

УДК 620.178:620.194:539.42

В.А. Волошин, М.І. Греділь, І.П. Штойко, Г.М. Никифорчин
Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України
КОРОЗІЙНО-ВОДНЕВИЙ ЧИННИК ВТОМНОГО РУЙНУВАННЯ
ГАЗОПРОВІДНОЇ СТАЛІ

Корозійний чинник відіграє важливу роль в пониженні втомної міцності сталей газопроводів через полегшення протікання стадій зародження та поширення тріщин. В

роботі розглядаються обидві стадії з обґрунтуванням реалізації корозійного чи водневого механізму впливу модельного ґрунтового водного середовища. Особлива увага приділена втомному росту тріщини з використанням підходів механіки руйнування. Розглянуто основні засади моделювання втомного росту тріщини у наводненому металі стінки труби.

Ключові слова: газопровід, зародження та поширення втомних тріщин, водень, корозія, моделювання.

В.А. Волошин, М.І. Греділь, І.П. Штойко, Г.М. Никифорчин
КОРРОЗИОННО-ВОДОРОДНИЙ ФАКТОР В УСТАЛОСТНОМ РАЗРУШЕНИИ
ГАЗОПРОВОДНОЙ СТАЛИ

Коррозионный фактор играет важную роль в понижении усталостной прочности сталей газопроводов в связи с облегчением протекания стадий зарождения и распространения трещин. В работе рассматриваются обе стадии с обоснованием реализации коррозионного или водородного механизма влияния модельной грунтовой среды. Особое внимание уделено усталостному росту трещин с использованием подходов механики разрушения. Рассмотрены основные принципы моделирования усталостного роста трещин у наводороженном металле стенки трубы.

Ключевые слова: газопровод, зарождение и распространение усталостных трещин, водород, моделирование.

V.A. Voloshyn, M.I. Hredil, I.P. Shtoyko, H.M. Nykyforchyn
CORROSIVE-HYDROGEN FACTOR IN FATIGUE FRACTURE
OF GAS PIPELINE STEEL

Corrosive factor is of great importance in the fatigue strength decrease of pipeline steels due to facilitating the stages of cracks initiation and propagation. The both stages are considered with proving of corrosion or hydrogen mechanism of the model soil aqueous environment action. Special attention is paid to fatigue crack growth using fracture mechanics approaches. The basic principles of modeling of fatigue crack growth in the hydrogenated pipe wall are considered.

Key words: gas main, initiation and propagation of fatigue cracks, hydrogen, modeling.

Постановка проблеми. Магістральні газопроводи є стратегічними об'єктами, які перебувають в тривалій експлуатації за сумісного впливу агресивних середовищ та робочих навантажень, в тому числі і циклічних [1], особливо на невеликій віддалі від компресорних станцій через відчутну пульсацію тиску в трубах. Для комплексного оцінювання стану труб необхідно одночасно враховувати корозійну дію ґрунтового середовища на їх зовнішню поверхню, і транспортованого товарного продукту на внутрішню [2, 3]. Агресивний вплив таких середовищ часто зумовлений водневим механізмом їх електрохімічної взаємодії з металом [4, 5]. Це призводить до наводнювання стінки труби, що, в свою чергу, інтенсифікує експлуатаційну деградацію металу. Разом з тим, існують і критичні погляди на роль водню в процесах корозійно-механічного руйнування трубних сталей у нейтральних ґрунтових середовищах [6].

Метою дослідження є поглиблене розкриття ролі водню в пониженні корозивними середовищами втомної міцності газопровідних сталей.

Особливості експериментальних досліджень. Експерименти виконані на низьколегованій трубній сталі 17Г1С. Втомні характеристики визначали на балкових призматичних зразках із труб резерву розміром 8×18×180 мм із боковим надрізом по схемі консольного згину частотою $f = 0,3$ Гц та асиметрії циклу $R = 0,1$. Зразки навантажували в комірці з органічного скла, яка охоплювала робочу частину зразка з тріщиною і була заповнена корозивним середовищем, за напружень на 10% вищих границі витривалості сталі на повітрі. Поліровані стінки комірки дозволяли візуально відстежувати ріст утомної тріщини. Довжину тріщини заміряли на обох бічних поверхнях зразка за допомогою пересувного мікроскопа МБС-11, закріпленого на мікрометричному механізмі, що дозволяло вимірювати довжину тріщини з похибкою 0,01 мм. Період зародження корозійно-втомної тріщини N_z відповідав кількості циклів навантаження N , за які довжина тріщини на боковій поверхні досягала 0,1 мм.

