

УДК 620.194

ВПЛИВ СКЛАДУ НЕЙТРАЛЬНОГО ГРУНТОВОГО СЕРЕДОВИЩА НА КОРОЗІЙНЕ РОЗТРІСКУВАННЯ ТРУБНОЇ СТАЛІ

В. А. ВОЛОШИН, О. І. ЗВІРКО, П. Я. СИДОР

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

Досліджено вплив різних електролітів (хлорид-, сульфат-, карбонат-, фосфат- та нітрат-йонів) на характеристики опору трубної сталі 17Г1С виразковій корозії та корозійному розтріскуванню у нейтральному модельному ґрунтовому середовищі NS-4. Проаналізовано кореляцію цих характеристик та можливий механізм корозійного розтріскування трубної сталі у досліджених середовищах.

Ключові слова: ґрунтове середовище, електроліти, трубна сталь, корозійне розтріскування, корозійні виразки.

Корозійне розтріскування є найпоширенішим та найнебезпечнішим видом корозійного руйнування магістральних газонафтопроводів. Проблема збереження роботоздатності старіючої трубопровідної системи України загострюється ще й з огляду на експлуатаційну деградацію матеріалу труб, яка зумовлює суттєве погіршення їх фізико-механічних властивостей [1–6], що, в свою чергу, підвищує ризик їх руйнування.

Загальноприйнята гіпотеза корозійного розтріскування трубних сталей у нейтральних ґрунтових середовищах передбачає утворення пітингу внаслідок локального анодного розчинення, з якого поширюється тріщина за механізмом водневого окрихчення [7]. У лабораторних умовах такі середовища моделюють розчином NS-4, який містить 483 mg/l NaHCO_3 ($\approx 0,008 \text{ N HCO}_3^-$ – бікарбонат-йони – пасиватори, що формують захисну плівку FeCO_3); 122 mg/l KCl і 137 mg/l CaCl_2 ($\approx 0,007 \text{ N Cl}^-$ – хлорид-йони – депасиватори, що викликають виразкову корозію); 131 mg/l $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($\approx 0,003 \text{ N SO}_4^{2-}$ – корозійно-активні сульфат-йони) [7, 8]. Однак внаслідок широкого застосування хімічних засобів захисту рослин ґрунти інтенсивно забруднюються фосфатами, нітратами та іншими електролітами, які, з одного боку, суттєво не змінюючи рН ґрунтового середовища, посилюють або інгібують його корозивну агресивність, а з іншого, можуть змінювати і його кислотність.

Мета роботи – дослідити вплив електролітів ґрунтового середовища на опірність та механізм корозійного розтріскування трубної сталі.

Методичні аспекти випробувань. Досліджували сталь 17Г1С труби запасу магістрального трубопроводу ($\sigma_{0,2} = 378 \text{ МПа}$, $\sigma_B = 595 \text{ МПа}$). Як базове середовище використовували розчини $0,01 \text{ N NaHCO}_3$ (рН ≈ 7) за природної аерації та після деаерації азотом, до яких додавали корозивно-активні йони в концентрації $0,005 \text{ N}$, а саме: хлорид-, сульфат-, карбонат-, фосфат- та нітрат-йони. Опірність сталі корозійному розтріскуванню визначали за зміною відносного звуження під час статичного навантаження розтягом циліндричних зразків діаметром робочої частини 4 mm (швидкість деформування 10^{-7} s^{-1}) у електрохімічній комірниці з робочим середовищем ψ_e відносно випроб на повітрі ψ за допомогою машини УМЭ-10ТМ при $20 \pm 2^\circ\text{C}$: $\lambda = \frac{\psi - \psi_e}{\psi} \cdot 100\%$.

Контактна особа: О. І. ЗВІРКО, e-mail: Petrushchak@ipm.lviv.ua

Густину корозійних виразок k_p (кількість виразок на одиницю площі зразка, cm^{-2}) визначали візуально на зруйнованих зразках.

