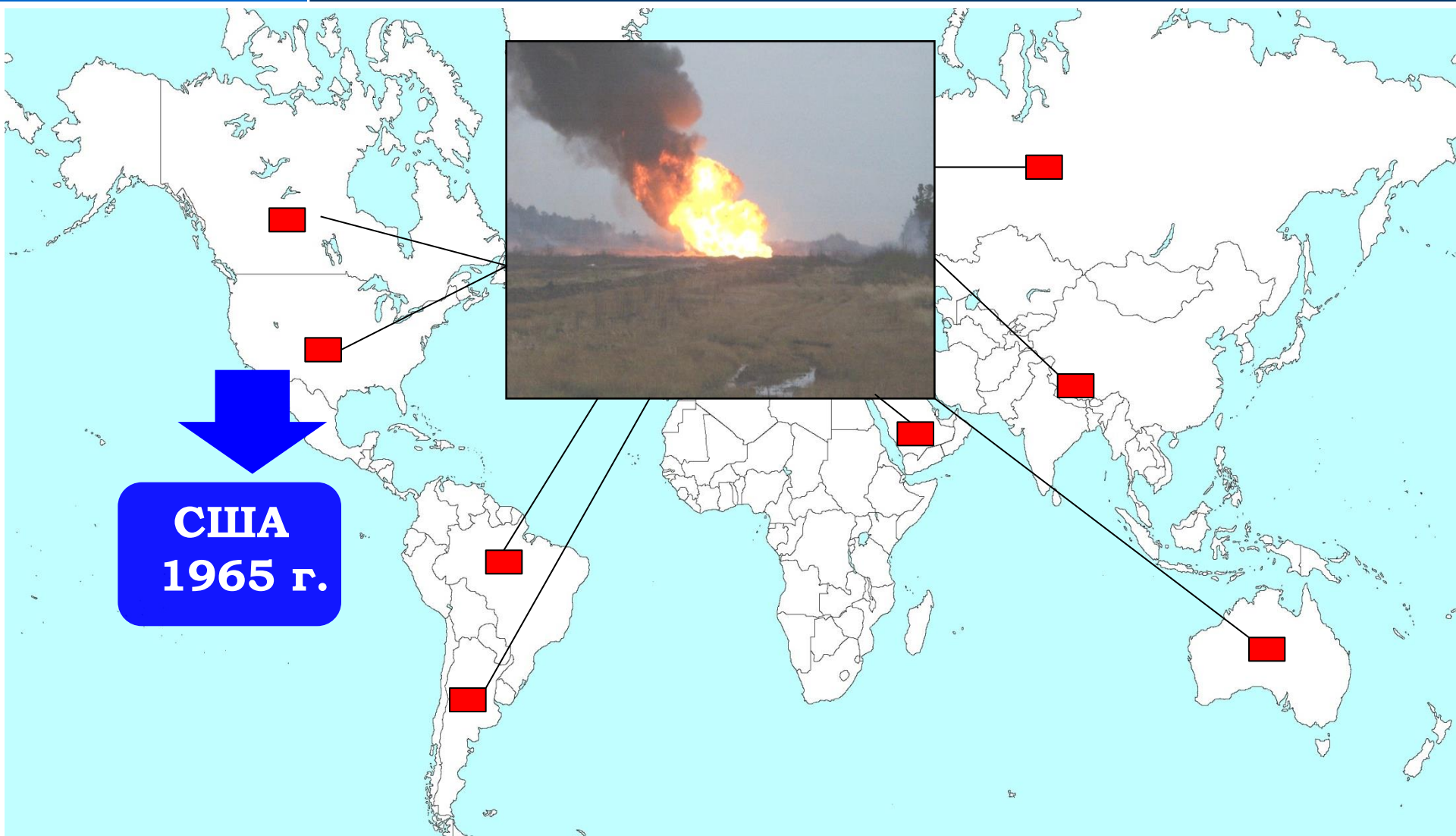


# **ЗАКОНОМЕРНОСТИ КОРРОЗИОННОГО РАСТРЕСКИВАНИЯ ПОД НАПРЯЖЕНИЕМ ТРУБНЫХ СТАЛЕЙ КЛАССА ПРОЧНОСТИ X70 В МОДЕЛЬНЫХ ГРУНТОВЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ С рН БЛИЗКИМ К НЕЙТРАЛЬНОМУ**

**к.х.н. Р.И. Богданов , к.т.н. Ряховских**

**Лаборатория исследования процессов коррозионного растрескивания под напряжением**

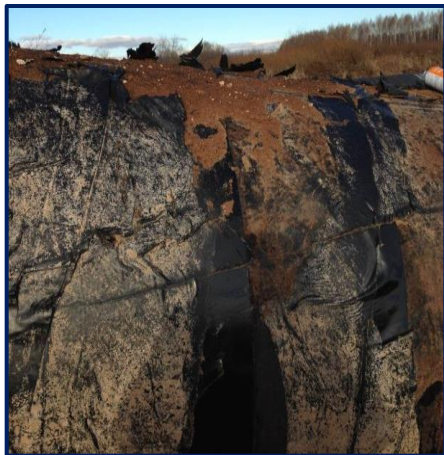
**ООО «Газпром ВНИИГАЗ»**



**США  
1965 г.**

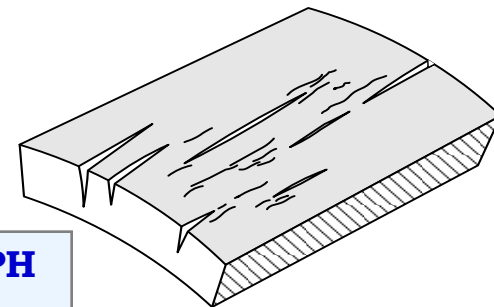


## СОСТАВ ГРУНТОВОГО ЭЛЕКТРОЛИТА



**КРН всегда протекает на фоне не удовлетворительного состояния защитного покрытия**

**Пример образования трещин КРН на поверхности металла труб**

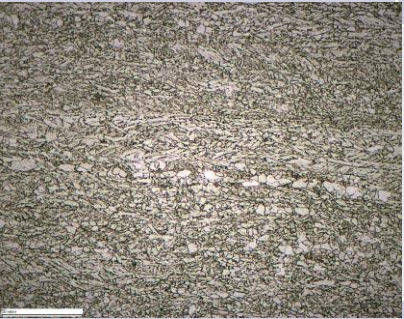
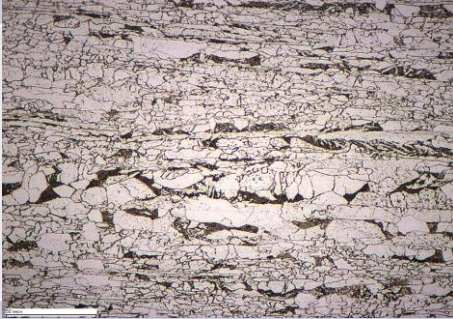
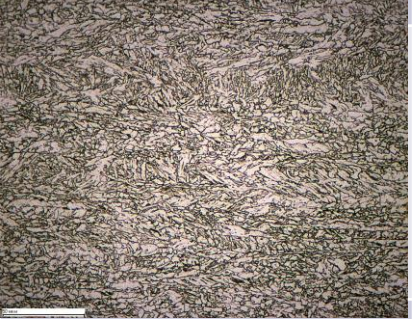



## Цели и задачи работы

**Цель работы - установить закономерности коррозионно-механического поведения трубной стали X70 в модельных грунтовых электролитах с рН близким к нейтральному**

