

DOI 10.31891/2307-5732-2023-321-3-367-375  
УДК 629.3: 620.19-048.38

МАКАРЕНКО ВАЛЕРІЙ

Херсонський національний технічний університет  
<https://ORCID.org/0000-0001-9178-9657>

МЄШКОВ ЮРІЙ

Херсонський національний технічний університет  
<https://ORCID.org/0000-0002-2506-7020>

СЕЛІВЕРСТОВ ІГОР

Херсонський національний технічний університет  
<https://ORCID.org/0009-0009-6135-8165>

ЛАЗОРИК ВЛАДИСЛАВ

Херсонський національний технічний університет

## ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ШЛЯХІВ ПІДВИЩЕННЯ КОРОЗІЙНОЇ СТІЙКОСТІ СТАЛЕВИХ ТРУБОПРОВОДІВ

Дослідженнями встановлена закономірність корозійної стійкості вуглецевих трубних сталей в умовах агресивних середовищ підприємств, яка визначається, в основному, вмістом і типом (складом) неметалевих включень в сталі. Показано, що корозійна стійкість трубних сталей тривалого терміну експлуатації залежить як від кількості неметалевих включень, так і від їх складу. Встановлено, що найбільш корозійно небезпечні в трубних сталях виявились кальцієві силікати та марганецьмісні сульфіди. Показано, що для забезпечення високої корозійно-механічної стійкості трубних сталей і подовження експлуатаційного безаварійного (проектного) ресурсу потрібно максимально знизити вміст НВ і очистити сталь від КАНВ, що досягається металургійним шляхом при виплавці і позапичній обробці трубних сталей. Із використанням математичного апарату дислокаційної теорії міцності розрахована енергія, необхідна для зародження мікротріщини в присутності каталізатора – водню, причому при швидкості росту мікротріщини  $v_{p,mp} = 10^{-2}$  мм/с рухомості атомів водню в інтервалі температур +40...-30 °С цілком достатньо (коефіцієнт дифузії  $DH \approx 10^{-4} \dots 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с), щоб підсилувати корозійний розвиток тріщини в металі. Багаторічні дослідження аварійно-зруйнованих трубопроводів свідчать про те, що переважно місцями зародження дефектів будь-якого виду є зони листового прокату або зварних швів з аномально високою густиною неметалевих включень. У зв'язку з цим при виробництві листового прокату необхідно приділяти особливу увагу очистці сталі і модифікуванню неметалевих включень. Обробка сталі силікокальцієм чи РЗМ сприятиме глобулярності сульфідних НВ і підвищуватиме спротив проти руйнування резервуарів. Діючі нормативні документи (ТУ, стандарти) на виробництво листової сталі ці вимоги не регламентують.

Ключові слова: транспорт, корозія, труби, руйнування, напруження, мікротріщини, дифузія, дислокаційної теорії

MAKARENKO VALERIY, MESSHKOV YURII, SELIVERSTOV IGOR, LAZORIK VLADISLAV  
Kherson National Technical University

## EXPERIMENTAL STUDIES OF THE WAYS OF INCREASING THE CORROSION RESISTANCE OF STEEL PIPELINES

Research has established the regularity of corrosion resistance of carbon pipe steels in the conditions of aggressive environments of enterprises, which is mainly determined by the content and type (composition) of non-metallic inclusions in steel. It is shown that the corrosion resistance of pipe steels with a long service life depends on both the number of non-metallic inclusions and their composition. It was established that calcium silicates and manganese-containing sulfides were the most corrosively dangerous in pipe steels. It is shown that in order to ensure high corrosion-mechanical resistance of pipe steels and to extend the operational accident-free (design) resource, it is necessary to reduce the content of ferrous metals as much as possible and to clean the steel from ferrous metals, which is achieved by metallurgical methods during smelting and out-of-furnace processing of pipe steels. With the use of the mathematical apparatus of the dislocation theory of strength, the energy required for the nucleation of a microcrack in the presence of a catalyst - hydrogen was calculated, and at the microcrack growth rate  $v_{p,mp} = 10^{-2}$  mm/s, the mobility of hydrogen atoms in the temperature range +40...-30 °C is quite sufficient (diffusion coefficient  $DH \approx 10^{-4} \dots 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/s) to enhance the corrosion development of a crack in the metal. Long-term studies of accident-destroyed pipelines indicate that the places where defects of any kind originate are mainly the areas of sheet metal or welds with an abnormally high density of non-metallic inclusions. In this regard, special attention must be paid to steel cleaning and modification of non-metallic inclusions during the production of rolled products. Treatment of steel with silico-calcium or RZM will contribute to the globularity of sulphide NPs and increase the resistance against the destruction of reservoirs. Current regulatory documents (TU, standards) for the production of sheet steel do not regulate these requirements.

Key words: transport, corrosion, pipes, destruction, stresses, microcracks, diffusion, dislocation theory

### Постановка проблеми у загальному вигляді

#### та її зв'язок із важливими науковими чи практичними завданнями

Відомо [1-14], що більшість зварних трубопроводів для постачання води транспортним підприємствам, а також відводу побутових і промислових стоків побудовані ще в часи бувшого СРСР і знаходяться в стадії природнього і температурно-деформаційного старіння та інтенсифікації відмов. Аналіз технічного стану трубопроводних мереж транспортних підприємств свідчить про те що 40% з них в експлуатації знаходяться більше 40 років, а близько 20% експлуатуються більше 50 років. Крім того, 10% знаходиться в експлуатації більше 60 років.

### Аналіз досліджень та публікацій

Важливість проблеми дослідження корозійно-механічної стійкості сталевих трубопроводів, які тривалий термін часу експлуатуються в умовах контакту з агресивним середовищем, обумовлена великим розміром втрат від корозії, які вже зараз стали майже рівні витратам на розвиток цілої галузі автомобільної промисловості [3-7]. Крім того, з ростом корозійних втрат стає все більш очевидним, що великі витрати на продовження терміну служби виробленого металу, який був і залишається основним конструкційним матеріалом в промисловості, зокрема будівництві трубопровідних конструкцій на транспортних підприємствах.

