Людмила НИРКОВА, Павло ЛІСОВИЙ, Лариса ГОНЧАРЕНКО, Світлана ОСАДЧУК, Валерій КОСТІН

ЧУТЛИВІСТЬ МАЛОВУГЛЕЦЕВОЇ СТАЛІ 09Г2С ДО КОРОЗІЙНОГО РОЗТРІСКУВАННЯ В УМОВАХ КАТОДНОГО ЗАХИСТУ У СЕРЕДОВИЩІ, БЛИЗЬКОМУ ДО НЕЙТРАЛЬНОГО

Інститут електрозварювання ім. С.О. Патона НАН України вул. Казимира Малевича, 11, м. Київ, 03150, Україна. E-mail:lisovyi.pavel@gmail.com

Lyudmyla NYRKOVA, Pavlo LISOVYI, Larysa GONCHARENKO, Svitlana OSADCHYK, Valeriy KOSTIN

SENSITIVITY TO STRESS-CORROSION CRACKING OF LOW-CARBON 09G2S STEEL IN NEAR-NEUTRAL PH UNDER CATHODIC POLARISATION

E.O. Paton Electric Welding Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine 11, Kazimir Malevich St., Kyiv, 03150, Ukraine. E-mail:lisovyi.pavel@gmail.com

ABSTRACT

Many large-diameter oil and gas pipelines in Ukraine are constructed of 09G2C steel. The pipelines are operated under cathodic protection, which, in defection of the integrity of the protective cover, reduces the rate of uniform corrosion to a technically sufficient level. But there is a likelihood of local corrosion, in particular corrosion cracking. Therefore, the corrosion cracking of 09G2C steel under cathodic polarization conditions was investigated. Three potentials regions with different mechanisms of cracking were found: at more positive than -0,85 V potentials – the local anodic dissolution mechanism, from -0,85 V to -1,0 V – mixed corrosion cracking mechanism, more negative potential than -1,0 V – the mechanism of hydrogen embrittlement. The existence of the above mechanisms is confirmed by the change in the strength and viscosity properties of the steel and the morphology of the fractures. For steels of other manufacturing technology and grades, these potential areas may differ.

KEY WORDS: steel, polarisation, cathodic protection, slow strain rate test, SEM, hydrogen embrittlement, corrosion cracking.

ВСТУП

Корозійне розтріскування (КР) є однією з основних причин аварій на магістральних трубопроводах високого тиску і важко прогнозованим явищем [1].

Багато нафтогазопроводів великого діаметру на території України побудовані зі сталі 09Г2С. Трубопроводи експлуатуються при катодному захисті в нормованому діапазоні потенціалів (-0,85 – -1,15 V), що дозволяє знизити швидкість суцільної корозії до технічно достатнього рівня (менше 0,01 mm/year), як наведено в ДСТУ 4219, за умови виявлення порушення цілісності покриву до проведення ремонтних робіт. Але в умовах катодного захисту існує імовірність локальної корозії, зокрема корозійного розтріскування.

Дослідники вважають, що КР у розчинах з pH, близькому до нейтрального, відбувається внаслідок синергічної дії механічного навантаження, наводнювання і локального анодного розчинення [2]. При цьому тріщини на поверхні труби можуть ініціюватися під зруйнованим покривом [3]. Механізм КР може бути різним: локальне анодне розчинення, водневе окрихчення, комбінований. Але автори [4] показали, існує критичний діапазон потенціалів, в якому сталь знаходиться в нерівноважному електрохімічному стані, і анодна реакція розчинення може відбуватися, коли сталь поляризована катодно, в той час як при більш від'ємному потенціалі превалює механізм водневого окрихчення. Досвід експлуатації трубопроводів показує, що тривалість від утворення корозійного ураження, яке могло спричинити розтріскування трубопроводу за подальшої експлуатації, до виникнення аварійної ситуації відрізняється для сталей різних класів.

В літературі за останні роки розглядається поведінка сталей різної категорії міцності за катодної поляризації [4, 5].