Електрохімічні параметри вимірювали потенціодинамічним методом відносно насиченого хлоридсрібного електрода порівняння за швидкості розгортки потенціалу 1 mV/s і температури $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Щоб поліпшити відтворюваність випроб, зразок попередньо катодно поляризували в робочій комірці у дистильованій воді впродовж 15 min в області активного виділення водню для відновлення раніше сформованих поверхневих плівок. Після цього його анодно активували за потенціалу, який фіксували в момент контакту зразка з робочим середовищем, воду зливали і заповнювали комірку корозивним середовищем.

Результати експериментів та їх обговорення. Поляризаційними вимірюваннями у базових розчинах виявили області граничних дифузійних струмів катодної деполяризації (рис. 1), які вказують на контроль швидкості катодної реакції дифузією деполяризатора із розчину. Такі особливості пов'язують, як правило, з кисневою деполяризацією, тобто з відновленням розчиненого кисню [9]:

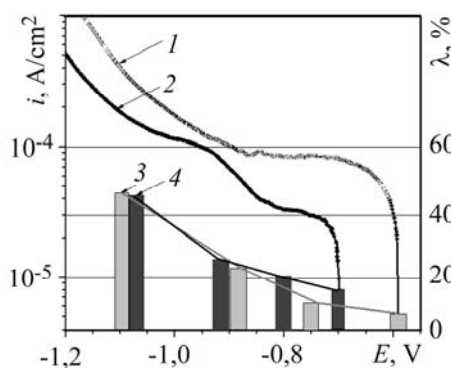


Рис. 1. Fig. 1.

Рис. 1. Вплив катодної поляризації на швидкість електродних реакцій (1, 2) та опір сталі 17Г1С корозійному розтріскуванню (3, 4) у $0,01 \text{ N HCO}_3^-$ розчині HCO_3^- : 1, 3 – природна аерація; 2, 4 – деаерація азотом.

Fig. 1. Effect of cathode polarization on the electrode reactions velocity (1, 2) and stress corrosion cracking resistance (3, 4) of 17Г1С steel in 0.01 N HCO_3^- solution: 1, 3 – natural aeration; 2, 4 – deaeration by nitrogen.

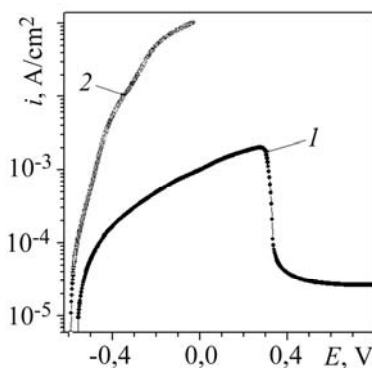
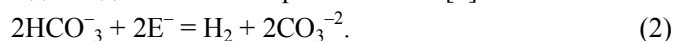


Рис. 2. Fig. 2.

Рис. 2. Вплив анодної поляризації на швидкість електродних реакцій на сталі 17Г1С у $0,01 \text{ N HCO}_3^-$ розчині HCO_3^- без (1) та з додаванням (2) йонів Cl^- .

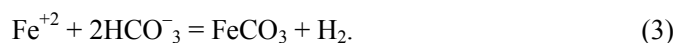
Fig. 2. Effect of anode polarization on the velocity of the electrode reactions of 17Г1С steel in 0.01 N HCO_3^- solutions without (1) and with (2) Cl^- ions addition.

Однак у деаерованому розчині кисень відсутній, тому катодна деполяризація у ньому здійснюється внаслідок відновлення бікарбонат-йонів [7]:



Вищі струми катодної реакції у аерованому розчині зумовлені, очевидно, паралельним перебігом реакцій (1) та (2).

Бікарбонат-йони у деаерованому базовому розчині обумовлюють пасивацію сталі, про що свідчить плато на анодній ділянці поляризаційної кривої (рис. 2, крива 1), внаслідок утворення захисної плівки сірого кольору із карбонату заліза [7]:



Водночас це створює умови для розвитку виразкової корозії (рис. 3). Хлорид-йони, що характеризуються специфічною адсорбцією на поверхні сталі, суттєво посилюють її локальну корозію, однак не впливають на її опір корозійному розтріскуванню.

