

УДК620.194.2: 620.169.2

РОЗВИТОК ЛАБОРАТОРНОГО МЕТОДУ ДЕГРАДУВАННЯ СТАЛЕЙ ДЛЯ ОЦІНЮВАННЯ ЇХ ОПОРУ КОРОЗІЙНОМУ РОЗТРИСКУВАННЮ

М. І. ГРЕДІЛЬ, О. І. ЗВІРКО, О. Т. ЦИРУЛЬНИК, Г. М. НИКИФОРЧИН

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

Лабораторний експрес-метод деградації низьколегованих сталей, який комбінує попереднє електролітичне наводнювання та подальше пластичне деформування зразків та передбачає розвиток за таких умов розсіяної в об'ємі металу пошкодженості, адаптовано для прогнозування схильності газопровідних сталей різної міцності (17Г1С, Х60 та Х70) до корозійного розтріскування (КР) у модельному ґрунтовому розчині. Виявили, що сталь 17Г1С у вихідному стані нечутлива до КР, однак, стає схильною після лабораторної деградації. Але вища міцність сталей не обов'язково означає інтенсивніше зниження опору КР внаслідок їх деградації.

Ключові слова: *трубопровідна сталь, експлуатація, лабораторна деградація, механічні властивості, корозійне розтріскування.*

A laboratory express-method for low-alloyed steels degradation that combines preliminary electrolytic hydrogenation and further plastic deformation of specimens and implies the development of dissipated in-bulk damages under such conditions has been adapted for predicting the susceptibility of gas pipeline steels of various strength (17Г1С, Х60 and Х70) to stress corrosion cracking in a model soil solution. It is revealed that the 17Г1С steel is not susceptible to stress corrosion cracking in the as-received state, however, becomes susceptible to it after its in-laboratory degradation. Still, a higher strength of steels does not necessarily mean a more drastic decrease in their resistance to stress corrosion cracking as a result of degradation.

Keywords: *pipeline steel, operation, in-laboratory degradation, mechanical properties, stress corrosion cracking.*

Вступ. Сталі магістральних нафтогазопроводів втрачають вихідні механічні властивості впродовж тривалої експлуатації [1–3]. Найістотніше знижуються характеристики опору крихкому руйнуванню, зокрема, ударна в'язкість і тріщиностійкість [4–7]. Це пояснюють інтенсивним розвитком розсіяної в об'ємі металу мікропошкодженості [8, 9], особливо за наводнювання сталі. З іншого боку, цей чинник знижує також опір трубних сталей корозійному розтріскуванню (КР) в ґрунтовому середовищі, що не менш важливо для обґрунтування роботоздатності тривало експлуатованих труб.

Для пришвидшеної деградації конструкційних сталей застосовують регламентований метод [10], який ґрунтується на деформаційному старінні металу попередньою пластичною деформацією на 10% з подальшим нагріванням до 250°C та витриманням 1 h. Така процедура знижує пластичність та опір крихкому руйнуванню сталей за одночасного підвищення їх міцності, і відповідає стадії I (деформаційне старіння) запропонованої раніше схеми двостадійної експлуатаційної деградації [9]. Стадію II, яка за цією схемою зумовлена розвитком розсіяної мікропошкодженості, метод не моделює [10]. Тому запропоновано метод лабораторної деградації сталей [11], який передбачає електролітичне наводнювання

зразків перед пластичним деформуванням, коли в металі розвивається розсіяна пошкодження. Його розвинуто для виявлення схильності низки сталей газопроводів до КР.

Методичні аспекти досліджень. Вивчали сталі газопроводів 17Г1С (аналог сталі X52 за API Spec 5L [12]), X60 та X70 у вихідному стані (труби резерву) та після 25–37 років експлуатації. Визначали базові механічні характеристики міцності і пластичності, а також їх опір КР, для чого розтягували циліндричні зразки довжиною робочої частини 25 mm та діаметром 5 mm, вирізані у поздовжньому відносно осі труби напрямі.

Для встановлення механічних властивостей їх деформували зі стандартною швидкістю активного навантаження $3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, тоді як за випроб на КР – зі швидкістю 10^{-6} s^{-1} . Випробовували у модельному ґрунтовому середовищі NS4 (g/l: 0,131 $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$; 0,181 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 0,483 NaHCO_3 ; 0,122 KCl), насиченому CO_2 (рН 5,7). Опір КР характеризували коефіцієнтом впливу середовища, який розраховували за формулою $\lambda(P)_{\text{SCC}} = (P_{\text{air}} - P_{\text{NS4}})/P_{\text{air}}$, де P_{air} та P_{NS4} – певна характеристика сталі, отримана під час випроб у повітрі та корозивному середовищі, відповідно.