Досвід експлуатації трубопроводів різного призначення на протязі тривалого терміну часу свідчить, що можливе як дострокове вичерпання проектного ресурсу (20 років), яке проявляється в руйнуванні трубопроводів, так і безаварійна робота об'єктів по закінченню встановлених (проектних) термінів експлуатації. Таким чином, проблема корозійно-механічної стійкості та впливу на неї різних чинників, зокрема неметалевих включень, вельми актуальна та вимагає детального дослідження.

### Формулювання цілей статті

Метою роботи являється вивчення закономірностей корозійної стійкості вуглецевих трубних сталей в умовах агресивних середовищ підприємств, яка визначається, в основному, вмістом і типом (складом) неметалевих включень в сталі.

### Виклад основного матеріалу

Життєвий цикл трубопровідних конструкцій включає наступні стадії – конструювання, виготовлення, експлуатацію та реновацію.

На рисунку 1 представлена залежність питомого показника інтенсивності відмов та несанкціонованих зупинок від терміну експлуатації трубопроводів. Інтенсивність відмов – це відношення числа відмовних об'єктів в одиницю часу до середнього числа об'єктів, які продовжують справно працювати в даний інтервал часу:

$$\lambda = [\Delta n(\Delta t) / N(t) \cdot \Delta t], \quad (1)$$

де  $\Delta n(\Delta t)$  – число відмов об'єктів за проміжок часу від  $(t - \Delta t/2)$  – до  $(t + \Delta t/2)$ ;

$$N(t) = (N_{i+1} + N_i) / 2, \quad (2)$$

$N_{i+1}$  – число справно працюючих об'єктів на початку інтервалу часу  $\Delta t$ ,

$N_i$  – число справно працюючих об'єктів в кінці інтервалу часу  $\Delta t$  [11].

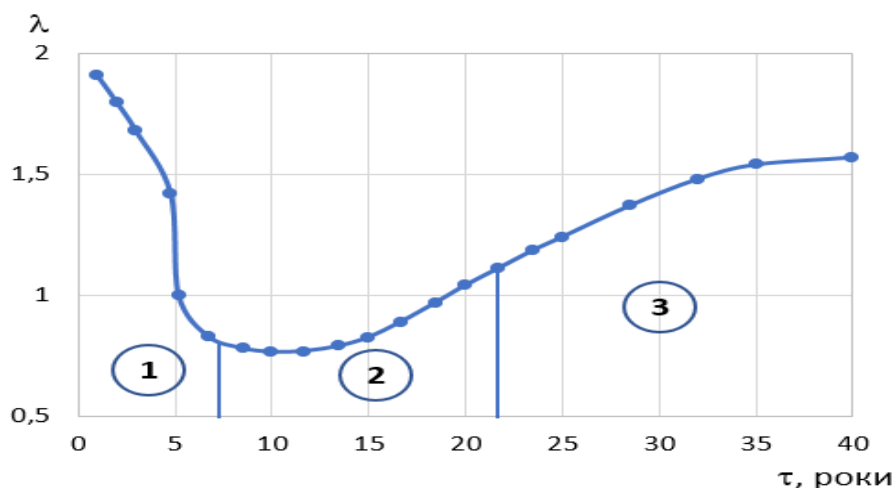


Рис. 1. Залежність питомого показника інтенсивності відмов  $\lambda$  від терміну експлуатації трубопроводу  $\tau$

Аналіз наведених на рисунку 1 даних вказує на три характерні періоди:

I - прилаштування, як період рівних відмов при зменшенні їх інтенсивності, коли виявляються недоліки проектування і будівельно-монтажних робіт;

II - нормальна робота з відмовами переважно випадкового характеру;

III - вікова інтенсивність відмов.

Така закономірність інтенсифікації відмов пов'язана з посиленням деградаційних процесів старіння конструкційного матеріалу трубопроводів і корозії, перш за все корозії під напруженням (КРН) та локальних видів, зокрема, пітингів тощо.

Хімічний склад корозійних відкладень на поверхні сталевого трубопроводу виконували за допомогою рентгенівського дифрактометра моделі “ДРОН-3”, а також оптичного мікроскопу “ММ-6” фірми “Leitz” (Німеччина) [1; 2]. Механічні випробування зразків, вирізаних з металу експлуатованого резервуару, проводили відповідно стандартних методик [10]. Хімічний склад і механічні властивості наведені в таблицях 1 і 2.

Таблиця 1

**Хімічний склад резервуарної сталі ВСтЗсп (ДСТУ 2651: 2005)**

Вміст хімічних елементів							
C	Mn	Si	S	P	Cr	Ni	Cu
0,14-0,22	0,4-0,65	0,12-0,3	0,05	0,04	0,3	0,3	0,3
не більше							

Таблиця 2

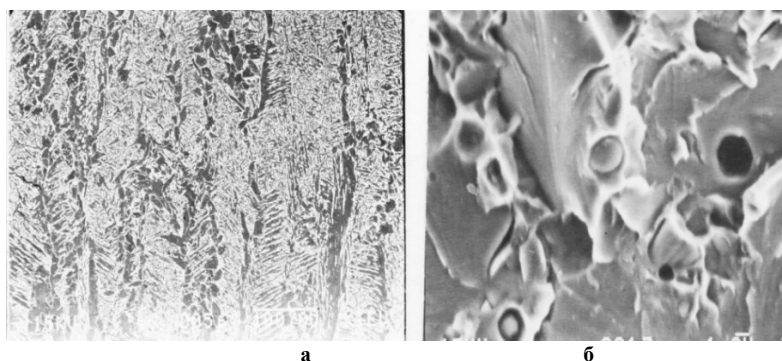
**Механічні властивості сталі ВСтЗсп (ДСТУ 2651: 2005)**

Товщина листа, мм	$\sigma_b$ , МПа	$\sigma_t$ , МПа	$\delta$ , %	КСУ, Дж/см <sup>2</sup> , при температурі, °С		
				+20	-20	-40
до 20	370-480	245	26	69	29	28

