

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II»

*На правах рукописи*

Латипов Ильнур Ульфатович



РАЗРАБОТКА МЕТОДА ИССЛЕДОВАНИЯ И КОНТРОЛЯ  
СТРУКТУРЫ МАТЕРИАЛА ДЕФЕКТНЫХ ЗОН ТРУБОПРОВОДОВ

2.6.17. Материаловедение

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:  
доктор технических наук, профессор  
Болобов В.И.

Санкт-Петербург - 2024

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ.....</b>	<b>4</b>
<b>ГЛАВА 1 АНАЛИЗ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПРОЦЕССА СТРЕСС-КОРРОЗИИ НА ГАЗОПРОВОДАХ И МЕТОДЫ ЕЕ ОБНАРУЖЕНИЯ ...</b>	<b>10</b>
1.1 Стресс-коррозия, как одна из основных причин выхода из строя магистральных газопроводов.....	10
1.2 Основные закономерности процесса стресс-коррозии .....	12
1.3 Основные теории возникновения и протекания процесса стресс-коррозии.	17
1.4 Состояние абсорбированного водорода в металлах.....	28
1.5 Технологические и металлургические методы предотвращения стресс-коррозии .....	29
1.6 Анализ существующих и принципиально возможных методов контроля стресс-коррозии газопроводов.....	31
1.7 Выводы по главе 1 .....	38
<b>ГЛАВА 2 РАЗРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ УСТАНОВКИ ПО ИЗМЕРЕНИЮ СИГНАЛА РГМН НА ОБРАЗЦАХ ТРУБНЫХ СТАЛЕЙ В УСЛОВИЯХ, ИМИТИРУЮЩИХ ИНКУБАЦИОННУЮ СТАДИЮ РАЗВИТИЯ СТРЕСС-КОРРОЗИИ.....</b>	<b>40</b>
2.1 Обоснование возможности определения дефектного участка трубопровода с стресс-коррозионным поражением по результатам магнито-анизотропных измерений.....	40
2.2 Разработка экспериментальной установки и методики испытаний .....	50
2.3 Выводы по главе 2.....	58
<b>ГЛАВА 3 УСТАНОВЛЕНИЕ СВЯЗИ МЕЖДУ ИЗМЕНЕНИЕМ СИГНАЛА ММА И ИЗМЕНЕНИЯМИ В СТРУКТУРЕ ТРУБНЫХ СТАЛЕЙ В УСЛОВИЯХ, ИМИТИРУЮЩИХ ИНКУБАЦИОННУЮ СТАДИЮ РАЗВИТИЯ СТРЕСС-КОРРОЗИИ.....</b>	<b>60</b>
3.1 Установление зависимости сигнала ММА от величины растягивающих напряжений в конструкции .....	60

3.2 Влияние наводороживания металлических конструкций на величину сигнала ММА .....	68
3.3 Изменение сигнала ММА, как индикатор изменений в структуре трубных сталей на инкубационной стадии развития стресс-коррозии .....	71
3.4 Подтверждение правомочности полученных результатов литературными данными.....	74
3.5 Выводы по главе 3 .....	76
<b>ГЛАВА 4 РАЗРАБОТКА МЕТОДА КОНТРОЛЯ СТРУКТУРЫ МАТЕРИАЛА ТРУБОПРОВОДОВ НА ПОДВЕРЖЕННОСТЬ СТРЕСС-КОРРОЗИИ .....</b>	<b>78</b>
4.1 Последовательность операций по предлагаемому методу .....	78
4.2 Апробация метода на натурном фрагменте трубопровода.....	79
4.3 Выводы по главе 4.....	83
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....</b>	<b>84</b>
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....</b>	<b>85</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ А Рабочие среды и параметры лабораторных электролитических установок, используемых для наводороживания металлических образцов.....</b>	<b>97</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ Б Химический состав и основные механические свойства исследуемых трубных сталей.....</b>	<b>98</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ В Акт внедрения результатов диссертационного исследования .....</b>	<b>99</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ Г Патент на объект интеллектуальной собственности..</b>	<b>100</b>

## ВВЕДЕНИЕ

### **Актуальность темы исследования**

Одной из основных причин, приводящих к отказу подземной части магистральных газопроводов (до 36% в случае ПАО «Газпром») является потеря их работоспособности в результате стресс-коррозии. Процесс начинается на внешней поверхности нижней образующей трубы на участках с отслоившейся изоляцией, где металл находится в непосредственном контакте с грунтовой водой, и представляет собой растрескивание металла при одновременном воздействии коррозионной среды и растягивающих напряжений, завершающееся разрушением трубопровода в дефектной зоне. Одной из проблем, возникающих при принятии решения о дальнейшем использовании труб демонтированных участков трубопровода, на которых внутритрубной диагностикой выявлены дефектные зоны стресс-коррозионного поражения, является неопределенность в области распространения этих зон по трубопроводу из-за наличия в них участков, где процесс стресс-коррозии еще находится на инкубационной стадии развития, протекает в тонком поверхностном слое металла и не может быть зафиксирован, как внутритрубной диагностикой, так и другими неразрушающими методами контроля. Отсюда возникает сложность в определении границ непораженных коррозией элементов трубопровода, которые могли бы получить дальнейшее практическое применение. Например, при монтаже, ремонте, реконструкции и модернизации газопроводов в составе временных байпасных и продувочных линий.

Решение этой задачи требует применения новых высокочувствительных, эффективных методов контроля материалов газопроводов на подверженность стресс-коррозии на начальной стадии ее развития. Одним из них является существующий метод магнитной анизотропии (ММА), способный по изменению доменной структуры ферро-магнитных материалов фиксировать механические напряжения, возникающие в тонком (менее 1 мм) поверхностном слое металла, и, как следствие, изменения в его структуре на инкубационной стадии развития стресс-коррозии. В этом контексте ММА представляет собой перспективный

инструмент для диагностики стресс-коррозионных процессов. Метод ММА основан на анализе изменений магнитных свойств материала, возникающих в результате стресс-коррозионных процессов.

### **Степень разработанности темы исследования**

В работах Абдуллина И.Г., Агинея Р.В., Гумерова К.М., Хижнякова В.И., Сильвестрова С.А., Овчинникова И.И., Конищева К.Б., Kane R.D., D. Hardie, T. Zhang, Y.F. Cheng Djukic M.B. - и других авторов установлены основные признаки стресс-коррозии трубопроводов и причины, способствующие ее возникновению, предложены теории, объясняющие механизм протекания данного процесса, и способы его предотвращения. Несмотря на значительные усилия в области исследования и контроля стресс-коррозионных процессов в магистральных газопроводах, в настоящее время отсутствуют достаточно разработанные экспресс-методы, позволяющие определять границы области стресс-коррозионного поражения на инкубационной стадии ее развития. Успешная реализация этих требований позволит перейти от замены целых участков трубопровода к вырезке и дальнейшему использованию его непораженных элементов, что значительно снизит затраты на ремонт и повысит эффективность эксплуатации газотранспортных систем.

**Объект исследования** – процесс развития стресс-коррозии материала газопровода.

**Предмет исследования** – метод магнитной анизотропии для ранней диагностики области дефектной зоны стресс-коррозионного поражения газопровода.

**Цель исследования** – разработка экспресс-метода исследования и контроля структуры материала газопровода для установления области распространения стресс-коррозионного поражения на инкубационном этапе развития.

**Идея** – использование метода магнитной анизотропии для установления области дефектной зоны стресс-коррозионного поражения трубопровода.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи:**

1. На основе обобщения теоретических и экспериментальных исследований установить факторы, связывающие изменение структуры материала трубопровода при его стресс-коррозии с возникающими напряжениями.

2. Разработать экспериментальную установку и методику испытаний трубных сталей в условиях, имитирующих инкубационную стадию стресс-коррозии трубопроводов, с замером методом магнитной анизотропии напряжений, возникающих в поверхностном слое образцов.

3. С использованием разработанной экспериментальной установки исследовать изменения, происходящие в структуре трубных сталей на инкубационной стадии их стресс-коррозионного поражения, с установлением вида зависимости между величиной напряжений, возникающих в результате этих изменений, и разностью главных механических напряжений (РГМН), регистрируемых ММА.

4. Разработать экспресс-метод контроля изменений в структуре материала трубопровода в результате стресс-коррозионного поражения.

#### **Научная новизна работы:**

1. Установлено, что процесс стресс-коррозии материала газопровода, в том числе и на инкубационной стадии развития, сопровождается изменениями в его структуре, вызывающими появление в поверхностном слое трубы остаточных механических напряжений.

2. Показано, что приращение уровня растягивающих напряжений в металлической конструкции и вызванное им изменение сигнала РГМН связаны линейной зависимостью, в которой коэффициент пропорциональности, существенно не различается для различных марок трубных сталей.

#### **Теоретическая и практическая значимость работы:**

1. Обнаружено, что остаточные напряжения, существующие в поверхностном слое материала трубы газопровода, пораженного стресс-

коррозией, имеют в районе образовавшихся трещин величину, близкую к пределу текучести использованной стали.

2. Установлено, что переход от металла трубопровода, пораженного стресс-коррозией к непораженному металлу, определяется, как граница зоны повышенных механических напряжений, устанавливаемая диагностированием места поражения магнитоанізотропным методом.

3. Результаты диссертационной работы внедрены в производственный процесс на предприятии ООО «НТЦ «РусЭкспертПрогресс» (Акт внедрения от 15.05.2024) для выполнения работ по оценке напряженно-деформированного состояния трубопроводов на объектах ООО «Портэнерго» и ООО «НОВАТЭК-УСТЬ-ЛУГА» (Приложение В).

#### **Методология и методы исследования**

Научное исследование проведено и использованием комплексного подхода, включающего детальный анализ теоретических сведений о процессе стресс-коррозии, а также с экспериментальным подтверждением эффективности предлагаемых решений по обнаружению изменений в напряженно-деформированном состоянии поверхностного слоя материала трубопровода, как индикатора его стресс-коррозии.

#### **Соответствие паспорту специальности 2.6.17. Материаловедение:**

п.6 Разработка и совершенствование методов исследования и контроля структуры, испытание и определение физико-механических и эксплуатационных свойств металлических, неметаллических и композиционных материалов и функциональных покрытий.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Изменения в структуре трубных сталей на инкубационной стадии развития стресс-коррозии сопровождаются появлением в подповерхностном слое трубы растягивающих напряжений, величина которых прямо пропорциональна изменению разности главных механических напряжений (РГМН), фиксируемых методом магнитной анизотропии в месте дефектной зоны.

2. Метод контроля структуры материала трубопровода, позволяющий по результатам магнито-анизотропных измерений устанавливать область распространения стресс-коррозионного поражения трубы и границы бездефектных зон.

**Степень достоверности результатов исследования** обусловлена использованием общепринятых методов анализа и сходимостью результатов экспериментов, полученных различными методами.

### **Апробация результатов**

Основные положения и результаты работы докладывались на следующих семинарах и конференциях:

- Конкурс на лучшие научные проекты по решению технологических задач АО «Северсталь Менеджмент» среди студентов и молодых ученых «Стальные возможности»;

- VIII межд. н-мет. конф. «Актуальные проблемы гуманитарного знания в техническом ВУЗе 2021– год»;

- I Всероссийская научная конференция «Транспорт и хранение углеводородов – 2022»;

- II Всероссийская научная конференция «Транспорт и хранение углеводородов – 2023»;

- III Международная конференция «Коррозия и новые материалы в нефтегазовой промышленности» - 2023.

**Личный вклад автора** заключается в постановке цели и задач научного исследования; анализе зарубежной и отечественной научной литературы, посвященной стресс-коррозии; проведении экспериментальных и теоретических исследований, необходимых для подтверждения эффективности предлагаемого решения, разработке метода контроля структуры трубопровода; участие в написании научных статей по теме диссертации.

### **Публикации**

Результаты диссертационного исследования в достаточной степени освещены в 4 печатных работах (пункты в списке литературы №5; 32; 65; 104), в

том числе в 2 статьях - в издании из перечня рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук, в 2 статьях - в изданиях, входящих в международные базы данных и системы цитирования Scopus. Получен 1 патент (Приложение Г).

### **Структура диссертации**

Диссертация состоит из оглавления, введения, 4 глав с выводами по каждой из них, заключения, списка литературы, включающего 107 наименований и 2 приложения. Диссертация изложена на 100 страницах машинописного текста, содержит 56 рисунков, 6 таблиц и 16 формул.

### **Благодарности**

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю, профессору Болобову В.И., ректору Ухтинского государственного технического университета профессору Агинеи Р.В., директору ООО «Феррологика» Жукову В.С., ассистенту Попову Г.Г. и всем сотрудникам кафедры материаловедения и технологии художественных изделий за помощь в работе над диссертацией.

# ГЛАВА 1 АНАЛИЗ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПРОЦЕССА СТРЕСС-КОРРОЗИИ НА ГАЗОПРОВОДАХ И МЕТОДЫ ЕЕ ОБНАРУЖЕНИЯ

## 1.1 Стресс-коррозия, как одна из основных причин выхода из строя магистральных газопроводов

Трубопроводный транспорт углеводородов является жизненно необходимой частью мировой энергетической инфраструктуры и обеспечение его безопасной и надежной эксплуатации является важной научно-технической задачей. Для снижения риска аварий, как у нас в стране, так и за рубежом, принимается ряд мер, осуществление которых, однако, не снижает актуальности вопросов обеспечения безопасности эксплуатации объектов трубопроводного транспорта в связи с катастрофическими последствиями к которым могут привести аварии на этих объектах [84]. Надежность магистральных трубопроводов снижается в процессе их эксплуатации из-за множества факторов, к основными из которых можно отнести «естественное старение трубопроводных коммуникаций, вследствие деградации свойств используемых материалов» [31], а также «коррозионно-механическое повреждение трубопроводов» [39, 73, 96]. Стресс-коррозионные дефекты представляют наибольшую опасность и чаще всего встречаются на трубопроводах, относится коррозионное растрескивание металла трубы под напряжением (КРН) или, как его еще называют, стресс-коррозия (от англ. SCC – Stress corrosion cracking), возникающее на внешней стенке трубопровода [72, 79, 96, 105].

По данным Международной ассоциации производителей нефти и газа [55, 58] SCC является одной из наиболее распространенных причин выхода из строя трубопроводов во всем мире. В 2018 году на долю стресс-коррозии пришлось около 10% всех отказов трубопроводов [56]. Согласно данным [15] за 1993-1997 гг. по вине дефектов, связанных со стресс-коррозией, в РФ произошло 40 аварий (в среднем 8 в год).

В период создания трубопроводной системы для транспортировки природного газа в СССР потребность в высоких темпах строительства привела к использованию несовершенных, по современным стандартам, технологий

производства труб и строительства трубопроводов. Это привело к тому, что весьма существенная доля трубопроводов, существующих в настоящее время в РФ и эксплуатируемых уже более 30 – 40, а то и 50 лет (Рисунок 1.1), в первую очередь, является основным объектом аварий, связанных с коррозионными дефектами и коррозионным растрескиванием под напряжением.

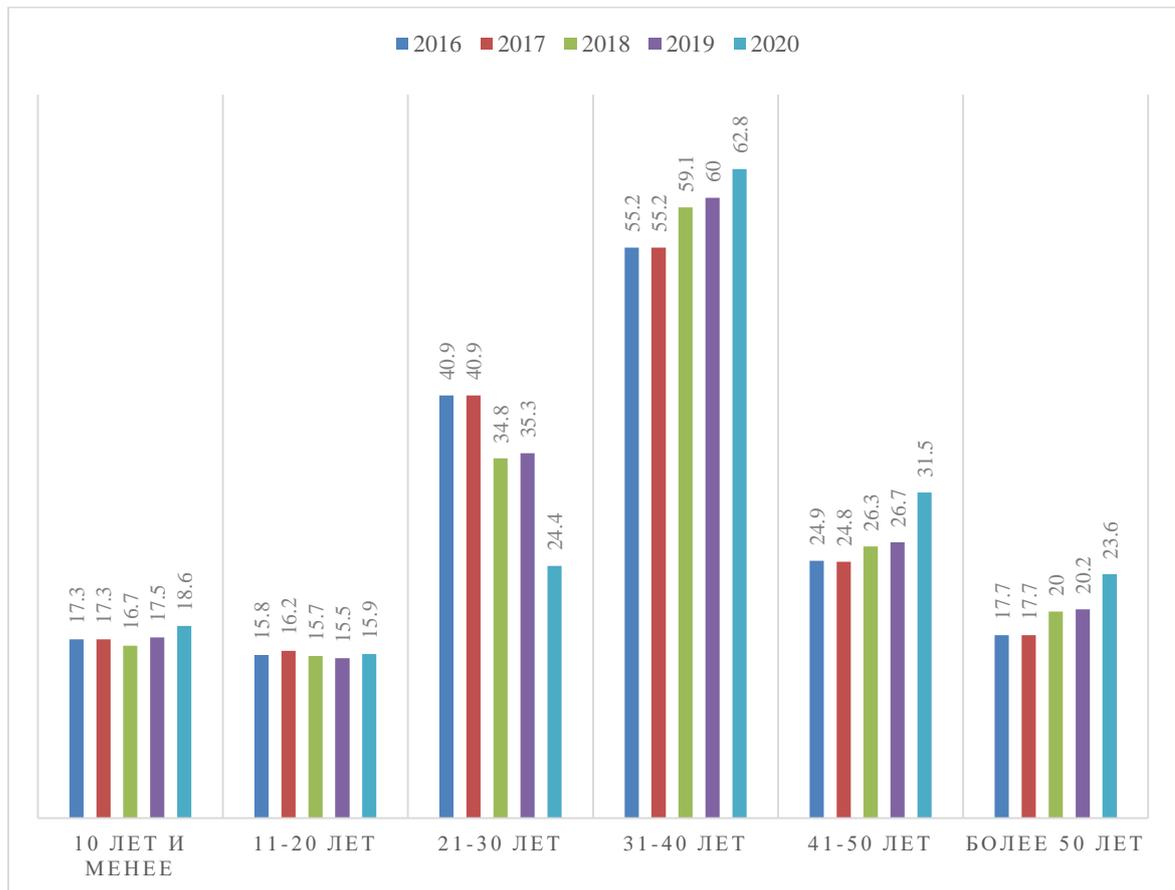


Рисунок 1.1 – Возрастной состав магистральных трубопроводов России и их протяженность в тыс. км [47]

По этой причине, как следует из данных [47] (Рисунок 1.2), не смотря на предпринимаемые меры, количество аварий на магистральных трубопроводах РФ в последнее время практически не снижается.

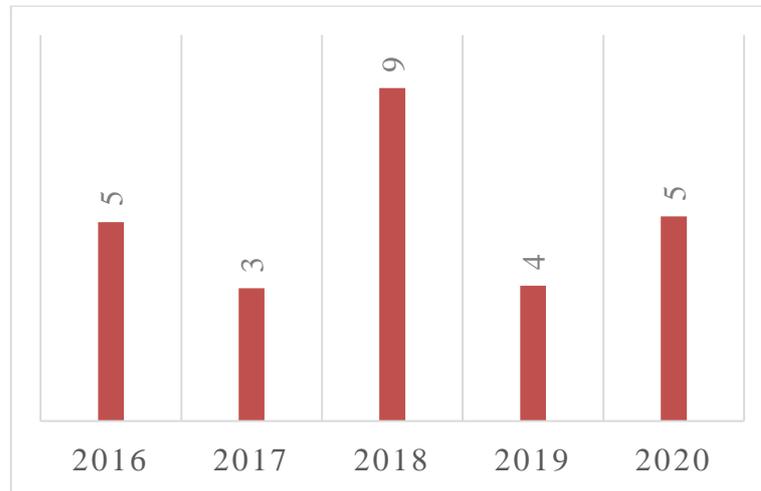


Рисунок 1.2 – Количество аварий на объектах магистральных газопроводов в Российской Федерации [47]

В США дефекты от стресс-коррозии являлись причиной 17% крупных аварий [60, 67, 101]. В Австралии газопроводы системы сбора и транспорта природного газа так же подвержены SCC (КРН) [80].

### 1.2 Основные закономерности процесса стресс-коррозии

Как правило, стресс-коррозионные дефекты трубопровода возникают в виде колонии трещин, вытянутых вдоль образующей трубы [36, 37] (Рисунок 1.3, Рисунок 1.4), зарождающихся на внешней стороне трубы и развивающихся вглубь.



Рисунок 1.3 – Продольные трещины в результате стресс-коррозии в области сварного соединения трубопровода [43]

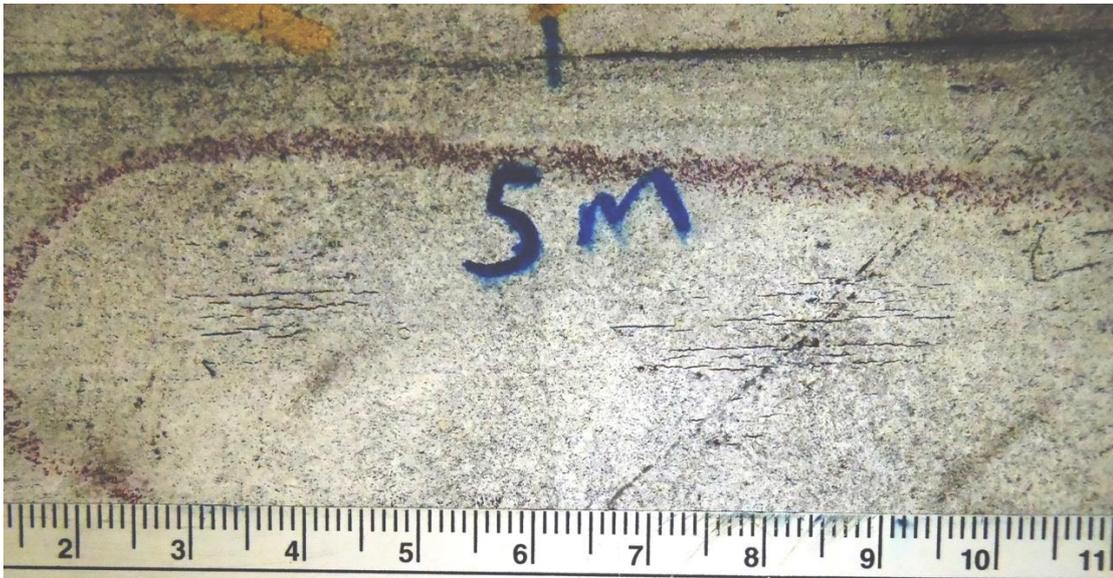


Рисунок 1.4 – Вид поверхности трубопровода с признаками стресс-коррозии, выявленными магнитопорошковой дефектоскопией [61]

Типичную морфологию трещин иллюстрирует Рисунок 1.5.

