



ОЦІНКА ДЕГРАДАЦІЇ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЯК ХАРАКТЕРИСТИКА ТЕХНІЧНОГО СТАНУ МАТЕРІАЛІВ КОНСТРУКЦІЙ ТРИВАЛОЇ ЕКСПЛУАТАЦІЇ

О. Т. ЦИРУЛЬНИК

Приведені результати дослідження деградації механічних і корозійних властивостей конструкційних сплавів відповідальних конструкцій внаслідок їх довготривалої експлуатації (до 40 років). Розглянуті перспективи використання електрохімічних методів для діагностування експлуатаційної деградації матеріалів.

The paper presents a mathematical model of propagation of directional ultrasonic waves in a curvilinear elastic space. In development of a mathematical model attention was given to theoretical fundamentals of description of the properties of directional waves in an elastic environment. Obtained calculation results are given in the form of a graph of dispersion of an angular wave number.

Діагностування технічного стану конструкцій тривалої експлуатації базується, в основному, на виявленні методами неруйнівного контролю (НК) та характеристиці різного виду дефектів. Їх геометрія, умови навантаження та властивості матеріалу використовуються для обґрунтування безпечної експлуатації конструкції, включаючи розрахунок залишкового ресурсу. Однак при цьому необхідно брати до уваги можливу деградацію фізико-механічних властивостей матеріалів внаслідок тривалої експлуатації, які визначають їх роботоздатність. Останнім часом проблемі експлуатаційної деградації надається особлива увага [1–9], оскільки значна частина конструкцій відповідального призначення у багатьох галузях промисловості та транспорті вже вичерпала свій плановий ресурс, який складає десятки років.

В роботі приведені основні закономірності деградації механічних і корозійних властивостей сталей магістральних газо- (10ГС) і нафтопроводів (Х52) [5, 6], великоємних резервуарів зберігання нафти (СтЗсп) [7], парогонів ТЕС (12ХМФ) [8] та авіаційного алюмінієвого сплаву (Д16чТ) [9], виділено найбільш чутливі показники їх експлуатаційної деградації та показано перспективи використання електрохімічних методів для діагностування експлуатаційної деградації.

Аналіз механічних показників експлуатаційної деградації конструкційних сплавів. Вплив експлуатації на властивості конструкційних сплавів характеризували параметром λ :

$$\lambda = (P_0 - P_d)100\%/P_0,$$

де P_0 , P_d — значення механічних характеристик матеріалу до та після максимального терміну експлуатації.

Встановлено, що стандартні характеристики міцності мало чутливі до зміни стану матеріалу внаслідок його експлуатації. Високотемпературна експлуатація паропроводів ТЕС впродовж ~ 200 тис. год. практично не впливає на межі пластичності ($\sigma_{0,2}$) і міцності (σ_B) сталі 12Х1МФ (рис. 1, а). Експлуатація трубних сталей нафто- та газопроводів впродовж 10–20 років, як правило, підвищує їх міцність [1, 2]. Останнє пов'язують із деформаційним старінням сталей, що зазнали значної пластичної деформації [1]. Однак за тривалішої експлуатації (30–40 років) їх характеристики міцності можуть падати (рис. 1, б, в).

Внаслідок тривалої експлуатації досліджених сталей відносно звуження ψ однозначно знижується (рис. 1, а–д), проте для сталей газопроводів встановлено феномен збільшення відносно-го видовження δ (рис. 1, б). Цей результат важливо брати до уваги, оскільки на основі тільки оцінок δ можна помилково вважати, що експлуатація сприяє підвищенню пластичності матеріалу.

Експлуатація (25 років) авіаційних алюмінієвих сплавів також супроводжується підвищенням їх характеристик міцності (рис. 1, д). Проте на відміну від сталей для них властиве особливо сильне падіння відносного видовження, що свідчить про високий ризик крихкого руйнування таких матеріалів.

Для оцінювання деградації конструкційних сплавів ефективним є використання параметрів механіки руйнування, а саме, статичної J_{1c} і циклічної ΔK_{fc} тріщиностійкості, ефективного розмаху коефіцієнта інтенсивності напружень $\Delta K_{th\text{ eff}}$ (рис. 1, а–в, е).