Як показали додаткові дослідження, основні елементи дослідної сталі марки ВСтЗсп відповідали вимогам ДСТУ 2651: 2005. Відхилення від норми виявили тільки для сірки (в два-чотири рази). В подальших металографічних дослідженнях було виявлено неоднорідність розподілу легуючих елементів, зокрема кремнію і марганцю. Відомо [3-7,8;9], що хімічний склад, який відповідальний за формування структури, може значно впливати на схильність сталі до корозійних уражень і руйнувань. Так, сірка, марганець і кремній в конструкційних сталях можуть не тільки розчиняться в матриці, але і приймати участь в утворенні неметалевих включень. Корозійна стійкість сталей, як відмічають автори [6-9], визначається хімічним складом завжди присутніх сульфідних, оксидних і силікатних включень. Згідно рекомендацій наукової роботи, види неметалевих включень і ступінь забрудненості дослідної сталі визначали на нетравлених шліфах відповідно ДСТУ4046: 2001. Встановлено, що в нормалізованій сталі ВСтЗсп присутні наступні види неметалевих включень (рис. 2):

- а) оксиди точкові з балом 3-4;
- б) сульфідні стрічкові виду з балом 4-5;
- в) силікатні пластичні з балом 4-5;
- г) силікатні, які важко піддаються деформації, з балом 2-3.

Важливо відмітити, що сильна забрудненість неметалевими включеннями зафіксована в сталі тільки поблизу осередків руйнувань та корозійних локальних ушкоджень у вигляді пітінгів, що відповідало балу 2-3.



**Рис. 2. Неметалеві включення в основному металі резервуарів:**  
а – силікати пластичні; б – силікати недеформовані; а –  $\times 100$ ; б –  $\times 3000$

Як показали обстеження тривало експлуатованих аварійних трубопроводів (більше 10-20 років) безпосередньо на промислових ділянках транспортних підприємств, антикорозійна ізоляція в місцях аварійних трубопроводів мала численні ушкодження, що сприяло протіканню хімічної адсорбції хімічно-активних елементів (сірки, водню, кисню та ін.).

Враховуючи електрохімічну гетерогенність поверхні сталі з неметалевими включеннями в поєднанні з наявними зовнішніми навантаженнями і внутрішніми напруженнями, можна зробити висновок про підвищену корозійне пошкодження внутрішніх стінок трубопроводів з подальшим їх руйнуванням.

Відомо [8; 9], що неметалеві включення слугують катодами по відношенню до металевої матриці, що в підсумку і приводить до електрохімічного розчинення металу навколо включень при дії агресивної суміші як електроліту.

Аналогічну металографічну картину спостерігаємо при дослідженні корозійно-механічних руйнувань зварних з'єднань трубопроводів тривалої експлуатації (рис. 3).

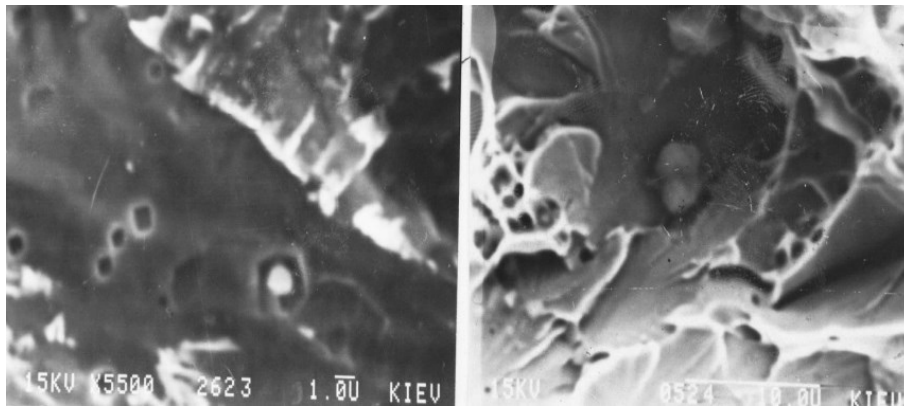


Рис. 3. Неметалеві включення в зоні зварного кореневого шва монтажного стику резервуарів: а – оксиди на границях зерен; б – порожнини навколо оксидних включень; а –  $\times 2000$ ; б –  $\times 3500$

Мікроструктура руйнування зварних швів резервуарів показана на рисунку 4. Із наведеного рисунку видно, що мікротріщини зароджуються, переважно, від неметалевих включень – сульфідів, оксидів і силікатів Fe і Mn, а їх ріст і розповсюдження відбувається по границях зерен (рис. 4.4, а, г).

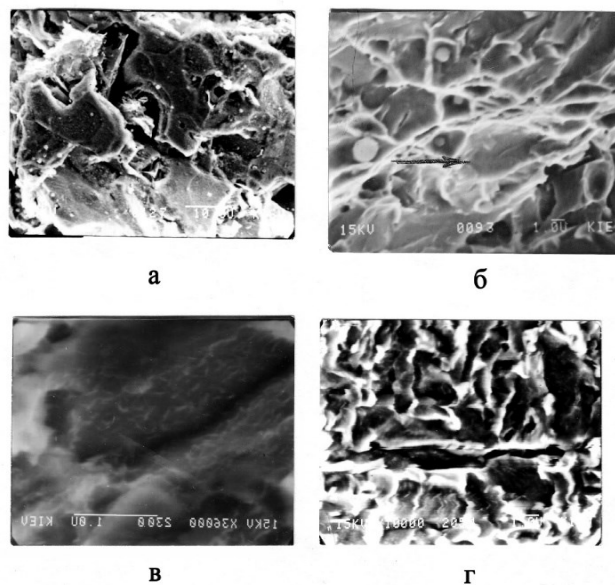


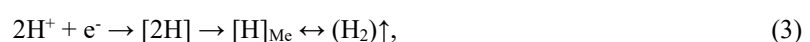
Рис. 4. Мікрокартина руйнування зварного шва на трубній сталі ВСт3сп;

а; б – джерела зародження мікротріщини знаходяться поблизу неметалевих включень (оксидів і силікатів Mn і Ti); в; г – картина утворення мікротріщин і їх розповсюдження на границях зерен; а, б –  $\times 3000$ ; в –  $\times 4500$ ; г –  $\times 2500$

Таким чином, вищенаведені результати експериментальних досліджень дають можливість запропонувати концепцію процесу знеміцнення з подальшим корозійно-механічним руйнуванням металу в умовах тривалої експлуатації трубних конструкцій. В цілому механізм корозійного руйнування металу, який містить корозійно-активні неметалеві включення, і в якому приймає безпосередню участь дифузійно-активний водень, на наш погляд, полягає в наступному.

