

Овчинников Илья Игоревич

Ovchinnikov Ilya Igorevich

**ФБГОУ ВПО «Саратовский государственный технический университет
имени Гагарина Ю.А.»**

Saratov State Technical University named after Yu.A. Gagarin

Доцент кафедры «Транспортное строительство»

Associate professor, Department of Transport Constructions

Механика деформированного твердого тела,

Строительная механика

E-Mail: BridgeArt@mail.ru

Исследование поведения оболочечных конструкций, эксплуатирующихся в средах, вызывающих коррозионное растрескивание

**Research of behavior of the shell model which are maintaining in environments,
causing corrosion cracking**

Аннотация: Приводится критический обзор публикаций по проблеме коррозионного растрескивания под напряжением оболочечных (трубчатых) конструкций. Приведены систематизированные уникальные экспериментальные данные по влиянию коррозионного растрескивания и водородного охрупчивания на поведение напряженных металлов и сплавов. Данные могут использоваться для построения моделей коррозионного растрескивания материалов под напряжением.

The Abstract: The critical review of publications on a problem of corrosion cracking of stressed shell model is provided. The systematized unique experimental data on influence of corrosion cracking and a hydrogen embrittlement on behavior of intense metals and alloys are given. Data can be used for creation of models of corrosion cracking of stressed materials.

Ключевые слова: Коррозионное растрескивание, водородное охрупчивание, коррозия под напряжением

Keywords: Corrosion cracking, hydrogen embrittlement, stress corrosion

Введение

Вопросу коррозионного растрескивания под напряжением (КРН), т.е. растрескиванию при одновременном воздействии статических или медленно меняющихся нагрузок и агрессивной водородсодержащей среды, посвящено много работ, но проблема борьбы с этим явлением по-прежнему остается актуальной. Актуальность заключается в том, что большинство газопроводов, нефтепроводов эксплуатируются при длительном действии нагрузок в агрессивных рабочих средах. Агрессивные среды, проникая в объем конструктивных элементов, приводят к значительным изменениям его кратковременных и длительных механических характеристик, что вызывает изменение напряженно-деформированного состояния и приводит к значительному уменьшению его несущей способности и сокращению долговечности. Опасность воздействия агрессивных сред на материал, работающий под нагрузкой, обусловлена еще и тем, что в ряде случаев трубопроводы выходят из строя за очень короткое время, иногда даже с авариями.

Анализ технического состояния трубопроводов свидетельствует о том, что средний возраст сооружений постоянно растет, а ремонтные мероприятия, осуществляемые в настоящее время, полностью не обеспечивают восстановления их несущей способности, следствием чего стала устойчивая тенденция нарастания разрушений трубопроводных конструкций и фактическая их аварийность превышает нормативные значения, а многие сооружения находятся в близком к аварийному состоянию.

Анализ результатов исследований, проведенных на газопроводах дал следующие результаты: происходит множественное коррозионное трещинообразование на внешней стороне стенки газопровода; растрескивание металла труб происходит, в основном, вблизи компрессорных станций, там, где повышенная температура газа и горячие стенки трубы газопровода; обследование участков труб с многочисленным коррозионным растрескиванием металла показало, что повреждение типа стресс-коррозии вызвано водородным охрупчиванием.

В настоящей статье приведены обширные экспериментальные данные (в основном из зарубежных источников) по кинетике коррозионного растрескивания, водородному охрупчиванию и его влиянию на поведение конструкций.

1. Анализ исследований поведения оболочечных конструкций, подвергающихся коррозионному растрескиванию

Вопросу коррозионного растрескивания под напряжением (КРН), т.е. растрескиванию при одновременном воздействии статических или медленно меняющихся нагрузок и агрессивной водородсодержащей среды, посвящено множество работ, но проблема борьбы с этим явлением по-прежнему остается актуальной [2, 9, 15, 21, 22,40, 44,48]. Это связано с тем, что большинство деталей машин, аппаратов и сооружений эксплуатируется при длительном действии нагрузок в агрессивных рабочих средах. Опасность воздействия агрессивных сред на материал, несущий механические нагрузки, обусловлена еще и тем, что в ряде случаев оборудование выходит из строя за очень короткое время, иногда даже с авариями [15,36, 61,63].

Коррозионное растрескивание (коррозия под напряжением) является наиболее опасным видом коррозионно-механических повреждений металлов, что обусловлено в основном трудностями его обнаружения в конструктивных элементах. Следует иметь в виду, что при коррозии под напряжением растрескивание может происходить и в результате наводороживания. Этот вид разрушения называется водородным растрескиванием.

Большинство сплавов подвержено коррозионному растрескиванию, в том числе и аустенитные нержавеющие стали. Так как подобное явление происходит и в неметаллах, вполне очевидно, что коррозионное растрескивание является характерным свойством материалов в твердом состоянии. Очень трудно разработать более или менее общую теорию коррозионного растрескивания, применимую хотя бы к металлам, так как, вероятно, существует несколько различных механизмов растрескивания, которые в лучшем случае можно классифицировать по типам разрушения.

Трудность формулировки единой теории коррозионного растрескивания очевидна на основании изучения нержавеющих сталей: во-первых, эти сплавы соответствуют различным металлургическим группам и, во-вторых, в одной и той же группе сплавов наблюдаются различные типы коррозионного растрескивания.

Например, мартенситные нержавеющие стали (12-14% Cr и 0,08-0,30% углерода) быстро корродируют в разбавленных растворах серной кислоты. Этот тип коррозионного растрескивания легко предотвращается низкотемпературным отпуском (150-250± С), зависящим от содержания углерода.

Для коррозионного растрескивания характерны следующие особенности:

- а) хрупкий характер трещин;
- б) направление трещин перпендикулярно растягивающим напряжениям;
- в) образование межкристаллитных, транскристаллитных или смешанных трещин с разветвлениями;
- г) зависимость времени до растрескивания от уровня извне приложенных растягивающих напряжений.

Коррозионному растрескиванию подвергаются стали, алюминиевые, магниевые, медные, титановые, никелевые и другие сплавы. Следует иметь в виду, что коррозионное растрескивание сплава возникает при воздействии не всех, а только специфических коррозионных сред.

Процесс развития трещин при коррозии под напряжением, по данным Н.Д.Томашова [24], состоит из трех периодов:

- I - инкубационный - постепенное образование на поверхности металла первичных коррозионно-механических трещин;
- II - развитие коррозионной трещины;
- III - конечное лавинообразное разрушение.

Изучение кинетики развития трещины при коррозии под напряжением высокопрочных сталей показало, что на стадии I происходит постепенное образование коррозионной трещины. На стадии II происходит скачкообразное развитие трещины; переход от стадии I к стадии II сопровождается значительным увеличением скорости развития трещины. На стадии III происходит лавинообразное механическое разрушение. Для большинства сплавов время развития трещины на стадии I составляет более 85% от общего времени растрескивания.

На основании этих положений было установлено, что зависимость времени до растрескивания t от величины извне приложенных растягивающих напряжений σ описывается уравнением [27]:

$$(\sigma - \sigma_{кр}) \tau = K \quad (1)$$

где K - константа; $\sigma_{кр}$ - критическое или пороговое напряжение, ниже которого сплав в данной коррозионной среде не обнаруживает коррозионного растрескивания.

Из уравнения (1) следует, что с увеличением извне приложенных растягивающих напряжений время до растрескивания сплава уменьшается. Графическое изображение зависимости времени до растрескивания от уровня растягивающих напряжений в координатах $\sigma - \tau$ представляет собой гиперболу, смещенную по оси σ на величину $\sigma_{кр}$.

На величину критического напряжения, которое является количественной характеристикой сопротивления сплава коррозионному растрескиванию, влияют состав коррозионной среды, химический и фазовый состав сплава, характер и величина внутренних напряжений, неравномерность распределения растягивающих напряжений.

Развитие коррозионного растрескивания возможно только при совместном действии ряда внешних и внутренних факторов. К внешним факторам относятся специфическая среда, накладываемые извне механические напряжения, температура и давление, к внутренним - химический состав сплава или чистого металла, его структурное и напряженное состояние.

Для того чтобы произошел процесс коррозионного растрескивания, необходимо наличие поверхностных или внутренних растягивающих напряжений. Обычно встречающиеся на практике разрушения обусловлены наличием остаточных напряжений, возникающих при производстве и обработке металла, но в целях исследования не следует делать разграничения между остаточными напряжениями и напряжениями, возникшими в результате приложенных внешних нагрузок. Коррозионное растрескивание никогда не наблюдалось в результате действия поверхностных сжимающих напряжений: наоборот, сжимающие поверхностные напряжения могут использоваться для защиты от коррозионного растрескивания [56].

При увеличении величины приложенных напряжений уменьшается время до полного разрушения металла. Для коррозионного растрескивания обычно необходимы высокие напряжения, приближающиеся к пределу текучести, однако часто разрушение может наступить и при напряжениях, значительно меньших предела текучести. Для многих систем сплавов наблюдается какой-то "порог" или "предел" напряжений, т. е. напряжения, ниже которых коррозионное растрескивание не происходит за определенный период времени. Такая зависимость, наблюдавшаяся, например, при замедленном растрескивании сталей, указывает, что основную роль в процессе разрушения играют напряжения.

Имеются доказательства [45], что основное влияние при коррозионном растрескивании напряжения оказывают незадолго до полного разрушения, т. е. наличие напряжений не сказывается до определенного периода времени, после чего наступает внезапное разрушение. Этот вывод в дальнейшем подчеркивается рядом наблюдений, в которых указывается на зависимость времени до полного разрушения от времени приложения напряжений. Показано [45], что время до полного разрушения не зависит от того, приложены ли напряжения в начале испытания или на последующих стадиях.

Предлагаемые подходы к исследованию природы возникновения и развития процесса коррозионного растрескивания должны объяснить наиболее общие экспериментальные факты и установить количественные зависимости между основными факторами, обуславливающими коррозионное растрескивание:

1. Влияние величины растягивающих (внешних или внутренних) напряжений и пластической деформации на стойкость материала к коррозионному растрескиванию.
2. Зависимость стойкости материала от приложенного потенциала или вида поляризации.
3. Области на поляризационной кривой, где возможно протекание процесса коррозионного растрескивания.
4. Влияние состава и структуры металла.
5. Влияние состава среды и величины рН.
6. Влияние температуры.
7. Характер разрушения металла (транскристаллитное или межкристаллитное растрескивание).
8. Процессы, протекающие в инкубационный период.

Кинетика разрушения при водородном охрупчивании может зависеть от типа источника водорода (внешнего или внутреннего) и условий его транспортировки [44]. Внутренним считается водород, попавший в металл в результате предварительного наводороживания, а внешним - поступающий из внешней среды в процессе совместного воздействия нагрузки и среды. Коррозионное растрескивание, таким образом, можно рассматривать как проявление водородной хрупкости, обусловленной внешним водородом.

С другой стороны, в ряде работ [15, 55] отмечается, что для некоторых металлов в условиях воздействия агрессивных сред (например, при сероводородном растрескивании сталей) не требуется поверхностных дефектов: трещина может начинаться и внутри металла.

Таким образом, коррозионное растрескивание нельзя полностью сводить только к водородной хрупкости, но именно водородное охрупчивание, обусловленное внешним водородом, определяет и механизм, и кинетику разрушения металлов в условиях коррозии под напряжением [21,23]. Коррозионное растрескивание в этом случае связано с выделением водорода при коррозионных реакциях, его адсорбцией на поверхности раздела "среда-металл" и растворением в металле с развитием водородной хрупкости.

Широко распространено определение коррозии под напряжением как увеличение скорости коррозионного процесса под действием статических напряжений. Коррозионное растрескивание, как предельный случай коррозии под напряжением, представляет собой полное разрушение металла в результате одновременного воздействия на него напряжений и коррозии. Важно отличать коррозионное растрескивание от процесса коррозии, ускоряющегося при воздействии напряжений.