Це дослідження є частиною комплексу робіт, які виконуються з метою вивчення механізму корозійного розтріскування сталей магістральних трубопроводів України в умовах катодного захисту.

Мета роботи – дослідити чутливість до крихкого руйнування трубної сталі 09Г2С, яка застосовується на магістральних газопроводах України, в умовах катодного захисту у нейтральному грунтовому середовищі.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Дослідження проводили на зразках низьковуглецевої сталі 09Г2С такого хімічного складу (mass %): 0,08 C, 1,65 Mn, 0,68 Si, 0,034 S, 0,019 P, 0,10 Ni, 0,007 V, 0,10 Cr, 0,27 Cu. Механічні властивості сталі 09Г2С: $\sigma_{0.2}$ =325 MPa, $\sigma_{\rm B}$ = 470 MPa, δ = 21 %.

Форма зразків для корозійно-механічних випробувань відповідала ГОСТ 1497, площа поперечного перерізу робочої частини зразків у вихідному стані становила 30 mm². Перед випробуваннями поверхню зачищали абразивним папером різної зернистості, промивали дистильованою водою, знежирювали діоксидом магнію, висушували у повітрі.

Випробовування проводили методом деформації з малою швидкістю. Зразки розтягували на розривній машині АИМА-5-1 зі швидкістю $10^{-6} c^{-1}$ у повітрі та у розчині NS4, такого хімічного складу (g/l): 0,122 KCl + 0,483 NaHCO₃ + 0,181 CaCl₂ + 0,131 MgSO₄., за періодичного змочування розчином.

Під час випробувань вивчали поведінку сталі за потенціалу корозії, та за потенціалів катодного захисту: мінімального, -0,75 V, максимального, -1,05 V, та проміжного -0,95 V. Потенціали задавали за допомогою потенціостата ПИ 51-1.1 та програматора ПР8 за триелектродною схемою. Робочим електродом слугував зразок сталі, допоміжним – платиновий, електродом порівняння – насичений хлоридсрібний. Під час випробувань контролювали напруження, час та відносне видовження зразка. Поляризаційні криві вимірювали при швидкостях сканування потенціалу 0,5 mV/s та 200 mV/s.

Дослідження поверхонь руйнування після випробувань на корозійне розтріскування проводили на растровому електронному мікроскопі JSM-840 (JEOL, Японія) в режимі вторинних електронів при напрузі, що прискорює, 20 kV і струмі пучка 10⁻⁷-10⁻¹⁰ А.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Досліджувана сталь є маловуглецевою низьколегованою кремній-марганцевою сталлю ферито-перлитного (у відношенні 70 до 30%) класу. Зерна фериту відповідають 6-7 розміру. Частина перліту має вигляд стрічок. Твердість металу становить приблизно (160-170) HV₅. Неметалевими включеннями, переважно, є крихкі силікати та дрібні круглі оксиди.

Діаграми руйнування сталі 09Г2С у повітрі та у розчині наведено на рис. 1. На рис. 2 представлені поляризаційні криві при повільній та швидкій поляризації. Згідно з теоретичною моделлю, запропонованою у роботі [4], з поляризаційних кривих для досліджуваної сталі визначені області потенціалів, в яких відбувається зміна механізму корозійного розтріскування, а саме: позитивніше -0,85 V (переважним механізмом руйнування є локальне анодне розчинення), негативніше -1,0 V (превалює водневе окрихчення) та від -0,85 V до -1,0 V (діють обидва механізми). Швидка та повільна поляризація відображають умови у вершині тріщини та на її стінці.

Проаналізували особливості руйнування цієї сталі за вищезазначених умов та визначили показники руйнування (границю міцності, відносне видовження та відносне звужування) та розрахували коефіцієнти деградації властивостей зразків у розчині порівняно з властивостями у повітрі за формулою:

$$F = \left(1 - \frac{\sigma_s}{\sigma_{air}}\right) \times 100\% \tag{1}$$

 σ_B^s , S_s , δ_s та σ_B^{air} , S_{air} , δ_{air} – границя міцності, площа поперечного перерізу та відносне видовження зразків у розчині та у повітрі, відповідно.



