

УДК 539.375; 620.178.017

**Г. Никифорчин<sup>1</sup>**, докт. техн. наук; **Е. Лунарська<sup>2</sup>**, докт. наук;  
**О. Цирульник<sup>1</sup>**, канд. техн. наук; **К. Нікіфоров<sup>2</sup>**, докт. філос.;  
**Д. Петрина<sup>3</sup>**, канд. техн. наук; **П. Сидор<sup>1</sup>**, канд. техн. наук

<sup>1</sup> *Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України*

<sup>2</sup> *Інститут фізичної хімії Польської АН*

<sup>3</sup> *Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу*

## **ВПЛИВ ЕКСПЛУАТАЦІЙНОЇ РОЗСІЯНОЇ ПОШКОДЖЕНОСТІ НА ЗАКОНОМІРНОСТІ ДЕГРАДАЦІЇ ВЛАСТИВОСТЕЙ КОНСТРУКЦІЙНИХ СТАЛЕЙ**

***Резюме.** Тривала експлуатація конструкційних сталей часто супроводжується втратою вихідних властивостей, що негативно відбивається на подальшій роботоздатності конструкцій. Одним із чинників такої деградації є розсіяна пошкодженість, яку важко виявити металографічними методами. У роботі на прикладі експлуатованих поверх 28 років низьколегованих сталей паропроводів ТЕС і магістральних газопроводів розглянуто роль розсіяної пошкодженості як окремої стадії деградації матеріалу, в зміні його механічних і корозійно-механічних властивостей. Особливу увагу приділено дослідженню поведінки водню у метали як індикатора інтенсивності розсіяної пошкодженості.*

***Ключові слова:** сталі, тривала експлуатація, середовище, пошкодженість, деградація.*

**H. Nykyforchyn, E. Lunarska, O. Tsyurulnyk, K. Nikiforov,  
D. Petryna, P. Sydor**

## **EFFECT OF IN-SERVICE DISPERSED DAMAGE ON THE REGULARITIES OF PROPERTIES DEGRADATION OF STRUCTURAL STEELS**

***The summary.** Long-term service of structural steels is accompanied often by a loss of virgin properties what has the negative effect on further workability of structures. One of the factor of such degradation is dispersed damage which is revealed with difficulty by the methods of metallography. The role of dispersed damage as the separate stage of material degradation on a change of the mechanical and corrosion-mechanical properties has been considered on the examples of the exploited above 28 years low alloyed steels of power steam pipelines and main gas pipelines. The special attention is given to an investigation of hydrogen behaviour as an indicator of dispersed damage.*

***Key words:** steels, long-term service, environment, damage, degradation.*

**Вступ.** Тривала експлуатація конструкційних сталей призводить до суттєвого погіршення їхніх фізико-механічних властивостей, які визначають роботоздатність конструкції. Це важлива проблема, оскільки для обґрунтування подальшої безпечної експлуатації відповідальних конструкцій необхідно вже брати до уваги не вихідні, а поточні властивості матеріалу. Останнім часом ця проблема загострена стосовно магістральних нафто- та газопроводів [1-3], резервуарів зберігання нафти [4], паропроводів ТЕС [5] та корпусів реакторів гідрокрекінгу нафти [6]. Показано, що незалежно від температурних умов експлуатації найінтенсивніше знижуються

характеристики опору крихкому руйнуванню, при цьому матеріал стає особливо чутливим до дії корозійно-наводнювальних середовищ. Експлуатація за підвищених температур, близьких до температур повзучості, призводить до суттєвих змін мікроструктури, передусім – до розчинення цементиту та утворення легованих карбідів на границях зерен, що спричинено процесами дифузії. Досі вважали, що за звичайних температур експлуатації мікроструктура сталей стабільна через низьку інтенсивність процесів дифузії, проте сьогодні вже зазначають, що на наноструктурному рівні такі зміни можливі: за кілька десятків років експлуатації вуглець тіла зерна на віддалі  $\sim 1$  мкм від границі дифундує до неї, створюючи там нанорозмірні карбідні прошарки [3].

