільш схильна до СКРН [4, 14]. Оцінюють порогове напруження  $\sigma_{SCC}$ , за якого метал не руйнується за

720 h. Матеріал вважають тривким, якщо  $\sigma_{SCC} / \sigma_T$  ( $\sigma_{0,2}$ ) не нижче 0,6...0,9. Розрахункове напруження для конструкцій і обладнання звичайно становить 0,5... 0,7  $\sigma_{SCC}$ . Загальноприйнято, що для сталей у т.зв. сірководневоотривкому виконанні значення  $\sigma_{SCC}$  не повинно бути нижчим за 0,8  $\sigma_T$  ( $\sigma_{0,2}$ ).

Дедалі частіше застосовують також методи, побудовані на принципах лінійної механіки руйнування – визначення швидкості розповсюдження тріщин та статичної тріщиностійкості сталей за параметром  $K_{ISCC}$  ( $K_{SCC}$ ), який є чутливим індикатором їх водневого окрихчення і дає можливість оцінити вплив водню на стадії поширення тріщин [1, 4]. Ці методи показові, коли зародження тріщин у сталях уповільнене і за результатами випробувань гладких зразків їх можна класифікувати як стійкі до СКРН, незважаючи на їх явну схильність до поширення тріщин. Проте методом, що використовує зразки з концентраторами, не вдається оцінити вплив на СКРН покривів, поверхневого оброблення тощо. Для сталей обладнання нафтогазовидобувної промисловості і трубопроводів допустиме значення  $K_{ISCC} \geq 33 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$  [15].

Метод визначення схильності до СКРН статичним розтягуванням передбачає довготривалі випробування великої кількості зразків для компенсації розкиду даних. Тому дедалі ширше використовують пришвидшений метод з постійною малою швидкістю деформування [16]. Встановлено, що для сірководневих розчинів прийнятна швидкість деформування  $10^{-5} \dots 10^{-6} \text{ с}^{-1}$  [17, 18].

Найдостовірнішими критеріями оцінки надійності конструкційних матеріалів є результати випробувань зразків і виробів у натурних або наближених до них умовах. Для цього можна використати різні автоклави, наприклад, розроблений у ФМІ НАНУ АКЕК-ТТ, який дає можливість досліджувати матеріали у потоці робочого розчину в рідинній та парогазовій фазах одночасно за температури 20...90°C, тиску до 2 МПа (швидкість потоку до 6,1  $\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$ ) [19].

**Опірність сталей СКРН.** Основні конструкційні матеріали для облаштування нафтогазових родовищ із середовищами високої корозивності з вмістом  $\text{H}_2\text{S}$  (до 25%) +  $\text{CO}_2$  (до 25%) – низьколеговані та високолеговані сталі і сплави [1, 4, 8]. Зокрема, газопровідні труби та апарати комплексної підготовки газу виготовляють із низьколегованих конструкційних сталей ( $\sigma_T = 240 \dots 400 \text{ МПа}$ ), обсадні та насосно-компресорні труби – із легованих конструкційних сталей ( $\sigma_{0,2} = 550 \dots 750 \text{ МПа}$ ), підземне свердловинне обладнання – із легованих конструкційних і високолегованих корозійнотривких сталей і сплавів ( $\sigma_{0,2} = 650 \dots 850 \text{ МПа}$ ), фонтанну арматуру (ФА) – із високолегованих корозійнотривких сталей і сплавів ( $\sigma_{0,2} = 220 \dots 1000 \text{ МПа}$ ). Для суднобудівної промисловості і великогабаритних морських конструкцій використовують маловуглецеві й низьколеговані сталі [20–22]; для елементів робочого тракту геотермальних електростанцій – конструкційні вуглецеві, низьколеговані і низьковуглецеві нержавні сталі [23].

Аналіз виробничого досвіду та результатів лабораторних досліджень низьколегованих сталей дає підстави для висновку про те, що для забезпечення їх опірності СКРН на рівні стандартних вимог необхідна оптимальна кількість та чітке співвідношення легувальних елементів, обмеження вмісту сірки, фосфору, сурми, миш'яку, олова та деяких інших елементів, прискіпливий контроль за кількістю, формою і розподілом неметалевих включень, ступенем наклепу металу тощо [1, 4].

На основі результатів численних досліджень низьколегованих трубних сталей можна зробити висновок, що навіть тоді, коли всі легувальні елементи

введені в оптимальних, щодо опірності СКРН, концентраціях та співвідношеннях, найбільше значення  $\sigma_{SCC}$ , яке можна досягти, не перевищує 620 МПа [15, 24] за умови, що границя текучості сталей не більша за 700 МПа. За нижчих і вищих значень  $\sigma_T$  порогові напруження зменшуються. Отже, вже практично вичерпані можливості підвищення опірності трубних сталей СКРН традиційними методами легування. Тому значну увагу приділяють іншим методам зниження їх пошкоджуваності, зокрема, рафінуванню, удосконаленню технологічних, в т.ч. термічного, методів оброблення.