**Задачи работы:**

- 1) исследовать влияние локальных дефектов поверхности металла труб на образование стресс-коррозионных трещин**
- 2) исследовать влияние на стойкость против КРН структуры стали класса прочности X70, сформированной в процессе металлургического и трубного передела**
- 3) оценить влияние химического состава коррозионной среды на скорость роста трещины в трубной стали X70 при статической и циклической нагрузке**
- 4) выполнить сравнительные исследования стресс-коррозионных трещин в сталях класса прочности X70, полученных по результатам коррозионно-механических испытаний и эксплуатации МГ**
- 5) предложить механизм КРН трубной стали X70 в грунтовых электролитах с рН близким к нейтральному**

№ стали	1	2	3	4
Технология формовки труб	УОЕ – формовка	УОЕ – формовка	Вальцовая формовка	УОЕ – формовка
Зоны вырезки образцов	2п/3 – п	2п/3 – п	2п/3 – п	2п/3 – п
Структура (x500) центр листа				
Ближе к наружной поверхности	ФП(46%)+Б (полосчатость)	ФП(52%)+Б	ИФ+Б+ОА	Ф+П
Осевая зона	ФП (24%)+Б	ФП(48%)+П(6%)+Б (разнозер., полосч.)	ИФ+Б+ОА	Ф+П
$\sigma_T$ , МПа – $\sigma_B$ , МПа – HV	523 – 618 – 241	531 – 634 – 231	581 – 645 – 254	538-622-226

**Примечание:** ФП – полигональный феррит; Б – бейнит; ИФ – игольчатый феррит; ОА – остаточный аустенит; П – перлит; Ф - феррит

## ТРАДИЦИОННЫЕ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ВКЛЮЧЕНИЯ

№ стали	Сульфиды	Оксиды точечные	Оксиды строчечные	Силикаты	Силикаты пластичные	Силикаты хрупкие
1	0	1	0	0	0	0
3	0	1	0	0	0	0
<b>3</b>	0	<b>3</b>	0	<b>26</b>	0	<b>1a</b>

## НОВЫЕ ТИПЫ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ

№ стали	Вблизи наружной поверхности КАНВ, вкл./мм <sup>2</sup>	По сечению образца КАНВ, вкл./мм <sup>2</sup>
1	<b>4.0</b>	<b>5.1</b>
2 (разнозер., полосч.)	3.0	0.7
3	2.5	3.6

## 1. Раствор NS-4 (pH 7.0)

$KCl$  (122мг/л)

$NaHCO_3$  (483мг/л)

$CaCl_2$  (181мг/л)

$MgSO_4$  (131мг/л)

+ БОРАТНЫЙ БУФЕРНЫЙ РАСТВОР

$0.4M H_3BO_3 + 0.01M Na_2B_4O_7$

## 2. Цитратный буферный раствор (pH 5.5)

$0.1M C_6H_8O_7 + 0.25M NaOH + 0.1M KCl$

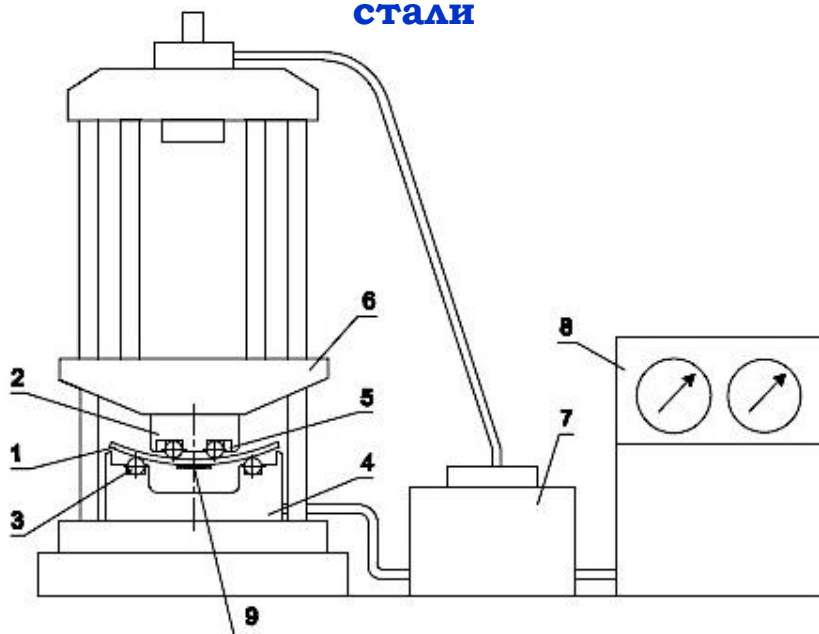
3. **ДОБАВКИ:**  $Mg(H_2PO_4)_2$ ,  $Na_2S$ ,  $CaCl_2$ ,  $NaNO_3$ ,  $NaHCO_3$ ,  $KI$ ,  $NH_4CNS$ , 1,2,3-бензотриазол, тиомочевина, катамин АБ



# Коррозионно-механические испытания

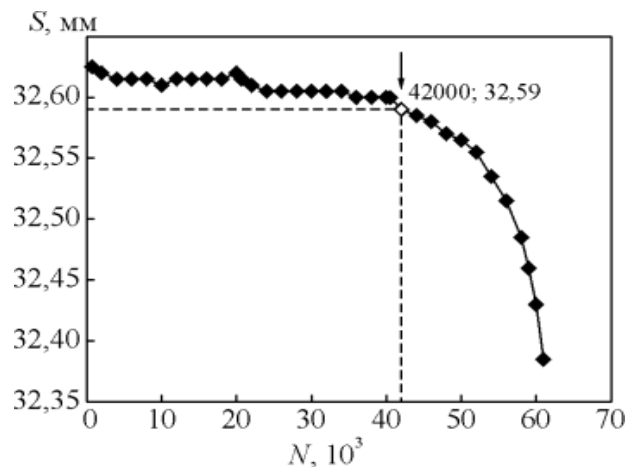
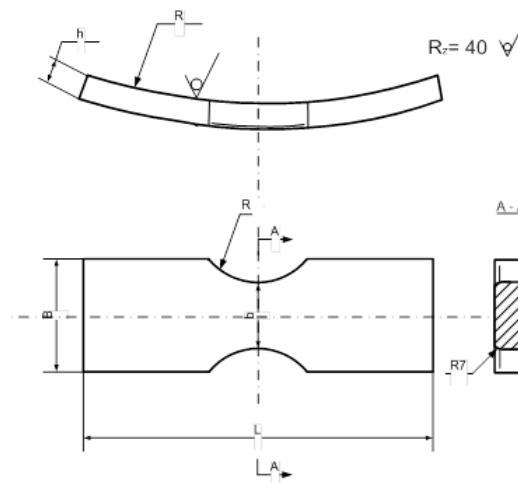
## I. Исследования стадии образования колонии трещин

**Схема стенда для испытаний  
полнотолщинных образцов трубной  
стали**



1 – испытательный образец; 2 – верхняя опора; 3 – шарнирная опора; 4 – нижняя опора; 5 – проставка; 6 – подвижная траверса; 7 – гидропульсатор; 8 – силовой измеритель и пульт управления; 9 – ячейка с коррозионной средой