Метал у вихідному стані піддавали лабораторній деградації [11]. Для цього робочу частину зразків для випроб на розтяг електролітично наводнювали у розчині H_2SO_4 (рН 2) упродовж 95 h. Сила прикладеного катодного струму суттєво перевищувала можливу за реальних умов експлуатації [13, 14] і коливалася в межах $0,33 \dots 20 \text{ mA/cm}^2$ залежно від класу міцності сталі. Зокрема, найвищу силу струму $i_{\text{cat}} = 20 \text{ mA/cm}^2$ застосували до сталі 17Г1С, деградованої за режимом 2 (див. таблицю), 10 mA/cm^2 – для сталі X60, та найнижчу $0,33 \text{ mA/cm}^2$ – для сталі X70 через вищу схильність міцніших сталей до водневого окрихчення. Після наводнювання зразки навантажували одноісним розтягом до деформації 2,8% і штучно зістарювали, витримуючи при 250°C упродовж 1 h, як це передбачає стандартизований метод [10].

Стандартні механічні властивості досліджених сталей

Сталь	Стан	τ , years	σ_{UTS}	$\sigma_{\text{UTS NS4}}$	σ_{Y}	$\sigma_{\text{Y NS4}}$	δ	δ_{NS4}	ψ	ψ_{NS4}
			MPa				%			
17Г1С	Вихідний	–	564	–	413	–	20,0	–	74,0	71,6
		–	470	473	301	304	21,2	21,1	65,9	66,1
	Експлуатована	30	624	–	380	–	23,9	–	72,0	51,1
		36	606	–	453	–	21,0	–	64,0	53,0
	Деградована ¹	–	592	486	569	375	22,5	–	68,6	63,2
	Деградована ²	–	–	467	–	426	–	10,9	61,4	46,4
X60	Вихідний	–	592	565	510	489	23,2	21,9	81,9	77,6
	Експлуатована	25	633	–	502	–	18,5	–	71,1	67,3
	Деградована	–	629	610	618	551	20,3	16,4	77,1	71,3
X70	Вихідний	–	615	–	521	–	22,3	–	73,4	53,6
	Експлуатована	37	641	–	547	–	23,0	–	74,5	53,8
	Деградована	–	687	677	642	642	15,8	–	61,0	50,3

Примітка: ¹ режим 1 ($i_{\text{cat}} = 10 \text{ mA/cm}^2$); ² режим 2 (20 mA/cm^2).

Результати досліджень та їх аналіз. Визначені під час розтягу властивості сталей у вихідному стані (див. таблицю), зокрема границі міцності σ_B та пластичності $\sigma_{0,2}$, відповідають їх категоріям міцності: найменш міцна сталь 17Г1С, а найміцніша Х70. Зразки зі сталі 17Г1С вирізали з двох різних труб резерву (вихідний стан), характеристики міцності яких суттєво відрізнялися. Очікували, що широкому діапазону міцності цих сталей відповідатимуть і значні відмінності їх характеристик пластичності. Це справдилося лише для відносного звуження ψ (53,6...71,6%), тоді як відносне видовження δ становило 20...23,2%.

Характеристики міцності і пластичності Порівняння механічних властивостей сталей кожної марки у вихідному та експлуатованому станах не відрізнялися. Винятком є сталь Х60, яка в експлуатованому стані мала суттєво вищу міцність та нижчу пластичність. Але загалом не було підстав стверджувати про їх істотну експлуатаційну деградацію.

Про розвиток мікропошкодженості в металі після лабораторної деградації свідчить металографічний аналіз сталі 17Г1С, деградованої за режимом 2 (рис. 1). Властива їй ферито-перлітна структура не змінилася, однак, на її фоні фіксували міжфазну мікропошкодженість (рис. 1а) як між неметалевими включеннями і матрицею, так і між феритними і перлітними зернами. Припустили, що навіть у перліті внаслідок лабораторної деградації послаблюється когезивний зв'язок між пластинами цементиту і фериту, оскільки цементит під час полірування зразка викришується. Ці особливості не відчутні для сталі у вихідному стані, тому їх вважали результатом пластичного деформування попередньо наводненого, а отже, окришеного металу. Подібний сумісний вплив пластичної деформації та електролітичного наводнювання на окрищення трубопровідних сталей описано в праці [15].

