



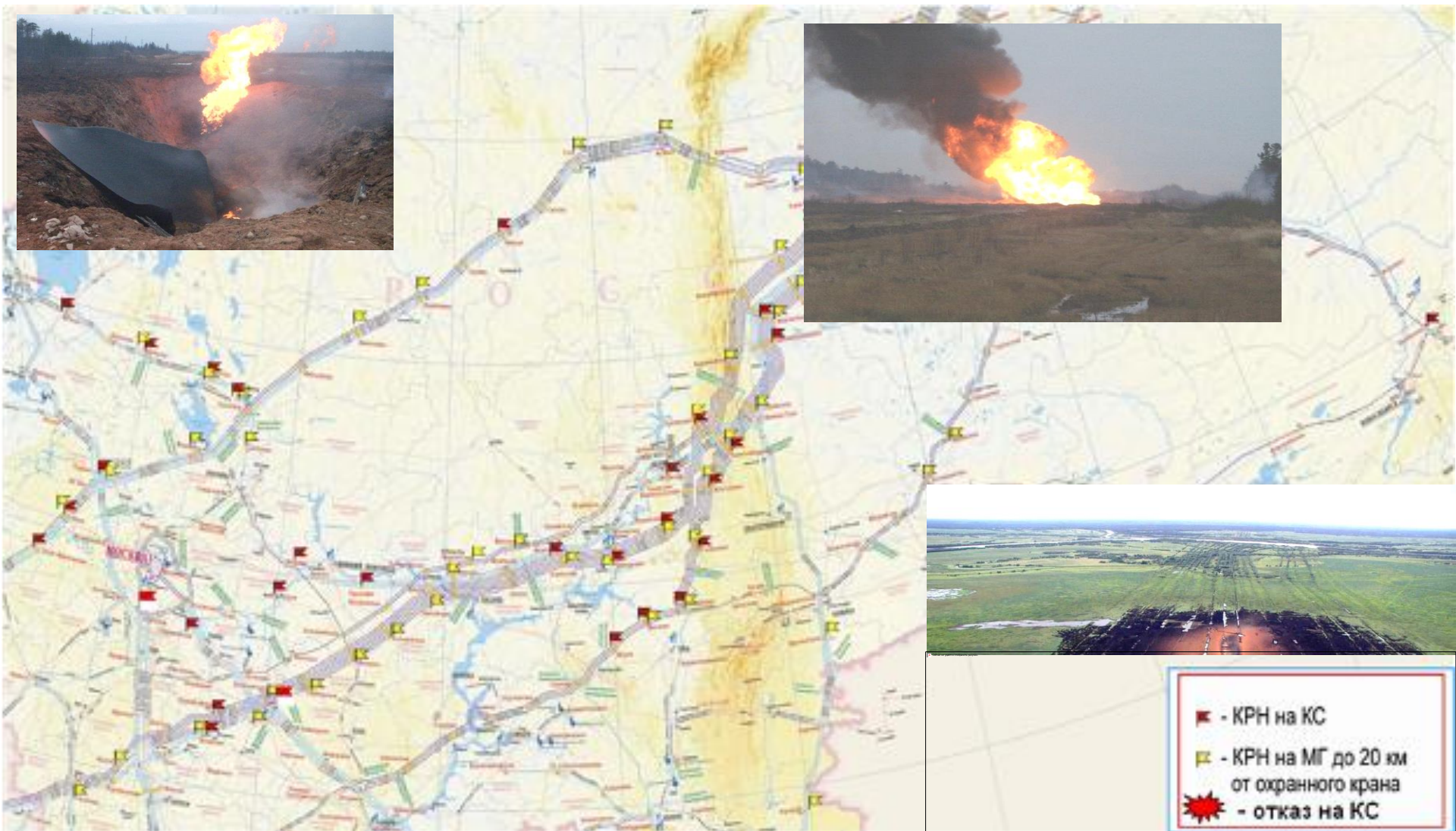
**ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина»**

**«ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПЕРЕДЕЛОВ  
НА ОБРАЗОВАНИЕ ДЕФЕКТОВ КРН  
ВЫСОКОПРОЧНЫХ СТАЛЕЙ»**

- 1) И.Г. Родионова, А.И. Зайцев, К.А. Удод, О.Н. Бакланова  
(ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина)
- 2) И.В. Ряховских, Т.С. Есиев (ООО «Газпром ВНИИГАЗ»)



# Территориальный охват ГТС ОАО «Газпром» явлением КРН и последствия разрушения МГ



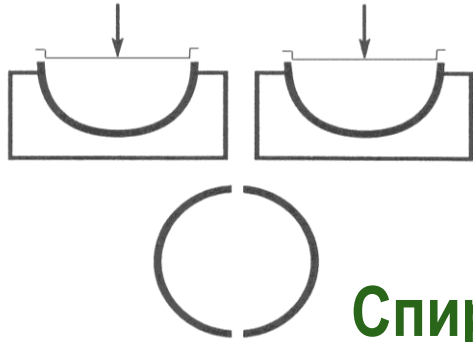
- - КРН на КС
- - КРН на МГ до 20 км от охранного крана
- ★ - отказ на КС



# Технологии производства труб большого диаметра

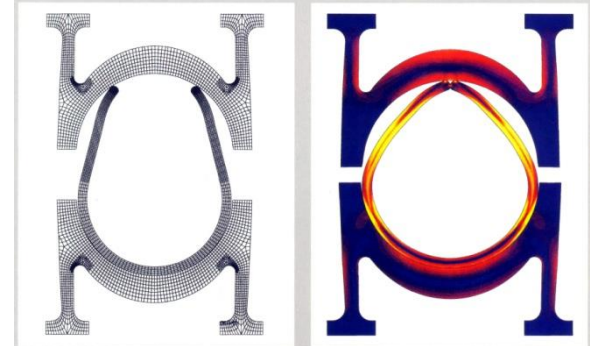
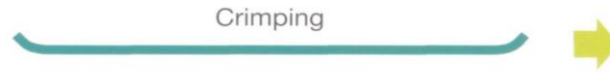
## UO-формовка

