

НИЖЕГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМ. Н.И. ЛОБАЧЕВСКОГО

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

УЧЕБНО-НАУЧНЫЙ И ИННОВАЦИОННЫЙ КОМПЛЕКС
“НОВЫЕ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И
НАНОТЕХНОЛОГИИ”

Чувильдеев В.Н., Вирясова Н.Н.

ДЕФОРМАЦИЯ И РАЗРУШЕНИЕ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ: ПРОБЛЕМЫ СТАРЕНИЯ И РЕСУРСА

(Учебное пособие)

Мероприятие 1.2. Совершенствование образовательных технологий, укрепление материально-технической базы учебного процесса

Учебные дисциплины: “Физика металлов и сплавов”, “Основы механики разрушения”,
“Проблемы современного материаловедения”

Специальности, направления: “Физика”

ББК 22.37

УДК 539.2, 548.53, 620.1, 669.3

Авторы: В.Н. Чувильдеев, Н.Н. Вирясова

Деформация и разрушение конструкционных материалов: проблемы старения и ресурса. Учебное пособие / Под общей ред. В.Н. Чувильдеева. – Нижний Новгород: Изд-во ННГУ, 2010. 67 с.

Учебное пособие посвящено описанию процесса старения малоуглеродистых низколегированных сталей и его влияния на физико-механические и эксплуатационные свойства металла труб магистральных газопроводов. В пособии обобщены результаты экспериментальных и теоретических исследований эволюции структуры в процессе эксплуатации, а также изменения основных структурночувствительных свойств материалов.

Для студентов и аспирантов, специалистов в области физики металлов и физического материаловедения.

Издано в рамках Мероприятия 1.2. «Совершенствование образовательных технологий, укрепление материально-технической базы учебного процесса»

© Чувильдеев В.Н., Вирясова Н.Н. 2010

© Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 2010

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	4
Введение	5
ГЛАВА 1. Связь эксплуатационных свойств сталей магистральных газопроводов со структурой	6
1.1 Эксплуатационные свойства трубных сталей	6
1.2 Структура трубных сталей	8
1.3 Связь эксплуатационных свойств со структурой	17
1.3.1. Прочность	17
1.3.2. Трещиностойкость	23
1.3.3. Коррозионная стойкость	28
ГЛАВА 2. Старение трубных сталей	30
2.1 Определение старения	30
2.2 Углерод в решетке α -железа: пересыщенный твердый раствор	30
2.3 Модели старения: модель Котрелла и модель когерентного распада	31
2.4 Простые оценки времени старения	32
2.5 Влияние различных факторов на кинетику процесса старения	35
2.6 Влияние типа проката на кинетику процесса старения	39
ГЛАВА 3. Влияние старения на эксплуатационные свойства сталей магистральных газопроводов	41
3.1 Влияние старения на прочностные свойства стали	41
3.2 Влияние старения на трещиностойкость	45
3.3 Связь старения с КРН и коррозией	48
ГЛАВА 4. Методика определения уровня старения	57
4.1 Задачи методики релаксационных испытаний	57
4.2 Технические характеристики системы релаксационных испытаний	57
4.3 Описание метода релаксационных испытаний. Анализ результатов измерения микропластических и релаксационных свойств сталей	57
4.5 Использование методики релаксационных испытаний при оценке технического состояния труб МГ	60
Список рекомендуемой литературы	64
Список сокращений и условных обозначений	66

ПРЕДИСЛОВИЕ

Учебное пособие по курсам «Физика металлов и сплавов» и «Основы механики разрушения» предназначено для студентов старших курсов, магистров и аспирантов, изучающих физику металлов и физическое материаловедение.

В пособии рассматривается широкий круг вопросов, связанных с описанием особенностей эволюции структуры и физико-механических свойств в процессе эксплуатации малоуглеродистых трубных сталей. Описана методика релаксационных испытаний, которая является эффективным методом определения уровня старения металла.

При выборе уровня изложения авторы исходили из того, что читатели знакомы с основами теории дефектов, физики металлов и основными понятиями теории фазовых превращений в твердых телах.

В пособии сделана попытка изложения материала в той форме, которая позволяет «рассмотреть» каждую задачу (проблему, явление) «со всех сторон»: в каждой главе дан обзор наиболее важных экспериментальных результатов, подробно описана физическая модель явления, приведено обсуждение и анализ экспериментальных результатов и, в ряде случаев, проведено сопоставление результатов численных расчетов с экспериментальными данными.

Результаты, которые легли в основе данного пособия, получены в лаборатории «Физики металлов» НИФТИ ННГУ и совместной лаборатории «Диагностика и испытания материалов» НИФТИ ННГУ и Компании «Мелакс».

Авторы благодарят сотрудников лаборатории «Физики металлов» НИФТИ ННГУ, кафедры Физического материаловедения Физического факультета ННГУ, а также газотранспортные предприятия, предоставившие для исследований металл труб магистральных газопроводов (МГ).

Выполнению работ весьма способствовала финансовая поддержка со стороны ряда фондов. Авторы выражают признательность за поддержку Научно-образовательному центру «Нанотехнологии» ННГУ и программе ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг.

ГЛАВА 1. СВЯЗЬ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ СТАЛЕЙ МАГИСТАЛЬНЫХ ГАЗОПРОВОДОВ СО СТРУКТУРОЙ

1.1 Эксплуатационные свойства трубных сталей

В настоящей главе речь пойдет о следующих эксплуатационных свойствах:

- прочность;
- трещиностойкость;
- коррозионная стойкость.

Для оценки уровня прочности стали используются следующие параметры – предел прочности (σ_B), предел текучести (σ_T) и предел упругости (σ_0). К прочностным характеристикам следует также отнести «коэффициенты запаса» по пределу прочности (n_B) и пределу текучести (n_T), с помощью которых определяется уровень допустимых напряжений в стенке трубы и соответствующий уровень допустимых рабочих давлений.

Трещиностойкость стали характеризуется коэффициентом трещиностойкости K_{Ic} и величиной критического раскрытия трещины δ_c . С помощью этих параметров определяется практически важный параметр – размер допустимого дефекта стенки трубы.

И, наконец, коррозионная стойкость, характеризуется скоростью роста коррозионных дефектов. Заметим, что критические и допустимые значения коррозионных параметров тесно связаны с характеристиками прочности и трещиностойкости (рис. 1).



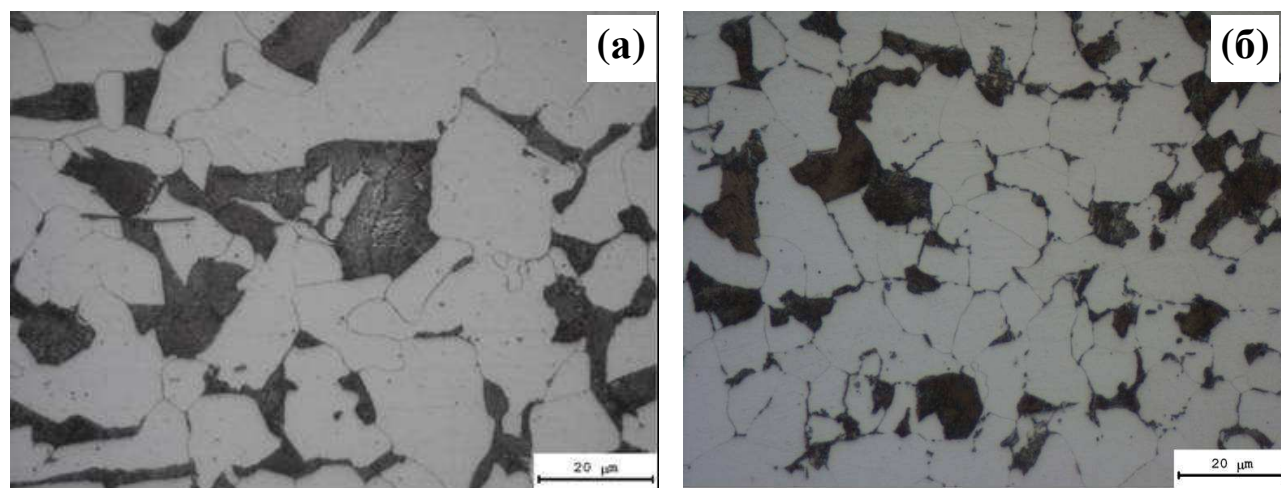
Рисунок 1 Эксплуатационные свойства сталей магистральных газопроводов.

1.2 Структура трубных сталей

Структура стали труб магистральных газопроводов довольно сложна и разнообразна.

Выделяют четыре основные группы сталей, соответствующие четырем основным технологиям их изготовления – горячая прокатка (ГП), нормализация (НП), термическое улучшение (ТУ) и контролируемая прокатка (КП).

Структура сталей, изготовленных по разным технологиям, отличается весьма существенно. Это видно из рис. 2, где при одном и том же увеличении даны металлографические снимки основных типов структур.



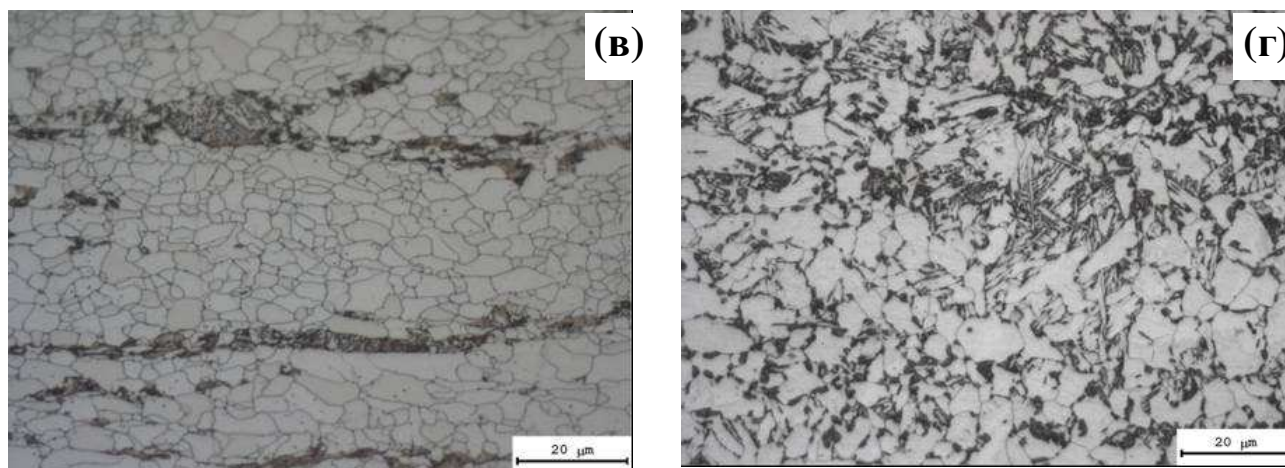


Рисунок 2 Структура сталей магистральных газопроводов. Металлография ($\times 1000$): а – горячий прокат; б – нормализованный прокат; в – контролируемая прокатка; г – термическое улучшение.

Таким образом, всякий раз говоря о свойствах, необходимо принимать во внимание, что существует четыре принципиально разных типа структур.

Следует отметить, что это очень грубая классификация и ее можно существенно усложнить – различая, например, стали с карбонитридами и без. Но это может привести к существенному увеличению числа параметров с которыми оперируют и, вероятно, не будет способствовать лучшему пониманию. Поэтому пока ограничимся указанной простой классификацией.

Кратко рассмотрим основные элементы структуры сталей, изготовленных по различным технологиям (см. рис.3).

Первая структурная составляющая стали – феррит, который на металлографических снимках имеет вид светлых зерен. Феррит представляет собой решетку α -железа, в которой растворен углерод, а также марганец и кремний – основные легирующие элементы в трубных сталях. Концентрация углерода в решетке α -железа, как правило, существенно выше равновесной и составляет примерно 0.02% для горячекатаных и нормализованных сталей и около 0.03% для сталей контролируемой прокатки. Содержание марганца колеблется в интервале от 1 до 1.6%, а концентрация кремния обычно находится на уровне $\sim 0.6\%$.

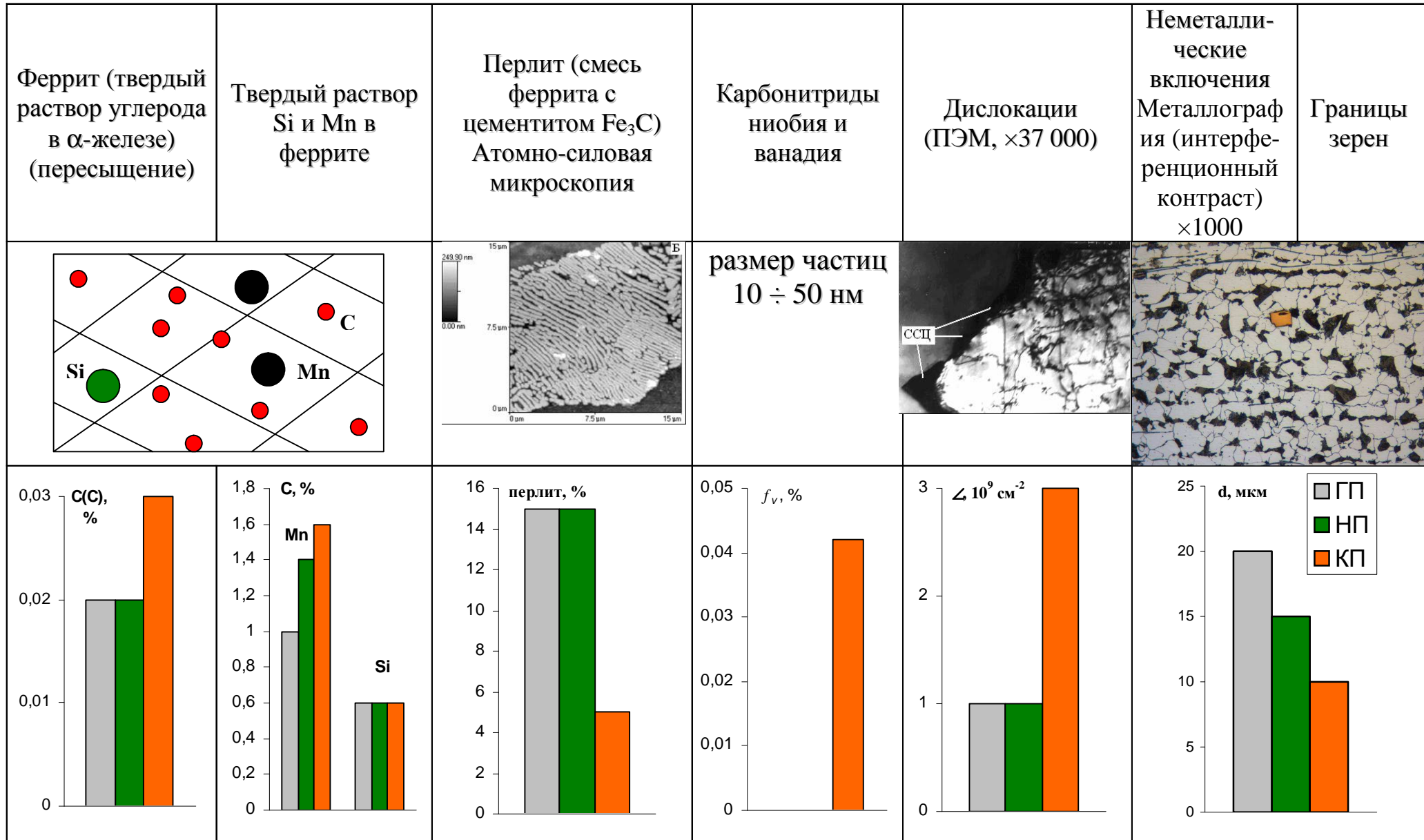


Рисунок 3 Структура сталей магистральных газопроводов. Основные структурные составляющие.