Неоднозначні результати отримано при визначенні ударної в'язкості KCV . Ця характеристика практично не чутлива до експлуатаційної деградації теплостійких сталей (рис. 1, а), однак кардинально

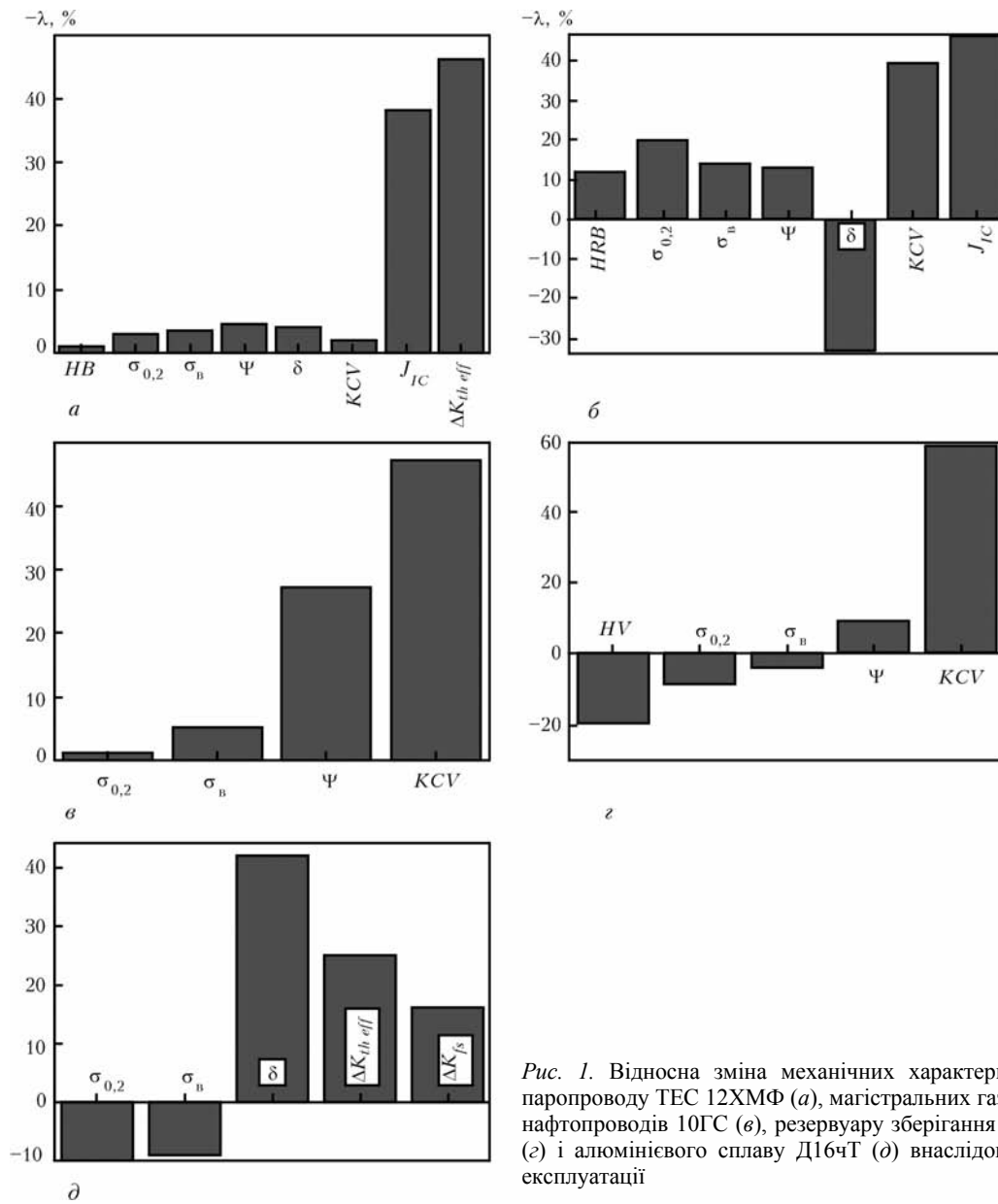


Рис. 1. Відносна зміна механічних характеристик сталей паропроводу ТЕС 12ХМФ (а), магістральних газо- X52 (б) та нафтопроводів 10ГС (в), резервуару зберігання нафти СтЗсп (г) і алюмінієвого сплаву Д16чТ (д) внаслідок їх тривалої експлуатації

знижується внаслідок тривалої експлуатації сталей магістральних трубопроводів (рис. 1, б, в) та резервуарів зберігання нафти (рис. 1, г).

