

## КОРОЗІЙНЕ РОЗТРІСКУВАННЯ ТРУБНОЇ СТАЛІ Х70 ЗА ПОТЕНЦІАЛУ, НАБЛИЖЕНОГО ДО МАКСИМАЛЬНОГО ЗАХИСНОГО

Л. І. НИРКОВА, С. Л. МЕЛЬНИЧУК, С. О. ОСАДЧУК, А. О. РИБАКОВ

*Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України, Київ*

Методом деформації з повільною швидкістю досліджено схильність трубної сталі Х70 до корозійного розтріскування під напруженням (КРН). Для цього використано коефіцієнт  $K_S$ , який дорівнював співвідношенню значень відносного звуження зразка у повітрі і розчині. Виявлено, що у модельному ґрунтовому електроліті за потенціалу корозії зразки руйнуються швидше, ніж у повітрі. Значення коефіцієнта  $K_S$  знаходяться у межах від 1,02 до 1,24, що характеризує сталь як не схильну до КРН за цих умов. Зі зміщенням від потенціалу корозії до  $-1,0$  V закономірності корозійно-механічного руйнування змінюються: зразки розриваються за майже максимального напруження, ділянки в'язкого руйнування значно коротші, ніж за потенціалу корозії, характер руйнування змінюється від в'язкого до крихкого з в'язким доломом. Значення коефіцієнта  $K_S$  знаходяться у межах від 1,65 до 2,15, тобто за таких умов сталь проявляє схильність до КРН. Підтверджено, що механічні напруження, корозивно-агресивне середовище та захисний потенціал є основними чинниками, а інші – додатковими, які підсилюють або послаблюють вплив основних, не змінюючи механізм процесу.

**Ключові слова:** *трубчаста сталь Х70, потенціометрія, випробування швидкості деформації, корозійне розтріскування.*

Сьогодні однією з найгостріших проблем під час експлуатації магістральних газопроводів є корозійне розтріскування під напруженням (КРН). Стрес-корозійна тріщина розвивається із зовнішньої катодно захищеної поверхні трубопроводу під покривом, що відшарувався, за впливу ґрунтового електроліту з розчиненими карбонатами і бікарбонатами, а також зовнішніх і внутрішніх механічних напружень, спричинених експлуатацією газопроводів і технологією виробництва труб. Нейтральні середовища (з рН  $\sim 7,5$ ) слабоагресивні. Припускають, що електроліти в цих ґрунтах містять поверхнево-активні речовини, які під час адсорбції на поверхні металу труби зменшують вільну енергію і призводять до локального зниження міцності сталі. В цих середовищах стрес-корозійна тріщина розповсюджується транскристалітно. Таке КРН властиве газопроводам України, Росії та Канади [1].

Вивчаючи КРН, вітчизняні та закордонні дослідники звертають увагу на стан захисного покриву [2, 3], рН середовища [4, 5], періодичне змочування поверхневими та ґрунтовими водами [6], потенціал катодного захисту [7–9], особливості мікроструктури сталі [10, 11], технологію виготовлення труб [12], напружено-деформований стан, магнетні аномалії [6] тощо.

Нижче вивчено вплив чинників, що діють під час експлуатації трубопроводу, на схильність трубної сталі до КРН за потенціалу, наближеного до максимального захисного.

**Матеріали та методи випроб.** Досліджували зразки зі сталі типу X70, виготовлені з експлуатованої труби діаметром 1420 mm з товщиною стінки 15,7 mm, такого хімічного складу (mass%): 0,095 C; 1,39 Mn; 0,255 Si; 0,005 S; 0,017 P; 0,032 Al; 0,04 Ni; 0,03 Mo; 0,004 Ti; 0,05 V; 0,027 Nb; 0,04 Cr. Механічні характеристики основного металу: границя плинності 498...513 МПа (за вимогою  $\geq 441$  МПа); тимчасовий опір розриву 600...603 МПа (за вимогою  $\geq 588$  МПа); відносне видовження 21,5...24,2% (норма  $\geq 20\%$ ); ударна в'язкість на зразках з круглим надрізом ( $KCU^{60}$ ) 203...230 J/cm<sup>2</sup> (норма  $\geq 53,9$  J/cm<sup>2</sup>); ударна в'язкість на зразках з V-подібним надрізом ( $KCV^{15}$ ) 224...227 J/cm<sup>2</sup> (норма  $\geq 78,4$  J/cm<sup>2</sup>). Відношення  $\sigma_T/\sigma_B$ , яке додатково регламентує СНиП 2.05.06, знаходиться в межах 0,83...0,87 (за вимогою  $\leq 0,9$ ).