Следующей структурной составляющей стали является перлит, объемная доля которого достигает ~15%. Перлит в трубных сталях, как правило, пластинчатого типа и представляет собой структуру, состоящую из чередующихся пластин феррита и цементита Fe_3C . В сталях контролируемой прокатки объемная доля перлита несколько меньше (~5%), чем в горячекатаных и нормализованных сталях.

В стали могут присутствовать карбонитриды ниобия и ванадия (Nb, V), которые вводят с целью упрочнения стали. Размер таких частиц составляет 10÷50 нм, а их объемная доля в сталях контролируемой прокатки, в основном лежит на уровне 0.04%.

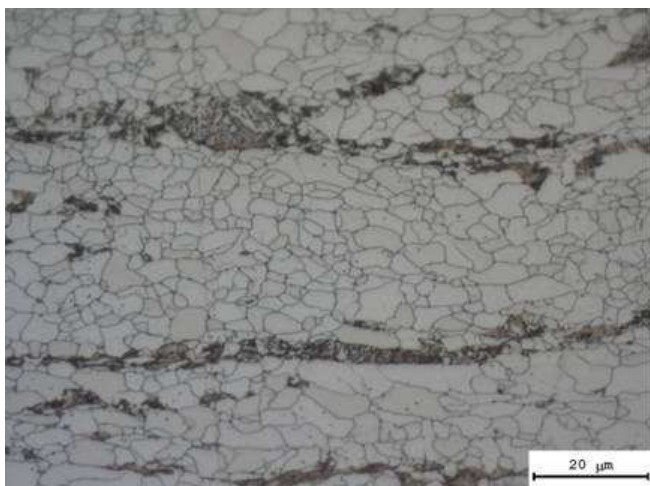
При расчетах прочностных свойств в сталях также важно учитывать плотность дислокаций. Их плотность для горячекатаных и нормализованных сталей находится на уровне $\sim 10^9$ см⁻². В сталях контролируемой прокатки плотность дислокаций несколько выше и они могут образовывать особые конфигурации – субзеренные границы, давая, тем самым, дополнительный вклад в прочность.

В трубных сталях также часто присутствуют неметаллические включения, сульфиды, силициды и т.д., которые могут быть идентифицированы металлографическими методами.

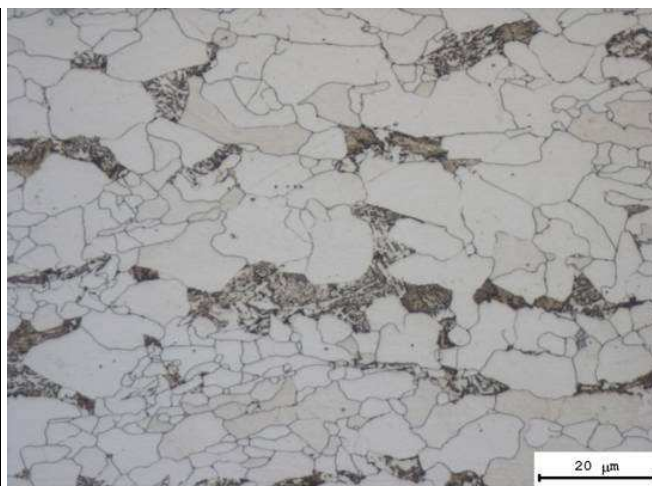
Среди элементов дефектной структуры следует особо выделить границы зерен – области, отделяющие монокристаллы феррита друг от друга.

На рис.3 приведена таблица, которая на качественном уровне позволяет сравнить друг с другом стали горячей прокатки, нормализованные стали и стали контролируемой прокатки. Далее идут фотографии типичных структур и таблицы, содержащие характеристики структуры каждого типа сталей (рис.4-7).

			
<u>Характеристика структуры стали</u>		<u>Характеристика структуры стали</u>	
1. Структура	феррито-перлитная	1. Структура	феррито-перлитная
2. Легирующие элементы:	Mn – 1%, Si – 0.6%	2. Легирующие элементы:	Mn – 1.4%, Si – 0.6%
3. Частицы карбонитридов	нет	3. Частицы карбонитридов	нет
4. Плотность дислокаций ρ	$\sim 10^9 \text{ см}^{-2}$	4. Плотность дислокаций ρ	$\sim 10^9 \text{ см}^{-2}$
5. Размер зерна d	20 мкм	5. Размер зерна d	15 мкм
6. Выделения цементита по границам зерен в исходном состоянии	редко	6. Выделения цементита по границам зерен в исходном состоянии	часто
7. Содержание перлита	15%	7. Содержание перлита	15%
8. Уровень пересыщения феррита углеродом	средний	8. Уровень пересыщения феррита углеродом	средний
9. Уровень неоднородности структуры	средний	9. Уровень неоднородности структуры	низкий
Рисунок 4 Структура сталей труб магистральных газопроводов. Горячий прокат. Металлография ($\times 1000$).		Рисунок 5 Структура сталей труб магистральных газопроводов. Нормализованный прокат. Металлография ($\times 1000$).	



(а) Край листа

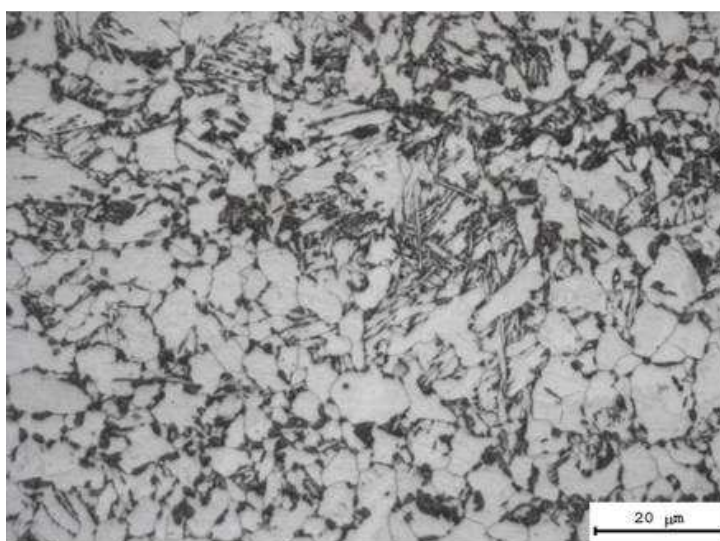


(б) центр сечения листа

Характеристика структуры стали

1. Структура	феррито-перлитная
2. Легирующие элементы:	Mn – 1.6%, Si – 0.6%
3. Частицы карбонитридов	0.04%
4. Плотность дислокаций ρ	$\sim 10^{10}$ см ⁻² (субструктура)
5. Размер зерна d	10 мкм, разнотернистость
6. Выделения цементита по границам зерен в исходном состоянии	редко
7. Содержание перлита	5%
8. Уровень пересыщения феррита углеродом	высокий
9. Уровень неоднородности структуры	высокий

Рисунок 6 Структура сталей труб магистральных газопроводов. Контролируемая прокатка.



Характеристика структуры стали

1. Структура	феррито-бейнитная
2. Легирующие элементы:	Mn – 1.6%, Si – 0.3%
3. Частицы карбонитридов	0.07%

4. Плотность дислокаций ρ	$5 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$
5. Размер зерна d	5 мкм
6. Выделения цементита по границам зерен в исходном состоянии	часто
7. Содержание бейнита	40%
8. Уровень пересыщения феррита углеродом	низкий
9. Уровень неоднородности структуры	средний

Рисунок 7 Структура сталей труб магистральных газопроводов. Термическое улучшение.

Для дальнейшего анализа обратим особое внимание на такую важнейшую характеристику, как размер зерна (d).

Горячекатаные стали являются относительно крупнозернистыми (размер зерна около 20 мкм), стали нормализованного проката имеют чуть более мелкое зерно (~15 мкм), стали контролируемой прокатки обладают еще более мелкозернистой структурой ($d \sim 10$ мкм). Минимальный размер зерна наблюдается в сталях прошедших термическое улучшение. Кроме того, следует отметить, что термически улучшенные стали, как правило, имеют не феррито-перлитную, а бейнитную структуру; поэтому их трудно сравнивать с феррито-перлитными сталями и о них мы будем говорить совсем немного.

Таким образом, краткий обзор показывает, что в структуре трубных сталей можно выделить конечное число структурных элементов, каждый из которых необходимо учитывать при анализе свойств сталей. Важно еще раз подчеркнуть, что все эти стали сделаны таким образом, что существенный вклад в их прочность вносит легирование решетки α -железа углеродом.

1.3 Связь эксплуатационных свойств со структурой

1.3.1. Прочность

На рис.8 представлена известная кривая «напряжение - деформация» $\sigma(\epsilon)$. Здесь следует сделать одно важное замечание.

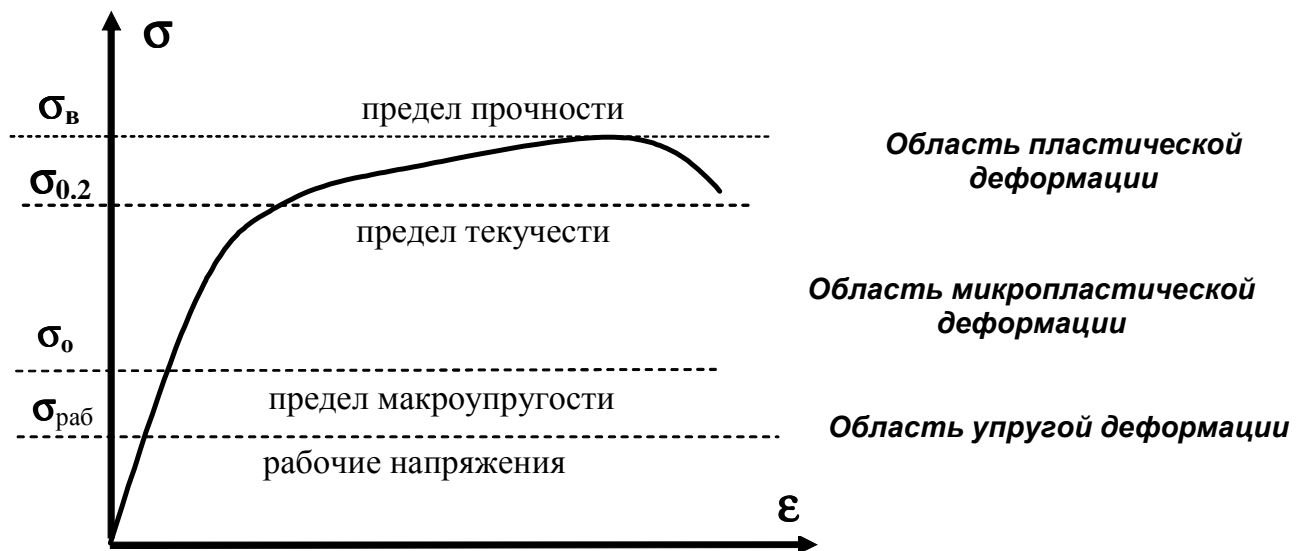


Рисунок 8 Зависимость $\sigma(\epsilon)$ для сталей. Указаны характеристики прочности и названия характерных областей деформации материала.

При расчете допустимых давлений (рабочих напряжений) используют предел прочности или предел текучести и соответствующие коэффициентами запаса. Для того, чтобы определить уровень допустимых рабочих напряжений, величину предела текучести σ_T или предела прочности σ_B делят на величину коэффициента запаса (n_T или n_B). Откуда берется величина коэффициента запаса и что она означает?

В задачах обеспечения длительной прочности элементов конструкций коэффициент запаса – это параметр, позволяющий при известных σ_T и σ_B вычислить напряжения, при которых конструкция будет работать в упругой области.

Коэффициенты запаса используют для того, чтобы не определять величину предела упругости каждый раз (это достаточно сложная методическая процедура), а, используя стандартные просто определяемые характеристики, «перевести» уровень рабочих напряжений в область упругих деформаций. При строгом подходе при выборе величины рабочих напряжений $\sigma_{раб}$ необходимо определять предел макроупругости σ_0 и для обеспечения длительной прочности необходимо выполнение условия $\sigma_{раб} \leq \sigma_0$.

Характеристики прочности – предел макроупругости σ_0 и предел текучести σ_T – существенно зависят от структуры. Перейдем к описанию этих зависимостей.

Для описания связи предела текучести с параметрами структуры стали будем использовать известное соотношение:

$$\sigma_T = \sigma_0 + \sigma_{ГЗ} + \sigma_{п}$$

Как видно из этого соотношения, предел текучести складывается из предела макроупругости σ_0 , вклада границ зерен $\sigma_{ГЗ}$ и вклада перлита $\sigma_{п}$.

Предела макроупругости σ_0 может быть предятавлен в виде:

$$\sigma_0 = \sigma_{пн} + \sigma_{тр} + \sigma(R, f_v) + \sigma_{дисл}$$

где $\sigma_{пн}$ – вклад решетки (вклад Пайерлса), $\sigma_{тр}$ – вклад легирующих элементов («твердорастворное упрочнение»), $\sigma(R, f_v)$ – вклад дисперсного упрочнения (карбонитридов), $\sigma_{дисл}$ – вклад дислокаций в прочность.

Вклад решетки, в первом приближении, равен:

$$\sigma_{пн} = 2 \cdot 10^{-4} G$$

где G – модуль сдвига ($G_{Fe} = 80$ ГПа).

Вклад дислокаций может быть оценен с помощью простого соотношения

$$\sigma_{дисл} = \alpha_1 M G b \sqrt{\rho_v}$$

где α_1 – коэффициент, зависящий от характера распределения и взаимодействия дислокаций ($\alpha_1 = 0.1 \div 0.3$); M – численный коэффициент ($M = 2.75$); b – вектор Бюргера ($b \sim 0.25$ нм), ρ_v – плотность дислокаций в объеме зерен феррита. Для определения плотности решеточных дислокаций используются методы просвечивающей электронной микроскопии или рентгеноструктурного анализа.

Упрочнение твердого раствора при легировании феррита хорошо изучено. Количественная оценка упрочнения феррита при легировании производится по формуле:

$$\sigma_{тр} = \sum_{i=1}^n k_i C_i$$

где k_i – коэффициент упрочнения феррита при растворении в нем 1% (по массе) i -ого легирующего элемента; C_i – концентрация i -ого легирующего элемента, растворенного в феррите.

Значения коэффициентов упрочнения феррита различными растворенными в нем элементами представлены ниже:

Элемент	C, N	P	Si	Ti	Al	Cu	Mn	Cr	Ni	Mo	V
k_i , МПа/%	4670	690	86	82	60	39	33	31	30	11	3

Как видно из представленной таблицы, наибольший упрочняющий эффект связан с углеродом, растворенным в решетке α -Fe. Дисперсное упрочнение в трубных сталях осуществляется за счет введения частиц карбидов, нитридов и карбонитридов. Такие частицы являются эффективными «стопорами» для дислокаций. Создаваемое при этом упрочнение оценивают с помощью соотношения Орована:

$$\sigma(R, f_v) = \alpha_2 G b \sqrt{f_v} / R,$$

где α_2 – численный коэффициент ($\alpha_2 \sim 1$); f_v – объемная доля упрочняющих частиц ($f_v \sim 1\%$), R – средний радиус частиц ($R = 10 \div 30$ нм). Для определения f_v и R используют методы просвечивающей электронной микроскопии или малоуглового рентгеновского рассеяния.