В металле, подверженном коррозионному растрескиванию, при отсутствии внешних напряжений обычно происходит очень незначительное коррозионное разрушение, а при отсутствии коррозионной среды под воздействием напряжений почти не происходит изменения прочности или пластичности металла. Таким образом, в процессе коррозионного растрескивания, т. е. при одновременном воздействии статических напряжений и коррозионной среды, наблюдается существенно большее ухудшение механических свойств металла, чем это имело бы место в результате раздельного, но аддитивного действия этих факторов. Коррозионное растрескивание является характерным случаем, когда взаимодействуют химическая реакция и механические силы, что приводит к структурному разрушению. Такое разрушение носит хрупкий характер и возникает в обычных пластичных металлах, а также в медных, никелевых сплавах, нержавеющей стали в присутствии определенной коррозионной среды. При исследовании процесса хрупкого разрушения в результате коррозионного растрескивания особое значение имеет исследование раздельного воздействия на металл напряжений и коррозионной среды, а также их одновременное воздействие.

В процессе коррозионного растрескивания первостепенное значение имеют следующие стадии:

- 1) зарождение и возникновение трещин;
- 2) последующее развитие коррозионных трещин.

Обе стадии, являются индивидуальными ступенями в процессе коррозионного растрескивания.

Коррозионные трещины развиваются в плоскости, перпендикулярной плоскости растягивающих напряжений, независимо от характера приложенных или остаточных напряжений. С точки зрения микроструктуры, коррозионные трещины могут иметь как внутрикристаллитный, так и межкристаллитный характер.

Согласно механической природе коррозионного разрушения, процесс коррозионного растрескивания трактуется следующим образом [56].

Если в металле происходит развитие местного коррозионного разрушения в виде очень узких углублений, то вполне очевидно, что растягивающие напряжения, перпендикулярные к направлению этих углублений, будут способствовать возникновению концентрации напряжений на дне их, причем, чем больше углубления и меньше радиус дна углублений, тем больше будет концентрация напряжений. При таком состоянии металла создаются все условия для

разрушения его вдоль этих более или менее протяженных локальных коррозионных разрушений, и поэтому при достаточной концентрации напряжений металл может начать разрушаться за счет механического воздействия. В результате механического разрушения будет обнажаться свежая, незащищенная окисной пленкой поверхность металла, которая, будучи более анодной, подвергается интенсивному воздействию коррозионной среды, что приведет к увеличению тока между дном углублений и неповрежденной поверхностью металла, а, следовательно, и к ускорению коррозии. Ускорение коррозионного процесса вызовет дальнейшее механическое разрушение, и, как результат, увеличится скорость развития трещин благодаря совместному действию коррозионной среды и растягивающих напряжений.

Таким образом, представленный выше механизм включает две основные стадии процесса коррозионного растрескивания: период локализованной электрохимической коррозии и последующий период развития трещин.

Можно ожидать, что изложенный механико-электрохимический механизм коррозионного растрескивания может достаточно точно объяснить наблюдаемые явления процесса коррозионного растрескивания, среди которых основными являются следующие:

1. Трещины не возникают и не развиваются под действием сжимающих напряжений.
2. Более высокие напряжения, особенно напряжения, близкие к пределу текучести, вызывают более высокую концентрацию напряжений и соответственно уменьшают устойчивость металла против растрескивания.
3. Для создания достаточной концентрации напряжений и последующей деформации необходим какой-то минимум напряжений. Этот минимальный предел напряжений не является абсолютной величиной и зависит от формы образца и условий испытания. Предел упругости или текучести на отдельных микроскопических участках может быть значительно ниже, чем текучесть сплава.
4. В том случае, когда разрушение металла происходит почти сразу после образования первоначальной трещины, время до растрескивания зависит от времени, необходимого для зарождения мелких коррозионных трещин. При разрушении, включающем ряд повторных циклов процесса растрескивания, общее время до разрушения определяется как суммарное время образования серии коррозионных трещин. Не наблюдается значительного отличия во времени до разрушения образцов, нагруженных в течение всего испытания, и образцов, нагруженных незадолго до разрушения.
5. Доказательством того, что наибольшее влияние напряжения оказывают незадолго до разрушения, служит самопроизвольное растрескивание металла после зарождения первоначальной трещины. Если процесс растрескивания происходит за счет образования серии мелких трещин и по мере развития трещины металл приближается к неустойчивому состоянию, то при наличии деформированных участков металла произойдет самопроизвольное развитие трещины и полное разрушение металла.

2. Водородное охрупчивание и его влияние на поведение конструкций

Элементы конструкций многих машин и аппаратов, используемых в различных отраслях промышленности, могут подвергаться совместному воздействию длительно действующих нагрузок, температур и различных агрессивных сред. Довольно часто встречающимся видом агрессивной среды является водородосодержащая среда. Причем она может действовать на конструкцию как при высоких температурах и давлениях, так и при нормальных, которые условно называют низкими температурами. Водород при высоких температурах и давлениях, действуя на материал конструкции, вызывает водородную коррозию - обезуглероживает сече-

ние, в результате значительно изменяются кратковременные и длительные механические свойства (диаграмма деформирования, предел прочности, модуль упругости и другие характеристики, особенно предел пластичности или предельная деформация). Это приводит к изменению напряженно-деформированного состояния (НДС) элементов конструкций и сокращению долговечности [6,7,8, 34,35].

При нормальных температурах водород оказывает избирательное воздействие на механические свойства напряженного металла конструкции. Механические свойства сильно изменяются в растянутых зонах и практически остаются стабильными в сжатых зонах конструкции; причем в растянутых зонах изменение механических свойств тем сильнее, чем большее количество водорода проникло в соответствующий объем конструкции. Кроме того, чем более жесткая схема напряженного состояния (чем сложнее напряженное состояние в этой точке), тем сильнее при одной и той же концентрации водорода будет его воздействие.

Водородное воздействие приводит к охрупчиванию материала, которое существующими нормами расчета не учитывается, что может привести и в ряде случаев уже приводило к авариям.

Коррозионное растрескивание относят к проявлениям водородной хрупкости, обусловленной внешним водородом [21]. Под водородной хрупкостью понимают всю совокупность отрицательных явлений, вызванных повышенным содержанием водорода в металле [15,21]. Вредное воздействие водорода на металл проявляется прежде всего в снижении его прочностных и пластических свойств [32]. Так, снижение пластичности металлов может колебаться в широком диапазоне: от нескольких процентов до почти полной потери пластичности [15,40]. Влияние водорода на механические свойства металла может осуществляться в результате облегчения обычного для данного металла вязкого разрушения или в результате изменения характера разрушения от вязкого внутризеренного к хрупкому межзеренному [15,21,22]. Под воздействием водорода значительно увеличивается чувствительность металлов к наличию трещин. Это делает реальной опасность катастрофического хрупкого разрушения конструкций, обладающих в обычных условиях достаточной несущей способностью.

Анализ выхода из строя различных конструкций показал, что водородное охрупчивание является причиной многих аварий и катастроф [36, 61,63]. Несмотря на это, водород широко применяется в различных отраслях техники и промышленности.

Более того, в силу целого ряда причин технического, экономического и экологического характера ожидается значительное увеличение потребления водорода в мировой экономике для различных нужд [36,39,70]. Указанные обстоятельства делают актуальной проблему теоретического моделирования процесса КРН в конструкционных металлических материалах.

Эксперименты показывают, что изменения механических свойств металлов в условиях КРН связаны с зарождением, развитием и накоплением различного рода повреждений - источников водородной хрупкости, вносимых действующими напряжениями и агрессивной средой [15, 21]. Также установлено, что внешняя среда воздействует на материал через имеющиеся в нем дефекты, причем развитие уже имеющихся дефектов и зарождение новых резко ускоряется в условиях трехосного напряженного состояния. Поэтому накопление повреждений в металлах в условиях КРН обусловлено влиянием действующих напряжений и внешней водородсодержащей среды.

Исследованию влияния наводороживающих сред при различных схемах напряженного состояния на пластические свойства сталей посвящены работы Корчагина А.П. [26,27,28]. Эксперименты проводились на сталях 30ХМА ($\sigma_{02}=50$ кг/мм²) и 20Х3МВФ номинальной ($\sigma_{02}=75$ кг/мм²) и повышенной ($\sigma_{02}=120$ кг/мм²) прочности, применяемых для изготовления деталей и трубопроводов высокого давления производства метанола и гидрирования, со-

державших в составе технологической среды до 95 % водорода. Образцы насыщались в автоклавах при температурах и давлениях водорода, близких к эксплуатационным. Различную концентрацию водорода получали изменением температуры и времени насыщения.

Влияние водорода и водородосодержащих сред на прочностные и пластические свойства металлов в той или иной степени рассматривается также в работах [10,19].

Исследованию влияния водорода на среднеуглеродистые стали типа 1045 (их пластические характеристики) посвящена статья [21]. Установлено, что водород увеличивает наклон кривых напряжение-деформация и уменьшает степень деформации.

В статье [50] приведены данные о водородном охрупчивании катодно наводороженных образцов сплавов 7075, 7175, 7475 при испытаниях на растяжение. Показано, что характеристики наводороживания для всех сплавов одинаковы, но в недостаренном состоянии наводороживание возрастает. Охрупчивание пропорционально степени наводороживания и наиболее интенсивно в состаренных образцах, особенно в очень тонких листовых.

Абрамовым А.А. установлено, что механические свойства сплавов АЛ23-1 и АЛ4Д снижаются с ростом концентрации водорода так, что при содержании водорода в расплаве более 0,12 см³/100г, σ_b и σ становятся ниже требований нормативно-технической документации [1]. В данной работе проводится обзорный анализ проблемы КРН, обусловленного наводороживанием. Коррозионное растрескивание в этом случае связано с выделением водорода при коррозионных реакциях, его адсорбцией на поверхности раздела "среда-металл" и растворением в металле с развитием водородной хрупкости.

Анализ экспериментальных данных позволил выявить следующие закономерности проявления водородного охрупчивания:

1) вызванная водородом хрупкость проявляется при низких скоростях деформации [11,14, 15,21];

2) повышение содержания водорода в материале ухудшает его прочностные и пластические характеристики [15,21,43];

3) наводороженный металл подвержен замедленному разрушению, т.е. разрушению при постоянной или слабо меняющейся нагрузке [15,21, 22];

4) механические характеристики наводороженного металла, находящегося в напряженном состоянии, могут хотя бы частично быть восстановлены в процессе отдыха после снятия напряжений [2,21];

5) с ужесточением схемы напряженного состояния интенсивность охрупчивания заметно возрастает [26].

Так, в работах [58,62,64,72] представлены экспериментальные данные о роли водородного охрупчивания в КРН алюминиевых сплавов. Установлено, что при коррозионном растрескивании алюминиевых сплавов водород, растворяясь в материалах по типу замещения, сначала создает сегрегации водорода по границам зерен, а затем и пузырьки водорода. Пузырьки водорода могут образовываться также и на дислокациях, закрепленных на границах зерен. Эти данные свидетельствуют и о том, что водородное охрупчивание является главным механизмом коррозионного растрескивания алюминиевых сплавов.

Рассмотрим некоторые особенности сероводородного коррозионного растрескивания. Ущерб от сероводородного коррозионного растрескивания (СКР) достигает 20% всех потерь вследствие коррозии при процессах переработки нефти и при подготовке природного газа. СКР – чрезвычайно опасная форма разрушения оборудования, так как может сопровождаться взрывами, пожарами, отравлением персонала и др.

Из технических материалов сильнее всего подвержены СКР углеродистые и низколегированные стали, являющиеся базисом (95%) изготовления всей металлической продукции.

СКР поражает оборудование для добычи, транспортировки, очистки и переработки нефти и газа, то есть трубопроводы, оборудование для отстаивания и предварительной подготовки сернистой нефти на промыслах, оборудование для добычи и очистки природного газа. При $P_{H_2S} = 40$ мм рт.ст. (т.е. 0,052 кгс/см²) зарегистрировано интенсивное коррозионное растрескивание, причем в чистом влажном H₂S трещина растет со скоростью 51 мкм/с, примеси воздуха к сероводороду мало влияют, а водород несколько снижает эту скорость [67]. Наиболее подвержены СКР участки конструкций, являющиеся местами концентрирования напряжений (например, верхняя часть колонн насосно-компрессорных, бурильных, обсадных труб, места резьбовых соединений труб [20,31]).