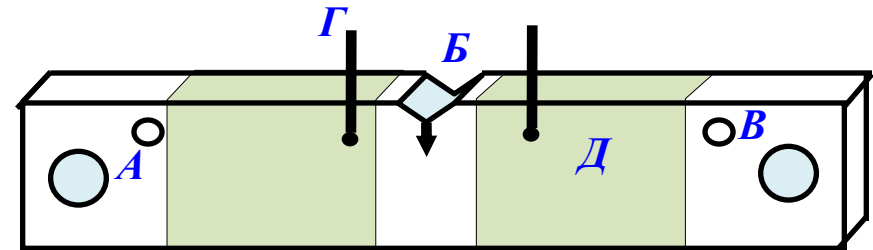
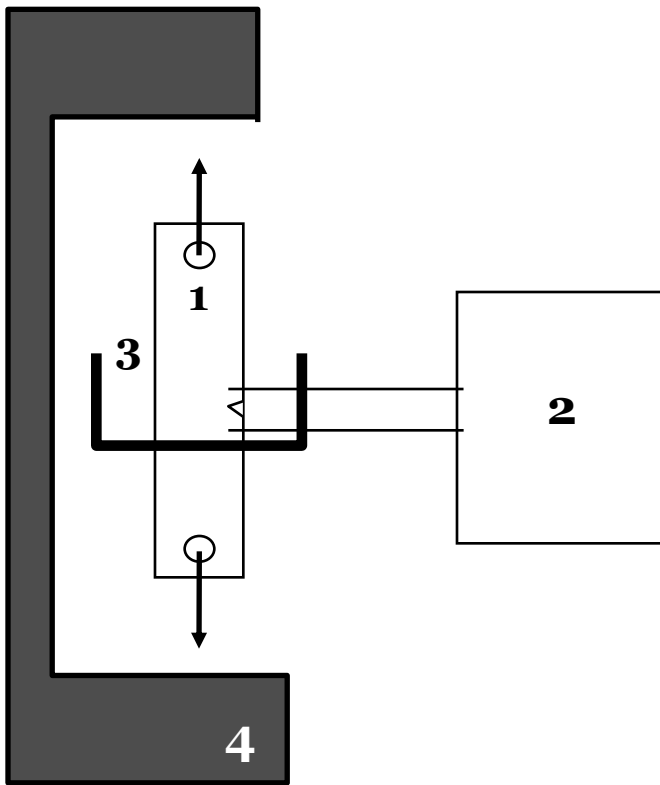
**Эскиз и общий вид образца для  
проведения испытаний**



**Диаграмма  
изменения  
величины  
перемещения  
захвата  
испытательной  
машины  $S$  от  
количества  
циклов  
нагрузки  $N$**



## Схема стенда и образца для измерения скорости роста трещины



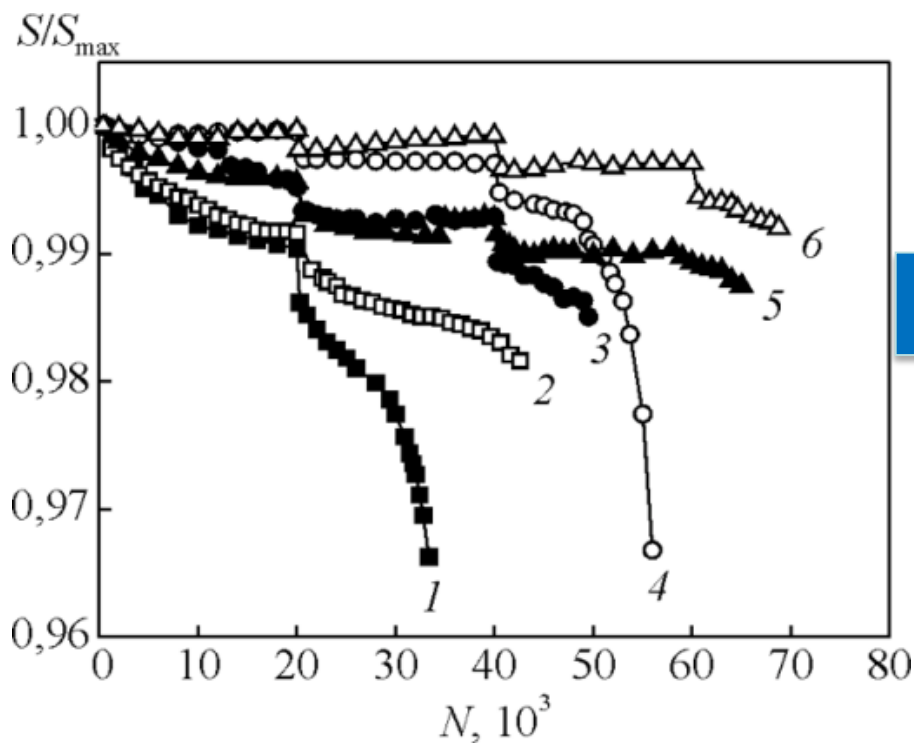
А - отверстия для крепления в разрывной машине,  
 Б - концентраторы напряжений треугольной формы,  
 В - отверстия с резьбой для токоподводов,  
 Г- контакты для измерения потенциала,  
 Д - химически стойкий лак.

Прирост длины трещины ( $\Delta l$ ) равен уменьшению толщины образца:

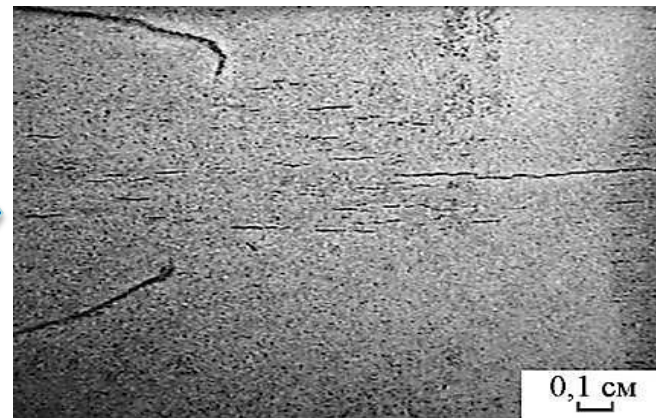
$$\Delta l = \Delta d = d_0(1 - R_0/R)$$

Скорость роста трещины определяли по тангенсу угла наклона кривой  $\Delta l$  от времени испытаний ( $t$ ):  $V = \Delta l/t$

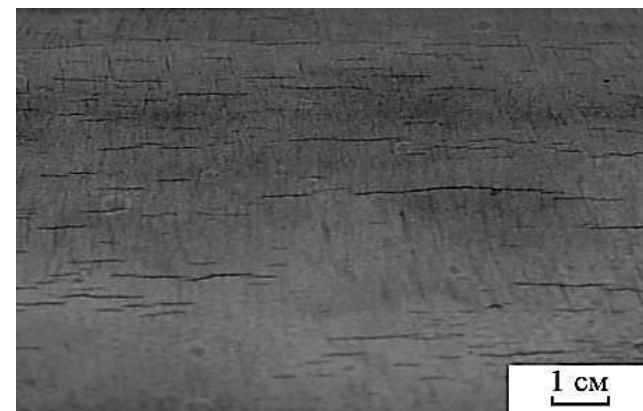
# Зависимость перемещения захватов от числа циклов в процессе испытаний до образования трещин



