

УДК 620.139.2:088.8

МІКРОЕЛЕКТРОХІМІЧНА НЕОДНОРІДНІСТЬ ЗВАРНИХ З'ЄДНАНЬ ТРУБОПРОВОДІВ ПРИ РІЗНИХ ВИДАХ ТЕРМІЧНОЇ ОБРОБКИ

Л.Я.Роп'як, Ю.Д.Петрина, О.О.Онищук, Д.Ю.Петрина, М.Б.Налісний

ІФНТУНГ, 76019, м. Івано-Франківськ, вул. Карпатська, 15, тел. (03422) 42264,
e-mail: public@ifdtung.if.ua

Показано, що електродні потенціали і мікротвердість в різних зонах сварного з'єднання суттєво залежать від структурно-хімічної неоднорідності і режимів термічної обробки, при цьому розподіл електродного потенціала має характер аналогічний розподілу мікротвердості. Термічна обробка зменшує як макро-, так і мікроелектрохімічну гетерогенність сварного шва і околосшовних зон. Все досліджуване види термообробки (отжиг, нормалізація з високим отпускком, високий отпуск) приводять до зменшення електрохімічної гетерогенності сварних з'єднань, при цьому найбільш суттєве впливають отжиг і нормалізація з високим отпускком

It is shown, that electrolytic potentials and microhardness in different weld junctions essentially depend on structural - chemical dissimilarity and conditions of a heat treatment, thus distribution of electrolytic potential has character analogous to distribution of a microhardness. The heat treatment reduces both macro, and micro electrochemical heterogeneity of a weld and working areas about a weld. All examined aspects of heat treatment (a bakeout, normalization with high-temperature tempering, high-temperature tempering) result to decrease of electrochemical heterogeneity of weld joints, thus the most essential influence was made with a bakeout and normalization with high-temperature tempering

Потенційними причинами утворення тріщин у магістральних нафтогазопроводах, що створюють технічний ризик, є переважно технологічні дефекти зварювання [1]. За даними досліджень [2] відмови зварних з'єднань на трубопроводах становлять 50%, а після 5...7 років експлуатації вони можуть зрости до 80%.

Практика експлуатації зварних конструкцій засвідчує, що корозійне руйнування, як правило, локалізується в зоні зварного з'єднання. Це пов'язано перш за все з високою неоднорідністю різних ділянок поверхні зони зварного з'єднання, що виникає в процесі зварювання в зв'язку з впливом різних теплофізичних, металургійних факторів, хімічного та фазового складу металу [3].

З метою усунення цих недоліків в роботі [4] пропонується при зварюванні трубопроводів, по яких транспортують газ із вмістом сірководню, застосовувати термообробку. Однак, який вид термообробки при цьому буде найбільш оптимальним, тут не вивчалось. Оскільки це питання не підіймалося й в інших дослідженнях, то воно на теперішній час є дуже актуальним.

Відзначимо, що до основних видів неоднорідності зварного з'єднання за класифікацією [5] відносять такі:

1. Структурно-хімічну макронеоднорідність і мікронеоднорідність металу. Макронеоднорідність пов'язана з наявністю литого металу шва, зони термічного впливу з серією перехідних структур і основного металу. Мікронеоднорідність пов'язана з наявністю зерен, границь зерен, фаз включень в межах кожної зони зварного з'єднання.