Атомарний водень може проникати в метал раніш, ніж утворюються молекули. Умовою для цього, крім малого радіуса атома водню, може бути наявність неметалевих включень, які слугують колекторами водню і місцями його інтенсивного проникнення в метал. Причому механізм ініційованого воднем зародження мікротріщини і її подальший ріст передбачає послідовний ряд наступних окремих процесів:

- розряд іонів водню на поверхні тіла зерна (неметалевих включень, фаз впроваджень, дислокаційних пасток, блоків і ін.) в результаті катодної реакції



де  $[H]_{Me}$  – концентрація розчиненого атомарного водню в металі;  $(H_2)$  – його концентрація в газовій фазі;

- проникнення і транспортування (за дифузійним чи дислокаційним механізмом) атомів водню в області з підвищеною концентрацією напружень, тобто до межі “неметалева включення (КАНВ) – матриця”, тобто до вершини зародження мікротріщини;

- полегшене підростання мікротріщини в місці безпосереднього контакту “НВ – матриця” за рахунок обумовленого воднем зниження пластичності наводненої межі розмежування.

Перш за все слід враховувати, що на межі пластичної фази – металу і крихкої фази – силікатне чи оксидне НВ завжди присутні концентратори напружень [3-7]. Вони сприяють розриву міжатомних зв'язків між матрицею і НВ в місці взаємодії рухомих дислокацій чи дислокаційних кластерів, які завжди присутні в структурі металу з недеформованими НВ, в результаті чого утворюються зародки субмікротріщини (розрив зав'язків на рівні кристалографічних зв'язків на границях контакту зерен металу і НВ). Далі на процес підростання субмікротріщин в мікротріщини починає впливати водень, який під дією напружень і енергетичного стану звільнюється від дислокацій, хемосорбується на ювенільних поверхнях зародженої мікротріщини з утворенням шару позитивних ( $H^+$ ) і негативних ( $H^-$ ) іонів водню. Локалізація водню на поверхні і в гострих вершинах мікротріщин суттєво полегшує подальший розрив максимально напружених міжатомних зв'язків (рис. 5). Крім того, цій стадії процесу підростання і розшарування металу сприяє атомарний водень, який розміщений на околицях мікротріщини і який в свою чергу окрихчує прилеглі області і знижує їх спротив розшаруванню.

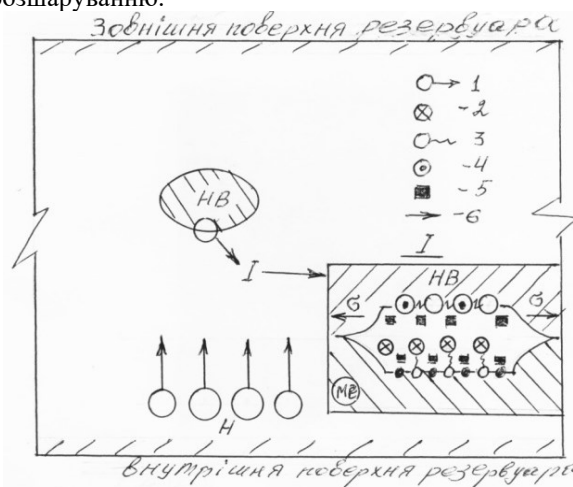


Рис. 5. Модель зародження мікротріщини на межі “неметалева включення-матриця металу” з участю водню: 1 – атоми водню; 2 – молекулярний водень; 3 – розірваний зв'язок між кристалічною ґраткою заліза і неметалевим включенням; 4 – атоми заліза; 5 – адсорбційні атоми водню; 6 – площа розщеплення;  $\sigma$  – внутрішні напруження, спричинені наводненням навколишніх областей неметалевого включення

Слід відмітити, що на ці процеси здійснює вплив і вміст сірки, яка, уповільнюючи рекомбінацію атомів водню, підвищує ефективну концентрацію водню який поглинається металом і знижує тріщиностійкість в зоні максимальних двовісних напружень. Основна роль включень силікатів типу  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  і сульфідів типу  $MnS$  зводиться до утворення порожнин на межі розділу “матриця–включення”, які слугують колекторами молізованого водню. При цьому важливе значення має природа включення – крихкі силікати, глинозем і гідриди руйнуються в процесі термомеханічної обробки листового прокату (при виготовленні і термічній обробці штрипсів), збільшуючи чисельність “пасток”, тоді як пластичні сульфідні включення типу  $FeS$  і  $MnS$  здатні деформуватися без порушення межі розділу.

Встановлено [2; 10], що при позитивних температурах водневій “атмосфері” можуть легко переміщуватися в об'ємі металу за допомогою дислокацій, які їх захоплюють при русі до поверхні кристалів.

Таблиця 3

#### Коефіцієнти дифузії вуглецю і водню в $\alpha$ -Fe

$t, ^\circ C$	$+20, ^\circ C$
H	$1.5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{c}$
C	$2 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{c}$

Відомо [1;3;6;7;10], що мікротріщини утворюють атомарно-чисті поверхні, на яких водень, звільнений з дислокацій, хемосорбується. Термодинамічними розрахунками з використанням рівняння Гіббса показано, що адсорбція водню різко знижує поверхневу енергію, особливо при малих його концентраціях на поверхні (приблизно на  $6,0-7,5 \text{ Дж}/\text{cm}^2$  [8]). Коли врахувати фактичні затрати енергії на руйнування заліза ( $\approx 10-20 \text{ Дж}/\text{cm}^2$ ), то ця зміна буде вельми чутлива.