Слід підкреслити, що для експлуатованих сталей властиві деякі особливості їх механічної поведінки. А саме, одночасне зниження міцності (опору пластичному деформуванню) та ударної в'язкості і тріщиностійкості (опору крихкому руйнуванню) експлуатованого матеріалу є нетиповим явищем. Адже низький опір крихкому руйнуванню властивий саме матеріалам з високими твердістю та міцністю. Тому виявлена особливість є феноменом експлуатаційної деградації, оскільки за впливу будь-яких інших відомих чинників (термічне оброблення, легування, деформування) на метал тенденція зміни цих його характеристик була б протилежною. Також особливим є часто протилежний характер зміни характеристик пластичності: відносне звуження δ падає, а відносне видовження Ψ зростає.

Таким чином, аналіз впливу тривалої експлуатації на механічні властивості конструкційних сплавів показує, що саме їх характеристики опору крихкому руйнуванню, ударна в'язкість, статична чи циклічна тріщиностійкість найбільш залежать від експлуатаційної деградації. Це зумовлено очевидно тим, що ці характеристики чутливі до механічної поведінки матеріалу у мезооб'ємі, тоді як стандартні механічні властивості — у макрооб'ємі.

Дві стадії експлуатаційної деградації сталей та роль корозійно-наводнювальних середовищ. Експлуатаційну деградацію властивостей конструкційних сталей пов'язують, як правило, з перебігом процесу деформаційного старіння, коли характеристики міцності підвищуються, а пластичності знижуються. На це, зокрема, вказують



дані про зміну властивостей трубопровідних сталей тривалістю експлуатації до 10–20 років [1–3]. Проте отримані нами результати дають підстави розглядати у загальному випадку процес деградації у дві стадії: стадію деформаційного старіння та стадію розвитку розсіяної пошкодженості (після 10–20 років експлуатації). Можливість інтенсивної пошкодженості матеріалу внаслідок тривалої експлуатації прямо чи опосередковано підтверджують насамперед розглянуті вище особливості деградації його механічних властивостей. Це протилежний характер зміни двох характеристик пластичності. Зменшення ψ узгоджується зі спадом опору крихкому руйнуванню, тоді як ріст видовження відбиває поведінку матеріалу із розсіяною пошкодженістю (дефектністю). Тобто при розтягуванні зразка із деградованого матеріалу розкриваються мікрodefekти, що формально сприймається як ріст δ . Саме розвиток пошкодженості може обумовити і таку специфічну механічну поведінку деградованого металу, як одночасне зниження, з одного боку, міцності і твердості, а з іншого — опору крихкому руйнуванню. На інтенсивнішу пошкодженість металу після його тривалої експлуатації вказують результати дослідження поведінки водню у сталях X52 нафто- і газопроводів. З використанням методу вакуумної екстракції встановлено, що з деградованого металу виділяється, з одного боку, в 1,5...2 рази більше залишкового водню, а з іншого — в основному його високотемпературна фракція (400...600 °C), тоді як з металу труби запасу — практично тільки низькотемпературна (200 °C). Це свідчить, що трубній сталі у вихідному стані властиві низькоенергетичні водневі пастки — вакансії та дислокації. Відповідно, у деградованому металі наявні високоенергетичні пастки, яких немає у вихідному стані. Отже, внаслідок тривалої експлуатації сталі виникла пошкодженість, мікротріщини, тобто дефекти структури, які відмінні від вакансій та дислокацій. Про збільшення «глибини» водневих пасток свідчить також суттєве зменшення коефіцієнтів дифузії та величини потоку дифузійного водню у деградованому металі за електрохімічної оцінки проникності водню крізь мембрану.