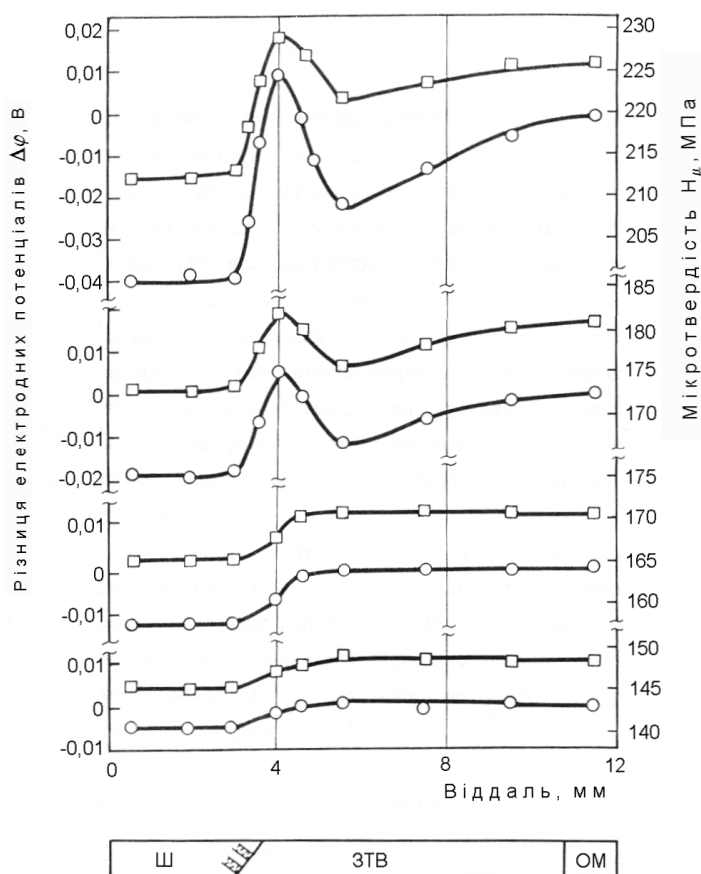
2. Неоднорідність напруженого стану, викликану нерівномірним розподілом залишкових напружень.

3. Геометричну неоднорідність, пов'язану з наявністю дефектів форми шва та концентраторів напружень.

Для контролю якості зварного шва після зварювання та його стану в процесі експлуатації використовують ультразвукову і кольорову дефектоскопію, які, даючи характеристику дефектності шва, не дають змоги визначити електрохімічну гетерогенність поверхні та відповідно схильність конструкції до корозійного руйнування.

У зв'язку з розробкою родовищ природного газу з підвищеним вмістом сірководню при виготовленні обладнання особливого значення набуває оцінка схильності до корозійного руйнування зварних з'єднань в наводнених середовищах, однією з основних характеристик якої є електрохімічна гетерогенність поверхні. Тому метою даної роботи було встановлення мікроелектрохімічної неоднорідності зварних з'єднань трубопроводів, що контактують з сірководневим середовищем, при різних видах термічної обробки.

Зразки зварного з'єднання виготовляли з листової сталі 20ЮЧ, з V-подібною підготовкою кромки. Хімічний склад сталі (0,18% С; 0,28% Si; 0,80% Mn; 0,060% Al; 0,06% Ce; 0,025% S; 0,025% P; 0,05% Mo) відповідав ГОСТ 1050-74 і ТУ 14-1-3332-84. Механічні властивості (стан поставки), отримані при випробуваннях зразків на розтяг, були: $\sigma_B = 450$ МПа, $\sigma_T = 260$ МПа, $\delta = 32\%$, $\psi = 58\%$. Дана сталь була вибрана тому, що вона широко застосовується для виготовлення обладнання, в тому числі труб, що працюють в сірководневих середовищах. Легування сталі алюмінієм підвищує корозійну стійкість сталей, особливо при підвищених температурах. На поверхнях таких виробів утворюються щільні оксидні плівки, зда-



1, 1' – відпал; 2, 2' – нормалізація і високий відпуск;
3, 3' – високий відпуск; 4, 4' – вихідний стан

Рисунок 1 – Розподіл різниці електродних потенціалів (1- 4) і мікротвердості (1' - 4') у зварному з'єднанні при різних видах термічної обробки (Ш- шов; ЗТВ – зона термічного впливу; ОМ – основний метал)

тні захистити обладнання від корозійного руйнування.

З'єднання отримували ручним електродуговим зварюванням електродами УОНИ — 13/55Ø5 – УД1, які попередньо прогартовували при температурі 560 К протягом 1 години. Сила струму становила 210 А. Джерелом живлення слугував випрямляч зварний типу ВКС-500-1.

Хімічний аналіз засвідчив, що до складу металу шва входять такі елементи: 0,11% С, 0,90% Мn, 0,45% Si; 0,027% S; 0,025% P; 0,05% Ni; 0,06% Cr.