Для оценки вклада перлита используется выражение:

$$\sigma_{\Pi} = 2.4 \cdot \Pi,$$

где Π – объемная доля перлитной составляющей (%). Для определения объемной доли перлита используются металлографические исследования.

Зернограничное упрочнение описывается соотношением Холла-Петча:

$$\sigma_{\text{гз}} = k_y / \sqrt{d},$$

где k_y – коэффициент зернограничного упрочнения феррита ($k_y \sim 0.5$ МПа·м^{1/2}), d – средний размер зерна феррита. Величина d определяется из металлографических исследований.

Таким образом, используя выше приведенные соотношения и проводя некоторые стандартные исследования (металлография, просвечивающая электронная микроскопия, исследование химсостава, исследование внутреннего трения и т.д.), позволяющие определить необходимые для расчета параметры структуры, можно сосчитать величину предела текучести и предела макроупругости данной стали.

На рис.9 представлены гистограммы, которые иллюстрируют величину каждого упомянутого выше вклада в предел макроупругости и предел текучести сталей, изготовленных по различным технологиям.

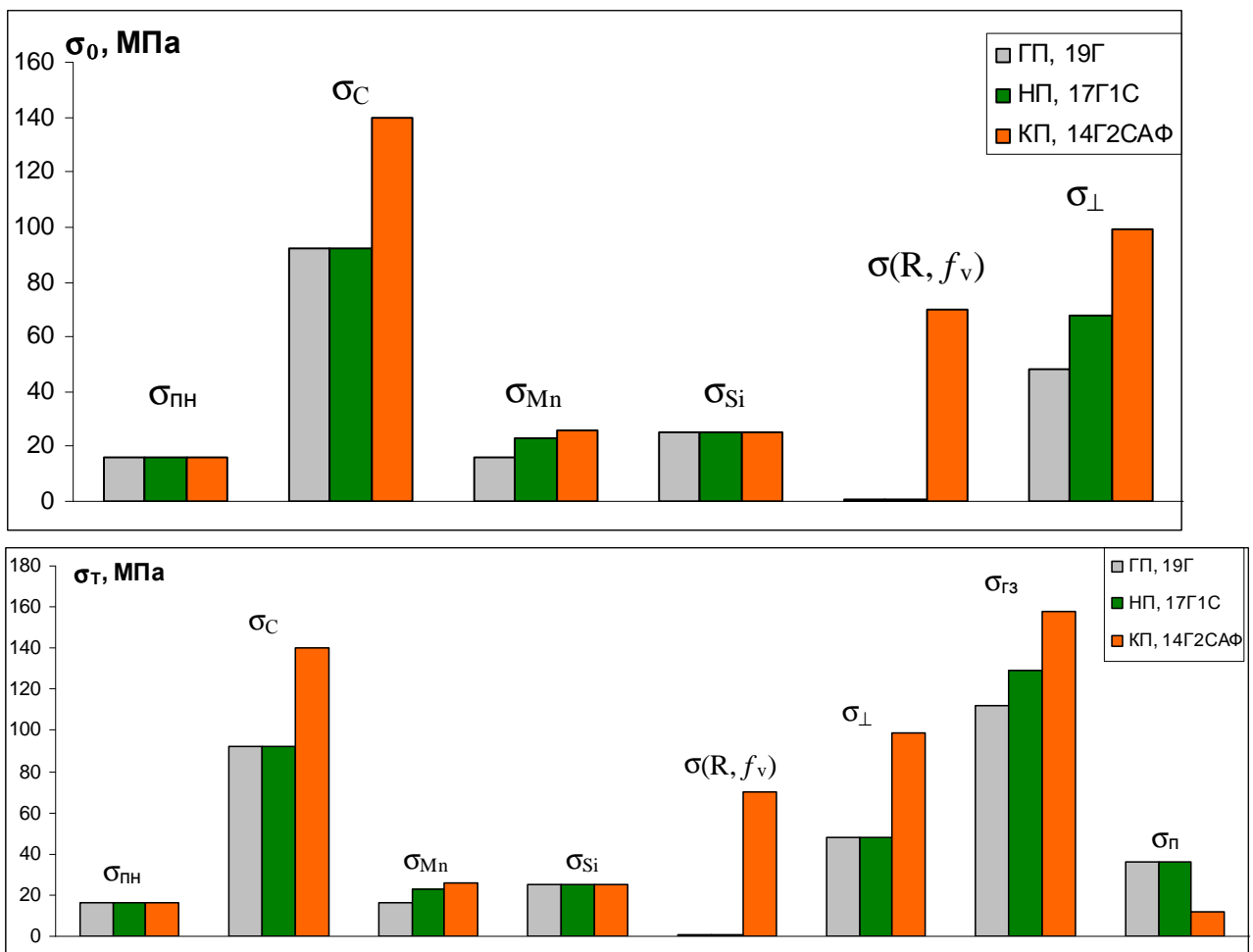


Рисунок 9 Расчет различных вкладов в предел упругости и предел текучести сталей, изготовленных по различным технологиям (состояние поставки).

Из рисунка видно, что для сталей, изготовленных по различным технологиям, значения указанных вкладов различны. Например, вклад границ зерен в предел текучести минимален для сталей горячей прокатки (имеющих

крупнозернистую структуру), и максимален для сталей контролируемой прокатки, имеющих относительно мелкозернистую структуру.

Следует обратить особое внимание на вклад растворенного в феррите углерода в величину предела макроупругости и предела текучести. Этот вклад может быть очень велик и, например, для сталей контролируемой прокатки достигает величины 100÷150 МПа.

Подчеркнем еще раз, что расчеты «не сойдутся» с экспериментальными значениями σ_T для трубных сталей, если не учитывать этот растворенный в решетке неравновесный углерод. Для иллюстрации этого в табл.1 даны численные значения каждого из вкладов в величину предела макроупругости и предела текучести.

Таблица 1 Расчет вкладов в предел упругости и предел текучести сталей, изготовленных по различным технологиям (состояние поставки).

Расчет Сталь	$\sigma_{\text{пн}}$, МПа	$\sigma(\text{C})$, МПа	$\sigma(\text{Mn})$, МПа	$\sigma(\text{Si})$, МПа	$\sigma(\text{R}, f_v)$, МПа	$\sigma_{\perp}(\rho)$, МПа	Расчет σ_0 , МПа	$\sigma_{\text{ГЗ}}$, МПа	$\sigma_{\text{п}}$, МПа	Расчет σ_{T} , МПа	Экспери- мент, МПа
ГП (19Г)	16	92 (C=0.02%)	16 (Mn~1%)	25 (Si~0.6%)	-	48 ($\rho=10^9 \text{ см}^{-2}$)	197	112 (d=20 мкм, K=0.5 МПа·м ^{1/2})	36 (П=15%)	345	340÷360
НП (17Г1С)	16	92 (C=0.02%)	23 (Mn~1.4%)	25 (Si~0.6%)	-	48 ($\rho=10^9 \text{ см}^{-2}$)	224	129 (d=15 мкм, K=0.5 МПа·м ^{1/2})	36 (П=15%)	369	370÷420
КП (14Г2САФ)	16	140 (C=0.03%)	26 (Mn~1.6%)	25 (Si~0.6%)	70 ($f_v=0.04\%$, R=30 нм)	99 (l~1 мкм)	376	158 (d=10 мкм, K=0.5 МПа·м ^{1/2})	12 (П=5%)	546	500÷550

1.3.2. Трещиностойкость

Вопрос о связи параметров трещиностойкости со структурой еще более интересный и еще более сложный.

Трещиностойкость K_c – это свойство материала, характеризующее критическую интенсивность поля напряжений в вершине трещины. Параметр K_c связывает уровень разрушающих напряжений σ_p с критическим размером трещины L_c . Раскрытие трещины δ_c – свойство материала, характеризующее критическую интенсивность деформаций в вершине трещины.

В случае бесконечной пластины с трещиной:

$$K \geq K_c = \sigma_p \sqrt{\pi L_c}, \quad \delta \geq \delta_c = K_c^2 / \sigma_T E$$

В случае цилиндрических оболочек, нагруженных внутренним давлением¹:

$$K_c = \frac{\pi c}{\cos(\theta)} \sigma^* \left(1 + \frac{5\pi\lambda^2}{32} \right) \left(\frac{4-k}{2} \right), \quad \delta_c = \frac{8\sigma_T L}{\pi E} \left(1 + 1.61 \frac{L^2}{Rt} \right) \ln \sec \left(\frac{\pi\sigma_c}{2\sigma_T} \right)$$

Для того, чтобы оценить масштабы величин понадобится число $K_c = 9960$ МПа·мм^{1/2}, которое заложено в стандарт В31G для определения размера допустимого дефекта.

Из табл.2 видно, что для того, чтобы сломать пластину при напряжении $\sigma = \sigma_T / 1.5$ и уровне трещиностойкости ~ 10000 МПа·мм^{1/2}, в ней надо создать трещину длиной $2l_c \sim 700$ мм. Для того чтобы разрушить трубу при этих параметрах трещиностойкости и величине рабочих напряжений, в трубе необходимо создать трещину длиной ~ 10 см.

¹ $\lambda^2 = (c^2/Rt)\sqrt{12(1-\nu^2)}$, $\theta = \pi\sigma^*/2\sigma_c$, $k = 3-4\nu$ (для плоскодеформированного состояния), $k = (3-4\nu)/(1+\nu)$ – для плосконапряженного состояния.

L_c – половина длины трещины, мм; R – радиус сосуда, мм; t – толщина стенки цилиндра, мм; ν – коэффициент Пуассона; σ^* – напряжение, действующее перпендикулярно к трещине и на некотором расстоянии от нее (для цилиндра – номинальное окружное напряжение); σ_c – окружное разрушающее напряжение в сосуде без трещины.

Таблица 2 Связь трещиностойкости K_c и раскрытия δ_c с критическим размером трещины L_c при разрушающем напряжении, равном рабочему напряжению $\sigma_{\text{раб}} = \sigma_T/1.5$.

K_c , МПа·мм ^{1/2}	Пластина		Труба	
	l_c , мм	δ_c , мм	l_c , мм	δ_c , мм
10000	353.6	1.060	49.6	0.394
4000	56.6	0.170	26.9	0.135
1000	3.5	0.011	10.7	0.043

Если же трещиностойкость снизится и достигнет уровня 1000 МПа·мм^{1/2}, то трубу сломает трещина длиной 3.5 мм.

Это означает, что трещиностойкость чрезвычайно важный параметр, поскольку его величина определяет размер допустимых дефектов стенки трубы.

На рис.10 проиллюстрировано влияние коэффициента трещиностойкости на размер допустимых дефектов (графики построены в координатах «относительная глубина дефекта (h/t) – относительная длина дефекта $L/(Rt)^{1/2}$ »). Из этих зависимостей видно, что с уменьшением коэффициента трещиностойкости размер области допустимых дефектов уменьшается.

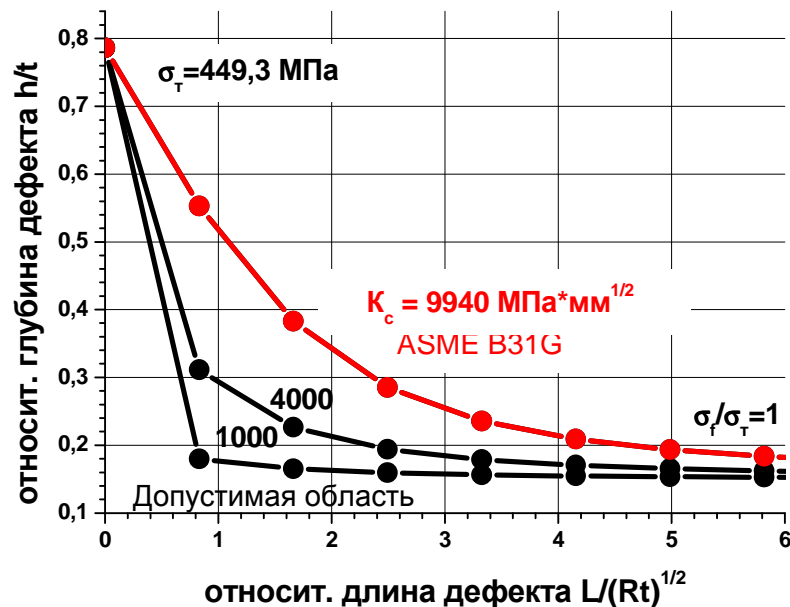


Рисунок 10 Влияние K_c на размеры допустимых дефектов.

Рассмотрим связь трещиностойкости со структурой.

На рис.11 показано, как тип проката влияет на величину трещиностойкости при низких температурах. Из рисунка построенного по литературным данным видно, что при одном и том же значении предела текучести может быть разная трещиностойкость, и, наоборот – при одном и том же уровне трещиностойкости стали могут иметь разный. Из этого следует, что связь трещиностойкости со структурой есть, но она нетривиальна.

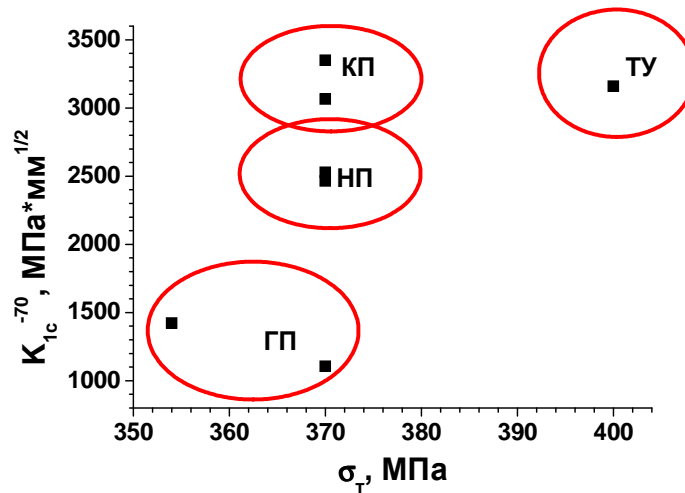


Рисунок 11 Влияние структуры (типа проката) на величину коэффициента трещиностойкости при температуре $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Для того чтобы понять, как влияет структура на трещиностойкость, необходимо рассмотреть другой важный параметр – температуру хрупко-вязкого перехода. Именно эта величина зависит от размера зерна, состояния границ зерен и других структурных параметров. При этом если этот параметр меняется, то меняется и трещиностойкость. Это хорошо иллюстрирует рис. 12.

Из представленных зависимостей видно, что сдвиг температуры хрупко-вязкого перехода на $+50\text{ }^{\circ}\text{C}$ приводит к изменению трещиностойкости почти в 2 раза.