Слід підкреслити важливу роль водню як необхідного чинника у реалізації другої стадії деградації сталі. Відповідальні об'єкти тривалої експлуатації часто експлуатуються у корозійно-наводнювальних середовищах, тому важливо при аналізі експлуатаційної деградації брати до уваги не деградацію поверхні внаслідок суто корозійного впливу: появу пітингів, виразок чи корозійних тріщин, що часто класифікують як деградацію конструкцій і діагностуються відомими методами дефектоскопії [10]. Однак в роботі розглядають деградацію властивостей, що зумовлена змінами

на субструктурному рівні: ростом внутрішніх напружень, виділенням вторинних фаз та розвитком розсіяної мікропошкодженості. Тому слід враховувати також вплив на механічну поведінку металу водню, абсорбованого ним в процесі експлуатації і здатним дифундувати на глибини, порівняльні з характерними розмірами елементів конструкції. На це вказує вища концентрація залишкового водню у деградованому металі, порівняно із вихідним, як для паропроводів, так і для нафто- та газопроводів. Оскільки, з одного боку, водень в загальному полегшує руйнування металів, то за сумісної дії експлуатаційних навантажень сприяє розвитку розсіяної мікропошкодженості. А, з іншого боку, відомо, що він інтенсифікує і дифузійні процеси [8]. Отже, мова може йти про можливе прискорення ним обох стадій деградації матеріалу.

Наочно це ілюструється випадками, коли дії агресивного середовища піддається тільки певна частина конструкції і саме її матеріал характеризується гіршими властивостями. Показовими у цьому плані є дослідження демонтованого після 30 років експлуатації резервуару для нафти, на дні якого збирається залишкова (підтоварна) вода, що осідає з нафтопродукту. Найвищий рівень ударної в'язкості та корозійної тривкості властивий середній ділянці стінки резервуару, яка контактувала лише з нафтою, а найменший — найнижчій ділянці стінки резервуару, що зазнає сумісного впливу корозійно-агресивного середовища (підтоварної води) та механічного навантаження. Аналогічні результати отримано і при дослідженні сталі типу 10ГС, у експлуатованого 30 років магістрального нафтопроводу, в процесі експлуатації якого на дні труби також збирається підтоварна вода. За наявності відкладів, їх розтріскування та відшарування вода зберігається у щілинах навіть за транспортування нафти. Показано, що найвища ударна в'язкість властива сталі у вихідному стані (таблиця). Вдвічі менше значення KCV властиве верхній ділянці труби, що контактує тільки з нафтою. Що стосується ділянки «низ», то визначити кількісно ударну в'язкість було неможливо: у всіх випадках руйнування переорієнтовується вздовж дотичної труби. Слід підкреслити, що падіння KCV експлуатованого металу корелює із збільшенням в ньому вмісту водню (таблиця). Отже, слід розрізняти не тільки

Концентрація водню C_H та ударна в'язкість KCV сталі нафтопроводу у вихідному стані та після тривалої експлуатації

Матеріал	C_H , ppm	KCV , Дж/см ²
Вихідний стан	1,6	180
Експлуатована труба:		
верх	2,6	95
низ	3,4	Розшарування



матеріал у вихідному стані та після експлуатації, але і низ та верх експлуатованої труби. Оскільки водень не впливає на механічні властивості сталей за їх швидкого навантаження, то цей ефект можна пов'язувати тільки з мікропошкодженням, викликаною тривалою сумісною дією експлуатаційних навантажень і абсорбованого водню.

Отже, корозійне середовище за постійного його контакту із напруженим металом інтенсифікує експлуатаційну деградацію, оскільки воно виступає як наводнювальний чинник. Тобто, метал абсорбує водень, що виділяється як продукт корозійних реакцій впродовж тривалої експлуатації. Можна припустити, що друга стадія деградації — розвиток пошкодженості — починається за умови досягнення критичної концентрації водню.

Оцінювання експлуатаційної деградації за зміною електрохімічних властивостей. Експлуатаційна деградація актуалізує проблему оцінювання роботоздатності відповідальних об'єктів, оскільки для коректного визначення їх залишкового ресурсу необхідно також знати, як змінилися властивості металу і які з них можуть слугувати показниками/критеріями деградації.