Зварні з'єднання підлягали різним видам термічної обробки за описаними нижче режимами:

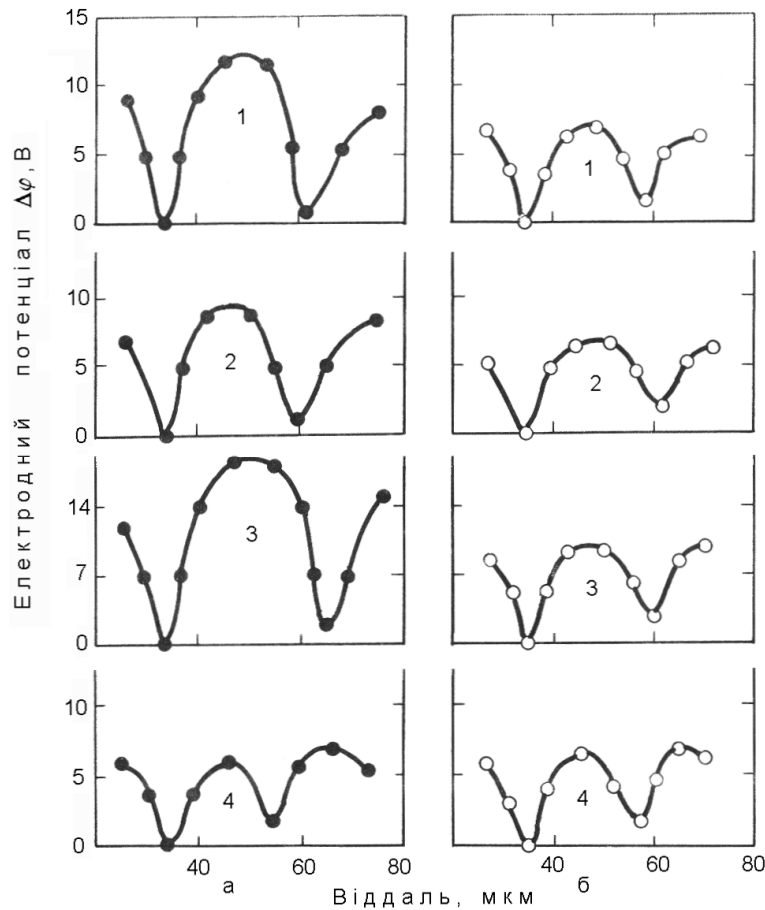
1) відпал при 1190 К, витримка 2 години – поширений вид термічної обробки зварних з'єднань;

2) високий відпуск (930 К), витримка 2 години – також широко поширений вид термічної обробки зварних з'єднань;

3) нормалізація при 1190 К і високий відпуск (990 К), витримка 2 години – вид термічної обробки, розроблений в МІНГ ім. І.М.Губкіна, який забезпечує підвищення стійкості сталі до сульфідного розтріскування [6].

При дослідженні процесу сульфідного розтріскування електроліт повинен ініціювати цей вид руйнування. Доцільно також, щоб продукти корозії, які утворюються при взаємодії металу з електролітом, могли розчинятися, не забивали кінчик мікроелектрода і не перешкождали спостереженню за поверхнею металу під мікроскопом. Електроліт NACE (0,5% CH_3COOH + 5% NaCl і $3\text{г/дм}^3 \text{H}_2\text{S}$), який широко використовується для оцінки схильності до сульфідного розтріскування сталей для обладнання нафтової та газової промисловості [7], не забезпечив можливості проведення мікроелектрохімічних вимірювань. Це пов'язано з наявністю в його складі значної кількості хлористого натрію, який є добредисоціюючою сіллю, що призводить до різкого збільшення електропровідності та зменшення різниці електродних потенціалів структурних складових. В результаті мікроелектрохімічних вимірювань нами експериментально був підібраний такий склад сірководневого електроліту: 0,05% CH_3COOH + 0,6 г/дм³ H_2S .