Як робочий розчин використовували модельний ґрунтовий електроліт (МГЕ) такого складу (g/l): 0,037 KCl + 0,559 NaHCO<sub>3</sub> + 0,008 CaCl<sub>2</sub> + 0,089 MgSO<sub>4</sub>, pH 8 [14]. Плоскі зразки повільно деформували зі швидкістю 10<sup>-6</sup> s<sup>-1</sup> на розривній машині АИМА-5-1 за потенціалу корозії та -1,0 V, наближеного до максимального захисного (відносно хлоридсрібного електрода). Площа поперечного перерізу зразка у вихідному стані 9 mm<sup>2</sup>. Потенціал вимірювали на потенціостаті ПИ-50-1. Під час корозійно-механічних випробувань контролювали видовження зразка  $\Delta L$ , час до руйнування  $\tau$ , площу його перерізу в місці руйнування  $S$ , відносне звуження  $\Psi$  ( $\Psi = (S_0 - S)/S_0$ , де  $S_0$  і  $S$  – площа поперечного перерізу зразка до та після випробувань).

**Експериментальні результати та їх обговорення.** В ДСТУ 4219 нормовано область захисних поляризаційних потенціалів від -0,85 до -1,15 V (відносно мідносльфатного електрода порівняння), що відповідає значенням від -0,75 V до -1,05 V (відносно хлоридсрібного електрода). За літературними даними, за потенціалів катодного захисту близько -1,0 V КРН відбувається за сумісного впливу анодного розчинення та водневого руйнування [9]. Під час випроб моделювали різні комбінації стрес-корозійних чинників (потенціалу корозії та потенціалу, наближеного до максимального захисного -1,0 V, повного занурення та періодичного змочування; накопичених циклічних напружень, продуктів деструкції полімерного стрічкового покриття) та оцінювали схильність трубної сталі до КРН за цих умов.

Щоб відтворити вплив циклічних напружень за тривалої експлуатації газопроводу, зразки заздалегідь циклували в діапазоні граничних напружень від 0,4 до 0,8 $\sigma_T$  з частотою 10 Hz упродовж 10<sup>5</sup> циклів.

Оскільки КРН відбувається на катодно захищених трубопроводах під покриттям, що відшарувався, то під час тривалої експлуатації за катодної поляризації можлива його деструкція, продукти якої можуть впливати на схильність сталі до КРН. Тому зразки тришарового стрічкового покриття витримували в МГЕ один місяць за кімнатної температури, а далі у цьому розчині виконували корозійно-механічні дослідження за потенціалу корозії -1,0 V та потенціалу, наближеного до максимального захисного.

Схильність сталі до КРН оцінювали за коефіцієнтом  $K_S$ , який обчислювали як відношення значень відносного звуження зразка у повітрі і в розчині:  $K_S = \Psi_n / \Psi_p$ . Як бачимо, числові його значення можуть змінюватися від одиниці до нескінченності. Для його практичного застосування ввели граничне значення, вище якого вважали сталь схильною до КРН під впливом різних комбінацій стрес-корозійних чинників. Аналізували значення  $K_S$  за різних умов та вид зламів зразків. Виявили, що за в'язкого зламу його значення знаходились у діапазоні від 1,0 до 1,5. Якщо він дорівнював або перевищував 1,6, відносне звуження збільшувалось та змінювався характер зламів. На поверхні зламу з'являлися квазі-

крихкі ділянки з зонами розшарувань металу в напрямку вальцювання. Тому вважали, що сталь схильна до КРН, якщо коефіцієнт  $K_S$  дорівнює або перевищує 1,6 [13].

