

УДК 620.193.013:
620.194.22

НИРКОВА Л. І.^{*}, ГАВРИЛІШИНА О. В.^{**},
БОРИСЕНКО Ю. В.^{**}

Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України^{*}
Київський національний університет технологій та дизайну^{**}

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ТА КОРОЗІЙНО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТРУБНОЇ СТАЛІ РІЗНОЇ КАТЕГОРІЇ МІЦНОСТІ В МОДЕЛЬНОМУ ГРУНТОВОМУ ЕЛЕКТРОЛІТІ

Мета. Встановити вплив категорії міцності трубної сталі на електрохімічні та корозійно-механічні властивості в умовах сумісного впливу постійної деформації та захисного потенціалу у слабколужному середовищі.

Методика. Застосовували стандартні методи: метод масометрії, потенціометрії, поляризаційних кривих, методику досліджень стійкості проти корозійного розтріскування при постійній деформації за катодного потенціалу.

Результати. В модельному ґрунтовому електроліті анодне розчинення сталі обох категорій контролюється дифузією кисню, про що свідчать значення тафелівських нахилів. Відмічене полегшення виділення водню для сталі Х80 порівняно зі сталлю Х70. В умовах постійної деформації для сталі Х70 більш властива підповерхнева корозія, а для Х80 – міжкристалітна.

Наукова новизна. За результатами порівняльних випробувань встановлено, що у слабколужному розчині швидкість анодного розчинення сталей Х80 та Х70 контролюється дифузією кисню. Відмічене полегшення виділення водню для сталі Х80 з підвищеними показниками міцності порівняно зі сталлю Х70.

Практична значимість. В умовах постійної деформації для сталі Х70 більш властива підповерхнева корозія, а для Х80 – міжкристалітна. Розвиток міжкристалітної корозії в металі труби є більш небезпечним під час експлуатації, оскільки може призвести до розтріскування під дією розтягуючих напружень.

Ключові слова: трубна сталь категорії Х70 та Х80, масометрія, потенціометрія, метод поляризаційних кривих, катодний потенціал, електрохімічна корозія, корозія під напруженням.

Вступ. Використання труб зі сталі підвищеної міцності в теперішній час набуває все більшого розповсюдження, як в видобувній промисловості, так і в газотранспортній системі. Катодна поляризація, яка застосовується для електрохімічного захисту магістральних трубопроводів, у тому числі, з трубної сталі підвищеної міцності у середовищах з рН, близькими до нейтральних, викликає наводнювання, що, у разі прикладення розтягувальних напружень, сприяє втраті пластичності сталі тим більше, чим більше її міцність [1-5]. Дислокації та включення, зокрема оксид алюмінію, титану, кремнію, карбід заліза тощо є пастками для атомів водню, і можуть сприяти утворенню тріщин навіть за відсутності зовнішнього розтягувального напруження [6-7]. Як правило при рН, близьких до нейтральних, механізм електрохімічної корозії зварних з'єднань зі сталі, у тому числі підвищеної міцності, суттєво не змінюється ні при наводнюванні, ні при напруженні, ні за сумісного впливу обох чинників: наводнювання лише змінює локальну активність розчинення зварного з'єднання, підвищення напруження сприяє прискоренню анодного процесу у вершині тріщини [8].

Постановка завдання. Одним з головних стратегічних шляхів розвитку трубного виробництва на сучасному етапі є вирішення проблем безпеки та надійності експлуатації трубної продукції, що можливо в умовах гарантії необхідного рівня властивостей труб. В

останні роки наявні дані про те, що труби з листів контрольованої прокатки є більш схильними до корозійного розтріскування порівняно, наприклад, з трубами після нормалізації і термічної обробки. Стійкість проти корозійного розтріскування є структурно-чутливою характеристикою, тому додаткове зміцнення сталі заданого хімічного складу може привести до зниження її стійкості проти розтріскування внаслідок підвищення ступеня структурної неоднорідності.

Нажаль, на теперішній час, результатів саме порівняльних досліджень щодо корозійної стійкості сталі різної міцності, з метою визначення перспектив заміни однієї сталі іншою, недостатньо. У зв'язку з вищевикладеним, основною метою роботи є встановлення особливостей електрохімічних та корозійно-механічних властивостей таких сталей.