СКР (сульфидную хрупкость) часто относят к проявлениям влияния водорода на физико-механические свойства стали. Вздутия при СКР заполнены газом, который на 95% состоит из водорода. Карпенко Г.В. прямо считает, что "ответственным" за сульфидную хрупкость является водород (т.е. ВО) [16].

В работе [31] ВО считается основной причиной СКР для углеродистых и низколегированных сталей. Авторы [29] исходили из того, что растрескивание по механизму ВО требует выполнения зависимости:

$$\sigma = A + K \cdot \tau^{-1/2}, \quad (2)$$

где A (в кгс/мм²) и K (в кгс*мин^{1/2}/мм²) - коэффициенты, меняющиеся с содержанием H₂S в растворе, σ - разрушающее напряжение; τ - время до разрушения.

Экспериментально показана прямолинейность зависимости $\sigma = f(\tau^{-1/2})$, что свидетельствует об определяющем значении ВО при СКР.

Авторы [12] применительно к СКР сопоставили три возможных механизма разрушения:

1. Развитие трещин с поверхности вследствие повышения скорости коррозии на концентраторах механического напряжения. В этом случае зависимость времени до разрушения t сталей от величины одноосного растягивающего напряжения s имеет вид:

$$(\sigma - A) / \sqrt{\tau} = M, \quad (3)$$

где A и M - постоянные.

2. Адсорбционное воздействие атомарного водорода по формуле:

$$(\sigma - A) \cdot \sqrt{\tau} = M, \quad (4)$$

где A и M - постоянные.

3. Проникновение водорода в структуру металла, концентрирование его на внутренних дефектах, охрупчивание и, в заключение, разрушение металла в зависимости от σ и t:

$$\sigma^2 \cdot C_H \cdot \tau = B, \quad (5)$$

где C_H - содержание водорода в стали, а B - константа.

Разрушение металлов под воздействием сероводорода в кислой среде - одна из причин выхода из строя труб и оборудования при добыче и транспортировке нефти и газа. Однако методы изучения сопротивления сталей сульфидному коррозионному растрескиванию под

напряжением (СКРН) изучены и стандартизированы в нашей стране недостаточно. В то же время сопротивление сталей СКРН представляет собой особую характеристику металлов, не сводящуюся к прочности и часто противоречащую ей (с повышением прочности сталей снижается их сопротивление СКРН). Отсутствие отечественного нормативного документа, который бы регламентировал методы испытаний трубных сталей, не позволяет оценивать долговечность и безопасность работы нефтедобывающего оборудования.

Сульфидное коррозионное растрескивание под напряжением (СКРН) - это сложный и многофакторный результат взаимодействия сероводородной среды с металлом, который обычно связывают с водородным охрупчиванием металла. Интенсивность наводороживания при сульфидной коррозии определяется фазовым и химическим составом продуктов коррозии, их кристаллическим и электронным строением, механическими характеристиками и толщиной коррозионного слоя, режимом термообработки, размером зерна, формой неметаллических включений и расположением легирующих добавок.

Наряду с СКРН в металлах может происходить водородное растрескивание, образование пор, питтинговая коррозия и другие сопутствующие процессы. Комплексный процесс замедленного хрупкого разрушения металлов от совместного воздействия коррозии в сульфидной среде и растягивающих напряжений, которые могут быть значительно ниже предела текучести, называется сульфидным коррозионным растрескиванием под напряжением.

Нередко в результате водородного охрупчивания за короткий период (1-3 сут) повреждалось несколько котлов ТЭС, а в ряде случаев - все работающие котлы, что приводило к полной остановке электростанции. Со столь тяжелыми последствиями при других видах коррозионных повреждений котлов сталкиваться не приходилось.

В работе [47] рассмотрены результаты гидроиспытаний фрагментов труб из стали X65 (X70) диаметром 1420 мм и толщиной стенок 15,7-18,7 мм. После эксплуатации в линиях подземных магистральных газопроводов обнаружены так называемые стресс-коррозионные дефекты, т.е. более установившееся в последнее время название дефекты от коррозионного растрескивания (КР) под напряжением. Длина испытанной трассы магистральных газопроводов составляла 153 км. Рабочее давление было 1,05 от предела текучести. Сделан общий вывод, что гидростатические испытания не оказывали вредного воздействия на трубопроводы, содержащие трещины коррозионного растрескивания под напряжением.

Термин "коррозионное растрескивание" характеризует разрушение металла за счет совместного воздействия на него коррозии и статических растягивающих напряжений. Такое определение коррозионного растрескивания в основном аналогично определению, данному в книге Corrosion Handbook [69], за исключением указания о том, что только статические растягивающие напряжения играют роль в процессе растрескивания. Циклические напряжения создают усталостное состояние металла, а сжимающие напряжения не вызывают разрушения.

Склонность к коррозионному растрескиванию оценивают по пороговому напряжению в случае статического растяжения (на базе 2880 ч), по изменению характеристик пластичности в коррозионной среде и по времени до разрушения образцов, испытываемых при малой скорости деформации ($2 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$) [2]. Оба метода приняты в мировой практике в качестве стандартных для определения чувствительности металлических материалов к коррозионному растрескиванию в жидких средах.

Как известно, коррозионное охрупчивание сталей, связанное с развитием КРН в местах с высокими напряжениями в металле стенки и в местах, содержащих неметаллические включения, некоторые исследователи связывают с насыщением металла водородом, поступающим от внешних источников и создающим в местах дефектности металла высокое давление моле-

кул водорода и водородное охрупчивание. В частности, А.Г. Мазель [30] придерживается гипотезы воздействия водорода в случае повреждения металла стресс-коррозией.

Исследования показали, что в местах, где обнаружены коррозионные трещины, которые возникли по механизму КРН, водорода в 7-9 раз больше, чем на глубине металла в стенке трубы. То есть четко видно, что избыточное количество водорода есть только в местах коррозионных трещин. В то же время следует отметить, что количество водорода в металле эксплуатируемой трубы значительно больше, чем в исходной стали (рис.1, рис.2.). Трещина возникает и начинает распространяться, когда количество поглощенного водорода превышает критическую величину для данной стали $S_{кр}$. При этом следует отметить такой немаловажный фактор, как прочность стали: исследования показали, что водородному охрупчиванию подвержены только высокопрочные трубные стали марки 14Г2САФ с неограниченным верхним пределом прочности, которая достигает более 1000 МПа, X60 и X70 с пределом прочности до 700 МПа и выше. В случае высокопрочных сталей водород создает микротрещины, а в случае с пластичными отечественными сталями марки 13Г2АФ, 13ГС и др. и импортными с пределом прочности $\sigma_b=510-530$ МПа и пределом текучести $\sigma_T=330-350$ МПа - водород создает отдельные микропоры или цепочки микропор, но не приводит к растрескиванию по механизму КРН.

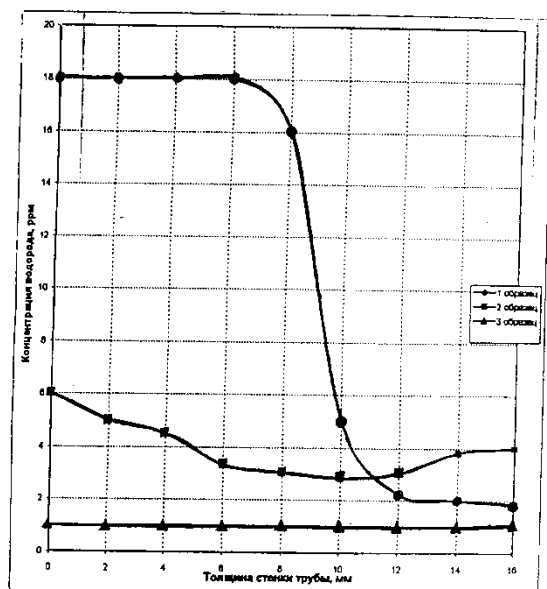


Рис. 1. Распределение водорода по толщине трубы, сталь марки X70 (Краснотурьинский узел)

- 1 – в зоне микротрещин
- 2 – в зоне неповрежденной коррозионными микротрещинами
- 3 – в исходном металле трубы

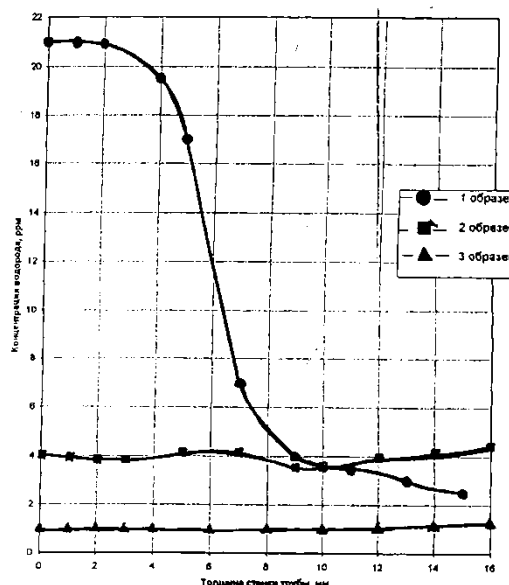


Рис. 2. Распределение водорода по толщине трубы, сталь марки X70 (Краснотурьинский узел)

- 1 – в зоне микротрещин
- 2 – в зоне неповрежденной коррозионными микротрещинами
- 3 – в исходном металле трубы

3. Коррозионное разрушение трубопроводных конструкций

К настоящему времени в СНГ проложено более двухсот тысяч километров действующих магистральных газопроводов (МГ) с преобладанием труб большого диаметра (1220-1420мм) и высокого рабочего давления газа (до 7,5 МПа). При этом МГ проходят в разных климатических условиях, имеют значительные перепады по рельефу (высота над уровнем моря), прокладываются в различных по составу почвах и т. д. На практике достаточно часто на-

блюдается случаи разрушения труб МГ, когда причиной повреждения поверхности металла является коррозия, в частности, коррозионное растрескивание под напряжением (КРН), получившее название - стресс-коррозия. Такое повреждение поверхности металла трубы происходит вследствие возникновения множества разветвленных коррозионных микротрещин на локальных небольших участках. Поэтому выяснение и устранение факторов, приводящих к такому виду повреждения трубы, и обеспечение надежной работы МГ является актуальной задачей для газовой отрасли страны. С появлением многочисленных публикаций результатов исследований КРН в отечественной и зарубежной научной литературе представляется своевременным собрать информацию по данному вопросу и критически осмыслить различные теоретические посылки по механизмам разрушения труб и экспериментальные данные. Анализ 30-ти случаев разрушений трубопроводов с 1965 по 1985 год [11] показал, что большинство случаев разрушения трубопроводов происходило в области температур до 400 С, а часть разрушений в области нормальных температур 15-250 С. В 1986 году произошли три серьезные аварии с явным многочисленным коррозионным растрескиванием металла труб под напряжением на трансканадском газопроводе. Эти аварии вынудили провести гидравлические переиспытания на отдельных участках трансканадского газопровода давлением 110% от минимального предела текучести. Анализируя аварийные отказы, можно отметить следующие признаки КРН и некоторые факторы, приводящие к такому механизму разрушения:

- стресс-коррозия (КРН) имеет место только на внешней поверхности трубы;- повреждение наружной поверхности газопровода преобладает в нижней четверти трубы;
- повреждение поверхности металла трубы характеризуется зарождением на локальном участке металла стенки трубы множества коррозионных мелких трещин;
- повреждение можно характеризовать как локальное трещинообразование;
- поскольку коррозионное растрескивание - это довольно медленный механизм, то каждая первоначальная трещина при номинальных напряжениях в стенке трубы развивается и продвигается вглубь металла по разному;
- все первоначальные трещины распространяются вглубь металла "строго" перпендикулярно к поверхности стенки трубы;
- по данным Американской газовой ассоциации коррозионное растрескивание особенно четко проявляется, где имеются участки с деформацией и напряженным состоянием металла;
- в нашей стране и за рубежом выявлен ряд случаев, когда причиной аварийных отказов труб явилось воздействие водорода (водородное охрупчивание).

Groeneveld Т.Р. и др. [68] выявили ряд случаев, когда причиной разрыва труб из стали Х65 (имеющей феррито-перлитную структуру) явилось воздействие водорода. Вывод: причиной разрушения трубопровода явилось ступенчатое растрескивание, обусловленное водородным охрупчиванием.