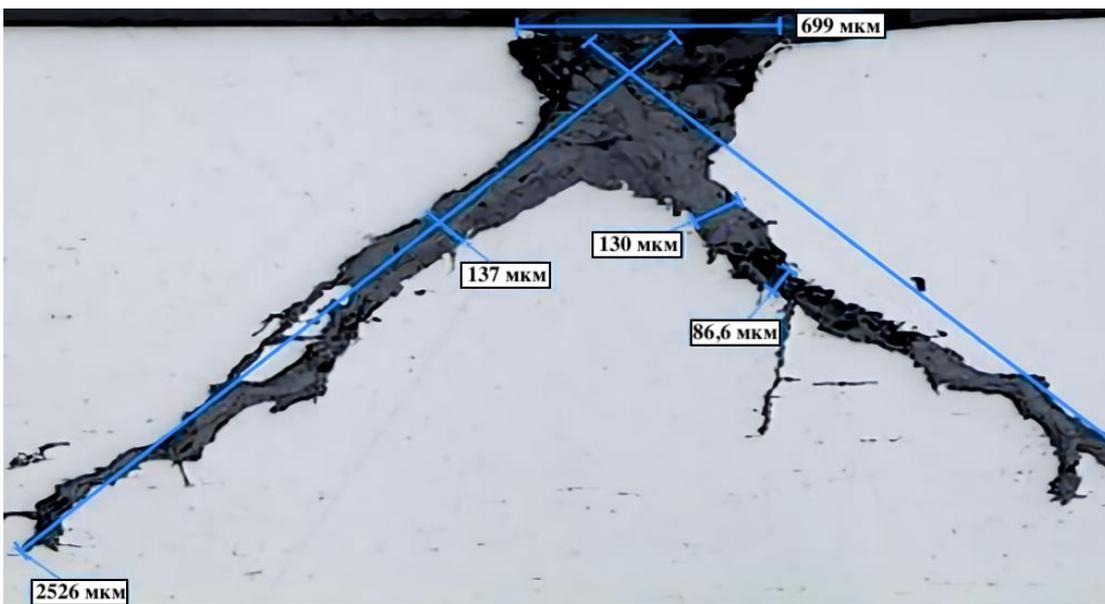


Рисунок 1.5 – Вид и характерные размеры трещин, образующихся на поверхности трубопровода в результате стресс-коррозии [37]

Стресс-коррозионному поражению подвержены, как правило, участки трубопроводов у нижней образующей, с отслоившейся изоляцией, где металл трубы находится в непосредственном контакте с электролитом (Рисунок 1.6, Рисунок 1.7) [12].



Рисунок 1.6 – Вид трубы магистрального трубопровода на участке с отслоившейся изоляцией [43]



Рисунок 1.7 – Гофры на изоляционном покрытии магистрального трубопровода [43]

На сегодняшний день, стресс-коррозионные дефекты зафиксированы лишь на магистральных газопроводах, но не на магистральных нефте- и нефтепродуктопроводах, что по мнению [43], может быть объяснено разницей в величине используемых рабочих давлений и регламентах по диагностике и ремонту дефектных участков трубопроводов. Относительная простота

проведения внутритрубной диагностики (ВТД) на магистральных нефте- и нефтепродуктопроводах способствует более раннему определению дефектных участков и, как следствие, к замене до возникновения аварийных ситуаций в том числе связанных со стресс-коррозией.

По зафиксированным случаям, стресс-коррозионные трещины наблюдаются недалеко от компрессорных станций, так же стресс-коррозия чаще проявляется на участках с переменной смачиваемостью, но при этом подобных дефектов нет на газопроводах смонтированных на опоры [43]. Разрушения так же фиксируются на участках отклонения трубопровода от прямой траектории (отводы, тройники, пересечение оврагов и. д.), т. е. в местах наличия максимальных остаточных напряжений. Статистическая обработка данных по эксплуатации прямошовных труб, которые используются для изготовления магистральных трубопроводов показывает, что по периметру труб еще на этапе изготовления формируются неравномерные остаточные напряжения, которые складываются с эксплуатационными. Совокупные значения напряжений приводят к возникновению зон в теле трубы, которые наиболее подвержены стресс-коррозии [37].

Трещины, вызванные стресс-коррозией чаще всего располагаются в «направлении, перпендикулярном плоскости действия кольцевых растягивающих напряжений, которые вносят существенный вклад в сложно-напряженное состояние трубы под действием рабочих нагрузок» [42]; отказы чаще наблюдаются при расчетных растягивающих напряжениях в стенке трубопровода 0,45-0,65 предела текучести ( $\sigma_T$ ) [4].

Отмечается [39], что для того, чтобы произошел процесс коррозионного растрескивания необходимо наличие поверхностных или внутренних растягивающих напряжений. Коррозионное растрескивание никогда не наблюдается в результате действия поверхностных сжимающих напряжений, наоборот сжимающие поверхностные напряжения могут использоваться для защиты от коррозионного растрескивания.

Возникновение стресс-коррозионного дефекта является длительным процессом. Период до разрушения газопроводов во всех наблюдаемых регионах составляет 10-34 лет. Разрушение трубопровода происходит после объединения трещин в одну после хрупкого развития «от внешней поверхности трубы с вязким разрывом на ее внутренней поверхности» [13, 42].

Около очага разрушения часто фиксируются участки поверхности металла с язвенной и общей коррозией. Глубина этих дефектов обычно не выше 1-2 мм, однако в ряде случаев язвы достигают глубины в 3-5 мм, сопоставимой с глубиной стресс-коррозионных трещин. «Очаги язвенной коррозии и растрескивания часто располагаются в одном коридоре вдоль нижней образующей трубы под отслоившейся изоляцией, что может свидетельствовать об общности их электрохимических процессов. Однако при одинаковой глубине дефекты язвенной коррозии менее опасны, т.к. имеют более гладкие очертаний и меньшую протяженность в отличие от дефектов КРН» [40].

Стресс-коррозия наблюдается, как в кислых, так и щелочных и нейтральных средах. Для сред с величиной рН близкой к 7 (нейтральных) растрескивание труб в результате стресс-коррозии имеет, как правило, межкристаллитный характер (по границам зерен), для сред с низким рН (кислых) характер растрескивания может быть, как межкристаллитным, так и трансгранулярным (трещина через тело зерна) [81].

Исследования, проведенные в Уфимском государственном техническом университете (УГНТУ) [3, 11, 26, 35, 36], показали, что «КРН в РФ имеет место, как на трубах отечественного производства, изготовленных из сталей марок 14Г2САФ, 15Г2С, 17ГС, 17Г1С, 17Г2СФ, так и на трубах, поставляемых по импорту фирмами Германии, Японии, Франции из сталей групп прочности Х60, Х70. Все инциденты были зафиксированы на магистральных трубопроводах с катодной защитой. За рубежом КРН являлось причиной отказов линейной части магистральных газопроводов на трубах диаметром 200-1420 мм, изготовленных из сталей групп прочности А, В, Х42, Х45, Х50, Х52, Х60, Х65. Значения рН электролита, формировавшегося под изоляцией, составлял 9,6-12,3, а

температура стенки трубы достигала  $92^{\circ}$  С. Кольцевые растягивающие напряжения при этом составляли 0,38-0,77 условного предела текучести трубной стали» [74, 86, 91, 98, 100].

Анализ статистических данных отказов трубопроводов [3, 13] демонстрирует закономерность, согласно которой трубопроводы, изготовленные из сталей с повышенной группой прочности (выше Х65), в условиях стресс-коррозионного разрушения проявляют значительно более высокую скорость деградации по сравнению с трубопроводами, построенными из умеренно упрочненных сталей.[3, 13].

Данные наблюдения подтверждают существующую парадоксальную тенденцию, когда повышение прочностных характеристик материала не всегда приводит к улучшению его долговечности в условиях стресс-коррозионного разрушения.

### **1.3 Основные теории возникновения и протекания процесса стресс-коррозии**

Среди значительного числа существующих объяснений механизма возникновения и протекания стресс-коррозии (КРН) можно выделить два основных:

- в результате локального анодного растворения металла и
- в результате водородного растрескивания.

Первое объяснение основано на теории Логана о механизме стресс-коррозии, датируемой 1952 годом, называемой Slip-Dissolution (скольжение-растворение) [85]. В соответствии с данной теорией защитная пленка на поверхности трубы в результате возникающих в трубе деформаций способна подвергаться разрушению с появлением ювенильной поверхности металла. Коррозия происходит за счет электрохимического взаимодействия между свободными от пленки (анодными) и пленочными (катодными) участками. При этом, до того момента, пока защитная пленка не восстановится, происходит растворение металла, с продвижением трещины на некоторое расстояние (Рисунок 1.8).

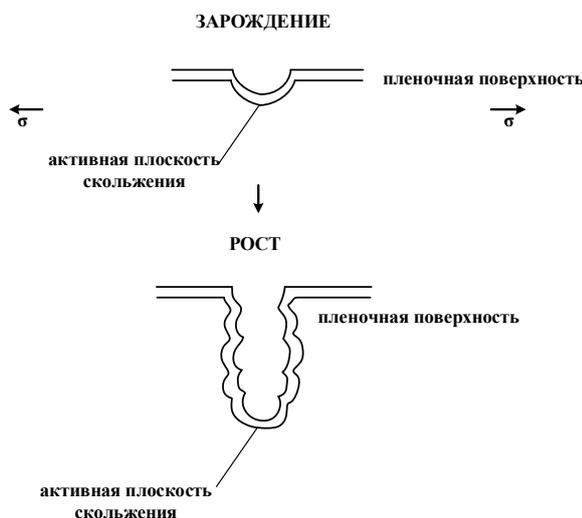


Рисунок 1.8 – Схема зарождения и роста трещины путем Slip-Dissolution [89]

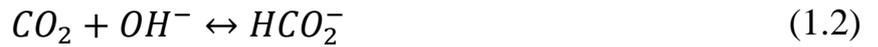
Формирование карбонат-бикарбонатной среды в условиях катодной защиты связано с процессами электрохимической реакции на поверхности металла. Токи катодной защиты способствуют увеличению концентрации гидроксид-ионов ( $\text{OH}^-$ ) в приповерхностном слое, что приводит к образованию карбонатов и бикарбонатов из растворенных в воде ионов углекислого газа ( $\text{CO}_2$ ).

Образовавшаяся карбонат-бикарбонатная среда обладает уникальными свойствами, способствующими развитию стресс-коррозионного разрушения железа. В частности, она способствует увеличению скорости коррозионного процесса, а также созданию определенных условий для распространения трещин вдоль границ зерен металла.

Обнаружение этого явления, привело к появлению «карбонатной теории», которая позволяет объяснить многие экспериментально установленные факты о стресс-коррозионном разрушении железа в щелочных средах. [77, 93, 101].

Согласно современным представлениям, «соли угольной кислоты (карбонаты и бикарбонаты) образуются на поверхности катодно-защищенных труб в результате реакции растворенного в почве и грунтовых электролитах углекислого газа с гидроксил-ионами, возникающими в результате протекания токов катодной защиты по следующим реакциям:» (1.1-1.3) [87, 92]





Поскольку трубопровод находится в почвенном электролите, богатом углекислым газом, концентрация этого газа у поверхности металла остается высокой. При значении  $pH > 8$  реакции (1.1) и (1.2) смещаются вправо, что приводит к «преобладающему образованию карбонат-бикарбонатных ионов. Взаимодействие этих ионов с катионами щелочных и щелочноземельных металлов в почве приводит к образованию соответствующих солей на поверхности подземного трубопровода, формируя так называемые катодные отложения» [87, 92]. Эти отложения способствуют повреждению границ ферритных зерен металла трубы, что провоцирует образование межкристаллитных трещин. «Сразу после зарождения трещины начинается электрохимическое растворение металла внутри ее полости» [87, 92].

Другим, наиболее принятым на сегодняшний день, объяснением стресс-коррозионного разрушения трубопроводов является концепция водородного охрупчивания металла, предполагающая, что растрескивание возникает в результате наводороживания стали [27, 33, 44]. Это объяснение актуально и для других областей энергетики, где не исключена возможность взаимодействия водорода и его соединений с металлическими конструкциями.

Известно, что атомы водорода могут поглощаться металлами, в которые этот элемент может поступать из многих источников, таких как атмосферный воздух, водные электролиты, грунты и т. д. Водород грунтовых вод в случае стресс-коррозии магистральных трубопроводов обычно представлен в виде солей, оснований, кислот и молекул  $H_2O$ . Контакт между грунтовой водой и трубой с отслоившимся изоляционным покрытием приводит к восстановлению водорода воды до состояния нейтрального атома (1.4-1.5) с последующим его диффундированием вглубь металла [43]:



При этом важную негативную роль в возникновении стресс-корозии играет катодная защита, существующая на всех МТ, в практике эксплуатации которой широко используется повышение сверх нормативного уровня потенциала электрохимической защиты трубы (в отрицательную сторону) в попытке компенсировать его падение на дальних участках трубопровода [22, 43]. При превышении соотношения плотности тока катодной защиты  $j_{кз}$  и предельного тока по кислороду  $j_{пт}$  некой критической величины (1.6) [22]:

$$\frac{j_{кз}}{j_{пт}} > 8 - 10 \quad (1.6)$$

катионы водорода  $H^+$  в почвенном электролите начинают перемещаться к отрицательно заряженной поверхности металла трубы с нарушенной изоляцией, где, получая электрон, восстанавливаются до состояния нейтрального атома с последующим диффундированием в металл [41, 51].

Атом водорода, абсорбированный сталью, может существовать как в виде раствора внедрения в кристаллической решетке железа, так и в виде концентраций в дефектных зонах матрицы, называемых "ловушками". Эти ловушки, преимущественно расположенные на межфазных границах между матрицей и неметаллическими включениями, способствуют молизации водорода и его переходу в газообразное состояние (1.7) [41].



Аккумуляция водорода в металле приводит к возникновению внутрикристаллитного газового давления, которое, в свою очередь, индуцирует рост растягивающих напряжений в металле. Наиболее интенсивному росту напряжений способствуют неметаллические включения, характеризующиеся значительными размерами и вытянутой формой, такие как сульфиды марганца и скопления оксидов.

Эти напряжения приводят к формированию пор в непосредственной близости от включений, которые, коалесцируя, инициируют образование трещин. Характерной особенностью трещинообразования является преимущественное распространение по твердым и хрупким составляющим микроструктуры, что в

конечном итоге приводит к разрушению металла. [32]. Этот механизм иллюстрирует Рисунок 1.9.

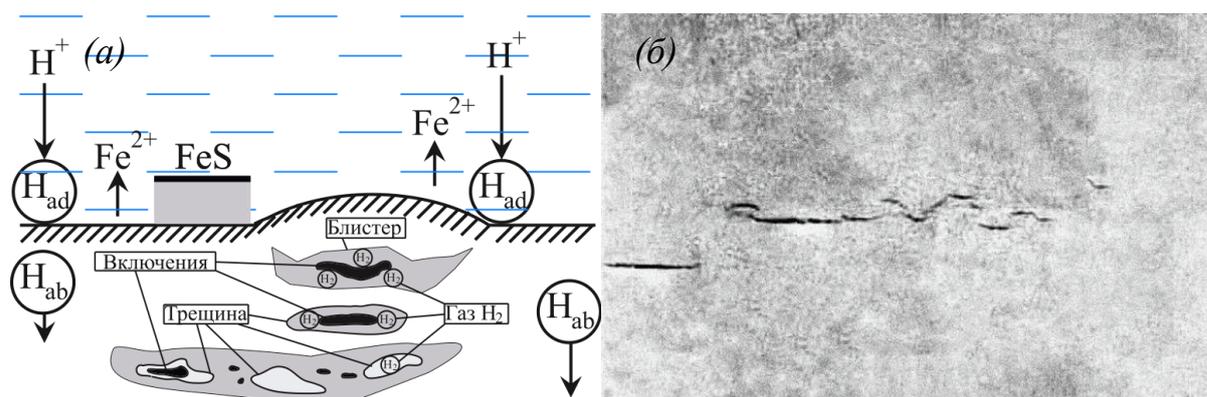


Рисунок 1.9 – Схема возникновения трещин водородного происхождения (а) и внешний вид трещины (б) [54]

Адсорбированный водород, мигрируя вглубь стали, проникает как по межкристаллитным границам, так и непосредственно через кристаллическую решетку, демонстрируя тенденцию к концентрации в зонах с повышенной свободной энергией, таких как межкристаллитные границы, дефекты кристаллической решетки и т.д.

Одновременно с миграцией и молизацией водорода в стали наблюдается поверхностное обезуглероживание материала. Металлографические и электронномикроскопические исследования указывают на начало процесса обезуглероживания вдоль межкристаллитных границ, с образованием метана в качестве продукта реакции (1.8) [6]:



Габариты молекулы метана ( $d = 2,96 \text{ \AA}$ ) существенно превышают размеры атомных пустот кристаллической решетки стали, что делает невозможным ее проникновение вглубь кристаллического материала. Вследствие этого, молекулы метана концентрируются в зонах с нарушенной кристаллической структурой, таких как дефекты и несплошности, преимущественно локализованные вблизи межкристаллитных границ.

Межкристаллитные границы обладают рядом физико-химических особенностей, обуславливающих их повышенную склонность к растрескиванию. Прежде всего, они являются зонами концентрации примесных атомов, пустот и

образования градиентов концентраций. Кроме того, в  $\alpha$ -железе наблюдается восходящая диффузия углерода, приводящая к обогащению границ зерен этим элементом. С точки зрения термодинамики, межкристаллитные границы представляют собой области с наибольшей свободной энергией, что делает их менее устойчивыми по сравнению с объемом кристалла.

В связи с указанными особенностями, межкристаллитные прослойки представляют собой зону концентрации не только молекулярного водорода, но и продуктов реакции восстановления цементита в феррит. (Рисунок 1.10).

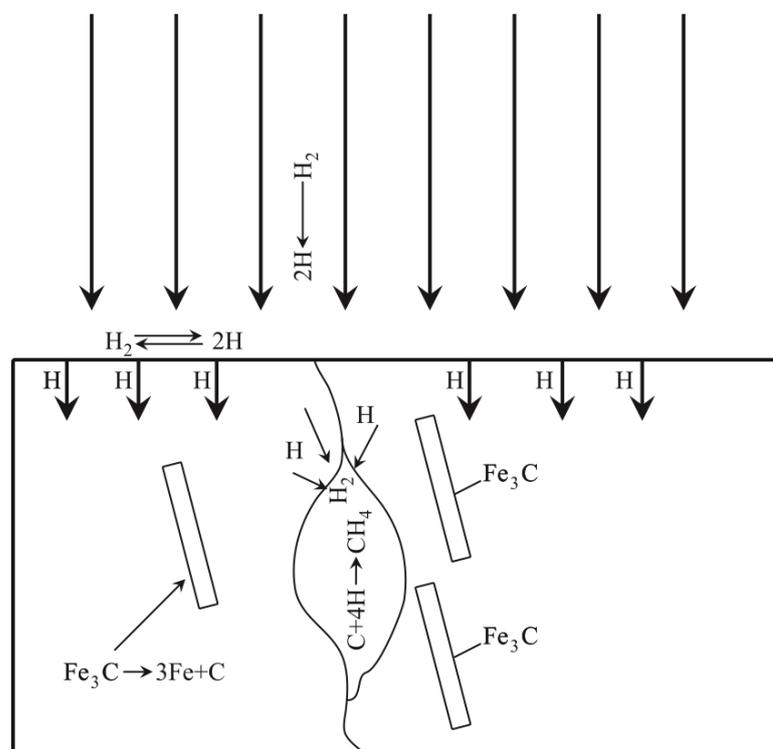


Рисунок 1.10 – Схема процесса обезуглероживания стали в микродефектах [6]

Теоретические исследования, представленные в работе [6], демонстрируют возможность достижения критическим значением парциального давления метана в рамках рассматриваемых условий. Такое повышение давления оказывает значительное влияние на механические свойства материала, вызывая возникновение напряжений, превышающих предел его прочности.

Следует отметить, что процесс фазового превращения цементита в феррит, характеризующийся уменьшением объема, также вносит свой вклад в возникновение механических напряжений. Данное явление связано с образованием дополнительных напряжений на границах раздела фаз, которые

обусловлены несоответствием объемов исходной и конечной фаз. В совокупности, эти два фактора - повышенное давление метана и уменьшение объема при фазовом переходе - создают неблагоприятные условия для стабильности материала и могут приводить к его разрушению.

Процесс обезуглероживания стали под воздействием водорода можно разделить на несколько этапов, характеризующихся различными механизмами и морфологическими изменениями.

**Индукционный период** характеризуется локальной декарбонизацией в приповерхностных слоях материала без образования макроскопических дефектов. Продукты коррозии удаляются из зоны реакции, однако существенных изменений в механических свойствах стали не наблюдается.

На **втором этапе** возрастающее парциальное давление молекулярного водорода и метана, образующегося в результате реакции декарбонизации, приводит к ослаблению и разрушению межкристаллитных границ. Это сопровождается образованием микротрещин, которые, в свою очередь, облегчают отвод водорода и метана из материала. Данные процессы подтверждены экспериментально с помощью хроматографии и микроспектральных методов анализа.

**Третий этап** характеризуется образованием трещин в областях с максимальными растягивающими напряжениями, локализованными вблизи поверхности металла и по границам зерен. Высокое давление метана и водорода способствует коалесценции микротрещин, обнажая свежие поверхности металла. Это приводит к увеличению площади взаимодействия водорода с материалом, что ускоряет процесс декарбонизации и межкристаллитного разрушения, сопровождаемого снижением механических свойств стали. [65]

На **заключительном этапе** обезуглероживание распространяется по межкристаллитным границам и вглубь зерен перлита, при условии доступности отвода продуктов реакции. Процесс обезуглероживания отдельного перлитного зерна начинается с образования обезуглероженной зоны вокруг него

(Рисунок 1.11). После разрушения этой зоны и удаления продуктов реакции, обезуглероживание проникает вглубь перлитного зерна.

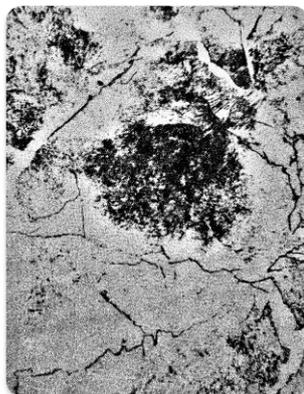


Рисунок 1.11 – Вид зерна перлита в микроструктуре стали 20 после наводороживания, x1500 [6]

«Постепенно уменьшаются размеры областей, занятых перлитом, и расширяются ферритные оболочки, что фиксируется как появление обезуглероженного слоя у поверхности металла» [6] (Рисунок 1.12).