Трубу производят из двух листов с двумя сварными швами




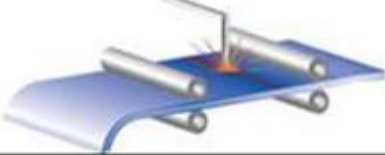


## UOE-формовка

Трубу производят из одного листа с одним сварным швом



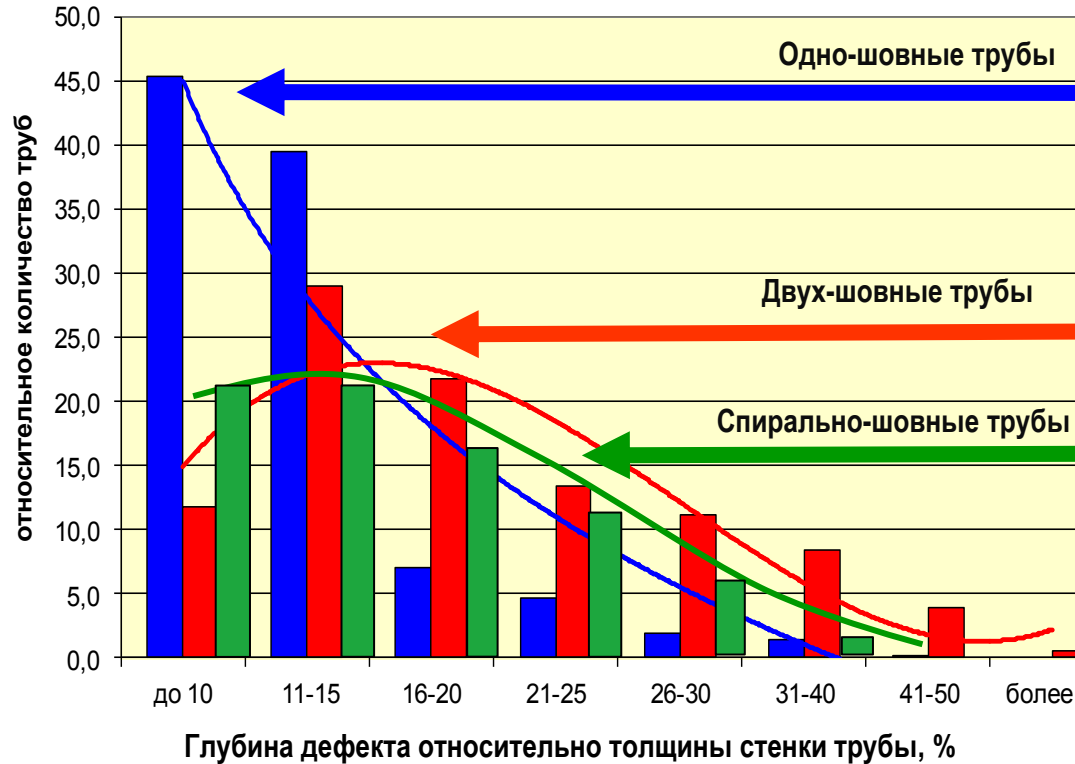
## Спирально-шовная формовка

Трубу производят из стальной ленты с одним спиральным швом

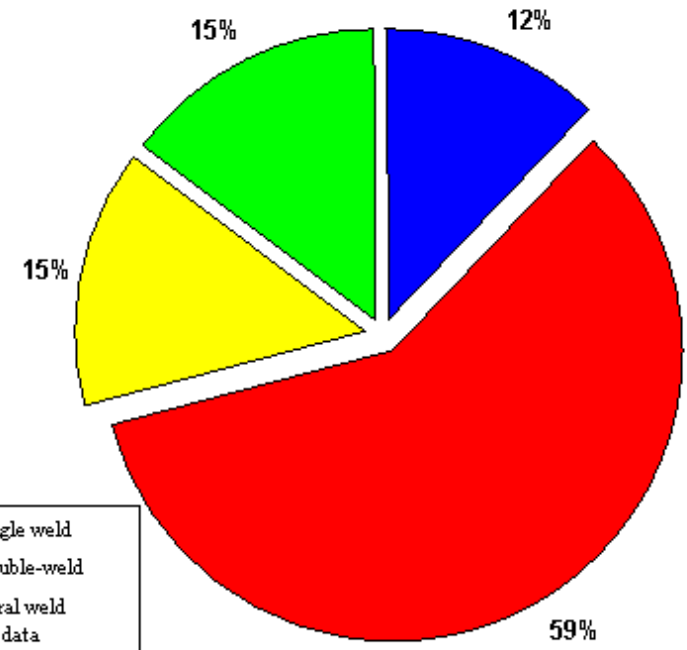
		
Uncoiling, flattening, cutting the "tongue"	Welding	Storage band
		
Molding pipe blank	High-quality welding	Cutting external and internal flash



# Влияние конструкции труб $\text{Ø}1420$ класса прочности Х70 на скорость развития стресс-коррозионных дефектов



Распределение дефектов в составе МГ по глубине в зависимости от конструкции труб



Долевое распределение исследованных труб в составе МГ



# Трубные стали для магистральных газопроводов

- **Нормализованные – типа 17Г1С, 17ГС, 17Г1С-У**
- **Термоулучшенные (нормализованные стали с карбонитридным упрочнением) – типа 17Г2АФ, 14ГАФ-У, 17Г2СФ**
- **Стали контролируемой прокатки с феррито-перлитной структурой– стали класса прочности X60 – X70**
- **Стали контролируемой прокатки с феррито-бейнитной или бейнитной структурой**



# Нормируемые параметры трубных сталей

- Химический состав
- Загрязненность неметаллическими включениями
- Микроструктура (тип, балл)
- Механические свойства
- Коррозионные свойства (по методикам NACE)

## Методы оценки стойкости металлов против КРН

- NACE TM 0177-05 «Лабораторные испытания металлов на сопротивление сульфидному растрескиванию под напряжением и коррозионному растрескиванию под напряжением в H<sub>2</sub>S»
- СТО Газпром 2-5.1-148-2007 «Методы испытания сталей и сварных соединений на коррозионное растрескивание под напряжением»



**Актуальными являются работы, направленные на:**

- Исследование роли технологического и металлургического передела в образовании дефектов коррозионного растрескивания под напряжением на трубах из сталей классов прочности X70-X80**
- Разработку сталей стойких к стресс-коррозии и технологию их производства**



# Стадии развития стресс-коррозионных повреждений

- Возникновение очагов локальной коррозии на поверхности трубы по классическому электрохимическому механизму,
- Развитие КРН по механизму анодного растворения металла в устье трещины или водородного охрупчивания.