За природної аерації кисень виступає активним катодним деполяризатором, що спричиняє збільшення струму катодної поляризації. Однак, з іншого боку, він посилює захисні властивості поверхневих плівок, що різко підвищує опір сталі виразковій корозії та корозійному розтріскуванню (рис. 3). Аналогічні результати отримали у бікарбонатному розчині з додаванням нітрат-йонів. Водночас додавання депасиваторів хлорид-йонів, подібно як і у деаерованому розчині, посилює локальну корозію сталі у аерованому бікарбонатному розчині та практично не впливає на її опір корозійному розтріскуванню. І, навпаки, у аерованому бікарбонат-карбонатному розчині (рН 8,3) карбонат-йони, суттєво не впливаючи на локальну корозію сталі, різко підвищують її опір корозійному розтріскуванню. Хлорид-йони у цьому розчині виявляють набагато сильніший негативний вплив на опір сталі 17Г1С і виразковій корозії, і корозійному розтріскуванню порівняно із розчином бікарбонатів. Додавання фосфат-йонів у цей розчин практично не вплинуло на досліджувані характеристики сталі.

Загалом не спостерігали кореляції між характеристиками опору трубної сталі виразковій корозії та корозійному розтріскуванню (рис. 4), а, отже, не підтверджено гіпотезу про утворення пітингу як необхідної умови для зародження корозійної тріщини.

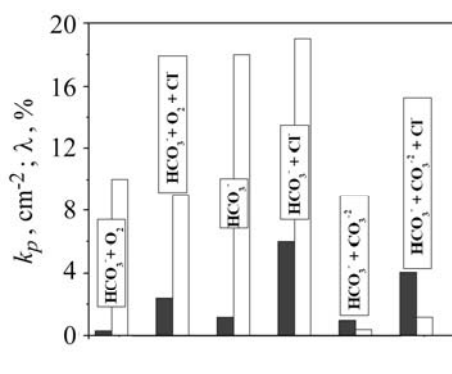


Рис. 3. Fig. 3.

Рис. 3. Вплив складу ґрунтового середовища на опір сталі 17Г1С виразковій корозії (□) та корозійному розтріскуванню (■).

Fig. 3. Effect of soil environment composition on the resistance to pitting (□) and stress corrosion cracking (■) of the 17Г1С steel.

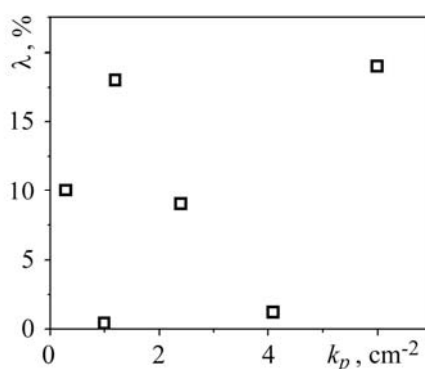


Рис. 4. Fig. 4.

Рис. 4. Зв'язок між опором сталі 17Г1С корозійному розтріскуванню та густиною корозійних виразок залежно від складу ґрунтового середовища.

Fig. 4. Relation between the resistance to stress corrosion cracking and pitting density of 17Г1С steel depending on soil environment composition.

Отже, дія ґрунтового середовища на корозійне розтріскування не залежить від чинників, що впливають на швидкість виразкової корозії. Водночас його негативний вплив зростає із посиленням катодної поляризації (див. рис. 1) і зменшується із додаванням інгібіторів наводнювання – O₂, CO₃²⁻. Звідси ведучим механізмом корозійного розтріскування виступає водневе окрихчення, інтенсивність якого не залежить від хлорид-йонів (локальна корозія) та зменшується зі зростанням бар'єрних властивостей гідроксид-карбонатних плівок (наявність O₂, CO₃²⁻).