Результати дослідження. Дослідження проводили на трубній сталі категорії X70 та X80 з межами міцності 640 МПа і 691 МПа, відповідно, яка застосовується для виготовлення труб для сучасних магістральних газопроводів. Робочим розчином обирали модельний ґрунтовий електроліт (МГЕ) складу, г/л: 0,037 KCl + 0,559 NaHCO₃ + 0,008CaCl₂ + 0,089 MgSO₄, рН 8,2 [9]. Швидкість корозії визначали за стандартною методикою згідно з ГОСТ 9.908 [8]. Поляризаційні криві знімали в потенціодинамічному режимі зі швидкістю розгорнення потенціалу 5×10^{-4} В/с при повному зануренні у МГЕ. Стійкість трубної сталі різного рівня міцності до корозійного розтріскування визначали при постійній деформації $0,95\sigma_T$ (σ_T - границя текучості сталі) [11] за наведеного захисного потенціалу -1,5 В (відносно хлорсрібного електроду порівняння) після витримування впродовж тривалого часу (1 рік) в МГЕ.

За результатами корозійних досліджень встановлено, що вид корозії сталі різної міцності оцінено, як суцільну рівномірну згідно з ГОСТ 9.908. Швидкість корозії сталі X80 незначно більше (0,0227 мм/рік) порівняно зі сталлю X70 (0,0216 мм/рік) (табл.1).

Таблиця 1

Корозійні та електрохімічні властивості трубної сталі категорій X70 та X80 у МГЕ

Швидкість корозії, мм/рік		Потенціал корозії, В		Тафелевський нахил, В		Потенціал початку виділення водню, В	
X70	X80	X70	X80	X70	X80	X70	X80
0,0216	0,0227	-0,687	-0,684	0,111	0,074	-0,950	-0,850

Електрохімічні властивості сталей визначали з катодних та анодних поляризаційних кривих, наведених на рис. 1, з яких обчислювали електрохімічні параметри (таблиця 1).

Для досліджуваних сталей в умовах вільного доступу кисню закономірності анодної і катодної поведінки не відрізняються в широкому діапазоні потенціалів.

Встановлено, що для сталі більшої міцності X80 властиве незначно більш швидке анодне розчинення при незмінності механізму анодного процесу, (рис. 1 (крива 2)), на що вказує нахил анодної поляризаційної кривої. За катодної поляризації для сталі X80 відмічене полегшення виділення водню порівняно зі сталлю X70: потенціали початку виділення водню дорівнюють -0,850 В і -0,950 В, відповідно, (рис. 1 (криві 1' і 2')). Цю особливість катодної поведінки треба брати до уваги під час вибору максимальних захисних потенціалів трубопроводів з цієї сталі.

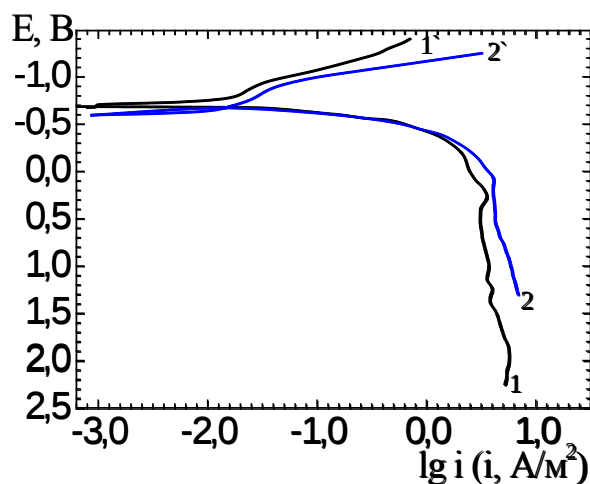
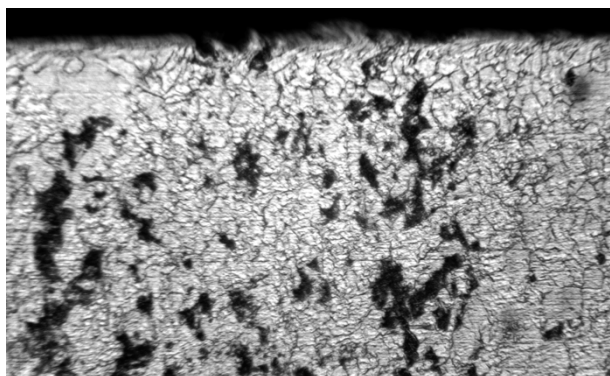
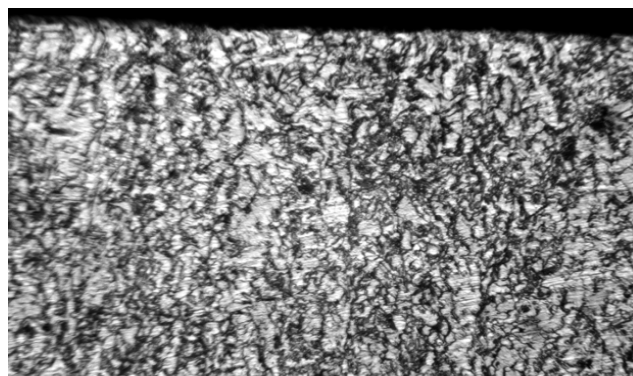