Особлива роль у пошкоджуваності трубних сталей у сірководневих розчинах належить неметалевим включенням, передовсім видовженим сульфідам типу (Fe, Mn)S. Вони разом з силікатами та масивними карбонітридами ніобію є місцями ініціювання пухирів та ВІР у пластичних низьколегованих сталях. Для зменшення негативного впливу сульфідів рекомендують знижувати вміст сірки в трубних сталях нижче 0,005%, а для особливо агресивного газу – до 0,002%; модифікувати сульфідні включення, диспергуючи та глобулізуючи їх [1]. Відомі способи модифікування сульфідних включень – мікролегування сталей РЗМ (до 0,15%), рафінування електрошлаковим переплавленням, оброблення кальцієм тощо. При цьому істотно підвищується опірність СКРН, а за співвідношення вмісту Ca/S > 2 низьколегована сталь з  $\sigma_T = 350 \dots 510$  МПа взагалі стає імунною до руйнування [9, 25, 26]. Рафінуванням відомими методами феритно-перлітних та перлітних вітчизняних сталей можна підвищити їх тривкість до рівня кращих сірководневотривких зарубіжних фірм [27, 28].

Порогове напруження, визначене у сірководневому розчині NACE, для сталі 20 становить 150 МПа, а відношення  $\sigma_{SCC} / \sigma_{0,2} = 0,52$ . Сірководневотривке виконання цієї сталі під маркою 20ЮЧ з  $\sigma_{SCC} / \sigma_{0,2} > 0,81$  отримують електрошлаковим переплавленням; сталь додатково розкиснюють алюмінієм, а сірку, загальний вміст якої знижується до 0,003%, зв'язують введенням РЗМ (не більше 0,15%), надаючи їм форми дисперсних глобулярних неметалевих включень [4]. 3-поміж вітчизняних сталей 20ЮЧ найпридатніша для виготовлення обладнання і трубопроводів, які зазнають дії сірководеньвмісних нафти і газу, хоча й поступається найкращим зарубіжним трубним сталям аналогічної категорії міцності за чистотою по неметалевих включеннях.

Ефективність модифікування сульфідних включень і зменшення концентрації сірки підтвердили також дослідження традиційної трубної низьколегової сталі 17ГС, обробленої синтетичним вапняково-глиноземним шлаком у ковші [27, 28]. Як і для сталі 20ЮЧ, таке рафінування значно зменшило в ній вміст сірки, а сульфідні включення, що залишились, набули переважно глобулярної форми і диспергували, тоді як в нерафінованій сталі вони еліптичні і витягнуті ланцюжками в напрямку текстурування. Опірність сталі 17ГС СКРН після такої обробки суттєво підвищилась. Після звичайного мартенівського виплавлення і вальцювання в листи завтовшки 6...16 мм  $\sigma_{SCC} < 150$  МПа, а після оброблення  $\sigma_{SCC} \geq 210$  МПа, тобто  $\sigma_{SCC} / \sigma_{0,2} = 0,6$ . Це значення достатньо високе порівняно з іншими відомими вітчизняними трубними сталями перлітного класу. Рафіновану сталь 17ГС можна використовувати для трубопроводів і обладнання нафтогазової промисловості за умови, що у технологічних середовищах концентрація сірководню буде невелика.

Удосконалення технології виплавлення та термічного оброблення сталі 20ХФ (вміст сірки  $\leq 0,008\%$ , подвійне гартування з 900...920 та 760...770°C і

відпуск при 690...695°C) забезпечили її опірність СКРН на рівні  $\sigma_{SCC} = 0,7 - 0,8\sigma_{0,2min}$ . Отримані результати дали можливість ВАТ “Нижньодніпровський трубопрокатний завод” експортувати труби в країни ближнього зарубіжжя.

На нафтогазових родовищах для гарантування надійності обладнання з низьколегованих сталей використовують інгібіторний захист, який для родовищ з високим вмістом  $H_2S$  і  $CO_2$  у видобувних продуктах обов’язковий. Інгібітори вибирають, орієнтуючись на ступінь захисту ними сталей від корозії, оскільки методи оцінки їх ефективності в гальмуванні СКРН та ВІР відсутні. Тому актуально розробити стандартні методи визначення ефективності інгібіторів для захисту металів від СКРН та наводнювання, за якими можна було б вибирати оптимальні за службовими характеристиками і цілеспрямовано їх синтезувати.