Крім того, зародженню субмікротріщини на околиці зіткнення дислокацій сприяють напруження, які на відстані  $1 \text{ мкм}$  від ядра дислокацій рівні (для гвинтової дислокації по закону Гука [2]):

$$\tau_{\theta\chi} = (G_{Fe} \cdot b) / 2\pi r = (0.8 \cdot 10^{12} \cdot 2.5 \cdot 10^{-8}) / 2\pi \cdot 10^{-4} = 0.32 \cdot 10^8 \text{ дін/см}^2 = 3,2 \text{ Н/мм}^2; \quad (4)$$

де  $G_{Fe} = 0,8 \cdot 10^8 \text{ дін/см}^2$  – модуль пружності заліза;

$b = 2,5 \cdot 10^{-8} \text{ см}$  – вектор Б'юргерса;

$r = 1 \text{ мкм} = 10^{-4} \text{ см}$  – відстань до ядра дислокацій;

$\theta$  і  $\chi$  – координати циліндричної системи, у якій вісь  $\chi$  направлена уздовж ліній дислокацій.

Відповідно до цієї формули, напруження зменшуються обернено пропорційно відстані від ядра дислокацій.

Величина  $b/2\pi = J_{\theta\chi}$  – відносний зсув. Повна енергія пружної деформації гвинтової дислокації на одиницю її довжини рівна:

$V_{\text{гвинт}} = (G \cdot b^2) / 4\pi \cdot \ln(R/V_0) = \{0.5 \cdot 10^{12} \cdot (3 \cdot 10^{-8})^2\} / 4\pi \cdot \ln(1/5 \cdot 10^{-8}) = 6 \cdot 10^{-4} \text{ ерг/см}^2 = 18 \cdot 10^2 \text{ ерг/міжатомна}$   
відстань  $= 12.5 \cdot 10^7 \text{ еВ/см} \approx 4 \text{ еВ/міжатомна відстань}$ .

Цієї енергії достатньо для зародження мікротріщин в присутності каталізатора – водню [7].

Розрахунок ефективної маси дислокацій, віднесена до одиниці її довжини (для гвинтової дислокації) показав наступне:

$$m_{\text{еф}} = (b^2 \cdot \gamma) / 2 = \{ (2.5 \cdot 10^{-8})^2 \cdot 7.85 \} / 2 = 2.45 \cdot 10^{-15} \text{ г/см}, \quad (5)$$

де  $\gamma = 7.85 \text{ г/см}^3$  – густина металу. Так як в 1 см довжини дислокації уміщується  $1/(2.5 \cdot 10^{-8})$  міжатомних відстаней ( $\alpha = 2,5 \text{ \AA} = 25 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ , де  $\text{\AA}$  – ангстрем), тоді:

$m_{\text{еф}} = (2.45 \cdot 10^{-15}) / (1/2.5 \cdot 10^{-8}) = 6.1 \cdot 10^{-23} \text{ г/міжатомна відстань}$ .

Маса 1 атома Fe рівна:

$$m = M / (6.02 \cdot 10^{23}) = 5.6 / (6.02 \cdot 10^{23}) = 9.3 \cdot 10^{-23} \text{ г}, \quad (6)$$

де  $M$  – атомна вага Fe, рівна 1г-атом.

Таким чином, ефективна маса дислокацій на одну міжатомну відстань приблизно рівна масі одного атому. Це свідчить про те, що робота зародження і росту тріщини, в зв'язку з високими напруженнями і рухомістю дислокацій, знижується в присутності адсорбованого на поверхні тріщин водню.

Для безперервного підростання і розповсюдження тріщин необхідна швидка дифузія атомів водню. Коли прийняти швидкість розповсюдження тріщини  $v_{p,тр} = 10^{-2} \text{ мм/с}$ , що порівняно зі швидкістю руху дислокацій у ферито-перлітних сталях, до яких відносяться дослідна трубна сталь марки ВСтЗсп, а коефіцієнт дифузії водню, наприклад, в  $\alpha$ -Fe рівним  $D_H \approx 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ , а в якості критерія оцінки розповсюдження мікротріщини прийняти параметр

$$\zeta^2 = 2 \cdot D_H \cdot t, \quad (7)$$

де  $t$  – час, то звідси витікає, що за визначений проміжок часу  $t$ , при  $v_{p,тр} = 10^{-2} \text{ мм/с}$  рухомості атомів водню, сповна достатньо атому водню для ініціювання зародження мікротріщин в металі стінок трубопроводів (див. таблицю).

Встановлено [9], що в стінці оболонкових конструкцій (труб, резервуарів і ін.) напруження за рахунок коливання внутрішнього тиску технологічного середовища змінюються від 0,3-0,5 до 3-5 МПа і досягають максимуму 100-150 МПа, що складає 0,3-0,4 межі плинності матеріалу в залежності від товщини стінки. Під дією змінних напружень в кристалічних зернах відбувається генерація додаткових дислокацій як у феритних, так і у перлітних зернах. Рухомі дислокації розрізають цементитні пластинки, видаляючи при цьому частину атомів вуглецю. Фрагментація перлітних зерен приводить до зміни морфології цементитних пластин, в результаті чого частина цементиту, у якій частинки менше критичної величини, розчиняються, а частина роздрібнюється так, що перестає давати самостійні рентгенівські рефлекси. Крім того, атоми вуглецю, які звільнилися в результаті розпаду цементиту, накопичуються в полосах ковзання, переходять в твердий розчин, накопичуються на границях зерен і в мікротріщинах, де утворюються зародки нових карбідних частинок. Ці процеси, як правило, призводять до локального окрихчення металу резервуарів і при сприятливих умовах (при знакозмінних, циклічних навантаженнях) поблизу цих частинок утворюються мікропори, коагуляція яких може також приводити до утворення тріщин.

