МЕТОДИЧНИЙ ПІДХІД ТА КРИТЕРІЙ ОЦІНЮВАННЯ СХИЛЬНОСТІ ТРУБНОЇ СТАЛІ ДО КОРОЗІЙНОГО РОЗТРІСКУВАННЯ

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

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

Проаналізовано особливості корозійно-механічного руйнування зразків трубної сталі типу X70 в умовах, що моделюють вплив різних комбінацій стрес-корозійних чинників. Для оцінювання схильності до корозійного розтріскування від напруження (КРН) запропоновано безрозмірний коефіцієнт K_s , що дорівнює відношенню відносного звужування зразка у повітрі та у розчині. Введено критерій оцінювання: сталь схильна до КРН, якщо значення коефіцієнта K_s дорівнює або перевищує 1,6.

Ключові слова: трубна сталь X70, критерій схильності до корозійного розтріскування від напруження, деформація з малою швидкістю, потенціометрія, стрескорозійне розтріскування.

Вступ. Підземні трубопроводи – найефективніший і найбезпечніший спосіб транспортування нафти та газу на далекі відстані [1, 2]. Для їх захисту застосовують протикорозійну ізоляцію та електрохімічний захист, але повністю позбутися впливу зовнішнього середовища неможливо [1, 3]. Однією з потенційних загроз їх безпечної експлуатації є корозійне розтріскування від напруження (КРН) [2–5]. Під час тривалої експлуатації за таких умов, навіть за дотримання всіх технічних норм і правил, у металі протікають незворотні процеси, що ускладнює подальшу безпечну експлуатацію трубопроводу [6]. КРН розвивається за одночасної дії механічного напруження, комплексного впливу зовнішнього середовища та металургійних чинників [2].

Сьогодні у різних країнах виконано багато досліджень цього явища. Зокрема, кількісно оцінено [7–13] вплив напруження, водню та їх синергізму на розчинення сталі у вершині тріщини в середовищах з pH, близьким до нейтрального, проаналізовано дію катодної поляризації на механізм КРН [14, 15], запропоновано концептуальну модель для розуміння КРН за катодного захисту у розчинах з pH, близьких до нейтральних [16]. Висвітлено роль вуглекислого газу та сульфатредукувальних бактерій на виникнення КРН [17–19]. Підкреслено, що не існує очевидних зв'язків між відмовою трубопроводу внаслідок КРН за майже нейтрального або високого pH та хімічним складом або мікроструктурою труб [17]. Водночас виявлено [9], що в розчині з pH, близькому до нейтрального, труби зі сталі X70 з бейнітною мікроструктурою високочутливі до КРН, а труби зі сталі X70 з феритною матрицею – слабочутливі.

У лабораторних умовах схильність до КРН визначають за результатами випробувань за різних умов (U-вигин, C-кільце, вигнута балка, випробування з повільною швидкістю деформації) [20, 21]. Вони дають можливість прогнозувати чутливість сталі до такого виду корозії у певному середовищі. За результатами електрохімічних досліджень можна зробити висновок про механізм КРН [22, 23].

Нижче запропоновано методичний підхід та критерій до оцінювання схильності трубної сталі до КРН в умовах комплексного впливу чинників.

Контактна особа: Л. І. НИРКОВА, e-mail: Inyrkova@gmail.com

Матеріали та методи досліджень. Випробовували зразки трубної сталі контрольованого вальцювання типу X70, виготовлені з експлуатованих труб діаметром 1420 mm з товщиною стінки 15,7 та 17,5 mm. Хімічний склад сталі (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 властивості основного металу такі: границя плинності 498... 513 МРа (за вимогою \geq 441 МРа); тимчасовий опір розриву 600...603 МРа (за вимогою \geq 588 МРа); відносне видовження 21,5...24,2% (норма \geq 20%); ударна в'язкість зразків з V-подібним надрізом (KCV^{-15}) 224...227 J/cm² (норма \geq 78,4 J/cm²). Відношення σ_T/σ_B , яке додатково регламентує СНиП 2.05.06, знаходиться в межах 0,83...0,87 (за вимогою \leq 0,9). Робочий розчин – модельний ґрунтовий електроліт (розчин NS4) такого складу (g/l): 0,037 КСl + 0,559 NaHCO₃ + 0,008 CaCl₂ + + 0,089 MgSO₄, pH 8 [24].