Зразки у повітрі руйнувалися в'язко (рис. 1а, фото 1), час до руйнування  $\sim 20$  h, площа поперечного перерізу  $\sim 3,97$  mm<sup>2</sup>, відносне звуження 56%. Під час руйнування зразків у розчині за повного занурення без наведення катодного потенціалу (тобто за потенціалу корозії) час до руйнування зменшувався до 18,5 h, поперечний переріз збільшувався до 4,97 mm<sup>2</sup>, а відносне звуження знижувалось до 45%. За цих умов коефіцієнт  $K_S$  становив 1,24. Як і у повітрі, характер руйнування був в'язкий (рис. 1b, фото 2).

Попереднє циклування зразків у пружній області суттєво не змінило корозійно-механічні властивості сталі проти вихідного стану: час до руйнування становив 17,0 h, дещо збільшилася площа поперечного перерізу (4,02 mm<sup>2</sup>), відносне звуження становило 55%, а коефіцієнт  $K_S = 1,02$ ; характер руйнування залишився в'язким (рис. 1b, фото 3).

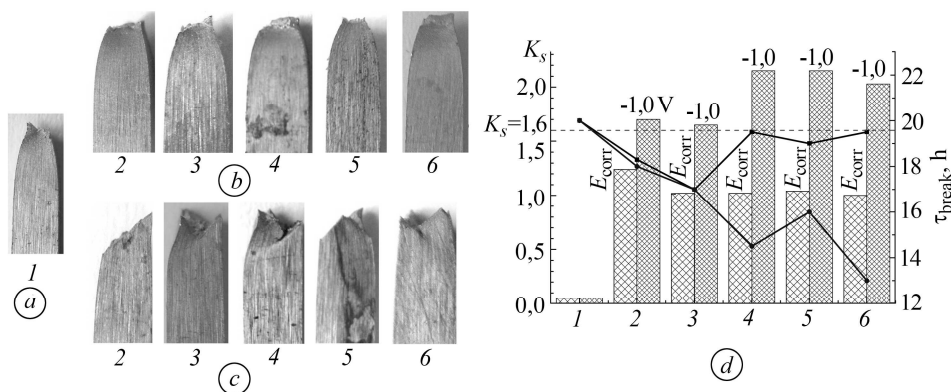


Рис. 1. Фотографії зламів зразків трубної сталі X70 у повітрі (а), за потенціалу корозії (b) та за потенціалу  $-1,0$  V (c); схильність до КРН (стовпчики) і час до руйнування зразків (лінія) за цих умов (d): 1 – зразок у повітрі; 2 – у вихідному стані, повне занурення у розчин; 3 – після попереднього циклування, повне занурення у розчин; 4 – у вихідному стані, періодичне змочування розчином; 5 – після попереднього циклування, періодичне змочування розчином; 6 – у вихідному стані, повне занурення у розчин, у якому деструктували стрічковий покритв.

Fig. 1. Photos of fractures of the X70 pipe steel samples in air (a), at corrosion potential (b) and at potential  $-1.0$  V (c); susceptibility to SCC (columns) and time to samples fracture (lines) under these conditions (d): 1 – a sample in air; 2 – in the initial state, immersion in solution; 3 – after previous cycling, immersion in solution; 4 – in the initial state, periodic wetting with solution; 5 – after previous cycling, periodic wetting with solution; 6 – in the initial state, immersion in solution in which the fracture of the tape coating was carried out.

Періодичне змочування за потенціалу корозії також практично не змінило закономірності корозійно-механічного руйнування (рис. 1b, фото 4): час до руйнування  $\sim 19,5$  h, площа поперечного перерізу 4,05 mm<sup>2</sup>, відносне звуження 55%, коефіцієнт  $K_S = 1,02$ .

За комплексного впливу періодичного змочування та попереднього циклування за потенціалу корозії закономірності руйнування подібні: час до руйнування  $\sim 19$  h, площа поперечного перерізу 4,14 mm<sup>2</sup>, відносне звужування 54%, коефіцієнт  $K_S = 1,04$ , характер руйнування в'язкий (рис. 1b, фото 5).