**Мета роботи** – проаналізувати зв'язок між змінами фізико-механічних властивостей сталей ряду відповідальних об'єктів тривалої експлуатації та розсіяною пошкодженістю “в об'ємі” матеріалу.

**Оцінювання поведінки водню у металі як метод дослідження розсіяної пошкодженості.** Часто для прогнозування агресивності водню з огляду на пониження ним конструктивної міцності визначають його концентрацію у металі та коефіцієнт дифузії, оскільки його кількість і рухливість визначають можливість накопичення у зоні передруйнування і, відповідно, полегшення руйнування [7]. Проте останнім часом стали використовувати відомі методи досліджень поведінки водню у металах для оцінювання їхнього стану з огляду його можливої пошкодженості, враховуючи, що водень міститься у металі, в основному – в дефектах, які вважають водневими пастками [8]. Розглянемо їх.

Відомий метод визначення кількості водню у металі його вакуумною екстракцією за підвищеної температури розвинуто в ступінчате її підвищення з певним часовим витриманням температури на кожному ступені. Тоді за порівняно низької температури метал залишає “низькоенергоємний” водень, тобто водень, що міститься у низькоенергоємних, з огляду на його взаємодію з дефектами, пастках. До таких належать, для прикладу, дислокації. У той же час “високоенергоємний” водень міститься у більш “глибоких” пастках, як-от пори і нано- чи мікротріщини, тому він може покинути метал лише за вищих температур. На цьому побудовано аналіз дефектності металу.

Електрохімічний метод визначення коефіцієнта дифузії водню у металі передбачає використання зразка-мембрани між двома електрохімічними комітками. Тоді один бік мембрани (вхідний) катодно поляризується, а протилежний – анодно поляризується у потенціостатичному режимі. Водень, що утворюється при розряді на поверхні мембрани-катода у поляризаційній комітці, частково проникає у метал і дифузійним шляхом досягає анодного боку мембрани, що контактує із розчином лугу. Атоми водню з вихідного боку мембрани майже повністю іонізуються прикладеним потенціалом і забезпечують струм іонізації, пропорційний до миттєвої швидкості десорбції водню. Загалом цим методом можна визначати фізичний (гратковий)  $D$  та ефективний  $D^*$ , із урахуванням пасткування, коефіцієнти дифузії водню, і, відповідно, відношення  $D / D^* = 1 + N(k/p)$ :  $N$  – густина пасток;  $k$  і  $p$  – кінетичні сталі потрапляння і вивільнення водню із пасток;  $N(k/p)$  – ефективність захоплення водню пастками.

Використано згаданий електрохімічний метод для оцінювання схильності металу до водневого розтріскування і в такий спосіб опосередковано визначено його дефектність, оскільки саме у дефектному металі накопичується підвищена кількість водню, а наявні дефекти пришвидшують процес водневого розтріскування. Особливість розвитку методу в тому, що катодна поляризація із вхідного боку мембрани нарощується ступінчато, з певним часовим витриманням катодного струму наводнювання на кожному ступені. Відповідно на це реагує вихідний бік мембрани, засвідчуючи збільшення потоку водню. Проте ця закономірність зберігається, поки не

почнеться процес розвитку дефектності за сумісної дії водню та залишкових напружень, спричинених інтенсивним катодним наводнюванням. Тоді на кривій струму іонізації вихідного боку мембрани, яка відбиває інтенсивність десорбції водню з металу, з'являється різкий спад, який вказує на пасткування водню новоутвореними дефектами, тобто на спричинений наводнюванням розвиток пошкодженості. Струм катодного наводнювання, який відповідає цій ситуації, називають критичним  $i_c$ , за ним можна визначити схильність металу до водневого розтріскування: він що вищий, то нижча схильність.

