

УДК 620.194.22

КОРОЗІЙНЕ РОЗТРІСКУВАННЯ ТРУБНОЇ СТАЛІ Х70 В УМОВАХ КАТОДНОГО ЗАХИСТУ

Л. І. НИРКОВА

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

Досліджено механізм корозійного розтріскування сталі Х70 у нейтральному ґрунтовому середовищі в умовах катодного захисту. Виявлено три області потенціалів, у яких корозійне розтріскування сталі відбувається за різними механізмами. Локальне анодне розчинення є домінуючим механізмом за потенціалів, позитивніших, ніж $-0,75$ V, водневе окрихчення – за потенціалів, негативніших, ніж $-1,05$ V, а в області потенціалів від $-0,75$ до $-1,05$ V – ці механізми діють одночасно.

Ключові слова: *трубна сталь, нейтральне ґрунтове середовище, катодна поляризація, корозійне розтріскування, деформація з малою швидкістю.*

Вступ. Підземні трубопроводи захищають від корозії полімерними захисними покриттями сумісно з катодним захистом. Під час тривалої експлуатації внаслідок комплексної дії зовнішніх та внутрішніх чинників захисні покриття здатні відшаровуватися від поверхні труби і оголений метал починає контактувати з середовищем. Досвід експлуатації показує, що навіть за підтримування захисного потенціалу у межах нормованих значень на зварних трубопроводах у місцях дефектів і відшарувань покриття можливий розвиток корозійного розтріскування (КР).

Під час наземного технічного діагностування трубопроводу складно виміряти дійсні значення захисних потенціалів під відшарованим покриттям, тому локальні значення потенціалів на поверхні труби в дефектах та на ділянках з непошкодженим покриттям можуть суттєво відрізнитися [1–3]. Під час контакту корозивного середовища зі стінкою труби на поверхні металу може утворюватися водень, що, наприклад, характерно для кислих та анаеробних умов [4–6]. З іншого боку, водень може утворюватися й у нейтральних середовищах за катодної поляризації [4–10].

Механізм перебігу корозійних процесів в умовах катодного захисту має особливості. Експериментальними дослідженнями підтверджено існування деякої критичної концентрації водню, яка спричиняє суттєву втрату місцевої стійкості до руйнування матеріалу [11]. Відомі результати про те, що існує критичний діапазон потенціалів [12–14], в якому трубна сталь знаходиться у нерівноважному електрохімічному стані і анодне розчинення може відбуватися за катодної поляризації.

Мета роботи – вивчити механізм корозійного розтріскування трубної сталі Х70 за різних катодних потенціалів, які знаходяться у нормованому стандартами діапазоні.

Матеріали та методи випроб. Зразки для досліджень вирізали з труби $\varnothing 1420$ mm з товщиною стінки 15,7 mm зі сталі Х70 поперек прокату.

Зразки для корозійно-механічних випробувань виготовляли згідно з ГОСТ 1497, площа поперечного перерізу у робочій частині 10×3 mm², довжина робочої частини – 42 mm. Їх розтягували в повітрі та в розчині зі швидкістю 10^{-6} s⁻¹ на розрив-

ній машині АІМА-5-1. Робочий розчин – нейтральний розчин складу, г/л: 0,037 КСІ + 0,559 NaHCO₃ + 0,008 СаСІ₂ + 0,089 MgSO₄.

Поляризаційні криві реєстрували у потенціодинамічному режимі за триелектродною схемою за допомогою потенціостата ПІ-50-1.1 та програматора ПР-8. Застосовували швидкість сканування потенціалу 0,5 та 200 мV/s.

Ступінь електролітичного наводнювання сталі визначали за методикою ГОСТ Р 9.915.

Зразки випробовували на корозійне розтріскування за періодичного змочування розчином у діапазоні поляризаційних потенціалів від –0,75 до –1,23 V (відносно хлоридрибного електрода, х.с.е.). Потенціал задавали за допомогою потенціостата ПІ-50-1.1 та програматора ПР-8. Чутливість до КР оцінювали за без

розмірним коефіцієнтом $K_S = \frac{\Psi_{\text{air}}}{\Psi_S}$, який описано раніше [15], де Ψ_{air} , Ψ_S – від-

носне звуження зразків у повітрі та розчині, відповідно.