Випробовували за малої швидкості деформації згідно з ГОСТ 9.901-1. Плоскі зразки (рис. 1) розтягували на розривній машині АИМА-5-1 зі швидкістю 10^{-6} s⁻¹ за потенціалу корозії –0,75, –1 та –2 V (відносно хлоридсрібного електрода порівняння).



Рис. 1. Ескіз зразка для випробувань з малою швидкістю деформації.

Fig. 1. A draft of the sample for slow strain tensile test.

Площа поперечного перерізу робочої частини зразків у вихідному стані 9 mm². Потенціал задавали та контролювали потенціостатом ПИ-50-1.1 та програматором ПР-8. Під час випробувань контролювали напруження, видовження зразка ΔL , час до руйнування τ . Після розриву визначали площу поперечного перерізу зразків.

Результати та їх обговорення. Для дослідження схильності металів до корозійного розтріскування широко застосовують метод деформації з повільною швидкістю (наприклад, $(10^{-3}...10^{-6})$ s⁻¹) за одночасного впливу корозивно-активного середовища та наведеного потенціалу [25]. Впродовж майже двох діб зразок в'язко руйнується або розтріскується залежно від чутливості металу. Після випробувань фіксують час до руйнування зразків, найчастіше – час до утворення першої тріщини. Але іноді важко зафіксувати момент її виникнення. При цьому не аналізують площу поперечного перерізу зразків після випробувань та характер зламу, які є важливими характеристиками стрес-корозійного розтріскування.

Пластичність металу залежить від відносних видовження та звуження: що більші їх значення, то пластичніший матеріал. Для сталі відносне звужування може коливатися в межах від 40 до 65% [26]. Звичайно, у розчині ці значення будуть менші, ніж у повітрі. Крім того, за різної комбінації корозійних чинників можна очікувати різний характер зламу зразків: в'язкий, в'язкий з крихкими розщепленнями або крихкий.

Для оцінки чутливості до КРН застосовують коефіцієнти зменшення границі міцності, площі поперечного перерізу та видовження [24, 9, 16]. Раніше [27–30] досліджували схильність трубної сталі до КРН в умовах впливу комплексу різних комбінацій стрес-корозійних чинників. Нижче, використовуючи експериментальні результати, розробили методологію та запропонували критерій оцінювання схильності трубної сталі до КРН за комплексної дії чинників. Для цього застосовували безрозмірний коефіцієнт *K*_s, який враховує зміну пластичних властивостей металу у корозивному середовищі та повітрі. Його обчислювали як відношення відносного звужування зразка у повітрі і розчині:

$$K_s = \frac{\Psi_{air}}{\Psi_{sol}},\tag{1}$$

$$\Psi_{\rm air} = \frac{S_0 - S_1^{\rm air}}{S_0} \cdot 100\% , \qquad (2)$$

$$\Psi_{\rm sol} = \frac{S_0 - S_1^{\rm sol}}{S_0} \cdot 100\% , \qquad (3)$$

де Ψ_{air} і Ψ_{sol} – відносне звуження зразків, відповідно, у повітрі та розчині; S_0 – площа перерізу зразків до випробувань, mm²; S_1^{air} , S_1^{sol} – площа їх перерізу у місці руйнування після випробувань у повітрі та розчині, mm².

Аналізуючи можливі значення площ поперечного перерізу зразків після випробувань, можна виділити два граничних стани: якщо $S_1^{\text{sol}} \rightarrow S_1^{\text{air}}$, то $\Psi_{\text{sol}} \rightarrow \Psi_{\text{air}}$ і $K_s \rightarrow 1$ і процес супроводжується в'язким руйнуванням, чутливість до КРН низька; якщо $S_1^{\text{sol}} \rightarrow S_0$, то $\Psi_{\text{sol}} \rightarrow 0$ і $K_s \rightarrow \infty$ і процес супроводжується крихким руйнуванням, чутливість до КРН висока. Таким чином, теоретично значення коефіцієнта K_s можуть змінюватися від 1 до нескінченності. На практиці, щоб прогнозувати можливий розвиток КРН, важливо ввести порогове його значення, вище якого сталь проявляє чутливість до КРН у цих умовах.