**Особливості експлуатаційної деградації сталей магістральних газопроводів.**

Досліджували сталі 17Г1С і Х52 у вихідному стані (труби запасу) та після експлуатації упродовж 28-40 років. Сталь Х52 експлуатували 30 років, її позначено як Х52-10 і Х52-12 відповідно до товщини стінки труби 10 і 12 мм. Виділяли низ та верх експлуатованої труби, схему вирізання зразків наведено на рис. 1. Циліндричні зразки випробовували розтягом за швидкості деформації  $\dot{\epsilon} = 10^{-6} \text{ c}^{-1}$  для визначення характеристик міцності й пластичності.

Визначали ударну в'язкість  $KCV$  на зразках типу Шарпі, які вирізали як уздовж, так і упоперек твірної труби, а надріз виконували з боку внутрішньої (1\*), зовнішньої (2\*) поверхні чи вздовж стінки (3\*) труби (див. рис. 1). У деяких випадках ударну в'язкість розділяли на дві частини: енергії зародження і поширення тріщини відповідно до [9]. Експерименти проводили за кімнатної (20°C) та пониженої (-20°C) температур. Для випроб металу на статичну тріщиностійкість використовували метод  $J$ -інтеграла [10], навантажуючи розтягом компактні зразки 0,5СТ товщиною 8 мм. Визначали параметри  $J_i$  і  $J_{0,2}$  – рівні  $J$ -інтегралу для 0 (зародження тріщини) і 0,2 мм приросту тріщини.

Тривала експлуатація трубопроводів змінила механічні властивості сталей. На кривих розтягу  $\sigma - \epsilon$  з'явилися полицки текучості, більш виражені для тривалішої експлуатації, а коефіцієнт деформаційного зміцнення суттєво зріс (табл. 1). Відзначимо різке зниження межі текучості сталі 17Г1С та для двох сталей характеристики  $\psi$ .

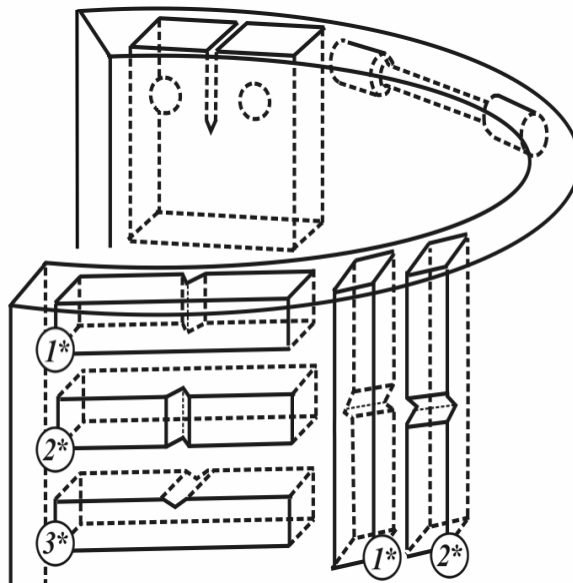


Рис. 1. Схема вирізання зразків із труби

Таблиця 1 - Механічні характеристики досліджуваних сталей

Сталь	Термін експлуатації, роки	Ділянка труби	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\sigma_B$ , МПа	$\psi$ , %	$\epsilon$ , %	$n$	$J_i/J_{0,2}$ , кН/м
-------	---------------------------	---------------	----------------------	------------------	------------	----------------	-----	----------------------

X52	–		355	475	72,9	22.7	0.59	86/412
X52-12	30	Низ	268	451	64.4	20.8	0.74	50/127
		Верх	255	460	62.5	22.9		
X52-10		Низ	362	536	54.6	29.7	0.82	37/79
		Верх	335	538	55.0	28.8		
17Г1С	–		378	595	79.0	20.2	0.58	203/315
	28		403	590	68.2	20.5		
	29		345	547	71.1	19.6	0.76	
	31		419	574	73.8	21.8		87/201
	38		357	520	73.1	25.4	0.97	
	40		302	515	69.2	26.3	0.75	

Проте вплив експлуатації на відносне видовження  $\delta$  неоднозначний: для сталей X52-10 і 17Г1С виявлено його підвищення. Твердість експлуатованих сталей нижча порівняно із вихідним станом, при цьому нижнім ділянкам труби властивий сильніший ефект.