Рис. 1. Поляризаційні криві трубної сталі X70 (1) та X80 (2) за кімнатної температури у МГЕ

Для формування більш повного уявлення щодо поведінки цих сталей в умовах, що наближаються до експлуатаційних, проведено дослідження їх корозійної стійкості за впливу постійної деформації та катодної поляризації. За результатами досліджень (рис. 2), встановлено, що в біляповерхневих шарах сталі X70 утворилися корозійні дефекти глибиною від 0,007 мм до 0,01 мм (рис. 2, а).



а



б

Рис. 2. Мікроструктура металу біляповерхневих шарів зразків зі сталі X70 (а) та X80 (б) після корозійно-механічних випробувань у МГЕ за катодного потенціалу -1,5 В (х.с.е.), $\times 500$ (травлення в ніталі)

В біляповерхневих шарах зразків в структурі сталі X70 фіксується деформування-викривлення зерен фериту на глибину від 0,017 мм до 0,023 мм. У цій зоні також виявлені локальні, в основному, одиничні, корозійні виразки глибиною від 0,013 мм до 0,02 мм. На поверхні зразка простежуються окремі ділянки підповерхневої корозії, довжина яких становить від 0,116 мм до 0,281 мм, глибина – від 0,01 мм до 0,017 мм, а також локальні ділянки міжкристалітної корозії, яка розповсюджується на довжину 0,132 мм та глибину 0,43 мм (рис. 3, а). Це може бути пов'язано із проникненням атомарного водню, що утворюється під час розкладення МГЕ за катодного потенціалу, в кристалічну ґратку металу. Атомарний

гідроген здатний проходити вглиб металу по границях зерен, накопичуватися, рекомбінувати та розширювати границі, по яких в сталь починає проникати електроліт, що обумовлює такого виду корозійне ураження. Транскристалітних тріщин в біляповерхневих шарах зразків зі сталі Х70 після не виявлено.

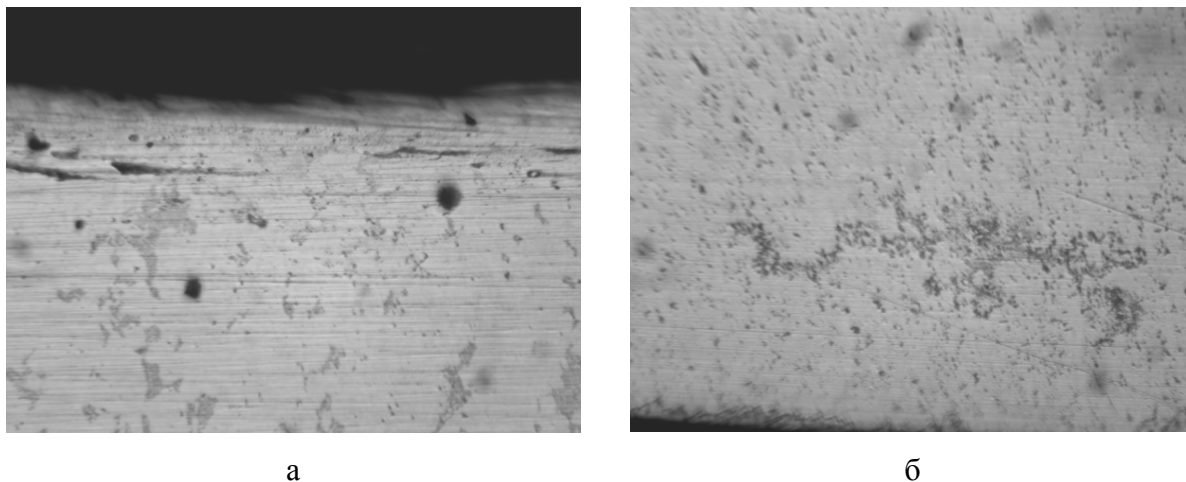


Рис. 3. Локальна корозія в біляповерхневих шарах сталі Х70 (а) і сталі Х80 (б) після корозійно-механічних випробувань в МГЕ, $\times 500$ (травлення в пікралі)