Сурков Ю.П. и др. [49] предполагают, что водородное растрескивание металла может инициироваться неметаллическими включениями, в частности, вытянутыми сульфидами марганца и распространяться по оси трубы.

Антонов В.Г. и др. [3] считают, что разрушение МГ вследствие КРН можно рассматривать как частный случай замедленного разрушения, когда зарождение и распространение трещин обусловлено совместным действием механических напряжений и коррозионно-агрессивной среды, причем роль последней сводится к разупрочнению металла вблизи вершины трещины.

Отказы на магистральных газопроводах после их эксплуатации в течение периода от 7 до 10 лет составляют 10,4% , от 11 до 15 лет 16,8%, от 16-20 лет - 26,2%, старше 20 лет - 29,2%. Анализ данных, приведенных в [13], показывает, что старение газопроводов сопровождается увеличением количества отказов. Однако и в первые годы эксплуатации их доля значительна - 6,8%. Наиболее опасными являются стресс-коррозионные разрушения магистральных газопроводов. Стресс-коррозия возникает при наличии следующих условий: электрический потенциал на трубе 0,6 - 0,75 В; наличие в окружающей газопровод среде СО при рН = 6,5 - 10; кольцевые напряжения выше предела текучести металла; циклические нагрузки, связанные с колебанием рабочего давления, изменяются более чем на 10%. Коррозионное растрескивание стали под напряжением является причиной возникновения трещин в стенках заглубленных газопроводов. С 1965 года по 1986 год коррозионное растрескивание стали под напряжением привело более чем к 250 разрывам и повреждениям в США [33]. Такая же ситуация характерна и для других стран, занимающихся добычей и транспортировкой газа. 18 аварий из-за коррозионного растрескивания стали под напряжением произошли в Австралии и в Канаде.

Следует отметить, что работ, вскрывающих характер причин и степень их влияния на процесс коррозионного разрушения газопроводов, которые были бы основаны на значительных экспериментальных исследованиях, немного.

В работе [33] обобщены результаты исследования причин возникновения коррозионных повреждений и стресс-коррозии на подземных трубопроводах и газопроводах, оснащенных системами активной катодной защиты. В основу исследования положен анализ факторов коррозионных повреждений, зафиксированных на газопроводах в Швейцарии и Германии в период с 1986 по 1991 г.

Но при всей важности и полезности выполненных исследований по изучению разрушений по КРН (коррозионное растрескивание под напряжением) сделаны лишь первые шаги по выработке практических решений по предотвращению этого явления на трубопроводах. Учитывая важность и сложность решения проблемы защиты от КРН, целесообразно организовать работу большого коллектива ученых на поэтапное решение проблемы, предусмотрев: определение основных факторов, провоцирующих КРН; разработку требований к металлу труб, изоляции и режиму электрохимзащиты для участков, подверженных КРН; благоприятных технологических режимов и условий напряженного состояния; способов ранней диагностики КРН.

Коррозионное растрескивание под напряжением (КРН или стресс-коррозия) катодно-защищаемых нефте- и газопроводных систем является причиной их аварийных разрушений во многих странах. Многочисленные официальные расследования, лабораторные стендовые, полевые исследования выявили общие признаки и условия эксплуатации, создающие повышенный риск КРН. Однако до настоящего времени полное понимание механизма КРН отсутствует, и проблема преждевременного "стресс-коррозионного" разрушения труб сохраняет свою актуальность [25]. При различных видах коррозионного растрескивания ответственным за возникновение трещин в теле трубы и их распространение обычно является водород, легко проникающий в металл в виде атомов или ионов. Трещины возникают, как правило, в местах, имеющих вытянутые неметаллические включения или неблагоприятные твердые структуры. Их распространению способствует охрупчивание металла под влиянием диффузии водорода, распределенного по толщине трубы неравномерно. Наибольшие его концентрации должны наблюдаться вблизи поверхностей, контактирующих с источником водорода. В связи с этим исследуются методы коррозионных испытаний, которые выявляют локальную коррозионную стойкость участков, прилегающих к поверхностным слоям труб [33]. Установлено, что в задачах коррозионного растрескивания под напряжением учет напряженного состояния становится

ся еще более важным из-за быстрого изменения толщины образца вследствие воздействия коррозионно-активной среды.

На рубеже 70-х и 80-х годов была выявлена специфическая форма повреждений газопроводов, которая рассматривается как причина их многочисленных отказов. Внешние признаки этой формы повреждений - возникновение на нижней наружной поверхности подземных газопроводов колоний трещин, параллельных оси трубы. Размеры колоний могут достигать нескольких сантиметров в поперечном и десятков сантиметров в продольном направлениях. Края трещин, а часто и пространство между ними покрыты продуктами коррозии. Отказы из-за подобных повреждений происходят после достаточно длительной эксплуатации газопроводов: минимальная наработка на отказ составляет 6 лет, а средняя - 10-11 лет [13].

Следовательно, применяемые в разных странах противокоррозионная изоляция и системы электрохимической защиты полностью предохранить металл труб от воздействия агрессивных грунтов не в состоянии. Таким образом, металл, по крайней мере, отдельных и очень значительных участков отечественных газопроводов подвержен одновременному воздействию механических напряжений и коррозионно-агрессивных грунтов, т.е. коррозии под напряжением. При длительной эксплуатации газопроводов в таких условиях даже при соблюдении всех технических норм и правил в металле протекают процессы, в результате которых газопровод переходит в так называемое предельное состояние, т.е. дальнейшая эксплуатация его становится невозможной [5]. Отказы, обусловленные подобными самопроизвольно протекающими в металле процессами (например, вследствие коррозии под напряжением), называют деградационными. Механизмы повреждений, приводящие к деградационным отказам вследствие коррозии под напряжением, зависят от длительности и режима нагружения. При эксплуатации газопроводов материал, из которого они изготовлены, подвергается длительному стационарному нагружению давлением транспортируемого продукта. Пренебрегая небольшими колебаниями внутреннего давления, а также внутренними напряжениями, возникающими в металле труб вследствие изменения условий взаимодействия трубы с грунтом на отдельных участках газопровода, механизмом преждевременного разрушения газопроводов вследствие коррозии под напряжением считают коррозионное растрескивание под напряжением (КРН) металла труб.

Рассмотрим условия возникновения КРН. Исследования других металлических материалов показали, что КРН - многофакторное явление, причем многие из этих факторов взаимозависимы. Принимая во внимание вероятность их совместного и одновременного действия, можно сформулировать три условия [46], при которых становится возможным КРН. Во-первых, предрасположенность материала в определенном структурном состоянии к такому виду разрушения, при этом следует учитывать, что один и тот же материал в различных структурных состояниях может обладать разной чувствительностью к КРН. Во-вторых, материал должен подвергаться достаточно длительному воздействию специфической коррозионно-активной среды. В-третьих, одновременно с действием последней к материалу должно быть приложено напряжение растяжения, которое превышало бы некоторое пороговое значение. Величина последнего зависит от режима нагружения.

КРН можно рассматривать как специфическую модификацию более общего явления - статической усталости, т.е. разрушения материала, происходящего под действием длительно приложенного статического напряжения за время, которое на несколько порядков превышает необходимое для прохождения упругой деформации. Отличительной феноменологической особенностью разрушения вследствие любой формы статической усталости является ее кинетика, непременно включающая стадии накопления дисперсных повреждений и медленного роста разрушающей трещины. Основные характеристики статической усталости лучше всего видны на зависимости приложенного напряжения от времени до разрушения.

Верхнее критическое напряжение σ_v , при превышении которого разрушение происходит мгновенно, практически совпадает с кратковременной прочностью. При значениях, меньших нижнего критического напряжения σ_n , разрушение вообще не происходит, это напряжение еще называют пределом статической усталости.

Склонность металла к статической усталости тем меньше, чем ближе значения σ_v и σ_n . В интервале значений приложенных напряжений между σ_v и σ_n прочность металла зависит от времени пребывания его под нагрузкой. Время до появления первой трещины - инкубационный период, время медленного роста трещины - стадия ее стабильного распространения. С повышением приложенного напряжения длительности обеих стадий сокращаются и тем самым ускоряется переход к третьей стадии - долому. Принимая во внимание, что долом происходит мгновенно, суммарная длительность первых двух стадий характеризует полный ресурс долговечности материала. Таким образом, чем больше приложенное напряжение превышает предел статической усталости, тем раньше наступает разрушение материала.

В ситуации, когда прочность материала зависит от длительности приложения напряжений и режима нагружения, фундаментальной характеристикой способности материала сопротивляться разрушению оказывается долговечность - время от момента приложения напряжения до момента разрушения материала. Между тем, в упомянутом СНиП 2.05.06-85 предполагается, что разрушение трубной стали происходит лишь тогда, когда приложенное напряжение достигает предела прочности.

Исходя из этого, рекомендация определять длительную прочность при статическом нагружении как зависимость, в которой в качестве характеристик материала входят только временное сопротивление и предел текучести[41], во многих случаях неправомерна.

Тем самым, во-первых, исключается возможность разрушения в результате процессов, протекающих при длительном приложении статических нагрузок, таких как замедленное разрушение, коррозионное растрескивание под напряжением, водородная хрупкость. Ведь все они происходят под действием приложенных напряжений, меньших предела прочности стали. Во-вторых, игнорируется описанная выше специфика механизма и кинетики разрушения в условиях одновременного действия на материал трубопроводов механических напряжений и коррозионно-агрессивных сред.

Следует также отметить, что протекание КРН в трубных сталях при эксплуатации МГ (магистральных газопроводов) весьма заметно отличается от лабораторных испытаний, при которых основным условием, отличающим КРН от коррозионной усталости, является постоянство приложенного напряжения. Постоянным в лабораторных испытаниях обычно является и химический состав коррозионно-агрессивной среды. Однако при эксплуатации МГ, как уже указывалось, расчетные внутренние напряжения от давления газа являются лишь частью реально действующих, а также конструктивная прочность, долговечность и надежность подземных трубопроводов в значительной степени зависит от стойкости трубных сталей к КРН. Следовательно, разрушение в условиях КРН следует рассматривать как кинетический процесс, критической характеристикой которого является долговечность металла, а не его временное сопротивление, определяемое в результате кратковременных статических испытаний.

Наиболее распространенным типом трубопроводов для транспортировки нефти и нефтепродуктов являются стальные нефтепроводы. Стальные трубопроводы, равно как и большинство инженерных сооружений, в процессе эксплуатации подвергаются комплексу внешних воздействий: нагрузок, температур, агрессивных рабочих сред.

Коррозионное растрескивание приводит к значительному изменению кратковременных и длительных механических характеристик материала трубопроводов, что, в конечном итоге, приводит к существенному снижению несущей способности, уменьшению надежности и со-

крашению долговечности трубопроводных конструкций. Как показывает анализ данных по обследованию эксплуатирующихся трубопроводов, коррозионное растрескивание является причиной 60-70 % случаев отказа этих конструкций.

Для оценки несущей способности и долговечности трубопроводных конструкций в условиях их взаимодействия с коррозионно-активными средами необходимо разработать расчетные методики, описывающие напряженно-деформированное состояние трубопроводных конструкций и учитывающие как воздействие агрессивной среды, так и защитные свойства покрытий [4,37,38, 42].

Для того, чтобы выбрать из множества существующих моделей коррозионного растрескивания наиболее оптимально описывающие его фактический характер в конкретных эксплуатационных условиях, или группы однотипных по условиям эксплуатации сооружений, необходимо провести большую работу по систематизации информации о моделях деформирования трубопроводных конструкций, о применяемых материалах и их механических характеристиках. Для принятия этих задач в настоящее время начинают применяться компьютерные технологии, создаются банки данных по материалам и их механическим характеристикам, по экспериментальным данным о влиянии коррозионных сред на механические характеристики материалов и поведение трубопроводных конструкций, по моделям их коррозионного растрескивания, по моделям деформирования и разрушения.

В настоящее время работы российских и зарубежных ученых содержат значительный экспериментальный и теоретический материал по вопросам коррозионного растрескивания стальных конструкций. Однако теоретических исследований, посвященных моделированию коррозионно-механического поведения оболочечных конструкций в условиях коррозионного растрескивания недостаточно.