Зараз поряд з відомими інгібіторами, як от катапін К, И-1-В, И-1-А, ПБ-2, КП-1, Серво, КХО тощо, все частіше застосовують вітчизняні інгібітори нових розробок, які в багатьох випадках надійніші і дешевші за імпорتنі. Дослідженнями вітчизняних інгібіторів Нафтохім-3 і Каспій-2 за методикою деформування зразків з малою швидкістю ( $10^{-5}s^{-1}$ ) [29, 30] виявлено їх високу ефективність проти імпортного Травіс 1100В. Вдосконалюючи інгібітор Нафтохім-3 для збільшення часу післядії, створили нову інгібіторну композицію під маркою Нафтохім-8. Промислові випробування на свердловинах Локачинського газового родовища показали, що швидкість корозії зразків-свідків зі сталі групи міцності К під час використання цього інгібітора з періодичністю оброблення свердловин один раз у рік така ж, як і під час застосування Нафтохім-3 з періодичністю оброблення свердловин двічі на рік [31], що дало підстави для заміни останнього на цьому промислі.

Для найвідповідальніших деталей фонтанної арматури, підземного свердловинного обладнання і трубопроводів, умови експлуатації яких дуже важкі, слід використовувати корозійнотривкі сталі і сплави [4]. Мартенситні сталі нечутливі до розтріскування у дистильованій воді, насиченій сірководнем, під напруженнями, рівними  $\sigma_{0,2}$ , тобто  $\sigma_{SCC} = \sigma_{0,2}$ . У 3%-му розчині NaCl, насиченому сірководнем, вони схильні до СКРН (див. таблицю) і пітінгової корозії. У цьому розчині, який менш агресивний, ніж розчин NACE, для них  $\sigma_{SCC} < 0,8\sigma_{0,2}$ , тобто навіть у цьому середовищі вони не відповідають критерію опірності СКРН. Мартенситно-феритна сталь 14X17H2 також дуже схильна до СКРН. Для сталей цих класів час до руйнування зі зниженням напружень постійно зростає і зі збільшенням бази випробувань порогові напруження знижуватимуться.

Найпоширеніша в промисловості аустенітна хромонікелева сталь 12X18H10T залежно від рівня напружень у хлоридному сірководневому розчині NACE з  $pH \leq 4$  розтріскується за 100...150 h [1, 27]. У 3%-му розчині NaCl, насиченому сірководнем, руйнується під напруженнями понад границю текучості, тобто  $\sigma_{SCC} = 220$  МПа (див. таблицю). Але її не можна рекомендувати для експлуатації у сірководневих середовищах за звичайних температур через велику швидкість суцільної та пітінгової корозії (0,1...1 mm/year) [27]. Аустенітні хромомарганцева (07X13AГ20) та хромонікельмарганцева (06X18Г9H5AB) сталі, які розробляють як можливі замітники хромонікелевих, у 3%-му розчині NaCl, насиченому сірководнем, набагато чутливіші до розтріскування, ніж сталь типу 18-10: порогові напруження становлять відповідно 85 і 265 МПа, тобто  $0,24$  і  $0,7\sigma_{0,2}$ . Найтривкішими до руйнування у середовищі NACE серед сталей аустенітного класу виявились хромонікельмолібденові, порогові напруження для яких перевищують  $0,9\sigma_T$ . Молібден підвищує також і їх тріщиностійкість [1, 15].

**Опірність нержавних сталей корозійному розтріскуванню  
у сірководневих середовищах**

Марка сталі	3%-ий розчин NaCl, насичений H <sub>2</sub> S		Розчин NACE	
	$\sigma_{SCC}$ , МПа	$\sigma_{SCC}/\sigma_{\tau(0,2)}$	$\sigma_{SCC}$ , МПа	$\sigma_{SCC}/\sigma_{\tau(0,2)}$
07X16H4Б	550	0,69	–	–
10X12НМБФ	350	0,44	–	–
10X12H2BMФ	400	0,46	–	–
10X12H2MBФБА	450	0,46	–	–
10X20H2MФК6	350	0,38	–	–
15X16H2M	500	0,62	–	–
20X13	260	0,7	<100*	<0,27*
14X17H2	–	–	<270*	<0,5*
06X18Г9Н5АБ	265	0,7	–	–
07X13АГ20	85	0,24	–	–
08X17H15M3Т	–	–	340	1,0
10X17H13M2Т	–	–	290	0,9
12X18H10Т	220	1,0	154	0,7
07X16H6	–	–	<360*	<0,5*
02X20H6M3	–	–	290*	0,41*
12X21H5Т	–	–	360	0,9
03X22H5AM3	–	–	630	1,0

\* На залежностях  $\sigma$ – $\lg t$  відсутнє “плато” в області найнижчих напружень на прийнятій часовій базі.

Аустенітно-мартенситна сталь 02X20H6M3 має низьку тривкість у сірководневому середовищі: умовне порогове напруження, визначене у розчині NACE на базі 720 h, становить 290 МПа ( $\sigma_{SCC}/\sigma_{0,2} = 0,41$ ), і, судячи з характеру залежності  $\sigma$ – $\lg t$ , суттєво зменшиться зі збільшенням бази випробувань.