Як базове робоче середовище використали 0,01 н водний розчин NaHCO_3 , також водні розчини Na_2CO_3 , NaCl , Na_3PO_4 , NaNO_3 , добавки яких до базового імітували ґрунтові середовища, концентрацією 0,005 н по аніону. Їх кислотність змінювали додаванням NaOH або H_2SO_4 .

Електрохімічні характеристики сталі в корозивних середовищах визначали на потенціостаті ІРС-Pro потенціодинамічним методом з хлорсрібним електродом порівняння. Швидкість релаксації електрохімічних реакцій за певного потенціалу поляризації на свіжодетформованій поверхні циліндричних зразків вивчали за кривими спаду струму в часі після їх навантаження крученням до певної величини деформації та наступного швидкого (0,01 с) розвантаження.

Вплив складу ґрунтових електролітів на корозійні та електрохімічні характеристики сталі 17Г1С. Поляризаційними вимірюваннями у робочому розчині з добавками солей за природної аерації виявлено області граничних дифузійних струмів (рис. 1а), які вказують на контроль швидкості катодної реакції дифузією деполаризатора із розчину.

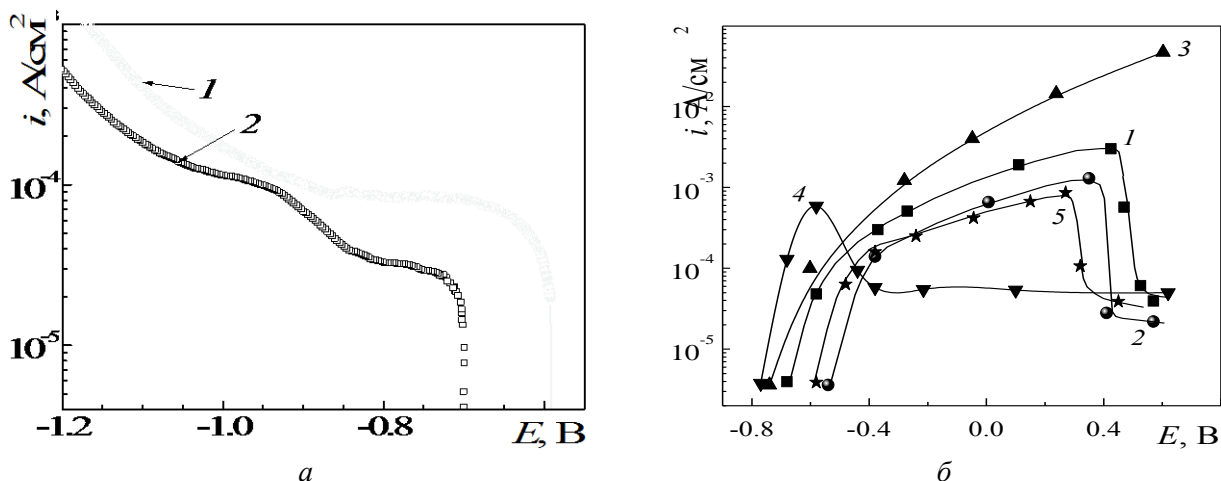


Рис. 1. Вплив катодної (а) та анодної (б) поляризації на швидкість електродних реакцій на сталі 17Г1С у 0,01 н розчині NaHCO_3 (1, 2), та з добавкою аніонів Cl^- (3), CO_3^{2-} (4) PO_4^{3-} (5): 1, 3, 4, 5 – природна аерація, 2 – деаерація азотом.

У деаерованому розчині катодна деполаризація проходить внаслідок відновлення гідрокарбонат-іонів:



Зазначимо виділення водню як продукту реакції, який може молізувати або абсорбуватися металом, викликаючи його водневе окрихнення (ВО). Вищі струми катодної реакції в аерованому розчині зумовлені, очевидно, паралельним перебігом реакцій (1) і (2):



Бікарбонат-іони у аерованому і деаерованому базових розчинах пасивують сталь, про що свідчить спад струму на анодній ділянці поляризаційної кривої (рис. 1б, криві 1 і 2) внаслідок утворення захисної плівки сірого кольору із карбонату заліза за реакцією:



що створює умови для розвитку пітингової корозії. Однак кисень за природної аерації, інтенсифікуючи катодну реакцію, пришвидшує і загальну (табл. 1), і пітингову корозію.