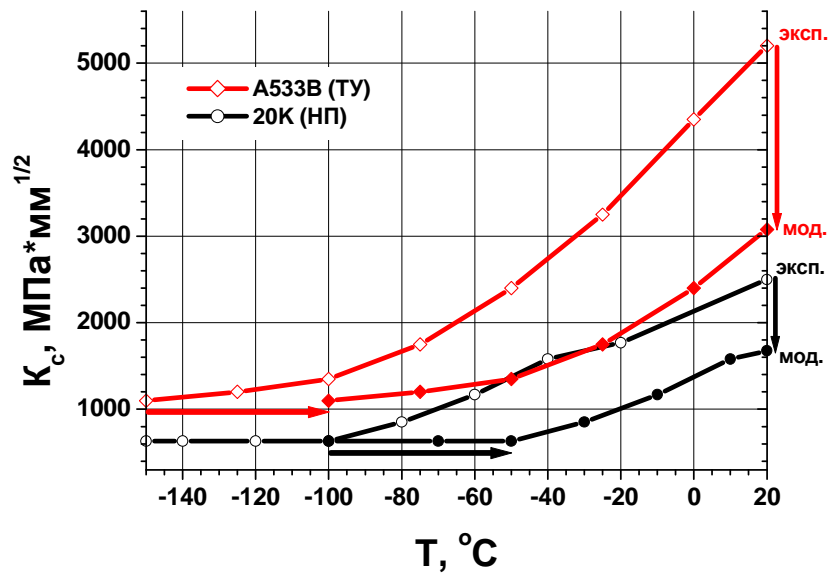


Рисунок 12 Температурная зависимость коэффициента трещиностойкости сталей.

Таблица 3 Изменение коэффициента трещиностойкости K_c при сдвиге температуры хрупко-вязкого перехода на +50 $^{\circ}\text{C}$ (данные испытаний образцов).

Марка стали	Эксперимент	Расчет
A533B (ТУ)	5200	3080
20К (НП)	2500	1680

Укажем параметры структуры, влияющие на температуру хрупко-вязкого перехода и трещиностойкость:

- размер зерна феррита: чем выше размер зерна, тем выше температура хрупко-вязкого перехода и тем ниже K_c ;
- карбонитридные выделения: чем больше объемная доля карбонитридных частиц, тем выше температура хрупко-вязкого перехода;
- состояние границ зерен: чем больше карбидов на границах зерен, тем выше температура хрупко-вязкого перехода и тем ниже K_c .

Следует отметить, что влияние состояния границ зерен на трещиностойкость известно весьма давно. Позволим себе привести цитату из классической монографии «Разрушение» (т.6):

«Возможны два механизма «ослабления» границ зерен: а) вследствие преимущественного образования частиц выделений на границах; б) вследствие

изменения состава в приграничных участках. Цементитные частицы, присутствующие на границах ферритных зерен, являются очагами разрушения вследствие их растрескивания».

1.3.3. Коррозионная стойкость

Как известно, структурная неоднородность материалов является важным фактором, способствующим ускорению коррозии.

В качестве подтверждения можно привести следующие цитаты из общеизвестных книг и статей:

«Появление дополнительной гетерогенности, обусловленной появлением макро- и микрохимической и структурной неоднородности ... существенно снижает начальную коррозионную стойкость металла» [Стеклов О.И. «Стойкость материалов и конструкций к коррозии под напряжением», М.: Машиностроение, 1990 г.].

«Обусловленное гетерогенностью поверхности стали разделение анодной и катодной реакций может способствовать локализации анодного процесса, т.е. развитию локальных видов коррозии» [Сергеева Т.К. и др. «Состояние проблемы стресс-коррозии в странах СНГ и за рубежом». – М.:ИРЦ Газпром, 1997].

Следует особенно подчеркнуть, что и параметры коррозионного растрескивания под напряжением (КРН), также оказываются связаны со структурой и для развития КРН, также необходима структурная неоднородность стали. И ключевую роль в создании этой неоднородности играют границы зерен.

«Склонность металла к разрушению при коррозии под напряжением связана с наличием анодных участков и коррозионно-активных путей... Анодные участки могут образовываться при микроструктурой и химической неоднородности сплавов; к ним относятся границы зерен, включения, дефекты решетки и структуры, местное разрушение пленки, начальные микротрещины» [Стеклов О.И. «Стойкость материалов и конструкций к коррозии под напряжением», М.:Машиностроение, 1990 г.].

«Коррозионное растрескивание сталей связано с гетерогенностью микро- и субструктуры – наличием границ зерен, дислокаций, инородных включений и

атомов внедрения и т.д.» [Василенко И.И., Мелехов Р.К. «Коррозионное растрескивание сталей», Киев: Наук. думка, 1977].

«Возникновение локальных зон неравномерности структуры ... способствует возникновению и развитию стресс-коррозии трубных сталей» [Конакова М.А., Теплинский Ю.А. «Коррозионное растрескивание под напряжением трубных сталей». Санкт-Петербург, 2004].

Как видно из рисунка 13, если на границах зерен имеются выделения, то такие границы зерен являются преимущественными местами распространения коррозионных трещин.

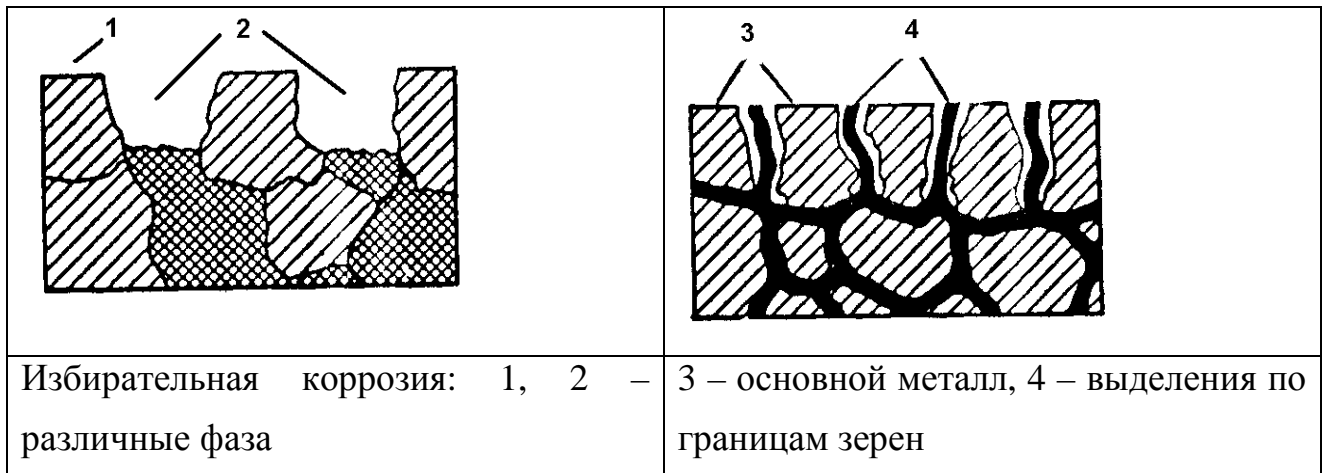


Рисунок 13 Коррозионная стойкость сталей. Виды локального коррозионного поражения вследствие образования микрогальваноэлементов. [«Машиностроение». Справочник].

Подводя итог краткой характеристике основных эксплуатационных свойств можно утверждать, что: эксплуатационные свойства сталей зависят от структуры и, если структура будет меняться, то будут меняться и свойства.

ГЛАВА II. СТАРЕНИЕ ТРУБНЫХ СТАЛЕЙ.

2.1 Определение старения

Согласно классическому определению:

«Старение металлов – изменение механических, физических и химических свойств металлов и сплавов в процессе вылеживания».

Старение обусловлено термодинамической неравновесностью исходного состояния и постепенным приближением структуры к равновесному состоянию в условиях достаточной диффузионной подвижности атомов».

Таким образом, старение – это фундаментальное явление, связанное с переходом структуры из неравновесного в более равновесное состояние и являющееся проявлением второго закона термодинамики.

Продолжая определение, отметим: «Деформационное старение – старение, протекающее при выдержке и эксплуатации после или при холодной пластической деформации. *Естественное старение* – старение при вылеживании при комнатной температуре. *Искусственное старение* – старение при температурах выше комнатной».

2.2 Углерод в решетке α -железа: пересыщенный твердый раствор

Теперь обсудим вопрос о том, какие изменения структуры могут происходить в трубных сталях в процессе эксплуатации?

Понятно, что при комнатной температуре ничего не может произойти с частицами карбонитридов, нельзя обеспечить распад перлита, ничего не случится с неметаллическими включениями. Таким образом, основные структурные составляющие сталей магистральных газопроводов (МГ) при комнатной температуре стабильны.

Но один из элементов структуры трубных сталей является существенно неравновесным.

Речь идет о пересыщенном твердом растворе углерода в решетке α -железа (феррита). В феррите при изготовлении листа по некоторым

технологиям создается неравновесная структура – пересыщенный твердый раствор углерода. Этот пересыщенный твердый раствор с течением времени распадается с выделением частиц карбидов. Это и есть процесс старения трубных сталей.

В трубных сталях, особенно в сталях контролируемой прокатки, в решетке феррита создана очень высокая неравновесная концентрация углерода, которая обеспечивает высокую прочность этой стали в состоянии поставки. Но это неравновесная структура, и избыточный углерод с течением времени «уходит» из решетки к дефектам решетки.

Если пересыщение углеродом невелико, то углерод весь может «осесть» на дислокациях. Если пересыщение значительно, и дислокации не могут «поглотить» весь углерод, то он уходит на границы зерен. Этапы процесса старения показаны на рис.14. На рис.15 показано, как выглядят возникающие при старении выделения карбидов на границах зерен.

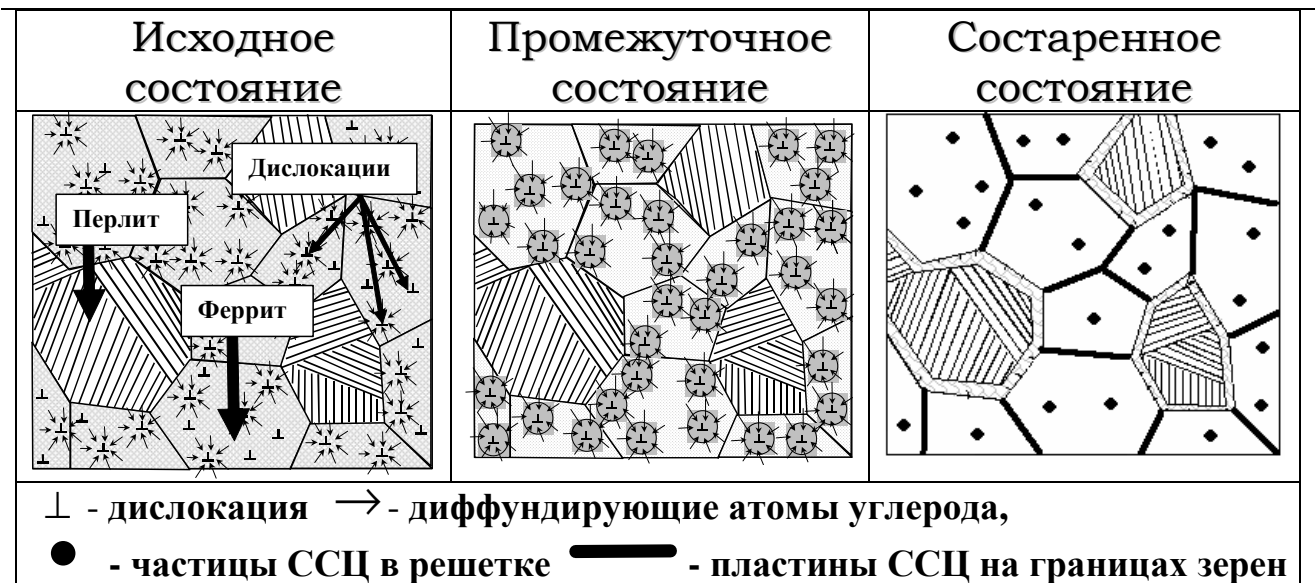


Рисунок 14. Схема эволюции структуры трубных сталей в процессе эксплуатации.

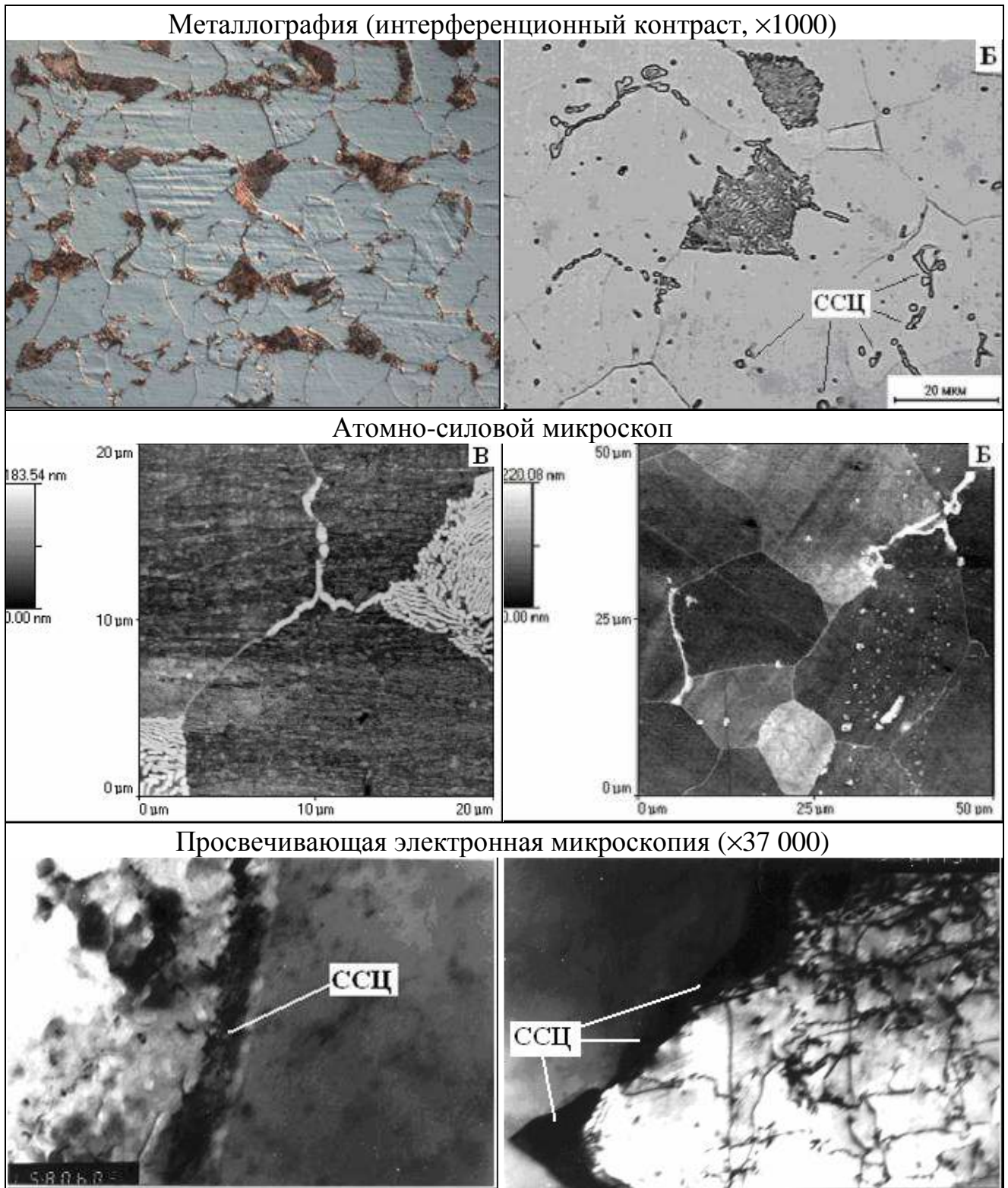


Рисунок 15. Выделения карбидов по границам зерен феррита. Металлография (итерференционный контраст), просвечивающая электронная и атомно-силовая микроскопия.