Для вивчення деградації металу застосовують структурно-чутливі фізичні методи дослідження: внутрішнє тертя, коерцитивну силу [3], питомий опір, модуль нормальної пружності [4]. Однак більшість із наведених вище методів орієнтовані на оцінку інтегральних властивостей всього об'єму металу, тоді як структурні зміни, ріст внутрішніх напружень і розвиток мікропошкодженості протікають в локальних його об'ємах, що, як пра-

вило, обумовлює їх низьку чутливість. Інші методи, наприклад, внутрішнього тертя, не технологічні для використання в експлуатаційних умовах. Стосовно оцінювання пошкодженості ряд методів наведено в огляді [11]. Виділимо серед них метод, який базується на визначенні параметрів розсіювання значень твердості, а також акустичної емісії і кінетичної твердості [1].

Що стосується електрохімічних характеристик, то вони використовуються традиційно як показники корозійної тривкості матеріалу у певному корозивному середовищі та для встановлення механізму корозійного процесу. Відомо, що вони чутливі до структурного та напруженого стану металу [12]. Отже, використання електрохімічних показників може мати перспективи для оцінювання деградації властивостей матеріалу: як у лабораторних умовах, так і для технічного діагностування стану матеріалів конструкцій, що тривало експлуатуються.

До електрохімічних показників, які потенційно можна використовувати для цієї мети, можуть належати потенціал корозії $E_{\text{кор}}$, коефіцієнти Тафеля анодної b_a і катодної b_c реакцій, струм корозії і струм за певного анодного потенціалу $j_{\text{кор}}$ і j_a відповідно, та поляризаційний опір R_p . На рис. 2 наведено приклади відносної зміни цих показників для ряду конструкційних сплавів, якщо порівнювати вихідний і експлуатований стани. Виявилось, що поляризаційний опір і струм корозії є найбільш чутливими до їх експлуатаційної деградації (рис. 2, а-з).