Таблиця.

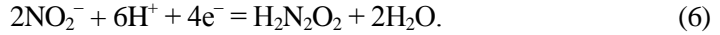
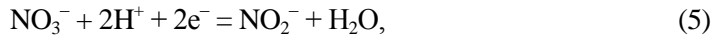
Електрохімічні характеристики сталі 17Г1С у корозивних середовищах

Корозивне середовище		$E_{кор}$, В	$i_{кор}$, мкА/см ²	R_p , кОм·см ²
0,01н NaHCO_3	деаерований	-0,776	9,4	2,58
	аерований	-0,565	12,1	2,06
	+ CO_3^{2-}	-0,819	6,2	3,40
	+ Cl^-	-0,781	32,6	0,66
	+ NO_3^-	-0,737	10,7	2,41
	+ PO_4^{3-}	-0,765	7,9	3,01

У аерованому карбонат-бікарбонатному розчині з дещо вищим рН 8,9 карбонат-іони суттєво посилюють схильність сталі до пасивації (рис. 1б, крива 4) внаслідок перебігу паралельної реакції утворення карбонату заліза



і, відповідно, підвищують її опір до пітингоутворення. Подібно до кисню стимулюють катодний процес нітрат-іони, відновлення яких зв'язує катіони водню:



Утворені іони NO_2^- є активними пасиваторами, однак за даної низької концентрації вони стимулюють пітингоутворення. І навпаки, добавка фосфат-іонів у розчин бікарбонатів, практично не впливаючи на катодний процес, гальмує загальну і пітингову корозію. Добавка хлорид-іонів інтенсифікує корозію сталі у аерованому і деаерованому базових розчинах, а особливо пітингоутворення у карбонат-бікарбонатному розчині.

Вплив складу ґрунтових електролітів на зародження тріщини. За Р. Паркінсом загальноприйнято, що опір трубних сталей корозійній втомі корелює з інтенсивністю розчинення ювенільного металу їх деформованої поверхні I_0 . Досліджували вплив нейтрального ґрунтового середовища на період зародження корозійно-втомної тріщини N_3 сталі 17Г1С та характеристики репасивації металу свіжodeформованої поверхні (швидкість розчинення I_0 та репасивації S , і заряд її окиснення q).

Базовий бікарбонатний розчин майже на порядок зменшує період зародження втомної тріщини порівняно з випробами на повітрі. Добавка до нього карбонат-іонів істотно гальмує зародження тріщини (рис. 2), що зумовлено посиленням пасивувальних властивостей поверхневих плівок внаслідок перебігу реакції (4) та підвищення рН середовища від 7,7 до 8,9. Аналогічний позитивний вплив без зміни рН середовища справляють фосфат-іони, яким властиві пасивувальні властивості. Найбільше зростає опір сталі корозійній втомі у карбонат-бікарбонатному розчині з рН 11, який моделює ґрунтовий розчин з високим рН. Водночас добавка до базового розчину нітрат-іонів дещо інтенсифікує зародження тріщини, а присутність хлоридів знижує опір сталі корозійній втомі у всіх досліджених середовищах.

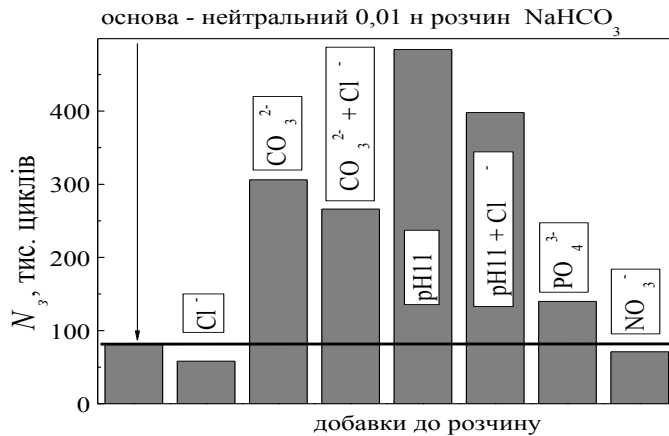


Рис. 2. Вплив добавок електролітів до базового розчину на період зародження корозійно-втомної тріщини N_3 у сталі 17Г1С.