4. Экспериментальные данные по кинетике коррозионного растрескивания

Как ранее установлено, сталь может дать трещину без видимой коррозии, если она при значительном напряжении в пределах упругой стадии деформирования заполняется водородом. Оказывается, что реагирование стали на эти условия точно такое же, какое развивается в водном растворе водородного сульфида. Существование "критического напряжения" иллюстрируется данными из таблицы 1.

Таблица 1

Влияние растягивающих напряжений на катодное охрупчивание трубной стали API N-80

Растягивающее напряжение(фунт/дюйм ²)	Процент от предела текучести	Время до разрушения (минуты)
81,2	80	65-101
71,1	70	195-732
60,9	60	не разрушилось 5,34 минут

Образцы небольшого диаметра из стали типа API N-80 испытывались на растяжение. Свойства этой стали приведены в таблице 2 [76].

При напряжении 81,2 фунта/дюйм² в интервале между 1 и 2 часами происходит спонтанное растрескивание; при напряжении 71,1 фунта/дюйм² время до разрушения увеличивается до величины от 3 до 12 часов. Дальнейшее уменьшение действующих напряжений до 60,9

фунтов/дюйм² не вызывает появления трещиностойкости в течение 90 часов. Этим временем ограничивается срок проведения эксперимента.

С другой стороны, гораздо большую чувствительность к растрескиванию проявляют высокопрочные нержавеющие стали, свойства которой описаны в таблице 2. Данные о разрушении этой стали приведены в таблице 3. Разрушение этой стали наступило через 0,5 минут при напряжении в 136 фунтов/дюйм², разрушение наблюдалось через 141 минуту даже при 42 фунт/дюйм². На поверхности разрыва появлялись так называемые "рыбы глаза", которые свидетельствуют о том, что разрушение, вероятно, началось скорее внутри, чем на поверхности образца. Похожее различие в чувствительности трубной стали N-80 в зависимости от степени упрочнения было обнаружено и на балочных образцах. При достижении фибровыми напряжениями значения 80% предела текучести у стали 322 разрушение происходило в течение 16 часов; а балочный образец из стали N-80 не разрушился через 1176 дней в водном растворе водородного сульфида.

Таблица 2

Свойства стали, используемой в испытаниях на катодное охрупчивание

Марка стали	Предел прочности (фунт/дюйм ²)	Предел текучести(фунт/дюйм ²)	Твердость (Rc)
API Grade N-80 0.47 C,1.59 Mn 0.23 Mo	124,9	98	24-26
322 stainless steel 0.07 C, 17.0 Cr,7.0 Ni 0.7 Ti,0.2 Al	223	170	44-46

Таблица 3

Влияние растягивающих напряжений на катодное охрупчивание нержавеющей стали 322

Растягивающее напряжение(фунт/дюйм ²)	Процент от предела текучести	Время до разрушения (минуты)
136	80	0,5
119	70	1,5
85	50	19
42,5	25	141

Концепция критического напряжения заключается в том, что при одновременном воздействии водорода и напряжений на образец возможно существование такого уровня напряжений, при превышении которого время до разрушения значительно уменьшится. Данные в таблицах 4 и 5 подтверждают эту точку зрения [74].

Таблица 4

Влияние приложенных напряжений и времени контакта с водородом на предельную прочность трубной стали API N-80

Приложенное напряжение (фунт/дюйм ²)	Время контакта с водородом (мин)	Предел прочности (фунт/дюйм ²)
0	0	124,9
0	420	121
60,9	420	96,8
71,1	420	94,5

Таблица 5

Влияние выдержки на восстановление предела прочности трубной стали API N-80 при катодном охрупчивании под напряжением

Приложенное напряжение (фунт/дюйм ²)	Время контакта с водородом (мин)	Разрушающее напряжение (фунт/дюйм ²)
0	0	124,9
0	420	121
0	420	124
71,1	420	94,5
71,1	420	106

Кэйн и Трояно [66] установили, что микроструктура материала (Рис.3) значительно больше, чем уровень прочности, влияет на чувствительность к хрупкому замедленному разрушению.

Как видно из Рис. 4 [65], увеличение концентрации углерода снижает сопротивляемость к коррозионному растрескиванию. Для однотипных сталей с одинаковой предельной прочностью длительная коррозионная прочность снижается от 60 до 30 кгс/мм², если концентрация углерода повышается от 0.04 до 0.45%.

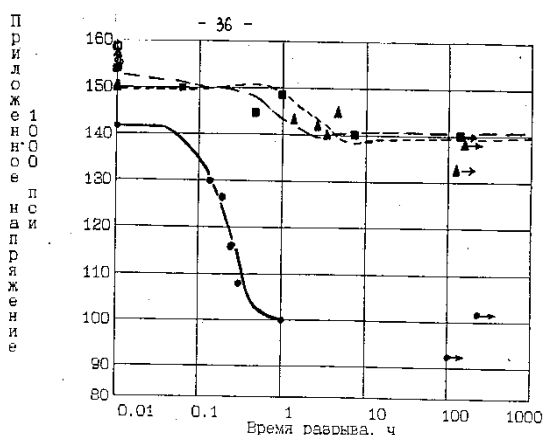


Рис. 3. Кривые статической усталости для 3-х типов микроструктур стали 4620 при нормальном уровне прочности в 100000 пси после катодного насыщения водородом

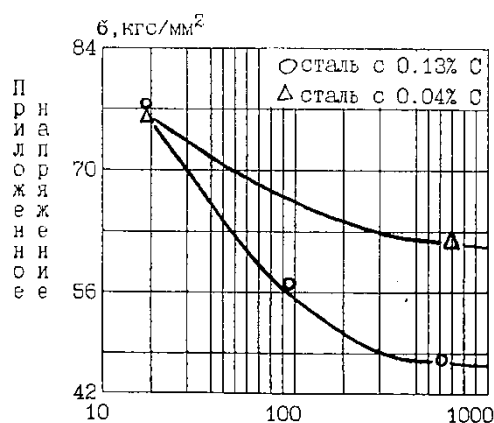


Рис. 4. Влияние содержания углерода на сероводородное растрескивание стали с 2% Cr, 0.3% Al и 0.2% Mo

В статье [73] приведены зависимости, которые проиллюстрированы на рис.5 и 6.

В статье [77] приведены зависимости, связывающие время до разрушения с уровнем приложенного напряжения (рис.7-14).

На рис.15 [74] приведено сравнение чувствительности к сульфидному растрескиванию стали N-80 и низкоуглеродистых сталей (0.06% C), включая никельсодержащую сталь. Хотя отличия не наблюдались в пороге напряжения, отметим, что стали N-80 наиболее чувствительны к растрескиванию, за исключением стали с низким содержанием углерода, содержащей титанит (No.45643N). Эти результаты сопоставлены с предыдущими данными о чувствительности к коррозионному растрескиванию стали N-80.

Отпущенный металл проявляет среднее свойство между исходным металлом и термически упрочненной зоной. В работе [73] приведены зависимости t от σ с учетом влияния содержания Cr и Al на сульфидное коррозионное растрескивание (рис.16-19).

Предел статической усталости или критическое напряжение - это максимальное напряжение, ниже которого не происходит разрушение.

Рис. 20 [57,76] показывает зависимость времени разрушения от приложенных напряжений углеродных сталей. Как видно из графика на рис. 20, углеродные стали испытываются при больших напряжениях в 24000 psi, что составляет 43% от предела текучести. Во многих случаях испытания проводятся ускоренно. Но недостатком ускоренных коррозионно-лабораторных испытаний сплошных образцов является то, что сплошные образцы не моделируют действительные условия работы реальных конструкций. На рис. 21 приведены некоторые основные отличия, которые были замечены. Показано, что полые и сплошные образцы по-разному взаимодействуют с водородом в растворе H_2S . Трубчатые образцы могут использоваться для установления градиента концентраций в течение данного времени. Это является основой для установления соответствия между лабораторными испытаниями и натурными данными - единственное отличие включает механизм водородной абсорбции и десорбции. В этом исследовании также рассматриваются трубчатые образцы из низкоуглеродистой стали и испытанные в растворе H_2S .

На рис. 22 приведены характерные результаты для полых образцов. Анализ приведенных на рис. 22 данных показывает, что поведение полых и сплошных образцов отличается. Отличие связано в профилях концентрации водорода в сплошных и полых образцах. Шенк отметил [78], что почти любая углеродистая сталь разрушится в среде, подобной H_2S , однако, это исследование показывает, что такое разрушение зависит, в первую очередь, от напряжения, времени, формы образца и метода наводороживания. На рис. 23, 24 графически проиллюстрировано влияние условий испытания на каждый стальной образец. При этом следует отметить, что воздействие низколегированных сталей на образцы быстрее приводит к разрушению, чем другие сорта стали, за исключением специальных сплавов. Сталь марки 4340 имеет меньшее предельное напряжение при твердости HRC 22, чем другие низкие сорта стали. Эти данные приведены на рис. 25. На рис. 26 показано отношение между приложенным напряжением и временем до разрушения нержавеющей стали.

Зависимость времени до разрушения для различных сплавов приведена на рис. 27 - 30, как функция приложенного напряжения и условия термообработки [75].

На рис. 31 приведены результаты испытаний гладкого прочного стержня, описанные в работе [79].

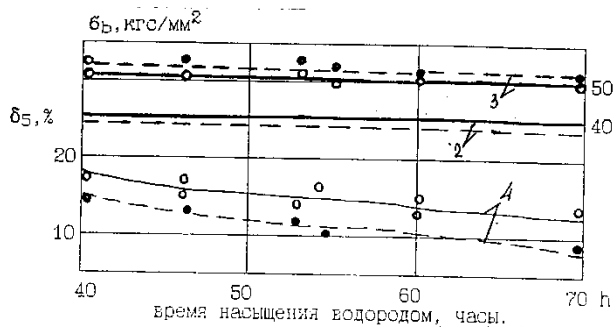


Рис. 5. Предельная прочность и относительное удлинение стали 16GS при различных зависимостях времени разрушения от электролитического наводораживания (сплошные линии для стали с REM, штриховые линии для стали без REM), 1, 2) перед насыщением; 3, 4) после насыщения; 1, 3) σ_B ; 2, 4) δ_5

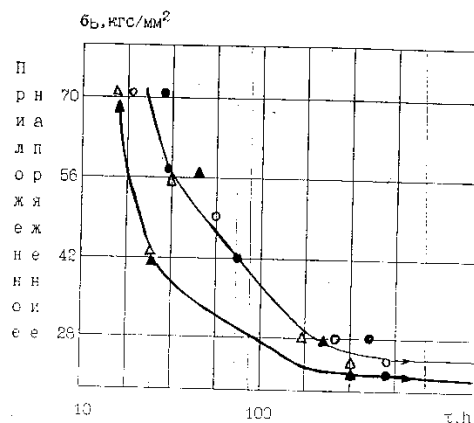


Рис. 6. Сопротивление сульфидному водородному растрескиванию в зависимости от содержания никеля в стали с 0.13% C. без никеля 1% Ni, 2.92 Ni; $\sigma_B = 119$ кгс/мм²; 121 кгс/мм²; 123 кгс/мм²;

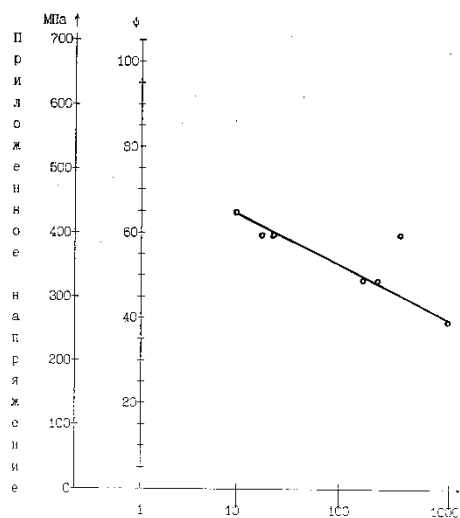


Рис. 7. Стальная легированная никелем пластинка; зависимость времени до разрушения от приложенного напряжения в испытываемом растворе H₂S NACE