У розчині, де відбувалася деструкція стрічкового покриття, час до руйнування  $\sim 19,5$  h, площа поперечного перерізу 4,00 cm<sup>2</sup>, відносне звуження 55%. Коефіцієнт  $K_S$  становив  $\sim 1,02$ , характер руйнування був в'язким (рис. 1b, фото 6). Та-

ким чином, у розчині за потенціалу корозії зразки руйнувалися дещо швидше, ніж у повітрі. Значення коефіцієнта  $K_S$  змінювалося від 1,02 до 1,24 залежно від комплексу чинників (рис. 1d). Згідно зі запропонованим критерієм (вважали сталь схильною до КРН, якщо  $K_S \geq 1,6$  [13]) у вище розглянутих умовах сталь X70 не схильна до КРН.

За наведення катодного потенціалу, наближеного до максимального захисного  $-1,0$  V, закономірності корозійно-механічного руйнування змінювалися: зменшувався час до руйнування, збільшувались площі поперечного перерізу, мінявся характер руйнування, а отже, і коефіцієнт  $K_S$ . За повного занурення час до руйнування зразків становив 18,0 h, площа поперечного перерізу зразків збільшилася до  $6,07$  mm<sup>2</sup>, відносне звужування зменшилося до 33%, коефіцієнт  $K_S = 1,7$  (рис. 1d), характер руйнування змінився на крихкий з в'язким доломом (рис. 1c, фото 2).

Попереднє циклування зразків у пружній області суттєво не змінило корозійно-механічні властивості сталі: площа поперечного перерізу становила  $5,94$  mm<sup>2</sup>, відносне звужування 34%, характер руйнування залишився крихким з в'язким доломом (рис. 1c, фото 3), а коефіцієнт  $K_S = 1,65$  (рис. 1d).

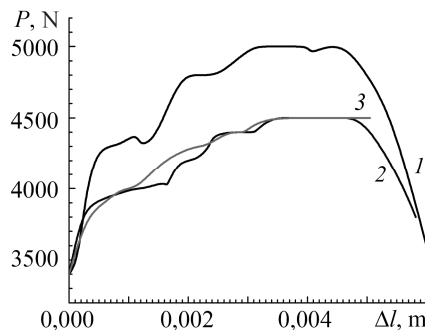
Під час періодичного змочування за наближеного до максимального захисного потенціалу закономірності корозійно-механічного руйнування подібні до спостережувальних за вище розглянутих умов: час до руйнування зменшився до 14,5 h, площа поперечного перерізу збільшилась до  $6,67$  mm<sup>2</sup>, відносне звуження зменшувалось до 26%, а коефіцієнт  $K_S$  збільшився до 2,15 (рис. 1d; рис. 1c, фото 5).

У розчині, в якому відбувалася деструкція стрічкового покриття, як і за впливу вказаних вище чинників, час до руйнування скорочувався до 13,0 h, площа поперечного перерізу збільшувалася до  $6,18$  cm<sup>2</sup>, а відносне звужування зменшувалося до 31% порівняно із розчином у вихідному стані. Коефіцієнт  $K_S$  дорівнював  $\sim 2,03$  (рис. 1d), характер руйнування був крихким з в'язким доломом (рис. 1c, фото 6).

Слід звернути увагу на те, що криві корозійно-механічного руйнування зразків за потенціалу корозії та за  $-1,0$  V під дією комплексу досліджених чинників відрізнялися (рис. 2). За потенціалу, наближеного до максимального захисного (за однакових інших чинників), руйнування відбувалося майже за максимального напруження (крива 3). Ділянки в'язкого руйнування значно коротші (крива 3), ніж за потенціалу корозії (крива 2). Отже, за катодного потенціалу  $-1,0$  V стрес-корозійна тріщина розвивалася переважно за механізмом крихкого руйнування. Тобто вплив стрес-корозійних чинників проявлявся у зміщенні рівноваги КРН до області, де водневе руйнування превалує над анодним розчиненням. Цьому відповідало підвищення значень коефіцієнта  $K_S$  та збільшення частки крихкого складника у зламі.

Рис. 2. Криві корозійно-механічного руйнування зразків трубної сталі X70 у повітрі (a), за потенціалу корозії (b) та  $-1,0$  V (c) під час повного занурення у розчин МГЕ.

