

АНОТАЦІЯ

Харченко Ю.О. «Закономірності корозійного розтріскування в умовах катодного захисту трубної сталі тривало експлуатованого магістрального газопроводу». Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 132 «Матеріалознавство» (13 – Механічна інженерія). – Інститут електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України, Київ, 2025.

В дисертаційній роботі виконано актуальне науково-практичне завдання – встановлено закономірності корозійного розтріскування у модельному ґрунтовому електроліті NS4 в нормованому ДСТУ 4219 діапазоні захисних потенціалів від -0,750 до -1,050 В трубної сталі контрольованої прокатки 10Г2ФБ (X70) магістрального газопроводу після тривалої експлуатації.

У першому розділі наведено огляд літературних джерел щодо властивостей металу труб після тривалої експлуатації. Розглянуто механізми корозії сталі в ґрунті, дано огляд способів захисту підземних трубопроводів від ґрунтової корозії, визначено явище корозійного розтріскування та описано його чинники, зокрема у середовищі з рН, близьким до нейтрального. Коротко розглянуто вплив водню, який проникає в сталь під час експлуатації, на ініціювання тріщин та підкреслено, що на сьогодні точний механізм його впливу є предметом інтенсивних дискусій.

У другому розділі наведено методики досліджень. Дослідження проводили на основному металі зі сталі ферито-перлітного класу 10Г2ФБ (X70), вирізаних з труб лінійної ділянки магістрального газопроводу діаметром 1420 мм з товщиною стінки 15,7 мм. Зразки виготовляли з труби, що не була в експлуатації, після експлуатації упродовж 20 та 40 років. У роботі застосовано такі методи: випробування на розтяг, випробування на ударний вигин, деформація з малою швидкістю 10^{-6} с⁻¹, масометрія, потенціометрія,

вольтамперометрія, амперометрія (визначення електролітичного наводнювання сталі за катодної поляризації), оптична мікроскопія, сканувальна електронна мікроскопія, візуальний огляд, графічно-аналітичні методи аналізу результатів електрохімічних досліджень. Електрохімічні та корозійно-механічні дослідження проводили у модельному ґрунтовому електроліті NS4.

У третьому розділі представлено удосконалену методологію дослідження та оцінювання стану металу труб магістральних газопроводів на лінійних ділянках після тривалої експлуатації, в якій розширено перелік показників оцінювання стану трубопроводу, а саме – швидкість корозії, потенціал корозії, схильність до корозійного розтріскування та електролітичного наводнювання за катодної поляризації. Застосування цієї методології дасть можливість визначити зміни властивостей та розробити уточнений висновок щодо стану основного металу труб після тривалої експлуатації.

У четвертому розділі наведено результати визначення хімічного складу, мікроструктури та механічних властивостей (σ_B , σ_T , δ_5 , KCV⁻¹⁵ та ψ) зразків зі сталі 10Г2ФБ (X70) труб, що не була в експлуатації та після 20 й 40 років експлуатації. Показано, хімічний склад сталі після експлуатації упродовж 40 років не змінюється, що підтверджено аналізом вмісту основних легувальних елементів (вуглецю, марганцю, молібдену, ванадію та ніобію).

Показано, що мікроструктура труб ферито-перлітна, розмір зерен фериту в зразках приблизно однаковий – 19,8, 22,2 та 28,6 мкм, їх кількість – 24,9, 22,4 та 24,7 %, смугастість труби, що не була в експлуатації – бал 2 ряд А, після 20, 40 років експлуатації – бал 3-4 ряд А. Підтверджено, що визначені відмінності мікроструктури знаходяться у допустимих нормативними документами границях для сталі контрольованої прокатки 10Г2ФБ (X70).

Визначено механічні властивості труб (σ_B , σ_T , δ_5 , KCV⁻¹⁵) після тривалої експлуатації 10Г2ФБ та продемонстровано, що їх значення повністю відповідають вимогам технічних умов.

Встановлено тенденцію зміни механічних властивостей основного металу труб, яка полягає у зростанні показників міцності σ_B , σ_T і зниженні пластичності δ_5 , KCV⁻¹⁵ та ψ через 20 років експлуатації, з наступним зменшенням міцності й збільшенням пластичності упродовж від 20 до 40 років. Встановлена тенденція зміни властивостей сталі контрольованої прокатки корелює із результатами інших вчених для гарячекатаної сталі 17Г1С й підтверджується експлуатаційними даними щодо збільшення числа руйнувань із терміном експлуатації.

У п'ятому розділі представлено результати корозійних та електрохімічних досліджень. Встановлено, що корозійна тривкість сталі після тривалої експлуатації не змінюється, швидкість корозії у розчині NS4 металу труб, що не експлуатувалася, та після 20 та 40 років експлуатації становить 0,064, 0,058 та 0,056 мм/рік, що згідно з десятибальною шкалою корозійної тривкості характеризує сталь як «стійку» (швидкість корозії від 0,05 до 0,10 мм/рік). Потенціали корозії для зразків труби, що не була в експлуатації дорівнює -0,681 В, для труб після 20 та 40 років експлуатації – -0,667 В, -0,689 В. Корозійні процеси на зразках труб після експлуатації відбуваються з дифузійним контролем, а близькі значення граничних дифузійних струмів відновлення кисню вказують на однакову корозійну тривкість, що й доведено методом масометрії.