На рис. 1 зображені графіки розподілу різниці електродних потенціалів і мікротвердості в зварному з'єднанні, підданому різним видам термічної обробки. З представлених залеж-



*а – вихідний стан; б – після відпалу;
1 – шов; 2 – зона сплавлення; 3 – зона перегріву; 4 – основний метал*

Рисунок 2 – Розподіл мікроелектродних потенціалів у різних зонах зварного з’єднання

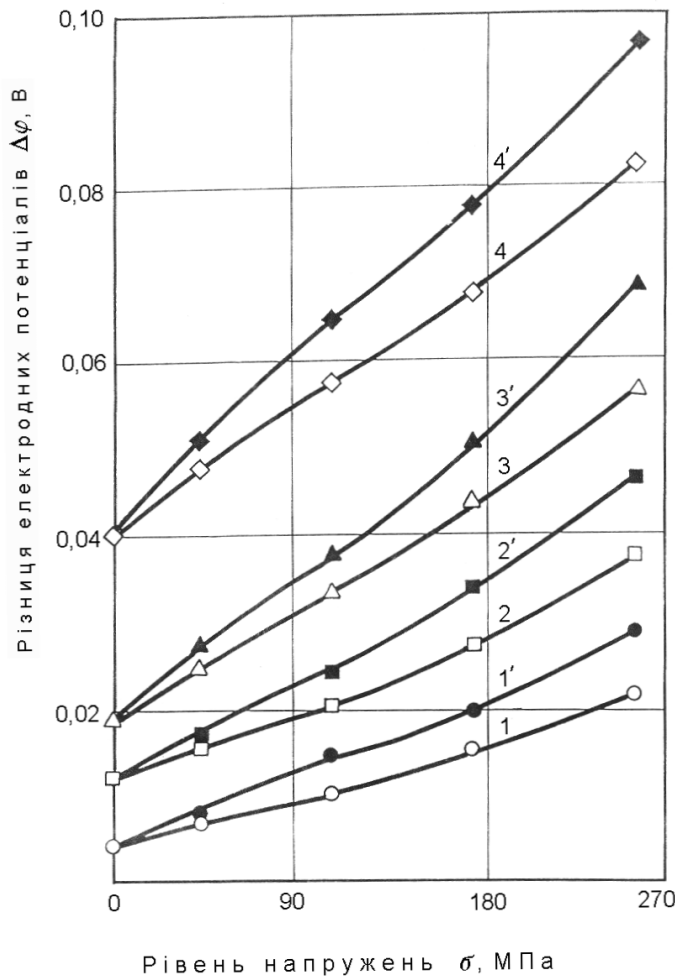
ностей видно, що найбільш сприятливим видом термообробки, який забезпечує мінімальну електрохімічну неоднорідність, є відпал (криві 1, 1'). У вихідному стані (криві 4, 4') значення електродного потенціалу металу шва та зони перегріву більш від'ємні, ніж основного металу, а в зоні плавлення — позитивніші. Максимальна електрохімічна неоднорідність зварного з'єднання у вихідному стані становить близько 50 мВ.

Метал шва є анодом відносно основного металу. Однією з причин анодності шва є підвищений порівняно з основним металом вміст марганцю та кремнію, які утворюються при розкисленні металу шва за рахунок феромарганцю та феросиліцію, що входять до складу фтористокальцієвого покриття зварних електродів УОНИ-13/55. До складу металу шва входить 0,90% марганцю і 0,45% кремнію. Електродний потенціал марганцю в два рази від'ємніший за електродний потенціал заліза [8]. Кремній, суттєво відрізняючись від заліза за будовою електронної оболонки, розчиняючись у фериті, спотворює кристалічну решітку, підвищуючи тим самим вільну енергію поверхні металу шва і розблагороджуючи його електродний потенціал.

Перевага відпалу перед іншими видами термообробки підтверджується також характером розподілу мікротвердості в зоні зварного з'єднання. Твердість металу шва дещо нижча за твердість основного металу, що пояснюється вигоранням вуглецю і підтверджується даними хімічного аналізу.

Метал шва має литу дендритну структуру, поліпшену повним відпалом. Залишкові напруження в зоні термічного впливу знімаються, метал одержує рівномірну структуру. В результаті підвищується в'язкість і пластичність основного металу та перехідної зони.

