

Особливості експлуатаційної деградації конструкційних сталей “в об’ємі” за дії агресивних середовищ

Г. М. Никифорчин, О. Т. Цирульник

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

Проаналізовано ряд прикладів деградації конструкційних матеріалів “в об’ємі” (сталі магістральних нафто- та газопроводів, резервуарів зберігання нафти, штуцерів оливо-гідролічних систем, паропроводів, корпусів реакторів гідрокрекінгу нафти) та роль робочих середовищ у цьому процесі. Наведено загальні закономірності зміни механічних, корозійних та корозійно-механічних властивостей металів при тривалій експлуатації, а також можливості електрохімічних методів оцінки стану деградованого матеріалу. За режимами експлуатації об’єкти структуровано на низькотемпературні (звичайні умови) та високотемпературні, що відповідають температурі повзучості.

Ключові слова: конструкційна сталь, деградація, механічні властивості, корозійне розтріскування.

Вступ. Значна кількість відповідальних об’єктів тривалій експлуатації на транспорті, в енергетиці, нафтохімічній, хімічній та інших галузях промисловості України на даний час вже вичерпала або на межі вичерпання запланованого ресурсу безпечної експлуатації. Тому особливої актуальності набувають питання експертизи технічного стану таких об’єктів та обґрунтування їх залишкового ресурсу [1]. Важливою складовою вирішення цієї проблеми є оцінка стану конструкційного матеріалу після його тривалій експлуатації, тобто його можливої деградації. Тут необхідно вирізняти деградацію поверхні та матеріалу “в об’ємі”. Деградація поверхні – це її пошкодженість під дією механічних, корозійних та інших чинників або втрата функціональних властивостей зміцненим шаром чи захисним покриттям. У той же час деградація матеріалу “в об’ємі” передбачає зміну фізико-механічних властивостей, якщо не всього об’єму металу, то сумірного з характерними розмірами елемента конструкції (наприклад, товщина стінки труби). Причиною можуть бути як структурно-фазові зміни, так і розвиток мікро-, а, можливо, і нанопошкоджуваності. Звичайно всередині матеріалу можуть утворюватися і макротріщини, які можна розглядати як наслідок його деградації “в об’ємі”.

Основні методи оцінки залишкового ресурсу базуються на врахуванні зміни геометричних розмірів елемента конструкції у випадку загальної корозії металу, наявності корозійних язв і пітингів як концентраторів напружень, можливості зародження механічних тріщин у найбільш небезпечних ділянках та прогнозуванні кінетики їх розвитку. Використання в розрахунках ресурсу кінетики зміни фізико-механічних властивостей в процесі тривалій експлуатації дозволило б їх уточнити, але не змінило б їх суті. А принципова відмінність полягає в тому, що окрім стадій зародження та поширення тріщин додатково потрібно враховувати певний інкубаційний період деградації матеріалу, доки його властивості “в об’ємі” не досягнуть рівня, коли, власне, стає можливим зародження і розвиток тріщини.

Відповідальні об'єкти тривалої експлуатації часто працюють у корозійно-наводнювальних середовищах, тому важливо при аналізі деградації матеріалів “в об'ємі” брати до уваги і їх дію. Оскільки мова не йде про деградацію поверхні, слід обмежитися агресивним впливом водню, абсорбованого металом у процесі експлуатації, який здатен дифундувати на глибини, сумірні з характерними розмірами елементів конструкції. Відомо, що водень в основному полегшує руйнування металів, проте в даному випадку мова йде про можливе прискорення стадії деградації матеріалу.

Важливим аспектом оцінки деградації матеріалу є пошук показників, чутливих до зміни його стану в процесі тривалої експлуатації. Ці показники варто поділити на дві групи: ті, що відносяться і що не відносяться до регламентних при агедації матеріалів певних конструкцій. Адже формально необхідно рахуватися тільки зі зниженням нижче допустимого рівня тих характеристик, що закладені у відповідних нормативних документах. Проте працездатність експлуатованого матеріалу можуть визначати в першу чергу характеристики, що не закладені в регламентних нормах (тріщиностійкість, схильність до водневого розтріскування і т.п.), і це складає окрему проблему.

У даній роботі розглянуто ряд прикладів деградації конструкційних матеріалів саме “в об'ємі” та роль робочих середовищ у цьому процесі. Наведено загальні закономірності зміни механічних, корозійних та корозійно-механічних властивостей металів при тривалій експлуатації, а також можливості електрохімічних методів оцінки стану деградованого матеріалу. За режимами експлуатації об'єкти структуровано на низькотемпературні (звичайні умови) та високотемпературні, що відповідають температурі повзучості.

Низькотемпературна деградація. *Магістральні нафтопроводи.* Оцінка працездатності магістральних нафтопроводів тривалої експлуатації проводиться в основному з огляду можливого корозійного пошкодження зовнішньої поверхні труб. Звідси особлива увага до надійності та довговічності захисних покриттів і електрохімічного захисту трубопроводів. Проте загрозовою є і деградація сталі “в об'ємі” внаслідок корозійних процесів на внутрішній поверхні труб, що спричиняє погіршення їх механічних властивостей [2]. На прикладі експлуатованої упродовж 30 років сталі типу 10ГС показано, що деградація найінтенсивніше проявляється в нижній частині труби від дії залишкової води, що осідає з нафтопродукту. Особливість цього водного середовища полягає в тому, що воно акумулює агресивні складники, які хоча і в незначній кількості, але містяться навіть в очищеній товарній нафті.

Експерименти на водневу проникність дозволили виявити [3], що експлуатована сталь із нижньої частини труби порівняно з вихідним станом більше мікропошкоджена (дефекти є пастками водню у металі і відповідно впливають на кінетику десорбції водню при оцінюванні його проникнення через мембрану та екстракції за підвищених температур). Це можна пов'язати з сумісною дією абсорбованого металом водню та тривалого навантаження. Експлуатаційна деградація металу підтверджується і різким зниженням ударної в'язкості, в тому числі зварного з'єднання [4], хоча в даній роботі корозійний чинник спеціально не розглядався.