**Поверхность рабочей части образца после испытаний**



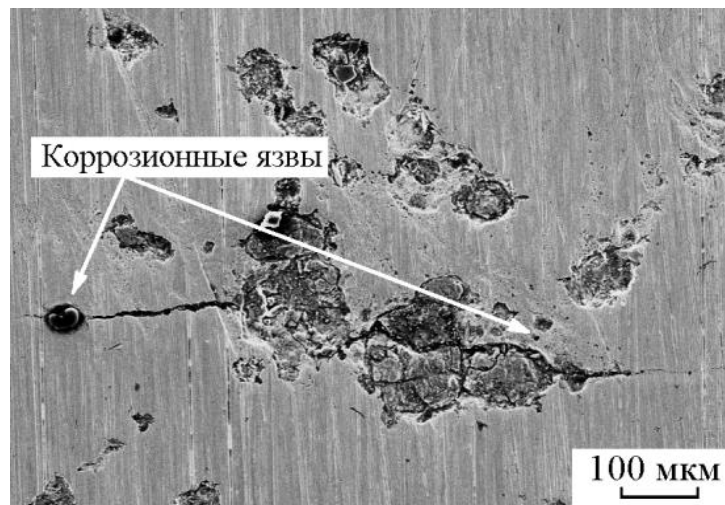
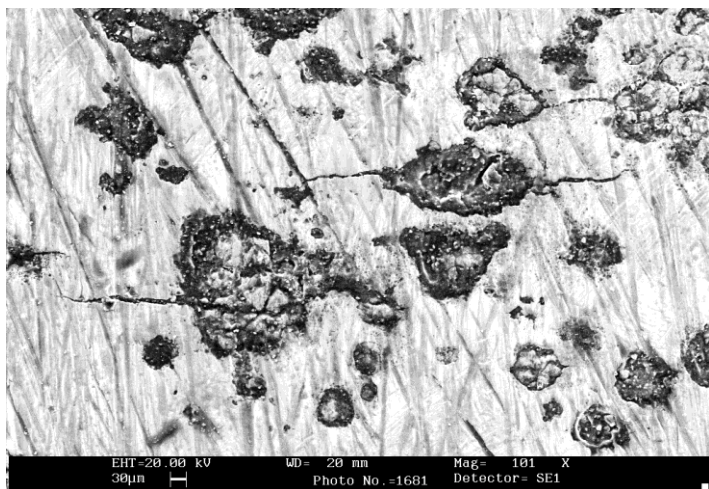
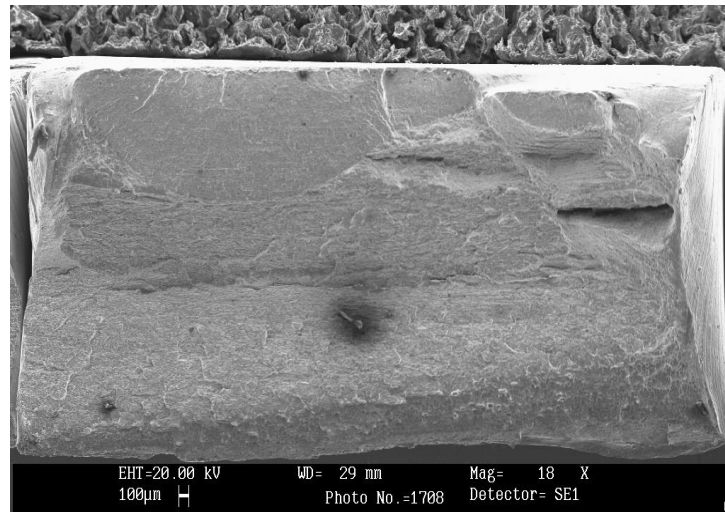
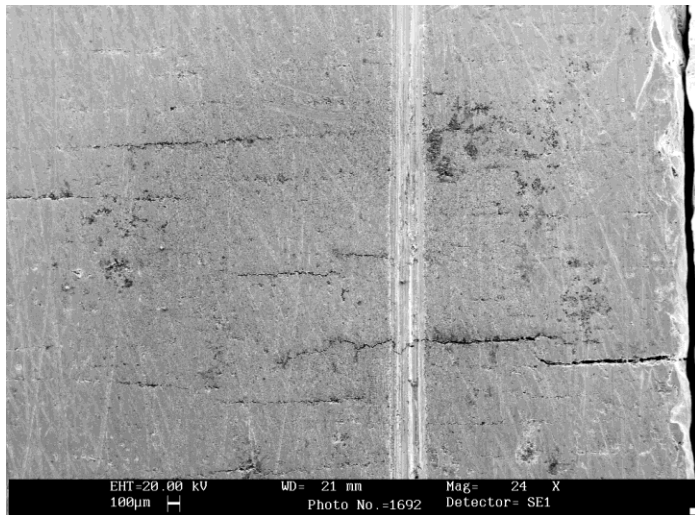
**Поверхность трубы с эксплуатационными трещинами КРН после 26 лет эксплуатации**