## Противоречия в представлениях о механизмах протекания стресс-коррозии

- Противоположные точки зрения по вопросу роли процессов старения, а также роли водорода, поступающего в сталь при эксплуатации в развитии стресс-коррозии,
- Нет единой точки зрения на влияние параметров металлургического качества сталей на стойкость против стресс-коррозии.
- Различные подходы к разработке методов испытаний на стойкость стали против стресс-коррозии.





# Исследование образцов от МГ с известным сроком эксплуатации до образования стресс-коррозионных повреждений

## Основные параметры работы трубопроводов

№ обр.	Ø трубных толщ. ст., мм	Раб. давл., МПа	Причина отказа	Тип трубопровода (категория по СНиП)	Срок эксплуатации
1	1020×12,9	7,48	разрыв по причине КРН	выходной шлейф компрес. станции (I)	29 лет
2	1220×14,2	5,4	дефект КРН недопуст. глубины	выходной шлейф компрес. станции (I)	16 лет
3	720×8,0	5,4	разрыв по причине КРН	линейная часть (III)	26 лет
4	1220×15,2	5,4	дефект КРН недопуст. глубины	выходной шлейф компрес. станции (I)	34 года
5	1220×12,0	5,4	разрыв по причине КРН	линейная часть (III)	21 год

## Химический состав сталей

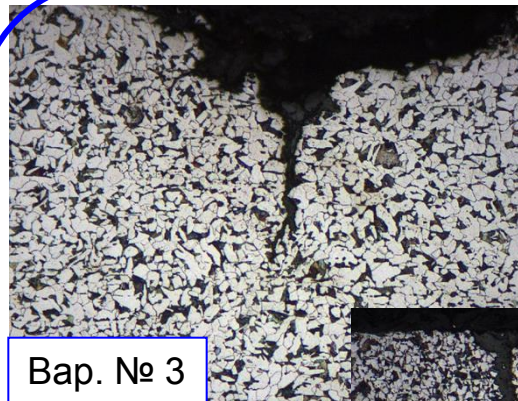
№ обр.	Содержание элементов, % масс.											
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Al	Ti	V	Nb
1	0,08	0,41	1,5	0,016	0,005	0,015	0,021	0,011	0,027	-	0,074	0,037
2	0,17	0,51	1,55	0,020	0,020	0,053	0,076	0,087	0,020	0,019	-	-
3	0,185	0,48	1,31	0,022	0,026	0,13	0,063	0,094	0,023	0,009	-	-
4	0,26	0,37	1,36	0,020	0,030	0,14	0,082	0,14	0,005	0,008	-	-
5	0,11	0,44	1,53	0,023	0,002	0,033	0,043	0,014	0,038	0,002	0,041	0,027



# Характеристики микроструктуры и загрязненность неметаллическими включениями исследованных образцов

№ вар.	Марка стали	Структура	№ зерна	Балл полосчатости	Балл по НВ		
					С	ОТ	ОС
1	10Г2ФБ	Ф+П	7;9 –пов-ть; 6;9 – центр	2	2	2	3
2	17Г1С	Ф+П	8	1	2	3	3
3	17ГС	Ф+П	7	3	3	3	3
4	25Г2	Ф+П	7	3	3	3	3
5	10Г2ФБ	Ф+Сц+П	7;8 – пов-ть; 8 – центр	1-пов-ть; 4–центр	0	1	1

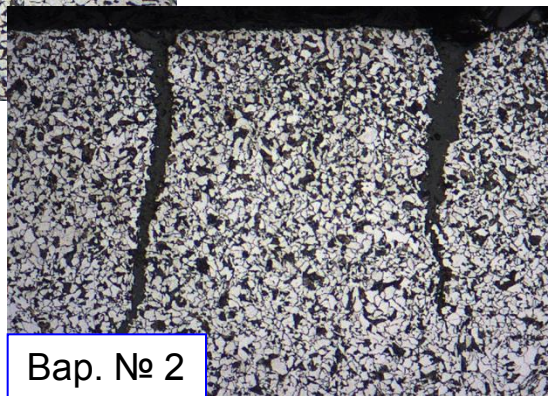
Ф-феррит, П – перлит, Сц – структурно-свободный цементит, С-сульфиды пластичные, ОТ – оксиды точечные, ОС – оксиды строчечные



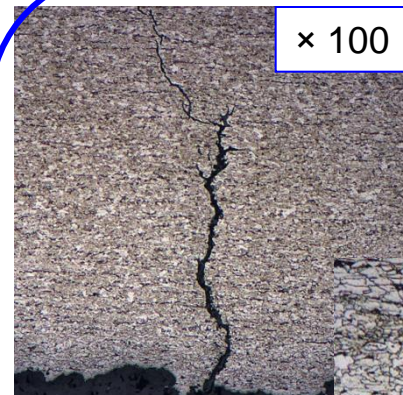
Вид трещин в сечении образца, перпендикулярном оси трубы