У той же час показано [5], що матеріал необхідно порівнювати не тільки у вихідному й експлуатованому станах, але й розрізняти верхню та нижню

частини труби. Так, найвища ударна в'язкість (180 Дж/см^2) властива сталі у вихідному стані, а для верхньої частини експлуатованого металу вона вдвічі менша (95 Дж/см^2), що узгоджується з даними [4]. Що стосується нижньої частини труби, то визначити кількісно ударну в'язкість було неможливо: у всіх випадках руйнування переорієнтовується вздовж дотичної труби (рис. 1). Це – наслідок водневого розшарування, відомого для промислових трубопроводів транспортування нафти з підвищеним вмістом сірководню та сульфат-відновлювальних бактерій [6]. Наведені результати вказують, що обстеження магістральних нафтопроводів тільки на наявність поверхневих дефектів та корозійних пошкоджень може бути недостатнім для обґрунтування їх працездатності.



Рис. 1. Типові зломи випробувань на ударну в'язкість зразків Шарпі, вирізаних із верхньої (зліва) та нижньої (справа) частин експлуатованої труби.

Резервуари для зберігання нафти. Агресивність залишкової води проявляється при експлуатації резервуарів для зберігання нафти, тому їх нижня частина потребує певного захисту. З іншого боку, сталь для резервуару може служити модельним матеріалом для дослідження його деградації в умовах тривалої дії залишкової води, і ці результати в науковому плані можна використовувати і при експлуатаційній деградації нафтопроводів.

Досліджували фізико-механічні властивості сталі Ст. 3сп великоємного нафтового резервуару, демонтованого після 30 років експлуатації [7]. Випробовували зразки, вирізані з різних ділянок конструкції (рис. 2,а): 1 – верхня частина стінки резервуару, яка контактувала упродовж експлуатації з повітрям та конденсованою водою; 2 – ділянки стінки, яка постійно контактувала лише з нафтою; 3 – ділянки стінки біля дна резервуару; 4 – дно резервуару. Зазначимо, що ділянки 3 і 4 постійно контактували із залишковою водою. Установлено (табл. 1), що ударна в'язкість (за методом Шарпі) виявилася найбільш чутливою до експлуатаційної деградації сталі: найвищий її рівень відмічається для ділянки 2, яка контактувала лише з нафтою, найнижчий – для ділянки 3, як результат спільного впливу агресивного середовища та найбільш інтенсивного механічного навантаження. Відповідно маємо і різну корозійну стійкість металу різних ділянок, яку визначали за результатами електрохімічних вимірювань струму корозії $j_{\text{кор}}$ (рис. 2,б): для ділянки 2 вона мінімальна, для ділянки 3 – максимальна. Відмітимо також різну агресив-

Т а б л и ц я 1

Механічні характеристики сталі Ст. 3сп експлуатованого нафтового резервуару

Ділянка резервуару	HV	$\sigma_{в'}$, МПа	$\sigma_{т'}$, МПа	KCV , Дж/см ²
1	126	488	278	72
2	108	440	263	153
3	130	478	273	62
4	123	435	266	84

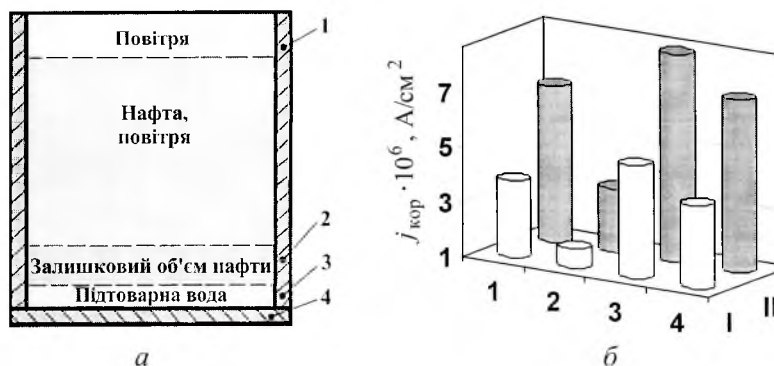


Рис. 2. Схема резервуару (а) та густина струму корозії сталі Ст. 3сп на різних ділянках резервуару у залишковій воді з нафтопереробних заводів Надвірної – I і Плоцька (Польща) – II (б).

ність залишкової води, зібраної з резервуару Надвірнянського та Плоцького нафтопереробних заводів (НПЗ), до яких нафта транспортується з Росії і відзначається вищим вмістом агресивних складників.

Магістральні газопроводи. Загалом деградація сталей властива в першу чергу промисловим трубопроводам. Разом із тим присутні в очищеному газі у незначній кількості волога, солі, органічні речовини, CO_2 , сірковмісні речовини можуть спільно з робочим навантаженням також приводити до деградації сталей [8, 9].

Дослідження сталі 17Г1С ряду вітчизняних газопроводів (табл. 2) показали, що після їх тривалої експлуатації відмічаються зміни фізико-механічних властивостей порівняно з властивостями труби резервного запасу [10]. Так, внаслідок експлуатаційної деградації знижуються міцність, твердість і пластичність трубної сталі та збільшується коефіцієнт деформаційного зміцнення n (табл. 3). Проте тенденція зміни цих параметрів двояка: твердість і міцність змінюються суттєвіше за останні 10 років, тоді як ψ і n – за перші 30 років сорокарічної експлуатації.

Внаслідок експлуатації труб зменшуються також характеристики опору сталі крихкому руйнуванню: ударна в'язкість KCV та тріщиностійкість $J_{0,2}$ (критичне значення J -інтеграла за 0,2 мм приросту тріщини). Опір металу запасної труби крихкому руйнуванню чітко корелює з його твердістю: твердішому матеріалу зовнішньої поверхні властива менша ударна в'язкість. Експлуатований метал має іншу залежність: величини KCV та $J_{0,2}$ матеріалу зовнішньої поверхні труби вищі, ніж внутрішньої, що вказує на сильнішу деградацію металу в останньому випадку.

Т а б л и ц я 2

Діаметр (D) і товщина (t) труб, експлуатованих τ років

Ділянка трубопроводу	D , мм	t , мм	τ , роки
Запасна труба	1020	10	–
Долина–Ужгород	1420	20	28
Долина–Ужгород	1420	21	29
Угерсько–Чернівці	1220	12	31
Угерсько–Івано-Франківськ	529	8	38
Пасічна–Долина	529	7	40

Т а б л и ц я 3

Механічні характеристики сталі 17ГС

τ , роки	$\sigma_{0,2}$, МПа	$\sigma_{в}$, МПа	ψ , %	n	HRB	KCV , Дж/см ²	$J_{0,2}$, Н/мм
0	378	595	79	0,58	$\frac{90}{95}$	$\frac{206}{194}$	322
28	403	590	68	–	$\frac{86}{86}$	$\frac{165}{169}$	–
29	345	547	71	0,76	$\frac{87}{89}$	$\frac{138}{-}$	–
31	419	574	74	–	$\frac{78}{81}$	$\frac{115}{133}$	$\frac{175}{242}$
38	357	520	73	–	$\frac{78}{79}$	$\frac{154}{-}$	–
40	302	515	69	0,75	$\frac{79}{80}$	$\frac{125}{-}$	–

Примітка. Над рискою наведено характеристики металу ближче до внутрішньої поверхні, під рискою – до зовнішньої.