Рис.1. Діаграми руйнування зразків сталі 09Г2С у повітрі (1) та у розчині NS4 за різних потенціалів: 2 – за потенціалу корозії; 3 – при -0,75 V; 4 – при -0,95 V; 5 – при -1,05 V. Fig. 1. The stress–strain curves of X70 steel specimens in air (1) and in NS4 solution at different potentials: 2 – corrosion potential; 3 – -0,75 V; 4 – -0,95 V; 5 – -1,05 V.

Зруйнований у повітрі зразок має ознаки в'язкого руйнування: характерне утягування біля місця розриву, утворення ділянок, які зазнали пластичної деформації.

Під час руйнування у розчині за потенціалу корозії спостерігали незначне зменшення часу руйнування та зменшення максимального навантаження приблизно на ~13,3%, рис. 3 (крива 1). Відносне видовження залишилося майже таким самим, як у повітрі, рис. 3. В морфології зламу превалює в'язкий (ямковий) характер, рис. 4.

За потенціалу -0,75 V максимальне навантаження зменшилося сильніше, спостерігалося зменшення границі міцності на ~23,8%, рис. 3 (крива 1). Відносне видовження зменшилось близько на ~4,1%, рис. 3 (крива 2), що також свідчило про втрату металом в'язких властивостей. Навколо області розриву зразка зберігаються ознаки в'язкого руйнування, яке супроводжувалося пластичною деформацією, рис. 4. Однак, лінія розриву більш складна (має форму ламаної) ніж у повітрі та у розчині без наведення потенціалу, проходить паралельно лінії розриву та по краях зразка розташовані вторинні тріщини.

У морфології зламу превалює в'язкий (ямковий) характер, рис. 4. Відносне звужування збільшується від ~2,2% (за потенціалу корозії) до 14,8% за потенціалу -0,75 V, рис. 3 (крива 3). В області потенціалів I, позитивніших, ніж -0,85 V, рис. 2, згідно з теоретичною моделлю корозійного розтріскування, як вершина, так і стінка тріщини знаходяться у стані анодного розчинення. Це вказує на розтріскування за механізмом анодного розчинення і корелює із в'язкою морфологією зламу.

Отже, в області потенціалів позитивніше -0,85 V,





Fig. 2. Polarization curves, obtained at different scanningpotential rate: 1 - 0.5 mV/s; 2 - 200 mV/s



Рис. 3. Коефіцієнти деградації властивостей за різнихпотенціалів: *1* – границя міцності;
2 – відносне подовження; *3* – відносне звужування. Fig.3. The loss factor at different potentials:
1 – strength yield, 2 – relative elongation, 3 – relative reduction in area

відмічали деградацію показників, як міцностних, так і пластичних порівняно із повітрям, та в'язкий злам. В області змішаного механізму руйнування II, наприклад за потенціалу -095 V, границя міцності зменшилася практично так само, як за мінімального, приблизно ~22%, рис. 3 (крива 1). Відносне видовження збільшилося мало, приблизно на ~1,9%, рис. 3 (крива 2). Ознаки в'язкого руйнування з ділянками пластичної деформації зберігаються, рис. 4, але одночасно видні вторинні тріщини уздовж лінії руйнування. В морфології руйнування наявна як в'язка, так і крихка складові, візуально спостерігається, що частка глибоких ямок менша, утворюються майже плоскі ділянки розриву, рис. 4. В цій області потенціалів (від -0,85 до -1,0 V), вершина тріщини перебуває у стані анодного розчинення, в той час коли її стінка – під дією катодної поляризації. При зміщенні потенціалу в бік негативніших значень ніж -0,85 V, густина струму при повільному скануванні потенціалу зменшується, а при швидкому – зростає, рис. 2. Тобто швидкість відновлення водню на стінці тріщини збільшується, а швидкість окиснення заліза зменшується. Це вказує на те, що при наведенні більш від'ємних потенціалів, ніж -0,85 V, у механізмі корозійного розтріскування поряд з анодним розчиненням з'являється частка водневого руйнування, що корелює з в'язкокрихкою морфологією зламу. Відносне звуження дещо менше ніж за мінімального захисного потенціалу, ~11,2%, рис. 3 (крива 3). Таким чином, за потенціалів в області змішаного механізму відмічається немонотонна зміна параметрів руйнування, що корелює зі змішаною морфологією руйнування.