Експериментальні результати та їх обговорення. Раніше відзначили [15, 16], що у нормованому діапазоні захисних потенціалів характер руйнування зразків змінюється залежно від комплексу зовнішніх та внутрішніх чинників. Дослідження руйнування сталі X70 у розчині за різних захисних потенціалів показали, що за катодної поляризації (рис. 1 та 2) контрольовані параметри руйнування зменшувалися порівняно зі зразками, випробовуваними у повітрі, а саме: час руйнування, відносне звуження і менше – відносне видовження.

Рис. 1. Криві розтягу зразків зі сталі X70 у повітрі (1) та у розчині за різних потенціалів:

2 – $E = -0,75$ V; 3 – $E = -1,05$ V;
4 – $E = -1,23$ V.

Fig. 1. Stress-strain curves of X70 steel specimens in air (1) and in the solution at different potentials: 2 – $E = -0.75$ V; 3 – $E = -1.05$ V; 4 – $E = -1.23$ V.

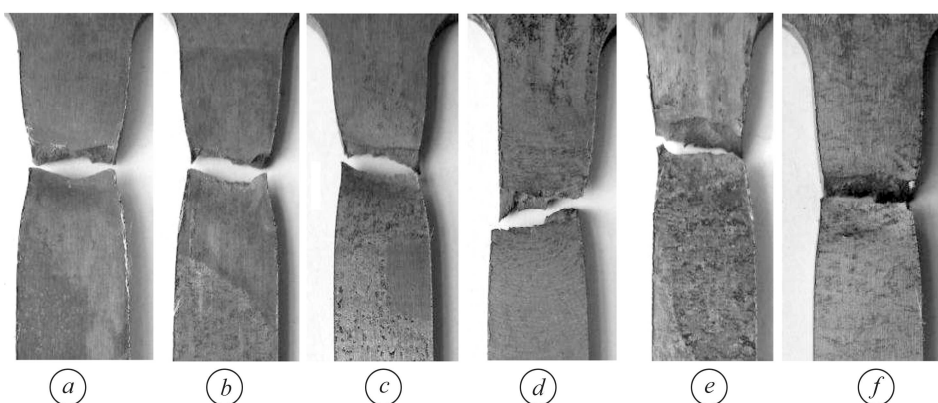
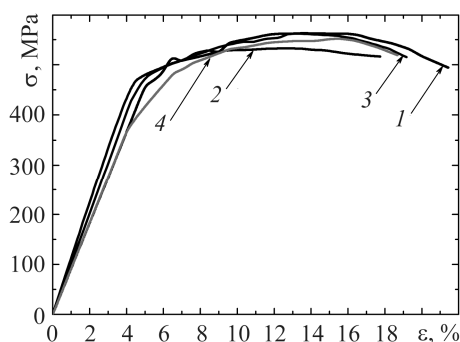


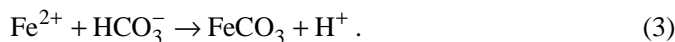
Рис. 2. Зруйновані зразки після випроб у повітрі (а) та розчині за різних потенціалів: b – $E = -0,75$ V; c – $E = -0,85$ V; d – $E = -1,00$ V; e – $E = -1,05$ V; f – $E = -1,23$ V.

Fig. 2. Fractured specimens after testing in air (a) and solution at different potentials: b – $E = -0.75$ V; c – $E = -0.85$ V; d – $E = -1.00$ V; e – $E = -1.05$ V; f – $E = -1.23$ V.

У дослідженому розчині з рН, близьким до нейтрального, основними катодними і анодними реакціями на сталі є:



За присутності гідрокарбонат-йонів у модельному ґрунтовому електроліті утворюється карбонат заліза на поверхні металу:



Шар FeCO_3 за таких умов (рН 8,2) є пористим і пухким, його захисні властивості низькі, тому пасивацію сталеві поверхні не спостерігали (рис. 3а).

Для пояснення поведінки сталі за наведених катодних потенціалів застосовували теоретичну модель [14], згідно з якою, за поширення корозійної тріщини у її вершині є оголена поверхня свіжого металу, тому вершина тріщини завжди перебуває в нерівноважному електрохімічному стані. На берегах тріщини присутній шар продуктів корозії, під яким відбувається електрохімічний процес. За швидкої і повільної поляризації створюються умови, які відображають перебіг електрохімічних реакцій відповідно у вершині тріщини та на її берегах (рис. 3а). Оскільки за різних умов превалюють різні механізми, різниця електрохімічного стану між вершиною тріщини та її берегами вказує на механізм, згідно з яким відбувається КР.