Оскільки внаслідок експлуатаційної деградації сталей зменшується опір крихкому руйнуванню, важливо також оцінювати можливу зміну чутливості експлуатованого металу до водневої крихкості. Така оцінка проводилася за зміною відносного звуження ψ^H після попереднього електролітичного наводнювання (ПЕН) зразків за певними режимами катодної поляризації [10]. Реалізували різну послідовність наводнювання і навантаження зразків: режим *a* – ПЕН і упродовж 5...10 хв навантаження на повітрі до руйнування; режим *b* – навантаження на повітрі до певного рівня напружень у пружній чи пластичній областях деформацій, ПЕН за цього напруження і подальше активне навантаження на повітрі до руйнування. Установлено, що вплив ПЕН на механічні характеристики сталей залежить від послідовності наводнювання і навантаження (рис. 3). Випробування за режимом *a* практично не призвели до зміни міцності і пластичності сталі запасної труби. Попереднє електролітичне наводнювання за режимом *b* зразків, навантажених у пружній області, помітно їх окрихчує: із ростом напруження окрихчення збільшу-

ється. Це вказує на принципово різний вплив абсорбованого водню на напружений (режим *б*) і ненапружений (режим *а*) метал. Однаковий приріст напружень у пластичній області деформацій, за яких виконували ПЕН, викликав набагато сильніший ефект, ніж у пружній області. Експлуатовані сталі, на відміну від запасної труби, окрихчуються також за ПЕН ненавантаженого зразка (режим *а*), зі збільшенням τ окрихчення зростає. Попереднє електролітичне наводнювання навантаженого зразка (режим *б*) додатково окрихчує експлуатований протягом 29 років метал, із ростом напружень цей процес протікає інтенсивніше, тоді як пластичність триваліше експлуатованої сталі практично не залежить від напружень, за яких її наводнювали. Отже, експлуатаційна деградація трубної сталі зумовлює її схильність до водневої крихкості після ПЕН навіть ненапруженого металу і тим сильніше, чим триваліша експлуатація. Тому ψ^H ненапруженого металу може слугувати показником деградації сталі.

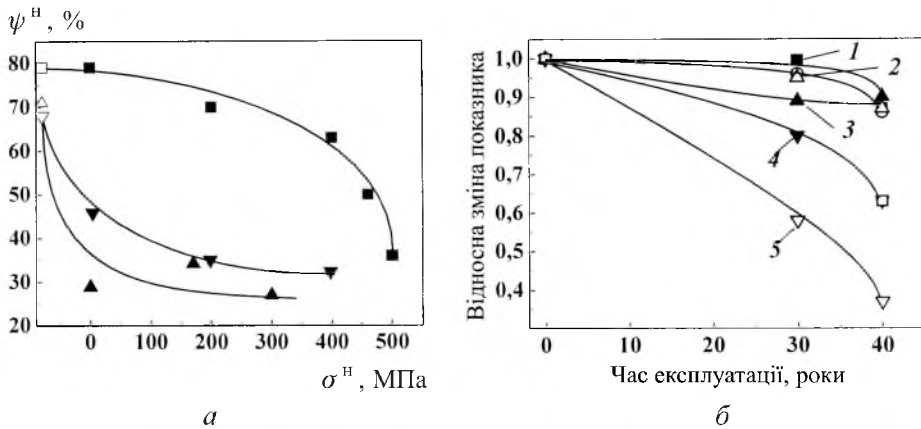


Рис. 3. Вплив напруження σ^H , за якого виконували ПЕН, на пластичність зразків сталі 17Г1С, що вирізані з резервної труби (■), після 29 (▼) та 40 (▲) років експлуатації – *а* та вплив часу експлуатації на зміну механічних характеристик відносно їх початкового значення (1 – $\sigma_{0,2}$; 2 – σ_B і *HRB*; 3 – ψ ; 4 – *KCV*; 5 – $J_{0,2}$) – *б*.

Згідно з літературними даними, експлуатація трубних сталей упродовж 10–30 років або не впливає на їх міцність [11–13], або підвищує її [14–16]. Водночас за нашими даними, при експлуатації упродовж 30–40 років, з одного боку, зменшуються міцність і твердість, з іншого – пластичність та опір крихкому руйнуванню. Ця закономірність не відповідає усталеним поглядам на взаємну зміну цих характеристик. До такої зміни характеристик може також призвести спільна дія абсорбованого металом водню та навантаження. Водень впливає на деформування металу і сприяє розвитку пошкоджуваності, в тому числі зародженню і росту субмікротріщин [17].

Можна припустити, що при експлуатації газопроводу до 10–15 років деформаційне старіння сталі підвищує її міцність і знижує пластичність та ударну в'язкість. Після довшого часу експлуатації у сталі на субмікрорівні розвивається пошкоджуваність, яка нівелює зміцнення матеріалу деформаційним старінням і одночасно знижує твердість та опір крихкому руйнуванню. Ці особливості у тенденціях зміни основних механічних характе-

ристик наведено на рис. 4. Не виключено, що саме водень відіграє вирішальну роль у пошкодженості металу і здатен знижувати міцність і твердість. За його відсутності ці характеристики після певного періоду експлуатації продовжували б зростати (на рис. 4 штрихова лінія).

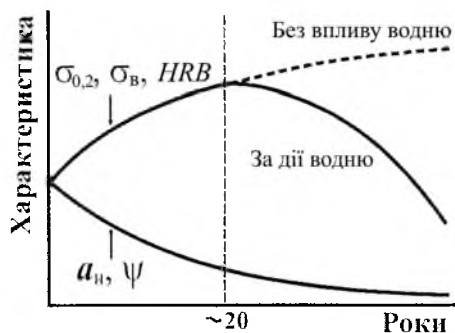


Рис. 4. Схематичне зображення тенденції зміни з часом експлуатації двох груп найбільш вживаних механічних характеристик.