Fig. 2. Curves of corrosion-mechanical fracture of of X70 pipe steel specimens in air (a), at corrosion potential (b) and at potential  $-1,0$  V (c) under full immersion in the NS4 solution .



Таким чином, за комплексного впливу стрес-корозійних чинників (періодичне змочування модельним ґрунтовим електролітом, попереднє циклування, про-

дукти деструкції) з наближенням потенціалу корозії до максимального захисного трубуна сталь X70 схильна до КРН. За різних комбінацій стрес-корозійних чинників за фіксованого потенціалу схильність до КРН не змінюється. Це вказує на те, що механічні напруження, корозивно-агресивне середовище та захисний потенціал є основними чинниками, а інші – додатковими.

### ВИСНОВКИ

Методом деформації з повільною швидкістю досліджено вплив комплексу чинників (повне занурення та періодичне змочування, накопичені циклічні напруження, що моделюють тривалу експлуатацію газопроводу, вплив продуктів деструкції полімерного стрічкового покриття, потенціал), що діють в умовах експлуатації магістрального газопроводу, на схильність трубної сталі X70 до КРН. Виявлено, що у модельному ґрунтовому електроліті за потенціалу корозії зразки трубної сталі руйнуються швидше, ніж у повітрі. Значення коефіцієнта  $K_S$  знаходяться у межах від 1,02 до 1,24 залежно від комплексу чинників, що характеризує сталь X70 як не схильну до КРН за цих умов.

В умовах комплексного впливу стрес-корозійних чинників зі зміною потенціалу від корозійного до максимального захисного  $-1,0$  V сталь схильна до КРН. Варіювання комбінації стрес-корозійних чинників за фіксованого потенціалу не змінює її схильності до КРН. Підтверджено, що механічні напруження, корозивно-агресивне середовище та захисний потенціал є основними чинниками, а інші – додатковими, які підвищують або зменшують вплив основних, не змінюючи механізму процесу.

*РЕЗЮМЕ.* Методом деформации с медленной скоростью исследована склонность трубной стали X70 к коррозионному растрескиванию под напряжением (КРН). Для этого исследован коэффициент  $K_S$ , равный соотношению значений относительного сужения образца на воздухе и в растворе. Выведено, что в модельном грунтовом электролите при потенциале коррозии образцы разрушаются быстрее, чем в воздухе. Значения коэффициента  $K_S$  находятся в пределах от 1,02 до 1,24, что характеризует сталь как склонную к КРН в этих условиях. При смещении от потенциала коррозии к  $-1,0$  V закономерности коррозионно-механического разрушения изменяются: образцы разрушались при почти максимальной нагрузке, участки вязкого разрушения значительно короче, чем при потенциале коррозии, характер разрушения изменялся от вязкого к хрупкому с вязким долом. Значения коэффициента  $K_S$  находились в пределах от 1,65 до 2,15, т.е. при таких условиях сталь X70 проявляла склонность к КРН. Установлено, что механические напряжения, коррозионно-агрессивная среда и защитный потенциал являются основными факторами, а все остальные – дополнительными, которые усиливают или ослабляют влияние основных, не меняя механизма процесса.

*SUMMARY.* The effect of the stress-corrosion factors on the susceptibility of the X70 pipe steel to stress corrosion cracking (SCC), using the slow strain rate deformation method, was investigated. The susceptibility of steel to SCC was estimated by the coefficient, which is equal to the ratio of the relative narrowing of the specimen in air to the relative narrowing in the solution. It was shown that at corrosion potential X70 steel specimens failed faster in the model soil electrolyte (NS4) than in the air. The values of the  $K_S$  coefficient were in the range from 1.02 to 1.24, which characterized the X70 steel as not susceptible to SCC under those conditions. When shifting the potential from the corrosion potential to  $-1.0$  V, the changing in regularities of corrosion-mechanical behaviour was noted: the sample rupture occurred almost at maximum stress, the area of tensile fracture was much shorter than at corrosion potential, the nature of the fracture varied from ductile to brittle with a ductile fracture. The values of the coefficient  $K_S$  were within the range from 1.65 to 2.15, so under such conditions the X70 steel was susceptible to SCC. The investigation results confirmed that mechanical stress, corrosive environment and protective potential were the main factors, others were additional which increased or decreased the influence of the main factors without changing the process mechanism.