В біляповерхневих шарах зразків зі сталі Х80 також виявлено достатньо рівномірну поверхневу корозію глибиною від 0,005 мм до 0,007 мм (рис. 2, б). В біляповерхневих шарах цих зразків не вдалось зафіксувати глибину деформування – викривлення окремих зерен, оскільки власне структура сталі Х80 являє собою бейніто-феритні зерна різної орієнтації. У цій зоні, крім загальної поверхневої корозії, інших видів корозії не виявлено (рис. 3, б).

Таким чином, на основі проведених досліджень сталі різного рівня міцності, а саме Х70 та Х80, в середовищах різної агресивності встановлено:

- в біляповерхневих шарах транскристалітні тріщини відсутні;
- виявлено деякі відмінності у характері корозійних уражень біляповерхневих шарів досліджуваних сталей: для сталі Х70 більш властива підповерхнева корозія, а для сталі Х80 – міжкристалітна корозія.

Висновки. За результатами корозійних та електрохімічних досліджень встановлено, що у модельному ґрунтовому електроліті (рН 8,2) швидкість корозії сталі Х80 незначно вище, в порівнянні зі сталлю Х70 (0,0227 мм/рік для Х80 і 0,0216 мм/рік для Х70). Анодне розчинення сталі обох категорій контролюється дифузією кисню, про що свідчать значення тафелевських нахилів. Відмічено полегшення виділення водню сталі Х80 порівняно з Х70: потенціали початку відновлення водню дорівнюють -0,850 В та -0,950 В, відповідно. В умовах постійної деформації для сталі Х70 більш властива підповерхнева корозія, а для Х80 – міжкристалітна. Розвиток міжкристалітної корозії в металі труби є більш небезпечним під час експлуатації, оскільки може призвести до розтріскування під дією розтягуючих напруг.

Література

1. D. Hardie, E. Charles, A. Lopez. Hydrogen embrittlement of high strength pipeline steels/ Corrosion Science. – V. 48, Issue 12. –2006. – P. 4378-4385.
2. Effect of microstructure on the sulphide stress cracking susceptibility of a high strength pipeline steel/ E. Ramirez, J.G. Gonzalez-Rodriguez, A. Torres-Islas, S. Serna, B. Campillo, G. Dominguez-Patino, J.A. Juarez-Islas// Corrosion Science. – V.50, Issue 12. – 2008. – P. 3534-3541.
3. Comparison of hydrogen embrittlement in three pipeline steels in high pressure gaseous hydrogen environments/ N.E. Nanninga, Y.S. Levy, E.S. Drexler, R.T. Condon, A.E. Stevenson, A.J. Slifka// Corrosion Science. – V. 59. – 2012. – P. 1–9.
4. H.B. Xue, Y.F. Cheng. Characterization of inclusions of X80 pipeline steel and its correlation with hydrogen-induced cracking/ Corrosion Science. – V. 53, Issue 4. – 2011. – P. 1201–1208.
5. J. Capelle, I. Dmytrakh, G. Pluvinae. Comparative assessment of electrochemical hydrogen absorption by pipeline steels with different strength/Corrosion Science. – V. 52, Issue 5. – 2010. – P. 1554–1559.
6. C.F. Dong, Z.Y. Liu, X.G. Li, Y.F. Cheng. Effects of hydrogen-charging on the susceptibility of X100 pipeline steel to hydrogen-induced cracking/ International Journal of Hydrogen Energy. – V. 34, Issue 24. – 2009. – P. 9879–9884.
7. Effect of microstructure and inclusions on hydrogen induced cracking susceptibility and hydrogen trapping efficiency of X120 pipeline steel /F. Huang, J. Liu, Z.J. Deng, J.H. Cheng, Z.H. Lu, X.G. Li // Materials Science and Engineering: A. – V. 527, Issue 26. – 2010. – P. 6997–7001.
8. G.A. Zhang, Y.F. Cheng. Micro-electrochemical characterization of corrosion of welded X70 pipeline steel in near-neutral pH solution// Corrosion Science. – V. 51, Issue 8. – 2009. – P. 1714–1724.
9. Szklarska-Smialowska K Z., Xia Z., Rebak R.B. Technical note: stress corrosion cracking of X-52 carbon steel in dilute aqueous solutions/ Corrosion. –Vol.50. – No.5. – 1994. – P.334-338.
10. ГОСТ 9.908-85 Единая система защиты от коррозии и старения. Металлы и сплавы. Методы определения показателей коррозии и коррозионной стойкости. – [Введен 1987-01-