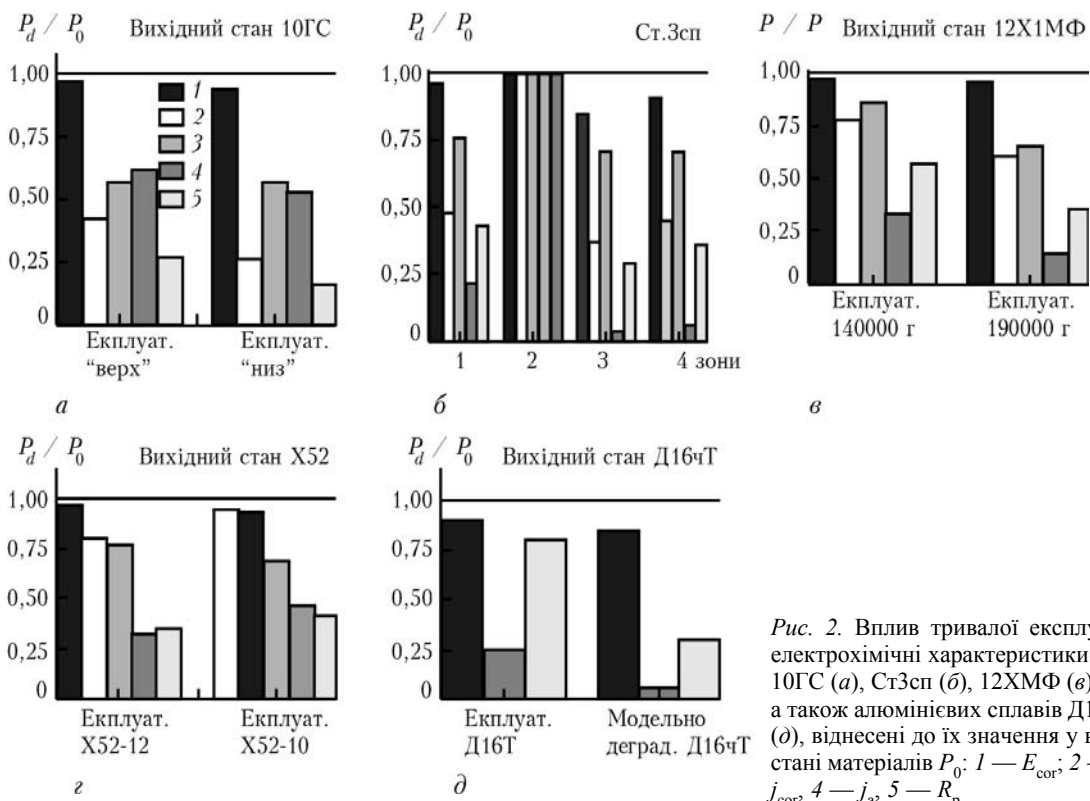


Рис. 2. Вплив тривалої експлуатації на електрохімічні характеристики P_d сталей 10ГС (а), Ст3сп (б), 12ХМФ (в) і Х52 (г), а також алюмінієвих сплавів Д16чТ (Д16) (д), віднесені до їх значення у вихідному стані матеріалів P_0 : 1 — $E_{\text{кор}}$; 2 — b_a ; 3 — $j_{\text{кор}}$; 4 — j_a ; 5 — R_p

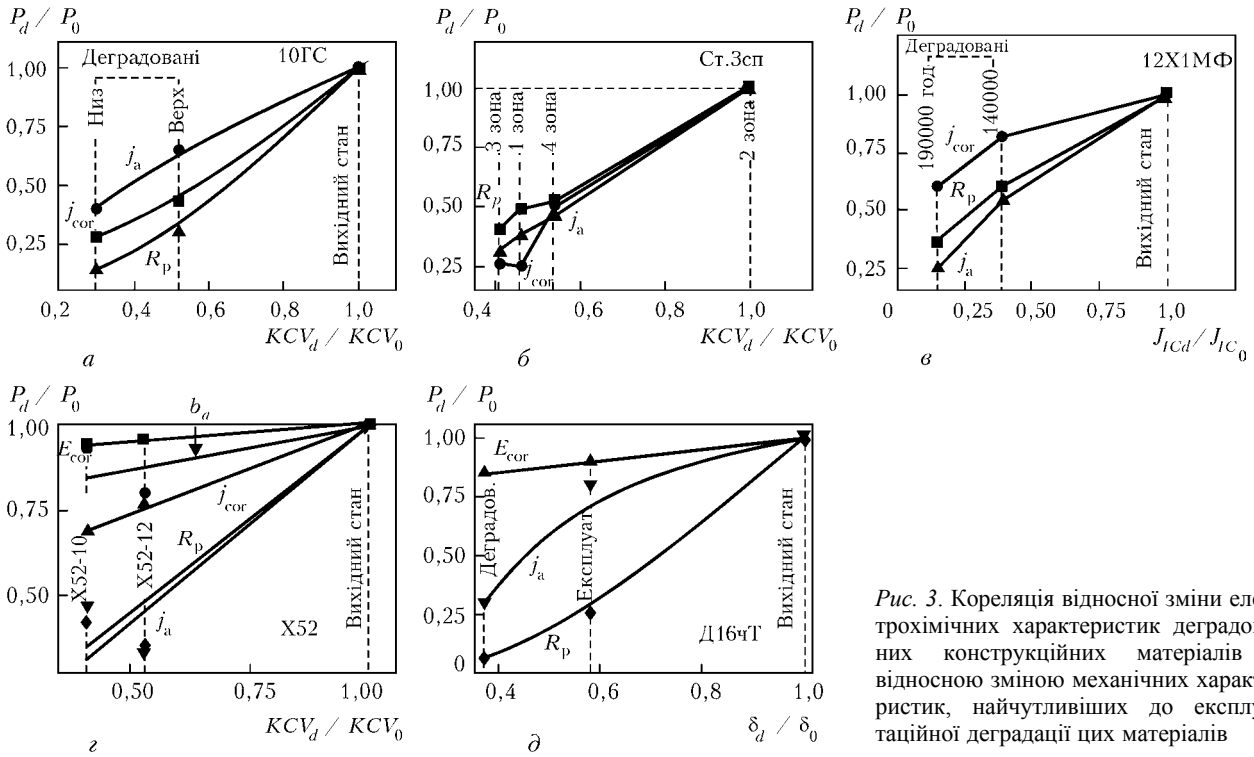


Рис. 3. Кореляція відносної зміни електрохімічних характеристик деградованих конструкційних матеріалів з відносною зміною механічних характеристик, найчутливіших до експлуатаційної деградації цих матеріалів