Вар. № 3

×200

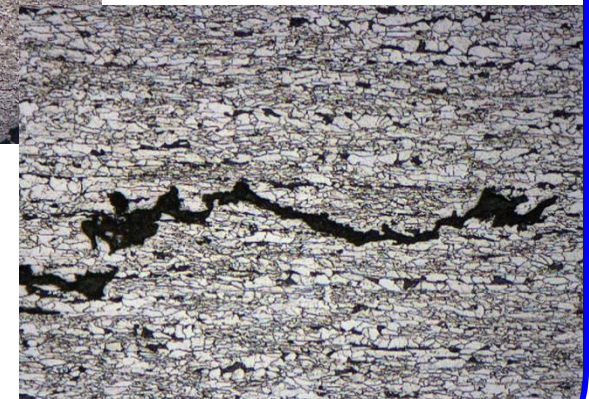


Вар. № 2



× 100

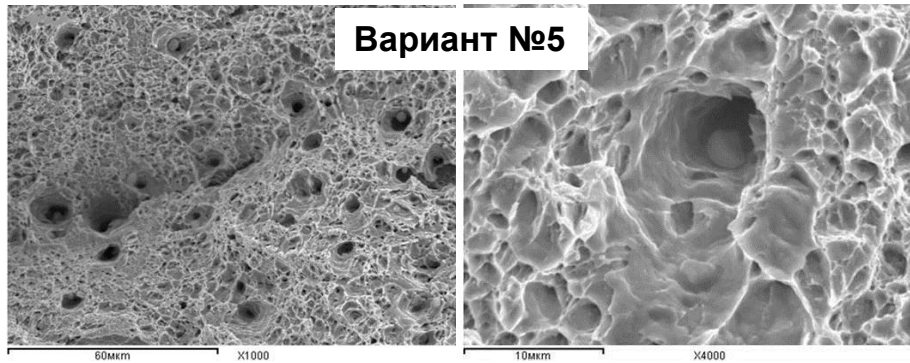
Вид трещин в образце варианта №1



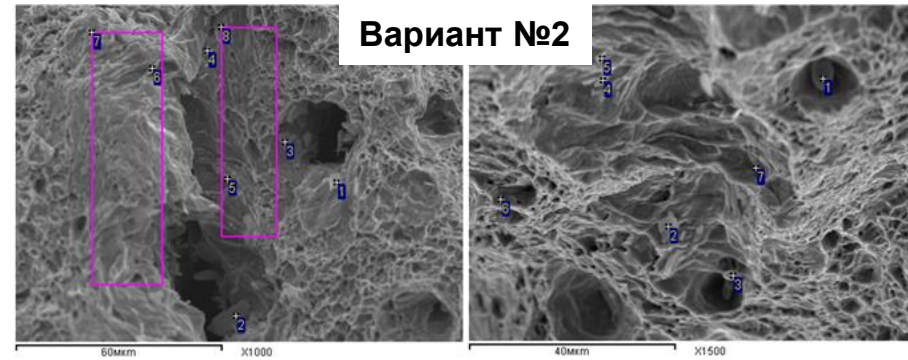


# Результаты электронномикроскопического анализа

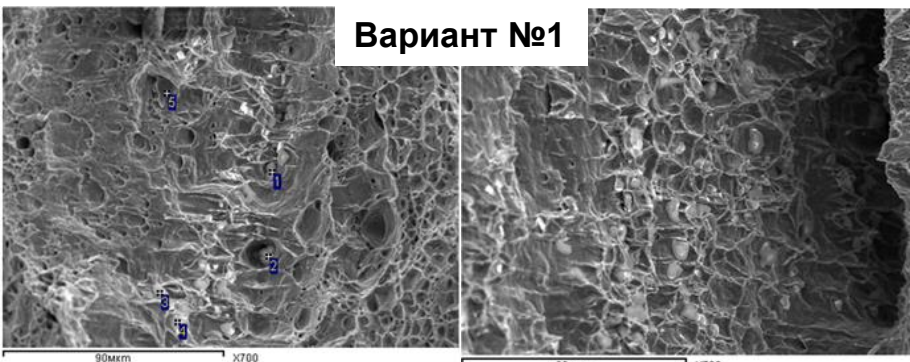
## Вид излома после испытаний на растяжение



Вариант №5

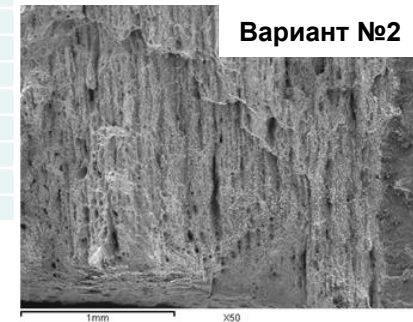


Вариант №2



Вариант №1

Спектр	C	Si	S	Mn	Fe
1	8.48	0.00	29.86	44.43	17.04
2	5.98	0.88	0.00	23.07	70.07
3	4.83	0.33	25.56	53.28	16.00
4	2.88	0.20	13.34	30.45	53.13
5	4.65	0.00	0.60	13.35	81.40
6	5.85	0.00	22.38	37.36	34.40
7	0.00	0.20	0.53	3.65	95.61
8	0.00	0.33	0.30	1.62	97.75



Вариант №2

Спектр	O	F	Na	Al	S	Ca	Mn	Fe
1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	100.00
2	27.43	0.00	0.00	27.21	3.50	0.00	3.91	37.95
3	48.31	1.73	0.00	47.23	0.00	0.00	0.00	2.73
4	0.00	0.00	11.07	9.04	0.00	0.00	0.00	79.88
5	0.00	0.00	0.00	2.26	0.00	1.20	0.00	96.54

Зоны накопления водорода:

Вариант №5 – КАНВ (5 вкл/мм<sup>2</sup>)

Вариант №1 – скопления корунда (балл 3)

Вариант №2 – марганец (или его сегрегации)

**Повышение чистоты стали по неметаллическим включениям является обязательным условием обеспечения ее стойкости против стресс-коррозии!**



# Роль водорода в развитии процессов стресс-коррозии

## Водородное охрупчивание ускоряют:

- Пластичные сульфиды марганца
  - Другие неметаллические включения, в том числе КАНВ, скопления включений корунда и др
  - Выделения цементита и других карбидов и карбонитридов, расположенных как внутри ферритных зерен, так и по их границам, а также на границах между ферритными и перлитными участками
    - 1) Изначально присутствующие в металле
    - 2) Образующиеся при эксплуатации из-за развития процессов старения, в частности по границам ферритных зерен и структурных составляющих
- В процессе насыщения стали водородом эти выделения становятся карбогидридными. Не исключена возможность формирования карбогидридных наносергегаций
- Образование сегрегаций Mn, Si, P и C по границам первичных аустенитных зерен (по литературным данным, в сталях с феррито-перлитной структурой и повышенным содержанием Mn 1,3% и более. По результатам данного исследования, с содержанием Mn более 1,5%)

Можно предположить, что стали без перлита (с феррито-бейнитной или бейнитной структурой) не склонны к охрупчиванию по данному механизму.