References

1. D. Hardie, E. Charles, A. Lopez. Hydrogen embrittlement of high strength pipeline steels/ Corrosion Science. – V. 48, Issue 12. –2006. – P. 4378-4385.
2. Effect of microstructure on the sulphide stress cracking susceptibility of a high strength pipeline steel/ E. Ramirez, J.G. Gonzalez-Rodriguez, A. Torres-Islas, S. Serna, B. Campillo, G. Dominguez-Patino, J.A. Juarez-Islas// Corrosion Science. – V.50, Issue 12. – 2008. – P. 3534-3541.
3. Comparison of hydrogen embrittlement in three pipeline steels in high pressure gaseous hydrogen environments/ N. E. Nanninga, Y. S. Levy, E. S. Drexler, R. T. Condon, A. E. Stevenson, A. J. Slifka// Corrosion Science. – V. 59. – 2012. – P. 1–9.
4. H.B. Xue, Y.F. Cheng. Characterization of inclusions of X80 pipeline steel and its correlation with hydrogen-induced cracking/ Corrosion Science. – V. 53, Issue 4. – 2011. – P. 1201–1208.
5. J. Capelle, I. Dmytrakh, G. Pluvinae. Comparative assessment of electrochemical hydrogen absorption by pipeline steels with different strength/Corrosion Science. – V. 52, Issue 5. – 2010. – P. 1554–1559.
6. C. F. Dong, Z. Y. Liu, X. G. Li, Y.F. Cheng. Effects of hydrogen-charging on the susceptibility of X100 pipeline steel to hydrogen-induced cracking/ International Journal of Hydrogen Energy. – V. 34, Issue 24. – 2009. – P. 9879–9884.
7. Effect of microstructure and inclusions on hydrogen induced cracking susceptibility and hydrogen trapping efficiency of X120 pipeline steel /F. Huang, J. Liu, Z.J. Deng, J.H. Cheng, Z.H. Lu, X.G. Li // Materials Science and Engineering: A. – V. 527, Issue 26. – 2010. – P. 6997–7001.
8. G.A. Zhang, Y.F. Cheng. Micro-electrochemical characterization of corrosion of welded X70 pipeline steel in near-neutral pH solution// Corrosion Science. – V. 51, Issue 8. – 2009. – P. 1714–1724.
9. Szklarska-Smialowska K Z., Xia Z., Rebak R.B. Technical note: stress corrosion cracking of X-52 carbon steel in dilute aqueous solutions/ Corrosion. – Vol.50. – No.5. – 1994. – P.334-338.
10. GOST 9.908-85 Edinaya sistema zashchity ot korrozii i starenia. Metally i splavy. Metody opredeleniya pokazateley korrozii i korrozionnoy stoykosti [State Standard 9.908-85 Unified system of protection against corrosion and aging. Metals and alloys. Methods for determining corrosion and corrosion resistance]. – [Entered 1987-01-01]. – M.: Interstate Standard 1999. – 79 p.[in Russian]
11. GOST 9.901.2-89 Edinaya sistema zashchity ot korrozii i starenia. Metally i splavy. Ispytaniya na korrozionnoe rastreskivanie obraztsov v vide

01]. – М.: Межгосударственный стандарт 1999. – 79 с.