На поляризаційних кривих сталі X70 за повільної та швидкої поляризації можна виділити три основні області (рис. 3а). У першій за потенціалів, позитивніших, ніж $-0,75$ V, як береги тріщини, так і її вершина, зазнають анодного розчинення. Як бачимо (рис. 3б, крива 1), коефіцієнт K_S змінюється несуттєво – від 1,04 до 1,16, а концентрація водню, який проникає в метал, в цій області незначна. Злами зруйнованих зразків в'язкі (рис. 2), здебільшого симетричні, з поодинокими розшаруваннями в центральній частині зразка вздовж прокату (рис. 4). Загальна площа паралельних розшарувань $<10\%$ від загальної площі зламу. Можна припустити, що утворені за катодної поляризації атоми водню неактивно залучаються до руйнування. Завдяки високій густині струму за швидкої поляризації анодне розчинення вершини тріщини є визначальним за цих умов. Тобто КР відбувається за механізмом анодного розчинення.

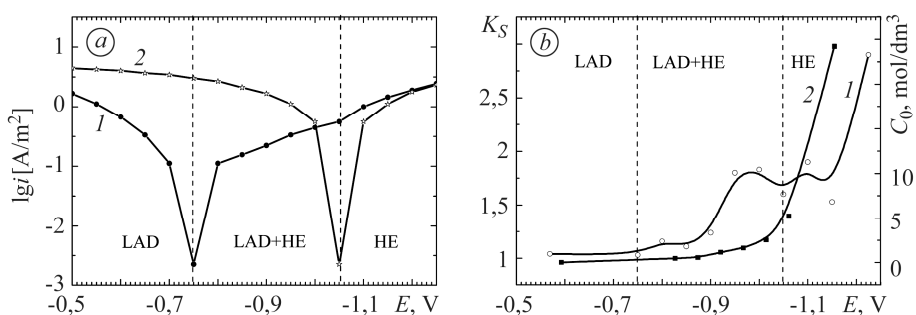


Рис. 3. Поляризаційні криві (а), отримані за різної швидкості сканування потенціалу (1 – 0,5 мВ/с; 2 – 200 мВ/с), та схильність до КР (крива 1) і ступінь електролітичного наводнювання (крива 2) сталі X70 у розчині (б). LAD – локальне анодне розчинення; HE – водневе окрихчення.

Fig. 3. Polarization curves (a) obtained at different scanning potential rate (1 – 0.5 mV/s; 2 – 200 mV/s), and susceptibility to corrosion cracking (curve 1) and the degree of electrolytic hydrogenation (curve 2) of steel X70 in solution (b). LAD – local anodic dissolution; HE – hydrogen embrittlement.

Зі зміщенням потенціалу від $-0,75$ V до від'ємніших значень густина струму за повільної поляризації зростає, тоді як за швидкої – зменшується (рис. 3a). Це вказує на зростання швидкості відновлення водню на берегах тріщини, яке узгоджується з підвищенням його концентрації у сталі (рис. 3b, крива 2) та на зменшення швидкості окиснення заліза у її вершині.

В області потенціалів від $-0,75$ до $-1,05$ V вершина тріщини перебуває у стані анодного розчинення, а береги тріщини знаходяться в умовах катодної поляризації. Тобто зі зміщенням потенціалу від $-0,75$ до $-1,05$ V зростає внесок водневого окрихчення у руйнування, а внесок анодного розчинення зменшується, що сприяє підвищенню чутливості до КР, коефіцієнт K_S зростає інтенсивніше – від 1,11 до 1,6 (рис. 3b, крива 1). Руйнування зразків супроводжується меншим утягуванням, їх злами в'язкі, але з нижчою пластичною деформацією (див. рис. 2) порівняно зі зразками, випробовуваними за менших катодних потенціалів; присутні ділянки з невеликими зонами дрібних паралельних розшарувань на краях зламу загальною площею від 15 до 25%, які можна охарактеризувати як квазі-крихкі (рис. 4).