# Роль водорода в развитии процессов стресс-коррозии

## Формы присутствия водорода в зависимости от элементов

### структуры:

- В атомарной или молекулярной форме вблизи определенных неметаллических включений,
- В виде различных типов соединений, карбогидридоподобных выделений и сегрегаций

## Способы предупреждения водородного охрупчивания:

- Ограничение содержания в стали серы – не более 0,003 %,
- Формирование стали с феррито-бейнитной или бейнитной однородной микроструктурой
- Обеспечение чистоты стали по традиционным неметаллическим включениям и КАНВ
- Ограничение содержания в стали  $Mn \leq 1,3\%$



# Основные подходы к комплексному исследованию форм присутствия водорода, в частности, в образцах от труб МГ после эксплуатации

## Сущность термокинетического анализа

нагрев пробы металла в замкнутой вакуумированной реакционной камере

Определение количества выделившегося водорода методом хроматографии

Построение спектров десорбции водорода

Производится периодически после накопления водорода в процессе медленного программированного нагрева ( $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ ) пробы металла от комнатной температуры до  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Измерения начинают при  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  с определением выделившегося водорода через каждые  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Зависимость количества выделившегося водорода от температуры при фиксированной скорости нагрева

## Различные формы присутствия водорода:

- $\text{H}_{50-200}$  – диффузионно-способный водород, выделяющийся при нагревании от  $50$  до  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;
- $\text{H}_{250-400}$  – диффузионно-способный, закрепленный на обратимых дефектах, ловушках водорода, выделяющийся при нагревании от  $200$  до  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;
- $\text{H}_{450-550}$  – большей частью необратимо закрепленный



# Обобщенный анализ результатов определения содержания различных фракций водорода

Был проведен в образцах металла, отобранных на удалении от трещин, с определением предварительных критериев стойкости стали против стресс-коррозии, которые различаются для сталей разных поколений

Т-ра Т, °С	Количество водорода, выделившегося при нагревании со скоростью 5 °С/мин от 20 до 550 °С ( $H_{Т/К}$ ) и общего водорода ( $H_{общ.}$ ), см <sup>3</sup> /100 г									
	Образец №1		образец №2		образец №3		образец №4		образец №5	
	Исх.	после навод.	Исх.	после навод.	исх.	после навод.	Исх.	после навод.	Исх.	После навод.
$\Sigma_{50-200}$	0,001	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$\Sigma_{250-400}$	0,09	0,014	0,093	0,024	0,049	0,001	0,01	0,01	0,006	0,032
$\Sigma_{450-550}$	0,539	0,792	0,332	0,63	0,749	0,253	0,483	0,61	0,432	1,032
$\Sigma_{общ550}(H_{Т/К})$	0,63	0,81	0,43	0,65	0,80	0,25	0,49	0,62	0,44	1,06
$H_{общ.}$	4,5	16	10	10	4,5	6	2,5	9	1	5
Срок экпл.	29 лет		16 лет		26 лет		34 года		21 год	

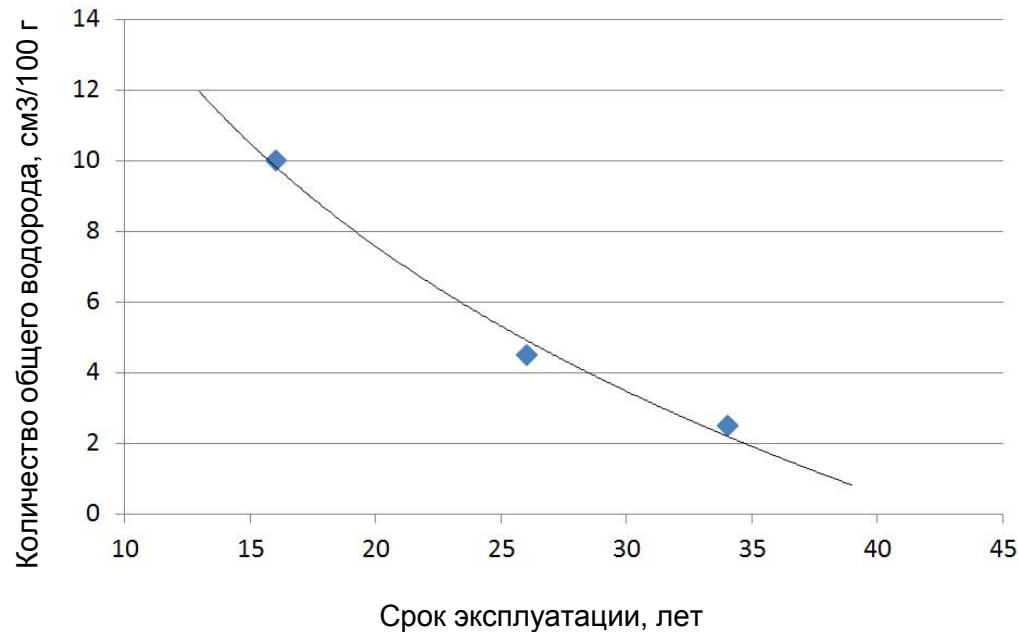
$\Sigma_{общ550}$  (ниже «термокинетический водород»  $H_{Т/К}$ ) - суммарное содержание водорода, выделившееся при термокинетическом анализе при температурах до 550 °С

$H_{общ.}$  - общее содержание водорода, определенное методом восстановительного плавления



# Анализ полученных данных для сталей класса 1

- Наиболее опасны для возникновения стресс-коррозии сталей класса 1 процессы старения, сопровождающиеся образованием сегрегаций и водородного охрупчивания с образованием карбонидных выделений и сегрегаций, при термокинетическом анализе соответствующих высокотемпературным фракциям водорода.

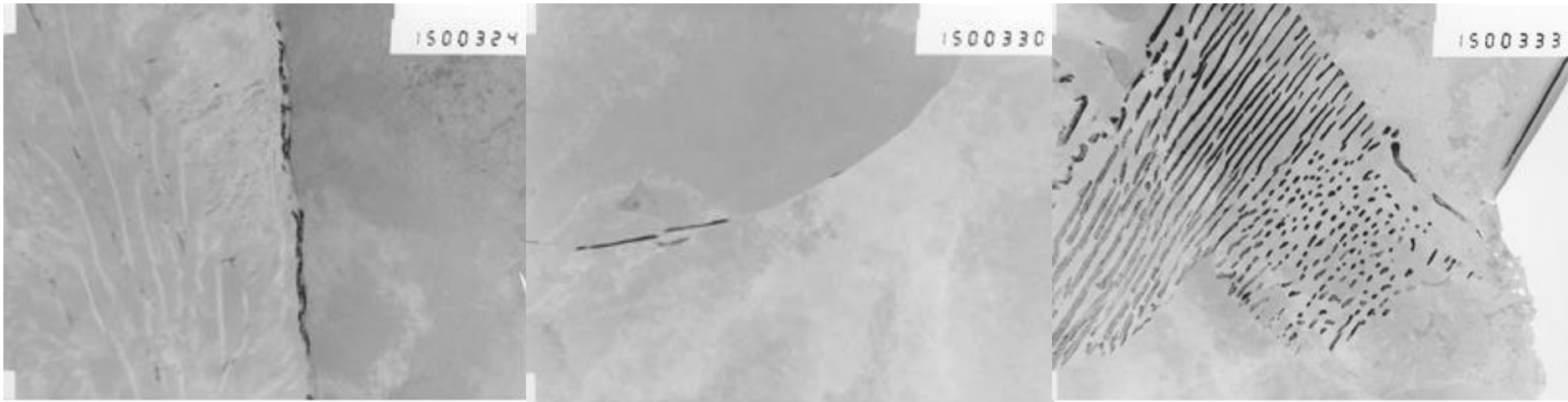






# Результаты электронномикроскопического исследования образцов стали варианта №2

Вид выделений карбонитридов в металле по границам перлитных колоний и по границам зерен (темнопольное изображение в рефлексе цементита),  $\times 15\ 000$