Поляризаційні дослідження свіжodeформованої поверхні сталі не виявили суттєвого впливу складу використаних модельних розчинів на струм окиснення ювенільного металу I_0 , він коливається в межах 24...35 мА, а отже, не спостерігається чітка кореляція між I_0 та N_3 (рис. 3а).

Суттєвіше змінюється швидкість репасивації деформованої поверхні S (150...355 мА), вона найвища у пасивувальних розчинах з добавкою карбонат- і фосфат-іонів. Зазначимо, що хлорид-іони практично не впливають на швидкість розчинення ювенільного металу I_0 , однак суттєво сповільнюють відновлення захисних властивостей поверхневих плівок S , що підтверджує їх депасиваційні властивості. Однак за дії окислювальних нітрат-іонів, вплив яких не пов'язаний із посиленням захисних властивостей поверхневих плівок, а з конкурентним витісненням із анодної реакції розчинення металу корозійно-агресивних хлорид- і гідроксид-іонів, негативного ефекту хлоридів не спостерігали. Для параметра S отримано доволі виражену прямо пропорційну

залежність (рис. 3а). Чіткішу ($R = 0,94$) кореляцію виявлено між опором сталі корозійній втомі N_3 у різних за складом модельних ґрунтових розчинах та зарядом окиснення її свіжодетформованої поверхні q у цих середовищах (рис. 3б). Значення q можна розглядати як двопараметричний критерій, на величину якого впливають I_0 і S .

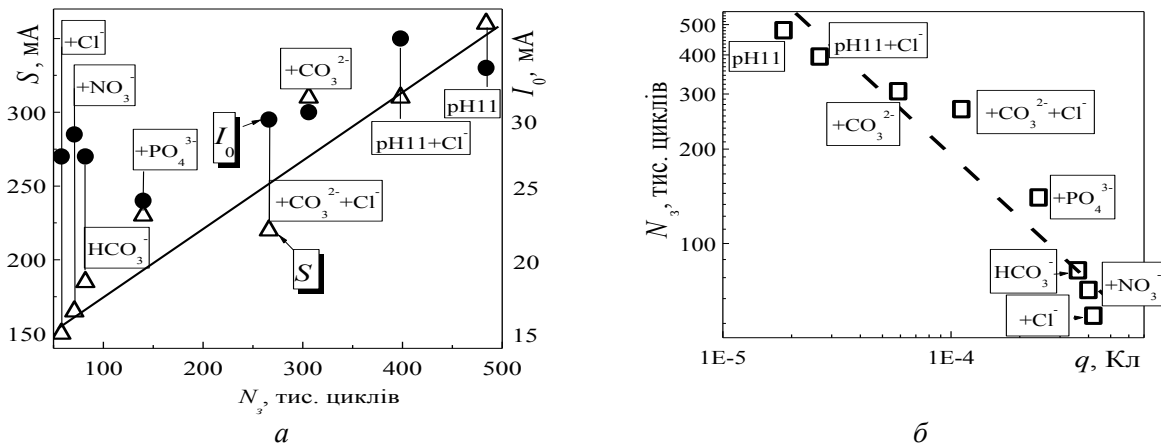


Рис. 3. Кореляція періоду зародження тріщини N_3 із струмом окиснення I_0 та швидкістю його спаду S (а), а також зарядом окиснення q (б) у розчинах різного складу.

Регресійним аналізом отриманої залежності, використовуючи метод найменших квадратів, одержано апроксимаційне рівняння:

$$\lg N_3 = 2,62 - 0,64 \lg q \quad (7)$$

Дисперсійний аналіз цієї залежності показав, що вона справджується з надійністю 0,975. Таку залежність можна використати для прогнозування опору трубних сталей корозійній втомі у ґрунтових середовищах залежно від їх складу.

Таким чином, зародження корозійно-втомних тріщин у ґрунтовому розчині контролюється процесами почергового руйнування та репасивації поверхневих захисних плівок, а водневий чинник не відіграє суттєвої ролі.