2.3 Модели старения: модель Котрелла и модель когерентного распада

Для описания процесса старения рассмотрим сначала классическую модель Котрелла. В этой модели «лишние» атомы углерода (и азота) «осаждаются на дислокациях, что приводит к закреплению дислокаций и упрочнению материала. Этот процесс, конечно, имеет место и в трубных сталях, однако, модель Котрелла не может описать все особенности их старения. Во-первых, эта модель не «работает» при существенных пересыщениях.

«Емкость дислокаций относительно невелика – при концентрации углерода $>3 \cdot 10^{-4}\%$ все «вакантные» места около дислокаций оказываются занятыми», т.е. модель Котрелла может хорошо описывать лишь начальную стадию старения и эффективно работает лишь при малых пересыщениях феррита углеродом.

При уровне пересыщения, характерном для сталей контролируемой прокатки ($\sim 3 \cdot 10^{-2}\%$), для описания старения нужно принять во внимание, что избыточный углерод может уходить не только на дислокации, но и на границы зерен.

В этом случае процесс старения трубной стали может быть описан как двухэтапный:

- I этап - диффузия атомов углерода в к дислокациям и границам зерен;
- II этап - образование и рост частиц карбидов на границах зерен.

2.4 Простые оценки времени старения

Для оценки характерного времени протекания первого этапа (этапа диффузии атомов углерода к границам зерен) будем использовать простейшую формулу, связывающую время диффузионного процесса τ_1 и величину эффективного коэффициента диффузии $D_{эфф}$.

$$\tau_1 = L^2/D_{эфф}$$

где L – характерный диффузионный путь, который должны пройти атомы углерода, равный примерно половине размера зерна ($L \sim d/2$), $D_{эфф} = D_v + \alpha r D_c + (\delta/d) D_b$, D_v , D_c , D_b – коэффициенты диффузии в объеме зерна, по ядрам

дислокаций и по границам зерен, соответственно, a – ширина ядра дислокации, δ - ширина границы зерна. Как видно из формулы, ключевыми структурными параметрами, необходимыми для оценки времени протекания первого этапа старения, являются плотность дислокаций и размер зерна.

Подставляя в эту формулу характерные значения параметров приведенные в табл. 4, получим значение τ_1 для сталей контролируемой прокатки $\tau_1 = 24$ года.

Таблица 4 Характерные значения параметров трубной стали.

Условное обозначение	Параметр	Характерное значение
$D_v = D_{v0} \exp(-Q_v/kT)$	Коэффициент объемной диффузии углерода в решетке α -железа	$5 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2/\text{с}$ ($T_{\text{комн}}$)
D_{v0}	Предэкспоненциальный множитель коэффициента объемной диффузии	$10^{-2} \text{ см}^2/\text{с}$
Q_v	Энергия активации объемной диффузии	5.5 кТ_m
$D_c \approx D_b$	Коэффициенты диффузии углерода по ядрам дислокаций и по границам зерен, соответственно	$2.5 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$
D_{c0}, D_{b0}	Предэкспоненциальные множители коэффициентов диффузии по ядрам дислокаций и по границам зерен, соответственно	$0.4 D_{v0}$
Q_c, Q_b	Энергия активации диффузии по ядрам дислокаций и по границам зерен, соответственно	$0.6 Q_v$
ρ_v	Плотность решеточных дислокаций	10^{-10} см^{-2} (для сталей КП)
a	Эффективное сечение ядра дислокации	$6 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$
δ	Ширина границы зерна	$2b$
d	Размер зерна	10 мкм (для сталей КП)

Следует подчеркнуть, что для расчета τ_1 мы использовали самую простую формулу. Можно использовать более сложные модели, тогда в формулу для расчета величины τ_1 войдет, например, степень пересыщения решетки углеродом. Чем больше степень пересыщения, тем быстрее будет осуществляться диффузия атомов углерода к границам и, следовательно, тем быстрее будет идти процесс старения.

Теперь рассмотрим второй этап процесса старения – этап образования и роста выделений на границах зерен.

Для расчета характерного времени диффузионного образования и роста частиц карбидов на границах зерен можно использовать следующие классические модели.

Для определения зависимости объемной доли выделяющихся карбидов от времени используем уравнение Аврами:

$$f_v = f_{v_0} [1 - \exp\{-(t/\tau_2)^n\}],$$

где f_{v_0} – максимальная объемная доля выделяющихся частиц; n – показатель, характеризующий механизм роста.

Характерное время выделения частиц τ_2 определяется в этом случае по формуле:

$$\tau_2 = \tau_0 \exp(-Q/kT),$$

где τ_0 – предэкспоненциальный множитель; Q – энергия активации диффузионного процесса, контролирующего зарождение и рост частиц.

Предполагая, что выделение карбидов происходит вблизи границ зерен, используем следующие значения параметров: $n = 1.5$, $\tau_0 = \lambda^2/(\Delta C)^{1/3} D_{ov}$, $Q=Q_v$. Предполагая, что λ – размер области, из которой частица «собирает» атомы углерода, можно приблизительно оценить как $\lambda = \rho_v^{-1/2}$ и, принимая, что степень пересыщения феррита углеродом ΔC составляет $3 \cdot 10^{-2}\%$, получим, что характерное время τ_2 выделения частицы на границе зерна составляет $\tau_2 \sim 1$ год.

Приведенные оценки показывают, что углерод довольно долго движется к границам (это время можно назвать «инкубационным периодом»), а потом сравнительно быстро образует карбиды на границах зерен (рис.16).

В целом схема будет «работать» для всех типов сталей, и точные расчеты должны более строго учесть специфику сталей.

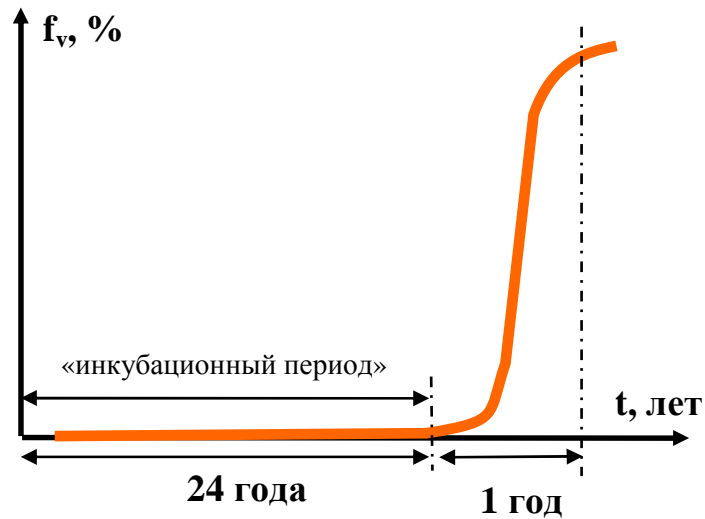


Рисунок 16 Кинетика старения стали при больших степенях пересыщения феррита углеродом (качественная схема для сталей контролируемой прокатки с параметрами структуры: $\rho_v = 10^{-10} \text{ см}^{-2}$, $d = 10 \text{ мкм}$, $\Delta C = 3 \cdot 10^{-2} \%$).

2.5 Влияние различных факторов на кинетику процесса старения

Рассмотрим, как влияют на процесс старения наиболее существенные факторы – размер зерна, температура эксплуатации и величина напряжений в стенке трубы (таблица 6).

Таблица 5. Влияние размера зерна, температуры эксплуатации и внешних напряжений на характерное время процесса старения.

$$\tau = (d/2)^2 / D_{\text{эфф}}$$

Размер зерна $\tau(d) = (d/2)^2 / D$		Температура $\tau(T) = \tau_1 \exp(-Q/kT)$		Напряжения $\tau(\sigma) = \tau_1 \exp(-\sigma\Omega/kT)$	
d, мкм	τ	T, °C	τ	σ , МПа	τ
10	τ_1	10	τ_1	0	τ_1
15	$2.25\tau_1$	20	$\tau_1/3$	245 (P=5.4 МПа, Ø1420×16 мм)	$\tau_1/2.5$
20	$4\tau_1$	40	$\tau_1/30$	245 (P=7.4 МПа, Ø1420×16 мм)	$\tau_1/3.5$

Из квадратичной зависимости τ от размера зерна следует, что чем мельче зерно, тем быстрее идет процесс старения. Если для горячекатанных сталей, нормализованных сталей и сталей контролируемой прокатки принять размер

зерна 20, 15 и 10 мкм, соответственно (см. выше, Глава I), то характерное время старения для сталей контролируемой прокатки оказывается в 4 раза меньше, чем для горячекатанных сталей и в 2.25 раза меньше, чем для нормализованных сталей.

Время старения экспоненциально зависит от температуры эксплуатации. Если труба эксплуатируется при повышенной температуре (вблизи компрессорной станции, например), то она будет стареть заметно быстрее. Из табл.3 видно, что повышение температуры эксплуатации с 20 до 40 °С приводит к уменьшению характерного времени старения в 10 раз.

Вопрос об оценке влияния напряжения на время старения является самым сложным и в данной работе для его оценки принята самая простая модель. Из представленной таблицы видно, что характерное время старения может быть в 2-3 раза меньше, чем характерное время старения при отсутствии напряжений.

Подводя итоги приведенного выше краткого анализа, еще раз подчеркнем: характерное время зависит от технологии изготовления, которая определяет концентрацию углерода в твердом растворе (степень пересыщения), размер зерна d , содержание легирующих элементов (препятствующих движению углерода), и плотность дислокаций и от условий эксплуатации температуры эксплуатации и уровня механических напряжений.

2.6 Влияние типа проката на кинетику процесса старения

В табл.4 представлено предварительное обобщение влияния указанных выше структурных факторов на процесс старения.

Среди факторов влияющих на интенсивность процесса старения в этой таблице показаны размер зерна, плотность дислокаций, уровень пересыщения твердого раствора углеродом.

Следует подчеркнуть, что приведены здесь сравнительные характеристики носят качественный характер, и, прежде чем принять эту таблицу как руководство к действию, нужны масштабные дополнительные исследования.

Таблица 6. Влияние типа проката на кинетику процесса старения

Факторы, влияющие на развитие старения	Тип проката (тип стали)			
	Горячий прокат	Нормализованный прокат	Контролируемая прокатка	Термическое улучшение
Размер зерна	большой	средний	малый	малый
Плотность дислокаций	средняя	средняя	большая	большая
Уровень пересыщения твердого раствора углеродом	средний	малый	большой	малый
Склонность к старению	малая	малая	большая	малая
Время старения	большое	среднее	малое	малое
Роль процесса старения	малая	малая	большая	малая

Как видно из таблицы, наименьшая интенсивность старения характерна для горячекатанных сталей (большой размер зерна, средняя плотность дислокаций, средний уровень пересыщения), а наибольшая интенсивность старения должна наблюдаться в сталях контролируемой прокатки (малый размер зерна, большая плотность дислокаций и высокий уровень пересыщения).

В таблице отсутствует описание термоулучшенных сталей. Это самый спорный и дискуссионный вопрос. Все термоулучшенные стали, которые нам удалось изучить – это стали спиральношовные трубы производства 70-х-80-х годов, предоставленные ООО «Севергазпром». Проведенные нами исследования показали, что эти стали, вследствие неверно выбранной температуры отпуска, были «состарены» еще на заводе: во всех исследованных нами образцах на границах зерен были обнаружены карбиды, выделившиеся в процессе заводской термообработки.

Итак, в сталях труб магистральных газопроводов развиваются процессы старения. Особенно интенсивно этот процесс протекает в сталях, изготовленных по технологии контролируемой прокатки.

Кинетика процесса старения зависит от структурных параметров, температуры эксплуатации и уровня напряжений в стенке трубы.

ГЛАВА III. ВЛИЯНИЕ СТАРЕНИЯ НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СТАЛЕЙ МАГИСТРАЛЬНЫХ ГАЗОПРОВОДОВ

3.1 Влияние старения на прочностные свойства стали

Как уже отмечалось, величина предела текучести (σ_T) определяется вкладом предела макроупругости (σ_0), вклада перлита (σ_n) и вкладом, зависящим от состояния границ зерен и размера зерна (K/\sqrt{d}):

$$\sigma_m = \sigma_0 + K/\sqrt{d} + \sigma_n.$$

Величина предела макроупругости в трубных сталях (σ_0) существенно зависит от пересыщения стали углеродом. Поскольку с течением времени углерод покидает решетку α -железа, предел макроупругости уменьшается. Углерод, «уходящий» из феррита, переходит на границы зерен и образует карбиды. Это приводит к повышению «прочности границ зерен», выражающемуся в увеличении коэффициента K .

Для выявления старения необходимо отдельно измерять предел макроупругости (σ_0) и вклад границ (K/\sqrt{d}).

Измерение величины σ_0 проведены нами для широкого круга сталей МГ в состоянии после длительной эксплуатации, показывают, что при старении наблюдается весьма существенное уменьшение предела макроупругости, достигающее 100÷150 МПа. Таким образом, старение оказывает сильное влияние на предел макроупругости.

В таблице 5 приведены экспериментальные данные, иллюстрирующие изменение основных вкладов в предел текучести – вклад предела макроупругости (σ_0) и вклад границ зерен $\sigma_{гз} = K/\sqrt{d}$ в процессе старения для сталей, полученных по различным технологиям.

Из таблицы видно, что существенное уменьшение предела макроупругости стали компенсируется соответствующим повышением вклада границ зерен, и величина предела текучести практически не изменяется.