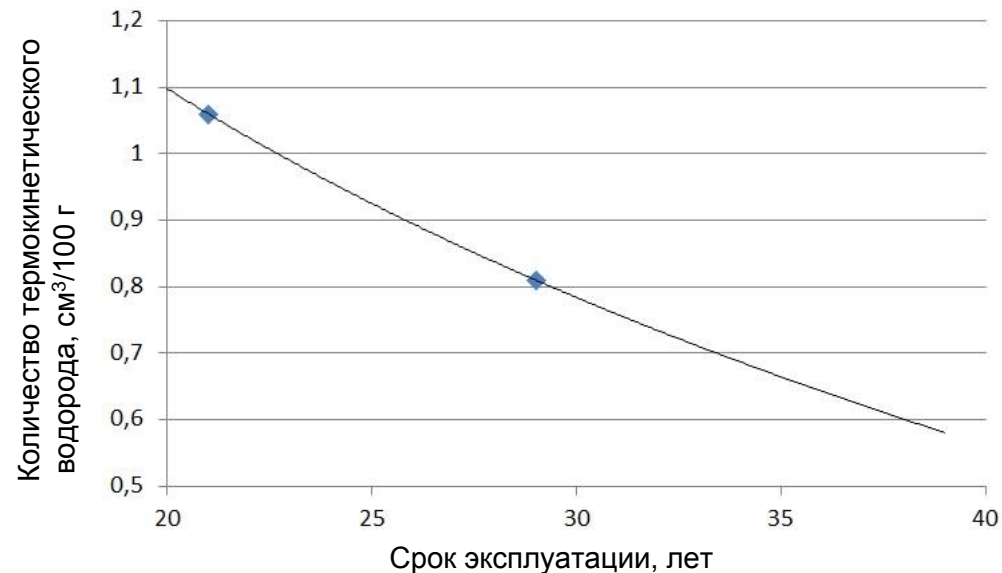


Результаты электронномикроскопического исследования свидетельствуют об образовании цементитных выделений по границам зерен и структурных составляющих, особенно вблизи перлитных колоний, которые могут быть важным источником углерода, участвующего в процессах старения



## Требования к характеристикам стали класса 2, влияющим на ее стойкость против стресс-коррозии

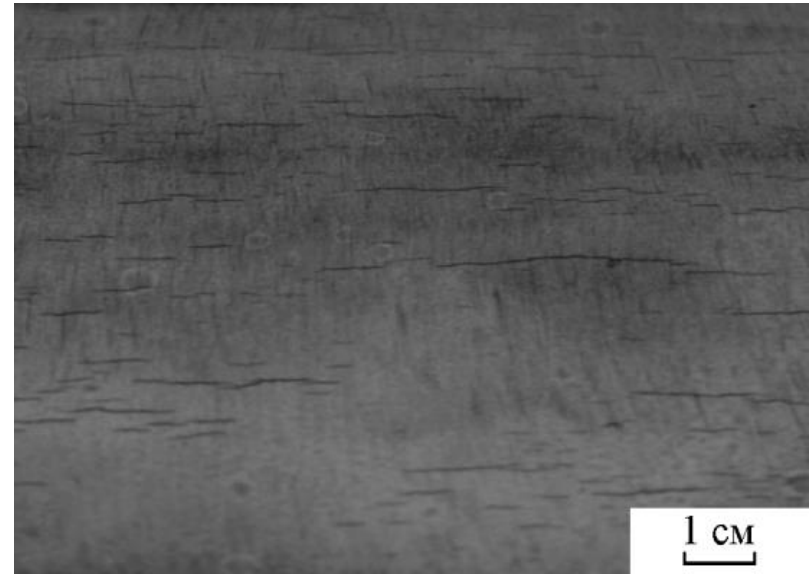
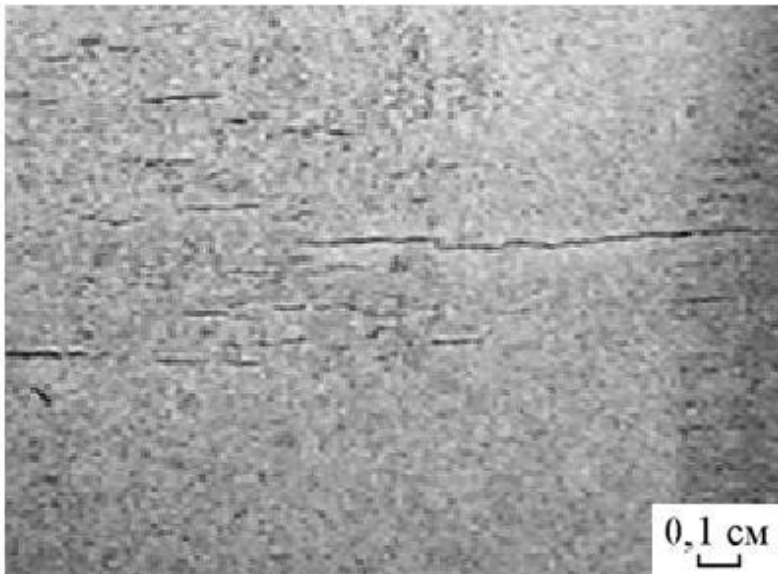
- ❖ Для сталей класса 2 наблюдается корреляция срока безаварийной эксплуатации с суммарным содержанием фракций водорода, выделившегося до температур 550 °С и соответствующего скоплению молекулярного водорода вокруг КАНВ и скоплениям других неметаллических включений. При содержании  $H_{Т/К}$  не более 0,6 ppm, срок безаварийной эксплуатации МГ может составить не менее 30 лет.