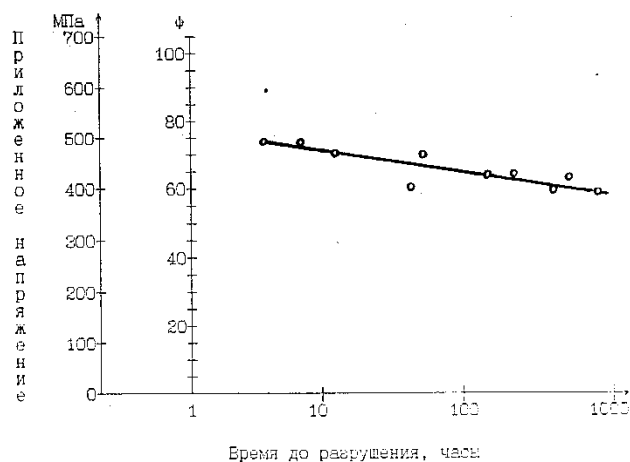


Рис. 8. Стальная легированная никелем пластинка; зависимость времени до разрушения от приложенного напряжения в испытываемом растворе H₂S NACE

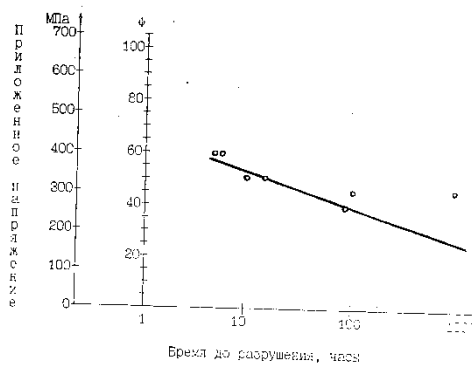


Рис. 9. Легирование Ni (цельносварной металл); зависимость времени до разрушения от приложенного напряжения в испытываемом растворе H₂S NACE

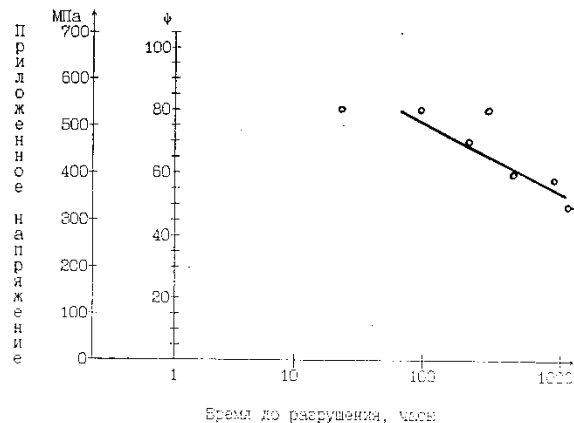


Рис. 10. Легирование Ni (цельносварной металл); зависимость времени до разрушения от приложенного напряжения в испытываемом растворе H₂S NACE

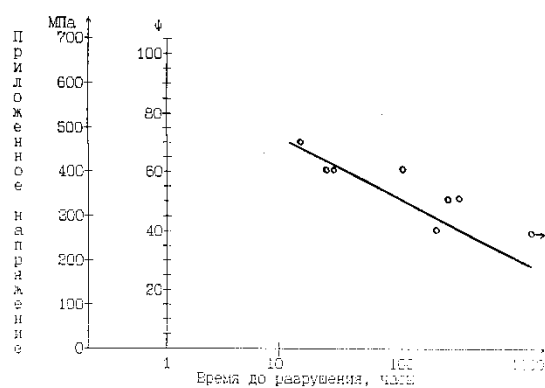


Рис. 11. Легирование Ni (цельносварной металл); зависимость времени до разрушения от приложенного напряжения в испытываемом растворе H₂S NACE

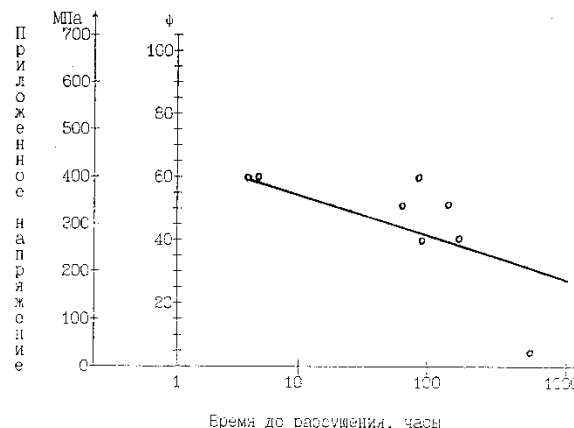


Рис. 12. Легирование Ni (цельносварной металл); зависимость времени до разрушения от приложенного напряжения в испытываемом растворе H₂S NACE

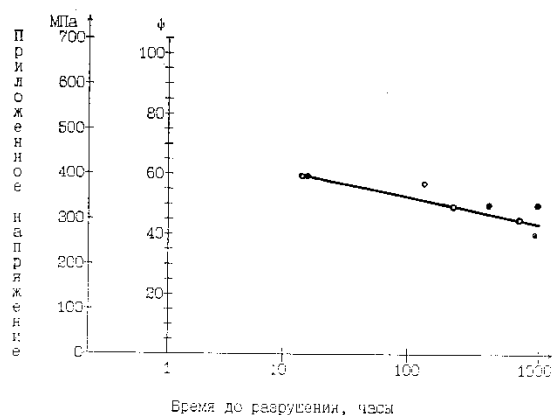


Рис. 13. Сварной стык, 1 Ni пластинка/3-1/2 сварной шов Ni проволоки: зависимость времени разрушения от приложенного напряжения в испытываемом растворе H₂S NACE

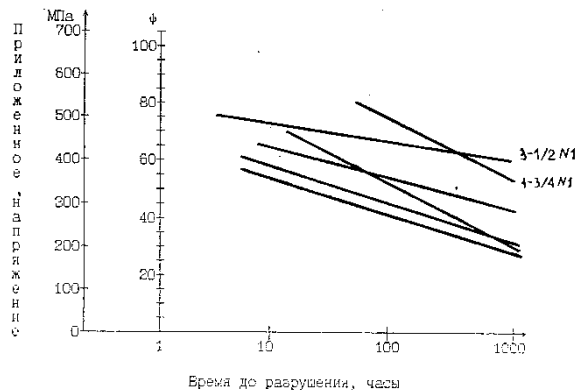


Рис. 14. Сводка зависимостей времени разрушения от приложенного напряжения для двух стальных пластинок (1 и 3-1/2 Ni), четырех сварных металлов (0, 1-3/4, 3-1/2, и 2 Ni) и для одного сварного стыка (1 Ni пластинка/3-1/2 Ni шва).

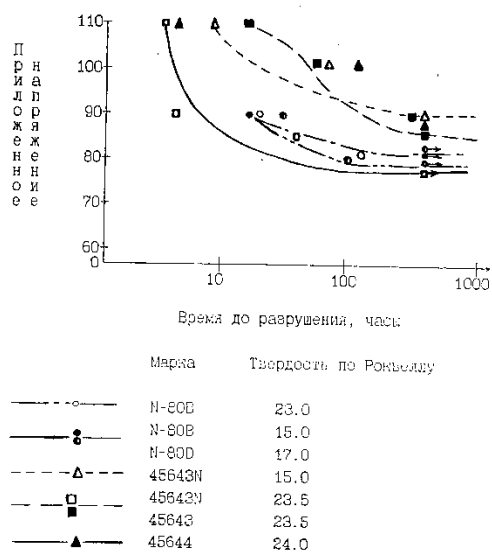


Рис. 15. Чувствительность к сульфидному растрескиванию стали N-80 и некоторых низкоуглеродистых сталей при низком уровне прочности

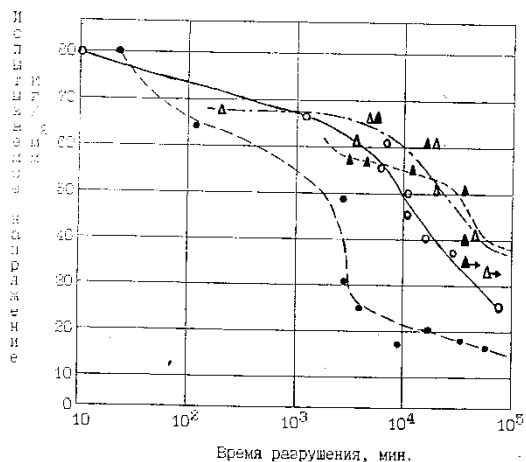


Рис. 16. Отношение между уровнем напряжения и временем разрушения сталей N-80, содержащих Cr и Al

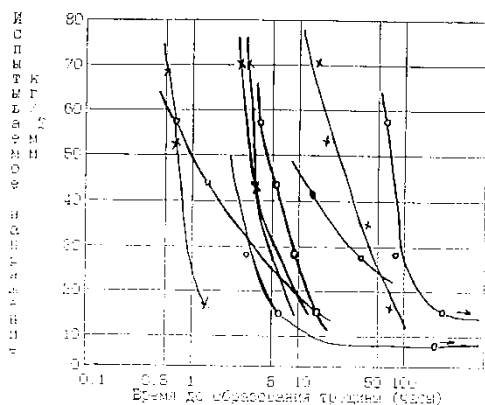


Рис. 17. Зависимость между напряжением и временем до образования трещин сталей N-80, содержащих Cr и Al

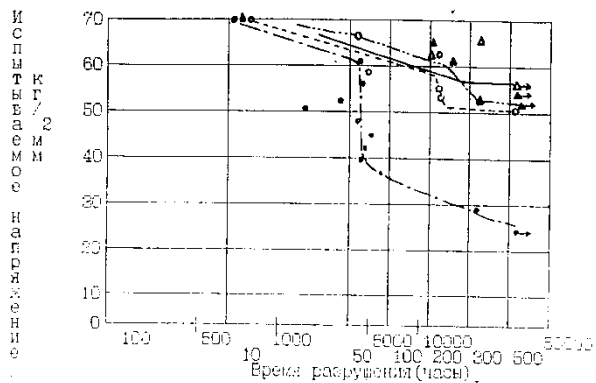


Рис. 18. Влияние содержания Cr и Al на сульфидное коррозионное растрескивание сталей N-80

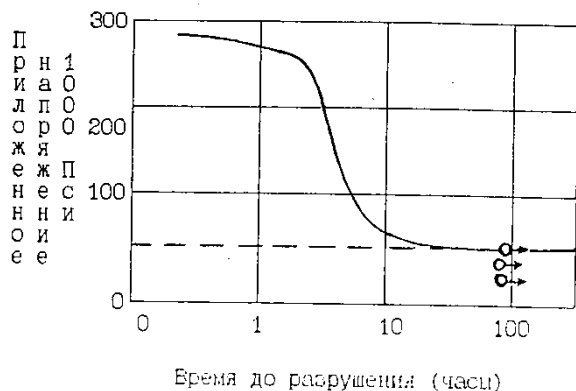


Рис. 19. Отношение между уровнем приложенного напряжения и временем до разрушения сталей N-80, содержащих Cr и Al

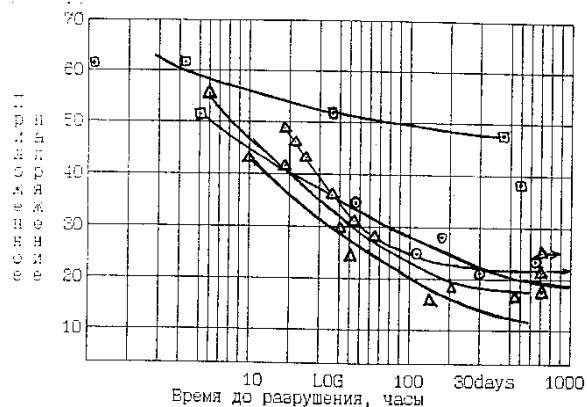


Рис. 20. Углеродистые стали. Зависимость времени разрушения от напряжения

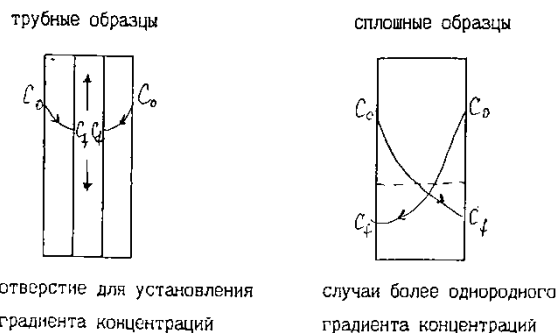


Рис. 21. Законы распределения градиента концентрации водорода для сплошных и полых образцов