Під час випробувань моделювали дію різних комбінацій стрес-корозійних чинників: потенціалу, повного занурення у розчин та періодичного змочування, накопичених циклічних напружень, наявність на поверхні покривів з різним перехідним опором, локального осередку корозії. Частину зразків циклували у пружній області в діапазоні граничних напружень (0,4...0,8) σ_T з частотою 10 Hz упродовж 10⁵ cycles, а іншу не циклували (далі – зразки у вихідному стані). Щоб пришвидшити ініціювання стрес-корозійної тріщини, моделювали локальний осередок корозії (ЛОК), тобто на одну з поверхонь зразка наносили V-подібний надріз глибиною від 0,25 до 0,3 mm. Аналізували тривалість підтримування підвищеного рівня ґрунтових вод на території України у весняно-осінній період та встановили таку періодичність змочування у циклі: 50 min у розчині, 10 min у повітрі. Оскільки КРН відбувається на катодно захищених трубопроводах, досліджували зразки без і з полімерними покривами. Виявили, що криві корозійно-механічного руйнування сталі суттєво відрізняються (рис. 2), що проявляється у її властивостях (див. таблицю).

Зокрема, у повітрі зразки утягувались біля місця руйнування, яке характеризувалося в'язким зламом. На кривій руйнування присутня ділянка в'язкого пластичного деформування. Криві руйнування зразка з шаром полімерної ґрунтовки за потенціалу -0,75 V в умовах періодичного змочування розчином (крива 2) і у повітрі подібні, але час до руйнування скорочується та майже на 5% збільшується площа поперечного перерізу. Зразки з ЛОК у розчині за потенціалу корозії (крива 3) та у вихідному стані без покриву за періодичного змочування розчином за потенціалу -1 V (крива 5) руйнувались безпосередньо під максимальним навантаженням, що супроводжувалося зменшенням площі поперечного перерізу та коефіцієнта K_s порівняно із аналогічними характеристиками руйнування зразків у повітрі. Подібний характер руйнування властивий зразку без покриву після циклування у розчині за потенціалу -2 V (крива 6), але зі суттєвим зменшенням площі поперечного перерізу та коефіцієнта K_s . Рис. 2. Криві корозійно-механічного руйнування зразків трубної сталі типу X70 за різних комбінацій стрес-корозійних чинників та умов випроб: *1* – у повітрі; *2* – у вихідному стані з шаром полімерної грунтовки, –0,75 V, періодичне змочування розчином; *3* – у вихідному стані без покриву з локальним осередком корозії за потенціалу корозії; *4* – після циклування, з шаром епоксидного покриву, –1 V, періодичне занурення у розчин; *5* – у вихідному стані без покриву, –1 V, періодичне змочування



розчином; 6 – після циклування без покриву, –2 V, повне занурення у розчин.

Fig. 2. Stress-strain curves of X70 pipe steel under different combination of stress-corrosion factors and test conditions: *1* – in air; 2 – in the initial state with a layer of polymer primer at polarization potential –0.75 V and periodic immersion in NS4 solution; *3* – in the initial state without coating with local corrosion defect at corrosion potential; *4* – after cycling, with a layer of epoxy coating at polarization potential –1 V, periodic immersion in NS4; *5* – in the initial state without coating at polarization potential –1 V, periodic immersion in NS4; *5* – in the initial state without coating at polarization potential –1 V, periodic immersion in NS4; *5* – in the initial state without coating at polarization potential –1 V, periodic wetting by NS4;

6 - without coating after cycling, at polarization potential -2 V, immersion in NS4.