В області III, за потенціалів негативніше -1,0 V, відновлення водню, як на стінці, так і у вершині тріщини стає превалюючою реакцією. За потенціалу з цієї області, наприклад -1,05 V, границя міцності практично не змінюється порівняно зі значеннями за потенціалів -0,75 та - 0,95 V, та становить ~22,7%, рис. 3 (крива 1), але інтенсивніше зменшується відносне видовження порівняно із повітрям – приблизно на ~7,9%, рис. 3 (крива 2) та досить різко зменшується відносне звужування ~24,7%, рис. 3 (крива 3). Це вказує на розвиток крихкого руйнування. Ознаки в'язкого руйнування біля лінії розриву менш виражені, частка пластичної деформації зразка помітно менша, рис. 3. Лінія розриву – складна ламана, збільшується кількість і довжина вторинних тріщин поряд з лінією розриву та по краях зразка. Частка ямкового зламу, глибина та кількість ямок також зменшується. Спостерігається збільшення частки сколів, що узгоджується із зменшенням показників пластичності. Під час катодної поляризації за різних потенціалів утворюються катодні ділянки в області тріщині, коли поверхня поляризується катодно, а у вершині тріщини потенціал більш позитивний. Це є причиною відмінностей параметрів, отриманих у дослідженні. Таким чином, в області потенціалів, де діє механізм водневого окрихчення, відмічено більше різке зменшення показників відносного звужування.

висновки

В умовах катодної поляризації корозійне розтріскування сталі 09Г2С відбувається за різними механізмами: за потенціалів позитивніше -0,85 V – за механізмом анодного розчинення, в області потенціалів від -0,85 V до -1,0 V локальне анодне розчинення та водневе окрихчення перебігають одночасно, за потенціалів негативніше -1,0 V – діє механізм водневого розтріскування. Зміна механізмів розтріскування підтверджена зміною міцностних та в'язких властивостей сталі та морфологією зламів. Для сталей іншої технології виробництва та марок області зміни механізму можуть відрізнятися.

ЛІТЕРАТУРА

- 1. Исследование геометрических параметров и особенностей расположения стресс-коррозионных повреждений на магистральных газопроводах / Р.В. Агиней, С.С. Гуськов, В.В. Мусонов, Р.А. Садртдинов, В.А. Лапин // Научно-техн. сборник «Вести газовой промышленности». 2016, № 3 (27). С. 102-103.
- Особенности проявления коррозионного растрескивания под напряжением магистральных газопроводов на территории российской федерации / Р.И. Богданов, И.В. Ряховских, Т.С. Есиев, А.В. Завгороднев, В.Э. Игнатенко // Научно-технический сборник «Вести газовой промышленности». – 2016. – №3 (27). – С.12-22.
- Stress corrosion cracking initiation under the disbonded coating of pipeline steel in near-neutral pH environment / A. Eslami, B. Fang, R. Kania, B. Worthingham, J. Been, R. Eadie, W. Chen // Corrosion Science. – 2010. – Vol. 52. – P. 3750–3756.
- Liu Z.Y., Li X.G., Cheng Y.F. Mechanistic aspect of near-neutral pH stress corrosion cracking of pipelines under cathodic polarization // Corrosion Science. – 2012. – Vol. 55. – P. 54–60.
- 5. Crack control technology for the X80 large OD 1422 mm line pipes / Huo Chunyonga, Li Hea, Zhang Weiweia, Yang Kuna, Chi Qianga, Ma Qiuronga. // Natural Gas Industry. 2016. Vol. 3. P. 479-484.