Експлуатаційна деградація особливо інтенсивно проявляється в металі внутрішньої поверхні труби, оскільки його тріщиностійкість і ударна в'язкість нижчі, ніж металу зовнішньої поверхні (табл. 3). Це також підтверджує роль водню в деградації, тому що його концентрація більша в металі внутрішньої стінки труби, де він виділяється внаслідок корозійної взаємодії сталі зі складниками транспортованого природного газу.

Дослідження експлуатованої сталі X52 (аналог сталі 17Г1С) упродовж 30 років підтвердили загальні закономірності деградації сталей магістральних газопроводів і додатково виявили ряд інших ефектів [18]. Так, зменшення відносного звуження призводить до підвищення відносного подовження δ , що узгоджується з гіпотезою про інтенсивну пошкодженість деградованого матеріалу, оскільки при розтягуванні зразка розкриваються мікродфекти, що сумарно впливають на зростання відносного подовження (подібно як піддатливість зразка з тріщиною вища, ніж без тріщини). Цей результат важливо враховувати за відсутності оцінок ψ і ударної в'язкості KCV , оскільки можна помилково вважати, що експлуатація сприяла підвищенню пластичності матеріалу.

Ступінь загальної чутливості ударної в'язкості до експлуатаційної деградації сталі X52 залежить від напрямку вирізки зразків (рис. 5, у табл. 4 X52-10 і X52-12 – умовне позначення експлуатованої упродовж 30 років сталі для труб із товщиною стінки відповідно 10 і 12 мм). Так, мінімальне значення KCV отримано за випробувань зразків, вирізаних поперек твірної труби при орієнтації 3* (рис. 5,а), що свідчить про залежність сталі від текстури матеріалу. Вибіркові випробування зразків із розділенням загальної енергії руйнування на складові зародження і поширення тріщини з використанням методу [19] показали (рис. 5,б,в), що величина ударної в'язкості залежить від експлуатаційної деградації саме через суттєве зменшення складової поширення тріщини. Окрім того, пониження температури випробувань від кімнатної до -20°C підсилює чутливість до деградації складової поширення тріщини.

Т а б л и ц я 4

Дані випробувань сталі Х52 на ударну в'язкість

Сталь, місце вирізки зразків	KCV, Дж/см ²		
	Орієнтація зразків на рис. 5,а		
	1*	2*	3*
Х52	$\frac{196}{350}$	$\frac{177}{342}$	169
Х52-12, низ	$\frac{77}{189}$	$\frac{73}{198}$	72
Х52-12, верх	$\frac{72}{182}$	$\frac{55}{198}$	64
Х52-10, низ	$\frac{60}{173}$	$\frac{65}{195}$	43
Х52-10, верх	$\frac{57}{< 145^{**}}$	$\frac{52}{< 177^{**}}$	48

Примітки. 1. Над рискою наведено дані для зразків, вирізаних поперек осі труби, під рискою – уздовж осі труби. 2. Двома зірочками позначено незруйновані зразки з розшаруванням уздовж дотичної труби, тому реальні значення KCV очікуються меншими.

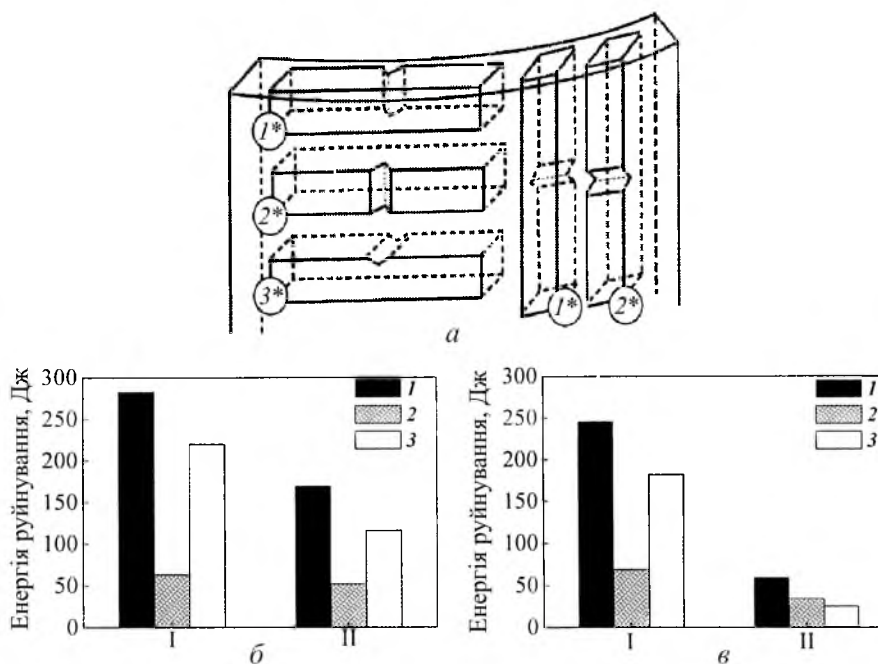


Рис. 5. Схема вирізки зразків (а) та результати випробувань на ударну в'язкість (I) із розподілом на складові зародження (2) та поширення (3) тріщини для зразків, вирізаних із ділянки “низ” вздовж осі труби при орієнтації “1*” за кімнатної (б) і -20°С (в) температур випробувань сталей Х52 (I) та Х52-12 (II).

Використання підходів механіки руйнування є особливо ефективним для оцінювання експлуатаційної деградації металу, особливо за умов його наводнювання у вершині тріщини (у корозійно-наводнювальному середовищі з

урахуванням катодної поляризації). Звідси можна узагальнити, що виявлення деградації матеріалу полегшується за випробувань при дії на метал окрихчючих чинників, таких як понижена температура та агресивні середовища.

Виявлену високу чутливість тривало експлуатованого металу до водневого розтріскування, незважаючи на низьку міцність матеріалу, необхідно враховувати і при електрохімічному захисті трубопроводів. Адже відомо, що такий вид захисту слід використовувати з обережністю стосовно високоміцних сталей, бо у випадку наводнювання металу катодною поляризацією можливе водневе розтріскування труби. Подібна ситуація має місце і після експлуатаційної деградації низькоміцної сталі.

Установлено також, що нижня ділянка експлуатованої труби зазнає більшої деградації (табл. 4) внаслідок негативного впливу водню, який поступає в метал із транспортованого середовища. Окрім того, висунута гіпотеза про мікропошкоджуваність експлуатованої сталі як основний чинник деградації труб після їх тривалої експлуатації узгоджується з результатами досліджень поведінки водню у металі за допомогою методу [20] водневої проникності та побудови температурних залежностей екстракції водню з металу у різному стані. У цьому випадку дифузія водню у металі й інтенсивність його десорбції за різних підвищених температур залежать від дефектності матеріалу як чинника захоплення водню та енергетичності водневих пасток, за якими можна прогнозувати ступінь та характер дефектності.