Сталям властиве суттєве зниження ударної в'язкості внаслідок експлуатації, більш виражене для шарів металу ближче до внутрішньої поверхні труби, а також для зразків, вирізаних уперек твірної труби. Стосовно орієнтації надрізу, то його виконання уздовж стінки труби (3\*, див. рис. 1) призвело до максимального зниження KCV.

Зниження температури випроб незначно, на 15...20%, зменшило KCV сталі X52 у вихідному стані, при цьому унаслідок опору поширення тріщини (рис. 2). У той же час низькотемпературна ударна в'язкість експлуатованої сталі втричі менша KCV сталі у вихідному стані, а складова поширення тріщини – у чотири рази.

Експлуатація труб також зменшила тріщиностійкість (рис. 3), особливо металу ближче до внутрішньої поверхні.

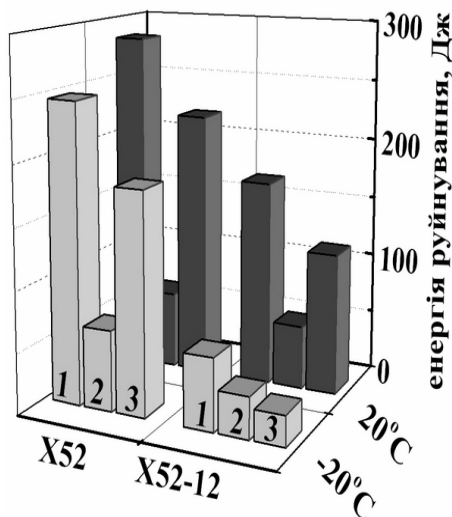


Рис. 2. Загальна енергія ( $J$ ), її компоненти зародження (2) і поширення (3) тріщини для сталі X52

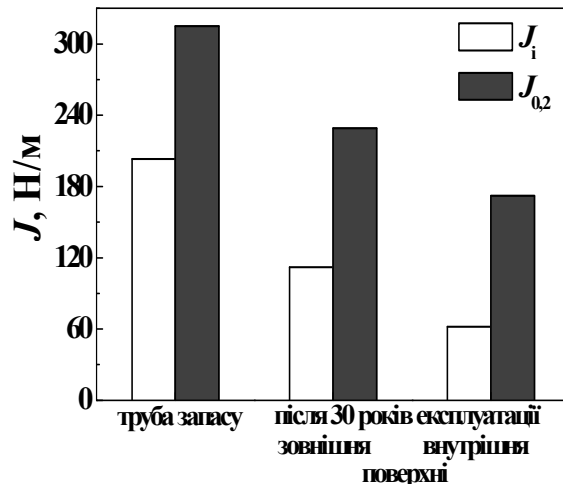
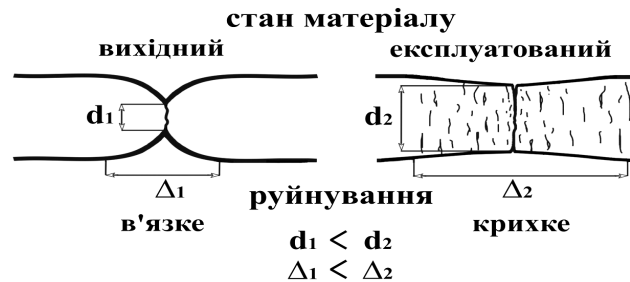


Рис. 3. Значення  $J_i$  і  $J_{0.2}$  сталі 17Г1С у вихідному стані й після експлуатації

Деградацію властивостей часто пов'язують із деформаційним зміцненням матеріалу. Воно проявило себе стосовно досліджуваних сталей у появі полицки текучості на кривих розтягу, підвищенні коефіцієнта деформаційного зміцнення і

вичерпанні пластичності. Проте дві особливості механічної поведінки експлуатованих сталей не відповідають закономірностям деформаційного зміцнення. Це, по-перше, зменшення твердості за одночасного зниження опору крихкому руйнуванню. Звичайно спостерігають протилежні тенденції, спричинені, наприклад, термічним обробленням, легуванням, деформацією і т.п. Інша особливість полягає у різному характері зміни характеристик пластичності.