Аналіз викладених результатів досліджень багатьох авторів [8,9,11-14] вказує на те, що максимально негативний вплив водню на окрихчення металу спостерігається при температурах нижче кімнатної; при низьких швидкостях деформування; при напруженнях, які досягають межі плинності. Крім того, важливо відмітити, що окрихчення відбувається навіть при зверхнизькій концентрації розчиненого водню – 0,1  $\text{см}^3/100\text{г}$ , що при рівномірному розподілі відповідає 1 атому водню на декілька мільйонів атомів металу [9].

В результаті іонізації металу в безпосередній близькості від вершини мікротріщини, вона корозійно заглиблюється в метал (рис. 6).

Процес утворення корозійних виразок описується наступними реакціями:



Окиснення середовища сприяє відновленню водню і його концентрації поблизу вершини, де діють максимальні тривісні напруження. Внаслідок цього проходить водневе окрихнення металу переважно в околицях вершини (гирла) тріщини, що сприяє її чисто механічному розвитку шляхом розриву міжкристалічних зав'язків в металі. Мабуть, механічний ріст тріщини полегшує і адсорбційне знеміцнення металу. Механізм реалізації у вершини тріщини фізико-хімічних процесів локальної корозії і наводнення металу поки не знайшов однозначного пояснення.

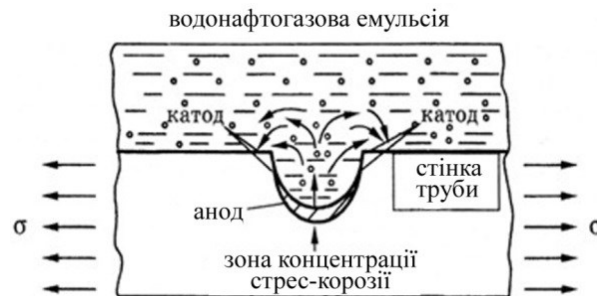


Рис. 6. Схема утворення корозійної виразки на поверхні металу внутрішньої стінки трубопроводу

Наводнення спільно з окрихненням знижують корозійний опір металу і зменшують його електродні потенціали у від'ємну сторону. Зміщення електродних потенціалів залежить від об'ємної концентрації водню, складу сталі і її структури. З ростом концентрації водню воно посилюється, причому наводнення одного з електродів спричиняє формування, так званого, водневого гальванічного елемента, електрорушійна сила якого спричинена різною об'ємною концентрацією адсорбованого водню в його електродах. Робота «водневого ГЕ», як стверджують автори [8], може прискорити розчинення наводненого електроду в сотні і навіть тисячі раз. Тому існує підґрунтя вважати, що «водневий ГЕ» грає вирішальну роль в процесі локальної корозії поверхні тріщин і наводнення їх близько розташованих об'ємів металу.

Оскільки водень постійно генерує в процесі розвитку тріщини і адсорбується металом, зменшуючи хіміко-механічний спротив матеріалу, що інтенсифікує корозійно-механічний ріст тріщин, його можна вважати автокаталізатором розширення тріщин. З іншої сторони, деформація генерує в металі дислокації, які просуваючись до поверхні, формують активні адсорбційні центри [67]. Найбільша поверхнева концентрація адсорбційних центрів, які одночасно служать центрами активної корозії (корозія починається з адсорбції на поверхні металу компонентів середовища), буде, ймовірно, у вершини тріщини. Це додатково підсилює локальну корозію і локальне адсорбційне знеміцнення металу.

Детальний аналіз результатів таких досліджень, виконаний вітчизняними і іноземними вченими, наведено в роботі [2], основні положення яких викладено в інтерпретації О. І. Радкевича і В. І. Похмурського.

Авторами роботи [9] запропонована своя концепція зародження і росту мікротріщини, яка основана на хімічній взаємодії атомарного водню з термодинамічно нестійкими неметалевими включеннями, яка приводить до утворення мікропорожнин на межі «метал-включення». При наявності готових мікропорожнин, водень, який дифундує в кристалічну ґратку металу, молізується в них з утворенням колекторів. Ця концепція щодо ролі водню в процесі корозійно-водневого і корозійно-механічного руйнування сталей, які експлуатуються тривалий час в сірководеньвмісних середовищах, дає можливість оцінити вплив легуючих елементів і мікродомішок в сталях на їх роботоздатність в агресивних умовах. Отже, згідно даної концепції водень, адсорбований на поверхні металу, дифундує до межі розділу «метал – НВ», молізується в мікропорожнинах, утворюючи колектори. Мікропорожнини на межі «метал – НВ» формуються внаслідок різниці між коефіцієнтами термічного розширення основного металу і НВ. Виключення складають сульфід РЗМ, Са, глинозем, на яких такі мікропорожнини не виникають.

Відомі з літератури гіпотези не пояснюють механізм зародження мікротріщини та її ріст; надходження водню в близько розміщені околиці тріщини і до її вершини; розповсюдження тріщини з великою швидкістю під дією прикладених напружень. Тому Кусковим Ю. М. і Макаренко В. Д. була запропонована удосконалена гіпотеза, особливості якої полягає в наступному.

Перш за все процес корозійного водневого руйнування під напруженням представимо у вигляді феноменологічної моделі, в основу якої покладені:

- адсорбційно-дислокаційна стадія зародження мікротріщини;
- стадія формування концентрації напружень у вершині мікротріщини;
- окрихнення околиць тріщини дифузійно-рухомим воднем;

г) підростання з подальшим розповсюдженням тріщини в окрихченій структурі за механізмом мікровідколу під дією внутрішніх напружень (рис. 7).