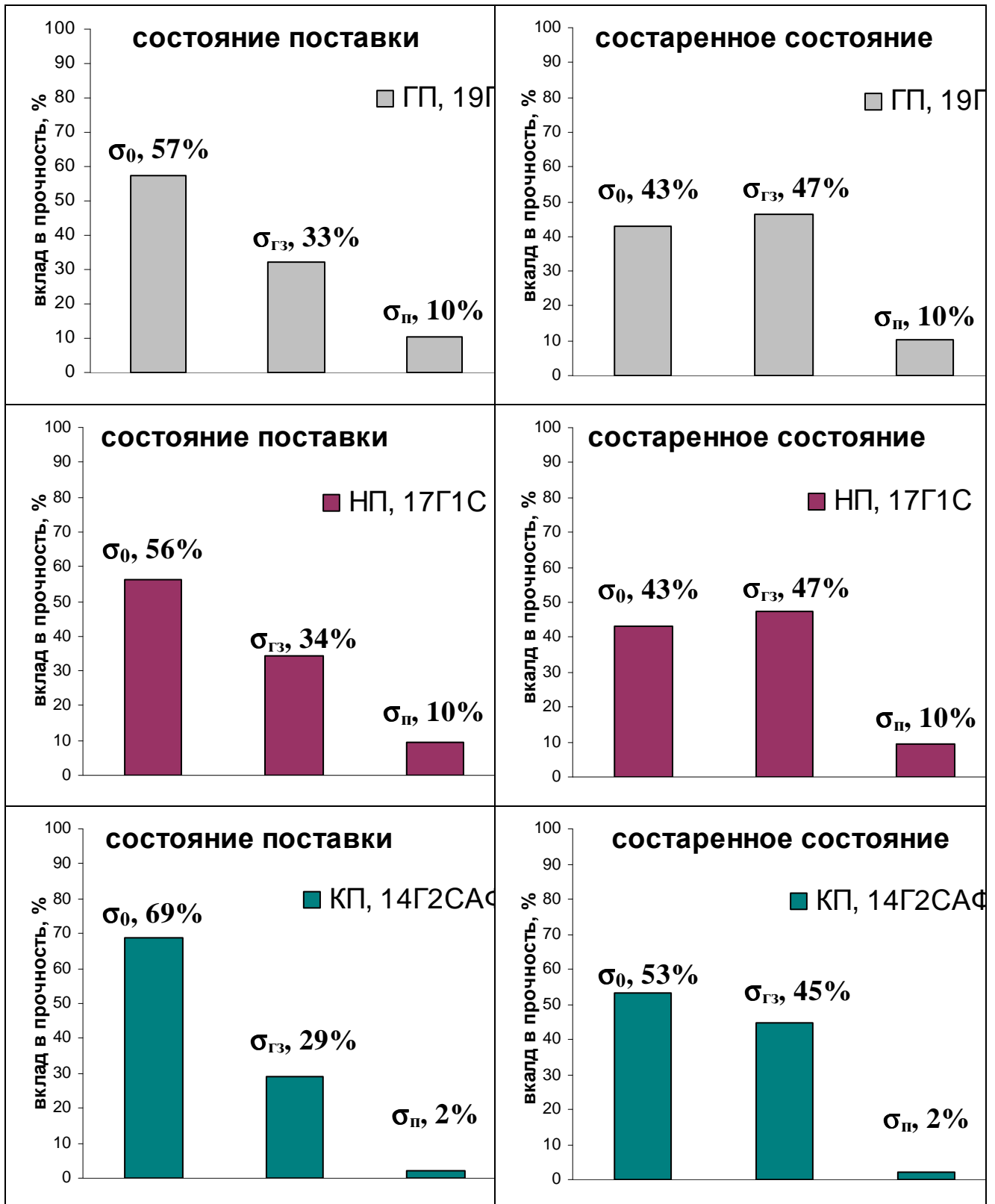


Таблица 7. Влияние старения на прочностные свойства стали.

Здесь необходимо сделать важное замечание. В процессе старения величина предела текучести (и предела прочности) остается практически неизменной. При этом уровень допустимых рабочих напряжений $\sigma_{\text{раб}}$, который

традиционно определяется из величины предела текучести σ_T путем деления его на постоянный коэффициент запаса n_T , в состаренной стали получается таким же, как в несостаренной стали. Однако вследствие падения σ_0 величина $\sigma_{раб}$ оказывается выше предела макроупругости.

В результате состаренный металл при рабочих нагрузках, вычисляемых по формуле σ_T/n_T , работает не в области упругости, а оказывается в области микропластических деформаций. В результате условие длительной прочности $\sigma_{раб} < \sigma_0$ для состаренного металла не выполняется (рис.17).



Рисунок 17. Влияние старения на прочностные свойства стали.

3.2 Влияние старения на трещиностойкость

Рассмотрим, как влияет старение на трещиностойкость трубных сталей.

Как уже было показано, в процессе старения «прочность границ» возрастает из-за выделения на них частиц карбидов. Это приводит к следующим изменениям характеристик трещиностойкости:

- сдвигу температуры хладноломкости в сторону более высоких температур;
- снижению уровня трещиностойкости при комнатной температуре.

Для сталей нормализованного проката при 100%-ном уровне старения сдвиг температуры хрупко-вязкого перехода ($T_{хр}$) может достигать 90°C , при этом уровень трещиностойкости снижается в 2.5 раза (см. рис.18).

Для сталей контролируемой прокатки с карбонитридами при 100%-ном уровне старения сдвиг температуры хрупко-вязкого перехода ($T_{хр}$) может

достигать 50 °С, при этом уровень трещиностойкости снижается в 1.7 раза (рис. 18).

Следует отметить, что результаты, описанные на рис. 12, получены на основе анализа данных лабораторных испытаний образцов. Если экстраполировать эти результаты на трубы, то при полном старении для трубы, выполненной из нормализованного проката, можно ожидать снижения коэффициента трещиностойкости от 9940 до ~4000 МПа·мм^{1/2}, а для сталей контролируемой прокатки – от 9940 до ~5800 МПа·мм^{1/2} (табл.6).

Таблица 8 Влияние уровня старения на трещиностойкость трубных сталей.

ТМО	Уровень старения, %	σ_0 , МПа	$T_{хр}$, °С	Трещиностойкость при испытаниях образцов, K_c , МПа·мм ^{1/2}	Коэффициент пересчета величины K_c с учетом 100% старения	Трещиностойкость трубопроводов (расчет) K_c , МПа·мм ^{1/2}
НП	0	224	-92	2500	2.5	9940
	100	132	-2	1000		~4000
КП	0	376	-38	5200	1.7	9940
	100	236	14	3080		~5800

Влияние уровня старения на трещиностойкость можно проиллюстрировать результатами, опубликованными в «Альбоме аварийных разрушений ООО «Севергазпром». В этой работе для труб МГ указана величина разрушающего напряжения и геометрия дефекта, который привел к разрушению при котором произошло разрушение. Это позволяет по Баттелевским формулам сосчитать уровень трещиностойкости.

Как видно из рис.18, уровень трещиностойкости в длительно эксплуатировавшихся трубах из ст. 17Г1С составляет 4000 МПа·мм^{1/2}, а в трубах, выполненных из ст. 14Г2САФ – 5000 МПа·мм^{1/2}. Величина коэффициента трещиностойкости для импортных прямошовных труб

(Франция), выполненных из стали контролируемой прокатки, составляла $7500 \text{ МПа}\cdot\text{мм}^{1/2}$.

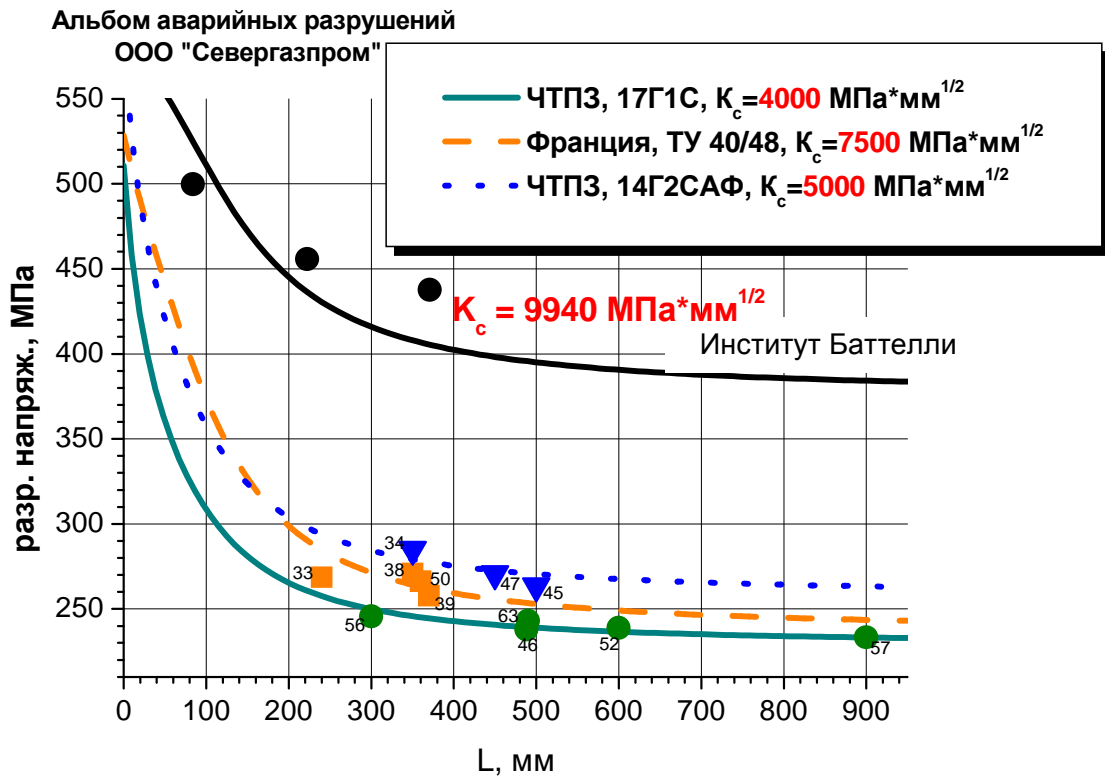


Рисунок 18 Влияние старения на трещиностойкость. Анализ данных аварийных разрушений на объектах линейной части МГ.

3.3 Связь старения с коррозионным растрескиванием под напряжением (КРН) и коррозией.

Как известно, необходимыми условиями развития коррозии и КРН являются контакт поверхности трубы с электролитом (нарушение изоляции), структурная неоднородность металла и высокий уровень механических напряжений ($\sigma > \sigma_0$), необходимый для осуществления пластической деформации в кончике трещины.

Обсудим подробнее фактор *структурной неоднородности*.

В случае состаренной стали гетерогенность структуры обеспечивается за счет выделения карбидов на границах зерен.

Следует отметить, что влияние этого фактора на коррозионную стойкость было неоднократно описано. «... На основании проведенных экспериментов

можно сделать вывод о том, что коррозионное растрескивание сталей в растворах нитратов связано с наличием карбидов по границам зерен» [Паркинс Р. Коррозионное растрескивание мягких сталей, 1961].

«... Межкристаллитная внутренняя адсорбция углерода в системе Fe-C, способствуя карбидообразованию по границам зерен, снижает стойкость стали к межкристаллитной коррозии» [Архаров В.И. Межкристаллитная внутренняя адсорбция растворенных примесей и ее значение в вопросах межкристаллитной коррозии, 1960].

Влияние структуры на тип коррозионного поведения стали проиллюстрировано на рис.29-21. Если в стали преобладают неметаллические включения, то обычно наблюдаются либо широкие затупленные трещины, либо язвенная коррозия. Если наблюдается выделение карбидов по границам зерен, то трещины узкие, ветвящиеся (рис. 20, 21), распространяющиеся вдоль границ зерен.

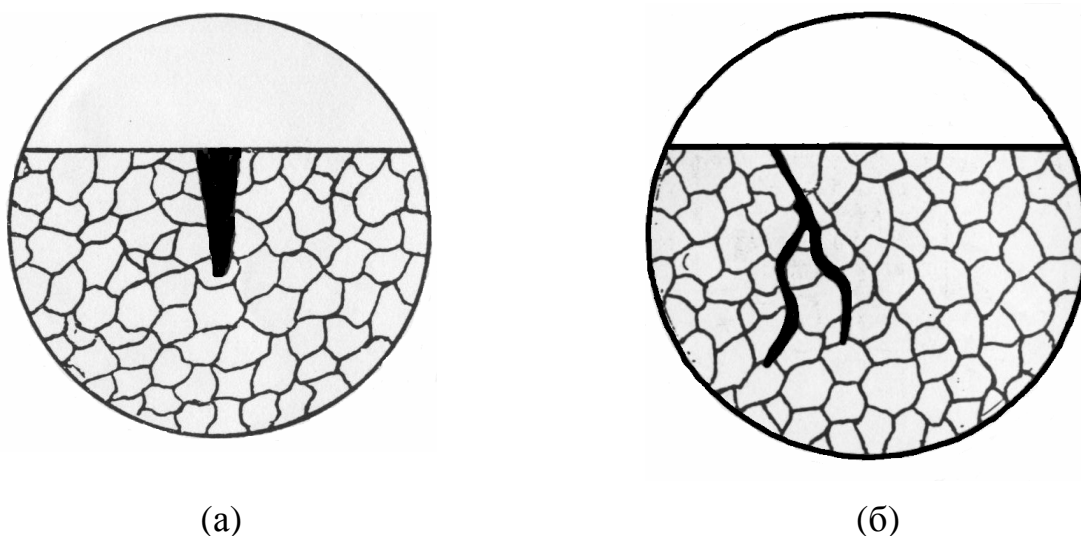


Рисунок 19 Структурные условия развития КРН. Влияние типа неоднородности структуры на характер коррозии сталей. а. – загрязнение стали неметаллическими включениями, б. – сетка карбидов по границам зерен.

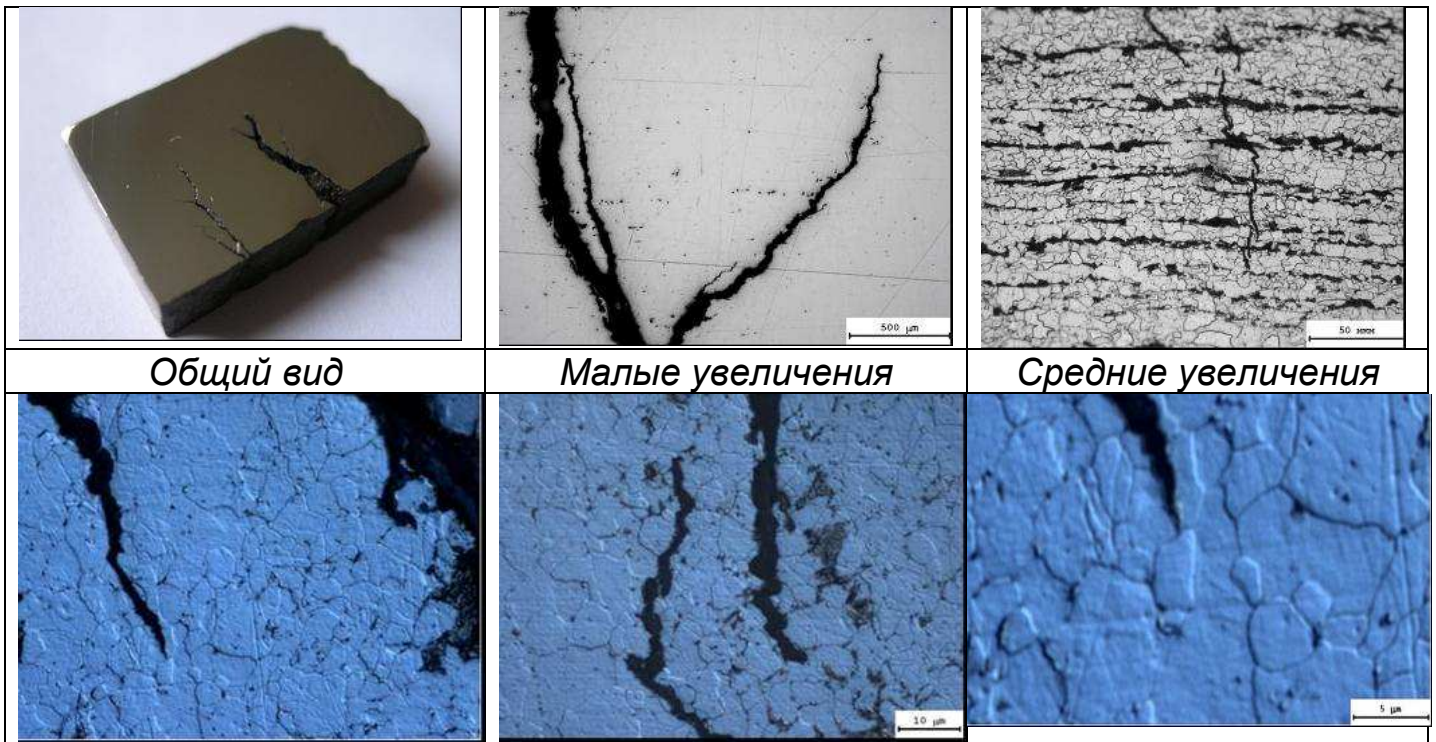


Рисунок 20 Движение КРН-трещин по границам зерен в сталях 17Г1С и X70.