Зазначимо, що електрохімічні методи оцінювання деградації матеріалів можна застосовувати і у випадку його експлуатації в неактивному середовищі, якщо вона зумовлює зміну стану матеріалу. Важливе також питання вибору корозивного середовища для оцінювання деградації матеріалів. У випадку експлуатації матеріалу у певному технологічному середовищі це ще не означає, що саме його слід використовувати при електрохімічних вимірюваннях, оскільки перевагу можуть мати інші модельні середовища, які забезпечать вищу чутливість в оцінюванні деградації. При виборі середовища для електрохімічних вимірювань необхідно враховувати ту обставину, що в результаті взаємодії поверхні з електролітом утворюються, як правило, поверхневі плівки з певними бар'єрними властивостями. Стан цих плівок може змінюватися в часі такої взаємодії. Тоді виміряні електрохімічні параметри будуть відбивати також і стан поверхневої плівки, а це буде спотворювати електрохімічний відклик на зміну стану самого матеріалу в результаті його експлуатації.

Особливо гостра проблема екрануючого впливу фазових поверхневих плівок, наприклад, на алюмінієвих сплавах. У цьому випадку пропонується використовувати методику дослідження, за якою спочатку катодно відновлюються пасивні оксидні плівки з наступною поляризацією в анодний бік [9]. Висока швидкість поляризації дає можливість оцінити кінетику і термодинаміку електродних процесів за нестационарних умов, коли поверхневі плівки тільки починають формуватися. Для авіаційних алюмінієвих сплавів пока-

зано, що практично всі електрохімічні властивості змінюються внаслідок експлуатаційної деградації. Проте найчутливіші до деградації виявились поляризаційний опір та струм пасивації. Перспективним для оцінювання деградації є також потенціал E_0 катодно-анодного переходу після катодного відновлення пасивних плівок (рис. 2, д).

З огляду на попередні дослідження поведінки водню [6, 7] перспективними можуть бути електрохімічні методи оцінки глибини водневих пассток за кінетикою окислення десорбованого водню після попереднього електролітичного наводнювання, а також критичного струму наводнювання, який відбиває чутливість матеріалу до розвитку пошкодженості в результаті сумісної дії напружень та абсорбованого металом водню.

Порівняння зміни внаслідок тривалої експлуатації, з одного боку, механічних властивостей різних відповідальних конструкцій, а з іншого — їх електрохімічних характеристик, вказує на чітку кореляцію між ними (рис. 3). Якщо оцінювати ці електрохімічні характеристики на практиці, то таку кореляцію можна використати для розроблення відповідного методу НК стану металу. Він доповнюватиме відомі методи діагностування дефектності експлуатованих конструкцій на макрорівні (утонення, виразки, тріщини тощо) і в той же час, що не менш важливо, слугуватиме індикатором розвитку розсіяної пошкодженості на мікрорівні, яка різко понижує опір зародженню та поширенню макродефектів і підвищує ризик важкопрогнозованого крихкого руйнування експлуатованих конструкцій.



Висновки

При експлуатації сталей резервуарів для зберігання нафти, магістральних нафто- і газопроводів, а також авіаційних алюмінієвих сплавів погіршуються практично всі їх механічні та електрохімічні властивості. Однак найчутливіші до експлуатаційної деградації характеристики пластичності і опору крихкому руйнуванню, а з електрохімічних — поляризаційний опір і струм корозії.

Порівняння властивостей сплавів у вихідному стані та після їх тривалої експлуатації вказує на чітку кореляцію між механічними і електрохімічними властивостями. Такі залежності можна використати для розробки відповідного методу НК стану експлуатованого металу.