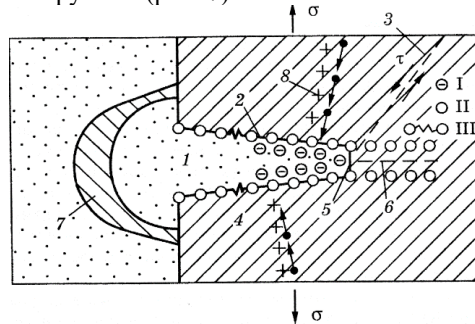


Рис. 7. Феноменологічна модель адсорбційно-дислокаційного механізму зародження і розповсюдження мікротріщини СКРН трубних сталей:

(I) абсорбція аніонів на атомах ґратки; (II) послаблює зв'язок між атомами металу в основі вершини мікротріщини (III): 1 -  $H_2S$  - вмісне корозійне середовище; 2 – адсорбовані аніони; 3 – площина зрізу (відколу); 4 – метал; 5 – послаблений в результаті адсорбції зв'язок між атомами в металі; 6 – площина розщеплення, 7 – продукти корозії; 8 – дислокації; транспортування атомів і іонів водню дислокаціями при пластичній деформації металу трубопроводу

На першій стадії відбувається утворення атомів і іонів ( $H^+$  і  $H^-$ ) водню в результаті проходження анодно-катодних реакцій взаємодії хімічно-активного середовища з поверхнею металу. При цьому утворені атоми і іони водню адсорбуються на атомах Fe в окремих активно-адсорбційних місцях, а утворені продукти корозії, наприклад, сульфіди чи оксиди виділяються у вигляді бугорків, в результаті чого створюється макрогоальванічний елемент катод (сульфід заліза) і анод (поверхня мікрОВИРАЗКИ металу).

Хемоадсорбований водень створює на поверхні субмікрОВИРАЗКИ (сама початкова стадія зародження субмікротріщини) шар від'ємних іонів водню ( $H^-$ ). Локалізація від'ємного заряду на берегах і у вершини ідеально гострої зародженої мікротріщини значно полегшує і енергетично сприяє розриву максимально напружених міжатомних зв'язків в кристалічній ґратці металу.

Одночасно з першою стадією відбувається доставка атомів і іонів водню, завдяки дислокаціям в околицях утвореної мікротріщини і особливо до її вершини, в результаті чого підвищується інтенсивність напружень, що в подальшому приводить до послаблення міжатомних зв'язків в структурі при реалізації руйнування по механізму мікрОВИДКОЛУ.

Отже, спочатку зароджена на поверхні контакту “середовище – метал” мікротріщина розвивається в глибину металу переважно внаслідок локальної корозії її вершини. Подальший її розвиток проходить в окрихченій воднем області по відомому механізму мікрОВИДКОЛУ, причому запас енергії, який зосереджений в полі дислокацій (чи їх кластерів), і водень, перенесений ними, полегшують перехід зародженої мікротріщини до автокаталітичної в полі пружних напружень. Для заповнення адсорбційного шару на поверхнях зародженої мікротріщини необхідна порівняно невелика кількість атомів водню, яка приблизно дорівнює кількості поверхневих атомів Fe. Це створює умову крихкого росту і розповсюдження тріщини навіть при зверх низьких концентраціях водню по механізму мікрОВИДКОЛУ, коли не потрібні великі напруження.

Таким чином, характер корозійного процесу вуглецевих сталей визначається їх структурним складом і наявністю в структурі НВ, які спричиняють загострення локалізації корозійного процесу і приводять (в залежності від рН, температури, хімічного складу води, концентрації в ній розчиненого кисню) до розвитку пітингів, корозійних виразок чи корозійно-механічного руйнування.

Забезпечивши на стадії виплавки та термічних обробок і переробки високу чистоту сталей по НВ, можна досягти суттєвого збільшення стійкості резервуарних сталей проти локальної корозії, що неминуче приведе до росту безаварійної експлуатації сталевих конструкцій в 5-10 раз.

#### Висновки з даного дослідження і перспективи подальших розвідок у даному напрямі

1. Дослідженнями встановлена закономірність корозійної стійкості вуглецевих трубних сталей в умовах агресивних середовищ підприємств, яка визначається, в основному, вмістом і типом (складом) неметалевих включень в сталі.

2. Показано, що корозійна стійкість трубних сталей тривалого терміну експлуатації залежить як від кількості неметалевих включень, так і від їх складу. Встановлено, що найбільш корозійно небезпечні в трубних сталях виявилися кальцієві силікати та марганцевмісні сульфіди.

3. Показано, що для забезпечення високої корозійно-механічної стійкості трубних сталей і подовження експлуатаційного безаварійного (проектного) ресурсу потрібно максимально знизити вміст НВ і очистити сталь від КАНВ, що досягається металургійним шляхом при виплавці і позапічній обробці трубних сталей.

4. Із використанням математичного апарату дислокаційної теорії міцності розрахована енергія, необхідна для зародження мікротріщини в присутності каталізатора – водню, причому при швидкості росту мікротріщини  $v_{p,тр} = 10^{-2}$  мм/с рухомості атомів водню в інтервалі температур  $+40 \dots -30^\circ C$  цілком достатньо (коефіцієнт дифузії  $DH \approx 10^{-4} \dots 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с), щоб підсилити корозійний розвиток тріщини в металі.



5. Багаторічні дослідження аварійно-зруйнованих трубопроводів свідчать про те, що переважно місцями зародження дефектів будь-якого виду є зони листового прокату або зварних швів з аномально високою густиною неметалевих включень. У зв'язку з цим при виробництві листового прокату необхідно приділяти особливу увагу очищенню сталі і модифікуванню неметалевих включень. Обробка сталі силікокальцієм чи РЗМ сприятиме глобулярності сульфідних НВ і підвищуватиме опір проти руйнування резервуарів. Діючі нормативні документи (ТУ, стандарти) на виробництво листової сталі ці вимоги не регламентують.