Найвідпірнішими до СКРН з-поміж досліджених виявились феритно-аустенітні сталі: для зразків холоднодеформованої сталі 12X21H5Т порогове напруження, визначене у розчині NACE на базі 1440 h, становить 360 МПа ( $0,9\sigma_T$ ), а зразки зі сталі, легованої молібденом (03X22H6AM3), у цьому розчині розтріскувалися лише під напруженнями, які перевищували границю текучості, тобто  $\sigma_{SCC} = 630$  МПа ( $1,0\sigma_T$ ) (див. таблицю), що свідчить про їх суттєву перевагу над сталями інших класів. Тому феритно-аустенітні сталі розглядають як перспективні і оптимальні (технічно і економічно) конструкційні матеріали підвищеної міцності для використання у високоагресивних H<sub>2</sub>S–CO<sub>2</sub>–Cl<sup>-</sup> середовищах, в т.ч. за підвищених температур [1, 4, 32–34]. Позитивним є також те, що з них можна виготовляти великогабаритні тонкостінні зварні вироби без термічного оброблення.

Встановлено [35], що тріщини у феритно-аустенітних сталях у сірководневих розчинах ініціюються з вершин пітінгів, які зароджуються в аустенітній фазі. Ця фаза менш легована елементами з високою пасивувальною здатністю, зокрема хромом і молібденом, тому потенціал пітінгоутворення фери-

ту додатніший, ніж аустеніту. Навіть незначним легуванням, яке стабілізує пасивний стан двофазних сталей, можна суттєво підвищити їх опірність корозії та СКРН. Характер розтріскування зразків із цих сталей крихко-в'язкий, що обумовлено водневим окрихченням зерен фериту і пластичним розривом аустенітної фази [48]. Їх зварні з'єднання, виконані електродами ЦЛ-15 і ЦЛ-11 та з присадкою з основного металу, виявились нечутливі до СКРН за навантаження зварних зразків постійною деформацією до  $1,0\sigma_{Tmin}$  (база випробувань – шість місяців).

Отже, феритно-аустенітні сталі за корозійними та корозійно-механічними характеристиками відповідають вимогам, які ставляться до сталей у сірководневотривкому виконанні. Їх можна використовувати на родовищах з високим вмістом сірководню, в т.ч. для елементів ФА [36].

Освоєння шельфових зон Чорного та Азовського морів, де за геологічними прогнозами зосереджено близько 40% загальнодержавних запасів газу, нафти й газоконденсату, передбачає використання морських нафтогазових споруд. За таких умов нафтогазове обладнання зазнає дії морської води, в якій завжди, хоча й у малих кількостях, присутній сірководень. Під час вибору матеріалів для таких конструкцій та обладнання слід враховувати сумісну дію корозивного середовища, статичних та циклічних напружень.

Для встановлення витривалості сталей за асиметричних циклічних напружень випробували сталь 20, низьколеговану сталь підвищеної міцності 30ХМА, а також корозійнотривку феритно-аустенітну сталь 12Х21Н5Т у стандартному розчині НАСЕ [37]. Виявлено, що циклічні напруження амплітудою  $\sigma_a = 0,2\sigma_{0,2}$  істотніше впливають на витривалість сталі 30ХМА, яка має вищу опірність СКРН ( $\sigma_{SCC}/\sigma_{0,2} = 0,8$ ), ніж на сталь 20 ( $\sigma_{SCC}/\sigma_{0,2} = 0,6$ ). Зниження довговічності зразків зі зростанням амплітуди асиметричного циклу більше, аніж за збільшення його середнього напруження. Характер руйнування сталей за асиметричних циклічних і статичних напружень майже не відрізняється, лише перші інтенсифікують водневе окрихчення.

Результати випробувань сталей 20 і 30ХМА на малоциклово втому за чистого згину з обертанням підтвердили висновок про те, що висока їх опірність СКРН не гарантує такої ж корозійній утомі: у розчині НАСЕ значення границі втоми для сталі 30ХМА знизилось у ~2,6 рази, а для сталі 20 – у ~1,4 рази проти витривалості у повітрі.

Для корозійнотривкої сталі 12Х21Н5Т з низькою чутливістю до СКРН ( $\sigma_{SCC}/\sigma_{0,2} = 0,8$ ), яка пасивується в розчині НАСЕ, за асиметричних циклічних напружень впродовж періоду зародження тріщин характерне утворення виразкоподібних пошкод, що свідчить про вплив на руйнування не лише водневого, але й корозійного чинника. Циклічний складник у навантаженнях зменшує довговічність цієї сталі більше, ніж сталі 20, менше, ніж 30ХМА.