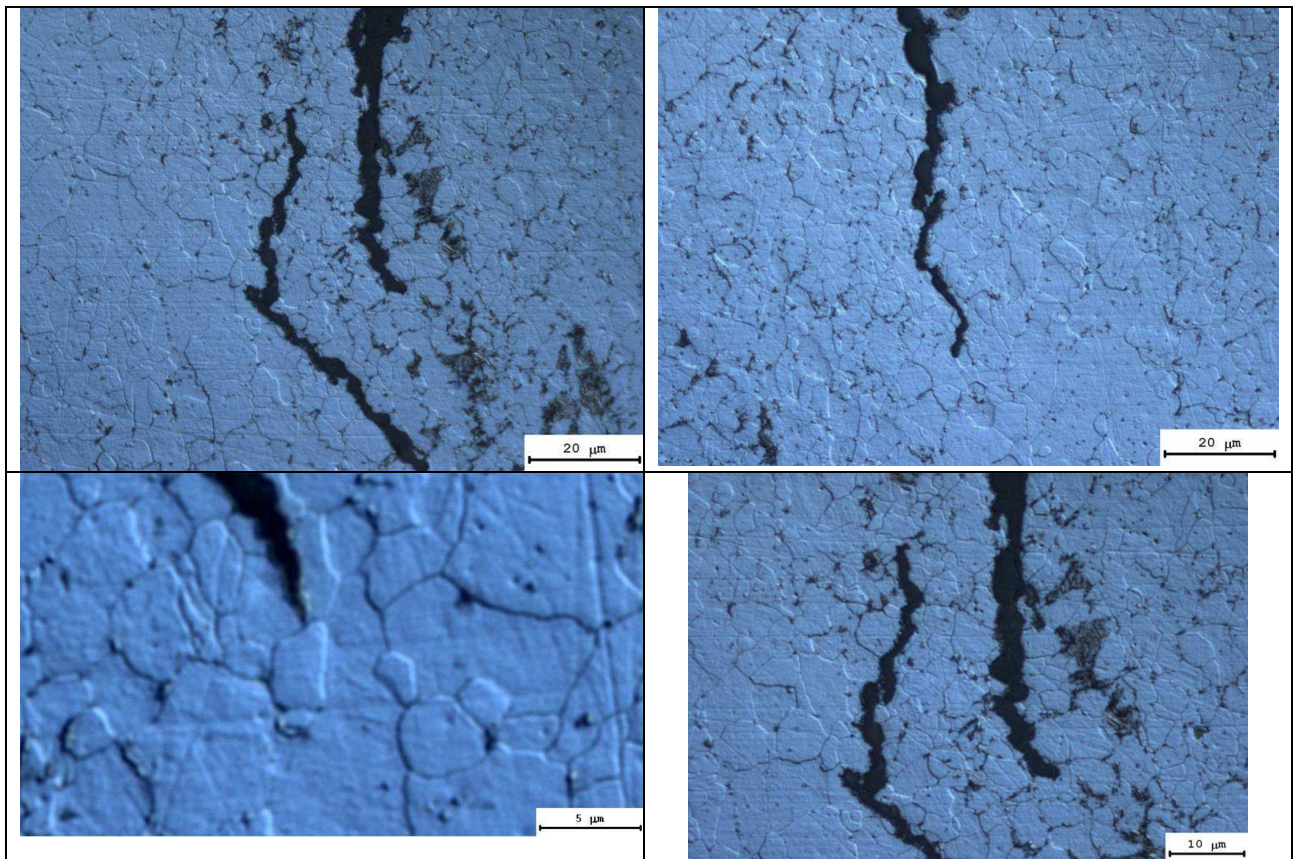


Рисунок 21 Влияние старения на КРН. Распространение КРН-трещины вдоль границы зерна (сталь X70). Металлография.

В таблице 9 представлено обобщение результатов исследований, посвященных изучению влияния структурных факторов на склонность стали к КРН.

Таблица 9 Влияние старения на КРН. Структурные факторы, влияющие на развитие КРН.

Факторы	Горячий прокат	Нормализованный прокат	Контролируемая прокатка
Размер зерна	большой	средний	малый
Количество карбидов на границах зерен	среднее	среднее	малое
Уровень пересыщения твердого раствора углеродом	малый	средний	большой
Уровень неоднородности структуры	средний	малый	большой
Загрязненность неметаллическими включениями	большая	средняя	малая
Роль процесса старения	малая	средняя	большая
Склонность к КРН	МАЛАЯ	СРЕДНЯЯ	БОЛЬШАЯ

Горячекатаные стали характеризуются крупным зерном, малым уровнем пересыщения твердого раствора углеродом, средним уровнем неоднородности структуры и большой загрязненностью неметаллическими включениями. Вследствие этого старение в горячекатаных сталях будет протекать медленно, и следует ожидать, что склонность этих сталей к КРН, связанным с развитием трещин по границам зерен, будет пониженной. Важную роль в этих сталях может играть КРН, связанное с неметаллическими включениями.

В то же время на сталях контролируемой прокатки где размер зерна мал, уровень пересыщения твердого раствора углеродом велик, уровень неоднородности структуры велик, а загрязненность стали неметаллическими включениями мала, следует ожидать высокую интенсивность старения металла и повышенную склонность к КРН, связанного с границей зерен.

Нормализованные стали, в этой классификации, по своей склонности к зернограничному КРН, занимают промежуточное положение между горячекатаными сталями и сталями контролируемой прокатки.

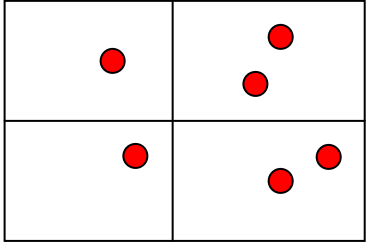
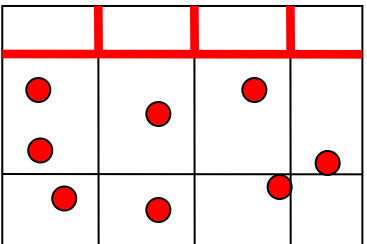
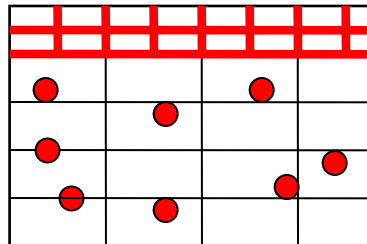
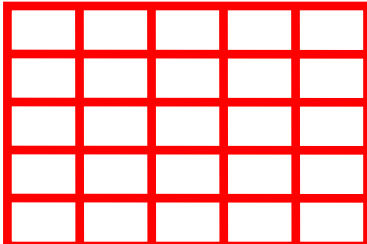
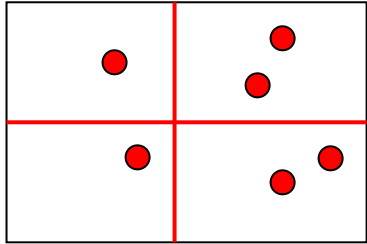
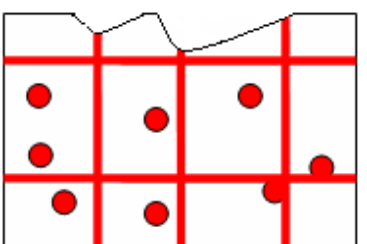
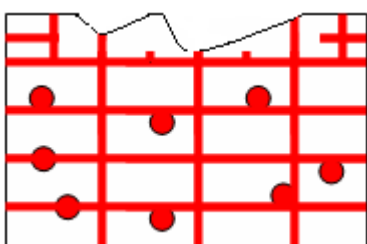

Термоулучшенные стали, производства 70-80-х г.г., которые нам удалось исследовать, были состарены при заводской термообработке – в них присутствует большое количество карбидов на границах зерен, а размер зерна весьма мал. Поэтому эти стали обнаруживали низкую стойкость к возникновению и распространению КРН-трещин.

На рис.22 схематически представлены структуры сталей в состоянии поставки и в состоянии после длительной эксплуатации.

В горячекатаных сталях в состоянии поставки наблюдается малая концентрация углерода в феррите, большой размер зерна, а границы зерен чисты от выделений карбидов и после длительной эксплуатации эта картина принципиально не меняется. Поэтому в этих сталях преимущественно наблюдается равномерная или язвенная коррозия в зависимости от состояния стали. КРН в них может быть связан лишь с загрязнением стали неметаллическими включениями.

Структура сталей контролируемой прокатки существенно неоднородна – поверхностный мелкозернистый слой зачастую состарен еще в процессе приготовления трубы, а внутренний, относительно слабо деформированный и более крупнозернистый слой, в исходном состоянии содержит повышенную концентрацию углерода. Поэтому в исходном состоянии для таких структур можно ожидать протекание либо КРН, либо язвенной коррозии. После того, как за счет питтинговой коррозии внешний мелкозернистый слой окажется «съеденным» и электролит дойдет до внутреннего крупнозернистого металла, следует ожидать начала язвенной коррозии. А после того, как процесс старения полностью завершится, и на границах феррита внутреннего слоя образуются карбиды, следует ожидать развития процессов КРН.

Для термически улучшенных сталей, которые «состарены» и в исходном состоянии, следует ожидать развития КРН на всех этапах эксплуатации.

Состояние металла	Горячий прокат	Нормализованный прокат	Контролируемая прокатка	Термическое улучшение
Исходное				
После длительной эксплуатации				
Исходное	равномерная	Питтинг/КРН	Питтинг/КРН	КРН
После длительной эксплуатации	Равномерная/язвенная	Язвенная	Язвенная	КРН
После завершения процесса старения	Язвенная	КРН/Язвенная	КРН	КРН

 - Углерод
  - Чистая граница
  - Граница со структурно-свободным цементитом

Рисунок 22 Влияние старения на КРН. Влияние технологии изготовления на тип коррозионного поражения.

Таким образом, старение оказывает существенное влияние на эксплуатационные свойства сталей:

- старение приводит к снижению трещиностойкости;*
- старение приводит к снижению коррозионной стойкости и способствует развитию коррозионного растрескивания под напряжением;*
- старение слабо влияет на предел текучести, но существенно меняет предел макроупругости и, следовательно, изменяет условия обеспечения длительной прочности материала.*

ГЛАВА IV. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ УРОВНЯ СТАРЕНИЯ

4.1 Задачи методики релаксационных испытаний

Физическая задача методики релаксационных испытаний состоит в определении механических характеристик, отражающих особенности сопротивления деформации в зернах и на границах зерен и разделении вкладов от препятствий внутри зерен и от границ зерен.

Техническая задача методики релаксационных испытаний заключается в том, чтобы в достаточно простом опыте определить величину предела макроупругости σ_0 .

4.2 Технические характеристики системы релаксационных испытаний

Для измерения величины предела макроупругости σ_0 создан автоматизированный комплекс, который включает в себя пресс высокой жесткости, систему прецизионных датчиков измерения нагрузки, программное обеспечение, позволяющее управлять процессом нагружения и поддерживать необходимый температурный режим, а также пакет программ для расчета механических характеристик материала.

Параметры испытательной машины приведены в табл.10.

Таблица 10. Технические параметры испытательного комплекса.

Диапазон нагрузок	$2-3 \cdot 10^4 \text{Н}$
Погрешность регистрации нагрузки	$\pm 2 \text{ Н}$
Диапазон рабочих температур	$-100-+500^\circ\text{C}$
Точность поддержания температуры	$\pm 2^\circ\text{C}$
Размеры образцов	диаметр $d=2-6 \text{ мм}$, высота $1-2d$

4.3 Описание метода релаксационных испытаний. Анализ результатов измерения микропластических и релаксационных свойств сталей

Процедура испытаний состоит в том, что миниатюрный образец помещают в пресс высокой жесткости и подвергают деформации сжатием

при ступенчатом увеличении нагрузки на заданную величину напряжения $\Delta\sigma_I$ (рис.23). После каждого шага сжатия при остановке нагружения на заданное время Δt наблюдается падение напряжения на величину $\Delta\sigma_I$ – релаксация.

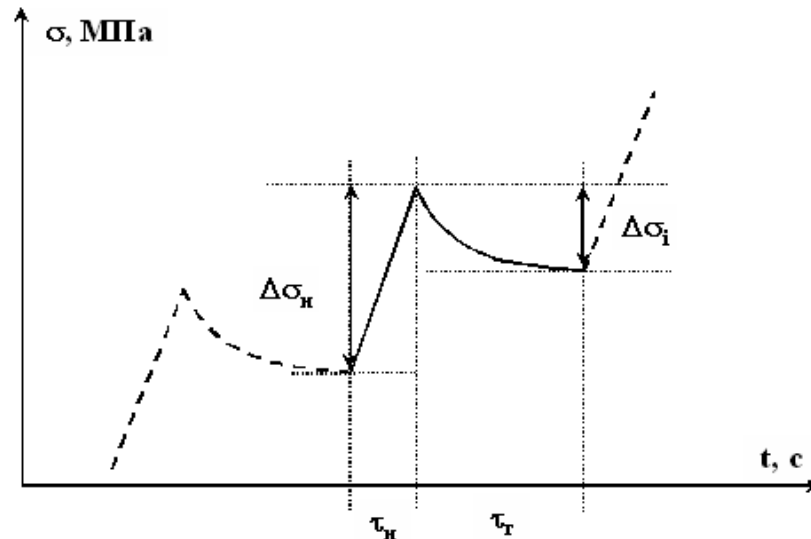


Рисунок 23 Зависимость напряжения от времени при релаксационных испытаниях.

Реализованная процедура релаксационных испытаний позволяет от начала нагружения до предела текучести осуществить порядка ста шагов нагружения, и таким образом весьма детально измерить механические характеристики материала в области малых напряжений, именно в той области напряжений, где реально «работает» конструкция.

В ходе релаксационных испытаний на каждом шаге нагружения фиксируется временная зависимость падения напряжения $\sigma_i(t)$, максимальная величина падения напряжения $\Delta\sigma_I$ (глубина релаксации) и другие характеристики.

Для решения практические задач удобно использовать кривую релаксации $\Delta\sigma_I - \sigma$ (глубина релаксации – напряжением) (см. рис. 24), на которой определяются критические точки (напряжения), соответствующие изменению механизмов пластической деформации.

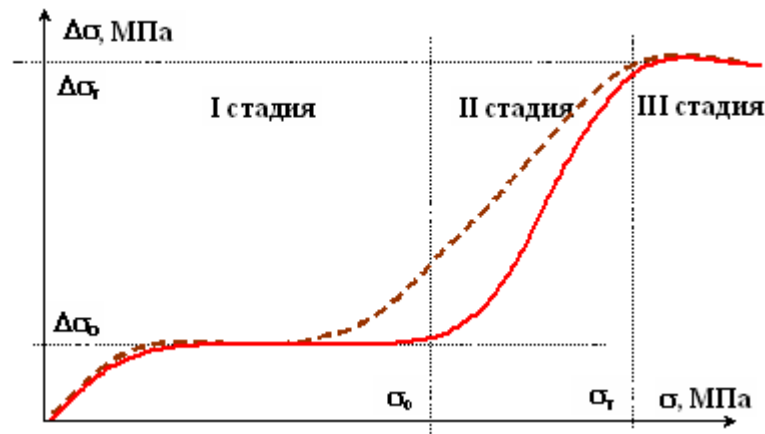


Рисунок 24 Характерный вид кривой релаксации.