При нормалізації з наступним високим відпуском (криві 2, 2') характер зміни різниці електродних потенціалів і мікротвердості аналогічний відпалу і відрізняється від нього тільки кількісно. Це пов'язано з тим, що підвищена швидкість охолодження при нормалізації дає можливість отримати дрібнозернисту структуру. Основний метал і метал шва одержується більш твердим, але менш пластичним, ніж при відпалі. Високий відпуск після нормалізації сприяє зняттю залишкових напружень і забезпеченню благотворного поєднання міцності та пластичності зварного з'єднання. При цьому на кривих різниці електродних потенціалів і мік-



1, 1' - відпал; 2, 2' - нормалізація і високий відпуск;
3, 3' - високий відпуск; 4, 4' - вихідний стан

Рисунок 3 — Зміна різниці електродних потенціалів зварного з'єднання (основний метал – шов) при розтягу (1-4) і циклічному згині (1'-4')

ротвердості відсутні різкі перепади в зоні термічного впливу, характерні для зварного з'єднання у вихідному стані.

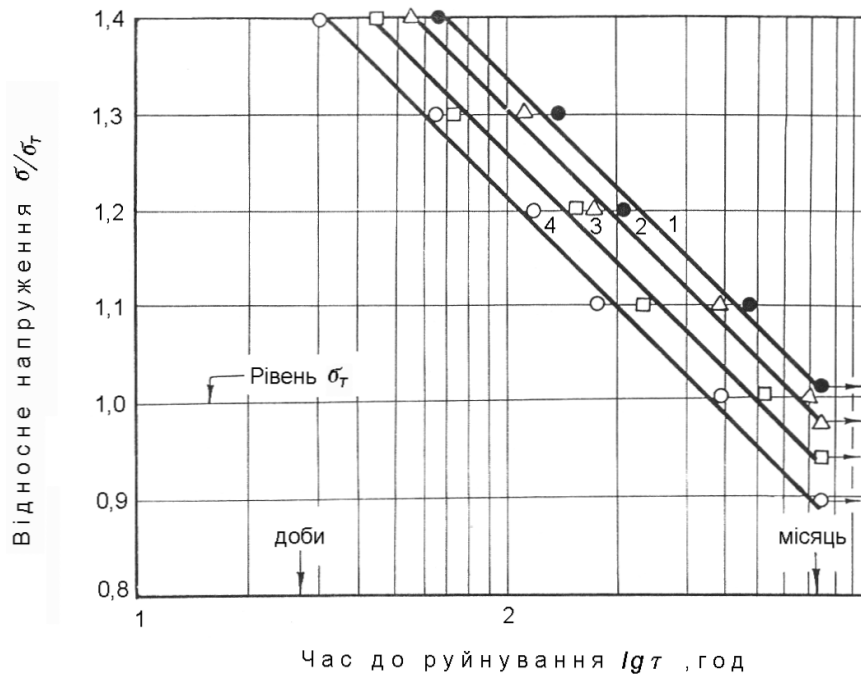
Високий відпуск не призводить до зміни структурного стану зон зварного з'єднання порівняно з вихідним, а забезпечує тільки зняття залишкових напружень [5]. У зв'язку з цим така термічна обробка несуттєво змінює неоднорідність властивостей зварного з'єднання порівняно з вихідним (не термообробленим) станом (криві 3, 3').

Твердість в зоні шва знижується порівняно з основним металом, а в зоні сплавлення і прилягаючій до неї зоні перегріву має місце максимум мікротвердості, пов'язаний з наявністю крихкої голчастої крупнозернистої структури, характерної для останнього шару багатшарового шва. При переході до основного металу спостерігається розміцнення.

Результати мікроелектрохімічних досліджень засвідчили (рис. 2), що як у вихідному стані, так і після відпалу різні зони зварного з'єднання мають мікроелектрохімічну неоднорідність. Різниця електродних потенціалів

структурних складових різних ділянок поверхні зварного шва становить 10...13 мВ. Це пов'язано з тим, що первинна структура зварного шва крупнокристалічна, в основному має форму стовпчастих кристалів і складається з фериту з невеликими включеннями перліту. Дещо меншу мікроелектрохімічну гетерогенність (6...8 мВ) має зона сплавлення основного металу, нагрітого в процесі зварювання до температури плавлення, з металом шва, котра також має крупнокристалічну структуру.