Сталь підвищеної міцності 28Х2МФБД (0,3% С; 0,63 Мн; 0,17 Si; 1,45 Cr; 0,38 Мо; 0,12 V; 0,06 Nb; 0,44% Cu) [4] розглядають як перспективну для стояків морських бурових платформ. Досліджували вплив температури відпуску цієї сталі на її корозійні та корозійно-механічні характеристики у середовищах, максимально близьких за складом до експлуатаційних: у 3,5%-му розчині морської солі (%о):  $10,7 Na^+$ ;  $0,39 K^+$ ;  $0,45 Ca^{2+}$ ;  $1,32 Mg^{2+}$ ;  $19,3 Cl^-$ ;  $0,07 Br^-$ ;  $2,67 SO_4^{2-}$ ;  $0,1 HCO_3^-$ ;  $0,01 CO_3^{2-}$  і в цьому ж розчині з додатком  $15 mg/l H_2S$  [38]. Використовували зразки зі сталі після відпуску 620 і 680°C –  $\sigma_B = 1220 MPa$ ;  $\sigma_{0,2} = 1080 MPa$  і  $\sigma_B = 970 MPa$ ;  $\sigma_{0,2} = 900 MPa$ , відповідно.



У розчині морської солі без сірководню та з ним сталь, незалежно від температури відпуску, нечутлива до зародження тріщин, але схильна до їх росту. Максимальну тріщиностійкість за короткотривалого навантаження у повітрі (до 1,5 min) вона має після відпуску при 620°C:  $K_{cr} = 132 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ . З підвищенням температури відпуску до 680°C цей показник знизився до  $107 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ .

У 3,5%-му розчині морської солі без  $\text{H}_2\text{S}$  умовний пороговий коефіцієнт інтенсивності напружень  $K_{SCC}$  сталі, відпущеної при 620°C, зменшився порівняно із  $K_{cr}$  майже у 2,9 рази і становив  $49,6 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$  ( $0,38K_{cr}$ ). З підвищенням температури відпуску чутливість сталі до руйнування знижується:  $K_{SCC} = 79,3 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$  ( $0,76 K_{cr}$ ). Її чутливість до корозійного розтріскування оцінювали лише за результатами металографічного дослідження вершин тріщин. Після уведення в розчин морської солі 15 mg/l  $\text{H}_2\text{S}$  значення  $K_{SCC}$  не змінилося. За цим критерієм сталь 28Х2МФБД після відпуску при 680 і 700°C відповідає вимогам, які ставлять до трубних сталей, призначених для експлуатації у сірководневих середовищах [11].

Оскільки в експлуатаційних умовах трубна сталь зазнає, крім статичних, періодичних циклічних навантажень, досліджено вплив циклічної зміни коефіцієнт інтенсивності напружень  $K$  за певною програмою (трапецевидний цикл з витримкою при  $K_{0max}$  23 h, при  $K_{0min} = 0,1K_{cr} - 1$  h, тривалість розвантаження-навантаження 2 min) на її тріщиностійкість у розчині морської солі з додатком сірководню.

Циклічна зміна коефіцієнта інтенсивності напружень, яка створює передумови для локального руйнування поверхневих захисних плівок та ініціювання корозійно-механічних дефектів у вершині вихідної тріщини, сприяла пониженому опірності сталі руйнуванню порівняно з дослідженнями за тривалого статичного навантаження. Встановлено, що за циклічної зміни  $K$  максимальний умовний пороговий коефіцієнт інтенсивності напружень  $K_{SCCmax}$  у 3,5%-му розчині морської солі + 15 mg/l  $\text{H}_2\text{S}$  для зразків, відпущених при 680°C, на 10,8 нижчий, ніж критичний  $K_{SCC}$ , визначений за тривалого статичного навантаження, і становить  $68,5 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ . Зменшення опірності руйнуванню за повторностатичних навантажень пов'язане, очевидно, із посиленням дії водневого чинника.

Враховуючи досягнення у вивченні сірководневого корозійного розтріскування, на нашу думку, надалі слід розширювати дослідження корозійного та корозійно-механічних процесів у сульфідно-хлоридних середовищах різної концентрації в широкому діапазоні рН із урахуванням вмісту кисню. За таких умов на поверхні металів можуть формуватися плівки із різних продуктів реакції, які впливатимуть на розвиток їх пошкоджуваності. Для висвітлення цього питання необхідні нестационарні методи електрохімічних досліджень, за допомогою яких можна оцінити протікання швидкодійних процесів. Так вдасться глибше вивчити механізм зародження тріщин у сірководневих середовищах.

Аналіз відомих гіпотез про механізм корозійної втоми та корозійного розтріскування, а також експериментальних результатів вказує на вирішальну роль у цих процесах електрохімічних чинників. Корозійно-механічне руйнування переважно пов'язане з розвитком локальних корозійних процесів, які посилює механохімічний ефект. Їх ефективність визначає розподіл потенціалів на окремих ділянках поверхні металу, тобто мікроелектрохімічна гетерогенність, для вивчення якої розробили та удосконалили спеціальні методики [39, 40]. Встановлення взаємозв'язку між мікроелектрохімічними характеристиками металів та їх схильністю до корозійного розтріскування і корозійної втоми у системах

метал–сірководневе середовище має важливе значення для поглиблення уявлень про механізм цих процесів, а на практиці разом з результатами корозійно-механічних випробувань дасть можливість достовірніше прогнозувати робото-здатність виробів, особливо зварних, в експлуатаційних умовах та розробляти надійні методи попередження їх корозійно-механічного руйнування.