Вплив складу ґрунтових електролітів на поширення тріщини. Трубопроводи за правило зазнають циклічного навантаження з високою асиметрією 0,6...0,9, тому дослідили вплив асиметрії циклу R на корозійно-циклічну тріщиностійкість трубної сталі 17Г1С. За випроб на повітрі (рис. 4а) збільшення R до 0,9 пришвидшує ріст тріщин тільки у припороговій області навантаження і дещо знижує порогове значення циклічної тріщиностійкості ΔK_{th} . У корозивному розчині (рис. 4б) за природної аерації негативний ефект R різко посилюється, в тому числі і на ділянці Періса. Ріст корозійно-втомної тріщини за високої асиметрії реалізується за комбінованим втомно-статичним механізмом: з одного боку, вплив середовища на кінетичну діаграму втомного руйнування проявляється у вигляді платоподібних ділянок для всіх досліджених значень R , а з іншого, із збільшенням R за випроб з однаковим рівнем K_{max} у циклі навантаження швидкість росту тріщини V зменшується (рис. 5).

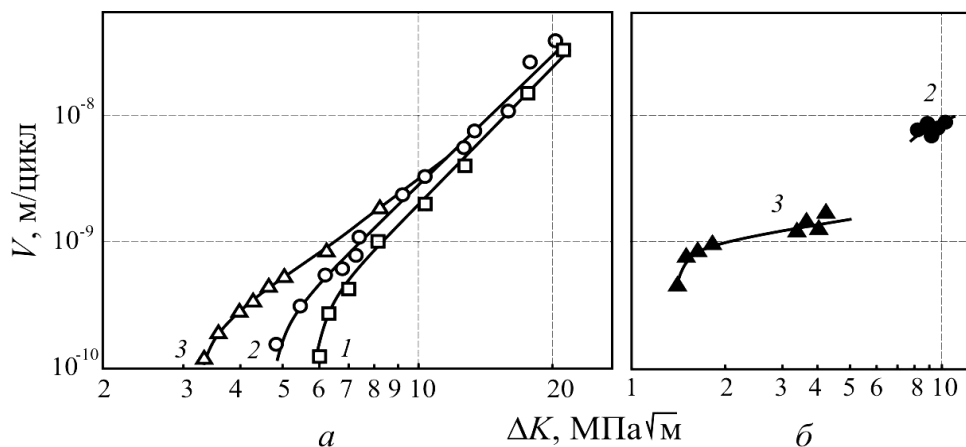


Рис. 4. Кінетичні діаграми втомного руйнування сталі 17Г1С на повітрі (а) і у 0,01 н розчині NaHCO_3 (б) за різної асиметрії навантаження R : 1 – 0,3; 2 – 0,6; 3 – 0,9.

Деаерація базового розчину пришвидшує ріст тріщини за однакового рівня циклічного навантаження ΔK і тим сильніше, що вища асиметрія R (рис. 6). Іони Cl^- і PO_4^{3-} практично не впливають на V , а NO_3^- і CO_3^{2-} - гальмують. Аналіз цих залежностей дає підстави вважати, що вплив ґрунтового розчину на ріст тріщини не пов'язаний з піттингоутворенням (присутністю хлоридів) і зменшується із гальмуванням виділення водню у реакції (1) внаслідок конкурентної адсорбції (наявність O_2 , NO_3^-) і у реакції (3) через формування бар'єрних карбонатних плівок (наявність O_2 , PO_4^{3-} , CO_3^{2-}). Отже, провідний механізм розвитку втомних тріщин у трубних сталей за дії нейтральних ґрунтових середовищ – водневе окрихчення. Генерації водню сприяє висока кислотність середовища у вершині тріщини й утруднення його обміну з розчином в об'ємі. Тому, з одного боку, спостерігається слабший гальмувальний ефект іонів CO_3^{2-} порівняно із їх впливом на зародження тріщини, внаслідок нівелювання їх дії підкисленим середовищем у вершині тріщини. А з іншого, вплив складу розчину зростає зі збільшенням R , оскільки при цьому утруднюється обмін.