1. *Коррозионное растрескивание под напряжением труб магистральных газопроводов* / В. Г. Антонов, А. Б. Арабей, В. Н. Воронин, И. А. Долгов, М. М. Кантор, Ю. П. Сурков. – М.: Наука, 2006. – 106 с.
2. *Глазов Н. П., Башаев М. А.* Влияние состояния изоляции трубопроводов на скорость их коррозионного разрушения // *Трубопроводный транспорт (теория и практика)*. – 2009. – № 1. – С. 47–49.
3. *Хижняков В. И.* Предупреждение выделения водорода при выборе потенциала катодной защиты подземных стальных трубопроводов // *Коррозия: материалы, защита*. – 2009. – № 9. – С. 7–10.
4. *Parkins R. N., Blanchard Jr., and Delanty B. S.* Transgranular stress corrosion cracking of high-pressure pipelines in contact with solutions of near neutral pH // *Corrosion*. – 1994. – **50**, № 5. – P. 394–408.
5. *Fu A. Q., Tang X., and Cheng Y. F.* Characterization of corrosion of X70 pipeline steel in thin electrolyte layer under disbanded coating by scanning Kelvin probe // *Corr. Sci.* – 2009. – **51**, № 1. – P. 186–190.
6. *СТО Газпром 2-2.3-173-2007.* Инструкция по комплексному обследованию и диагностике магистральных газопроводов, подверженных коррозионному растрескиванию под напряжением. [Электронный ресурс] – 2008. – С. 29. – Режим доступа: <http://www.stroyplan.ru/docs.php.showitem=54350>
7. *Мазель А. Г.* Водород – фактор коррозионного растрескивания трубопроводов // *Строительство трубопроводов*. – 1992. – № 9. – С. 23–26.
8. *Role of microstructures on stress corrosion cracking of pipeline steels in carbonate-bicarbonate solution* / Н. Asahi, Т. Kushida, М. Kimura, Н. Fukai, and S. Okano // *Corrosion*. – 1999. – **55**, № 7. – P. 644–652.
9. *Stress corrosion cracking behavior of X70 pipe steel in an acidic soil environment* / Z. Y. Liu, X. G. Li, C. W. Du, G. L. Zhai, and Y. F. Cheng // *Corr. Sci.* – 2008. – **50**, № 8. – P. 2251–2257.
10. *Microstructure dependence of stress corrosion cracking initiation in X-65 pipeline steel exposed to a near-neutral pH soil environment* / W. Chen, S.-H. Wang, F. King, T. R. Jack, and R. R. Fessler // *Corrosion*. – 2004. – **60**, № 3. – P. 275–283.
11. *Kentish P.* Stress corrosion cracking of gas pipelines – Effect of surface roughness, orientations and flattening // *Corr. Sci.* – 2007. – **49**, № 6. – P. 2521–2533.
12. *Ряховских И. В.* Комплексная методика исследования коррозионно-механических свойств малоуглеродистых низколегированных трубных сталей и оценка их стойкости против коррозионного растрескивания под напряжением: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Москва, 2013. – 24 с.
13. *Підвищення експлуатаційної надійності труб та систем магістрального трубопровідного транспорту на основі розробки нових багатодугових процесів зварювання, дослідження процесів зародження й розвитку стрес-корозійних дефектів та розроблення основних положень правил з проектування й експлуатації резервуарів з подвійною стінкою.* Т. 3: Дослідження та розроблення методів підвищення стійкості магістральних трубопроводів до стрес-корозійних пошкоджень з урахуванням технології виробництва, технічних характеристик металу та стану поверхні зварних труб // *Звіт про НДР*. – К.: Ін-т електрозварювання ім. Є. О. Патона, 2012. – 156 с.
14. *Yunovich M., Xia Z., and Szklarska-Smialowska Z.* Factors influencing stress corrosion cracking of carbon steel in diluted bicarbonate environments // *Corrosion*. – 1998. – **54**, № 2. – P. 155–161.

Одержано 12.06.2018