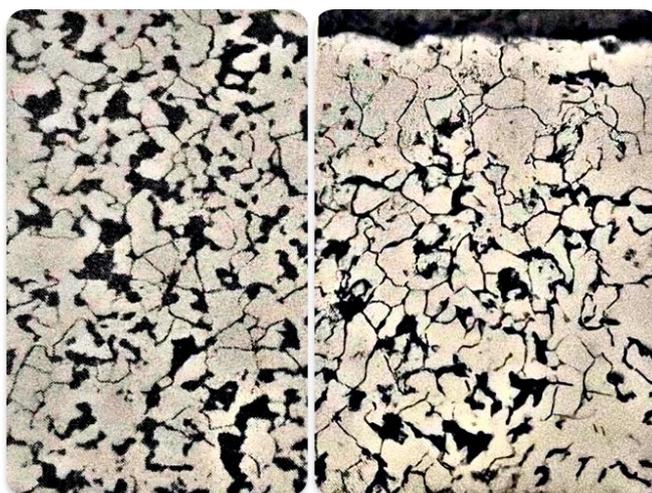


Рисунок 1.12 – Микроструктура стали марки 20 в исходном состоянии и после наводороживания

В результате диффузии водорода и метана в структуру металла происходит накопление газов, что приводит к значительному повышению внутреннего давления, достигающего, по оценкам, десятков и сотен мегапаскалей. Одновременно наблюдается декарбонизация стали, рост размера зерен и формирование зон водородного расслоения, что неоднократно подтверждалось металлографическими исследованиями образцов с признаками коррозионного растрескивания под напряжением. Внедрение водорода в металл приводит к

искажению его кристаллической структуры, сопровождающемуся блокировкой дислокаций и снижением их подвижности. Что в последующем ведет к потере пластичности металла. Накопление водорода также создает высокое внутреннее давление, генерирующее механические напряжения, которые, в сочетании с напряжениями от рабочих нагрузок, могут достигать критического уровня.

В результате, происходит разрыв внутренних связей металла и образование трещин. По мере дальнейшей диффузии протонов вглубь материала, трещины растут. Впоследствии микротрещины коалесцируют, образуя макротрещину, которая распространяется перпендикулярно направлению растягивающего напряжения. В конечном итоге прочность металла исчерпывается, что приводит к разрушению, например, трубопровода. [6].

Таким образом, выделяют три стадии развития стресс-коррозии.

Первая стадия - инкубационный период, характеризующийся отсутствием видимых трещин, но сопровождающийся ростом внутренних напряжений в металле труб в результате накопления газовых молекул  $H_2$  и  $CH_4$  на границах зерен кристаллической структуры. Одновременно происходят структурные изменения в кристаллах и декарбонизация материала.

При повышении внутренних напряжений в металле выше определенного критического уровня – предела стресс-коррозии процесс КРН переходит во вторую стадию – зарождение микротрещин и их рост. «Образование микротрещин в структуре феррито-перлитной трубной стали происходит, прежде всего, в хрупкой цементитной составляющей. У вершин микротрещин в некотором объеме сталь имеет повышенный уровень напряжений, что создает условия для направленной диффузии к этому объему протонированных атомов катодного водорода при перезащите. Вследствие диффузии протонов  $H^+$  к вершине микротрещины в пластической области образуется охрупченная область, определяемая концентрацией поглощенных атомов водорода» [41].

Третья стадия – это объединение микротрещин в макротрещину с ее ростом и выходом на внутреннюю поверхность трубы, что сопровождается разрушением трубопровода.

В случае наводороживания низкоуглеродистых трубных сталей, как весьма пластичных материалов, процесс наводороживания сопровождается появлением на поверхности образцов «пузырей» - «блистеров» (blister - волдырь), образование которых связывается [25] с накоплением молекулярного водорода на поверхности таких дефектов (ловушек), как полосы неметаллических включений, и увеличением его давления, приводящего к нарушению сплошности металла. При этом образование и разрушение блистеров протекает по следующей схеме (Рисунок 1.13):

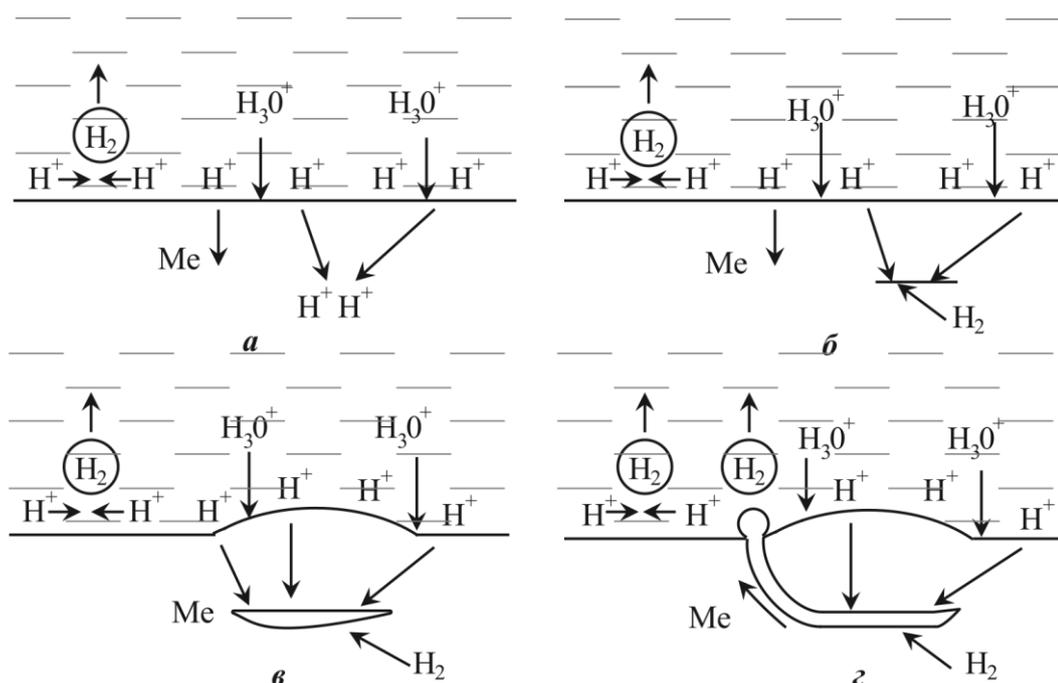


Рисунок 1.13 – Схема формирования блистера, как продукта роста подповерхностных трещин, появившихся в результате наводороживания низкоуглеродистой стали: *а* – водород проникает в кристаллическую решетку и скапливается в дефектных участках; *б* – водород молизуется и создает зародышевую трещину; *в* – давление газообразного водорода приводит к росту трещины и ее распространению; *г* – трещина дорастает до поверхности и водород переходит в зону пониженного давления [25]

Образование и рост трещин, характеризующемся линейным расположением карбидных фаз и неметаллических включений, подверженному стресс-коррозии, происходит под воздействием комплексного взаимодействия микроструктурных особенностей и механических напряжений. Линейное расположение карбидных фаз и включений способствует концентрации

напряжений в определенных зонах, что увеличивает вероятность зарождения и развития трещин.

С ростом подповерхностной трещины, нарастает роль сдвиговой компоненты интенсивности напряжений, что приводит к деформации поверхностного слоя материала, манифестирующейся в виде образования вздутий (блистеров). Формирование блистеров является характерным признаком стресс-коррозии, свидетельствующим о преобладающем влиянии сдвиговых напряжений на процесс разрушения.

О доминирующей роли водорода в возникновении и протекании стресс-коррозии свидетельствуют результаты экспериментальных наблюдений, приведенные в работах [33, 52]. Так, согласно [33], концентрация  $H_2$  в поверхностных слоях металла, где присутствуют стресс-коррозионные трещины, больше в 7–9 раз, чем в глубинных слоях (Рисунок 1.14). При этом авторы [33] замечают, что избыточное содержание водорода есть только в местах коррозионных трещин; трещина возникает и начинает распространяться, когда количество поглощенного водорода превышает критическую величину для данной стали  $C_{кр}$ . (Как можно заключить из вида Рисунок 1.14 значение для стали класса прочности X70  $\sim 18 - 21$  ppm).

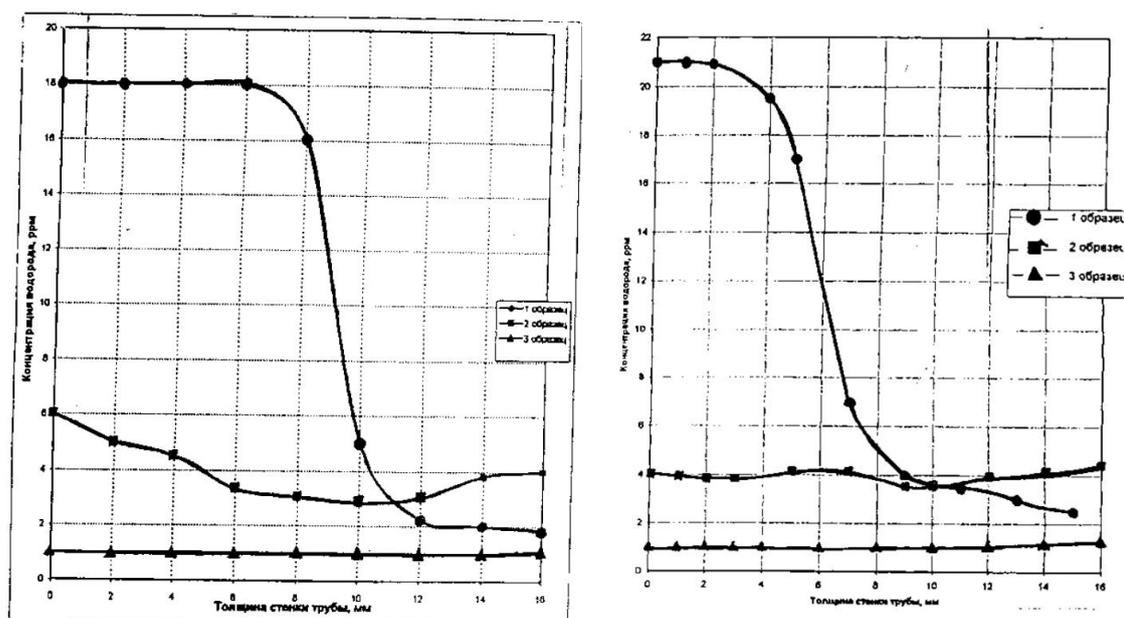


Рисунок 1.14 – Распределение водорода по толщине стенки трубы из стали класса прочности X70

По данным [50], относящимся к МТ ООО «Газпром трансгаз Томск», содержание водорода в местах поражения стресс-коррозией составляет от 8,0 до 13,0 млн<sup>-1</sup> (ppm), при концентрации вне данной зоны от 1,2 до 2,0 млн<sup>-1</sup>.

Коррозионное растрескивание металла, обусловленное взаимодействием коррозионной среды и механических напряжений, протекает по комбинированному механизму, включающему два этапа [68].

На первом этапе происходит локальное анодное растворение, инициирующее образование трещин. На втором этапе происходит дополнительное напряжение, вызванное взаимодействием водорода, поглощенного металлом в зоне трещины, с металлической решеткой.

Некоторые исследователи указывают на важную роль неметаллических включений, таких как сульфиды марганца, в инициации процесса коррозионного растрескивания. Эти включения могут служить источниками водорода, способного инициировать трещинообразование даже в нейтральных или щелочных средах [71, 83, 94, 99].

Другие авторы [4, 40, 88] интерпретируют стресс-коррозию как результат развития скрытых локальных дефектов, образовавшихся в ходе металлургического производства труб. Согласно их концепции, эти дефекты, возникающие вследствие технологических нюансов процесса производства труб, становятся очагами разрушения. Дополнительная гипотеза [40, 52] связывает развитие стресс-коррозии с концентраторами напряжений, предполагая, что растрескивание происходит в зонах повышенных механических напряжений, вызванных геометрическими несоответствиями или иными дефектами в структуре материала.

#### **1.4 Состояние абсорбированного водорода в металлах**

Как указывается в некоторых исследованиях, абсорбированный водород в металлическом материале может существовать в следующих формах:

Водород может находиться в металле в разных формах:

- **Раствор:** атомы водорода могут проникнуть в пустоты между атомами металла.

- **Соединения:** водород может соединяться с металлом, образуя новые вещества.
- **Реакция с примесями:** водород может реагировать с другими веществами в металле, например, образуя метан.
- **На поверхности:** водород может адсорбироваться к дефектам на поверхности металла.
- **Скопления:** молекулы водорода могут собираться в пустотах внутри металла [25, 29, 30].

Железо, не образует простых соединений с водородом [29].

В сплавах на основе железа водород может существовать в двух формах: атомарной, растворенной в кристаллической решетке, и молекулярной, локализованной в порах и дефектах. Соотношение этих форм определяется растворимостью водорода в металле, его концентрацией и парциальным давлением водорода в порах. Атомарный водород, попадая в полости, быстро рекомбинирует в молекулярную форму [65].

При значительном пересыщении водородом в порах может возникнуть высокое давление, способное деформировать и разрушать металл. При повышенных температурах и давлении, молекулярный водород в порах может вызвать разрушение по границам зерен без приложения внешних сил, изменяя ряд физико-механических свойств [5].

Сплавы на основе негидридообразующих металлов, таких как железо, представляют собой двухфазные системы, состоящие из твердого раствора водорода в кристаллической решетке и выделений молекулярного водорода в порах. Водород также способен вступать в химические реакции с примесями в металле, образуя новые фазы, например, метан в стали [65].

### **1.5 Технологические и металлургические методы предотвращения стресс-коррозии**

Согласно [4], наиболее распространенными технологическими методами борьбы со стресс-коррозией магистральных трубопроводов являются:

- **Снижение температуры и давления транспортируемого продукта:**

- Снижение температуры замедляет кинетику механохимического процесса разрушения, обусловленного уменьшением скорости растворения металла в полости трещины и ее вершине.

- Повышение температуры, наоборот, ускоряет процессы старения стали и деградации антикоррозионной изоляции, что негативно сказывается на долговечности трубопровода.

• **Увеличение толщины стенки трубы:**

- Более толстая стенка трубы нивелирует часть растягивающих напряжений и максимизирует ресурс, так как усложняет трещине рост за счет толщины, которую необходимо преодолеть до разгерметизации трубопровода.

• **Модификация катодной защиты:**

- Катодная защита является эффективным методом защиты от коррозии, однако в некоторых случаях может способствовать развитию стресс-коррозии.

- Отказ от катодной защиты, хотя и является радикальным решением, приводит к повышению риска разрушения трубопроводов вследствие общей коррозии.

Предотвращение стресс-коррозии трубопроводов оказывается сложной задачей. Точный контроль поляризационного потенциала по всей длине трубопровода затруднен из-за неравномерного распределения потенциала [102]. Попытки повысить потенциал на поверхности трубопровода или использовать прерывистую катодную защиту оказались неэффективными [74].

Применение локальных цинковых протекторов для подкачки потенциала под отслоившейся изоляцией часто неосуществимо из-за образования труднорастворимых соединений на поверхности цинка [57].

Перспективным направлением является использование комбинированных покрытий с алюминиевым подслоем, обеспечивающих более высокую адгезию полимерного покрытия и протекторное действие [4].

К металлургическим методам предупреждения стресс-коррозии относятся:

• **Подготовка поверхности труб:**

- Создание остаточных сжимающих напряжений на поверхности трубы с помощью дробеструйной или пескоструйной обработки.

- **Уменьшение внутренних остаточных напряжений:**

- Снижение внутренних напряжений в структуре трубы с помощью термомеханической обработки или других методов.

- **Снижение чувствительности стали к стресс-коррозии:**

- Легирование стали специальными элементами [59, 70, 75] или модификация ее микроструктуры с целью повышения коррозионной стойкости.

### **1.6 Анализ существующих и принципиально возможных методов контроля стресс-коррозии газопроводов**

Диагностика стресс-коррозионных трещин в трубопроводах может быть осуществлена с помощью различных методов, включающих:

- **Внутритрубную дефектоскопию:** применение специализированных приборов, перемещающихся по внутренней полости трубы, позволяет обнаружить дефекты, расслоения, а также общую и локальную коррозию.

- **Поверхностную инспекцию методами неразрушающего контроля:** применение таких методов, как акустическая эмиссия, магнитные методы, капиллярный и магнитофлюоресцентный метод контроля выявляет дефекты поверхности, включая коррозионные трещины.

- **Гидростатическое переиспытание:** метод, основанный на создании избыточного давления внутри трубопровода, позволяет обнаружить трещины путем регистрации утечек или деформаций.

Дефектоскопы, движущиеся внутри трубы, «разработаны для обнаружения дефектов и расслоений металла, общей и язвенной коррозии» [9, 16]. Они имеют некоторые проблемы с чувствительностью к обнаружению дефектов при неправильно подобранных условиях работы [49, 106]. Существуют ультразвуковые и магнитные дефектоскопы, а также дефектоскопы комбинированного действия для поиска продольных трещин, однако их применение в газовых трубах не эффективно т.к. не обеспечивается акустический контакт между датчиками и верхней образующей трубы. К тому

же многие газопроводы не приспособлены для проведения внутритрубной диагностики, т.к. имеют в составе крутоизогнутые отводы в 1,5 диаметра, вставки различного диаметра и неравнопроходную арматуру или вовсе не оснащены стационарными камерами пуска и приема очистных и диагностических приборов.

Метод акустической эмиссии ограничен значительным затуханием акустического сигнала в подземных сооружениях и неэффективен на ранних стадиях трещинообразования [95].

Визуальный осмотр и методы неразрушающего контроля требуют значительных времени и ресурсов и применимы лишь при капитальном ремонте или аварийных ситуациях [62].

Гидравлическое переиспытание является доминирующим методом диагностики [3], однако оно не гарантирует полного обнаружения дефектов и может даже способствовать росту существующих трещин [1, 2].

Комбинированный метод, сочетающий гидравлическое переиспытание с акустической эмиссией, является перспективным, однако его применение к подземным газопроводам еще не достаточно изучено [1, 2].

Так же существует метод диагностики зарождающихся трещин в трубопроводных системах на основе численного анализа характеристик гидравлических переходных процессов происходящих в трубопроводах [107], которые теоретически можно приспособить для применения в газопроводах, в том числе, т.к. помимо гидравлических процессов метод учитывает зависимость развития микротрещин от турбулентности потока.

Магнитные методы неразрушающего контроля, широко применяемые для диагностики ферромагнитных стальных трубопроводов, основаны на изучении магнитных свойств материала [8].

Ферромагнетики характеризуются наличием доменов - областей спонтанной намагниченности, разделенных узкими переходными зонами. При отсутствии внешнего магнитного поля векторы намагниченности доменов

ориентированы хаотично, а при наложении внешнего поля происходит переориентация доменов, приводящая к намагничиванию материала.

Ключевыми параметрами, используемыми в магнитных методах неразрушающего контроля, являются коэрцитивная сила ( $H_c$ ), намагниченность ( $M$ ), остаточная магнитная индукция ( $B_r$ ), магнитная проницаемость ( $\mu$ ), параметры петли гистерезиса ( $B(H)$ ), параметры скачков Баркгаузена, а также параметры магнитооптического эффекта.

Методы контроля классифицируются по методу сбора исходных данных: магнитопорошковый, магнитографический, феррозондовый, эффекта Холла, индукционный, пондеромоторный, магниторезистивный, магнитооптический и анизотропный.

Наиболее распространены методы, использующие в качестве информативных параметров скачки Баркгаузена и коэрцитивную силу.

В 1919 году немецкий физик Г. Баркгаузен обнаружил возможность скачкообразного перемагничивания ферромагнитных материалов в результате воздействия внешнего магнитного поля. Данное явление, получившее название эффекта Баркгаузена, обусловлено дискретным смещением границ магнитных доменов.

Число, форма, спектральное распределение скачков Баркгаузена нашли широкое применение для контроля качества и свойств металлических изделий малой толщины, поскольку при значительной толщине анализируемого изделия сигнал сливается в сплошной шум. Поскольку трубы трубопроводов представляют собой толстостенные массивные изделия, этот метод магнитного анализа не может быть применим для контроля процессов, протекающих при стресс-коррозии магистральных газопроводов.

Коэрцитивная сила  $H_c$  (от латинского *coercitio* — удерживание) — напряженность магнитного поля, необходимая для размагничивания предварительно намагниченного до насыщения ферромагнитного материала. Она является величиной характерной для каждой марки стали и определяется ее

химическим и фазовым составом, размером зерна, плотностью дислокаций и величиной внутренних напряжений, существующих в конструкции.

Так существующая зависимость между твердостью стали и её коэрцитивной силой используется на практике при контроле правильности использованных режимов термической обработки анализируемого изделия. А зависимость величины  $H_c$  от уровня напряжений в конструкции нашла применение для контроля напряженного состояния металлоконструкций производственных объектов различного назначения, а также при определении степени деформации и остаточного ресурса металлоконструкций [8].

Практически все трубопроводные низкоуглеродистые и малолегированные стали характеризуются низким значением  $H_c$  (2...6 А/см) в исходном состоянии, возрастающим в процессе эксплуатации в 2—3 раза к моменту разрушения. При этом, величина  $H_c$  и остаточная пластическая деформация  $\epsilon_{ост}$  низкоуглеродистых и малолегированных сталей для находятся между собой в линейной зависимости вида (1.9) [8]:

$$H_c = H_c^0 + AE \quad (1.9)$$

где  $H_c^0$  — значение коэрцитивной силы для стали в исходном состоянии;  $A$  — коэффициент, характерный для каждой марки стали, что по величине  $H_c$  позволяет проводить мониторинг накопления упруго-пластических деформаций в металле в процессе его эксплуатации, а также прогнозировать число циклов до разрушения.

Оказалось, что для указанных сталей аналогичная зависимость наблюдается между коэрцитивной силой ( $H_c$ ) и напряжением ( $\sigma$ ). Наличие зависимости  $H_c - \sigma$ , полученной при испытании образцов сталей на одноосное растяжение (Рисунок 1.15), позволяет контролировать уровень напряжений в различных точках объекта [8].

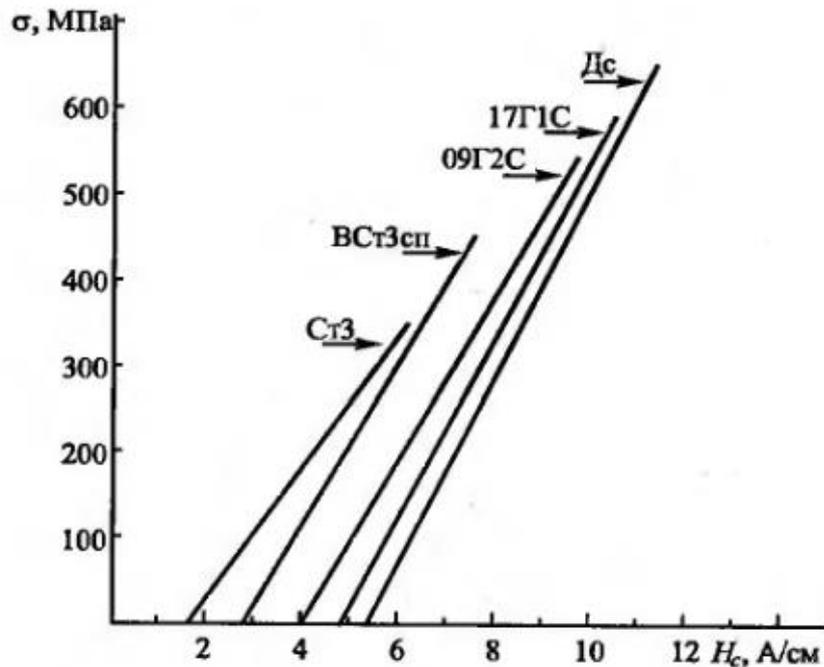


Рисунок 1.15 – Номограмма для контроля по коэрцитивной силе напряжений при одноосном растяжении плоских образцов из конструкционных сталей [8]

Применение указанных зависимостей, с погрешностью, не превышающей 5%, позволяет выявлять максимальные напряжения, действующие в элементах металлоконструкций, с локализацией зон наибольших концентраций напряжений.