Корозійно-механічні властивості зразків трубної сталі типу X70 у повітрі та під впливом різних комбінацій стрес-корозійних чинників

N⁰	Характеристика зразків	τ_{dest} ,	$S_{1},$	Ψ,	K.
зразка	та умови випробувань	h	mm ²	%	115
1	У повітрі.	19,5	3,97	56	-
2	У вихідному стані з шаром полімерної ґрунтовки, -0,75 V, періодичне змочування розчином.	15,5	4,17	54	1,04
3	У вихідному стані без покриву, після попередньо- го циклування, –0,75 V, періодичне змочування розчином.	20	4,62	49	1,14
4	У вихідному стані з шаром епоксидного покриву, -0,75 V, періодичне змочування розчином.	20	4,62	48	1,17
5	У вихідному стані без покриву з локальним осередком корозії за потенціалу корозії.	9	5,5	39	1,44
6	Після циклування, з шаром епоксидного покриву, -0,75 V, періодичне змочування розчином.	15	5,65	37	1,51
7	У вихідному стані з шаром епоксидного покриву, -1 V, періодичне занурення у розчин.	17,5	5,74	36	1,56
8	Після циклування, з шаром епоксидного покриву, -1 V, періодичне занурення в розчин.	16	5,82	35	1,6
9	Після циклування, без покриву, –1 V, повне зану- рення у розчин.	17	5,94	34	1,65
10	У вихідному стані з ґрунтуванням, –1 V, періо- дичне занурення у розчин.	16	6,06	33	1,7
11	Після циклування, з шаром полімерної ґрунтовки, –1 V, періодичне змочування розчином.	18	6,19	32	1,75
12	У вихідному стані без покриву, –1 V, періодичне змочування розчином.	14,5	6,67	26	2,15
13	Після циклування, без покриву, –1 V, періодичне змочування розчином.	16	6,62	26	2,15
14	Після циклування, без покриву, –2 V, повне зану- рення у розчин.	11	6,9	11	2,43
15	У вихідному стані без покриву, –2 V, повне зану- рення у розчин.	14	7,55	16	3,5

Аналізуючи вигляд зруйнованих зразків (рис. 3), можна виділити принаймні дві серії, які принципово відрізняються характером зламів. Зразки першої з номерами від 2 до 7 під час випробувань зазнали пластичного деформування, внаслідок чого утворювалась т.зв. "шийка", при цьому злам був в'язкий, а коефіцієнт K_s змінювався від 1,04 до 1,56. На зламах зразків 8–15 візуально можна зауважити меншу частку пластичного деформування, чому відповідає падіння відносного видовження та збільшення відносного звуження, а отже, зростання коефіцієнта K_s до 1,6…3,5.



Fig. 3. Photos of fracture surfaces of X70 pipe steel samples after corrosion-mechanical tests in air and under different conditions (*a*) and a susceptibility to stress-corrosion cracking under these conditions (*b*). Numbers *1–15* correspond to numbers of specimens in the Table.

Отже, сталь схильна до КРН в умовах комплексного впливу чинників, якщо значення коефіцієнта K_s дорівнює або перевищує 1,6. Цей критерій покладено в основу методики дослідження схильності трубної сталі до КРН під час моделювання внутрішніх та зовнішніх чинників у лабораторних умовах [31].

ВИСНОВКИ

Для оцінювання схильності трубної сталі до КРН за різних умов запропоновано безрозмірний коефіцієнт K_s , який дорівнює відношенню відносного звуження зразка у повітрі та у розчині. На основі аналізу масиву експериментальних результатів введено критерій оцінювання: сталь схильна до КРН, якщо значення коефіцієнта K_s дорівнює або перевищує 1,6. За цим критерієм можна прогнозувати схильність сталі трубного сортаменту до КРН на основі лабораторних досліджень в умовах, що моделюють дію різних комбінацій стрес-корозійних чинників. Результати випробувань покладено в основу "Методики дослідження схильності трубної сталі до корозійного розтріскування від напруження на основі моделювання внутрішніх та зовнішніх чинників в лабораторних умовах" [31].

РЕЗЮМЕ. Проанализированы особенности коррозионно-механического разрушения образцов трубной стали типа X70 в условиях, моделирующих влияние различных комбинаций стресс-коррозионных факторов. Для оценки склонности к коррозионному растрескиванию под напряжением (КРН) предложен безразмерный коэффициент, равный соотношению относительного сужения образца на воздухе и в растворе. Введен критерий оценки: сталь склонна к КРН, если значение коэффициента *K*_s равно или больше 1,6.