### ВИСНОВКИ

Аналіз публікацій показав, що в сірководневих середовищах пришвидшуються корозія і наводнювання металів та спостерігається воднем ініційоване розтріскування та корозійне розтріскування під напруженням (СКРН). Схильність низьколегованих сталей до СКРН визначають хімічний склад, структура та неметалеві включення, передовсім сульфідні. Для послаблення їх негативного впливу рекомендують зменшувати вміст сірки в трубних сталях до 0,002...0,005%, диспергуючи та глобулізуючи сульфідні включення. Для цього використовують мікролегування РЗМ, рафінування електрошлаковим переплавленням, оброблення кальцієм тощо. На нафтогазових родовищах для гарантування надійності обладнання з низьколегованих сталей застосовують інгібіторний захист. Серед нержавних найбільший опір СКРН чинять феритно-аустенітні та хромонікельмолібденові аустенітні сталі. Зауважено, що для оцінки робото-здатності сталей в умовах шельфових зон морів необхідні випробування в хлоридно-сульфідних середовищах з низьким вмістом сірководню за сумісної дії статичних та циклічних напружень. За асиметричних циклічних напружень висока опірність сталей СКРН не гарантує їх високої корозійної витривалості, при цьому вплив амплітуди напружень є більший, ніж їх середнього значення.

*РЕЗЮМЕ.* Рассмотрены основные виды разрушений сталей в сероводородных средах и методы их исследования. Анализ публикаций по сероводородному коррозионному растрескиванию низколегированных конструкционных сталей показал, что для обеспечения высокого сопротивления разрушению необходимо уменьшать количество серы в них до 0,002...0,005%. Положительное влияние наблюдается также при легировании сталей редкоземельными металлами, которые переводят неметаллические включения в глобулярную форму и связывают серу в термодинамически стойкие сульфиды. Отмечено, что среди нержавеющей сталей наиболее стойки к сероводородному растрескиванию ферритно-аустенитные и хромоникельмолібденовые аустенитные. Выявлено, что при асимметричных циклических напряжениях высокое сопротивление сталей СКРН не гарантирует их высокой коррозионной выносливости, при этом влияние амплитуды напряжений ощутимее, нежели их среднего значения. Очерчены направления дальнейших исследований влияния сероводородно-хлоридных сред на работоспособность металлов.

*SUMMARY.* The basic forms of the steels fracture in hydrogen sulfide media and the methods of their study are examined. The analysis of publications on the hydrogen sulfide corrosion cracking of low-alloy structural steels showed that for providing the high resistance to fracture it is necessary to decrease a quantity of sulfur in them to 0.002... 0.005%. A positive effect is observed also during the introduction of the rare-earth metals into steel, which transfer nonmetallic inclusions in the globular form and bind sulfur in thermodynamical-resistant sulfides. It is noted, that among the stainless steels the most resistant to hydrogen sulfide cracking are ferritic- austenitic and chrome-nickel-molybdenum austenitic steels. It has been shown that under asymmetric cyclic stresses a high resistance of steels to sulfide stress corrosion cracking does not guarantee their high corrosive endurance, in this case the influence of stress amplitude is greater, than the stress mean value. The directions of further studies of the effect of hydrogen sulfide-chloride media on the working ability of metals are described.

1. *Корозійно-механічне руйнування зварних конструкцій* / В. І. Похмурський, Р. К. Мелехов, Г. М. Круцан, В. Г. Здановський. – К.: Наук. думка, 1995. – 261 с.
2. *Карпенко Г. В., Крипякевич Р. И.* Влияние водорода на свойства стали. – М.: Металлургиздат, 1962. –197 с.