Рисунок 1.16 иллюстрирует зависимости коэрцитивной силы от напряжения для различных марок конструкционных сталей (Ст3, 20, 09ГС2) [8], полученные при одноосном растяжении плоских образцов до предела прочности соответствующего материала. Видно (рисунок 3.16), что зависимость  $H_c - \sigma$  имеет линейный характер до достижения значения  $H_c^T$ , соответствующего пределу текучести материала ( $\sigma_T$ ). На кривой  $H_c - \sigma$  в этот момент появляется небольшая площадка, как признак возникновения пластических деформаций. При этом угол наклона кривых  $H_c = f(\sigma)$  в упругой области деформаций практически одинаков для всех представленных на рисунке сталей.

При дальнейшем повышении напряжений в области пластических деформаций рост  $H_c$  продолжается вплоть до значения  $H_c^B$ , соответствующего пределу прочности металла  $\sigma_B$  [8].

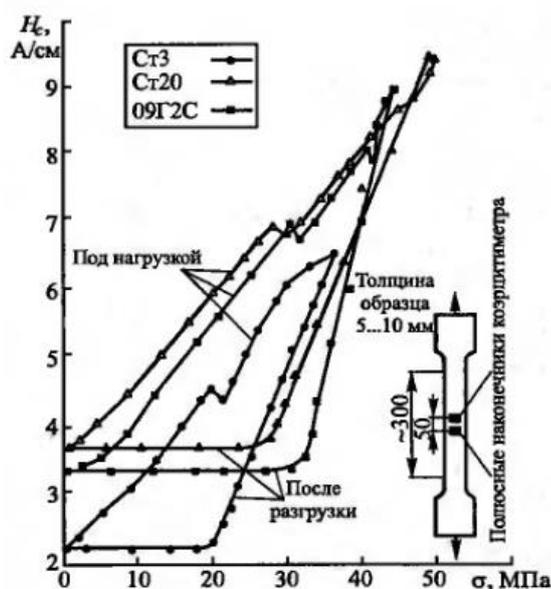


Рисунок 1.16 – Измерение коэрцитивной силы на плоских образцах из стали Ст3, 20, 09Г2С при испытании на растяжение непосредственно при нагрузке и после разгрузки на каждой ступени нагружения [8]

Автор [8] отмечает, что в случае наличия остаточных напряжений сжатия в стальном образце до проведения испытаний (например, после процедуры обкатки), наблюдается снижение коэрцитивной силы ( $H_c$ ) до значения  $H_c^0$  при начале растяжения, после чего происходит ее рост в соответствии с описанным ранее механизмом. Аналогичный процесс может быть зафиксирован в трубопроводах, подвергнутых процедуре экспандирования при производстве.

«Микро- и макродефекты структуры углеродистых и малолегированных сталей, накапливаясь в процессе циклического нагружения, как бы собирают и хранят информацию, однозначно связанную с максимальными величинами действовавших нагрузок, в результате чего структура доменов выполняет функции магнитной памяти поврежденности металла. Запас энергии, затрачиваемой на накопление повреждений и разрушение, примерно одинаков для данных марок сталей как при статическом, так и циклическом нагружениях» [8], т.е.  $H_c^B \sim H_c^{уст}$ . Это позволяет использовать магнитный метод для анализа усталостного разрушения конструкций.

«Для измерения коэрцитивной силы применяются коэрцитиметры, оснащенные приставным электромагнитом, в качестве магнитного

преобразователя которого используется датчик Холла. Схема приставного электромагнита представлена на рисунке 1.17» [8].

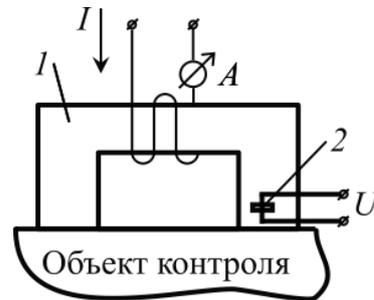


Рисунок 1.17 – Схема приставного П-образного электромагнита: 1 – электромагнит; 2 – датчик Холла [8]

«Коэрцитиметр модели КРМ-ЦК-2, оснащенный автономным источником питания – портативным аккумулятором, интегрированным с измерительным блоком, пригоден для проведения диагностики различных объектов в полевых условиях, включая взрывоопасные среды» [8].

Прибор определяет коэрцитивную силу ( $H_c$ ) посредством измерения тока, компенсирующего остаточную намагниченность объекта в замкнутой магнитной цепи, образованной электромагнитом и исследуемым объектом. (Рисунок 1.17) После намагничивания объекта импульсами тока, остаточная намагниченность компенсируется током обратного направления, измеряемым датчиком Холла. Вычисленное значение  $H_c$  отображается на дисплее.

Анализ распределения  $H_c$  по поверхности объекта позволяет оценить его напряженно-деформированное состояние. Зоны с максимальной концентрацией напряжений ( $H_c^{max}$ ) сравниваются с пределами текучести и прочности материала ( $H_c^T$ ,  $H_c^B$ ). В упругой или упругопластической области значения  $H_c^{max}$  пересчитываются в напряжения  $\sigma$  с помощью номограмм. Затем  $\sigma$  сравниваются с допустимыми значениями напряжений ( $\sigma_{доп}$ ), полученными при расчете прочности конструкции.

Коэрцитиметрический метод отличается простотой реализации. Однако его применение ограничено кругом решаемых задач. В частности, он не позволяет идентифицировать участки с остаточными напряжениями,

возникшими в результате наводороживания. Она определяется тем обстоятельством, что намагничиванию при использовании метода подвергается весь объем анализируемого объекта, находящийся между полюсными наконечниками, и он фиксирует участки конструкции, у которых область повышенных напряжений распространена на всю ее толщину стенки. В случае же индукционной стадии стресс-коррозии, глубина наводороженного слоя составляет доли миллиметра и, соответственно, только на этой глубине возникают дополнительные остаточные напряжения, вызванные воздействием водорода, которые метод зафиксировать не может.

В результате, как можно заключить из сказанного выше, весь комплекс мер, разработанный в настоящее время для фиксации стресс-коррозионных дефектов, не снимает тему своевременного обнаружения подобных дефектов.

### **1.7 Выводы по главе 1**

1. Транспортировка углеводородов посредством трубопроводных систем является критическим элементом глобальной энергетической инфраструктуры. Обеспечение безопасной и бесперебойной эксплуатации таких систем представляет собой первостепенную научно-техническую задачу. Одним из наиболее значимых факторов, приводящих к аварийным ситуациям на магистральных газопроводах как в Российской Федерации, так и за ее пределами, является коррозионное растрескивание металла трубы под воздействием напряжений. Данный феномен, известный также как стресс-коррозия, развивается преимущественно на внешней поверхности трубопровода.

2. Процесс стресс-коррозии протекает при одновременном воздействии на трубу коррозионной среды и поверхностных растягивающих напряжений и никогда не наблюдается в результате действия поверхностных сжимающих напряжений.

3. Существует связь между протеканием процесса стресс-коррозионного поражения газопровода и возникновением в поверхностном слое его материала области повышенных напряжений.

4. Согласно наиболее аргументированной и принятой в настоящее время точке зрения, причиной стресс-коррозии магистральных газопроводов является наводороживание материала их трубы, происходящее из-за появления на металлической поверхности атомарного водорода, как продукта электролиза грунтовой воды, контактирующей с газопроводом в месте с разрушенной изоляцией.

5. Не смотря на комплекс мер, разработанный в настоящее время для диагностирования стресс-коррозии, проблема ее своевременного обнаружения является актуальной.

## **ГЛАВА 2 РАЗРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ УСТАНОВКИ ПО ИЗМЕРЕНИЮ СИГНАЛА РГМН НА ОБРАЗЦАХ ТРУБНЫХ СТАЛЕЙ В УСЛОВИЯХ, ИМИТИРУЮЩИХ ИНКУБАЦИОННУЮ СТАДИЮ РАЗВИТИЯ СТРЕСС-КОРРОЗИИ**

### **2.1 Обоснование возможности определения дефектного участка трубопровода с стресс-коррозионным поражением по результатам магнито-анизотропных измерений**

При разработке метода исследования и контроля структуры материала зон трубопроводов, пораженных стресс-коррозией, исходили из того, что причиной указанного поражения является обогащение металла трубы электролитическим водородом, что должно сопровождаться появлением там дополнительных механических напряжений, которые можно будет зарегистрировать магнито-анизотропным методом.

Ниже представлены литературные данные подтверждающие, что процесс наводороживания металлических конструкций, действительно, сопровождается появлением в их поверхностных слоях дополнительных остаточных напряжений.

Так в работе [14] на примере высокохромистой нержавеющей стали экспериментально установлено возникновение остаточных напряжений первого рода в пластинах металла в результате одностороннего насыщения их водородом путем катодной обработки. Максимальная величина этих остаточных напряжений составляла 60 – 70 МПа; толщина слоя, в котором в основном сосредоточены эти напряжения, – примерно 0,03÷0,04 мм. Показано, что путем нагрева наводороженных пластин при температуре 200-300°С происходит удаление водорода и почти полное исчезновение искривления (прогиба), предварительно приобретенного при одностороннем наводороживании. Причиной возникновения остаточных напряжений, согласно [14], является неравномерное поглощение водорода поверхностью металла с превалирующим поглощением его по границам зерен.

Авторами [53] экспериментально установлено, что при одностороннем электрохимическом насыщении водородом палладиевая пластина претерпевает изгиб, что авторы связывают с появлением в поверхностных слоях пластины механических напряжений (в какую сторону отклонялась пластина и какие эти напряжения – *сжимающие* или *растягивающие* в работе не сообщается). Представленные данные указывают на зависимость величины стрелы прогиба от времени наводороживания.

Проведение электролитического насыщения водородом образцов из стальной или железной проволоки, как в спиральной, так и в линейной конфигурации, а также трубчатых образцов, приводит к их удлинению, что свидетельствует о появлении растягивающих напряжений в материале. Величина деформации при катодной обработке прямо пропорциональна количеству поглощенного образцом водорода. Примечательно, что деформация сохраняется даже после полного удаления водорода из образца [29, 45].

Аналогичное явление наблюдается при электролитическом насыщении трубной стали 17ГС катодным водородом. Процесс приводит к увеличению микротвердости стали на 10-30 МПа в течение 250 часов, что обусловлено возникновением дополнительных растягивающих напряжений, которые в совокупности с кольцевыми растягивающими напряжениями, вызванными рабочим давлением в трубопроводе, способствуют формированию "водородного" надреза [50].

Данные, полученные при электролитическом насыщении водородом кольцевого образца с прорезью вдоль образующей, подтверждают возникновение растягивающих напряжений в результате наводороживания (Рисунок 2.1, а). Измерение ширины прорези до и после насыщения, а также после вакуумного отжига при различных температурах, позволяет установить зависимость деформации от количества поглощенного водорода и температуры отжига.

В целом, полученные результаты свидетельствуют о том, что электролитическое насыщение водородом оказывает существенное влияние на

механические свойства металлических материалов, вызывая увеличение деформации и микротвердости, а также формирование "водородных" надрезов [29]. Данные исследования являются ценным вкладом в понимание механизмов взаимодействия водорода с металлами и его влияния на прочность и долговечность конструкций.

В результате возникновения растягивающих напряжений, обусловленных наводороживанием, наблюдалось постепенное увеличение ширины щели. Зависимость ширины щели  $g$  от «продолжительности насыщения водородом» представлена на Рисунок 2.1, б».

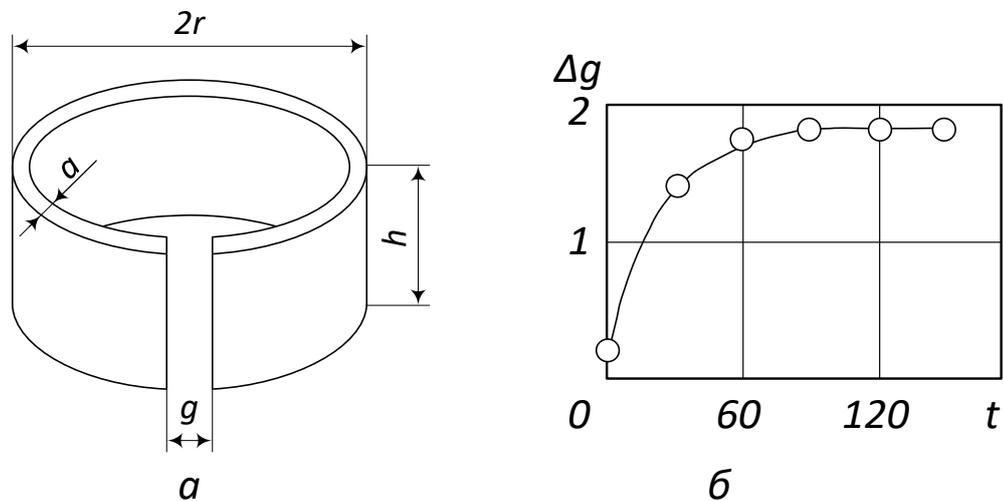


Рисунок 2.1 – «Деформация кольцевого образца в зависимости от продолжительности насыщения водородом внутренней поверхности» [29]

Результаты описанного исследования приведены Таблица 2.1.

Таблица 2.1 – «Деформация кольцевого образца в результате насыщения водородом и последующей десорбции водорода при отдыхе и вакуумном отжиге» [29]

№ п/п	Деформация, мм, после					Количество водорода, $см^3/100г$ (ppm)		
	насыщения водородом через		насыщения водородом и вакуумного отжига при температуре, °C					
	5 мин	сутки	50	200	650	50	200	650
1.	0,46	0,47	0,44	0,44	0,49	41	18,4	-
2.	0,88	0,90	0,87	0,87	0,97	117	1,8	3,5
3.	1,2	1,2	1,17	1,2	1,34	137	-	29,1

Факт того, что деформация трубчатого образца, возникшая при насыщении водородом, в результате удаления водорода не исчезает, служит, по мнению [29], подтверждением, что причиной деформации всего образца является остаточная деформация металла на внутренней поверхности кольца, вызванная высоким давлением молекулярного водорода в порах. О деформации металла под влиянием высокого давления молекулярного водорода в порах свидетельствует также выпучивание поверхности металла, подвергнутого электролитическому наводороживанию [29].

К выводу, что искажение кристаллической решетки и холодная деформация (наклёп) увеличивают поглощение водорода сталью, но снижают диффузию водорода приходит автор [10]. При этом термическая обработка (снятие остаточных напряжений/деформаций) увеличивает диффузию водорода, но снижают его абсорбцию в металле. (По мнению [10] водород рекомбинировавший во внутренних полостях может создавать давление «в несколько сот атмосфер», однако «... далеко не все замкнутые дефекты структуры могут служить ловушками-коллекторами, проникнув в которые протоны водорода рекомбинируют и молизуются»).

Таким образом, как можно заключить из данных, представленных выше и в п. 1.6, электролитическое наводороживание трубопроводов, как причина инкубационной стадии развития стресс-коррозии, должно привести к изменению структуры металла подповерхностного слоях их трубы с появлением там дополнительных остаточных напряжений (*сжимающих* или *растягивающих* – вопрос дискуссионный и требующий проверки), обнаружение которых может служить индикатором протекающего процесса наводороживания и, как следствие, стресс-коррозии.

В то же время, применяемые до настоящего времени методы обнаружения изменений в структуре сталей, наводороженных при стресс-коррозии, и появления в их подповерхностном слое дополнительных напряжений, как путем изучения шлифов, так и косвенно, например, по повышенному содержанию

водорода, являются разрушающими или не позволяющими получить корректные результаты [5].

Так, при определении содержания водорода в металлах микроанализаторами типа LECO, анализ производится на образцах («карандашной» пробе), вырезаемых из анализируемой конструкции, с фиксацией количества водорода, находящегося во всем объеме образца. Естественно, устанавливаемая таким путем концентрация водорода, совершенно не совпадает с его концентрацией в тонком наводороженном подповерхностном слое металла, имеющем место на начальной стадии стресс-коррозии.

Использование для обнаружения изменений в структуре наводороженных сталей такого косвенного метода, как измерение поверхностной микротвердости, требует тщательной обработки поверхности, что весьма затруднительно в условиях диагностирования дефектных фрагментов трубопроводов.

Это обуславливает разработку новых высокочувствительных, эффективных методов неразрушающего контроля для выявления зон локальных наводороживаний трубопроводов, как зон подверженных стресс-коррозии, и средств их осуществления, которые построены в первую очередь на новых эффектах и явлениях.

Так, например, известен эффект расширения межплоскостного расстояния кристаллической решетки металла в результате проникновения в нее водорода, сопровождаемого изменением формы регистрируемого рентгеновского сигнала. В работе [29] сообщается, что в результате электролитического насыщения водородом литого железо-никель-алюминиевого сплава происходит незначительное изменение параметра решетки материала (с  $2,872 \cdot 10^{-10}$  до  $2,874 \cdot 10^{-10}$  м) и весьма существенное увеличение ширины рентгеновских интерференционных линий (с 0,830 до 1,270 мм). Аналогичные данные были получены и на железе вакуумной плавки. В результате наводороживания ширина линий для него возросла с 0,086 до 0,125 мм. При этом указанное размытие рентгеновских отражений оказалось такими же, как в случае пластической

деформации образца растяжением на 5 %. Это дало основание считать, что причиной размытия служит наклеп, вызываемый пластической деформацией металла под воздействием высокого давления молекулярного водорода в порах, а рентгеноструктурный метод анализа может служить для обнаружения водорода в сталях.

Разработанные современные портативные дифрактометры, например неразрушающий рентгеновский кристалл-дифракционный анализатор «НЕРКА» с глубиной проникновения сигнала до 10 мкм, позволяют определять величину расширения межплоскостного расстояния кристаллической решетки металла в результате проникновения в нее водорода в полевых условиях, с последующим расчетом содержания водорода в поверхностном слое конструкции. Недостатками метода являются высокие требования к чистоте анализируемой металлической поверхности и необходимость в получении градуировочной кривой зависимости параметра искажения кристаллической решетки анализируемой трубопроводной стали от содержания в ней водорода.

С другой стороны, известно [23], что наводороживание стали вызывает повышение коэрцитивной силы  $H_c$ , снижение магнитной проницаемости  $\mu$ , повышение потерь на гистерезис, а также снижение электропроводности. Это объясняется появлением напряженного состояния в решетке сплава, обусловленного повышением давления молекулярного водорода в коллекторах.

Об изменении доменной структуры ферромагнетика при появлении пор, микро- и макротрещин, образовавшихся в результате воздействия высоких концентраций водорода в металле, сообщается в работе [78]. Исходя из результатов экспериментов, проведенных на образцах низкоуглеродистых сталей, наводороженных электролитическим методом и из газовой фазы, ее авторы отмечают, что присутствие водорода влияет на генерацию сигналов магнитоакустической эмиссии (МАЭ), регистрируемых при перемагничивании образцов – сумма амплитуд сигналов увеличивается на 16% по сравнению с ненаводороженным материалом (Рисунок 2.2), а для пластически деформированной стали на 23%. Такие результаты, по мнению авторов [78],

дают основание рассматривать метод МАЭ, как новый метод неразрушающего контроля оборудования, проводимый в режиме реального времени в условиях эксплуатации с целью выявления очагов локальных водородных повреждений; при его разработке необходимо принимать дополнительные меры по устранению неоднозначности показателей концентрации при одинаковых значениях суммарного счета сигналов МАЭ.

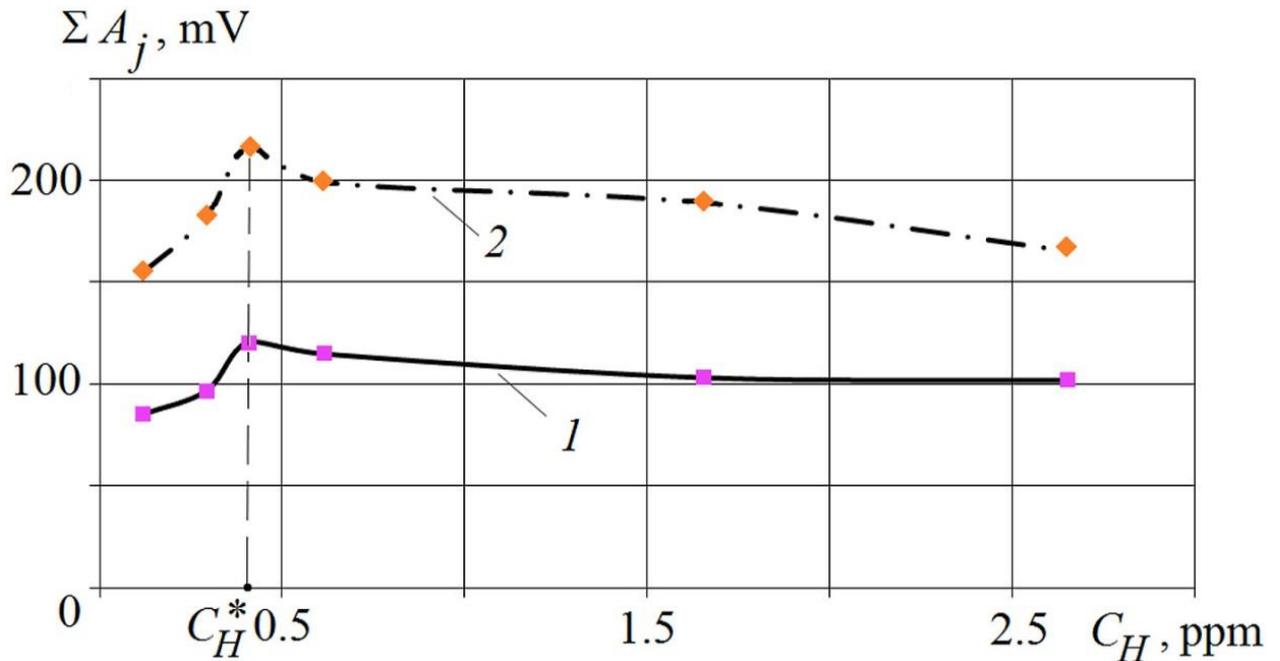


Рисунок 2.2 – Зависимости суммы амплитуд сигналов МАЭ от концентрации водорода для образцов низкоуглеродистой стали при различной индукции магнитного поля: 1-0,4 Тл; 2-0,8 Тл [78]

Применение метода магнитоакустической эмиссии (МАЭ) для локализации наводороженных участков трубы на ранних стадиях стресс-коррозии сталкивается с существенными ограничениями. Ключевым фактором является то, что процедура намагничивания, необходимая для последующего перемагничивания в рамках метода МАЭ, затрагивает весь объем анализируемого объекта, расположенный между полюсными наконечниками магнита. В ситуации, когда водород сосредоточен не во всем объеме материала, а лишь в тонком поверхностном слое трубы, его присутствие методом МАЭ может остаться незамеченным.