Как видно из представленного рисунка, процесс микропластической деформации имеет трехстадийный характер.

На стадии I глубина релаксации слабо зависит от приложенной нагрузки. Эта область называется областью упругой или макроупругой деформации. Напряжение, соответствующее окончанию стадии I, называется пределом макроупругости (σ_0).

На стадии II наблюдается существенное увеличение глубины релаксации с увеличением приложенного напряжения. Данная стадия называется областью микропластической деформации. При относительной глубине релаксации, соответствующей ста процентам, область микропластических деформации кончается, и начинается область текучести. Напряжение, соответствующее окончанию области микропластической деформации, называется физическим пределом текучести.

На стадии III глубина релаксации вновь практически не изменяется с увеличением приложенного напряжения. Это область называется областью пластичности (макропластической деформации).

4.4 Использование методики релаксационных испытаний при оценке уровня старения сталей

Как уже отмечалось, напряжение σ_0 контролируется внутризеренными препятствиями. В трубных сталях величина σ_0 существенно зависит от

концентрации углерода в решетке феррита. При старении вследствие «ухода» углерода из решетки величина σ_0 снижается. Уровень σ_0 может служить мерой содержания углерода в решетке и, следовательно, масштаб изменения величины σ_0 может служить мерой уровня старения сталей. Степень старения (S) стали можно оценить по следующей формуле:

$$S = \frac{\Delta\sigma_0(t)}{\Delta\sigma_0^{\max}} \cdot 100\%$$

где $\Delta\sigma_0(t)$ – масштаб изменения величины предела макроупругости стали после ее эксплуатации в течение t лет, а $\Delta\sigma_0^{\max}$ – максимальный масштаб изменения предела макроупругости в процессе старения.

На рис.25 представлены кривые релаксации для ст. 17Г1С в исходном и состаренном состоянии. Из графика видно, что в процессе старения величина предела макроупругости уменьшается без изменения величины физического предела текучести.

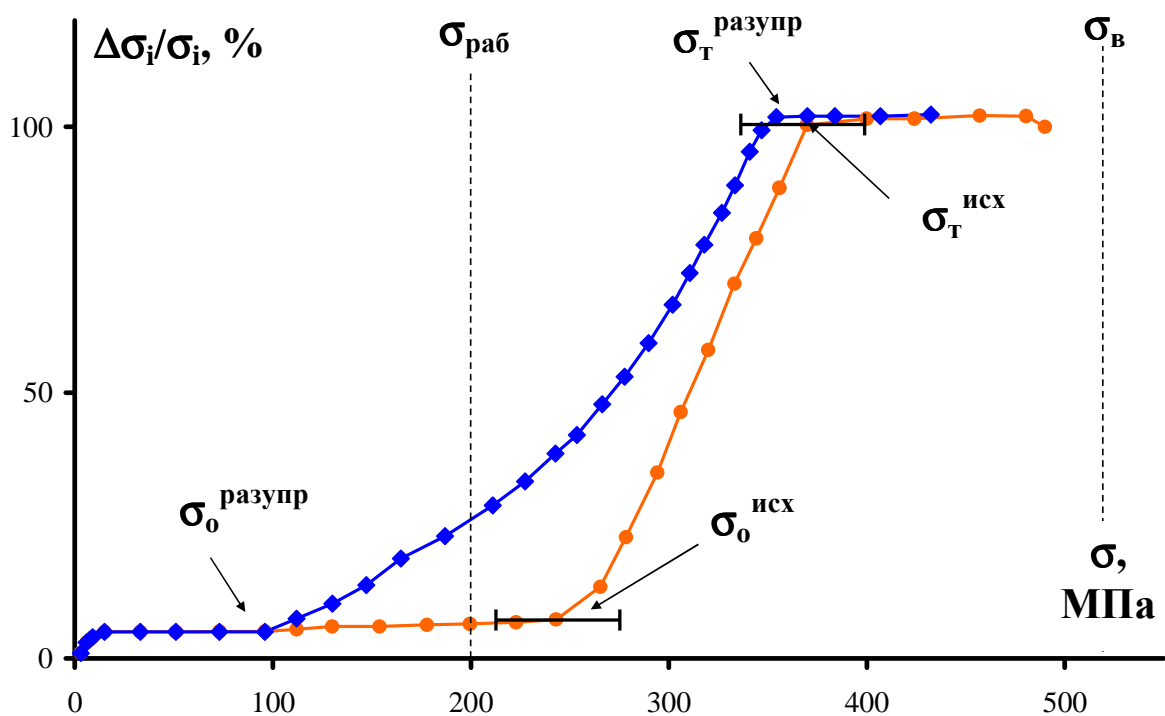


Рисунок 25 Кривые релаксации ст.17Г1С в исходном и состаренном состоянии.

В табл.11 представлены результаты расчетов уровня старения различных сталей после различных сроков эксплуатации. Следует

подчеркнуть, что это предварительные результаты, полученные на основе весьма неполного набора данных.

Таблица 11 Определение уровня старения сталей магистральных газопроводов методом релаксационных испытаний.

Марка стали	Газопровод	$t_{\text{экспл., лет}}$	$\sigma_0^{\text{норм}}, \text{ МПа}$	$\sigma_0^{\text{экспл}}, \text{ МПа}$	Уровень старения, $S, \%$
Х70	г/п «Ухта – Торжок» Ø1420×19.5 мм, п/ш	21	≥300	233	44 %
	г/п «Ухта – Торжок» Ø1420×16.5 мм, п/ш	20		236	43 %
	г/п «Грязовец – Ленинград» Ø1020×9.0 мм, п/ш	24		256	29 %
	г/п «Уренгой - Петровск» Ø1420×16.5 мм, п/ш	24		179	81 %
14Г2САФ	г/п «Ухта – Торжок» Ø1420×19.5 мм, п/ш	3	≥300	281	14 %
	г/п «Ямбург – Елец 2» Ø1420×15.5 мм, п/ш	20		198	73 %
	г/п «Уренгой - Ужгород» Ø1420×15.5 мм, п/ш	21		242	41 %
	г/п «Уренгой – Центр 2» Ø1420×15.0 мм, п/ш	23		186	82 %
17Г1С	г/п «Грязовец – Ленинград» Ø1220×12.0 мм, п/ш	24	≥247	188	38 %
	г/п «Грязовец – Ленинград» Ø1220×12.0 мм, п/ш	23		212	22 %
	г/п «Средняя Азия – Центр I» Ø1020×10.6 мм, п/ш	36		183	41 %
	г/п «Средняя Азия – Центр I» Ø1020×14.0 мм, п/ш	36		157	57 %
	г/п «Майкоп-Некрасовская» Ø820×9.0 мм, п/ш	37		96	97 %
	г/п «Степное - Сторожевка» Ø720×10.0 мм, п/ш	43		117	82 %
	«Некрасовская – Березанская КС» Ø820×9.0 мм, п/ш	39		92	98 %
14ХГС	г/п «Средняя Азия – Центр I» Ø1020×14.0 мм, п/ш	35	≥233	84	99 %
	г/п «Средняя Азия – Центр I» Ø1020×14.3 мм, п/ш	35		96	91 %
	г/п «Ставрополь - Грозный» Ø720×9.0 мм, п/ш	46		91	95 %

Видно, что величина уровня старения может изменяться в самом широком диапазоне в зависимости от марки стали, условий эксплуатации и т.д. и достигать в ряде случаев за 20-30 лет уровня, близкого к 100%.

4.5. Использование методики релаксационных испытаний при оценке технического состояния труб МГ

Методика релаксационных испытаний может быть использована для оценки технического состояния металла труб.

Основная идея используемой методики состоит в том, что процесс старения изменяет вид кривой релаксации. Анализируя это изменение, можно определить уровень старения и связанный с ним характер технического состояния металла, а также классифицировать режимы его эксплуатации, определяя переход в критические (опасные) режимы.

В основа методики лежит сравнение параметров кривых релаксации материала в состояниях до и после эксплуатации, а также сравнение измеренных параметров микропластической деформации и, в частности, предела макроупругости, с критическими значениями, определяемыми экспериментально и на основе физических моделей.

В рамках этого подхода состояние металла после эксплуатации разделяется на 4 вида: «нормальное состояние», «упрочненное состояние», «разупрочненное состояние» и «поврежденное состояние».

Режимы эксплуатации стали, находящейся в таких состояниях, подразделяются на 3 вида: «расчетный (нормальный)», «аномальный» и «критический».

Режимы определяются путем сравнения механических параметров материалов, определяемых по кривым релаксации, с допустимыми значениями параметров, определяемых внешними температурно-силовыми условиями работы конструкции (величиной рабочих напряжений в стенке трубы).

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Гольдштейн М.И., Литвинов В.С., Бронфин Б.М. Металлофизика высокопрочных сплавов. – М.: Металлургия, 1986. 312 с.

Мак Лин Д. Границы зерен в металлах. – М.: Гос. изд-во. научн.-техн. литературы по черной и цветной металлургии, 1960. 322 с.

Мартин Дж., Доэрти Р. Стабильность микроструктуры металлических систем. – М.: Металлургия, 1987. 248 с.

Миссол В. Поверхностная энергия раздела фаз в металлах. – М.: Металлургия, 1978. 176 с.

Орлов А.Н., Перевезенцев В.Н., Рыбин В.В. Границы зерен в металлах. – М.: Металлургия, 1980. 156 с.

Фрост Г.Дж., Эшби М.Ф. Карты механизмов деформации. – Челябинск: Металлургия, 1989. 328 с.

Хирт Дж., Лоте И. Теория дислокаций. – М.: Атомиздат, 1972. 599 с.

Штремель М.А. Прочность сплавов. Ч. I. Дефекты решетки. – М.: МИСИС, 1999. 384 с.

Шматко О. А., Усов Ю.В. Структура и свойства металлов и сплавов. Электрические и магнитные свойства металлов. Справочник. – Киев: Наукова думка, 1987. 325 с.

Гуляев А.П. Металловедение - М.: Металлургия, 1977. 568 с.

Конакова М.А., Теплинский Ю.А. «Коррозионное растрескивание под напряжением трубных сталей». Санкт-Петербург, 2004, 358 с.

9. Василенко И.И., Мелехов Р.К., «Коррозионное растрескивание сталей». К.: Наукова думка, 1977, с. 256-264.

Мирошниченко Б.И., Нохрин А.В., Лопатин Ю.Г. Металлургические и эксплуатационные аспекты образования дефектов стресс-коррозии в магистральных газопроводах – Технология металлов, 2010 (в печати).

. Сергеева Т.К., Турковская Е.П., Михайлов Н.П., Чистяков А.И. Состояние проблемы стресс - коррозии в странах СНГ и за рубежом. М.: ИРЦ Газпром, 1997, 101 с

Стеклов О.И. Стойкость материалов и конструкций к коррозии под напряжением – М.: Машиностроение, 1990. 380 с.

Бабич В.К., Гуль Ю.П., Долженков И.Е. Деформационное старение стали - М.: Металлургия, 1972, с.320.

Скаков Ю.А. Естественное и искусственное старение технического железа (к проблеме стабильности структуры и свойств низкоуглеродистых сталей, используемых как материал для труб магистральных газопроводов) // В сборнике трудов научно-

практического семинара «Проблемы старения сталей магистральных трубопроводов»/ Под ред. Будзуляка Б.В., Седых А.Д. – Н.Новгород: Университетская книга, 2006. с.86-93.

Филлипов Г.А., Ливанова О.В. Деградационные процессы и их влияние на трещиностойкость трубных сталей после длительной эксплуатации// В сборнике трудов научно-практического семинара «Проблемы старения сталей магистральных трубопроводов»/ Под ред. Будзуляка Б.В., Седых А.Д. – Н.Новгород: Университетская книга, 2006. с.178-195.

Гольдштейн М.И., Литвинов В.С., Бронфин Б.М. «Металлофизика высокопрочных сплавов», М. «Металлургия», 1986, с. 312

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

Список сокращений

КРН – коррозионное растрескивание под напряжением

ПЭМ – просвечивающий электронный микроскоп

ГП – горячая прокатка

НП – нормализация

ТУ – термическое улучшение

КП – контролируемая прокатка

Список условных обозначений

b – кратчайшее межатомное расстояние в кристаллической решетке, вектор Бюргера решеточной дислокации;

d – характерный размер зерна;

ΔF – энергия активации, характеризующая «прочность» отдельного препятствия;

k – постоянная Больцмана;

T – температура;

T_m температура плавления;

ε – относительная деформация;

$\dot{\varepsilon}$ – скорость деформации;

σ_0 – предел макроупругости;

σ_T – физический предел текучести;

σ_B – предел прочности;

$\Delta\sigma_0(t)$ – масштаб изменения величины предела макроупругости стали после ее эксплуатации в течение t лет;

$\Delta\sigma_0^{\max}$ – максимальный масштаб изменения предела макроупругости в процессе старения;

S – степень старения;

$\sigma_i(t)$ – максимальная величина падения напряжения;

$\Delta\sigma_I$ – глубина релаксации;

T_{xp} – температуры хрупко-вязкого перехода;

L – характерный диффузионный путь ($L \sim d/2$);

$D_{эфф} = D_v + \alpha r D_c + (\delta/d) D_b$;

D_v , – коэффициенты диффузии в объеме зерна;

- D_c – коэффициенты диффузии по ядрам дислокаций;
 a – ширина ядра дислокации;
 D_b – коэффициенты диффузии по границам зерен;
 δ – ширина границы зерна;
 τ_1 – время протекания первого этапа старения;
 τ_2 – время протекания второго этапа старения;
 h/t – относительная глубина дефекта;
 $L/(Rt)^{1/2}$ – относительная длина дефекта;
 k_y – коэффициент зернограницного упрочнения феррита ($k_y \sim 0.5 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$);
 P – объемная доля перлитной составляющей (%);
 α_2 – численный коэффициент ($\alpha_2 \sim 1$);
 f_v – объемная доля упрочняющих частиц ($f_v \sim 1\%$),
 R – средний радиус частиц ($R=10 \div 30 \text{ нм}$);
 k_i – коэффициент упрочнения феррита при растворении в нем 1% (по массе) i -ого легирующего элемента;
 C_i – концентрация i -ого легирующего элемента, растворенного в феррите;
 α_1 – коэффициент, зависящий от характера распределения и взаимодействия дислокаций ($\alpha_1=0.1 \div 0.3$);
 M – численный коэффициент ($M=2.75$);
 b – вектор Бюргера ($b \sim 0.25 \text{ нм}$);
 ρ_v – плотность дислокаций в объеме зерен феррита;
 $\sigma_{\text{пн}}$ – вклад решетки (вклад Пайерлса);
 $\sigma_{\text{тр}}$ – вклад легирующих элементов («твердорастворное упрочнение»);
 $\sigma(R, f_v)$ – вклад дисперсного упрочнения (карбонитридов);
 $\sigma_{\text{дисл}}$ – вклад дислокаций в прочность;
 K_{1c} – коэффициент трещиностойкости;
 δ_c – величина критического раскрытия трещины;
 n_b – коэффициент запаса по пределу прочности;
 n_t – коэффициент запаса по пределу текучести;