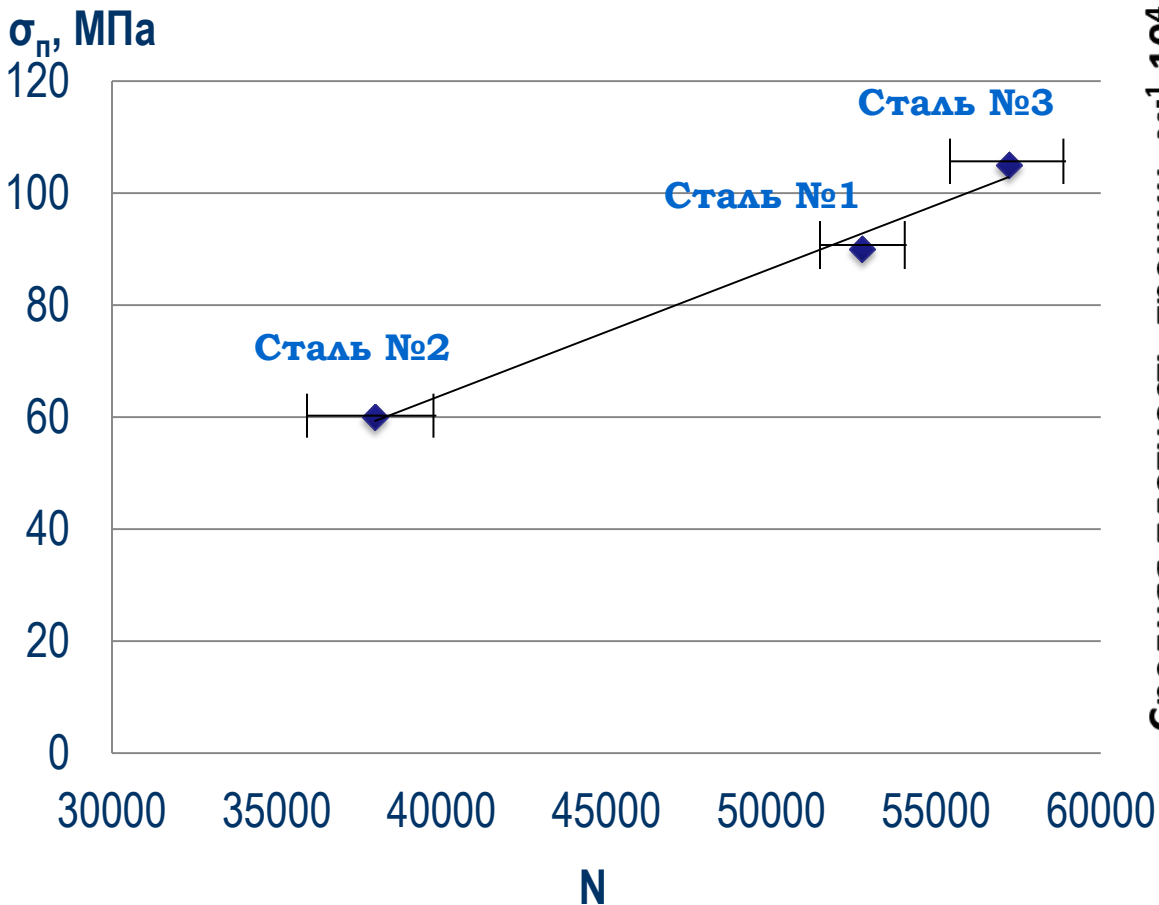
**1, 2 — UOE-формовка, обр. 1.1 и 1.2**

**3, 4 — UOE-формовка, обр. 2.1 и 2.2**

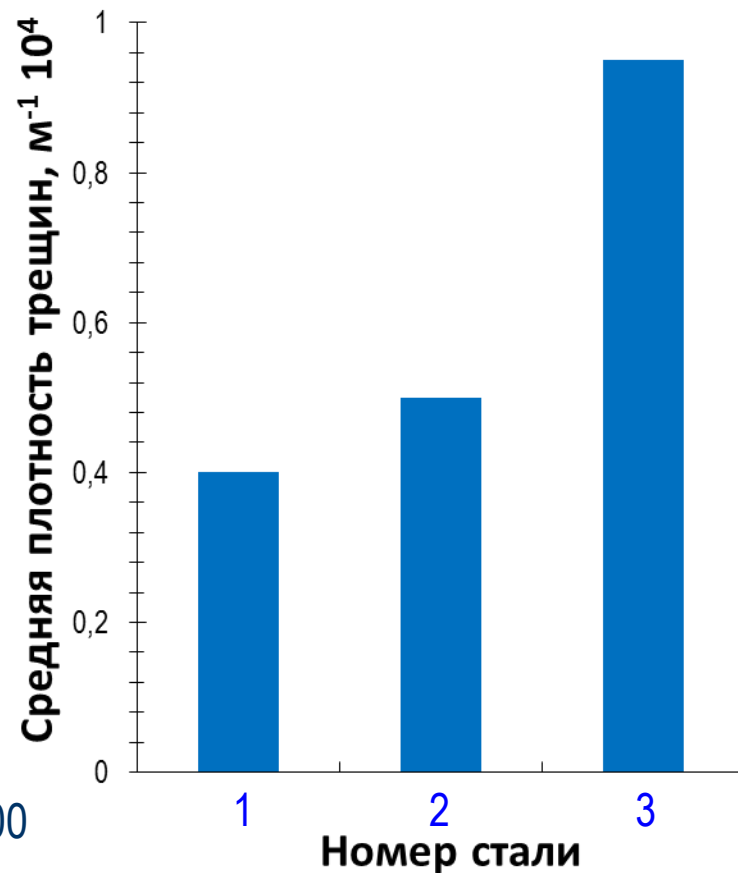
**5, 6 — вальцовая формовка, обр. 3.1 и 3.2**

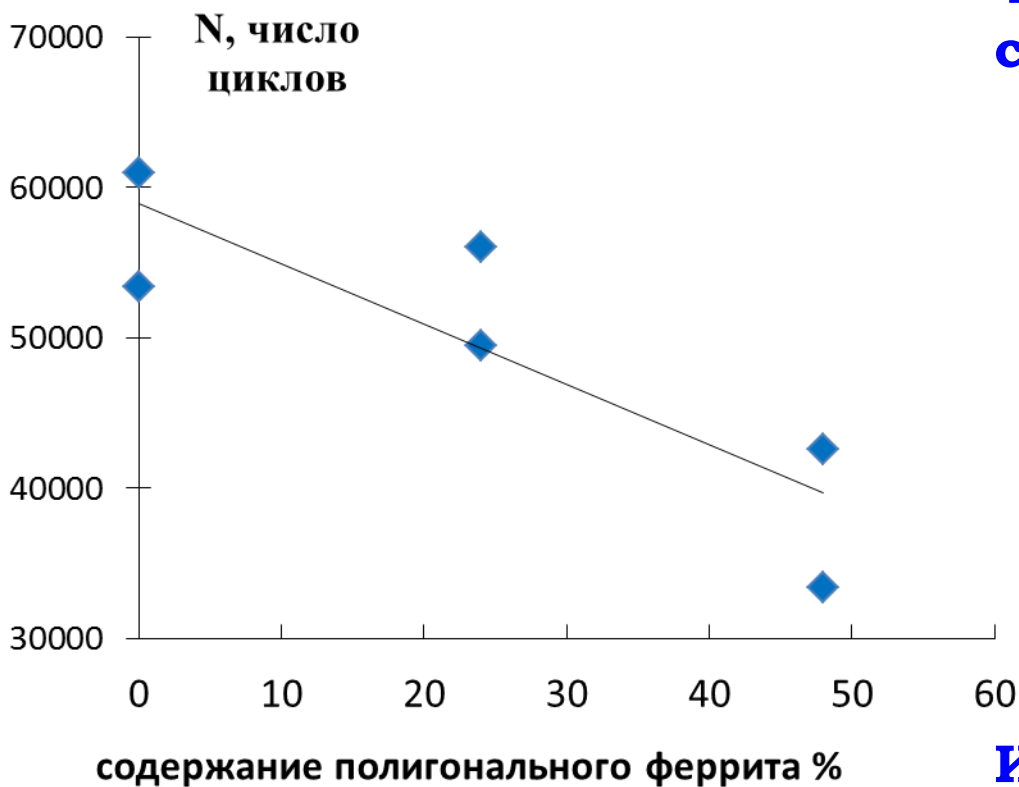


**Зависимость пороговых напряжений от количества циклов**



**Плотность трещин на поверхности образцов**





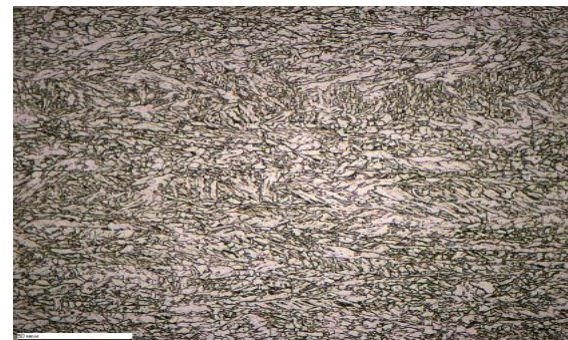
**Ф(24%)+Б**  
**сталь №1**



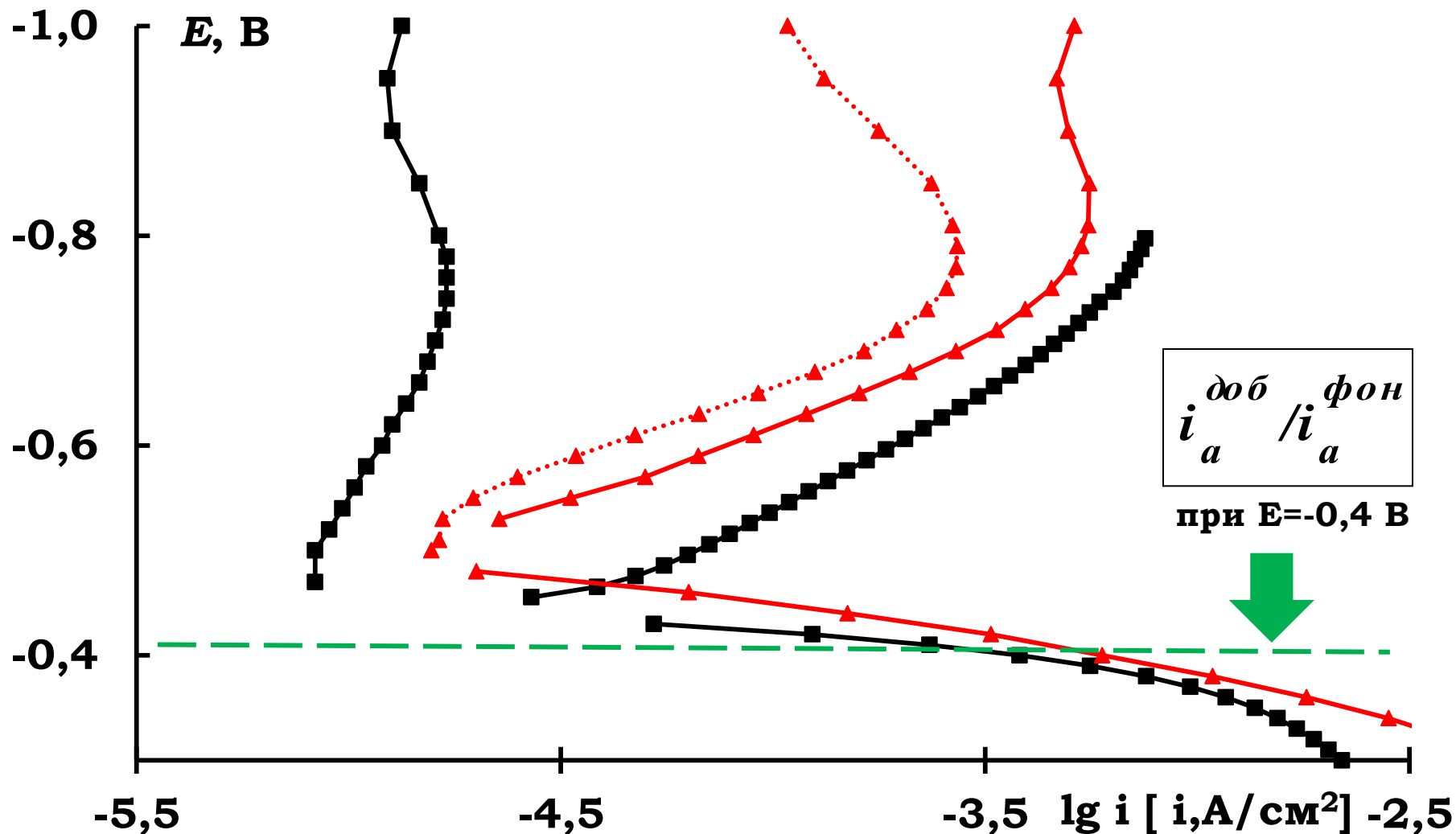
**Ф(48%)+**  
**П(6%)+Б**  
**сталь №3**