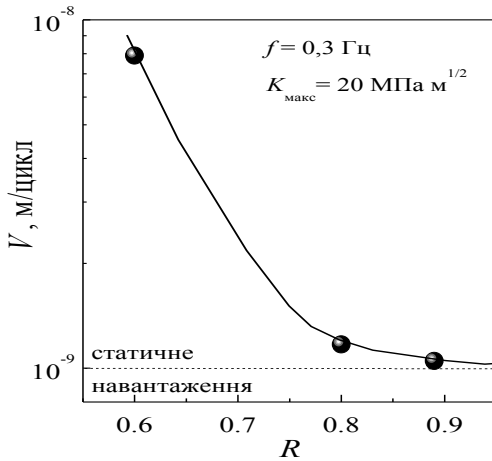


Рис. 5

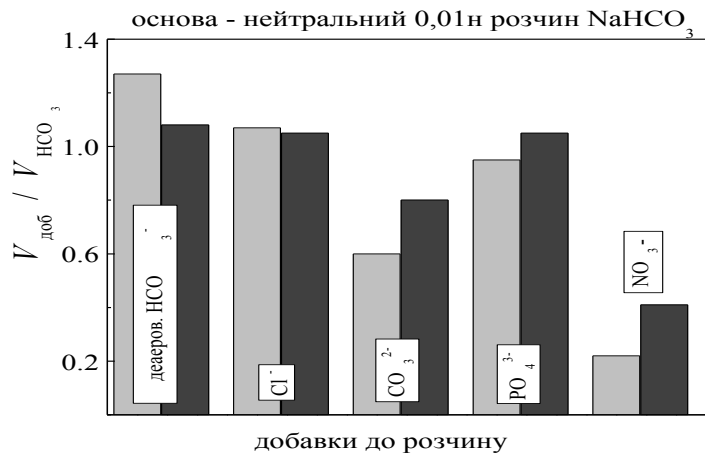


Рис. 6

Рис. 5. Вплив асиметрії навантаження R на швидкість зародження втомної тріщини у 0,01 н розчині NaHCO_3

Рис. 6. Вплив добавок електролітів до базового розчину на швидкість росту тріщини V у сталі 17Г1С за однакового рівня циклічного навантаження ΔK та асиметрії $R = 0,6$ (світлі стовпчики) та $0,9$ (темні).

Основні засади моделювання втомного росту тріщини у наводненому металі стінки труби.

Розглянемо задачу про визначення залишкового ресурсу труби газопроводу із сталі Х60 внутрішнього радіуса r і товщини h_1 , за дії внутрішнього довготривалого циклічного тиску p і наводнювання її стінки до концентрації водню C_0 .

Вважаємо, що на внутрішній стінці труби вздовж твірної розміщена поверхнева півеліптична тріщина з півосями a_0 і b_0 площею S_0 (рис. 7). За дії згаданих зовнішніх чинників тріщина може поширюватися зі втратою герметичності труби. Задача полягає у визначенні кількості циклів зміни тиску газу, коли площа тріщини S внаслідок наводнювання і циклічної зміни тиску підросте до критичного розміру $S = S_*$, тобто $b(t_*) = h_1$, і труба розгерметизується.

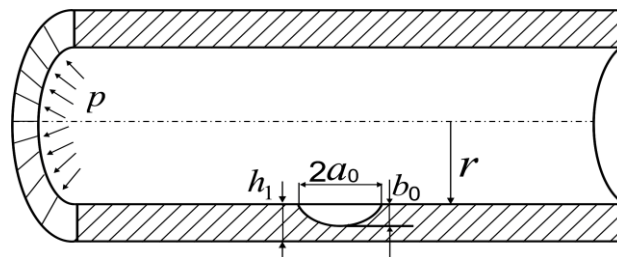


Рис. 7. Схема навантаження труби з півеліптичною тріщиною.

Розв'язок такої задачі здійснюємо наближено з допомогою методу еквівалентних площ [7], замінюючи дану задачу модельною, в якій контур тріщини півколовий радіуса $\rho = \sqrt{ab}$ обмежує площу, рівну півеліптичній реальній тріщині, і вздовж якого вибираємо найбільше значення КІН [8], а саме

$$K_I = 2p\sqrt{h_1\pi^{-1}f(\varepsilon)}, \quad f(\varepsilon) = rh_1^{-1}\varepsilon^{0.5}(1,01 + 0,067\varepsilon^3)(1,57 - 0,51e^{-0,21\varepsilon^2})(\varepsilon = \rho h_1^{-1}). \quad (8)$$

Тоді розв'язок задачі на основі [7, 8] зведеться до інтегрування такого рівняння:

$$d\varepsilon / dN = \alpha_{1H} \{16p^4 h_1^2 \pi^{-2} f^4(\xi)(1-R)^4 - K_{thH}^4 + 4p^2 h_1 \pi^{-1} f^2(\xi)B\} [K_{fC}^2 - 4p^2 h_1 \pi^{-1} f^2(\xi)]^{-1} \quad (9)$$