Зона перегріву має голчасту структуру і характеризується максимальною (близько 17 мВ) мікроелектрохімічною гетерогенністю порівняно з металом шва і основним металом. В основному металі сульфідні включення мають сферичну форму, і він характеризується незначною мікроелектрохімічною гетерогенністю (близько 3...4 мВ). Встановлено, що в результаті відпалу відбувається суттєве зменшення мікроелектрохімічної гетерогенності поверхні зварного з'єднання. В різних зонах вона знаходиться приблизно на однаковому рівні і становить 4...5 мВ.



1 - відпал; 2 - нормалізація і високий відпуск;
3 - високий відпуск; 4 - вихідний стан

Рисунок 4 — Залежності статичної водневої втоми зварних з'єднань (5% NaCl + 0,5% CH₃COOH + 3г/дм³ H₂S)

Зварні конструкції працюють в агресивних середовищах при одночасній дії механічних навантажень, які можуть впливати на електрохімічну неоднорідність зварних з'єднань. У зв'язку з цим вивчали вплив циклічного згину і розтягу на зміну різниці потенціалів між основним металом і зварним швом. Дослідження проводились згідно з методикою, викладеною в [9]. Результати досліджень наведені на рис. 3.

З рисунка видно, що циклічний згин суттєвіше збільшує різницю електродних потенціалів, ніж розтяг зразків як після термічної обробки, так і у вихідному стані. Із збільшенням рівня напружень при розтягу електродні потенціали всіх ділянок зварного з'єднання зсуваються у від'ємну сторону внаслідок підвищення вільної енергії. При циклічному згині електродні потенціали різних ділянок зварного з'єднання зсуваються в позитивну сторону, що пов'язано з полегшенням катодної реакції в результаті відводу газоподібного водню з поверхні катодних ділянок інтенсивним перемішуванням електроліту. При цьому різниця потенціалів між різними ділянками зварного з'єднання збільшується внаслідок того, що зсув електродних потенціалів цих ділянок проходить порізному. Це зумовлено тим, що різні зони зварного з'єднання характеризуються своїм рівнем залишкових напружень, і кількість недосконалостей кристалічної решітки в різних зонах неоднакова. Підвищення внаслідок цього вільної енергії буде різне, що призводить до зсуву електродного потенціалу різною мірою.

Слід відзначити, що різниця електродних потенціалів зразків зварного з'єднання, підда-

них термічній обробці як при циклічному згині, так і при розтягу в сірководневому електроліті, збільшується меншою мірою, ніж зразків у вихідному стані. Це пов'язано з вирівнюванням при термічній обробці як макро-, так і мікроелектрохімічної неоднорідності. Аналогічні результати були отримані при дослідженні зварних з'єднань із сталі 20 ЮЧ в синтетичній морській воді [10].

Відомо, що схильність зварних з'єднань до сульфідного розтріскування залежить від їх міцнісних властивостей, які можуть змінюватися в широкому діапазоні при термічній обробці.

Для встановлення впливу термічної обробки на опірність сульфідному розтріскуванню проводили випробування при одноісному розтягу на зразках із зварним з'єднанням, розміщеним в середній частині зразка, при різних рівнях напружень на установці для мікроелектрохімічних досліджень металів у складнонапруженому стані. Корозійним середовищем слугував електроліт NACE (pH 3,5). За результатами випробувань будували криві статичної водневої втоми (рис. 4).

Умовна межа статичної водневої втоми зразків, що підлягали відпалу, нормалізації та високому відпуску, високому відпуску і у вихідному стані, становила відповідно 1,05; 0,99; 0,94 і 0,89 від межі текучості основного металу.

Підвищена тривкість зразків до сульфідного розтріскування після відпалу пов'язана з низькою твердістю і високою пластичністю металу. Пониження тривкості до сульфідного розтріскування після нормалізації та високого відпуску, а також після високого відпуску зварних

Таблиця – Результати випробувань на втому та корозійну втому зварних зразків зі сталі 20ЮОЧ

Вид термічної обробки	Кількість циклів до руйнування зразків		Коефіцієнт впливу середовища, $K_c = \frac{N_n - N_c}{N_n} \cdot 100\%$
	повітря, N_n	NACE, N_c	
Відпал	741300	365400	50,7
Нормалізація і високий відпуск	793200	385800	51,4
Високий відпуск	685700	284500	58,5
Без термообробки	562900	218600	61,2

з'єднань пов'язане з тим, що вказані види термічної обробки меншою мірою понижують твердість різних зон зварного з'єднання порівняно з відпалом.