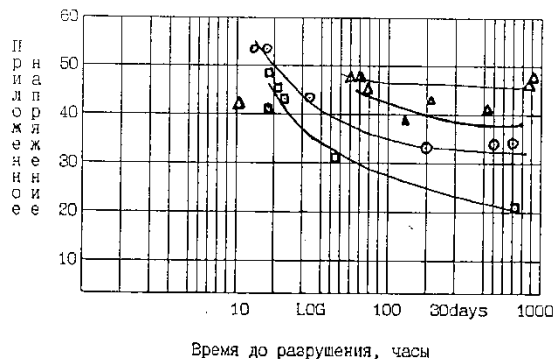


Рис. 22. Зависимость времени разрушения от напряжения для пустотелых и сплошных образцов

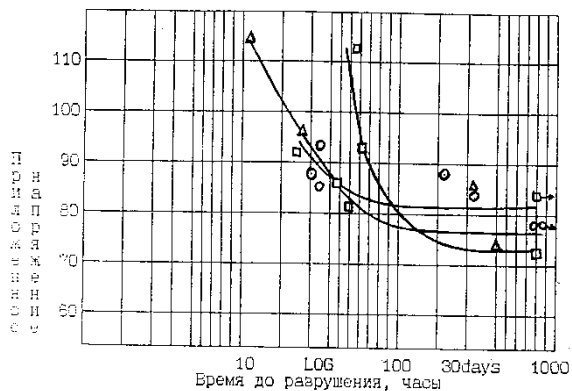


Рис. 23. Низколегированная сталь. Зависимость между временем разрушения и напряжением

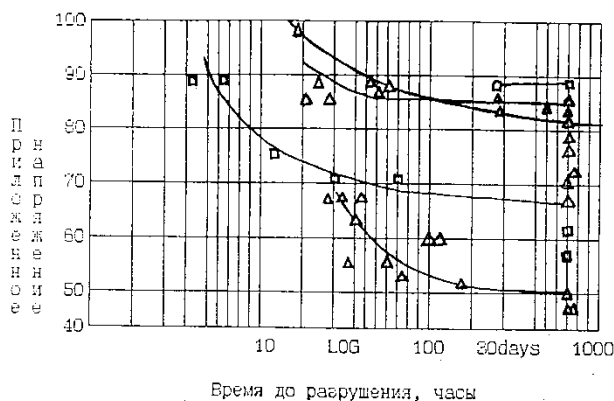


Рис. 24. Низколегированная сталь. Зависимость между временем разрушения и напряжением

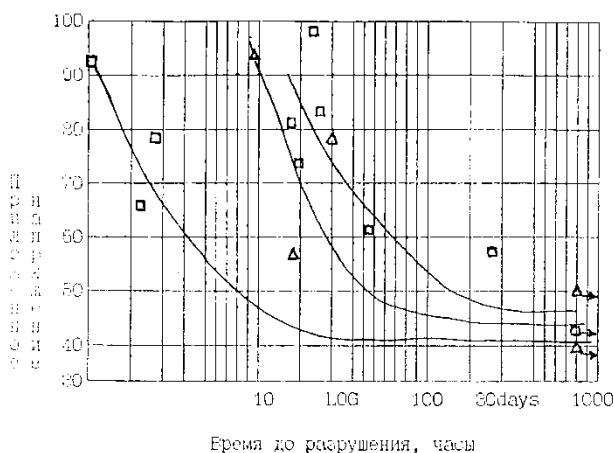


Рис. 25. Влияние твердости AISI 4340 на связь между временем до разрушения и напряжением

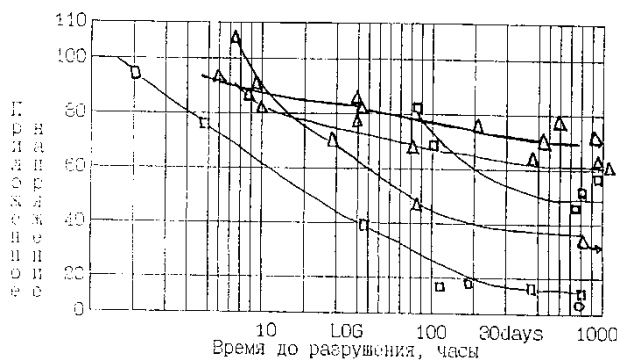


Рис. 26. Данные для нержавеющей стали. Зависимость времени разрушения от напряжения

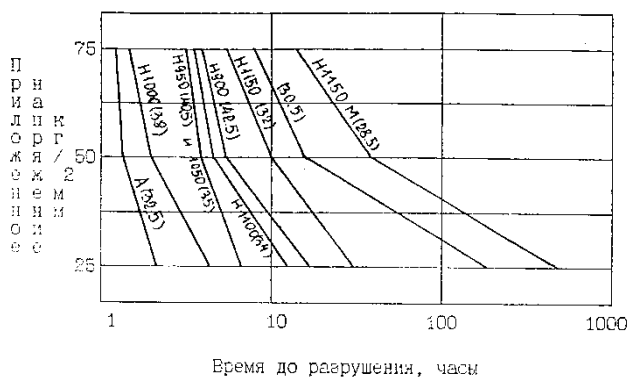


Рис. 27. Сульфидное растрескивание стали S17400. Числа в круглых скобках обозначают твердость Rockwell

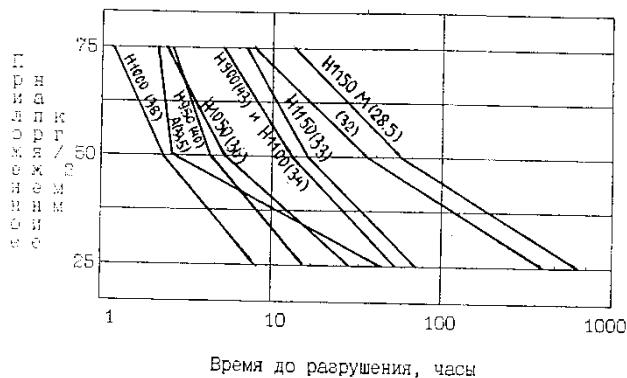


Рис. 28. Сульфидное растрескивание стали S15500. Числа в круглых скобках обозначают твердость Rockwell

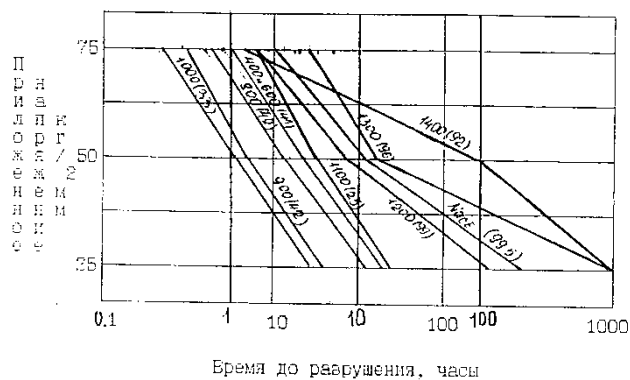
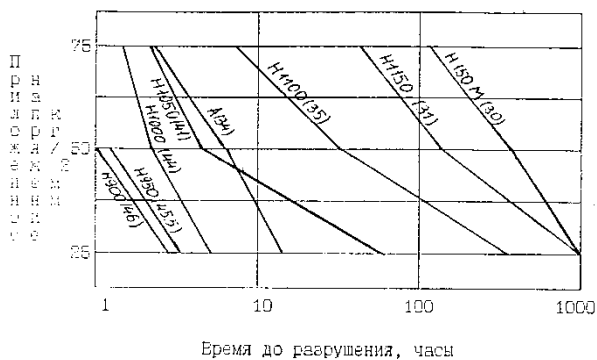


Рис. 29. Сульфидное растрескивание стали S13800. Числа в круглых скобках обозначают твердость Rockwell

Рис. 30. Сульфидное растрескивание стали S41000. Числа в круглых скобках обозначают твердость Rockwell

Выводы

1. Термин "коррозионное растрескивание" характеризует разрушение металла за счет совместного воздействия на него коррозии и статических растягивающих напряжений. Только статические растягивающие напряжения играют роль в процессе растрескивания. Циклические напряжения создают усталостное состояние металла, а сжимающие напряжения не вызывают разрушения.

2. Коррозионное растрескивание (коррозия под напряжением) является наиболее опасным видом коррозионно-механических повреждений металлов, что обусловлено в основном трудностями его обнаружения в конструктивных элементах. Также при коррозии под напряжением растрескивание может происходить и в результате наводороживания.

3. К настоящему времени накоплено достаточное количество экспериментальных данных по кинетике коррозионного растрескивания, которые могут использоваться для построения моделей коррозионного растрескивания и водородного охрупчивания материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Абрамов А.А. Влияние водорода на механические и эксплуатационные свойства высокопрочных литейных алюминиевых сплавов//Высокопрочные цветные металлы и прогрессивные методы производства отливок. -М.-1983. -с.39-44.
2. Ажогин Ф.Ф. Коррозионное растрескивание и защита высокопрочных сталей.- М.:Металлургия, 1974, 256 с.
3. Антонов В.Г., Кантор М.М. О механизме разрушений магистральных газопроводов вследствие коррозионного растрескивания под напряжением трубных сталей. Доклад на семинаре: "Коррозионное растрескивание под напряжением трубных сталей. Проблемы. Решения" 14-15 ноября 1995 года. - Ухта. "СеверНИПИГаз", 1996. - с. 33-37.
4. Бережницкая М.Ф. Влияние остаточных напряжений на сопротивляемость стали коррозионно-механическому разрушению //ФХММ. - М., 1987, вып. 23, № 1. - С. 22 - 26.
5. Болотин В.В. Ресурс машин и конструкций. - М.: Машиностроение, 1990 . - 448 с.
6. Бубнов С.А., Овчинников И.И., Бубнов А.А. Исследование разрушения и кинетики обезуглероживания толстостенной трубы в условиях водородной коррозии// Вестн. Сам. Гос. Техн. Ун-та. 2012. №1 (26). С. 1-9.
7. Бубнов С.А., Овчинников И.И. Применение конечно-элементного программного комплекса ANSYS к расчету толстостенного трубопровода, подвергающегося неоднородной водородной коррозии// Известия ВолгГТУ. Серия Актуальные проблемы управления, вычислительной техники и информатики в технических системах.2012.№ 4 (91). С. 5- 8.
8. Бубнов А.А., Бубнов С.А., Овчинников И.И. Моделирование напряженного состояния и разрушения толстостенных трубопроводов в условиях водородной коррозии и неоднородного теплового поля. М. Горячая линия – Телеком. 2011. 135 с.(монография).
9. Василенко И.И., Мелехов Р.К. Коррозионное растрескивание сталей.-Киев: Наукова думка, 1977, 264 с.
10. Влияние облучения и наводороживания на сопротивление разрушению циркониевых сплавов / О.А. Шатская, Е.Ю.Ривкин, А.М. Васкин, М.Е. Родин// Трещиностойкость материалов и элементов конструкций : Тр. Всес. симп. Киев,1978.-Киев.-1980.-с. 216-222.
11. Глазкова С.М., Пастоев А.В., Саррак В.И., Филиппов Г.А., Шляфирнер А.М. Исследования влияния водорода на пластичность и характер разрушения конструкционной стали 38 ХС.-Физ.-хим.мех. материалов, 1976, N 5, с.21-26.
12. Исаев А.И., Антонов В.Г., Осипова Г.П. "Коррозия и защита скважин, трубопроводов, оборудования и морских сооружений в газовой промышленности". 1981,вып.4,с.41-43.
13. Исследование условий и причин коррозионного растрескивания труб магистральных газопроводов / Антонов В.Г., Балдин А.В., Галиуллин З.Т. и др. Обзор информ. Сер. Коррозия и защита сооружений в газовой промышленности.-М.:ВНИИЭгазпром, 1991.- 43 с.
14. Кадырбеков Б.А., Колесников В.А., Печерский В.Н. Оценка стойкости сталей к коррозионному растрескиванию при испытаниях с постоянной скоростью деформации.-Физ.-хим. мех. материалов,1989,N 1, с. 39-43.
15. Карпенко Г.В. Прочность стали в коррозионной среде.-М.:Машгиз, 1963, 187 с.
16. Карпенко Г.В."Физ. -хим. механика материалов", 1975, 11, N6,3-7.
17. Карпенко Г.В., Василенко И.И. Коррозионное растрескивание сталей. - Киев, Техника, 1971. - 192 с.