В отличие от МАЭ, магнито-анизотропный метод (ММА) анализа, основанный на фиксации изменений доменной структуры металла,

возникающих под действием напряжений, обладает значительно более высокой чувствительностью к тонким подповерхностным изменениям. ММА позволяет выявить наводороживание в тонком ( $\delta \sim 0,5 - 1$  мм) подповерхностном слое металлической конструкции, что делает его перспективным инструментом для ранней диагностики стресс-коррозионных процессов.

Таким образом, ММА представляет собой более эффективный метод для выявления наводороживания в сравнении с МАЭ, особенно на ранних стадиях процесса. Способность ММА фиксировать изменения доменной структуры в тонком поверхностном слое металла делает его незаменимым инструментом для своевременной диагностики стресс-коррозии и предотвращения возможных аварий.

Поскольку ММА базируется на анализе трансформации доменной структуры металла под воздействием механических напряжений, было логично связать величину сигнала, регистрируемого при использовании данного метода, с величиной механических напряжений, возникающих в результате наводороживания, а по ним и с интенсивностью изменений, происходящих в структуре подповерхностного слоя металла.

Магнито-анизотропный метод, основанный на принципе измерения электродвижущей силы, наводимой в измерительных катушках датчика слабым переменным магнитным полем (Рисунок 2.3), базируется на магнито-упругом эффекте. Последний заключается в изменении магнитных свойств ферромагнитных материалов (величины и вектора магнитной индукции, магнитной проницаемости и др.) под воздействием упругих деформаций. При этом интенсивность изменения указанных свойств для различных направлений в образце отличается друг от друга. Данное явление, получившее название магнитной анизотропии, использовано при разработке магнито-анизотропного метода [19, 20].

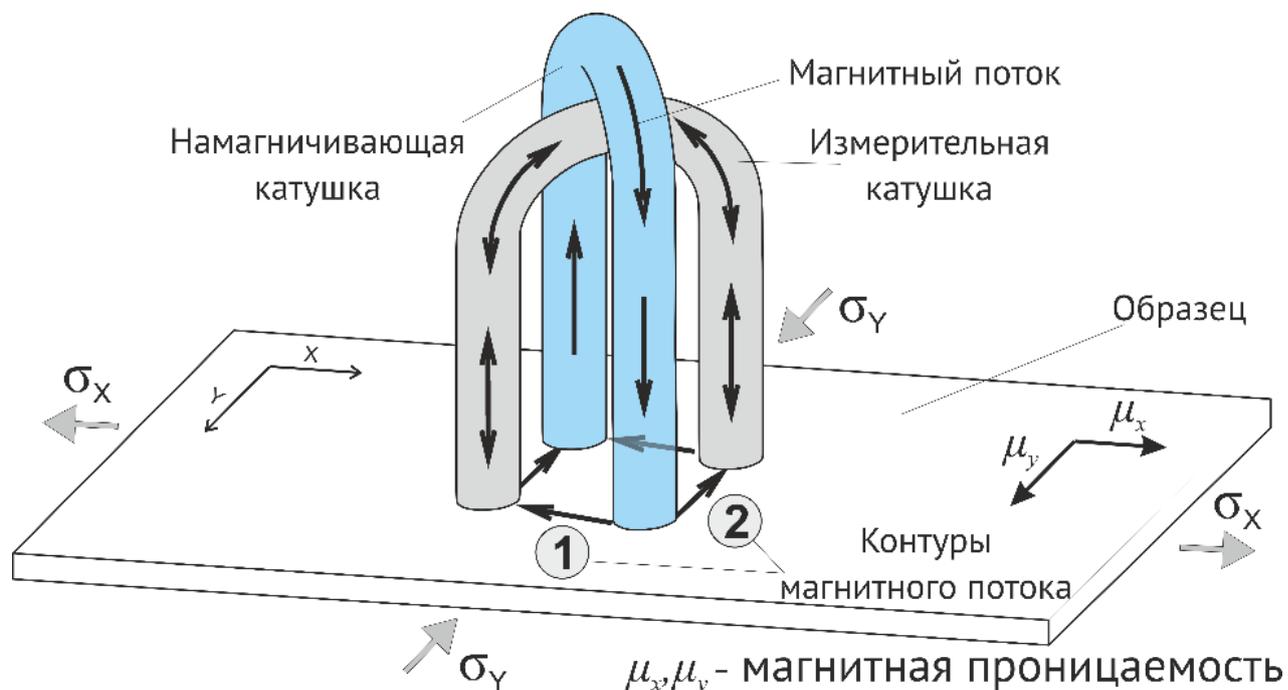


Рисунок 2.3 – Схема электромагнитных измерений при использовании магнито-анизотропного метода

Сведения о связи получаемых с использованием метода магнитной анизотропии показателей с величиной напряжений, существующих в конструкциях, описаны в работах [17, 48, 97]. Метод применим для ферромагнитных сталей любых марок и, как следствие, соответственно, для большинства магистральных и технологических трубопроводов. Он позволяет по значению и углу поворота вектора магнитной индукции определить знак и величину разности механических напряжений в ферромагнетике для плосконапряженного состояния. Участок металлической конструкции с повышенной концентрацией местных напряжений идентифицируется по наличию на нем повышенной разности главных механических напряжений (РГМН) – продольного ( $\sigma_1$ ) и поперечного ( $\sigma_2$ ), как параметров, характеризующих диапазон верхней и нижней границ нормальных напряжений, действующих по площадкам (сечениям) металлической конструкции.

Магнито-упругие измерения основаны на фундаментальной взаимосвязи между механическими напряжениями и магнитными свойствами материала. Данное явление, известное как магнито-упругий эффект, проявляется в

изменении магнитных свойств материала под воздействием внешних механических напряжений.

Магнито-упругая чувствительность материала определяет степень изменения его магнитных свойств в ответ на изменение механического напряжения. Она характеризует чувствительность материала к магнито-упругому эффекту и зависит от его физико-химических свойств, таких как кристаллическая структура, магнитные и механические свойства (2.1) [17]:

$$\lambda = \frac{\partial B}{\partial \sigma}, \quad (2.1)$$

где  $B$  - магнитная индукция (характеризуется величиной и направлением действия),  $\sigma$  - механическое напряжение.

Магнито-анизотропный преобразователь, как следует из его названия, основан на использовании явления **магнитной анизотропии** - зависимости магнитных свойств материала от направления намагничивания. В основе работы преобразователя лежит принцип поворота вектора магнитной индукции  $B$ , создаваемого первичной обмоткой в зоне измерений. (2.2) [17]:

$$U = K \cdot B_{\text{ср}} \cdot S_0 \cdot f_{\text{п}} \cdot \sin \beta \omega \quad (2.2)$$

где  $B_{\text{ср}}$  - усредненное значение индукции;

$S_0$  - площадь, охватываемая обмоткой;

$K$  - коэффициент пропорциональности;

$\beta$  - угол между плоскостью измерительной обмотки  $\omega$  и вектором магнитной индукции  $B$ ;

$f_{\text{п}}$  - частота питающего напряжения.

Данная формула справедлива для случая коллинеарности векторов магнитной индукции  $B$  и механического напряжения, действующего на материал.

Поворот вектора магнитной индукции, обусловленный изменением механических напряжений в материале, может быть описан изменением его ортогональных составляющих.

В результате, выходной сигнал "крестового" магнито-анизотропного преобразователя, в котором две измерительные обмотки расположены под углом 90 градусов друг к другу, прямо пропорционален разности главных механических напряжений (РГМН).

Таким образом, "крестовой" преобразователь без дополнительной обработки сигнала позволяет определить разность главных напряжений в материале, что является ценным инструментом в контроле напряжений и деформаций в различных технических системах (2.3) [17]:

$$\tau = \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2}, \quad (2.3)$$

и, соответственно, уровню эквивалентных напряжений (по Треска и Сен-Венану) в подповерхностном слое данного участка металлоконструкции.

## **2.2 Разработка экспериментальной установки и методики испытаний**

Для адекватного моделирования инкубационной стадии стресс-коррозионного процесса на участке магистрального газопровода с отслоившейся изоляцией, в рамках экспериментальной методики, необходимо обеспечить выполнение следующих критических условий:

**1. Электролитическое наводороживание:** В соответствии с механизмами наводороживания на натуральных трубопроводах, происходящего в грунтовых водах при стресс-коррозии, наводороживание испытательных образцов следует осуществлять с помощью электролитического метода.

**2. Моделирование защиты от агрессивной среды:** В аналогии с реальными трубопроводами, где вся поверхность, за исключением участка с отслоившейся изоляцией, защищена от агрессивного воздействия среды, необходимо использовать образцы, вся поверхность которых защищена слоем диэлектрического покрытия. Рабочая зона, свободная от изоляции, должна быть выделена и использоваться для наводороживания.

**3. Моделирование напряженно-деформированного состояния:** Для реалистичного моделирования напряженно-деформированного состояния материала трубы, металл подповерхностного слоя рабочей зоны образцов в

процессе наводороживания следует подвергать действию растягивающих напряжений  $\sigma_p \sim 0,7 \sigma_T$ , где  $\sigma_T$  - предел текучести материала образца. Эти напряжения должны быть близки к величине кольцевых растягивающих напряжений, характерных для магистральных газопроводов.

Применение моделирования с учетом перечисленных условий позволяет достичь высокой степени реалистичности и получить достоверные данные о кинетике и механизмах стресс-коррозионного разрушения в условиях отслоения изоляции на трубопроводах.

В качестве рабочей среды для электролитического наводороживания был выбран 0,1 н. раствор  $H_2SO_4$  + 1,5 г/л  $CS(NH_2)_2$  (тиомочевина), как среда, нашедшая широкое применение для электролитического наводороживания образцов ( Приложение А).

В качестве объектов исследований были выбраны трубные феррито-перлитные стали марок 08пс, 20, 17ГС, 09Г1, 10ХСНД, 35Г2Ф, широко используемые в качестве материалов для строительства магистральных газопроводов.

Выбор данных сталей обусловлен их распространенностью в газотранспортной инфраструктуре и релевантностью для изучения стресс-коррозионного разрушения в условиях наводороживания.

Для проведения экспериментов были подготовлены образцы двух типов:

**1. Пластины:** Пластины размерами 150x50x3 мм были вырезаны из листов стали после холодной прокатки (Рисунок 2.4, а). Часть пластин подвергалась последующей фрезеровке для создания определенной геометрии поверхности.

**2. Фрагменты трубы:** Фрагменты трубы размерами 210x430x15 мм были вырезаны из газопроводной трубы диаметром 720 мм и толщиной стенки 15 мм, изготовленной из стали марки 17ГС (Рисунок 2.4, б).

Для изоляции от электролитического наводороживания вся поверхность пластин и фрагментов трубы, за исключением рабочей зоны размером 30x30 мм, была защищена диэлектрическим покрытием. Рабочая зона представляла собой

незащищенный участок, на котором осуществлялось наводороживание образцов.

Такая подготовка образцов обеспечивает контролируемые условия для исследования влияния наводороживания на механические свойства и стресс-коррозионную стойкость исследуемых сталей.

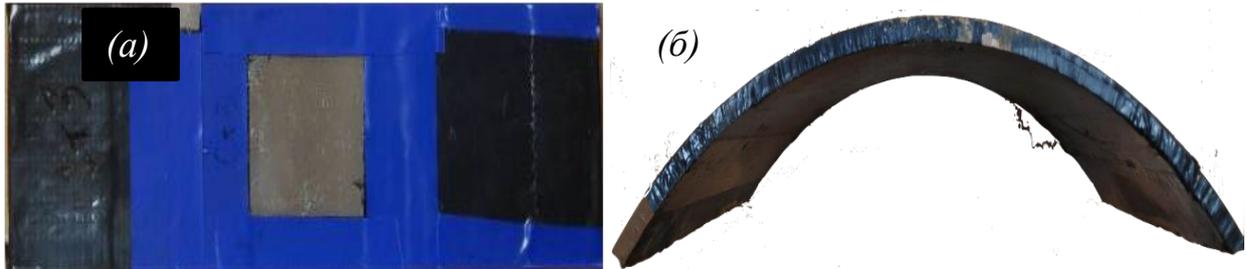


Рисунок 2.4 – Вид пластин (а) и фрагментов (б) из трубных сталей, использованных в экспериментах

Для придания металлу наводороживаемых образцов необходимых растягивающих напряжений, пластины подвергались изгибу в струбцинах до заданной расчетной стрелы прогиба  $h$  (Рисунок 2.5), которая контролировалась индикатором часового типа (Рисунок 2.6). Данная процедура обеспечивала создание в подповерхностном слое металла центральной рабочей зоны пластины растягивающих напряжений  $\sigma_p$ , приблизительно равных  $0,7 \sigma_T$ , где  $\sigma_T$  - предел текучести материала образца.

Такая величина растягивающих напряжений была выбрана с учетом реальных условий эксплуатации магистральных газопроводов, где кольцевые растягивающие напряжения в стенке трубы также составляют значительную долю от предела текучести материала.

Создание напряженно-деформированного состояния в образцах с помощью изгиба в струбцинах (2.4) обеспечивало реалистичную модель условий эксплуатации магистральных газопроводов и позволяло изучать влияние наводороживания на процесс стресс-коррозионного разрушения в условиях значительных растягивающих напряжений [17].

$$h = \frac{\sigma_p \cdot L^2}{6 \cdot E \cdot b'} \quad (2.4)$$

где  $L$  – расстояние между опорами (120 мм);  $b$  – толщина образца (3 мм);  $E$  – модуль Юнга (200 ГПа)

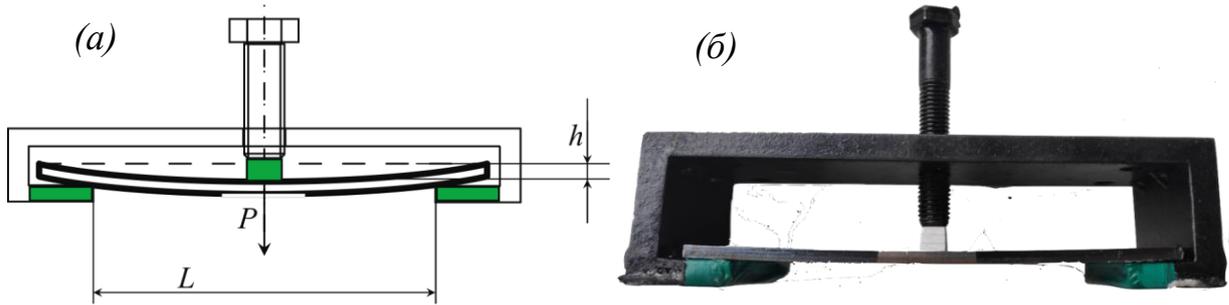


Рисунок 2.5 – Схема формирования необходимой стрелы прогиба на исследуемых пластинах (а) и вид применяемого устройства (б)

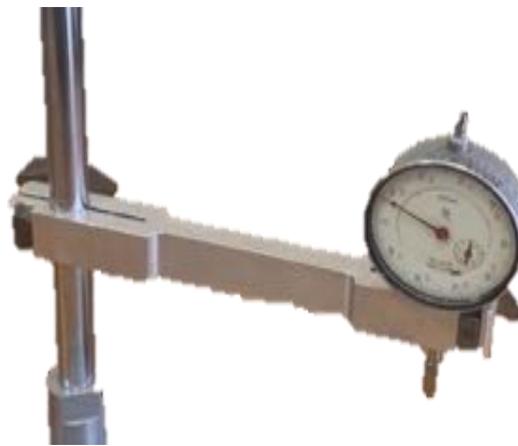


Рисунок 2.6 – Вид индикатора часового типа ИЧ 0-10 0.01, используемого для измерения стрелы прогиба пластин

Вся поверхность струбцин защищалась от электролитического наводороживания нанесением диэлектрического покрытия.

С использованием сканера механических напряжений *Stressvision Expert* (Рисунок 2.7) поверхность пластин и фрагментов подвергалась магнито-анизотропным измерениям при глубине проникновения сигнала  $\sim 0,5$  мм: устанавливалось распределение изолиний РГМН по поверхности объектов с определением величины РГМН<sub>0</sub> в центральной точке их рабочей зоны.



Рисунок 2.7 – Сканер механических напряжений марки Stressvision Expert с крестообразным магнитопроводом

Эксперименты на пластинах проводились на экспериментальной установке (Рисунок 2.8), моделирующей условия возникновения стресс-коррозии магистральных газопроводов с нарушенной изоляцией.

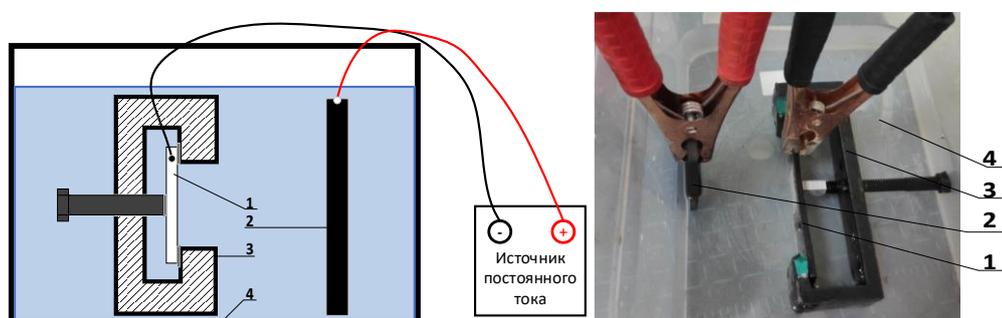


Рисунок 2.8 – Схема и вид установки для наводороживания образцов: 1 – исследуемый образец (катод); 2 – графитовая пластина (анод); 3 – трубочина с диэлектрическим покрытием; 4 – ёмкость с электролитом

Струбочина 3 (Рисунок 2.8) с нагруженным в ней образцом 1 опускалась в электролит (5 % р-р  $H_2SO_4$  + 1,5 г/л  $CS(NH_2)_2$ ). Образец в качестве катода подключался к источнику питания постоянного тока 4 (стендовый источник DC Power Supply YX-305D). На расстоянии 60 мм от образца в электролизер коаксиально образцу помещался анод 2 – графитовая пластина 100x50x2 мм. В результате протекающего процесса электролиза на рабочей, не защищенной изоляцией, части образца, как на катоде, выделялся атомарный водород, основная часть которого подвергалась молизации и поднималась в виде пузырьков к поверхности раствора, а остающаяся адсорбировалась на поверхности образца, откуда диффундировала в металл. Осуществлялось наводороживание рабочей зоны образца при заданной плотности катодного тока  $J$ . Для снижения времени наводороживания, необходимого для возникновения стресс-коррозии натуральных трубопроводов (несколько лет), эксперименты

проводились при значениях  $J$  до  $136 \text{ мА/см}^2$ , на несколько порядков превышающих плотность тока, имеющую место на дефектных участках трубопровода при его катодной защите. По окончании времени наводороживания образец извлекался из электролита и подвергался повторному измерению сигнала РГМН<sub>1</sub> в рабочей зоне с определением величины изменения сигнала, как  $\Delta \text{РГМН} = \text{РГМН}_1 - \text{РГМН}_0$ .

В случае использования для исследований фрагментов труб (Рисунок 2.4, б) поверхность их выпуклой части в рабочей зоне подвергалась в 5 точках замеру сигнала ММА (рисунок 2.9, а) с определением среднего значения РГМН<sub>0</sub>. После размещения фрагмента 1 (Рисунок 2.9, б) в емкости 3 с электролитом, установки графитовой пластины (анода) 2, их подключения к источнику постоянного тока, рабочая зона фрагмента в течение 10 минут подвергалась электролитическому наводороживанию при плотности катодного тока  $50 \text{ мА/см}^2$  с последующим замером РГМН в тех же 5 точках рабочей зоны фрагмента.

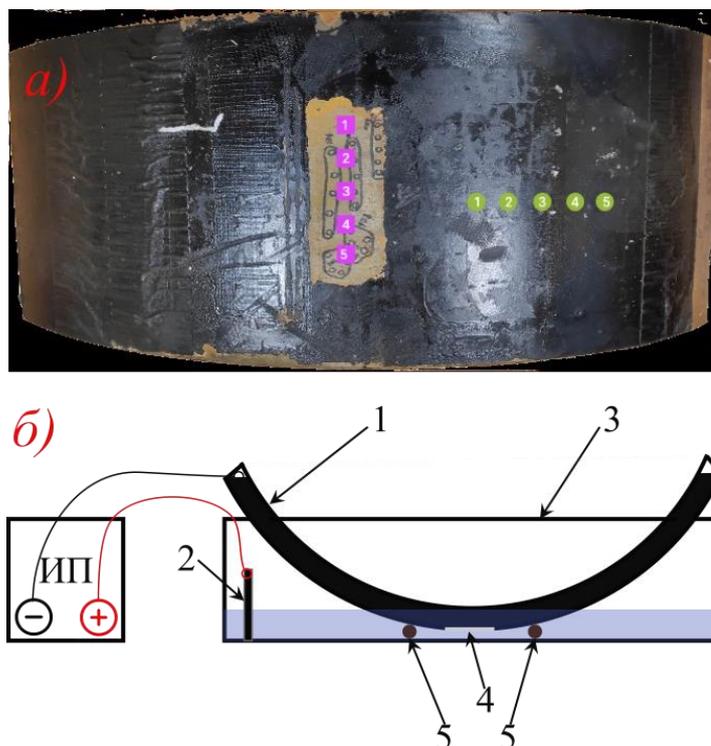


Рисунок 2.9 – Вид фрагмента трубы, подготовленного к испытаниям (■ - точки замера РГМН до- и после наводороживания) (а) и схема электролитической установки для наводороживания (б): 1 – фрагмент трубы, покрытый изоляцией, 2 – графитовая пластина (анод), 3 – пластмассовая емкость с электролитом, 4 – рабочий участок фрагмента, свободный от изоляции, 5 – пластмассовые трубки (подставки)

С использованием микроскопа *Leica DM* (Рисунок 2.10) и микротвердомера ПМТ-3М (Рисунок 2.11) исследовались структура и твердость *HV* подповерхностного слоя наводороженных образцов.