Штуцер оливонапірного рукава гідравлічного агрегату. Цей приклад цікавий тим, що показує на появу за тривалої експлуатації чутливості низьковуглецевої та низькоміцної сталі до корозійного розтріскування, на перший погляд, у неактивному середовищі, яким є індустріальна олива. Об'єктом дослідження слугував експлуатований біля 35 років штуцер із різьбою, зруйнований за виробничих умов у площині, перпендикулярній його осі [21]. Матеріал – сталь 20 ($\sigma_{0,2} = 272$ МПа, $\sigma_b = 488$ МПа, $\delta = 25\%$, $\psi = 65\%$), робочий тиск у напірній системі 9 МПа, що створювало у нетто-поперечному перерізі осьові напруження 18 МПа, якщо не враховувати концентрацію напружень від різьби на зовнішній поверхні.

Особливістю даного штуцера є велика жорсткість внутрішньої поверхні в результаті його силового свердління. Це спричинило сильний наклеп, на що вказували витягнуті вздовж осі свердління феритні і перлітні зерна та значні відмінності у мікротвердості посередині перерізу ($HV_{\mu}^{20} = 1820$ МПа) і на відстані 50 мкм від внутрішньої поверхні (1920 МПа).

Згідно з фрактографічним аналізом (рис. 6,а), остаточному руйнуванню штуцера передувало субкритичний ріст тріщини (СРТ) від внутрішньої поверхні, незважаючи на вищий рівень напружень на зовнішній поверхні, зумовлений різьбою. Зона СРТ складала біля п'ятої частини периметра циліндричної деталі, а в ділянці максимальної глибини перевищувала середину її стінки, тобто вийшла далеко за ділянку наклепаного металу. Це переконливо свідчить, що СРТ спричинений в першу чергу агресивним впливом робочого середовища в часі кількадесятирічної експлуатації штуцера. Оскільки оливи часто використовуються саме як модельні інертні середовища у лабораторних дослідженнях впливу рідини на механічну поведінку металів, це є нетиповим. Проте, очевидно, експлуатаційні умови зумовлюють деструкцію

оливи в такий спосіб і в такій мірі, що стає можливим наводнювання металу і, як наслідок, інтенсивна його деградація і схильність до корозійного (водневого) розтріскування. Це підтверджується вторинним розтріскуванням на поверхнях СРТ (рис. 6,б), що характерно для водневого механізму впливу робочого середовища. Тобто можна допустити, що причиною появи чутливості металу до розтріскування є попередня його деградація у об'ємі стінки штуцера, спричинена спільним впливом напружень та абсорбованого металом водню. Це важливий з практичної точки зору феномен, оскільки сталі з підвищеною міцністю схильні до корозійного (водневого) розтріскування. Так, за узагальненими даними [22], отриманими на основі лабораторних випробувань вуглецевих і низьколегованих сталей у вихідному (не експлуатованому) стані, до корозійного розтріскування у дистильованій воді схильні матеріали, міцність яких вища за 1200 МПа, у 3%-ному розчині NaCl – за 800 МПа, у розчині сірководню – за 400 МПа.

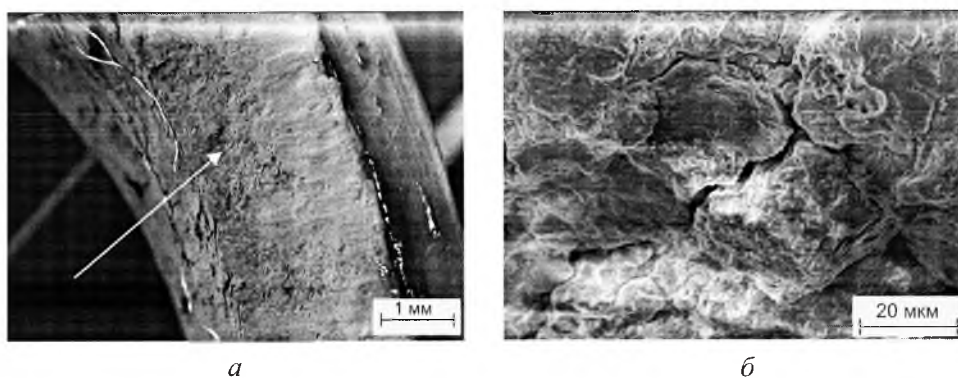


Рис. 6. Зона субкритичного росту тріщини (показано стрілкою) – а та мікрофрактографічні особливості руйнування – б.

Високотемпературна деградація. За підвищених температур інтенсифікуються процеси дифузії і відповідно зміни мікроструктури, що призводить до деградації механічних властивостей. Водень, як відомо, прискорює дифузію хімічних елементів і мікроструктурні зміни [23], внаслідок чого зменшується тривалість інкубаційного періоду деградації, за яким починається стадія зародження тріщини.

Паропровід теплоелектростанцій. Експлуатація паропроводів (~ 540°C, тиск пари 14 МПа) призводить до помітних змін мікроструктури низьколегованої сталі. Так, властиві структурі сталі 12Х1МФ у вихідному стані перлітні пластини (рис. 7,а) зникають після 190 тис. годин експлуатації (рис. 7,б), проте характеристики міцності і пластичності суттєво не змінилися [3]. Тому за механічний показник експлуатаційної деградації матеріалу було використано ефективний розмах коефіцієнта інтенсивності напружень $\Delta K_{th\,eff}$, визначений з урахуванням явища закриття втомної тріщини. Як видно з рис. 7,в, рівень $\Delta K_{th\,eff}$ є досить чутливим до деградації (крива 1) і послідовно зменшується зі збільшенням часу експлуатації.

Запропоновано експрес-метод високотемпературної деградації паропровідної сталі [24], який дозволяє змінювати мікроструктуру металу, подібно як після тривалої експлуатації. Метод базується на температурній залежності

розчинності водню і зниженні його рухливості при низьких температурах. Його суть полягає у термоцикуванні металу у водневій атмосфері з великою швидкістю охолодження від робочої до кімнатної температур (біля $3^{\circ}\text{C}/\text{c}$). Так вдається зафіксувати у матеріалі практично таку кількість водню, яка є рівноважною для високої температури. Це перенасичує метал воднем, в результаті чого прискорюється рух водню до дефектів структури поблизу його фіксації.