Виявлені аномалії у механічній поведінці тривало експлуатованих сталей можна пояснити за припущення, що деградація металу проявляється не тільки у деформаційному старінні, а й в інтенсивному розвитку пошкоджуваності (дефектності) на мікро- і субмікрорівнях. Як показано на рис. 4, відносно видовження експлуатованого металу відбиває не тільки його пластичну деформацію, а й розкриття великої кількості мікротріщин, зароджених у процесі експлуатації. Тоді можливим є  $d_1 < d_2$  (ознака окрихчення) при  $\Delta_1 < \Delta_2$  (ознака дефектності). Висновок про пошкодженість підтверджено оцінюванням поведінки водню у металі. З використанням методу вакуумної екстракції встановлено, що з деградованого металу виділяється, з одного боку, в 1,5-2 рази більше залишкового водню, а з іншого – в основному його високотемпературна фракція (за нагріву при 400 і 600 °С), тоді як з металу труби запасу – практично тільки низькотемпературна (200 °С). Це свідчить, що трубній сталі у вихідному стані властиві низькоенергетичні водневі пастки – вакансії та дислокації. Відповідно у деградованому металі наявні високоенергетичні пастки, яких немає у вихідному стані. Про збільшення „глибини” водневих пасток свідчить також суттєве зменшення коефіцієнтів дифузії та величини потоку електролітичного водню у деградованому металі за електрохімічного оцінювання проникності водню крізь мембрану.



**Рис. 4. Схема руйнування циліндричних зразків зі сталі до і після тривалої експлуатації**

Методикою проникання водню оцінили схильність наводненого матеріалу до розвитку дефектів від дії внутрішніх напружень, спричинених інтенсивною катодною поляризацією. Порівняння за цим параметром вихідного та експлуатованого станів сталі X52 показало, що експлуатованому матеріалу властиві суттєво нижчі значення  $i_c$ , тобто тривала експлуатація трубопроводу спричинила вищу схильність сталі до водневого розтріскування за сумісної дії напружень та водню.

### **Особливості експлуатаційної деградації зварних швів паропроводів ТЕС.**

Деградації паропроводів властиві певні особливості (рис. 5) [11]. Так, метал зварного шва більше деградує за основний метал. Одночасне зниження твердості й міцності, з одного боку, а з іншого – протилежний характер зміни відносного видовження і відносного звуження, подібно як і у випадку досліджень деградації сталей магістральних газопроводів, є свідченням інтенсивної розсіяної пошкодженості експлуатованого металу.