18. Карпенко Г.В., Крипьякович Р.И. Влияние водорода на структурные свойства сталей.-М.:Металлургия,1962,198 с.
19. Катлинский В.М. Исследование диффузии в гидридных фазах металлов подгруппы титана // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1978. -14. -N 9. -с. 16-18.
20. Козырев В.Н. "Физ.-хим. механика материалов". 1981, 17, N 2, 103-105.
21. Колачев Б.А. Водородная хрупкость металлов.-М.:Металлургия, 1985, 217 с.
22. Колачев Б.А. Водородная хрупкость цветных металлов.-М.:Металлургия, 1966, 256 с.
23. Колачев Б.А., Габидуллин Р.Н. О формах проявления водородной хрупкости в металлах и сплавах.- Физ.-хим. мех. материалов, 1976, N 5, с. 3-10.
24. Коррозионное растрескивание аустенитных нержавеющей сталей. Герасимов В.В.,Герасимова В.В. М., "Металлургия",1976. 176 с.
25. Коррозионное растрескивание газопроводных труб в слабоокислом грунте/ Сергеева Т.К.,Волгина Н.И.,Илюхина М.В., Болотов А.С.// Газ. пром-сть.-1995.-N 4.-с.34-38.- Рус
26. Корчагин А.П. Исследование пластических свойств стали в различных напряженных состояниях после воздействия наводороживающих сред//Проблемы прочности, 1975.-N 7.- с.114-117.
27. Корчагин А.П. О влиянии водорода на предел текучести стали//Изв.АН СССР. Сер. металлы, 1973.-N 5.-с.202-203.
28. Корчагин А.П. О влиянии напряженного состояния на охрупчивание стали в водородосодержащих средах. Автореф.дис. ... канд.техн.наук.-М.: МИХМ, 1971.-24с.
29. Куделин Ю.Н., Легезин Н.Е., Николаева В.А. "Коррозия и защ. в нефтегаз.пром.", 1977, N 11, 3-6.
30. Мазель А.Г. Водород - фактор коррозионного растрескивания трубопроводов. Строительство трубопроводов, №9, 1992.- с.23-26.
31. Медведева М.Л. Дисс. канд. техн. наук. М., МИНХ и ГП им.Губкина, 1978, 147 с.
- 32.Мороз Л.С., Чечулин Б.Б. Водородная хрупкость металлов.- М.:Металлургия, 1967, 255 с.
33. О стресс-коррозии газопроводов / Мазель А.Г. // Газ.пром-сть. -1993.-N 7.- с.36-39.- Рус
34. Овчинников И.И., Бубнов С.А. Напряженно-деформированное состояние и разрушение толстостенного цилиндра, находящегося в условиях высокотемпературной водородной коррозии и имеющего кольцевой локальный прогрев// Проблемы прочности элементов конструкций под действием нагрузок и рабочих сред. Саратов. СГТУ. 2011. С. 64 – 68.
35. Овчинников И.И. Напряженно - деформированное состояние и долговечность толстостенного трубопровода в условиях воздействия неоднородного теплового поля и водородной коррозии//Строительная механика и расчет сооружений. 2012. №4. с. 16-20.
- 36.Павловский Б.Р., Гедике Х., Кизингер Р., Холзаков Н.В. Инспекция трубопроводов с помощью интеллектуальных дефектоскопов-снарядов.- Безопасность труда в промышленности, 1992, N 3, с. 15-18.

37. Петров В.В., Овчинников И.Г., Иноземцев В.К. Деформирование элементов конструкций из нелинейного разномодульного неоднородного материала. Саратов. Изд. Сарат. ун-та, 1989, 160 с.
38. Петров В.В., Овчинников И.Г., Шихов Ю.М. Расчет элементов конструкций, взаимодействующих с агрессивной средой. - Саратов. Изд.-во СГУ. - 1987. -228 с.
39. Подгорный А.Н., Варшавский И.Л. Водород-топливо будущего.- Киев: Наук.думка, 1978, 136 с.
40. Потак Я.М. Хрупкое разрушение стали и стальных деталей. -М.:Оборонгиз, 1955, 389 с.
41. Рекомендации по расчету магистральных трубопроводов на прочность по теории предельных процессов нагружения: З. 417-81. - М.: Изд. ВНИИСТ, 1982, 40 с.
42. Ржаницын А.Р. Некоторые вопросы механики систем, деформируемых во времени. М.-Л. - Гостехиздат, 1949, 252 с.
43. Родников С.Н., Овчинникова Т.М. Влияние водорода на прочностные и пластические характеристики высокопрочных сталей.- Физ.-хим. мех. материалов, 1984, т.20, N 3, с. 103-104.
44. Романив О.Н., Никифорчин Г.М. Механика коррозионного разрушения конструкционных сталей.-М.:Наука,1986, 293 с.
45. Романов В.В. Коррозионное растрескивание металлов. М., Машгиз, 1960. 163 с. с ил.
46. Седых А.Д., Лякишев Н.П., Кантор М.М., Антонов В.Г. Коррозионное растрескивание под напряжением металла труб. // Газовая промышленность. 1997. - № 6. - с.43-46. 106.
47. Сергеева Т.К., Волгина Н.И., Илюхина М.В., Болотов А.С. Коррозионное растрескивание газопроводных труб в слабокислом грунте.//Газ. пром-сть.-1995.-N 4.-с.34-38.-Рус.
48. Стеклов О.И. Стойкость материалов конструкций к коррозии под напряжением.- М.:Машиностроение, 1990, 383 с.
49. Сурков Ю.П., Соколова О.М., Рыбалко В.Г., Малкова Л.Ф. Диагностика промышленных разрушений. Анализ причин разрушения и механизмов повреждаемости магистрального газопровода из стали 17ГС. Физическая химия. - 1980, № 5.
50. Федченко В.С., Коваль В.П. Понижение прочности стали в газообразном водороде // ФХММ. -1982. -N 1.-с. 84-86.
51. Шаповалов В.И. Влияние водорода на структуру и свойства железоуглеродистых сплавов.-М.:Металлургия,1978.-152 с.
52. Шварц Г.Л., Кристаль М.М. Коррозия химической аппаратуры. Коррозионное растрескивание и методы его предотвращения.-М.:Машгиз, 1958.-204 с.
53. Швед М.М. Изменение эксплуатационных свойств железа и стали под влиянием водорода. - Киев: Наукова думка, 1985.- 120 с.
54. Швед М.М. О методическом подходе к исследованию влияния водорода на свойства металлов.- Физ.-хим. мех. материалов, 1977, N 5, с. 71-75.
55. Шрейдер А.В., Дьяков В.Г. Особенности сероводородного коррозионного растрескивания.- Итоги науки и техники. Коррозия и защита от коррозии, 1987, т. 13, с. 64-116.

56. Эделяну С.В.-кн.: Коррозионное растрескивание и хрупкость. Пер. с англ. М., Машгиз, 1961, с. 119.
57. A Simple Test for Hydrogen Embrittlement. WILLIAM O. ALLREAD and GEORGE H. ROBINSON, Detroit, Metal Progress, November 1964, pp. 102-106.
58. Alani R., Swann P.R. Water vapour embrittlement and hydrogen bubble formation in Al-Zn-Mg alloys.-Brit. Cor. J., 1977, V.12, N 2, p. 80-85.
59. Barth C.F., Steigerwald E.A., Troiano A.R. Hydrogen Permeability and Delayed Failure of Polarized Martensitic Steels.-Corrosion, 1969, 25, N 9, p. 353-358.
60. Bartz M.H., Rawlins C.E. Effect of Hydrogen Generated by Corrosion of Steel.- Corrosion, 1948, 4, May, p. 187-206.
61. Bombara G., Cavallini M. Two cases of stress cracking of pressure vessels in chemical plants.-Brit. Corros. J., V. 12, N 4, p. 241-242.
62. Brass A.M., Chene J., Gonzalez J. Tritium distribution at the crack tip in high-strength steels submitted to stress corrosion cracking.-Metallurg. and Mater. Trans. A, V. 25A, N 6, p. 1159-1167.
63. Cracknell A. The effect of hydrogen on steel.-Chem. Eng. (Gr.Brit.), 1976, N 306, p. 92-94.
64. Cristodoulou L., Flower H.M. Hydrogen embrittlement and trapping in Al-6 % Zn-3 % Mg alloys.-Acta. Met., 1980, V. 28, N 4, p. 481-487.
65. Effect of Alloying Elements and Structure on the Resistance of Structural Steels to Hydrogen Embrittlement. S.A. Golovanenko, V.N. Zikeev and L.V. Popova. Plenum, Metal Science and Heat Treatment, pp. 3-14, 1978.
66. Factors Affecting the Sulfide Stress Cracking Performance of High Strength Steels. Cain J.B., Troiano R.S. Texas, Materials Performance, pp. 11-12, March, 1975.
67. Franz J., Vilbrans G. "Erkstoffe und Korrosion", 1976, 27, N 4, 237-240.
68. Groeneveld T. P., ElscA A.R. Hydrogen - stress cracking in gas transmission." W. Va Univ. End Exp Haf Bull". - 1976. № 120 - p. 473 - 484.
69. H₂S Corrosion in Oil & Gas Production. A Compilation of Classic Papers. Co-Edited By R.N.(BOB) TUTTLE Shell Oil Company, Houston, Texas and R.D. (RUSS) KANE Battelle Houston Operations, Houston, Texas. Copyright 1981. National Association of Corrosion Engineers.
70. Hirth J.P., Johnson H.H. Hydrogen problems in energy related technology.- Corrosion, 1976, V. 32, N 1, p. 3-15.
71. Laboratory Test for Evaluating Alloys for H₂S Service. DONALD S. BURNS, Texas, pp. 21-27, January, 1976.
72. Scamans G.M., Alani R., Swann P.R. Pre-exposure embrittlement and stress-corrosion failure in Al-Zn-Mg alloys.-Cor. Sci., 1976, V.16, N 7, p. 443-459.
73. Studies on the Sulphide Corrosion Cracking of High Strength Steels Caused by H₂S. H. KIHARA, M. WATANABE, Seventh World Petroleum Congress, pp. 235-260.
74. Sulfide Stress Corrosion of Some Medium and Low Alloy Steels. By E. SNAPE, Corrosion, pp. 154-172, June, 1967.
75. Sulfide Stress Cracking of Precipitation Hardening Stainless Steels. R.R. GAUGH, Maryland, Materials Performance, pp. 24-29, September, 1977.

76. The Behavior of Steels in Hydrogen Sulfide Environments. By L.W.Vollmer. Reprinted from Corrosion, pp.324-328, July, 1958.

77. The Resistance of Nickel Containing Steels and Weld Metals to Sulfide Stress Corrosion Cracking. G.S.SCHMID, Corrosion, March, 1979, p.170.

78. Results of Interlaboratory Sulfide Stress Cracking Using the NACE T-1F-9 Proposed Test Method. J.B.Greer, Texas, Materials Performance, pp. 9-15, September, 1977.

79. Results of Sulfide Stress Cracking Tests in Different Laboratories on SAE 4135 steel Modified with 0,75% Mo and 0,035% Cb. J.A.STRAATMANN, P.J. GROBNER, Materials Performance, pp. 38-43, September, 1977.

Данная работа выполнена в рамках работы над грантом РФФИ № 12-01-31130 Мол_а «Нелинейные модели деформирования и методы определения долговечности элементов конструкций, взаимодействующих с агрессивными средами и полями».