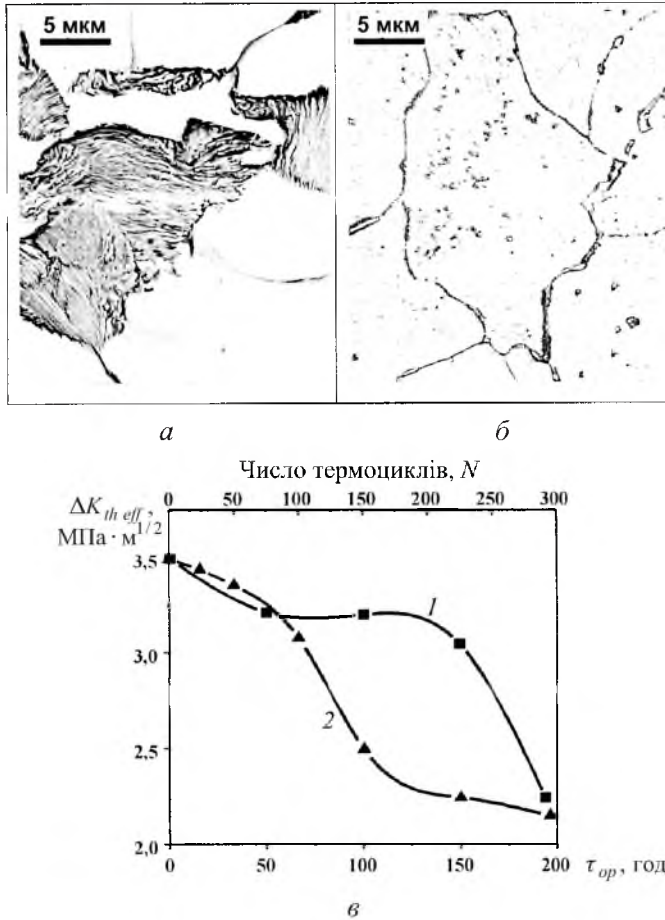


Рис. 7. Мікроструктура сталі 12X1MF у вихідному стані (а) і після 190 тис. годин експлуатації (б) та вплив часу експлуатації τ_{op} (1) і числа термоциклів у водні N (2) на параметр $\Delta K_{th\,eff}$ (б).

Рухливий водень сприяє дифузії легуючих елементів і таким чином їх перерозподілу в матриці. Це, в свою чергу, прискорює трансформацію цементиту і формування мережі малих карбідів у місцях підвищеного вмісту карбідотвірних елементів. Окрім того, швидке охолодження наводненого металу призводить до підвищення внутрішніх напружень за рахунок наявності надлишку водню. Це також підсилює дифузю легуючих елементів і зміну мікроструктури. Так, після 300 термоциклів у водні мікроструктура сталі подібна до отриманої після 190 тис. годин експлуатації. Виявлено також зв'язок між параметром $\Delta K_{th\,eff}$ (чутливий до деградації сталі) і числом термоциклів (на рис. 7,в крива 2).

Фрактографічні дослідження припорогового росту тріщини показали, що деградація металу пов'язана з його чутливістю до водневого розтріскування, ознакою чого були втомні борозенки, розташовані перпендикулярно магистральному напрямку руху тріщини і супроводжувані вторинними тріщинами. Відстань між борозенками складала приблизно 0,2 мм, що близько до розміру пластичної зони у вершині тріщини.

Найбільш слабким місцем паропроводу є зазвичай зварне з'єднання труб із небезпечною зоною термічного впливу. Проте останнім часом труби після ~200 тис. годин експлуатації руйнуються по металу шва, що пов'язано з більш інтенсивною його деградацією [25]. У цьому випадку поряд із характеристиками тріщиностійкості особливо чутливою до деградації виявилася і ударна в'язкість (рис. 8). Зазначимо одночасне зниження як твердості і міцності, так і ударної в'язкості і тріщиностійкості з фрактографічно вираженим зменшенням енергоємності руйнування. Окрім того, зниження відносного звуження супроводжується підвищенням відносного подовження, що пояснюється інтенсивною мікропошкоджуваністю експлуатованого металу зварного шва.

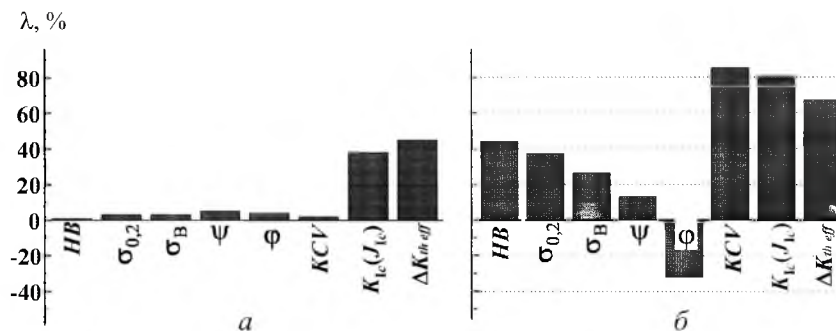


Рис. 8. Деградація механічних характеристик основного металу сталі 15X1M1F паропроводу (а) та зварного шва (б) після 190 тис. годин експлуатації. (Для прикладу відносного звуження матеріалу у вихідному стані ψ^0 і після експлуатації $\psi^{дег}$ показник $\lambda_{\psi} = [(\psi^0 - \psi^{дег}) / \psi^0] \times 100\%$.)

Корпус реактора гідрокрекінгу нафти. Процес гідрокрекінгу проходить за підвищених температури та тиску водневмісного середовища. Тому, незважаючи на захист низьколегованої сталі корпусу реактора антикорозійною аустенітною наплавкою, матеріал корпусу може наводнюватися в процесі тривалої експлуатації. З іншого боку, одним з основних механічних показників працездатності теплотехнічного обладнання є опір повзучості, який визначають у лабораторних умовах без урахування дії водню.

Проведені експерименти по оцінці впливу газоподібного водню на швидкість повзучості корпусної сталі типу 2,25Cr-Mo у вихідному стані та після 60 тис. годин експлуатації (зразки-свідки) в реакторі гідрокрекінгу нафти показали (рис. 9), що наявність водню призводить до підвищення швидкості усталеної повзучості (ШУП) матеріалу як у вихідному стані, так і після витримки у реакторі [26]. Окрім того, деградація металу в експлуатаційних умовах підвищує ШУП і на повітрі і у водні порівняно з металом у вихідному стані.