**ИФ+Б+ОА**  
**сталь №5**



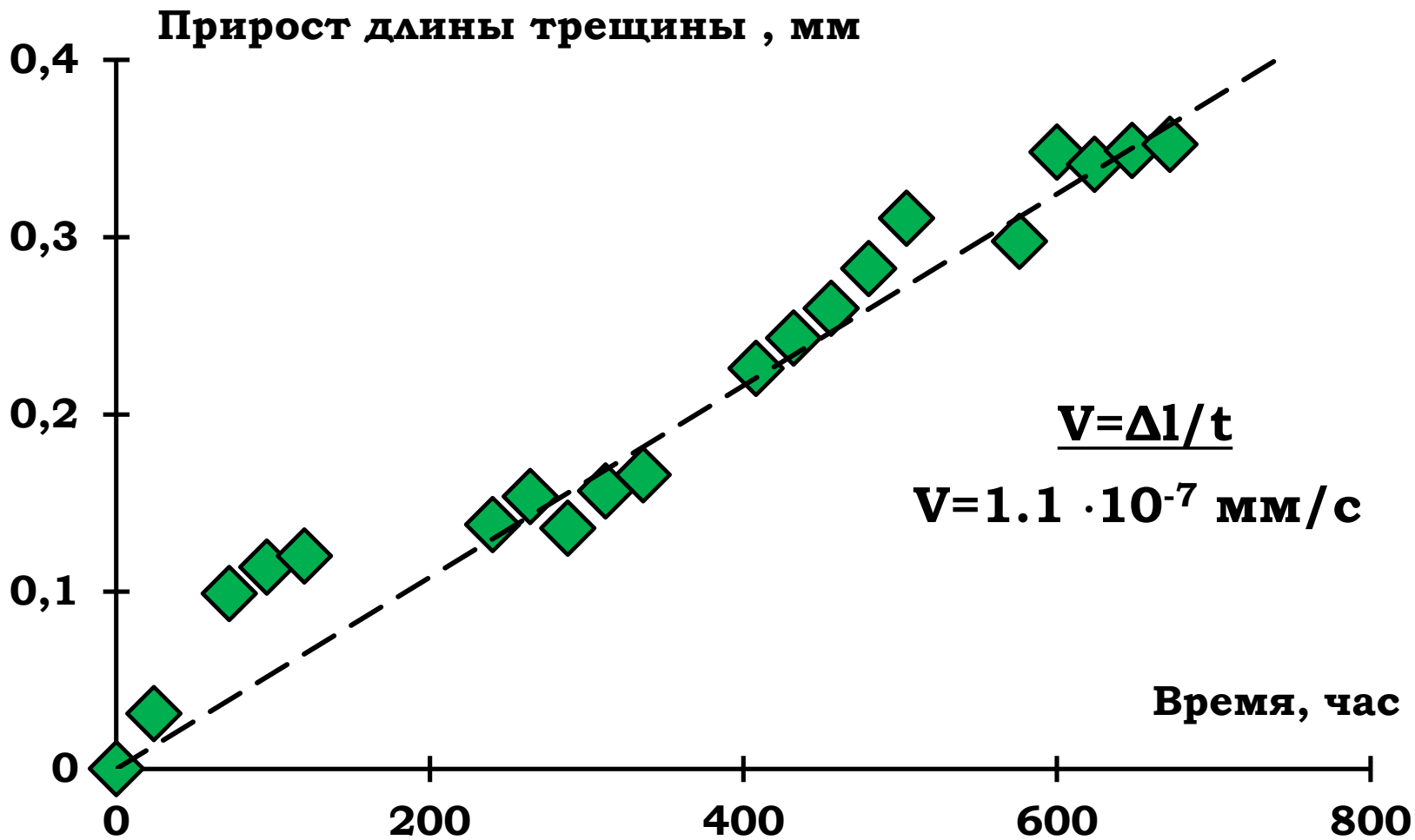
# Поляризационные кривые и кривые скорости внедрения водорода в цитратном буфере



# Сводная таблица результатов поляризационных измерений в цитратном буфере pH 5.5

№ р-ра	Состав раствора	$E_{кор}$ , В	$i_p$ , мкА/см <sup>2</sup>	$i_a^{доб} / i_a^{фон}$
1	ЦИТРАТНЫЙ БУФЕР (ЦБ)	-0.455	8	1
2	ЦБ + 10мМ NaHCO <sub>3</sub>	-0.475	7	<b>3.50</b>
3	ЦБ + 1мМ Na <sub>2</sub> S	-0.50	<b>16</b>	<b>1.56</b>
4	ЦБ+10мМ Mg(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	-0.49	9	<b>4.63</b>
7	ЦБ + 100мМ NaNO <sub>3</sub>	-0.445	<b>3</b>	1
8	ЦБ+ 50мМ CaCl <sub>2</sub>	-0.44	<b>6</b>	0.81
9	ЦБ+ 1мМ KI	-0.47	<b>14</b>	1.12
10	ЦБ + 10ММ NH <sub>4</sub> SCN	-0.48	7	<b>0.57</b>
11	ЦБ + 50мМ ТИОМОЧЕВИНЫ	-0.5	<b>15</b>	<b>0.33</b>
13	ЦБ+ 10 мМ 1,2,3-БЕНЗОТРИАЗОЛА	-0.44	7	<b>0.69</b>
14	ЦБ+ 1г/л КАТАМИНА + 1мМ Na <sub>2</sub> S	-0.42	<b>13</b>	<b>&lt; 0.01</b>