ВИСНОВКИ

Досліджені електроліти не впливають негативно на опір трубної сталі корозійному розтріскуванню у нейтральному модельному ґрунтовому середовищі. Загалом не спостерігали кореляції між характеристиками опору трубної сталі виразковій корозії та корозійному розтріскуванню, а отже, не підтвердили гіпотезу про утворення пітингу як необхідної умови для зародження корозійної тріщини. У досліджених середовищах ведучим механізмом і зародження, і поширення корозійних тріщин є водневе окрихчення.

РЕЗЮМЕ. Исследовано влияние различных электролитов (хлорид-, сульфат-, карбонат-, фосфат- и нитрат-ионов) на характеристики сопротивления трубной стали 17Г1С язвенной коррозии и коррозионному растрескиванию в нейтральной модельной почвенной среде NS-4. Проанализирована корреляция этих характеристик, а также возможный механизм коррозионного растрескивания трубной стали в исследованных средах.

SUMMARY. The influence of different electrolytes (chloride, sulphate, carbonate, phosphate and nitrate ions) on the characteristics of the resistance of 17Г1С pipeline steel to pitting corrosion and stress corrosion cracking in the near-neutral pH model soil environment, NS-4 is investigated. The correlation of these characteristics and also possible mechanism of stress corrosion cracking of the pipeline steel in studied environments is analyzed.

1. *Никифорчин Г. М., Цирульник О. Т.* Особливості експлуатаційної деградації конструкційних сталей “в об’ємі” за дії агресивних середовищ // Проблеми прочності. – 2009. – № 6. – С. 79–94.
2. *In-service degradation of gas trunk pipeline X52 steel / G. Gabetta, H. M. Nykyforchyn, E. Lunarska та ін. // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2008. – 44, №1. – С. 88–99.*
(*Gabetta G., Nykyforchyn H. M., Lunarska E. et al.* In-service degradation of gas trunk pipeline X52 steel // *Materials Science* – 2008. – 44, № 1. – P. 104–119.)
3. *Effect of the long-term service of the gas pipeline on the properties of the ferrite-pearlite steel / H. Nykyforchyn, E. Lunarska, O. Tsyrlunyk et al. // Materials and Corrosion. – 2009. – 60, № 9. – P. 716–725.*
4. *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.* – Elsevier, 2008. – Vol. 2. – P. 349–361.
5. *Крыжанівський Є. І., Никифорчин Г. М.* Особливості корозійно-водневої деградації сталей нафтогазопроводів і резервуарів зберігання нафти // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2011. – 47, № 2. – С. 11–20.
(*Kryzhanivskyi E. I. and Nykyforchyn H. M.* Specific features of hydrogen-induced corrosion degradation of steels of gas and oil pipelines and oil storage reservoirs // *Materials Science.* – 2011. – 47, № 2. – P. 127–136.)
6. *Експлуатаційне окрихчення сталі магістрального нафтопроводу / О. Т. Цирульник, Г. М. Никифорчин, О. І. Звірко, Д. Ю. Петрина // Там же. – 2004. – 40, № 2. – С. 12–126.*
(*Tsyrlunyk O. T., Nykyforchyn H. M., Zvirko O. I., and Petryna D. Yu.* Embrittlement of the steel of an oil-trunk pipeline // *Materials Science.* – 2004. – 40, № 2. – P. 302–304.)
7. *Гірний С. І.* Анодне наводнювання заліза в карбонат-бікарбонатному розчині // Там же. – 2001. – 37, № 3. – С. 103–110.
(*Hirnyi S. I.* Anodic hydrogenation of iron in a carbonate-bicarbonate solution // *Materials Science.* – 2001. – 37, № 3. – P. 491–498.)
8. *Parkins R. N., Blanchard Jr. W. K., and Delanty B. S.* Transgranular stress corrosion cracking of high-pressure pipelines in contact with solutions of near neutral pH // *Corrosion.* – 1994. – 50, № 5. – P. 394–408.
9. *Коррозия.* Справ. / Пер. с англ., под ред. Л. Л. Шрайера. – М.: Металлургия, 1981. – 632 с.

Одержано 05.05.2014