з початковими і кінцевими умовами

$$N = 0, \quad \varepsilon(0) = \varepsilon_0; \quad N = N_{H*}, \quad \varepsilon(N_{H*}) = 1 \quad (\alpha_{1H} = \alpha_H (\sigma_t E)^{-1}). \quad (10)$$

Інтегруючи рівняння (9) за початкових і кінцевих умов (10), для визначення періоду докритичного росту в стінці труби втомної тріщини $N = N_{H*}$ отримаємо формулу

$$N_{H*} = \int_{\varepsilon_0}^1 \frac{[K_{fC}^2 - 4p^2 h_1 \pi^{-1} f^2(\xi)]}{\alpha_{1H} \{16p^4 h_1^2 \pi^{-2} f^4(\xi)(1-R)^4 - K_{thH}^4 + 4p^2 h_1 \pi^{-1} f^2(\xi)B\}} d\varepsilon. \quad (11)$$

Зазначимо, що використання формули (11) передбачає визначення характеристик циклічної тріщиностійкості з урахуванням дії водню.

Висновки

1. Виявлено кореляцію між опором сталі 17Г1С корозійній втомі N_s у різних за складом модельних ґрунтових розчинах та зарядом окиснення її свіжodeформованої поверхні q у цих середовищах. Вона може бути покладена в основу неруйнівного електрохімічного методу прогнозування опору трубних сталей корозійній втомі у ґрунтових середовищах залежно від їх складу.
2. Зародження корозійно-втомних тріщин у ґрунтовому розчині контролюється процесами почергового руйнування та репасивації поверхневих захисних плівок, а вплив водневого чинника несуттєвий.
3. Ріст корозійно-втомної тріщини за високої асиметрії реалізується за комбінованим втомно-статичним механізмом. Основним чинником втомного росту тріщин у трубних сталях за дії нейтральних ґрунтових середовищ є водневе окрихчення.
4. Запропонована концепція розрахункової моделі для визначення залишкового ресурсу газопроводу за дії циклічного навантаження і наводнювання стінки труби.

Дослідження частково підтримане програмою "НАТО для миру і безпеки", проект G5055 (The research is partially supported by the NATO in the Science for Peace and Security Programme under the Project G5055).

Список використаних джерел

1. Analysis and Forecasting of Thermal-hydraulic Conditions of Gas Main Section "Polyana-Moskovo" / M.Z. Asadullin, N.A. Garris, E.V. Syromyatnicova et al. // Series "Transport and Underground Gas Storage". IRC Gasprom. – 2000. – N. 5. – P. 10–14.
2. Крижанівський Є.І., Никифорчин Г.М. Корозійно-воднева деградація нафтових і газових трубопроводів та її запобігання: Науково-технічний посібник / Під ред. В.В. Панасюка. У 3-х т. – Т.2: Деградація нафтопроводів та резервуарів і її запобігання. – Івано-Франківськ: Івано-Франківський нац. техн. ун-т нафти і газу, 2011. – 447 с.
3. Detecting Internal Corrosion of Natural Gas Transmission Pipelines: Field Tests of Probes and Systems for Real-time Corrosion Measurement / B.S. Covino, Jr., S.J. Bullard, S.D. Cramer et al. // Proc. of the European Corrosion Congress "Eurocorr 2005", Lisbon, Portugal, 2005. – Paper 396.
4. Вплив експлуатації сталі X52 на корозійні процеси у модельному розчині газового конденсату / О.Т. Цирульник, З.В. Слободян, О.І. Звірко та ін. // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2008. – № 5. – С. 29–376.
5. Hredil M., Tsyruľnyk O. Inner corrosion as a factor of in-bulk steel degradation of transit gas pipelines // Proc. of the European Conference on Fracture (ECF 18) "Fracture of materials and structures from micro to macro scale", Dresden, Germany, 2012. – 8 p.
6. Parkins R. N. Factors influencing stress corrosion crack growth kinetics // Corrosion. – 1987. – 43, N 3. – P. 130–139.
7. Андрейків О.Є., Сас Н.Б. Докритичний ріст плоскої тріщини в тривимірному тілі за високотемпературної повзучості // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2008. – №2. – С. 19–26.
8. Murakami Yu. et al., editor. Stress Intensity Factors Handbook. – Pergamon Press, 1987. – 587 p.

Стаття надійшла до редакції 25.04.2016.