11.ГОСТ 9.901.2-89 Единая система защиты от коррозии и старения. Металлы и сплавы. Испытания на коррозионное растрескивание образцов в виде изогнутого бруса. 1999. – 79 с.

izognutogo brusa [State Standard 9.901.2-89 Unified system of protection against corrosion and aging. Metals and alloys. Tests for corrosion cracking of samples in the form of a bent beam]. – 1999. – 79 p. [in Russian]

NYRKOVA LYUDMILA

lnyrkova@gmail.com

ResearcherID: 6506092726

<http://orcid.org/0000-0003-3917-9063>

E.O. Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine, Kiev, department of welding of oil and gas pipes

BORYSENKO YULIYA

boria95@ukr.net

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-1639-0205>

Department of Electrochemical Power Engineering & Chemistry
Kyiv National University of Technologies & Design

HAVRYLISHYNA OLHA

olgagavrilishina@bk.ru

Department of Electrochemical Power Engineering & Chemistry
Kyiv National University of Technologies & Design

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И КОРРОЗИЙНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТРУБНОЙ СТАЛИ РАЗНОЙ КАТЕГОРИИ ПРОЧНОСТИ В МОДЕЛЬНОМ ГРУНТОВОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

НЫРКОВА Л. И. *, ГАВРИЛИШИНА О. В. **, БОРИСЕНКО Ю. В. **

¹Институт электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины

²Киевський національний університет технологій і дизайну

Цель. Установить влияние категории прочности трубной стали на электрохимические и коррозионно-механические свойства в условиях совместного влияния постоянной деформации и защитного потенциала в слабощелочной среде.

Методика. Использовали стандартные методы: метод массометрии, потенциометрии, поляризационных кривых, методику исследований стойкости против коррозионного растрескивания при постоянной деформации при катодном потенциале.

Результаты. В модельном грунтовом электролите анодное растворение стали обеих категорий контролируется диффузией кислорода, о чем свидетельствуют значения tafelевских наклонов. Отмечено облегчение выделения водорода для стали X80 по сравнению со сталью X70. В условиях постоянной деформации для стали X70 более свойственна подповерхностная коррозия, а для X80 – межкристаллитная.

Научная новизна. По результатам сравнительных исследований установлено, что в слабощелочном растворе скорость анодного растворения сталей X80 и X70 контролируется диффузией кислорода. Отмечено облегчение выделения водорода для стали X80 с повышенными показателями прочности по сравнению со сталью X70.

Практическая значимость. В условиях постоянной деформации для стали X70 более свойственна подповерхностная коррозия, а для X80 – межкристаллитная. Развитие межкристаллитной коррозии в металле трубы является более опасным в процессе эксплуатации, поскольку может привести к растрескиванию под действием растягивающих напряжений.

Ключевые слова: трубная сталь категории X70 и X80, массометрия, потенциометрия, метод поляризационных кривых, катодный потенциал, электрохимическая коррозия, коррозия под напряжением

**ELECTROCHEMICAL AND CORROSION-MECHANICAL PROPERTIES OF PIPE
STEEL OF DIFFERENT STRENGTH LEVEL IN MODEL SOIL ELECTROLYTE
NYRKOVA L. I. *, HAVRYLISHYNA O. V. **, BORYSENKO Yu. V. ****

¹Ye.O. Paton Electric-Welding Institute of the NAS of Ukraine

²Kiev National University of Technology and Design

Purpose. Determine the influence of the strength category of the pipe steel on the electrochemical and corrosion-mechanical properties under the conditions of the combined effect of constant deformation and protective potential in a weakly alkaline environment.

Methodology. The standard methods were used: the massometry method, the potentiometry, the polarization curves, the method for investigating the resistance to corrosion cracking under constant deformation at the cathode potential.

Results. The rate-control reaction of anodic dissolution of both steel in model soil electrolyte is oxygen diffusion, on what the values of Tafel slopes point out. It was noted that hydrogen reducing on X80 steel carry on easier than on X70 steel. Under conditions of constant deformation for X70 steel, the undersurface corrosion is more typical for X80 steel – intergranular corrosion.

Originality According to the results of comparative tests it was established that the rate of anodic dissolution of X80 and X70 steel is controlled by oxygen diffusion in a slightly alkaline solution. It was noted that hydrogen reducing carry on easier on X80 steel than on X70 steel.

Practical value. Under conditions of constant deformation, for steel X70 subsurface corrosion is more characteristic, and for X80 steel –intergranular corrosion is more typical. The propagation of intergranular corrosion in steel is more dangerous during in operation, as it may cause to cracking under strain stress.

Key words. X70 and X80 pipe steel, massometry, potentiometry, polarization curves method, cathodic potential, electrochemical corrosion, stress corrosion