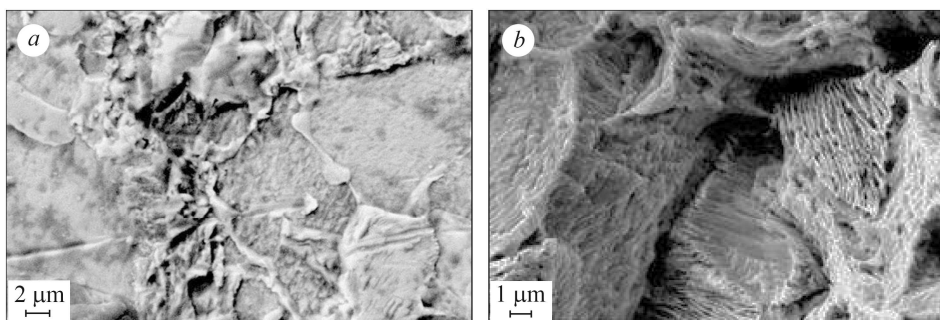


Рис. 1. Мікроструктура деградованої за режимом 2 сталі 17Г1С (а) та злам після випроб на КР (b).

Fig. 1. Microstructure of the 17G1S steel degraded by regime 2 (a) and its fracture surface after stress corrosion cracking testing (b).

Встановили, що схильність сталей до КР (рис. 2) залежить від їх стану: вихідного, експлуатованого чи після лабораторної деградації, про що свідчить зміна відносного звуження внаслідок впливу корозивного середовища (показник $\lambda(\psi)_{SCC}$) під час розтягу з малою швидкістю деформування. У вихідному стані лише найміцніша сталь Х70 продемонструвала підвищену чутливість до КР [16], яка суттєво посилюється з підкисленням середовища і зростанням катодного струму [17].

З-поміж експлуатованих подібну чутливість виявили сталі 17Г1С та Х70, які суттєво різняться за характеристиками міцності. Це означає, що не тільки міцність, але й експлуатаційна пошкодженість низькоміцних сталей може посилювати їх чутливість до КР [18]. Виявили [8, 9], що основною причиною експлуата-

ційної деградації сталей 17Г1С і Х52 є саме розсіяна в об'ємі стінки труби мікропошкодженість.

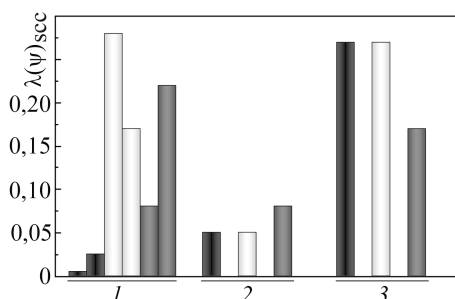


Рис. 2. Коефіцієнт впливу $\lambda(\psi)_{SCC}$ середовища на відносне звуження сталей 17Г1С (1), Х60 (2) та Х70 (3) у вихідному стані (чорні стовпчики), експлуатованих (білі) та лабораторно деградованих (сірі).

Fig. 2. Coefficient of the environmental impact $\lambda(\psi)_{SCC}$ on reduction in area of 17Г1С (1), Х60 (2) and Х70 (3) steels in the as-received state (black bars), operated (white) and in-laboratory degraded (grey).

Схильність лабораторно деградованих сталей до КР різна, зокрема, найменш схильна сталь Х60. Низькоміцна сталь 17Г1С та найміцніша Х70 суттєво чутливіші до корозійно-механічного руйнування, як і експлуатовані сталі. І хоч мікропошкодженість у сталі 17Г1С (див. рис. 1а), що розвинулась унаслідок лабораторної деградації, не вплинула на її характеристики пластичності, однак, спровокувала чутливість до КР, яка проявилася ознаками крихкого руйнування на зламі зразків (рис. 1б), зокрема, міжзеренним руйнуванням між феритом та перлітом. Водночас кризьеренне руйнування в межах перлітних зерен виявило морфологію їх компонентів, фериту та цементиту.

Таким чином, мікропошкодженість сталей, незалежно від причин її появи (внаслідок тривалої експлуатації чи лабораторної деградації), вважали визначальним чинником їх схильності до КР. При цьому припустили, що виявлена підвищена чутливість сталей найнижчої та найвищої міцності до корозійно-механічного руйнування зумовлена різним механізмом прояву пошкодженості, спричиненої воднем: для низькоміцної сталі – це створення високого тиску у мікропустотах рекомбінованим воднем, а для високоміцної – водневим розтріскуванням.

ВИСНОВКИ

Лабораторний метод деградації конструкційних сталей дає можливість моделювати розвиток розсіяної в об'ємі металу експлуатаційної мікропошкодженості за сумісної дії електролітичного наводнювання і пластичної деформації. Він ефективний для виявлення чутливості трубних сталей різної категорії міцності (17Г1С, Х60 та Х70) до КР у модельному ґрунтовому середовищі. Загалом їх чутливість до корозійно-механічного руйнування після лабораторної деградації сумірна з чутливістю експлуатованої сталі. Найменш схильна до КР сталь Х60. Припустили, що понижений опір руйнуванню деградованих сталей 17Г1С та Х70 зумовлений розвитком у них мікропошкодженості, однак, за різними механізмами дії водню: для низькоміцної сталі – створенням молекулярним воднем високого тиску в мікропустотах, а для високоміцної – водневим розтріскуванням.