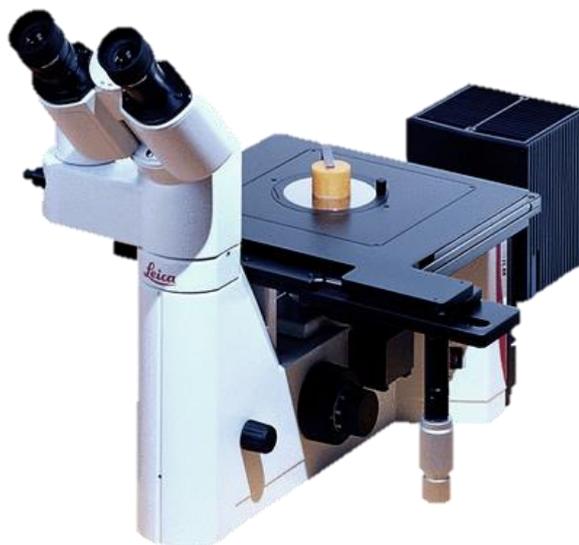


Рисунок 2.10 – Вид микроскопа Leica DM, использованного для анализа состояния поверхности образцов и их шлифов после наводороживания



Рисунок 2.11 – Вид прибора ПМТ-3, использованного для измерения поверхностной микротвердости наводороженной зоны пластин

Для установления зависимости между изменением сигнала РГМН и напряжением в конструкции, вызвавшим это изменение, пластины сталей

подвергались различным видам нагружения с замером сигнала ММА в средней точке пластин при различных значениях возникающих растягивающих напряжений  $\sigma_p$ .

С этой целью пластины с использованием испытательной машины Zwick Roell подвергались одноосному растяжению в упругой области деформации со ступенчатым (через 5 кН) подъемом нагрузки  $N_i$ . После выдержки на каждой ступени не менее 1 минуты с использованием сканера механических напряжений проводилось 10 замеров величины РГМН в средней точке пластины (Рисунок 2.12) с установлением ее среднеарифметического значения. После пересчета значений  $N_i$  на соответствующие им растягивающие напряжения  $\sigma_p = N_i/S$ , где  $S$  – площадь сечения пластин, величина  $\sigma_p$  сопоставлялась с соответствующим усредненным значением РГМН с построением зависимости  $\text{РГМН} = f(\sigma_p)$ .

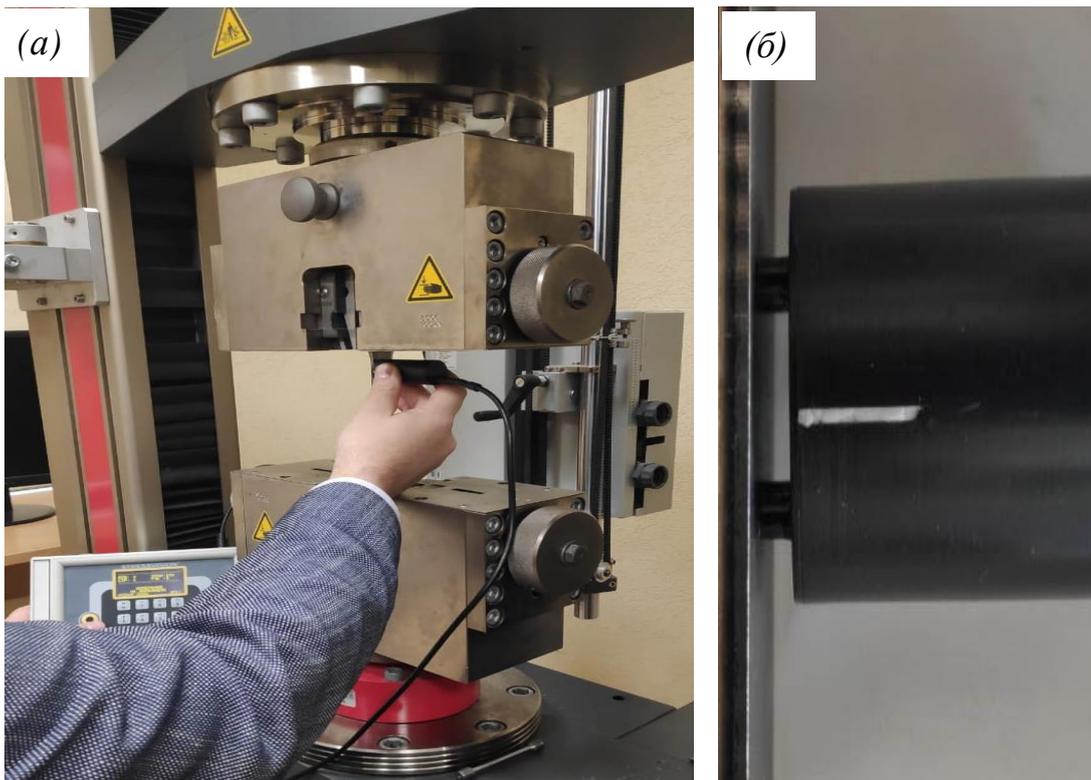


Рисунок 2.12 – Испытательная машина Zwick Roell в момент замера величины РГМН (а) и вид головки сканера Stressvision Expert на пластине (б)

Вид зависимости сигнала ММА от величины растягивающих напряжений, установленный по представленной выше методике, сопоставлялся с результатами, полученными при другом виде нагружения образцов. Для этой

цели пластины сталей размером 420x70x6 мм с использованием специального приспособления (Рисунок 2.13) подвергались трехточечному статическому изгибу со снятием картограммы РГМН и измерением сигнала ММА для средней, наиболее напряженной, части пластины с выпуклой ее стороны. Устанавливалась зависимость величины РГМН от стрелы прогиба, которая с использованием формулы (3.4) при  $L = 400$  м,  $b = 6$  мм пересчитывалась в функцию  $РГМН = f(\sigma_p)$ .



Рисунок 2.13 – Вид устройства для трехточечного изгиба образцов в снаряженном состоянии

Все измерения проводились на сертифицированном оборудовании.

### 2.3 Выводы по главе 2

1. Отмечено, что использующиеся в настоящее время методы анализа не позволяют обнаружить изменений в структуре трубных сталей на инкубационной стадии развития стресс-коррозии газопроводов, необходимых для установления границ дефектных элементов трубопроводов, и требуется разработка современных методов, построенных на новых эффектах и явлениях.

2. Как свидетельствуют проанализированные литературные источники, процесс наводороживания, и, как можно заключить, стресс-коррозии на инкубационной стадии ее развития, сопровождается появлением в приповерхностном слое металлических конструкций дополнительных

остаточных напряжений (*сжимающих* или *растягивающих* – вопрос, дискуссионный и требующий проверки), обнаружение которых может служить индикатором протекающего процесса стресс-коррозионного поражения.

3. Высказано предположение, что одним из возможных способов обнаружения изменений в структуре трубных сталей, подвергнутых стресс-коррозии на инкубационной стадии ее развития, является метод магнитной анизотропии (ММА), фиксирующий изменение доменной структуры металла, возникающее под воздействием напряжений в тонком подповерхностном слое металлической конструкции.

4. Разработаны соответствующие аппаратное оформление и методика эксперимента, позволяющие производить измерения сигнала ММА на образцах трубных сталей в условиях, имитирующих инкубационную стадию развития стресс-коррозии магистральных газопроводов.

### ГЛАВА 3 УСТАНОВЛЕНИЕ СВЯЗИ МЕЖДУ ИЗМЕНЕНИЕМ СИГНАЛА ММА И ИЗМЕНЕНИЯМИ В СТРУКТУРЕ ТРУБНЫХ СТАЛЕЙ В УСЛОВИЯХ, ИМИТИРУЮЩИХ ИНКУБАЦИОННУЮ СТАДИЮ РАЗВИТИЯ СТРЕСС-КОРРОЗИИ

#### 3.1 Установление зависимости сигнала ММА от величины растягивающих напряжений в конструкции

Поскольку, как ожидалось, процесс стресс-коррозии на инкубационной стадии развития должен сопровождаться появлением в приповерхностных слоях трубы растягивающих напряжений, в первую очередь, представлялось необходимым установить вид зависимости сигнала РГМН от величины  $\sigma_r$ .

В соответствии с результатами экспериментов, проведенных на исходных образцах (пластинах после холодного проката без последующей фрезерной обработки), все они для всех анализируемых марок стали характеризуются отрицательным сигналом РГМН. С учетом того, что холодная прокатка вызывает в приповерхностных слоях образца остаточные напряжения сжатия  $\sigma_{сж}$  (Рисунок 3.1) [28], которым и соответствует сигнал ММА, можно заключить, что *отрицательные* значения РГМН соответствуют наличию в приповерхностном слое пластин остаточных напряжений *сжатия*.

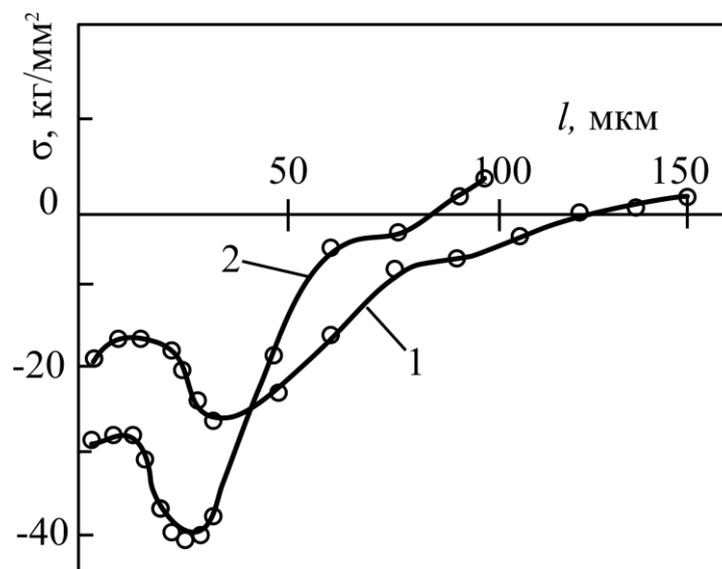


Рисунок 3.1 – Эпюра остаточных напряжений первого рода в приповерхностных слоях образцов низкоуглеродистой стали после холодной прокатки ( $\delta = 7,5\%$ ) в поперечном (1) и продольном (2) направлении ( $l$  – расстояние от поверхности пластины) [28]

При переходе к пластинам, подвергнутых последующей фрезерной обработке, величина сигнала ММА возрастает (уменьшается по абсолютной величине), что объясняется утонением в результате обработки поверхностного наклепанного слоя со сжимающими напряжениями и проникновением сигнала более глубоко в сердцевину, где металл не деформирован. При этом величины сигналов для различных точек поверхности обработанных пластин, как и распределение изолиний на их картах РГМН, отличаются друг от друга, что находит свое объяснение в различии усилий, прилагаемых инструментом к различным точкам поверхности пластин в процессе их фрезерной обработки.

Как показали эксперименты, при изгибе пластин в трубине значения РГМН, зафиксированные на внешней выпуклой стороне пластин, возрастают (уменьшаются по абсолютной величине). При этом указанное возрастание более заметно для центральной части пластины и менее заметно для боковых ее частей, в результате чего по длине пластины появляется существенный градиент РГМН (Рисунок 3.2).

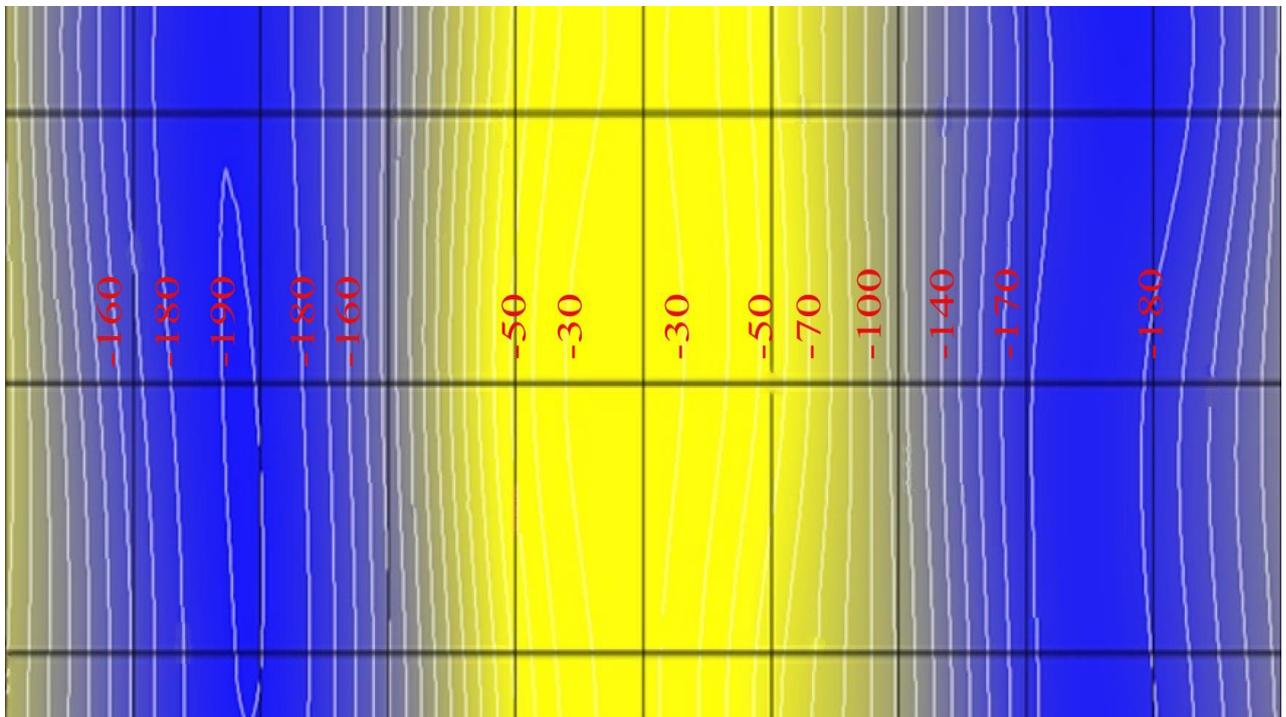


Рисунок 3.2— Картограмма распределения РГМН по длине изогнутой пластины из низкоуглеродистой трубной стали 20 при замере сигнала с внешней стороны пластины

Такое изменение сигнала соответствует факту, что изгиб конструкций вызывает появление в приповерхностном слое их выпуклой стороны растягивающих напряжений  $\sigma_p$  — максимальных в центре и минимальных по краям, частично компенсирующих существующие там напряжения сжатия  $\sigma_{сж}$ . Отсюда следует, что возрастание (уменьшение по абсолютной величине) обнаруживаемого отрицательного сигнала РГМН свидетельствует о появлении в поверхностном слое конструкции *растягивающих* напряжений.

В начальный момент испытаний, когда стальная пластина находится под воздействием остаточных напряжений сжатия, величина РГМН принимает отрицательные значения, которые возрастают (уменьшаются по абсолютной величине) по мере растяжения и переходят в положительную область. В данной системе наблюдается взаимосвязь структурных и магнитных трансформаций, обусловленных снятием однополярного напряжения и последующей индукцией противоположно направленного напряжения, приводящей к формированию доменной структуры.

Результаты измерения величины сигнала РГМН в зависимости от напряжения  $\sigma_p$  в конструкции при трехточечном изгибе пластин представлены в таблице 3.1 и на рисунках 3.3 - 3.8.

Таблица 3.1 – Зависимость интенсивности сигнала ММА от параметров эксперимента по трехточечному изгибу пластин трубопроводной стали 10ХСНД

Шаг нагрузки	Нагрузка $F$ , N	Стрела прогиба $h$ , mm	$\sigma_{p \max}$ , МПа	Показания ММА в точке прогиба, РГМН <sub>max</sub> , у.е.	Приращения результатов измерения $\Delta$ РГМН, у.е.
1	0	0	0	-50	0
2	194	1	46	-33	17
3	388	2	92	0	50
4	582	3	138	29	79
5	776	4	184	49	99

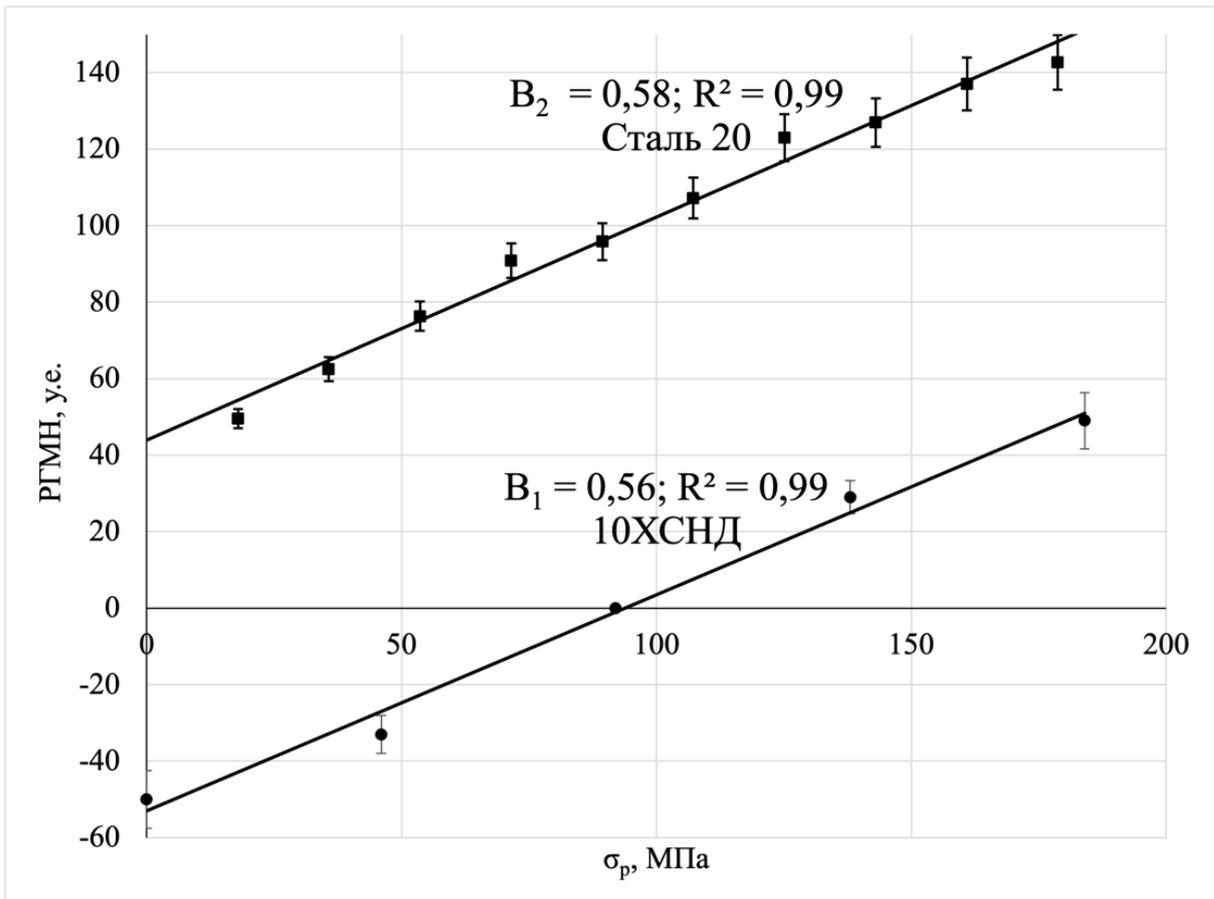


Рисунок 3.3 – Зависимость величины РГМН от максимальных растягивающих напряжений, возникающих в пластинах стали 20 и 10XCHD при трехточечном изгибе

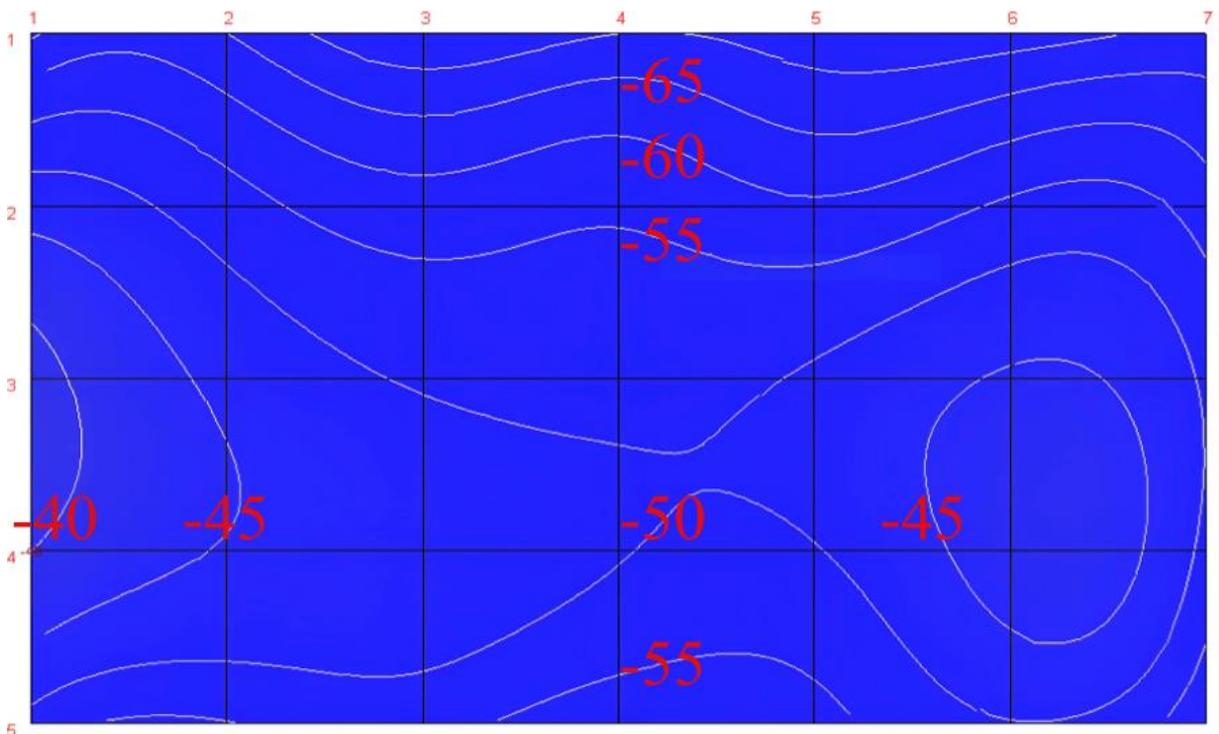


Рисунок 3.4 – Картограмма распределения изолиний РГМН по центральной части пластины стали 10XCHD в исходном состоянии