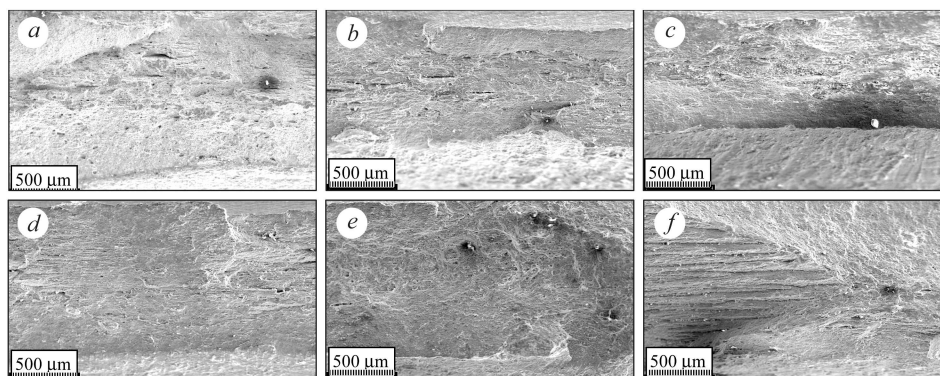


Рис. 4. Фрактограми поверхонь руйнування зразків, випробовуваних за різних потенціалів: a – у повітрі; b – $E = -0,75$ V; c – $E = -0,85$ V; d – $E = -0,95$ V; e – $E = -1,0$ V; f – $E = -1,05$ V.

Fig. 4. Fractograms of fracture surfaces of the specimens investigated at different potentials: a – in air; b – $E = -0.75$ V; c – $E = -0.85$ V; d – $E = -0.95$ V; e – $E = -1.0$ V; f – $E = -1.05$ V.

За потенціалу, негативнішого, ніж $-1,05$ V, у вершині та на берегах тріщини прискорюється відновлення водню, що супроводжується збільшенням його концентрації в сталі (рис. 3b, крива 2), і механізм водневого окрихчення починає переважувати над анодним розчиненням. Утягування зразків майже не помітне (див. рис. 2), K_S суттєво зростає – від 1,6 до 2,9 (рис. 3b, крива 1). Злам зразка, як і за менших катодних потенціалів, має ознаки в'язкого руйнування, але набуває складнішого профілю, на всій поверхні зламу присутні протяжні розшарування площею від 30 до 45% (рис. 4). Катодною реакцією, що переважує, є відновлення водню у вершині тріщини і її берегах, у руйнуванні домінує крихка складова. Межі цих областей, очевидно, не є жорсткими, та дещо відрізняються від областей потенціалів, які виділені за аналізом характеру зламів, але загалом узгоджуються між собою.

ВИСНОВКИ

За результатами корозійно-механічних, фрактографічних та електрохімічних досліджень виділено три області потенціалів, у яких корозійне розтріскування трубної сталі X70 за близького до нейтрального рН відбувається за різними механізмами: в області потенціалів, позитивніших, ніж $-0,75$ V, корозійне розтріскування відбувається переважно за механізмом локального анодного розчинення,

їй властиві низькі коефіцієнти K_S , в'язка з окремими короткими розшаруваннями (до 10%) морфологія зламу; в області потенціалів від $-0,75$ до $-1,05$ V локальне анодне розчинення та водневе окрихчення відбуваються одночасно, що корелює з немонотонною зміною коефіцієнта K_S , зменшенням пластичних властивостей сталі, збільшенням частки квазікрихких розшарувань у морфології зламу до 15...30%; в області потенціалів, від'ємніших $-1,05$ V, механізмом корозійного розтріскування є водневе окрихчення, що підтверджено різким зростанням коефіцієнта K_S , подальшою втратою металом пластичних властивостей, збільшенням частки квазікрихких розшарувань у морфології зламу – понад 30...45%.

РЕЗЮМЕ. Исследовано механизм коррозионного растрескивания стали X70 в нейтральном грунтовой электролите в условиях катодной защиты. Выявлено три области потенциалов, в которых коррозионное растрескивание стали протекает по разным механизмам. Локальное анодное растворение является доминирующим механизмом при потенциалах, положительнее $-0,75$ V, водородное охрупчивание – при потенциалах, отрицательнее $-1,05$ V, а в области потенциалов от $-0,75$ до $-1,05$ V – эти механизмы действуют одновременно.

Ключевые слова: *трубная сталь, нейтральный грунтовой электролит, катодная поляризация, коррозионное растрескивание, деформация с медленной скоростью.*

SUMMARY. The mechanism of corrosion cracking of X70 steel in a neutral soil electrolyte under cathodic protection is investigated. Three areas of potentials were revealed in which corrosion cracking of steel proceeds according to different mechanisms. Local anodic dissolution is the dominant mechanism at potentials more positive than $-0,75$ V, hydrogen embrittlement – at potentials that are more negative than $-1,05$ V, and in the potential range from $-0,75$ to $-1,05$ V, these mechanisms act simultaneously.