### Література

1. Радкевич О.І., П'ясецький О.С., Василенко І.І. Корозійно-механічна тривкість трубної сталі в сірко-водневому середовищі // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2000. – №3. – С. 93–97
2. Андрейків О.С., Никифорчин Г.М., Ткачов В.І. Міцність і руйнування металічних матеріалів і елементів конструкцій у водневомісних середовищах// Фізико-механічний інститут. Під ред. В.В. Панасюка /НАН України: Фізико-механічний інститут ім.Г.В.Карпенка. – Львів: Простір. – М. – 2001. – С. 248 – 286.
3. Trucbon M.R., Crolet J.I. Experimental limits of sourer service for tubular steels //SSC Symposium. – Saint-Cloud. – 21. – 2013.
4. Stardisco J.B., Pitts R.E. Corrosion of Iron in H<sub>2</sub>S-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O System, Mechanism of Sulfide Film Formation and Kinetics of Corrosion // Corrosion. – 2014. – №9. – P. 245 – 253.
5. Galis M.F.J., Orlans B.J., Gunts G.C. Study of metallurgical parameters influencing the behavior of line pipes in H<sub>2</sub>S medium // SSC Symposium. – 1991. – 17p.
6. F. Francis, A.M Edwards, R.J. Espiner and G.Senior. Applying Structural Reliability Method to Aging Pipelines. Paper. C57I-/011./99//. IMcchE Conference on Aging Pipelines. Newcastle., UK, October. – 1999.
7. Henderson P.L., Hopkins P. Cosham A. Extending the Life of Ageing Pipelines. – The Offshore Pipeline Technology Conference. TX OPT USA 2001 Oct. 22–23. Houston.
8. Макаренко В.Д., Максимов С.Ю., Білик С.І. і ін. Корозійні руйнування каналізаційних систем України // Київ: НУБіП України.– 2021. – 272 с.
9. Мешков Ю. Я. Физические основы разрушения стальных конструкций. – Киев: Наукова думка. – 1981. – 229 с.
10. Макаренко В.Д., Прохоров Н.Н., Грачев С.И. и др. Сварка и коррозия нефтегазопроводов Западной Сибири. – Киев: Наукова думка. – 1996. – 512 с.
11. Makarenko V.D., Beljaev V.A., Galichenko E.N., Prohorov N.N.(2001) Effect of modifying additions on the ductility and plastic properties and the brittle strength of coldresistant, low-alloy steel// Welding International.15(1). – P. 62 – 70.
12. Pressoure G.M., Blondeau R., Cadion L. HSLA steels with in proved hydrogen sulfide cracking resistance // Proc. Conf. Amer. Soc. Metals. – Philadelphia: – 2017. – P. 827 – 843.
13. Martynova O.I., Vainman A.B. Einige Probleme der Sauerstoff-fahrweise in Anlagen mit Zwangdurchlaufkesseln // VGB Kraftwerkstechnik. – 2014. – №8. – P. 659 – 663.
14. Hydrogen Accumulation and Hydrogen-Induced Cracking of API C90 Tubular Steel / G.-H. Yu, Y.-H. Cheng, L. Chen, et al. // Corrosion. – 2017. – Vol. 53, №.10. – P. 762 – 769.

### References

1. Radkevich O.I., Pyasetskyi O.S., Vasylenko I.I. Corrosion-mechanical durability of pipe steel in a hydrogen sulfide environment // Phys.-chem. mechanics of materials. – 2000. – №3. – P. 93 – 97.
2. Андрейків О.С., Никыфорчын Н.М., Ткачев В.І. Strength and destruction of metallic materials and structural elements in hydrogen-containing environments // Physical and Mechanical Institute. Under the editorship V.V. Panasyuk / NAS of Ukraine: Physical and Mechanical Institute named after H.V. Karpenko. – Lviv: Prostir-M. – 2001. – P. 248 – 286.
3. Trucbon M.R., Crolet J.I. Experimental limits of sourer service for tubular steels //SSC Symposium.- Saint-Cloud. – 21. – 2013.
4. Stardisco J.B., Pitts R.E. Corrosion of Iron in H<sub>2</sub>S-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O System, Mechanism of Sulfide Film Formation and Kinetics of Corrosion // Corrosion. – 2014. – №9. – P. 245 – 253.
5. Galis M.F.J., Orlans B.J., Gunts G.C. Study of metallurgical parameters influencing the behavior of line pipes in H<sub>2</sub>S medium // SSC Symposium. – 1991. – 17 p.
6. F. Francis, A.M Edwards, R.J. Espiner and G.Senior. Applying Structural Reliability Method to Aging Pipelines. Paper. C57I-/011./99//. IMcchE Conference on Aging Pipelines. Newcastle., UK, October. – 1999.
7. Henderson R.L. Hopkins P. Cosham A. Extending the Life of Aging Pipelines. -The Offshore Pipeline Technology Conference. TX OPT USA 2001 Oct. 22 – 23. Houston.
8. Makarenko V.D., Maksymov S.Yu., Bilyk S.I. etc. Corrosive destruction of sewage systems of Ukraine // Kyiv: NUBiP of Ukraine. – 2021. – 272p.
9. Meshkov Yu. Ya. Physical foundations of destruction of steel structures. – Kyiv: Naukova dumka. – 1981. – 229 p.
10. Makarenko V.D., Prokhorov N.N., Grachev S.I. etc. Welding and corrosion of oil and gas pipelines of Western Siberia. – Kyiv: Naukova dumka. – 1996. – 512 p.
11. Makarenko V.D., Beljaev V.A., Galichenko E.N., Prohorov N.N. (2001) Effect of modifying additions on the ductility and plastic properties and the brittle strength of cold-resistant, low-alloy steel // Welding International.15(1). – P. 62 – 70.
12. Pressoure G.M., Blondeau R., Cadion L. HSLA steels with proven hydrogen sulfide cracking resistance // Proc. Conf. Amer. Soc. Metals. - Philadelphia: Ra. – 2017. – P. 827 – 843.
13. Martynova O.I., Vainman A.B. Einige Probleme der Sauerstoff-fahrweise in Anlagen mit Zwangdurchlaufkesseln // VGB Kraftwerkstechnik. – 2014. – №8. – P. 659 – 663.
14. Hydrogen Accumulation and Hydrogen-Induced Cracking of API C90 Tubular Steel / G.-H. Yu, Y.-N. Cheng, L. Chen, et al. // Corrosion. – 2017. – Vol. 53, №.10. – P. 762 – 769.