Визначено нижню та верхню границі діапазонів потенціалів зміни механізму корозійного розтріскування зразків (анодного розчинення, водневого окрихчення та змішаного, за якого анодне розчинення та водневе окрихчення відбуваються одночасно) досліджених труб у розчині NS4, а саме: для труби, що

не була в експлуатації, $-0,682$ та $-1,050$ В, труб після 20 та 40 років експлуатації, відповідно – $-0,872$ та $-1,090$ В, $-0,920$ та $-1,080$ В. Встановлено звуження ширини діапазону змішаного механізму корозійного розтріскування для експлуатованих упродовж 20 та 40 років труб порівняно із трубою, що не була в експлуатації – $0,219$, $0,160$ та $0,368$ В.

У шостому розділі представлено результати досліджень корозійного розтріскування. Встановлено підвищення схильності до корозійного розтріскування, оціненої за коефіцієнтом K_S , який становить для труби, що не була в експлуатації, від $1,02$ до $1,10$, для труб після 20 років експлуатації – від $1,00$ до $1,25$, після 40 років експлуатації – від $1,25$ до $1,53$ за потенціалів від $-0,750$ до $-1,050$ В. Це дало змогу розширити теоретичні уявлення про корозійне розтріскування тривало експлуатованих сталей контрольованої прокатки. Методом сканувальної електронної мікроскопії встановлено утворення ямок більшого розміру, від 20 до 50 мкм, на зразках труб після експлуатації, що є підтвердженням об'ємної мікропошкоджуваності металу під час експлуатації, та корелює із підвищення схильності до корозійного розтріскування.

У сьомому розділі наведено результати досліджень схильність металу труб до електролітичного наводнювання. Виявлено, що вміст водню, який проникає в сталь за катодної поляризації, нелінійно збільшується для всіх зразків із підвищенням потенціалу катодної поляризації. Визначено, що схильність до електролітичного наводнювання за максимального захисного потенціалу $-1,050$ В становить для труб, що не була в експлуатації, після 20 й 40 років експлуатації, відповідно: $0,0301$, $0,011$ та $0,0397$ моль/дм³, тобто дає підставу стверджувати, що після тривалої експлуатації цей показник не погіршується, та припустити можливість подальшої експлуатації в нормованому ДСТУ 4219 діапазоні захисних потенціалів.

Ключові слова: сталь ферито-перлітного класу 10Г2ФБ (X70), контрольована прокатка, магістральний газопровід, потенціометрія, вольтамперометрія, деформація з малою швидкістю, сканувальна електронна мікроскопія, корозійне розтріскування, корозія, наводнювання.

ABSTRACT

Kharchenko Yu.O. «Regularities of stress-corrosion cracking under conditions of cathodic protection of pipe steel of a long-operated main gas pipeline». – Qualifying scientific work on manuscript rights.

Thesis for the degree of Doctor of Philosophy in specialty 132 «Materials Science» (13 – Mechanical Engineering). – E.O. Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine, Kyiv, 2025.

The dissertation work has fulfilled a relevant scientific and practical task – the regularities of corrosion cracking in the model soil electrolyte NS4 in the DSTU 4219 standardized range of protective potentials from -0,750 to -1,050 V of controlled-rolled pipe steel 10G2FB (X70) of the main gas pipeline after long-term operation have been established.

The first section provides a review of the literature on the properties of pipe metal after long-term operation. The mechanisms of steel corrosion in soil are considered, and an overview of methods for protecting underground pipelines from soil corrosion is provided. The phenomenon of stress-corrosion cracking is defined, and its factors are described, particularly in an environment with a pH close to neutral. The influence of hydrogen, which penetrates into steel during operation, on the initiation of cracks is briefly considered, and it is emphasized that today, the exact mechanism of its influence is the subject of intense discussion.

The second section presents the research methods used in this study. The research was conducted on the base metal of ferritic-pearlite steel grade 10G2FB (X70), cut from pipes of the linear section of the main gas pipeline with a diameter of 1420 mm and a wall thickness of 15,7 mm. The specimens were made from a pipes that was not in operation and after operation for 20 and 40 years. The following methods were used in the work: tensile tests, impact tests, slow strain rate tests

(10^{-6} s^{-1}), massometry, potentiometry, voltammetry, amperometry (determination of electrolytic hydrogenation of steel under cathodic polarization), optical microscopy, scanning electron microscopy, visual inspection, graphic-analytical methods for analyzing the results of electrochemical studies. Electrochemical and corrosion-mechanical studies were carried out in a model soil electrolyte NS4 (near neutral pH solution).