3. Радкевич О. І., Похмурський В. І. Вплив сірководню на роботоздатність матеріалів обладнання газодобувної промисловості // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2001. – 37, № 2. – С. 157–169.  
(Radkevych O. I. and Pokhmurs'kyi V. I., Influence of Hydrogen Sulfide on Serviceability of Materials of Gas Field Equipment // Materials Science. – 2001. – 37, № 2. – P. 319–332.)
4. Структура и коррозия металлов и сплавов: Атлас / И. Я. Сокол, Е. А. Ульянин, Э. Г. Фельдгандлер и др. – М.: Металлургия, 1989. – 400 с.
5. Карпенко Г. В. Корозійна втома сталі. – К.: Вид-во АН УРСР, 1959. – 177 с.
6. Карпенко Г. В., Степуренко В. Т. Влияние качества коррозионной среды на коррозионную и коррозионно-усталостную прочность стали // Вопросы машиноведения и прочность в машиностроении. – К.: Изд-во АН УССР, 1959. – Вып. 6, т. 7.
7. Степуренко В. Т. Исследование коррозионной стойкости и коррозионно-механической прочности стали 45. – К.: Изд-во АН УССР, 1958. – 85 с.
8. Шпарбер И. С. Низкотемпературное сероводородное разрушение стали при переработке нефти и пути защиты. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1974. – 81 с.
9. Назаров А. А. Сульфидное коррозионное растрескивание стали и способы ее защиты // Защита металлов. – 1992. – № 4. – С. 531–543.
10. Саакян Л. С., Ефремов А. П., Соболева И. А. Повышение коррозионной стойкости нефтегазопромыслового оборудования. – М.: Недра, 1988. – 211 с.
11. NACE Standard MR-0175-96. Standard Material Requirements. Sulfide Stress Cracking Resistant Metallic Materials Oilfield Equipment // NACE. Houston, P.O. BOX 218340, 1996. – 30 p.
12. NACE Standard TM 0284-90. Standard Test Method Evaluation of Pipeline Steels For Resistance to Stepwise Cracking. – Houston. Tx.: National Association of Corrosion Engineers (NACE), 1990. – 21 p.
13. Standard NACE TM 0177-90. Standard Test Method. Laboratory Testing of Metals Resistance to Sulfide Stress Cracking in H<sub>2</sub>S Environments. – Houston. Tx.: National Association of Corrosion Engineers (NACE), 1990. – 22 p.
14. Василенко И. И., Мелехов Р. К. Коррозионное растрескивание сталей. – К.: Наук. думка, 1977. – 264 с.
15. Graig B. Limitations of Alloying to Improve The Threshold for Hydrogen Stress Cracking of Steels // Hydrogen Effect on Material Behavior. Proc. on the 4<sup>th</sup> Int. Conf. on Effect of Hydrogen on the Behavior of Materials, Wyoming, Sept. 12–15, 1989. – P. 223–230.
16. МР185-86. Методические рекомендации. Расчеты и испытания на прочность. Методы испытаний на склонность к коррозионному растрескиванию сталей и сплавов в жидких средах / Р. К. Мелехов, А. М. Круцан, О. Н. Романив и др. – М.: ВНИИМАШ, 1986. – 51 с.
17. Круцан Г., Мелехов Р. Корозійне розтріскування роторних сталей парових турбін // Машинознавство. – 1999. – № 6. – С. 23–26.
18. Ткач В. М., Капінос Л. В., Мелехов Р. К. Вплив термічної обробки на схильність до сульфідного розтріскування зварних з'єднань низьколегованої трубної сталі // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 1993. – 29, № 2. – С. 52–55.  
(Tkach V. N., Kapino L. V., and Melekhov R. K., Corrosion Cracking of Welded Joints in a Pipe Steel in a Hydrogen-Sulfide Medium // Materials Science. – 1993. – 29, № 2. – P. 151–154.)
19. Автоклав для корозійних досліджень у середовищах з домішками H<sub>2</sub>S і CO<sub>2</sub> / О. Радкевич, О. П'ясецький, Г. Круцан, Л. Карвацький та ін. // Проблеми корозії і протикорозійного захисту конструкційних матеріалів: в 2-х т. // Спецвип. журн. “Фіз.-хім. механіка матеріалів”. – Львів: Фіз.-мех. ін-т ім. Г. В. Карпенка НАН України, 2000. – 2. – С. 682–687.
20. Трещиностойкость судостроительных сталей в хлоридных и сероводородсодержащих средах / Ю. Л. Легостаев, Л. С. Шолтмир, А. М. Круцан, С. И. Гирный // Физ.-хим. механика материалов. – 1982. – № 2. – С. 61–65.
21. Перспективи и проблемы металловедения в создании материалов и технологий сварки при строительстве уникальных ледостойких платформ / И. В. Горьнин, В. А. Мальшевский, Ю. Л. Легостаев и др. // Сучасне матеріалознавство XXI сторіччя. – К.: Наук. думка, 1998. – С. 84–94.
22. Корпусні матеріали для морських об'єктів (огляд) / Р. К. Мелехов, Г. М. Круцан, А. І. Дячук, В. І. Капінос // Проблеми трибології. – 2006. – № 4. – С. 43–51.