Ключевые слова: трубная сталь X70, критерий склонности к коррозионному растрескиванию под напряжением, деформация с малой скоростью, потенциометрия, стресскоррозионное растрескивание.

SUMMARY. The peculiarities of the corrosion-mechanical cracking of X70 pipe steel specimens under conditions that simulate the effect of various combinations of the stress-corrosion factors are analyzed. To estimate the susceptibility to stress corrosion cracking, the dimensionless coefficient is proposed. It is equal to the ratio of the relative narrowing of the sample in air and in the solution. A criterion of assessing is introduced: the steel is susceptible to stress corrosion cracking if the value of the coefficient K_s is equal to or greater than 1.6.

Keywords: X70 pipe steel, criteria of susceptibility to stress-corrosion cracking, slow strain rate test, potentiometry, stress-corrosion cracking.

- Frank Y. Chen. Pipeline Engineering / Ed.: Yufeng F. Cheng // Pipeline Engineering, Encyclopedia of Life Support System (EOLSS), Developed under the Auspices of the UNESCO, EOLSS. – Oxford, UK: Publ., 2010.
- Коррозионное растрескивание под напряжением труб магистральных газопроводов / В. Г. Антонов, А. Г. Арабей, В. Н. Воронин, И. А. Долгов, М. М. Кантор, З. Кношински, Ю. П. Сурков. – М.: Наука, 2006. – 106 с.
- 3. *Baker M.* Stress corrosion cracking study: final report OPS TTO8 // Integrity Management Program. 2005.
- Parkins R. N. A review of stress corrosion cracking of high pressure gas pipelines // Corrosion' 2000, NACE. Houston, 2000 (Paper No. 363).
- Canadian National Energy Board, Report of public inquiry concerning stress corrosion cracking on Canadian Oil and Gas Pipelines, MH-2-95, 1996.
- Спиридович Е. А. Повышение надежности магистральных газопроводов в условиях коррозионного растрескивания под напряженим: дисс. докт. техн. наук. – Нижний Новгород, 2014. – 422 с.
- 7. *Zhang G. A. and Cheng Y. F.* Micro-electrochemical characterization of corrosion of welded X70 pipeline steel in near-neutral pH solution // Corr. Sci. 2009. **51**. P. 1714–1724.
- Tang X. and Cheng Y. F. Micro-electrochemical characterization of the effect of applied stress on local anodic dissolution behavior of pipeline steel under near-neutral pH condition // Electrochim. Acta. – 2009. – 54. – P. 1499–1505.
- 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, Y. F. Cheng // Corr. Sci. – 2008. – 50. – P. 2251–2257.
- Hardie D., Charles E. A., and Lopez A. H. Hydrogen embrittlement of high strength pipeline steels // Corros. Sci. – 2006. – 48. – P. 4378–4385.
- Sensitivity of pipelines with steel API X52 to hydrogen embrittlement / J. Capelle, J. Gilgert, I. Dmytrakh, G. Pluvinage // Int. J. Hydrogen Energy. – 2008. – 33. – P. 7630–7641.
- Michler T. and Naumann J. Microstructural aspects upon hydrogen environment embrittlement of various bcc steels // Int. J. Hydrogen Energy. – 2010. – 35. – P. 821–832.
- Neeraj T., Srinivasan R., and Li J. Hydrogen embrittlement of ferritic steels: observations on deformation microstructure nanoscale dimples and failure by nanovoiding // Acta Mater. - 2012. - 60. - P. 5160-5171.