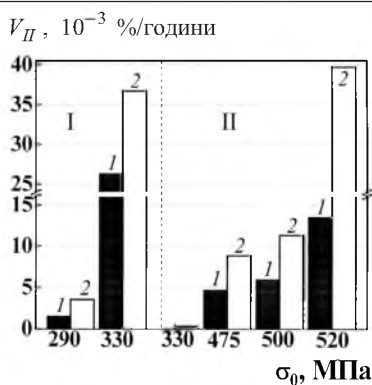


Рис. 9. Гістограми ШУП V_{II} сталі типу 2,25Ст-Мо до (область напружень II) та після 60 тис. годин витримки у реакторі (область I), отримані за температури випробувань 450°С на повітрі (1) і у водні (2) та за різних напружень σ_0 .

Таким чином, вплив водню на повзучість металу аналогічний впливу підвищення температури випробувань (експлуатації). Звідси дію водню певного парціального тиску можна представити відповідним підвищенням температури, за якого приріст швидкості повзучості за дії цих двох чинників однаковий. Разом із тим нетиповим є урахування дії водню робочого середовища при обґрунтуванні працездатності теплотехнічного обладнання за характеристиками повзучості.

Використання електрохімічних методів оцінки експлуатаційної деградації матеріалів. Електрохімічні властивості використовуються традиційно як показники корозійної стійкості матеріалу у певному корозійному середовищі. З огляду оцінки деградації матеріалу “в об’ємі” є перспективним використання таких показників як у лабораторних умовах, так і для технічного діагностування стану матеріалів конструкцій, що тривало експлуатуються [27].

До числа показників, які потенційно можна використовувати, належать потенціал корозії E_{cor} , коефіцієнти Тафеля b_a і b_c , струм корозії $j_{кор}$ і струм при певному потенціалі j_{-400} (наприклад, -400 мВ), поляризаційний опір R_p . На рис. 10 приведено ряд прикладів відносної зміни цих показників, якщо порівнювати вихідний і експлуатований стани. Виявилось, що поляризаційний опір і струм корозії змінюються найбільш суттєво при деградації матеріалу (рис. 10,а,б). Окрім того, існує кореляція, з одного боку, між зміною механічних властивостей, з іншого – електрохімічних параметрів (рис. 10,в,г). Подібні кореляції між механічними властивостями і поляризаційним опором можна побудувати за допомогою даних, наведених на рис. 3,б. Якщо оцінювати електрохімічні параметри на практиці, то таку чітку кореляцію можна використати для розроблення відповідного методу неруйнівного контролю стану матеріалу. Він слугуватиме індикатором як структурних змін, так і субмікропошкодженості металу на ранніх стадіях, оскільки вони електрохімічно чутливі.

Зазначимо, що електрохімічні методи оцінки деградації матеріалів можна використовувати і у випадку їх експлуатації в неактивному середовищі, якщо вона зумовлює зміну стану матеріалу. Важливим є також вибір корозійного

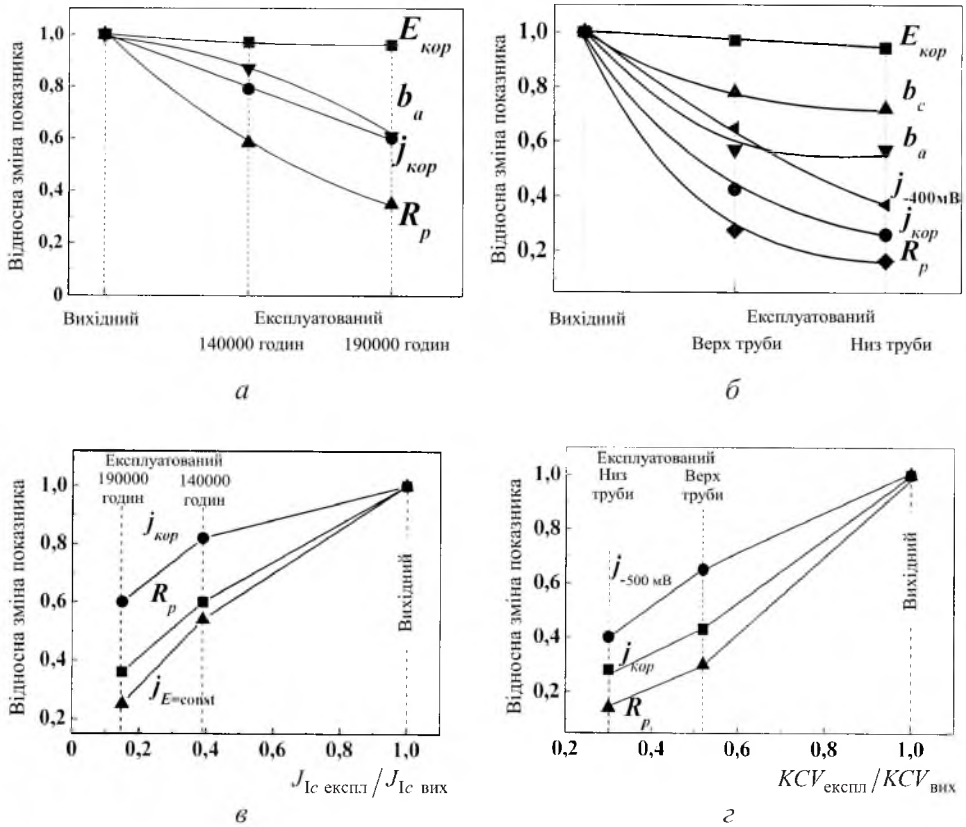


Рис. 10. Вплив тривалої експлуатації на зміну електрохімічних параметрів паропровідної сталі 12Х1МФ у водогінній воді (а) та сталі типу 10ГС магістрального трубопроводу (б) і відповідні кореляції між змінами механічних (в) і електрохімічних (г) властивостей.

середовища для оцінки деградації матеріалів. У випадку експлуатації матеріалу в корозійному середовищі це ще не означає, що саме це середовище необхідно використовувати при електрохімічних вимірюваннях, оскільки перевагу можуть мати інші модельні середовища з огляду на вищу чутливість при оцінці деградації.