# Зависимость прироста длины трещины в образце от времени при статической нагрузке

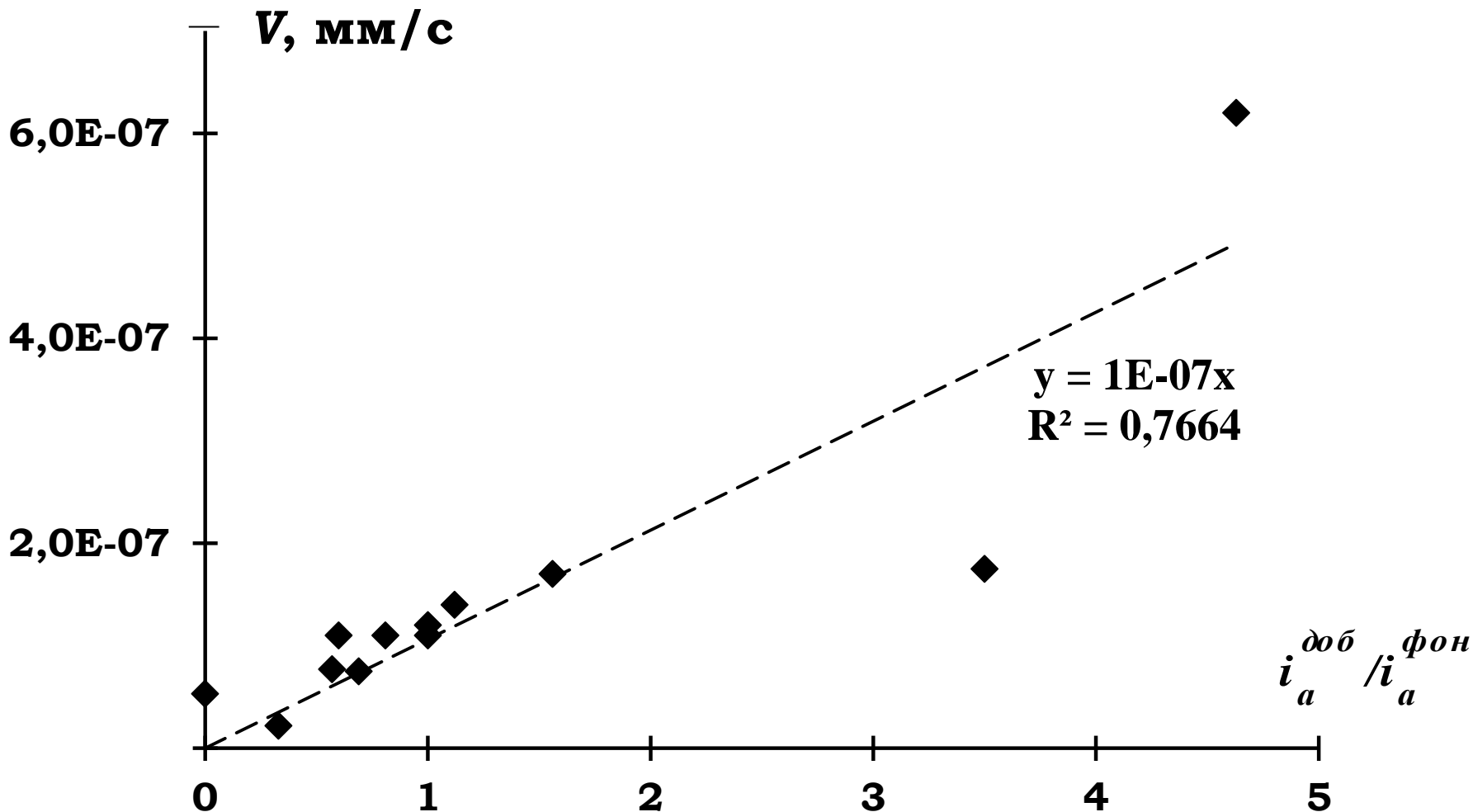




# Сводная таблица результатов коррозионно-механических испытаний в цитратном буфере pH 5.5

№ р-ра	Состав раствора	$E_{корр}$ , В	$i_p$ , мкА/см <sup>2</sup>	$i_a^{доб} / i_a^{фон}$	$V$ , мм/с
1	ЦИТРАТНЫЙ БУФЕР (ЦБ)	-0.455	8	1	$1.1 \pm 0.2 \cdot 10^{-7}$
2	ЦБ + 10мМ NaHCO <sub>3</sub>	-0.475	7	<b>3.50</b>	<b><math>1.75 \cdot 10^{-7}</math></b>
3	ЦБ + 1мМ Na <sub>2</sub> S	-0.50	<b>16</b>	<b>1.56</b>	<b><math>1.7 \cdot 10^{-7}</math></b>
4	ЦБ+10мМ Mg(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	-0.49	9	<b>4.63</b>	<b><math>6.2 \cdot 10^{-7}</math></b>
7	ЦБ + 100мМ NaNO <sub>3</sub>	-0.445	<b>3</b>	1	$1.2 \cdot 10^{-7}$
8	ЦБ+ 50мМ CaCl <sub>2</sub>	-0.44	<b>6</b>	0.81	$1.1 \cdot 10^{-7}$
9	ЦБ+ 1мМ KI	-0.47	<b>14</b>	1.12	$1.4 \cdot 10^{-7}$
10	ЦБ + 10ММ NH <sub>4</sub> SCN	-0.48	7	<b>0.57</b>	<b><math>7.7 \cdot 10^{-8}</math></b>
11	ЦБ + 50мМ ТИОМОЧЕВИНЫ	-0.5	<b>15</b>	<b>0.33</b>	<b><math>2.2 \cdot 10^{-8}</math></b>
13	ЦБ+ 10 мМ 1,2,3-БЕНЗОТРИАЗОЛА	-0.44	7	<b>0.69</b>	<b><math>7.5 \cdot 10^{-8}</math></b>
14	ЦБ+ 1г/л КАТАМИНА + 1мМ Na <sub>2</sub> S	-0.42	<b>13</b>	<b>&lt; 0.01</b>	<b><math>5.3 \cdot 10^{-8}</math></b>

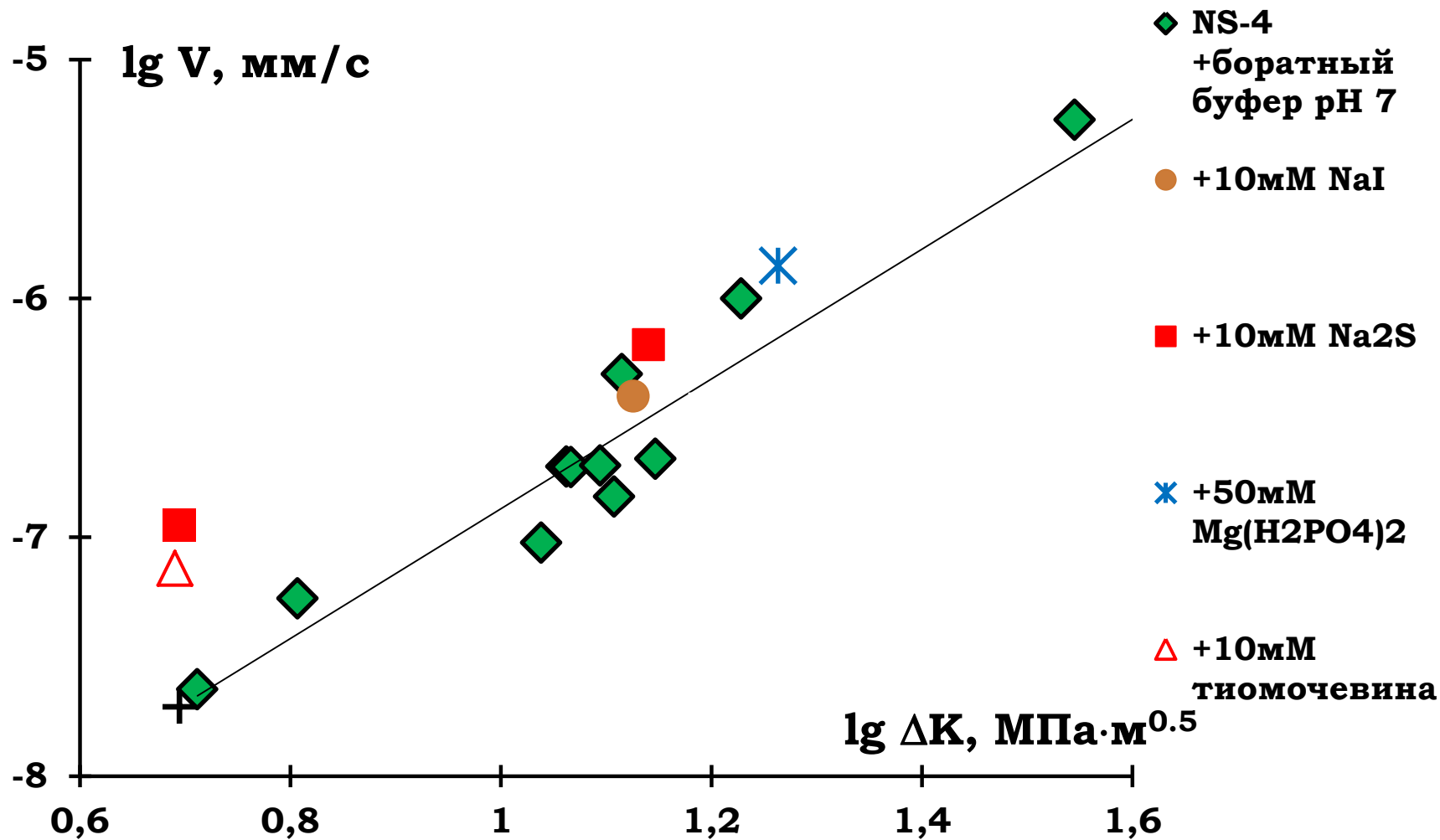
# Зависимость скорости роста трещины от отношения анодных токов