Дослідження втоми на повітрі та корозійної втоми в сірководневому електроліті NACE проводились на установці для мікроелектрохімічних досліджень металів при циклічному навантаженні при поперечному згині в одній площині консольних зразків з симетричним циклом напруження 185 МПа. Результати випробувань подані в таблиці. З таблиці видно, що всі зразки в середовищі руйнувалися при меншій кількості циклів навантаження порівняно з випробуваннями на повітрі. Термічна обробка впливає на довговічність зварних з'єднань. Найбільш високу довговічність мали зразки після нормалізації з високим відпуском, а найменшу — у вихідному стані.

Проміжні значення мали зразки після відпалу, а також після високого відпуску.

Як було показано (рис. 1 і 2), високий відпуск призводить до незначних змін, а відпал, нормалізація з наступним високим відпуском — до майже повного вирівнювання електрохімічної неоднорідності зварних з'єднань. Вказана залежність спостерігалась як при випробуваннях на розтяг і циклічний згин (рис. 3), так і в процесі випробувань на статичну водневу втому (рис. 4) і корозійну втому в сірководневому середовищі (таблиця).

Результати проведених досліджень дали підстави зробити висновок, що шляхом вибору раціональних режимів термічної обробки зварних з'єднань можна керувати електрохімічною гетерогенністю і суттєво підвищувати їх довговічність в сірководневих середовищах. У зв'язку з тим, що відмови зварних з'єднань на трубопроводах різко зростають після 5...7 років експлуатації [2], виникла проблема оцінки їх працездатності та залишкового ресурсу. Тому актуальним напрямком продовження даної роботи є вивчення залежності мікроелектрохімічної неоднорідності зварних з'єднань трубопроводів від часу їх експлуатації. Аналогічні дослідження слід поширити і на інші марки трубних сталей, які мають зараз широке застосування, зокрема, сталь 17Г1С.

Література

1. Семчук Я.М., Кривенко Г.М., Гораль Л.Т., Говдяк Р.М. Технічний та екологічний ризики при експлуатації магістральних нафтопроводів // Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ. – 2001. – №1. – С.68-70.
2. Шумайлов А.С. Гумеров А.Г., Молдаванок О.Н. Диагностика магистральных трубопроводов. – М: Недра, 1982. – 251с.
3. Поляков С.Г., Рыбаков А.А., Билецкий С.М., Горбань В.А. Исследование склонности к стресс-коррозии различных зон сварного соединения низколегированных трубных сталей // Транспорт и подземное хранение газа. – 1993. – № 2-4. – С.26-29.
4. Мартинюк О.Т. Термічна обробка зварних з'єднань трубопроводів // Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ. – 2001. – №38. – Том 5. – С.69-73.
5. Стеклов О.И. Прочность сварных конструкций в агрессивных средах. – М.: Машиностроение, 1976. – 200 с.
6. Медведева М.Л. Исследование зависимости стойкости против сульфидного растрескивания и эффективности ингибиторной защиты сталей от их физико-механических свойств: Автореф. дисс. на соискание уч. степ. канд. техн. наук. – М.: МИНХ и ГП, 1978. – 23 с.
7. NACE standart TM-01-77 / Testing of metals for resistance to sulfide stress cracking at ambient temperatures // Materials Performance. – 1977. - №9. - P.1-8.
8. Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. – М.: Металлургия, 1976. – 472с.
9. Саакян Л.С. Ефремов А.П., Ропяк Л.Я. Влияние нагружения на микроэлектрохимическую гетерогенность стали // Защита металлов, – 1989. – Том XXV. – №2. – С.70-73.
10. Саакян Л.С. Ефремов А.П., Ропяк Л.Я. Влияние различных видов и условий нагружения на микроэлектрохимическую неоднородность сварных соединений в синтетической морской воде // Комплексное освоение нефтегазовых ресурсов континентального шельфа СССР: Тез. докл. первой Всесоюз. конф. – М., 1986. – Ч.2. – С.133.