The third section presents an improved methodology for studying and assessing the condition of the pipes of the main gas pipeline in linear sections after long-term operation, which expands the list of indicators for assessing the condition of the pipeline, namely, the corrosion rate, corrosion potential, susceptibility to stress-corrosion cracking, and electrolytic hydrogenation under cathodic polarization. The application of this methodology will make it possible to determine changes in properties and develop a refined conclusion regarding the condition of the base metal of pipes after long-term operation.

The fourth section presents the results of determining the chemical composition, microstructure, and mechanical properties (σ_{ts} , σ_{ys} , δ_5 , KCV^{-15} , and ψ) of 10G2FB (X70) steel pipes that was not in operation, and after 20 and 40 years of operation. The chemical composition of the steel did not change after 40 years of operation, which was confirmed by the analysis of the content of the main alloying elements (carbon, manganese, molybdenum, vanadium, and niobium). It is shown that the microstructure of the pipes is ferrite-pearlitic, the size of ferrite grains in the specimens is approximately the same – 19,8, 22,2 and 28,6 microns, their number – 24,9, 22,4 and 24,7 %, the striation of the pipe that was not in operation – mark 2 line A, after 20, 40 years of operation – mark (3-4) line A. It was confirmed that the identified differences in the microstructure were within the limits permitted by the regulatory documents for controlled rolling steel 10G2FB (X70).

The mechanical properties of the pipes (σ_{ts} , σ_{ys} , δ_5 , KCV^{-15}) were determined after long-term operation of the 10G2FB, and it was demonstrated that their values fully comply with the requirements of the technical conditions.

A trend in the change in the mechanical properties of the base metal of the pipes was established, which consisted of an increase in the strength indicators σ_{ts} and σ_{ys} , and a decrease in the plasticity δ_5 , KCV^{-15} , and ψ after 20 years of operation, with a subsequent decrease in strength and an increase in plasticity for 20 to 40 years. The established trend in the change in the properties of controlled rolling steel correlates with the results of other scientists for hot-rolled steel 17G1S and is confirmed by operational data on the increase in the number of fractures with service life.

The fifth section presents the results of corrosion and electrochemical studies. It was established that the corrosion resistance of steel after long-term operation does not change, the corrosion rate in the NS4 solution of the pipe metal that was not in operation and after 20 and 40 years of operation is 0,064, 0,058 and 0,056 mm/year, which, according to the ten-mark corrosion resistance scale, characterizes the steel as «resistant» (corrosion rate from 0,05 to 0,10 mm/year). The corrosion potentials for the pipes that were not in operation were – -0.681 V, for pipes after 20 and 40 years of operation, -0,667, and -0,689 V. Corrosion processes on pipe specimens after operation occur with diffusion control, and similar values of the limiting diffusion currents of oxygen reduction indicate the same corrosion resistance, which was proven by the massometry method. The lower and upper limits of the potential ranges change in the stress-corrosion cracking mechanism of the specimens (anodic dissolution, hydrogen embrittlement, and mixed mechanism, in which anodic dissolution and hydrogen embrittlement occur simultaneously) of the studied pipes in the NS4 solution were determined, namely, for a pipe that was not in operation, -0,682 and -1,050 V, pipes after 20 and 40 years of operation, respectively – -0,872 and -1,090 V, -0,920 and -1,080 V. A narrowing of the range of the mixed mechanism

of stress-corrosion cracking was established for pipes operated for 20 and 40 years compared to pipes that were not in operation – 0,219, 0,160, and 0,368 V.

The sixth section presents the results of stress-corrosion cracking studies. An increase in the susceptibility to stress-corrosion cracking was established, estimated by the K_S coefficient, which is from 1,02 to 1,10 for a pipe that was not in operation, from 1,00 to 1,25 for pipes after 20 years of operation, and from 1,25 to 1,53 after 40 years of operation at potentials from -0,750 to -1,050 V. This made it possible to expand the theoretical ideas about stress-corrosion cracking of long-term operated steels of controlled rolling. Scanning electron microscopy has established the formation of larger pits, from 20 to 50 microns, on pipe specimens after long-term operation, which is a confirmation of the volumetric microdamage of the metal during operation and correlates with an increase in the susceptibility to stress-corrosion cracking.

The seventh section presents the results of studies on the susceptibility of pipe metal to electrolytic hydrogenation. It was found that the hydrogen content that penetrated into the steel under cathodic polarization increased nonlinearly for all the specimens with an increase in the cathodic polarization potential. It was determined that the susceptibility to electrolytic hydrogenation at a maximum protective potential of -1,050 V of pipes that were not in operation after 20 and 40 years of operation was 0,0301, 0,011, and 0,0397 mol/dm³, respectively, indicating that after long-term operation, this indicator does not deteriorate, and to assume the possibility of further operation in the range of protective potentials regulated by DSTU 4219.

Keywords: ferritic-pearlite steel grade 10G2FB (X70), controlled rolling, main gas pipeline, potentiometry, voltammetry, slow strain rate tests, scanning electron microscopy, stress-corrosion cracking, corrosion, hydrogenation.