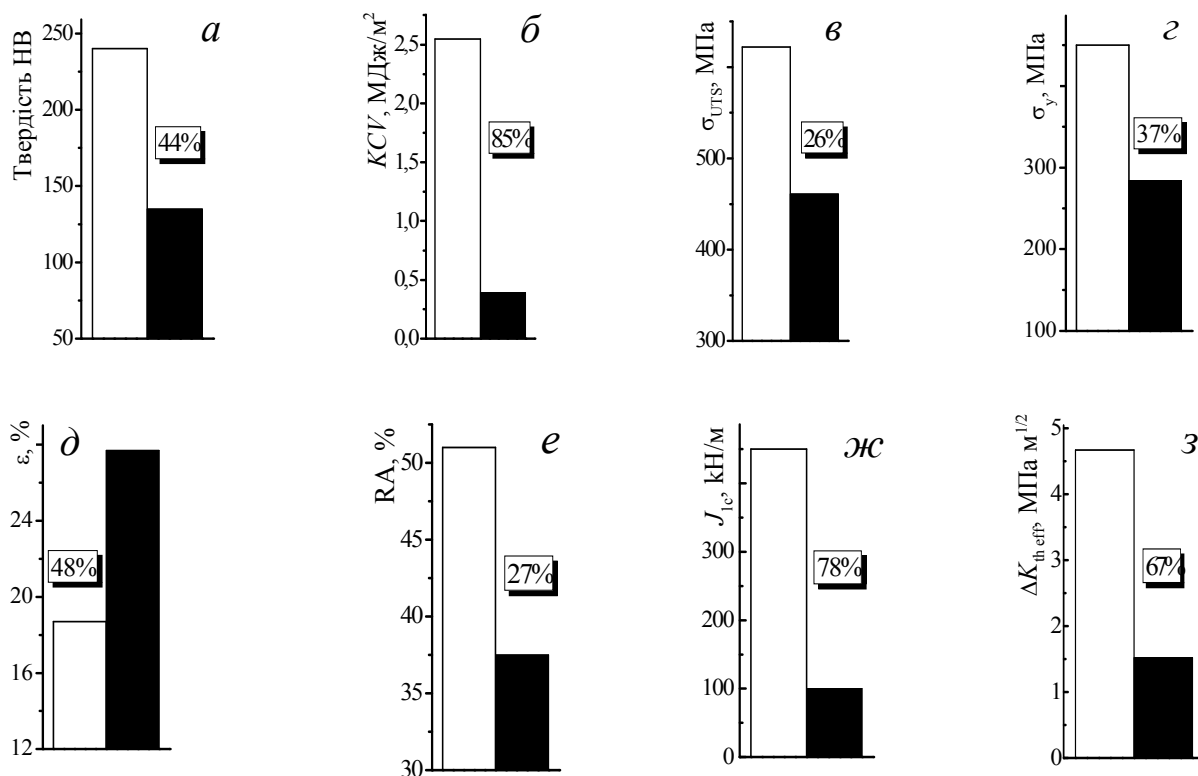


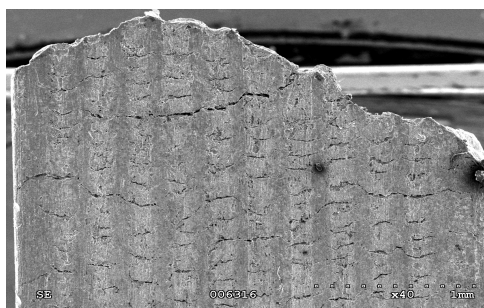
Рис. 5. Процентна зміна і механічні властивості металу шва у вихідному стані (світлі колонки) і після  $\sim 2 \cdot 10^5$  років експлуатації (темні колонки)

**Особливості експлуатаційної деградації сталі корпусу реактора гідрокрекінгу нафти.** Досліджено вплив попереднього термоциклування зразків у газоподібному водні як експрес-методу високотемпературної деградації матеріалів [12], з наступним електролітичним наводнюванням під час оцінювання міцності біметалевих зразків низьколегованих сталей з антикорозійними наплавленими шарами [13]. Зразки для визначення механічних властивостей виготовляли з двошарових призматичних композитів двох варіантів: I – сталь А-516 Ст. 60, покрита нержавіючою сталлю 410S феритного класу; II – сталь 15НМ, покрита сталлю 304L аустенітного класу.

Таблиця 2 - Механічні властивості зразків досліджуваних композитів

Варіант композиту	Матеріал	Вихідний стан			30 ТС		100 ТС	
		$\sigma_{0.2}$	$\sigma_B$	HRB	$\sigma_{0.2}$	$\sigma_B$	$\sigma_{0.2}$	$\sigma_B$
		МПа			МПа			
I	A-516 Ст. 60	460	520	86	80	65	55	20
	410S			82				
II	15НМ	560	635	89			300	560
	304L			100				

Користуючись табл. 2, можна порівняти вплив термоциклування у водні на механічну поведінку зразків. Насамперед зазначимо майже подвійне зниження межі текучості, що важко пояснити, якщо не брати до уваги можливу пошкодженість металу в процесі такого оброблення або впродовж випроб розтягом.



а



б

Рис. 6. Характер руйнування основного металу (а) та нержавіючої сталі (б) композиту I

Фрактограми (рис. 6) підтверджують розвинуту пошкодженість.