При експлуатації сталей нефтяних резервуаров, магістральних нефте- и газопроводов, а также авиационных алюминиевых сплавов ухудшаются практически все их механические характеристики. Однако наиболее чувствительны к эксплуатационной деградации характеристики пластичности и сопротивления хрупкому разрушению. Предложено рассматривать, в общем случае, две стадии процесса деградации: стадию деформационного старения и стадию развития рассеянной повреждаемости (после 10-20 лет эксплуатации). Развитие микроповреждаемости эксплуатируемых сталей обусловлено длительным воздействием эксплуатационных нагрузок и абсорбированного водорода, продукта коррозионного взаимодействия металла с рабочими средами. На это указывает высшая концентрация остаточного водорода в деградированном металле, в сравнении с исходным (таблица). Из всех исследованных электрохимических характеристик наиболее чувствительны к эксплуатационной деградации поляризационное сопротивление и ток коррозии (рис. 2). Сравнение свойств исследованных сплавов в исходном состоянии и после их длительной эксплуатации, с одной стороны, механических, а с другой — электрохимических, указывает на четкую корреляцию между ними (рис. 3). Если оценивать электрохимические характеристики на практике, то такую корреляцию можно использовать для разработки соответственного метода неразру-

шающего контроля состояния металла. Он будет дополнять известные методы диагностирования дефектности эксплуатируемых конструкций на макроуровне (утонение, язвы, трещины и т.п.), поскольку будет служить индикатором развития рассеянной повреждаемости на микроуровне, которая резко повышает риск тяжело прогнозируемого хрупкого разрушения эксплуатируемых конструкций.

1. Пенкин А. Г., Терентьев В. Ф., Маслов Л. Г. Оценка степени деградации механических свойств и остаточного ресурса работоспособности трубных сталей с использованием методов акустической эмиссии и кинетической твердости // www.sds.ru/articles/degradation, 2004.
2. Krasowsky A. Y., Dolgiy A. A., Torop V. M. Charpy testing to estimate pipeline steel degradation after 30 years of operation // Proc. «Charpy Centary Conference», Poitiers. — 2001, Vol. 1. — P. 489–495.
3. Изменение структуры и свойств трубной стали во время длительных выдержек под нагрузкой / С. И. Ильин, М. А. Смирнов, Ю. И. Пашков и др. // Изв. Челябинского научного центра. Сер. Физическая химия и технология неорганических материалов. — 2002. — Вып. 4. — С. 42–46.
4. Работоспособность трубопроводов. Сопrotивляемость разрушению. Часть 2 / Г. А. Ланчаков, Е. Е. Зорин, Ю. И. Пашков, А. И. Степаненко. — М.: Недра, 2001. — 350 с.
5. Роль підварної води в корозійно-водневій деградації сталі магістрального нафтопроводу / Г. М. Никифорчин, З. В. Слободян, О. Т. Цирульник та ін. // Матеріали 8-ї Міжнар. наук.-практ. конф. «Нафта і газ України — 2004», Київ, 2004. — С. 165–166.
6. In-service degradation of gas trunk pipeline X52 steel / G. Gabetta, H. M. Nykyforchyn, E. Lunarska et al. // Фіз.-хім. механіка матеріалів. — 2008. — № 1. — С. 88–99.
7. Corrosion and stress corrosion cracking of exploited storage tank steel / A. Zagorski, H. Matysiak, O. Tsyulnyk et al. // Te same. — 2004. — № 3. — С. 113–117.
8. Nykyforchyn H. M., Student O. Z. Assessment of high-temperature hydrogen degradation of power equipment steels // Proc. 16-th European Conf. of Fracture «Fracture of Nano and Engineering Materials and Structures». — Alexandroupolis: Springer, 2006. — P. 1011–1012.
9. Electrochemical estimation of in-service degradation of the aircraft aluminum alloys / H.M. Nykyforchyn, O. P. Ostash, O. T. Tsyulnyk et al. // Фіз.-хім. механіка матеріалів. — 2008. — № 2. — С. 254–259.
10. Механіка руйнування і міцність матеріалів: Довідниковий посібник / Під заг. ред. В. В. Панасюка. — Т.5: Неруйнівний контроль і технічна діагностика / Під ред. З. Т. Назарчука. — Львів: Фіз.-мех. ін-т ім. Г. В. Карпенка НАН України, 2001. — 1134 с.
11. Лебедев А. А. Новые характеристики деградации материала на стадии развития рассеянных повреждений // Техн. диагностика и неразруш. контроль. — 2008. — № 4. — С. 35–44.
12. Коррозия: Справочник. Пер. с англ. / Под ред. Л. Л. Шрайера. — М.: Металлургия, 1981. — 632 с.