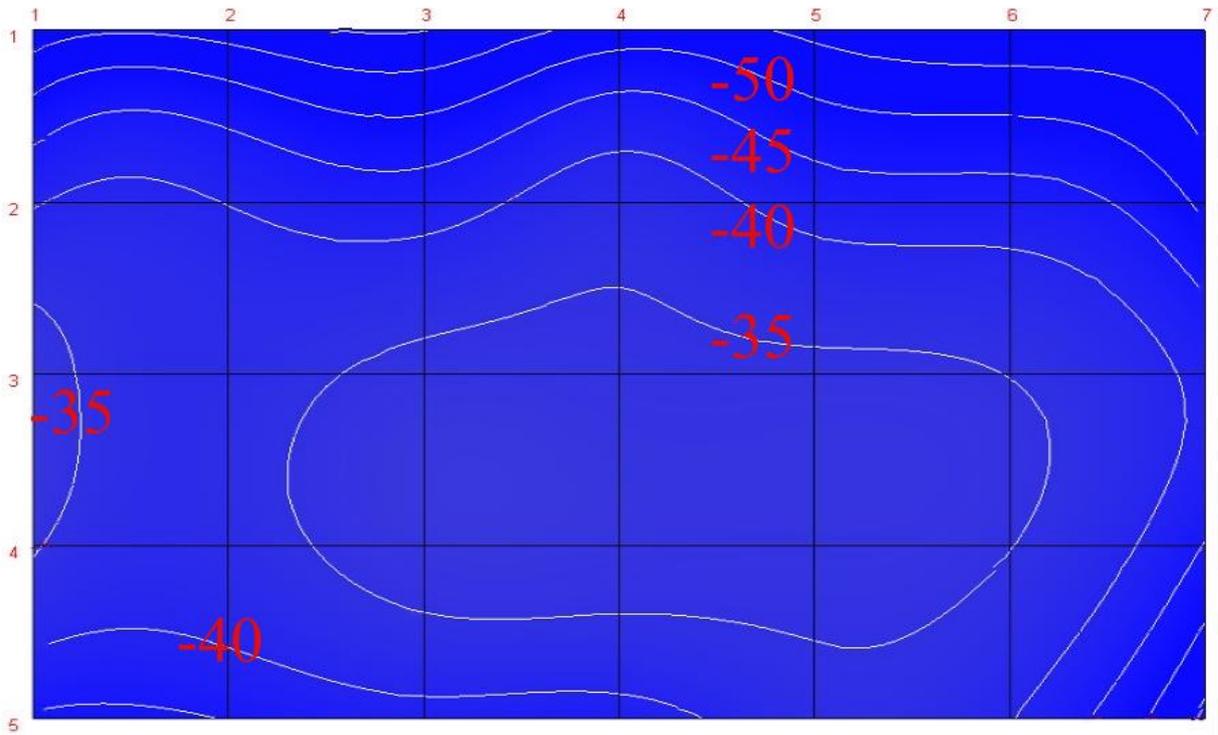


Рисунок 3.5 – Картограмма распределения изолиний РГМН по центральной части изогнутой пластины стали 10ХСНД при стреле прогиба 1 мм

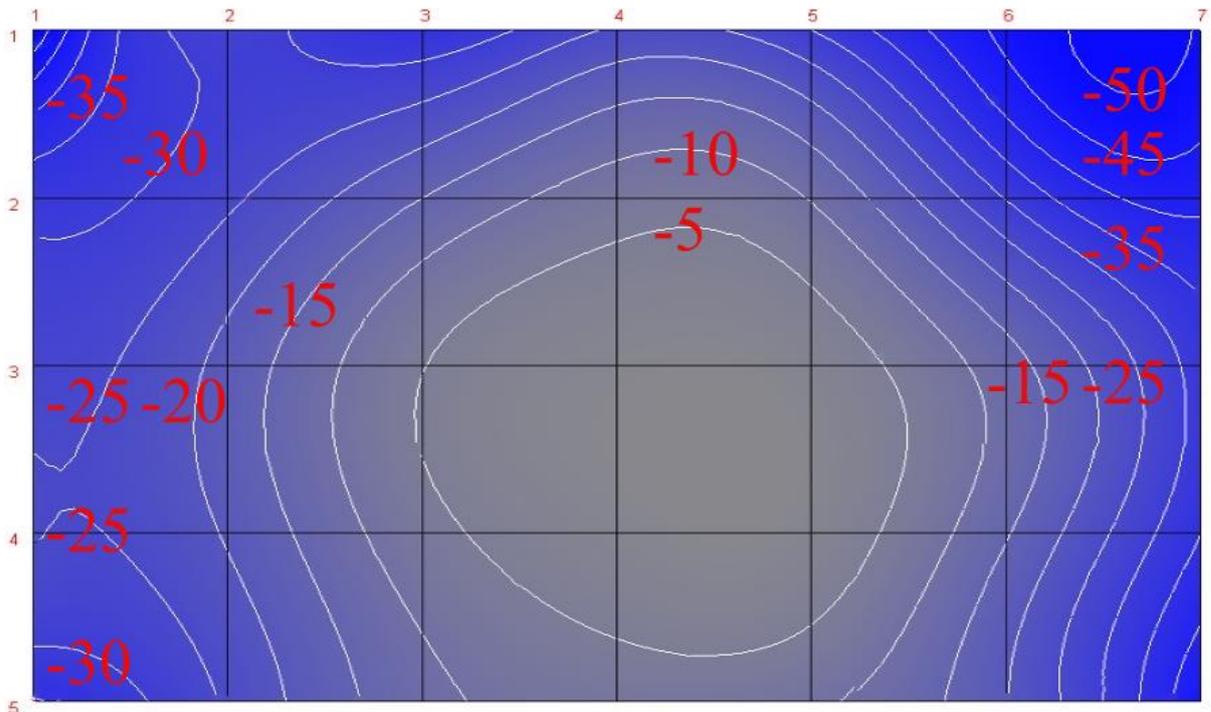


Рисунок 3.6 – Картограмма распределения изолиний РГМН по центральной части изогнутой пластины стали 10ХСНД при стреле прогиба 2 мм

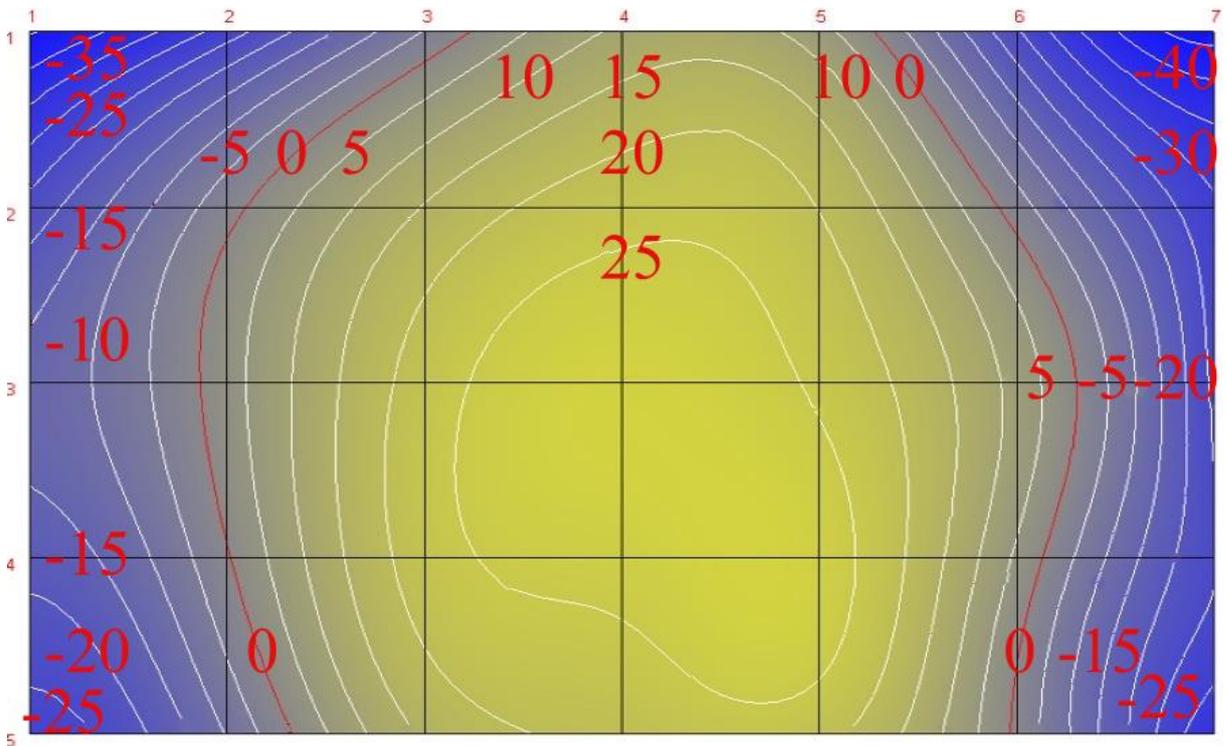


Рисунок 3.7 – Картограмма распределения изолиний РГМН по центральной части изогнутой пластины стали 10XСНД при стреле прогиба 3 мм

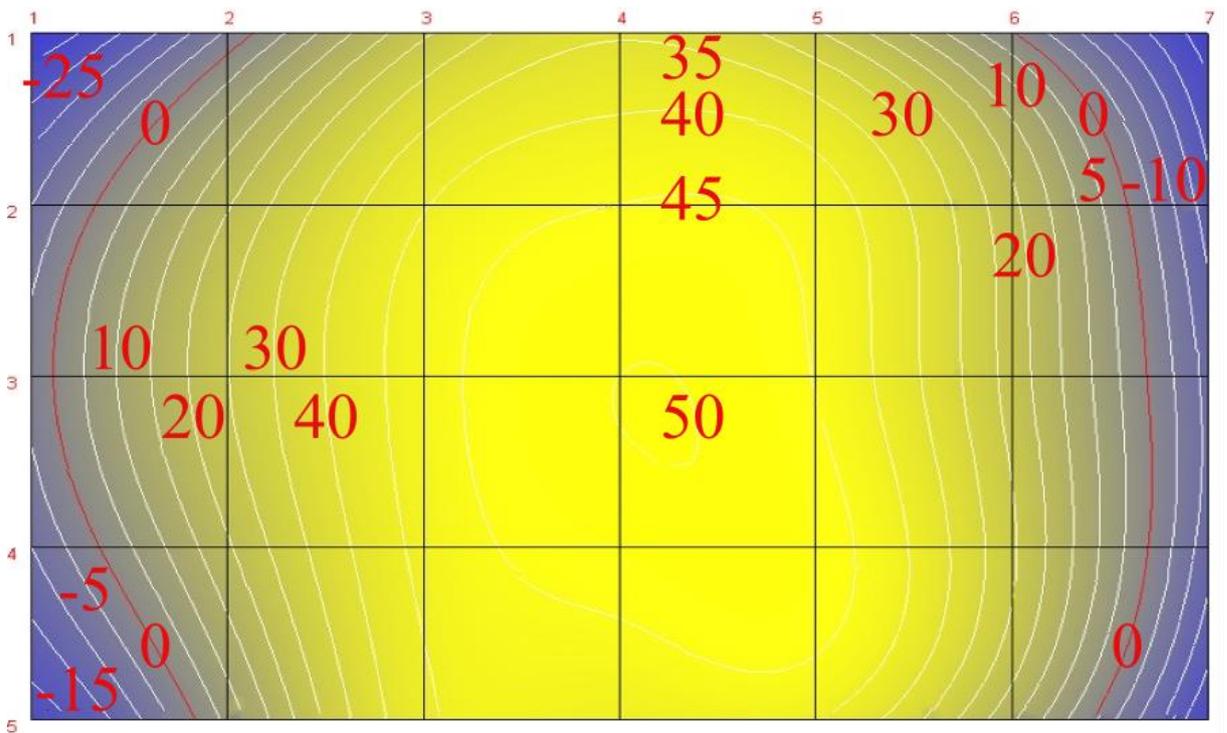


Рисунок 3.8 – Картограмма распределения изолиний РГМН по центральной части изогнутой пластины стали 10XСНД при стреле прогиба 4 мм

Как видно из представленных данных, исходная пластина (Рисунок 3.4) характеризуется отрицательным сигналом РГМН, отвечающим наличию в ее приповерхностном слое сжимающих напряжений. По мере изгиба (Рисунок 3.5,

Рисунок 3.6), способствующему появлению в приповерхностном слое пластины компенсирующих растягивающих напряжений, значения РГМН возрастают (убывают по абсолютной величине) и при стреле прогиба 3 мм (Рисунок 3.7) изменяют знак на положительный, соответствующий растягивающим напряжениям. При последующем увеличении стрелы прогиба (Рисунок 3.8) и, как следствие, дальнейшем возрастании растягивающих напряжений, положительные значения РГМН возрастают.

Видно (Рисунок 3.3), что по мере изгиба пластины и возрастания в ее приповерхностном слое возникающих растягивающих напряжений  $\sigma_p$ , значение сигнала РГМН<sub>i</sub>, увеличивается в соответствии с линейной зависимостью (3.1) [104]:

$$\text{РГМН}_i = \text{РГМН}_0 + \Delta\text{РГМН} = \text{РГМН}_0 + B \sigma_p, \quad (3.1)$$

где РГМН<sub>0</sub> – значение сигнала, соответствующее уровню эквивалентных напряжений (как можно заключить, сжимающих) в приповерхностном слое исходной пластины (для данной пластины Рисунок 3.3 РГМН<sub>0</sub> = – 50 у. е.);  $\Delta\text{РГМН}$  – изменение уровня РГМН в результате появления растягивающих напряжений в процессе изгиба пластины;  $B$  – коэффициент пропорциональности между изменением величины сигнала РГМН и напряжением  $\sigma_p$ , вызвавшего это изменение ( $B_{cp} = 0,57 \pm 0,01$  у.е./ МПа).

При испытании пластин на одноосное растяжение оказалось, что получаемый вид зависимости  $\Delta\text{РГМН} = f(\sigma_p)$  (Рисунок 3.9) практически совпадает с видом зависимости (3.1), установленной при их трехточечном изгибе.

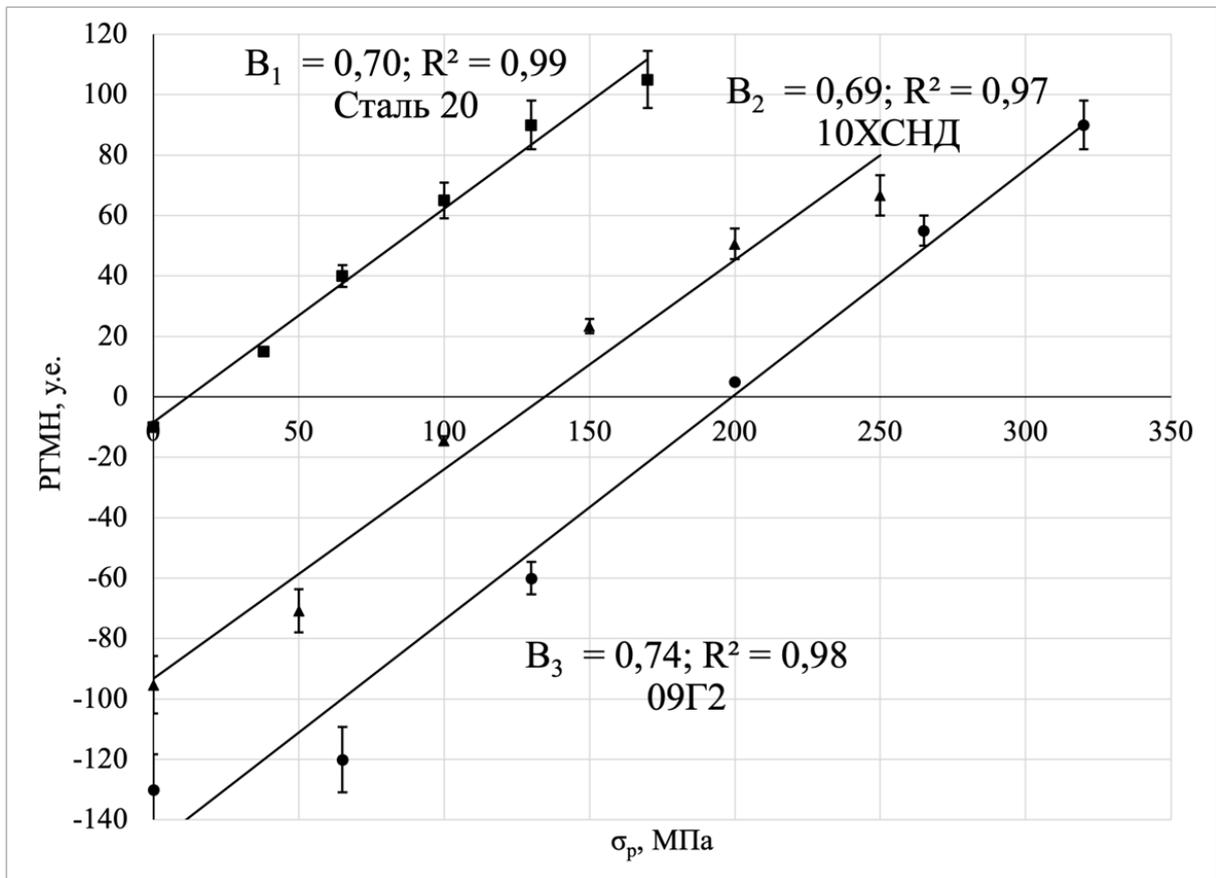


Рисунок 3.9 – Зависимость сигнала РГМН от растягивающего напряжения при испытании пластин трубопроводных сталей на одноосное растяжение

Действительно, как можно заключить из вида графика 3.9, вне зависимости от марки стали, изменение величины сигнала ММА (значение  $\Delta$ РГМН), как и в случае (3.1), пропорционально растягивающему напряжению в пластине (3.2) [104]:

$$\Delta \text{РГМН} = B \sigma_p, \quad (3.2)$$

при значениях коэффициента пропорциональности  $B$ , близких для всех исследованных трубопроводных сталей ( $B_{\text{ср}} = 0,71 \pm 0,03$  у.е./МПа).

Справедливость полученных зависимостей (3.1), (3.2) подтверждает и то обстоятельство, что подобную линейную зависимость от приложенного напряжения с близкими для различных конструкционных сталей коэффициентами пропорциональности, в соответствии с [8], демонстрирует и другая магнитная характеристика – коэрцитивная сила (Рисунок 1.16).

Сравнение зависимостей (3.1) и (3.2), как и значений их коэффициентов  $B$ , показывает, что вне зависимости от вида нагружения пластины (изгиб или

растяжение) зависимость между изменением сигнала РГМН и величиной растягивающего напряжения ( $\sigma_p$ ), вызвавшего это изменение, имеет линейный характер, при значениях коэффициента пропорциональности, близких для всех исследованных трубных сталей ( $B_{cp} = 0,65 \pm 0,09$  у.е./МПа).

### 3.2 Влияние наводороживания металлических конструкций на величину сигнала ММА

Установлено (Рисунок 3.10, Таблица 3.2), что воздействие водорода на пластины всех анализируемых сталей оказывает такой же эффект, как и их изгиб или растяжение, т.е. приводит к увеличению РГМН. Отсюда заключали, что наводороживание сопровождается появлением в приповерхностном слое сталей, именно, *растягивающих* напряжений.

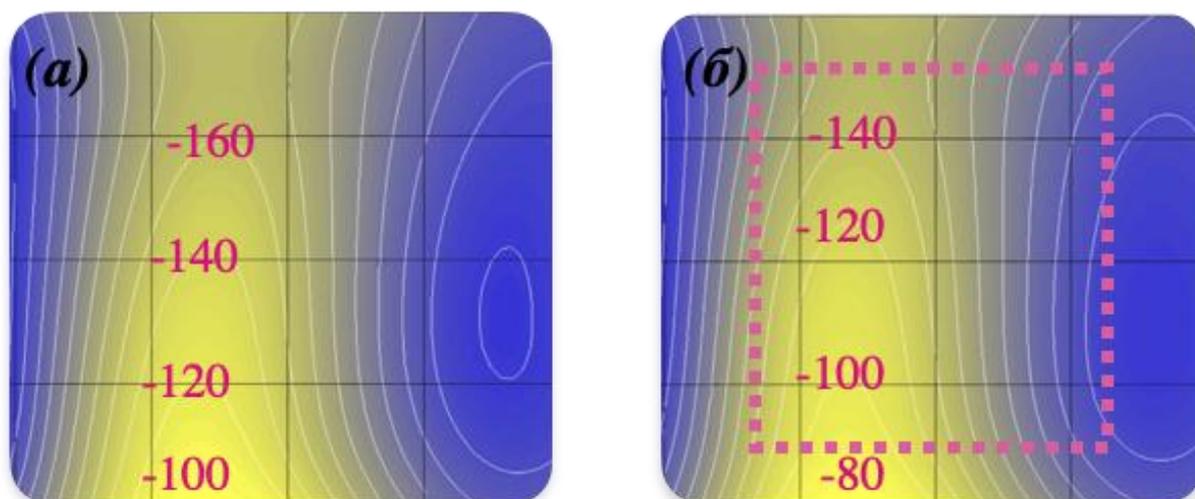


Рисунок 3.10 – Картограмма изолиний РГМН средней части исходного (а) и наводороженного (б) образца стали 20 в трубочине ( $J = 50$  мА/см<sup>2</sup>,  $t = 15$  мин, пунктир  $\square$ – область наводороживания)

Как видно из результатов эксперимента (Таблица 3.2), наводороживание образцов всех марок сталей приводит к увеличению (уменьшению по абсолютной величине) их отрицательного сигнала РГМН, что свидетельствует о появлении в поверхностном слое наводороженных пластин растягивающих напряжений. При этом с увеличением интенсивности наводороживания (значения  $J$ ) разница в значениях РГМН до и после наводороживания  $\Delta RGMN = RGMN_i - RGMN_0$  возрастает. Так для стали 20 увеличение плотности тока при

наводороживании с 50 до 136 мА/см<sup>2</sup> приводит к возрастанию ΔРГМН с 26 до 34 у.е.

Таблица 3.2 – Влияние наводороживания пластин из трубопроводных сталей на величину сигнала РГМН

Материал	№ образца	$J$ , мА/см <sup>2</sup>	$t$ , мин	РГМН <sub>0</sub>	РГМН <sub>[H]</sub>	ΔРГМН	ΔРГМН <sub>ср</sub>	$\sigma_p^*$ , МПа
Сталь 08пс	1	25	30	-56	-47	9	8	12
	2			-46	-40	6		
17ГС	3	25	25	-273	-268	5	5	8
Сталь 20	4	50	30	-275	-246	29	26	40
	5			-291	-270	21		
	6			-98	-67	31		
	7		90	-127	-100	27		
	8			-132	-103	29		
	9			-226	-206	20		
	10		223	-251	-220	31		
	11			-267	-240	27		
	12			-118	-84	34		
	13	136	15	-131	-85	46	34	52
	14			-131	-113	18		
	15			-118	-74	44		
	16		45	-131	-106	25		
	17			-131	-96	35		
	18			-231	-201	30		
	19	180	-299	-262	37			
	20		-299	-272	27			

\*) – рассчитаны по уравнениям (3.1), (3.2) при  $V_{ср} = 0,65$  у.е./МПа

Из этой же таблицы следует, что величина ΔРГМН для одной и той же плотности тока практически не зависит от времени наводороживания: так при увеличении экспозиции с 30 до 223 минут для  $J = 50$  мА/см<sup>2</sup> и с 15 до 180 минут для  $J = 136$  мА/см<sup>2</sup> значение ΔРГМН изменяется лишь только на 2 единицы. Это может свидетельствовать о том, что за время  $t \leq 10 - 15$  минут приповерхностный слой металла, меньший или равный по «толщине глубине проникновения сигнала ММА (до 0,5 мм), насыщается водородом до его предельной равновесной концентрации, которая не увеличивается с дальнейшим продолжением процесса электролиза. Такой вывод находится в соответствии с результатами экспериментов» [7], свидетельствующих, что при электролитическом наводороживании низкоуглеродистой стали концентрация

водорода в ее поверхностном слое при постоянной плотности тока с увеличением времени наводороживания от 30 до 60 минут заметным образом не изменяется.