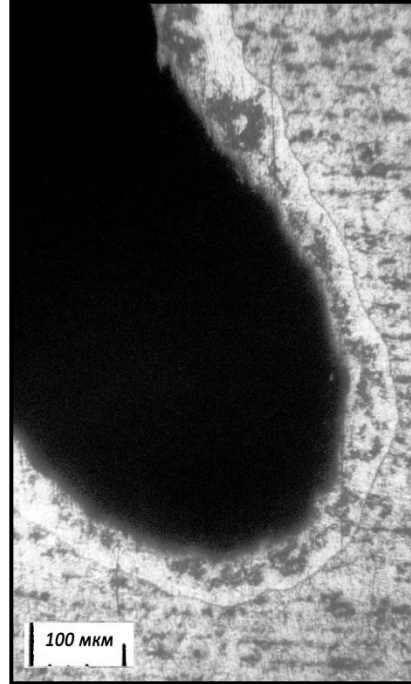


# Сводная таблица результатов поляризационных измерений в растворе NS4 pH 7.0

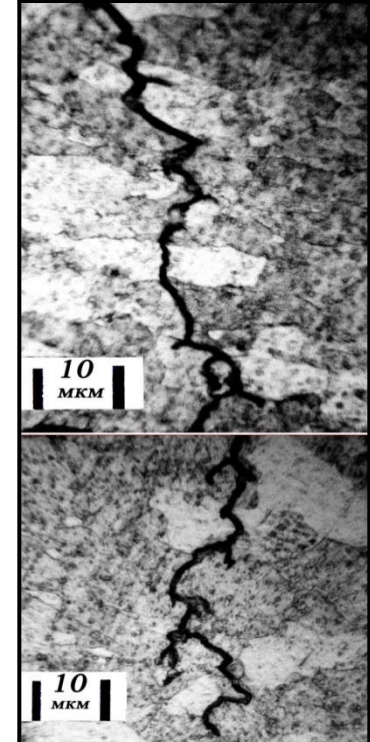
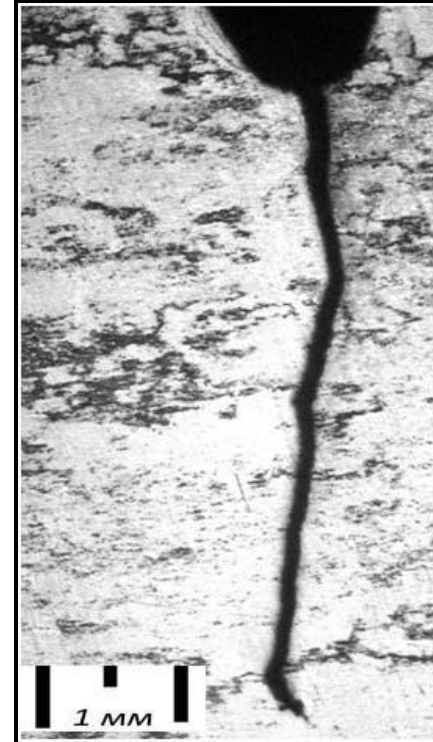
№ Р-ра.	Состав раствора	$E_{кор}$ , В	$i_p$ , мкА/см <sup>2</sup>	$i_a^{доб} / i_a^{фон}$
1	NS-4+Боратный буфер (фон)	-0.515	4	1
2	фон+ 10 мМ NaI	-0.490	<b>6</b>	<b>0.55</b>
3	фон+ 50 мМ Mg(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	-0.525	<b>9</b>	<b>0.65</b>
4	фон+ 10 мМ тиомочевина	-0.530	3	<b>2.75</b>
5	фон+10мМ Na <sub>2</sub> S	-0.590	<b>10</b>	<b>3.95</b>
6	фон+10мМ Na <sub>2</sub> S + 10 г/л катамина АБ	-0.575	5	<b>0.11</b>

# Зависимость скорости роста трещины от $\Delta K$ при циклической нагрузке





**Общий вид и вершина трещин после испытаний при статической нагрузке**



**Общий вид и вершина трещин после испытаний при циклической нагрузке с высоким значением  $\Delta K$**



- 1. Образцы сталей одного класса прочности, но изготовленные разными производителями, имеют различную стойкость против КРН. Наблюдаемые различия являются следствием качества подготовки их поверхности и структурной неоднородности, обусловленной металлургическим качеством и технологией изготовления трубы**
- 2. Местами зарождения трещин являются локальные коррозионные повреждения на поверхности стали (коррозионные язвы). Также, установлено отрицательное влияние повышенного содержания полигонального феррита на фоне структурной полосчатости на стойкость стали против КРН**
- 3. Стимулирующее действие ряда компонентов грунтового электролита (бикарбоната, сульфида, фосфата) на скорость роста стресс-коррозионной трещины в глубь металла при статической нагрузке связано с ускорением активного растворения железа в присутствии этих веществ**

- 3. Только при малых амплитудах изменения циклической нагрузки ( $\Delta K \approx 5 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{0.5}$ ) скорость роста трещины существенно зависит от состава коррозионной среды: ускоряется в присутствии активаторов растворения металла (сульфид, тиомочевина), и тормозится при введении ингибиторов коррозии (катамина АБ) в сульфидсодержащую среду**
- 4. Установлено, что параметры коррозионно-механических трещин, полученных в процессе испытания сталей, соответствуют идентификационным признакам эксплуатационных трещин КРН**
- 5. На основании полученных данных можно предположить, что основным механизмом КРН в средах с рН близким к нейтральному является локальное растворение металла в вершине трещины**



## ***СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ***

**Богданов Роман Иванович**

**старший научный сотрудник лаборатории**

**исследования процессов коррозионного**

**растрескивания под напряжением**

**Тел.: (498) 657-40-48 доб. 27-72 (газ. 5-67-30)**

**E-mail: R\_Bogdanov@vniigaz.Gazprom.Ru**

# Коррозионно-механические испытания образцов трубных сталей на стойкость против КРН по разработанной методике

1. Подготовка крупногабаритных образцов



2. Выдержка в коррозионной среде



3. Установка в захваты испытательной машины



**I. Химический состав сталей для исследования стадии зарождения трещин**

№ ста-ли	Содержание элементов, масс. %												
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	Al	Ti	V	Nb
1	0,061	0,26	1,54	0,009	0,002	0,017	0,19	0,16	0,105	0,037	0,017	0,05	0,049
3	0,093	0,26	1,61	0,009	<0,002	0,039	0,034	-	0,06	0,037	0,016	0,08	0,04
5	0,066	0,24	1,54	0,008	0,002	0,022	0,19	0,14	0,10	0,037	0,015	0,05	0,045

**II. Химический состав стали для исследования скорости роста трещин**

Эл-т	C	Mn	Si	Cr	Nb	Cu	Mo	V	S	P	Al	Ti
%	0,1	1,6	0,33	0,03	0,05	0,018	0,03	0,005	0,006	0,03	0,035	0,01