Дослідження виконані за часткової фінансової підтримки Міністерства освіти та науки України (НДР 0121U113742).

1. *Effect of long term operation on degradation of material of main gas pipelines / P. Maruschak, R. Bishchak, I. Konovalenko, A. Menou, and J. Brezinová // Materials Science Forum. – 2014. – 782. – P. 279–283.*

2. *Kharchenko E. V., Student O. Z., and Chumalo H. V.* Influence of the degradation of 17G1S steel on its properties after operation in the gas main // *Materials Science*. – 2017. – **53**, № 2. – P. 207–215.
3. *Assessment of in-service degradation of gas pipeline steel taking into account susceptibility to stress corrosion cracking / O. Zvirko, G. Gabetta, O. Tsyrlunyk, N. Kret* // *Procedia Structural Integrity*. – 2019. – **16**. – P. 121–125.
4. *Nemchuk O. O. and Krechkovska H. V.* Fractographic substantiation of the loss of resistance to brittle fracture of steel after operation in the marine gantry crane elements // *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii*. – 2019. – **41**, № 6. – P. 825–836.
5. *Pipe steel degradation during operation and brittle failure resistance / G. A. Filipov, O. V. Livanova, O. N. Chevskaya, and I. P. Shabalov* // *Metallurgist*. – 2013. – **57**. – 612–622.
6. *Nechaev Yu. S.* Metallic materials for the hydrogen energy industry and main gas pipelines: complex physical problems of aging, embrittlement, and failure // *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*. – 2008. – **51**, № 7. – P. 681–697.
7. *Impact strength of main gas pipeline steel after prolonged operation / P. Maruschak, M. Danyliuk, T. Vuherer, and T. Bishchak* // *Metallurgist*. – 2015. – **59**, № 3–4. – P. 324–329.
8. *Student O. and Krechkovska H.* Visualization of damages of the main pipelines using cyclic hydrotesting // *Proc. Struct. Integrity*. – 2016. – **2**. – P. 549–556.
9. *Role of hydrogen in operational degradation of pipeline steel / H. Nykyforchyn, O. Tsyrlunyk, O. Zvirko, and M. Hredil* // *Proc. Struct. Integrity*. – 2020. – **28**. – P. 896–902.
10. *ГОСТ 7268-82. Метод определения склонности к механическому старению по испытанию на ударный изгиб*. – М.: Изд-во стандартов, 1982. – 4 с.
11. *Nykyforchyn H., Tsyrlunyk O., and Zvirko O.* Laboratory method for simulating hydrogen assisted degradation of gas pipeline steels // *Proc. Struct. Integrity*. – 2019. – **17**. – P. 568–575.
12. *API SPEC 5L: Line Pipe*. 46th Ed., April 2018. – American Petroleum Institute. – 176 p.
13. *Дмитрах І. М., Сиротюк А. М., Леуцак Р. Л.* Особливості електрохімічного наводнювання низьколегованої сталі трубопроводу у модельному розчині ґрунтової води // *Фіз.-хім. механіка матеріалів*. – 2021. – **57**, № 2. – С. 126–130.
14. *Influence of the bulk concentration of hydrogen in the metal on the specific features of deformation of low-alloy pipe steel / I. M. Dmytrakh, R. L. Leshchak, A. M. Syrotyuk, and O. L. Lutyts'kyi* // *Materials Science*. – 2014. – **50**, № 2. – P. 170–178.
15. *Hydrogen degradation of steels in gas mains after long periods of operation / O. T. Tsyrlunyk, H. M. Nykyforchyn, D. Y. Petryna, M. I. Hredil, and I. M. Dz'oba* // *Materials Science*. – 2007. – **43**, № 5. – P. 708–717.
16. *Stress corrosion cracking of X70 pipeline steel immersed in synthetic soil solution / R. Galván-Martínez, A. Carmona, M. Baltazar, A. Contreras, and R. Orozco-Cruz* // *Afinidad*. – 2019. – **76**, № 585. – P. 52–62.
17. *Relationship between electrochemical characteristics and SCC of X70 pipeline steel in an acidic soil simulated solution / Z. Liu, X. Li, Y. Zhang, C. Du, and G. Zhai* // *Acta Metallurgica Sinica*. – 2009. – **22**, Iss. 1. – P. 58–64.
18. *Kryzhanivskiy E. I., Hrabovskiy R. S., and Vytyaz' O. Y.* Influence of the geometry of corrosion-fatigue cracks on the residual service life of objects intended for long-term operation // *Materials Science*. – 2019. – **54**, № 5. – P. 647–655.

Одержано 02.09.2021