**Висновки.** Експлуатаційна деградація металу проявляється не тільки у деформаційному старінні, але і в інтенсивному розвитку пошкодженості (дефектності) на мікро- і субмікрорівнях. Це підтверджується, з одного боку, аномальною зміною механічних властивостей металу внаслідок тривалої експлуатації: одночасне зниження твердості і міцності, а також протилежний характер зміни відносного видовження і відносного звуження. А з іншого, оцінками поведінки водню в металі: його деградація супроводжується збільшенням „глибини” водневих пасток, а також зменшенням коефіцієнтів дифузії та величини потоку електролітичного водню.

### Література

1. Krasowsky, A.Y. Charpy testing to estimate pipeline steel degradation after 30 years of operation / A.Y. Krasowsky, A.A. Dolgij and V.M. Torop // Proc. “Charpy Centary Conference”, Poitiers. – 2001. – 1. – P. 489 – 495.
2. Effect of in-service degradation of trunk gas pipeline steel on its “in-bulk” properties / G. Gabetta, H.M. Nykyforchyn, E. Lunarska [et al.] // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2008. – № 1. – С. 88 – 99.
3. Нечаев Ю.С. Физические комплексные проблемы старения, охрупчивания и разрушения металлических материалов водородной энергетики и магистральных газопроводов / Ю.С. Нечаев // Успехи физических наук. – 2008. – №178. – С. 709 – 726.

4. Corrosion and stress corrosion cracking of exploited storage tank steel / A. Zagórski, H. Matysiak, O. Tsyulnyk [et al.] // *Physicochemical Mechanics of Materials*. – 2004. – N 3. – P. 113 – 117.
5. Механіка руйнування металів і міцність конструкцій: зб. наук. праць / Т.І. – Вип. 2 / під заг. ред. Панасюка В.В. – Львів: Каменяр, 1999. – С. 317 – 320.
6. Peculiarities of hydrogen effect on the creep process in the Cr-Ni-Mo steel / A. Zagorski, O. Student, L. Babij [et al.] // *Advances in Materials Science*. – Gdańsk: Gdańsk University of Technology. – 2007. – Vol.7. – N 1. – P. 211 – 218.
7. Devanathan M.A.V. The mechanism of hydrogen evolution on iron in acid solutions by determining of permeation rate / M.A.V. Devanathan, Z. Stachurski // *J. Electrochemical Society*. – 1964. – 121. – P. 619 – 623.
8. Lunarska E. Application of hydrogen permeation technique for estimation of gradual hydrogen induced degradation of steel / E. Lunarska // *Proc. Intern. conf. Environmental degradation of engineering materials EDEM-1999*. – Gdańsk: Gdańskie Towarzystwo Naukowe, 1999. – P. 32 – 37.
9. Stahl-Eisen-Prufballater des vereins Deutscher Eisenguttenente. Kerbschlagbiegeversuch mit Ermittlung von Kraft und Weg. – SEP 1315. – 1987.
10. Standard Test Method for J-Integral Characterization of Fracture Toughness. ASTM. E 813 / In: *Annual Book of ASTM Standards*. – Vol. 03.01. – P. 713 – 727.
11. Nykyforchyn H.M. Abnormal behavior of high-temperature degradation of the weld metal of low-alloy steel welded joints / H.M. Nykyforchyn, O.Z. Student, A.D. Markov // *Materials Science*. – 2007. – N 1. – P. 77 – 84.
12. Student O.Z. An accelerated method of hydrogen degradation of structural steels by thermocycling / O.Z. Student / *Фіз.-хім. механіка матеріалів*. – 1998. – № 4. – С. 45 – 52.
13. Stress corrosion cracking of the clad structural steels after its high temperature hydrogen degradation / K. Lublinska, O. Tsyulnyk, M. Hredil [et al.] // *Advances in Materials Science*. – 2007. – Vol. 7. – N. 1. – P. 27 – 32.

Одержано 25.10.2009р.