Резюме

Проанализирован ряд примеров деградации конструкционных материалов “в объеме” (стали магистральных нефте- и газопроводов, резервуаров хранения нефти, штуцеров маслогидравлических систем, паропроводов, корпусов реакторов гидрокрекинга нефти) и роль рабочих сред в этих процессах. Приведены общие закономерности изменения механических, коррозионных и коррозионно-механических свойств металлов при длительной эксплуатации, а также возможности электрохимических методов оценки состояния деградированного материала. Согласно режимам эксплуатации, объекты структурированы на низкотемпературные (обычные условия) и высокотемпературные, соответствующие температуре ползучести.

1. Цільова комплексна програма НАН України “Проблеми ресурсу і безпеки експлуатації конструкцій, споруд і машин” // Зб. наук. статей. – Київ: Ін-т електрозварювання ім Є. О. Патона НАН України. – 2006. – 589 с.
2. Слободян З. В., Никифорчин Г. М., Петрущак О. І. Корозійна тривкість трубної сталі у нафто-водних середовищах // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2002. – № 3. – С. 93 – 96.
3. Nykyforchyn H. M., Kurzydowski K.-J., and Lunarska E. Hydrogen degradation of steels in long-term service conditions / Ed. S. Shipilov // Environment-Induced Cracking of Materials. Vol. 2. Prediction, Industrial Developments, and Evaluations. – Elsevier, 2008. – P. 349 – 361.
4. Krasowsky A. Y., Dolgiy A. A., and Torop V. M. Charpy testing to estimate pipeline steel degradation after 30 years of operation: Proc. Charpy Centary Conf. – Poitiers, 2001. – 1. – P. 489 – 495.
5. Цирульник О. Т., Никифорчин Г. М., Звірко О. І., Петрина Ю. Д. Окрихчення сталі магістрального нафтопроводу // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2004. – № 2. – С. 125 – 126.
6. Чернов В. Ю., Макаренко В. Д., Крижанівський С. І., Шлапак Л. С. Про причини корозійних руйнувань промислових трубопроводів // Там же. – 2002. – № 6. – С. 93 – 95.
7. Zagorski A., Matysiak H., et al. Corrosion and stress corrosion cracking of exploited storage tank steel // Там же. – 2004. – № 3. – С. 113 – 117.
8. Covino B. S., Jr., Bullard S. J., et al. Detecting internal corrosion of natural gas Transmission pipelines: field tests of probes and systems for real-time corrosion measurement: Proc. of the European Corrosion Congress “Eurocorr 2005”. – Lisbon, 2005. – Paper No. 396.
9. Поляков С., Ниркова Л. та ін. Корозія внутрішньої поверхні магістральних газопроводів // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2006. – 1, № 5. – С. 300 – 304.
10. Цирульник О. Т., Никифорчин Г. М. та ін. Воднева деградація тривало експлуатованих сталей магістральних газопроводів // Там же. – 2007. – № 5. – С. 97 – 104.
11. Ланчаков Г. А., Степаненко А. И., Пашков Ю. И. Влияние времени эксплуатации на ресурс прочности трубопроводов // Газовая пром-сть. – 1994. – № 3. – С. 11 – 12.
12. Ланчаков Г. А., Зорин Е. Е., Пашков Ю. И., Степаненко А. И. Работоспособность трубопроводов. Спротивляемость разрушению. Ч. 2. – М.: Недра, 2001. – 350 с.
13. Дмитриев В. Ф., Мурзаханов Г. Х., Филиппов Г. А. Оценка ресурса нефтепровода и планирование его капитального ремонта // Стр-во трубопроводов. – 1997. – № 3. – С. 29 – 32.
14. Ямалеев К. М. Старение металла труб в процессе эксплуатации трубопроводов. – М.: ВНИИОЭНГ, 1994. – 64 с.

15. Пирогов А. Г. Динамика изменения свойств металла труб при эксплуатации трубопроводов // IV Конгресс нефтепромышленников России. Проблемы и методы обеспечения надежности и безопасности объектов трубопроводного транспорта углеводородного сырья. – Уфа, 2004. – С. 41 – 49.
16. 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/index.html, 2004.
17. Moody N. R., Robinson S. L., and Garrison W. M. Hydrogen effects on the properties and fracture modes of iron-based alloys // Res. Mech. – 1990. – **30**, No. 2. – P. 143 – 206.
18. Gabetta G., Nykyforchyn H. M., et al. In-service degradation of gas trunk pipeline X52 steel // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2008. – № 1. – С. 88 – 99.
19. SEP 1315. Stahl-Eisen-Prüfblätter des Vereins Deutscher. Eisenhüttenleute. Kerbschlagbiegeversuch mit Ermittlung von Kraft und Weg. – Düsseldorf, 1987.
20. Devanathan V. M. A. and Strachurski Z. The mechanism of hydrogen evolution on iron in acid solutions by determination of permeation rates // J. Electrochem. Soc. – 1964. – **111**. – P. 619 – 623.
21. Марков А. Д., Свірська Л. М., Студент О. З., Никифорчин Г. М. Деградація низьковуглецевої сталі за тривалої експлуатації в оливо-гідравлічному агрегаті // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2009. – № 1. – С. 76 – 80.
22. Романив О. Н., Никифорчин Г. Н. Механика коррозионного разрушения конструкционных сплавов. – М.: Металлургия, 1986. – 294 с.
23. Pokhmurskii V. I. and Fedorov V. V. Enhancement of diffusion processes in metallic alloys under dissolved hydrogen // Proc. 7th Congr. of Heat Materials. – Moscow, 1990. – P. 171 – 177.
24. Nykyforchyn H. M. and Student O. Z. Thermocycling in hydrogen environment as simulation method of pipeline steel's damages // Proc. 12th Biennial Conf. on Fracture (ECF12), EMAS. – London, 1998. – P. 1139 – 1144.
25. Никифорчин Г. М., Студент О. З., Марков А. Д. Аномальный прояв високотемпературної деградації металу зварного з'єднання оцаднолегованої сталі // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2007. – № 1. – С. 73 – 79.
26. Бабій Л. О., Студент О. З., Загурський А., Марков А. Д. Повзучість у водні експлуатованої сталі 2,25Cr–Mo // Там же. – 2007. – № 5. – С. 91 – 96.
27. Nykyforchyn H. M. Mechanical, corrosion-mechanical, and electrochemical parameters sensitive to corrosion-hydrogen degradation of structural steels under long-term in-service conditions // Adv. Mater. Sci. – 2007. – **7**, No. 1 (11). – P. 176 – 183.

Поступила 06. 06. 2008