- 14. Wang Z. F. and Atrens A. Initiation of stress corrosion cracking for pipeline steels in a carbonate-bicarbonate solution // Metall. Mater. Trans. – 1996. – A 27. – P. 2686–2691.
- Effect of deteriorated microstructures on stress corrosion cracking of X70 pipeline steel in acidic soil environment / Z. Y. Liu, G. L. Zhai, X. G. Li, C. W. Du // J. Univ. Sci. Technol. Beijing. – 2008. – 15. – P. 707–713.
- 16. *Liu Z. Y., Li X. G., and Cheng Y. F.* Mechanistic aspect of near-neutral pH stress corrosion cracking of pipelines under cathodic polarization / Corr. Sci. 2012. **55**. P. 54–60.
- 17. Review of stress corrosion cracking of pipeline steels in "low" and "high" pH solutions / B. Y. Fang, A. Atrens, J. Q. Wang, E. H. Han, Z. Y. Zhu, W. Ke // J. Mater. Sci. 2003. 38. P. 127–132.
- Cyclic crack growth rates of X-60 pipeline steel in a neutral dilute solution / T. M. Ahmed, S. B. Lambert, A. Plumtree, R. Sutherby // Corrosion. – 1997. – 53. – P. 581–590.
- 19. *Niu L. and Cheng Y. F.* Corrosion behavior of X-70 pipe steel in near-neutral pH solution // Appl. Surf. Sci. - 2007. - 253. - P. 8626-8631.
- 20. *NACE TM-0198-2004*, Slow Strain Rate Test Method for Screening Corrosion Resistant Alloys (CRAs) for Stress Corrosion Cracking in Sour Oilfield Service, 2004. P. 1–17.
- 21. *Lisagor W. B.* Environmental cracking-stress corrosion // Corrosion Tests and Standards. Baltimore, 2005. P. 289–301.
- 22. *Liu Z. Y., Li X. G., and Cheng Y. F.* Mechanistic aspect of near-neutral pH stress corrosion cracking of pipelines under cathodic polarization // Corr. Sci. 2012. **55**. P. 54–60.
- Javidi M. and Bahalaou Horeh S. Investigating the mechanism of stress corrosion cracking in nearneutral and high pH environments for API 5L X52 steel // Corr. Sci. –2014. – 80. – P. 213–220.
- 24. Szklarska-Smialowska K. Z., Xia Z., and Rebak R. B. Technical note: stress corrosion cracking of X-52 carbon steel in dilute aqueous solutions // Corrosion. 1994. 50 (5). P. 334–338.
- 25. ГОСТ 9.901.1-89. Единая система защиты от коррозии и старения. Металлы и сплавы. Общие требования к методам испытаний на коррозионное растрескивание.
- Сопротивление материалов. Уч. для вузов / Под общ. ред. акад. АН УССР Г. С. Писаренко. – К.: Вищ. шк., 1979. – 696 с.
- 27. Патент на винахід № 107381 МПК (2014.01) G01N 17/00 G01N 3/00 G01N 3/08 (2006.01) G01N 3/20 (2006.01). Спосіб випробувань схильності трубних сталей до корозійного розтріскування від напруження за впливу змінного змочування / Л. І. Ниркова, Н. О. Гапула А. О. Рибаков, С. О. Осадчук, С. Л. Мельничук. Опубл. 10.12.2014; Бюл. № 2.
- 28. Розроблення методичного підходу до дослідження корозійного розтріскування від напруження з урахуванням комплексного впливу чинників / Л. І. Ниркова, С. Л. Мельничук, С. О. Осадчук, А. О. Рибаков, Н. О. Дараганова // Розвідка і розробка нафтових і газових родовищ. – 2017. – № 2 (63). – С. 59–65.
- 29. *Ниркова Л. І.* Аналіз впливу комбінації стрес-корозійних чинників на корозійне розтріскування від напруження трубної сталі при рН, близьких до нейтральних // Вісник НТУ "ХПІ". – 2017. – № 16 (1238). – С. 12–16.
- 30. Корозійне розтріскування трубної сталі X70 за потенціалу, наближеного до максимального захисного / Л. І. Ниркова, С. Л. Мельничук, С. О. Осадчук, А. О. Рибаков // Фіз.-хім. механіка матеріалів. 2018. 54, № 4. С. 110–115. (Corrosion cracking of Kh70 pipe steel for potentials close to the maximum protective

potential / L. I. Nyrkova, S. L. Mel'nychuk, S. O. Osadchuk, A. O. Rybakov // Materials Science. -2019. -54, N_{2} 4. -P. 567–572.)

 Методика дослідження схильності трубної сталі до корозійного розтріскування від напруження на основі моделювання внутрішніх та зовнішніх чинників в лабораторних умовах. – К.: Ін-т електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України, 2012. – 15 с.

Одержано 26.02.2019