# Метод циклических испытаний крупномасштабных образцов фрагментов труб

Является наиболее адекватной методикой оценки склонности к КРН. Морфология трещин, образованных на поверхности образцов при таких испытаниях соответствуют морфологии трещин, образованных в реальных условиях эксплуатации магистральных труб.



Коррозионно-механические трещины на поверхности трубной стали:  
а – трещины на поверхности модельного образца после испытаний;  
б – эксплуатационные трещины КРН на трубе после 26 лет эксплуатации



Основной критерий склонности к КРН при циклических испытаниях – число циклов до появления трещины. По значению данного параметра предложено ранжировать стали на 4 класса стойкости:

- $N_{тр} \leq 40000$  – 3 класс (высокая склонность);
- $40000 < N_{тр} \leq 55000$  – 2 класс (средняя склонность);
- $55000 < N_{тр} \leq 60000$  – 1 класс (низкая склонность);
- $N_{тр} > 60000$  – 0 класс (сталь не склонна к КРН).

Учитывая трудоемкость метода циклических испытаний крупномасштабных образцов, целесообразно его использовать в исследовательских целях, а из опробованных в данной работе менее трудоемких методов выбрать методы, результаты испытаний по которым в наибольшей степени коррелируют с результатами циклических испытаний.



# Химический состав исследуемых сталей

№	Сталь	Содержание элементов, масс. %												
		C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	Al	Ti	V	Nb
1	K60	0,064	0,23	1,57	0,009	0,002	0,015	0,20	0,16	0,11	0,035	0,016	0,05	0,047
2	K65	0,074	0,25	1,83	0,009	0,002	0,018	0,19	0,24	0,23	0,036	0,014	0,02	0,027
3	K60	0,090	0,26	1,52	0,009	<0,002	0,036	0,03	0,09	0,11	0,037	0,019	0,06	0,04
4	K65	0,063	0,22	1,69	0,008	0,002	0,24	0,23	0,22	0,08	0,034	0,017	0,04	0,066
5	K60	0,065	0,26	1,58	0,008	0,002	0,019	0,17	0,13	0,10	0,038	0,015	0,03	0,045
6	K65	0,059	0,25	1,53	0,008	<0,002	0,22	0,20	0,24	0,057	0,041	0,025	0,02	0,055
7	K60	0,053	0,28	1,17	0,010	<0,002	0,19	0,36	0,10	0,012	0,026	0,010	0,040	0,047
8	K65	0,068	0,14	1,78	0,011	0,002	0,028	0,30	0,20	0,31	0,029	0,008	-	0,033
9	K65	0,053	0,16	1,75	0,007	<0,002	0,030	0,14	0,23	0,14	0,031	0,013	-	0,034

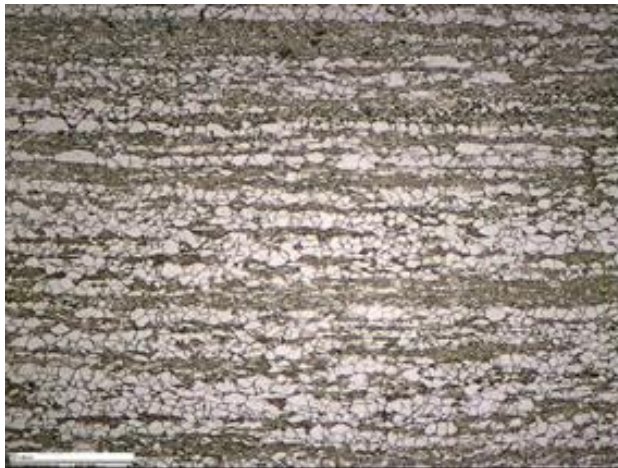
Стали всех вариантов отличаются низким содержанием углерода (менее 0,1%) и очень низким содержанием серы (не более 0,002%), что характерно для современных сталей, предназначенных для строительства МГ.



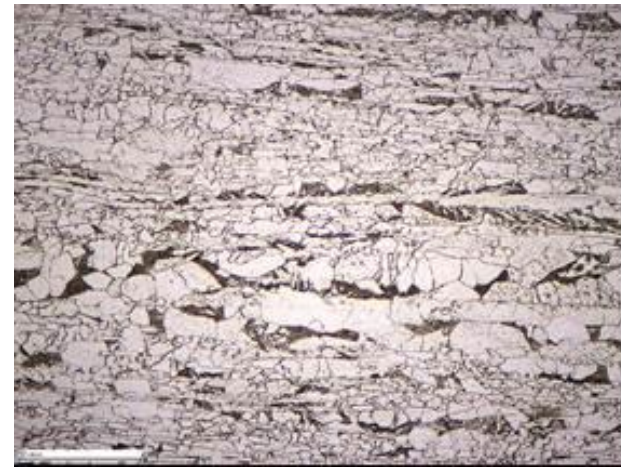
# Металлографический анализ исследуемых сталей

№	Сталь	Характер микроструктуры
1	К60	ПФ(20%) + ИФ
2	К65	ИФ + М/А
3	К60	ПФ(44%) + ИФ
4	К65	ИФ+ М/А
5	К60	ИФ+ М/А
6	К65	ИФ+ М/А
7	К60	Ф(<10%)+ИФ+Б+М/А
8	К65	Ф(<10%)+ИФ+Б
9	К65	ИФ+Б+М/А

Ф – полигональный феррит,  
Б – бейнит,  
ИФ – игольчатый феррит,  
М/А – фаза (мартенсит и остаточный аустенит)



Феррито-бейнитная  
полосчатость, образец №1



Большое (40%) количество  
полигонального феррита, образец №3



# Сопоставление результатов металлографических исследований с результатами циклических испытаний

№ вар.	%ПФ	Макс. балл н.в. по ГОСТ 1778	КАНВ 1	КАНВ 2	Результаты оценки склонности к КРН при циклических испытаний	
					Число циклов до образования трещин	Класс склонности
1	20	1	5,0	1,0	52750	1
2	5	1	1,4	1,3	56000	1
3	44	1	0,7	1,5	37975	3
4	0	1	5,2	1,8	50000	2
5	0	1	2,5	0,7	57200	1
6	0	1	2,2	1,6	66900	0
7	<10	3	1,2	0,5	57950	1
8	<10	2	3,3	1	60500	0
9	0	3	0,4	0,8	57000	1

Основные структурные факторы, вызывающие повышение склонности стали к КРН:

- содержание полигонального феррита более 20%,
- загрязненность КАНВ 1 более 5 вкл/мм<sup>2</sup>



Сводные данные о стойкости стали против КРН по различным критериям:

- числу циклов до зарождения трещин при циклических испытаниях крупномасштабных образцов,
- токовым показателям при электрохимических испытаниях
- содержанию термокинетического водорода после наводороживания.