Keywords: *pipe steel X70, near-neutral soil environment, cathodic polarization, corrosion cracking, slow strain rate test.*

Робота виконана за підтримки Національної академії наук України у 2016–2018 рр. (державний реєстраційний номер теми 0115U006701). Автор висловлює подяку співробітникам відділу “Зварювання газонафтопровідних труб” Інституту електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України: завідувачу групи Мельничуку С. Л., молодшому науковому співробітнику Осадчук С. О. за участь у дослідженнях, провідному науковому співробітнику, к.т.н. Рибаківу А. О. – за обговорення результатів.

1. Хижняков В. И. О контролирующей роли плотности тока катодной защиты при образовании коррозионных и стресс-коррозионных дефектов на внешней поверхности магистральных газонефтепроводов // Вестник ТГУ. – 2013. – **18**, вып. 5. – С. 2248–2252.
2. Башаев М. А., Глазов Н. П., Глазов Н. Н. Влияние состояния изоляции трубопроводов на скорость их коррозионного разрушения // Трубопроводный транспорт (теория и практика). – 2009. – № 1. – С. 47–49.
3. Local environment under simulated disbanded coating on steel pipelines in soil solution / Y. Maocheng, J. Wang, E. Han, and W. Ke // Corr. Sci. – 2008. – **50**, № 5. – P. 1331–1339.
4. Local additional potential model for effect of strain rate on SCC of pipeline steel in an acidic soil solution / Z. Y. Liu, X. G. Li, C. W. Du, and Y. F. Cheng // Corr. Sci. – 2009. – **51**, № 12. – P. 2863–2871.
5. 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.
6. Hydrogen entry into pipeline steel under freely corroding conditions in two corroding media / S. Dey, A. K. Mandhyan, S. K. Sondhi, and I. Chattoraj // Corr. Sci. – 2006. – **48**, № 9. – P. 2676–2688.
7. Cheng Y. F. Fundamentals of hydrogen evolution reaction and its implications on near-neutral pH stress corrosion cracking of pipelines // Electrochimica Acta. – 2007. – **52**, № 7. – P. 2661–2667.

8. *Cheng Y. F. and Niu L.* Mechanism for hydrogen evolution reaction on pipeline steel in near-neutral pH solution // *Electrochemistry Communications*. – 2007. – **9**, № 4. – P. 558–562.
9. *Shipilov S. A. and May I. L.* Structural integrity of aging buried pipelines having cathodic protection // *Eng. Failure Analysis*. – 2006. – **13**, № 7. – P. 1159–1176.
10. *Волошин В. А., Звірко О. І., Сидор П. Я.* Вплив складу нейтрального ґрунтового середовища на корозійне розтріскування трубної сталі // *Фіз.-хім. механіка матеріалів*. – 2015. – **50**, № 4. – С. 44–47.
(*Voloshyn V. A., Zvirko O. I., Sydor P. Ya.* Influence of the compositions of neutral soil media on the corrosion cracking of pipe steel // *Materials Science*. – 2015. – **50**, № 5. – P. 671–675.)
11. *The effect of hydrogen concentration on fracture of pipeline steels in presence of a notch / J. Capelle, J. Gilgert, I. Dmytrakh, and G. Pluvinage // Eng. Fract. Mech.* – 2011. – 78(2). – P. 364–373.
12. *Van Boven G., Chen W., Rogge R.* The role of residual stress in neutral pH stress corrosion cracking of pipeline steels. Part. II: crack dormancy // *Acta Materialia*. – 2007. – **55**, № 1. – P. 43–53.
13. *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**, № 1. – С. 1499–1505.
14. *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.
15. *Методичний підхід та критерій оцінювання схильності трубної сталі до корозійного розтріскування від напруження / Л. І. Ниркова, С. О. Осадчук, А. О. Рибаків, С. Л. Мельничук // Фіз.-хім. механіка матеріалів*. – 2019. – **55**, № 5. – С. 14–20.
16. *Корозійне розтріскування трубної сталі X70 за потенціалу, наближеного до максимального захисного / Л. І. Ниркова, С. Л. Мельничук, С. О. Осадчук, А. О. Рибаків // 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**, № 4. – P. 567–572.)

Одержано 04.02.2020