23. *Проблемы солеотложений и износ элементов геотермальных энергетических установок: Обзор* / О. А. Поваров, Г. В. Томаров, С. Ю. Кутырев, Е. В. Величко. – М.: ЦНИИТЭТяжмаш, 1991. – 44 с.
24. *Sulfide stress cracking of steel used for pipelines and welded constructions* / A. Krutsan, K. Tubielewicz, R. Melekhov, and P. Dudek // Proc. of the international scientific conf. on mechanics. – Rzeszow, June 29 – July 2. 2000. – Rzeszow University of Technology, (Poland) – Rzeszow, June 2000. – С. 197–202.
25. *Ikeda A., Kanedo T., and Ando Y.* On the evaluation method of sulfide stress cracking susceptibility of carbon and low alloy steels // Cor. Scie. – 1987. – **27**, №10/11. – P. 1099–1115.
26. *Василенко І. І., Шульте О. Ю., Радкевич О. І.* Вплив хімічного складу і технологій виробництва сталей на їх чутливість до водневого тріщиноутворення та сірководневого розтріскування // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 1990. – № 4. – С. 8–22.
27. *О стойкости* отечественных конструкционных сталей против сульфидного растрескивания / Р. Мелехов, А. Радкевич, А. Круцан, Л. Карвацкий // Защита металлов. – 1997. – **33**, № 5. – С. 493–497.
28. *Krutsan A., Melekhov R., Tubielewicz K.* Sulfide stress cracking of pipeline steels // Inżynieria materialowa. – 2001. – № 4. – P. 494–496.
29. *Melekhov R., Tubielewicz K., and Krutsan A.* Inhibition of SSCC of pipeline steels in brine environments // 9<sup>th</sup> European Symposium on corrosion inhibitors (9 SEIC). – University of Ferrara (Italy), 4<sup>th</sup>–8<sup>th</sup> September, 2000. – **2**. – P. 1037–1044.
30. *Оценка* защитного действия ингибиторов коррозии, наводороживания и сульфидного растрескивания сталей / Э. Еникеев, М. Гетманский, Р. Мелехов, А. Круцан // Физ.-хим. механика материалов. – 1991. – **27**, № 4. – С. 25–33.
31. *Юркевич Р. М.* Опірність сірководневої корозії та корозійному розтріскуванню феритно-аустенітних і феритно-перлітних сталей газовидобувного обладнання: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Львів: Фіз.-мех. ін-т ім. Г. В. Карпенка НАН України, 2009. – 20 с.
32. *Електрохімічні та корозійно-механічні властивості феритно-аустенітної сталі 12Х21Н5Т у середовищах підвищеної агресивності* / Р. Мелехов, Г. Круцан, Р. Юркевич, Л. Карвацький // Проблеми корозії і протикорозійного захисту матеріалів: в 2-х т. // Спецвип. журн. “Фіз.-хім. механіка матеріалів”. – Львів: Фіз.-мех. ін-т ім. Г. В. Карпенка НАН України, 2004. – **1**, № 4. – С. 24–29.
33. *Some duplex applications. Test results and practical experience* / J. Charles, M. Verneau, J.-P. Audouard, and S. Demars // Stainless Steel World 99 Conf. on Corrosion-Resistant Alloys (16–18 Nov. 1999, Hauge, Netherlands), 1999. – P. 473–485.
34. *Lopez N., Cid M., and Puiggali M.* Influence of  $\sigma$ -phase on mechanical properties and corrosion of duplex stainless steels // Cor. Scie. – 1999. – **4**. – P. 1615–1631.
35. *Юркевич Р., Круцан Г., Мелехов Р.* Корозійно-механічна тривкість феритно-аустенітних сталей у мінералізованих сірководневих розчинах // Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів: в 2-х т. // Спецвип. журн. “Фіз.-хім. механіка матеріалів”. – Львів: Фіз.-мех. ін-т ім. Г. В. Карпенка НАН України, 2006. – **1**, № 5. – С. 43–47.
36. *ГОСТ 13846-89* (Стандарт СЭВ). Арматура фонтанная и нагнетательная. Типовые схемы, основные параметры и технические требования к конструкции. – М.: Гос. комитет СССР по стандартам.
37. *Вплив* умов навантаження на опірність конструкційних сталей корозійно-механічному руйнуванню в сірководнево-місних розчинах / В. Похмурський, М. Хома, Г. Круцан та ін. // 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.
38. *Корозійна та корозійно-механічна тривкість* низьколегованої сталі підвищеної міцності в морській воді / М. Чучман, Г. Круцан, М. Хома, А. Дячук // Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів: в 2-х т. // Спецвип. журн. “Фіз.-хім. механіка матеріалів”. – Львів: Фіз.-мех. ін-т ім. Г. В. Карпенка НАН України, 2008. – **2**, № 7. – С. 819–823.
39. *Хома М., Чучман М., Олійник Г.* Вплив пошкоджень на мікроелектрохімічну гетерогенність металів // Там же. – 2006. – № 5. – С. 55–58.
40. *Патент* України на корисну модель №25819. Спосіб мікроелектрохімічних вимірювань в рухомій краплі електроліту / М. С. Хома, М. Р. Чучман, Г. М. Олійник. – Опубл. 27.08.2007; Бул. №13.

Одержано 25.02.2010