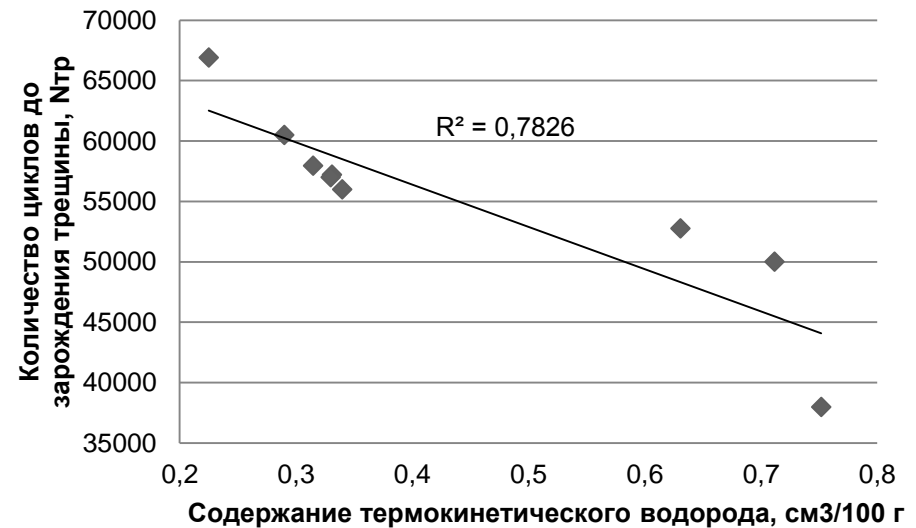
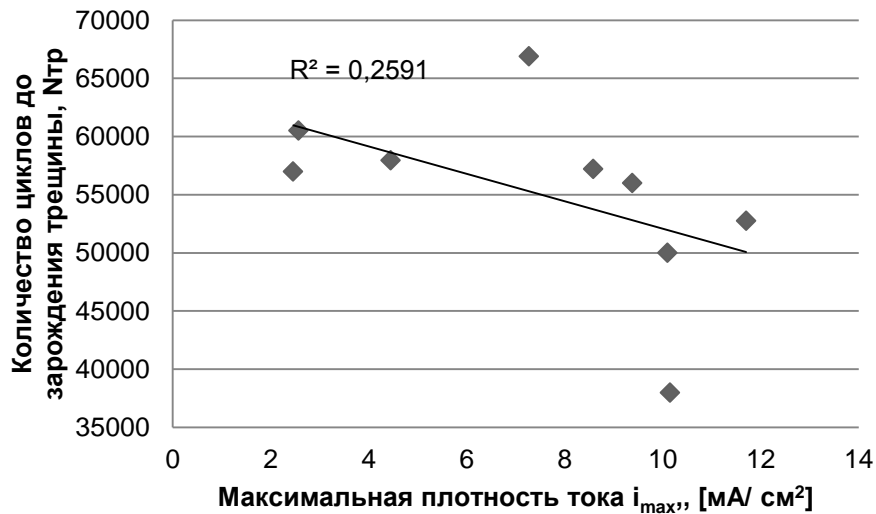
№ обр.	Циклические испытания		Максимальная плотность тока $i_{\max}$ , [мА/ см <sup>2</sup> ]	Содержание термокинетического водорода, %
	Число циклов до образования трещин	Класс склонности		
<b>1</b>	<b>52750</b>	<b>2</b>	<b>11,7</b>	<b>0,631</b>
2	56000	1	9,38	0,340
<b>3</b>	<b>37975</b>	<b>3</b>	<b>10,15</b>	<b>0,752</b>
<b>4</b>	<b>50000</b>	<b>2</b>	<b>10,10</b>	<b>0,712</b>
<b>5</b>	<b>57200</b>	<b>2</b>	<b>8,58</b>	<b>0,331</b>
<b>6</b>	<b>66900</b>	<b>0</b>	<b>7,27</b>	<b>0,225</b>
7	57950	1	4,45	0,315
<b>8</b>	<b>60500</b>	<b>0</b>	<b>2,57</b>	<b>0,290</b>
9	57000	1	2,46	0,330





## Сводные данные о склонности стали к КРН по различным критериям:

- числу циклов до зарождения трещин при циклических испытаниях крупномасштабных образцов,
- токовым показателям при электрохимических испытаниях
- содержанию термокинетического водорода после наводороживания.



Учитывая хорошую корреляцию между Nтр и содержанием термокинетического водорода, возможно ввести ранжирование по классам склонности к КРН в зависимости от Нт/к (см³/100 г):

- Нт/к > 0,7 – 3 класс (высокая склонность);
- 0,6 < Нт/к ≤ 0,7 – 2 класс (средняя склонность);
- 0,3 < Нт/к ≤ 0,6 – 1 класс (низкая склонность);
- Нт/к ≤ 0,3 – 0 класс (сталь не склонна к КРН).

Между Nтр и  $i_{max}$  также наблюдается некоторая корреляция, однако для применения электрохимических методов для определения склонности металла труб магистральных газопроводов к КРН необходима их доработка



# Обобщенный алгоритм освоения производства сталей и труб повышенной стойкости против стресс-коррозии

1. Комплексное исследование трубных сталей для МГ текущего производства, включая определение параметров металлургического качества сталей с параллельными испытаниями на стойкость против стресс-коррозии по методикам циклических испытаний образцов фрагментов труб в коррозионной среде, термокинетического анализа водорода в стали после испытаний, а также по существующим электрохимическим методикам оценки стойкости против локальной коррозии (ЦНИИчермет, ВНИИГАЗ).

2. Разработка требований к параметрам металлургического качества трубных сталей повышенной стойкости против стресс-коррозии и к методам их испытаний, в том числе аттестационных (включая доработку электрохимической методики ЦНИИчермет и ВМЗ для создания эксперессного метода оценки стойкости против стресс-коррозии).

3. Разработка технологии и освоение производства сталей и труб различных классов прочности повышенной стойкости против стресс-коррозии и к другим деградационным процессам, имеющим место при эксплуатации МГ



***Спасибо за внимание!***