Таблица 3.3 и Рисунок 3.11 иллюстрируют влияние наводороживания на величину сигнала ММА в случае использования в качестве наводороживаемых образцов фрагментов трубы.

Таблица 3.3 – Результаты замера РГМН в рабочей зоне фрагментов до- и после наводороживания

Состояние фрагмента	Значение РГМН, у.е. в точке замера					РГМН <sub>ср</sub>  , у.е.
	1	2	3	4	5	
До наводороживания	-110	-115	-109	- 111	-108	-111
После наводороживания	-65	-50	-30	-60	-90	-59

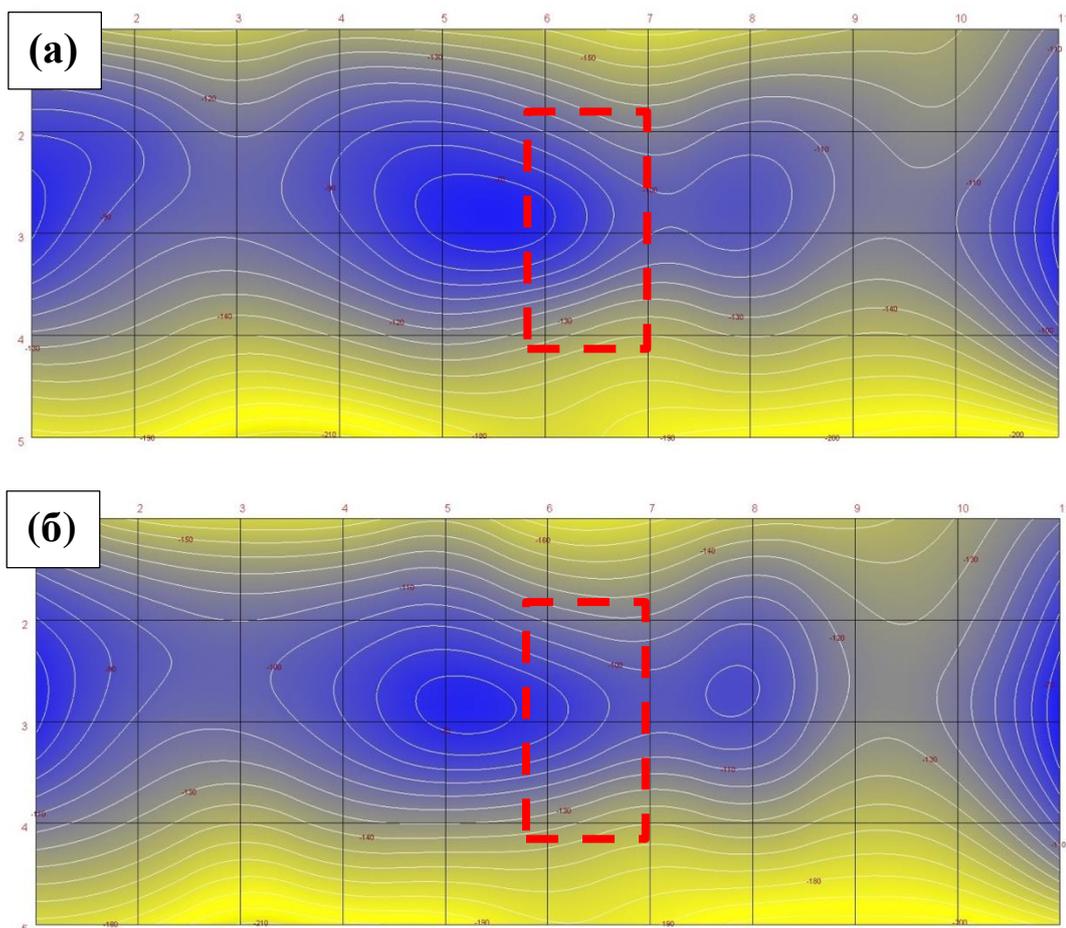


Рисунок 3.11 – Картограмма изолиний РГМН средней части исходного (а) и наводороженного (б) фрагмента из стали 17ГС ( $J = 50 \text{ mA/cm}^2$ ,  $t = 10 \text{ min}$ , пунктир – область наводороживания)

Как видно из результатов измерений, наводороживание фрагментов трубы, как и в случае пластин, приводит к возрастанию (уменьшению по абсолютной величине) значений РГМН, что подтверждает представленные выше выводы.

### **3.3 Изменение сигнала ММА, как индикатор изменений в структуре трубных сталей на инкубационной стадии развития стресс-коррозии**

Экспериментально установленное увеличение сигнала магнито-анизотропного метода (ММА) в результате наводороживания пластин из трубных сталей нашло свое объяснение в изменениях микроструктуры материала, происходящих под действием стресс-коррозионного процесса.

В частности, увеличение сигнала ММА связано с появлением остаточных растягивающих напряжений в приповерхностном слое пластин, вызванных изменениями в структуре материала, происходящими в результате наводороживания.

Эти изменения включают в себя деформацию кристаллической решетки металла, образование новых фаз и изменение размера и формы зерен. Все эти процессы способствуют возникновению остаточных напряжений, которые являются одним из ключевых факторов, влияющих на увеличение сигнала ММА.

Данные результаты подтверждают эффективность ММА в качестве метода диагностики стресс-коррозионного разрушения в трубных сталях. Изменение сигнала ММА может служить ранним индикатором наличия стресс-коррозионных процессов в материале, даже на ранних стадиях их развития.

Таким образом, сочетание ММА с изучением микроструктуры материала позволяет получить более глубокое понимание механизмов стресс-коррозионного разрушения в трубных сталях и разработать более эффективные методы прогнозирования и предотвращения аварий

Так в результате металлографических исследований обнаружено, что результатом наводороживания стали 17ГС является появление в ее исходной феррито-перлитной строчечной структуре вытянутых в направлении проката несплошностей длиной  $\sim 250 - 300$  мкм (Рисунок 3.12), характеризующихся следующими особенностями:

- несплошности находятся на некотором удалении (до 300 мкм) от поверхности образцов;
- их цвет несколько светлее цвета строчек темной структурной составляющей стали (перлита);
- ширина несплошностей (~ 15 – 40 мкм) существенно превышает ширину строчек перлита (~ 0,5 - 1 мкм);
- несплошности характеризуются наличием загнутых вверх краев;
- имеют внутри себя поры (темные пятна на Рисунок 3.13);
- строчки перлита в подповерхностном слое стали над несплошностями отклоняются от исходного горизонтального положения и имеют выпуклую форму (Рисунок 3.12).

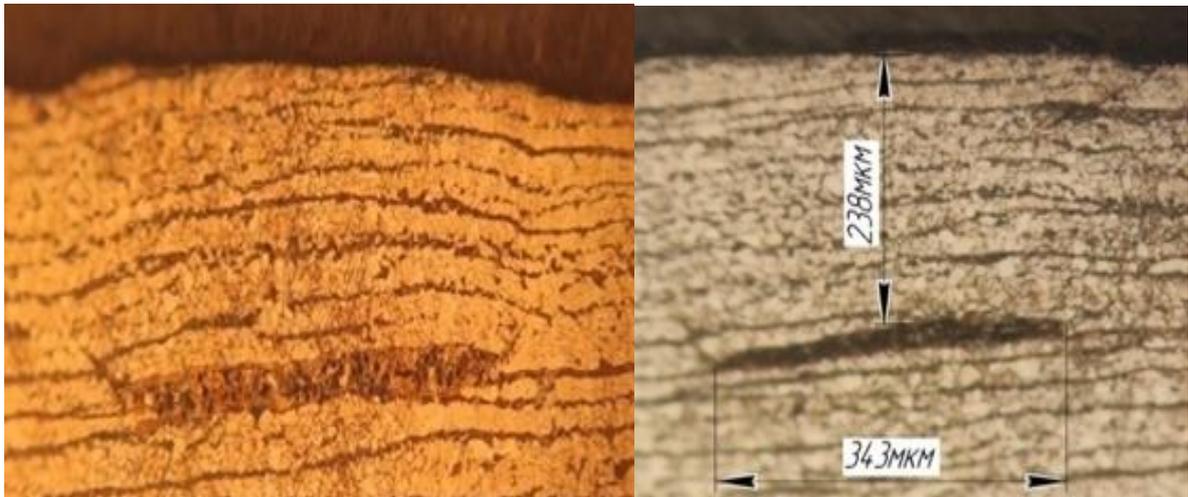


Рисунок 3.12 – Вид несплошностей на поперечном шлифе стали 17ГС, X170

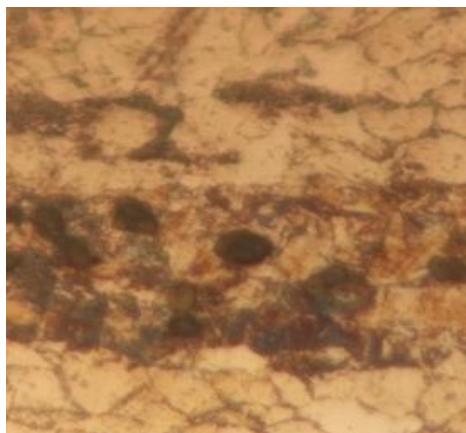


Рисунок 3.13 – Вид пор в несплошностях структуры стали 17ГС, X1000

Установленные изменения в структуре подповерхностного слоя трубных феррито-перлитных сталей в результате наводороживания находятся в соответствии с литературными данными, например, и объясняются взаимодействием продифундировавшего в сталь водорода с углеродом цементита, как составляющей перлита, в месте будущей несплошности по уравнению (3.3) [25]:



Результатом взаимодействия является выделение газообразного метана и увеличение доли феррита в строчке перлита из-за обезуглероживания, регистрируемое, как ее осветление.

То обстоятельство, что указанное взаимодействие протекает не в ближайших к поверхности строчках перлита, а в гораздо более глубоко расположенных (в случае Рисунок 3.12, *a* на 10 строчке от поверхности), подтверждает вывод [54] о том, что для скопления в каком то месте достаточного для реакции (3.3) количества продифундировавшего в металл атомарного водорода необходимо наличие на межфазных поверхностях каких то включений (например, сульфидов марганца или скоплений оксидов [54]), которые находятся избирательно только на отдельных межфазных границах.

Появляющийся в результате реакции (3.3) метан скапливается в микропорах, находящихся, как можно заключить из Рисунок 3.13, внутри строчек перлита, где давит через стенки на окружающий металл. Это вызывает увеличение в объеме этих строчек в месте пор, регистрируемое на шлифе, как появление широких несплошностей, а также пластическую деформацию металла подповерхностного слоя образцов над порами с появлением в этом слое остаточных растягивающих напряжений, регистрируемых ММА. Можно предположить, что свой вклад в увеличение давления сжатых газов в порах вносит и молекулярный водород, появляющийся в порах в результате молизации продифундировавшего в сталь атомарного водорода.

Наличие у несплошностей загнутых вверх краев (Рисунок 3.12) указывает на направление развития будущих трещин перед их выходом на поверхность, где их наличие является признаком стресс-коррозии. Можно предположить, что такой эффект будет достигнут при большем времени электролитического наводороживания, чем имеющим место при наводороживании образцов перед металлографическими исследованиями (до 60 минут)

С учетом сказанного выше схема инкубационной стадии процесса стресс-коррозии феррито-перлитных трубных сталей выглядит следующим образом (Рисунок 3.14).

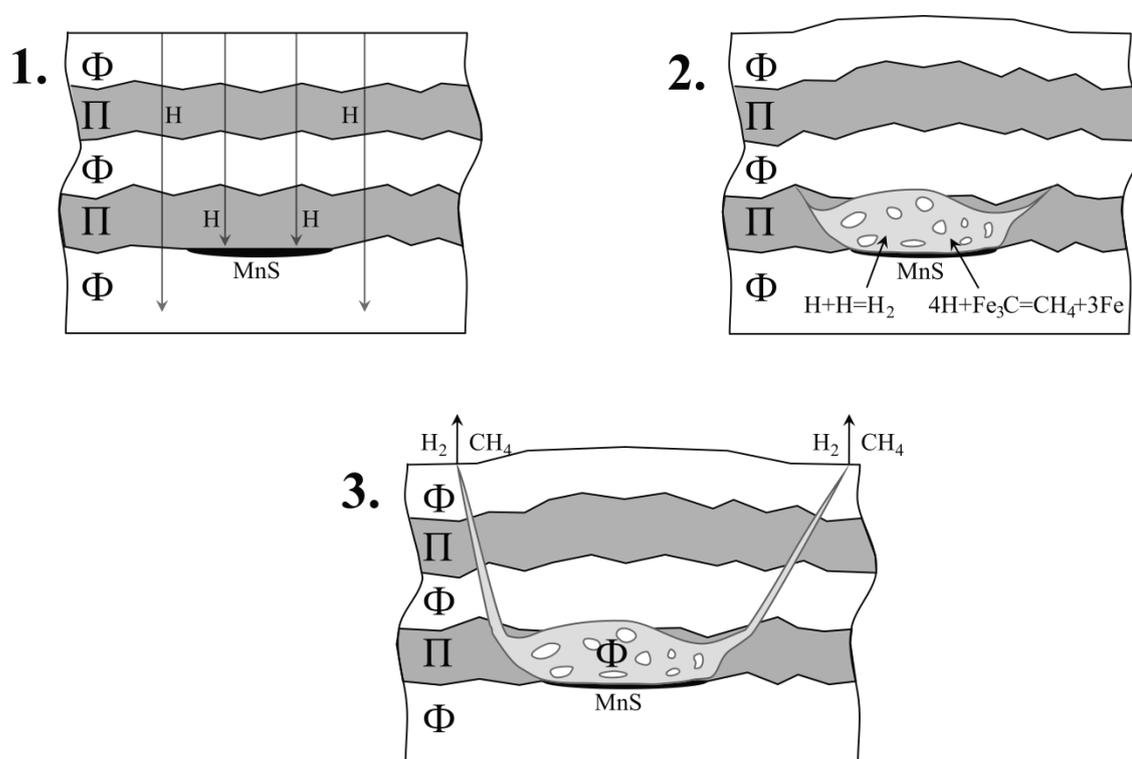


Рисунок 3.14 – Возможная схема инкубационной стадии развития процесса стресс-коррозии феррито-перлитных трубных сталей после прокатки

### 3.4 Подтверждение правомочности полученных результатов литературными данными

Установление зависимостей (3.1), (3.2) позволило рассчитать величину растягивающих напряжений  $\sigma_p$ , появившихся в пластинах трубных сталей в результате их наводороживания (Таблица 3.1).

Видно (Таблица 3.1), что установленные методом МА напряжения, остающиеся в пластинах после их электролитического наводороживания, имеют

порядок нескольких десятков мегапаскалей ( $\sigma_p$  до 54 МПа). Представлялось необходимым подтвердить правомочность полученных данных, результатами установления напряжений  $\sigma_p$ , возникающих при наводороживании, другими методами по литературным данным.

Оказалось, что близкие, к представленным Таблица 3.1, значения остаточных напряжений, были получены в работе [13] ( $\sigma_{p \max}$  до 70 МПа) (см. п. 3.1), где они были рассчитаны, исходя из стрелы прогиба стальных пластин в результате одностороннего насыщения их катодным водородом при проведении процесса электролиза при параметрах ( $100 \text{ мА/см}^2$ ,  $\geq 85$  мин), близких к использованным в настоящем исследовании.

В другой работе [103] цилиндрические образцы стали наводороживали электролитическим методом при возрастающих значениях плотности катодного тока. С использованием разрывной машины исходные и наводороженные образцы подвергали одноосному растяжению с фиксацией истинного разрушающего напряжения  $S_k$ , при котором происходил разрыв того или иного образца (Рисунок 3.15). Величину возникающего в результате наводороживания растягивающего напряжения  $\sigma_p$  устанавливали, как разницу между значениями  $S_k$  исходного и наводороженного образца.

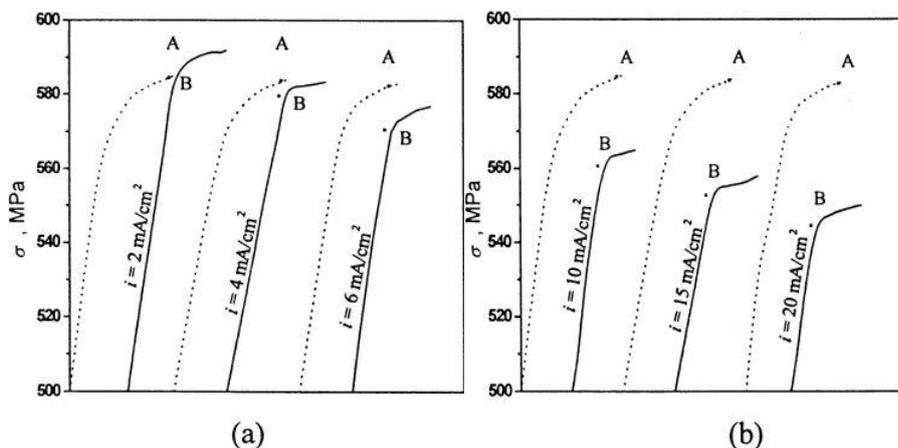


Рисунок 3.15 – Кривые зависимости истинного напряжения от деформации стальных образцов до (пунктирные линии) и после электролитического наводороживания при различных плотностях тока (сплошные линии)

Оказалось, что и установленные таким методом напряжения  $\sigma_p$ , так же, как и в нашем случае, имеют порядок нескольких десятков мегапаскалей при их

максимальном значении  $\sigma_{p \max}$  ( $\sim 40$  МПа), близком к определенному в настоящей работе.

Удовлетворительная сходимость значений растягивающих напряжений, остающихся в стальных образцах в результате их наводороживания, установленных методом магнитной анизотропии и другими методами по литературным источникам подтверждает правомочность использования метода МА для регистрации напряжений, возникающих в поверхностных слоях трубных сталей в результате наводороживания, и, как следствие, разработки заключения об происшедших изменениях в структуре материала трубы, как индикаторе имеющего место стресс-коррозионного поражения [104].

### 3.5 Выводы по главе 3

1. На примере пластин трубных сталей 20, 10ХСНД, 09Г2 показано, что вне зависимости от марки стали и способа придания напряженного состояния (одноосное растяжение или трехточечный изгиб), приращение РГМН, фиксируемое ММА при растяжении пластин в упругой области, прямо пропорционально величине растягивающих напряжений  $\sigma_p$  при значениях коэффициента пропорциональности, близких для всех исследованных сталей ( $B_{cp} = 0,65$  у.е./МПа).

2. Исходя из обнаруженного факта, что воздействие электролитического водорода на пластины всех анализируемых сталей (08пс, 17ГС, 20) оказывает такой же эффект, как и их изгиб или растяжение, т.е. приводит к увеличению РГМН, сделано заключение, что наводороживание сталей сопровождается появлением в их подповерхностном слое *растягивающих* напряжений, возрастающих с увеличением интенсивности наводороживания (увеличением плотности тока  $J$ ).

3. По металлографическими исследованиями, причиной возникновения напряжений являются изменения в структуре подповерхностного слоя трубных сталей, вызванные процессами взаимодействия атомарного водорода с цементитом перлита феррито-перлитной стали и его молизации, сопровождаемые появлением в строчечной структуре материалов

несплошностей в виде расширенных и более светлых участков перлитной составляющей с порами, заполненными сжатым газом (метаном и водородом).

4. На основании близости величины растягивающих напряжений, рассчитанных, исходя из приращения  $\Delta PGMH$  в результате наводороживания стальных конструкций (до 54 МПа), и установленных другими методами по литературным данным (до 40 МПа и 60-70 МПа), сделан вывод о возможности использования метода магнитной анизотропии для регистрации напряжений, возникающих в поверхностных слоях трубных сталей в результате наводороживания, и, как следствие, разработки заключения об изменениях, происшедших в структуре материала трубы, как индикаторе имеющего место ее стресс-коррозионного поражения.

## ГЛАВА 4 РАЗРАБОТКА МЕТОДА КОНТРОЛЯ СТРУКТУРЫ МАТЕРИАЛА ТРУБОПРОВОДОВ НА ПОДВЕРЖЕННОСТЬ СТРЕСС- КОРРОЗИИ

Результатом проведенного исследования явилась разработка метода контроля структуры материала трубопровода, позволяющего определять контуры области металла, подверженного стресс-коррозии, для определения границ бездефектных элементов трубопровода, способных найти дальнейшее практическое применение.

Объектом контроля по предлагаемому методу является вырезанный и извлеченный из земли участок трубопровода, на котором внутритрубной диагностикой были обнаружены следы стресс-коррозионного поражения (Рисунок 4.1).

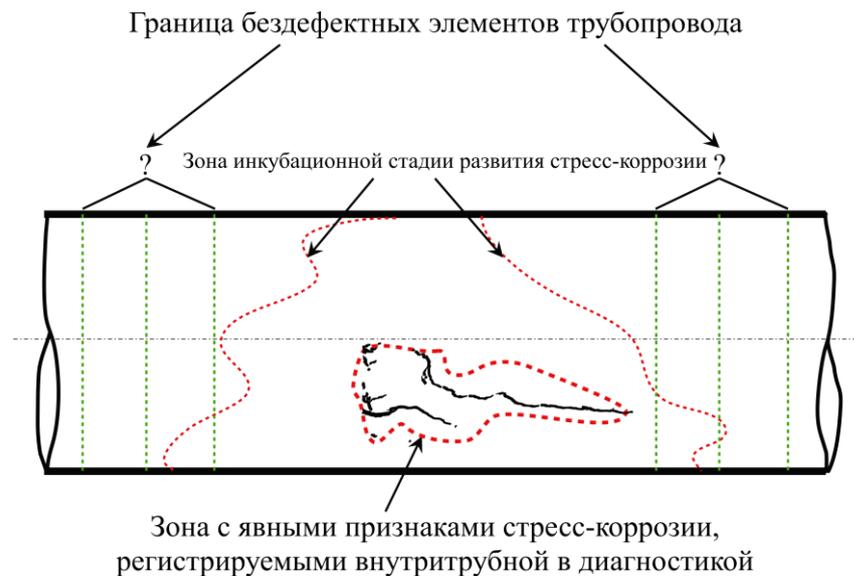


Рисунок 4.1 – Схема участка трубопровода, подвергаемого предлагаемому методу контроля

### 4.1 Последовательность операций по предлагаемому методу

- Анализ результатов внутритрубной диагностики с фиксацией на вырезанной части трубопровода участков с явными признаками стресс-коррозии.
- Очистка трубопровода на отмеченных участках от изоляции.

- Снятие картограммы распределения изолиний РГМН по поверхности участка с использованием прибора «*Stressvision*».
- Анализ полученной картограммы с определением контуров области с повышенными значениями РГМН, принимаемых за границы области стресс-коррозионного поражения трубы.

Отступление от границ области поражения по оси трубы на величину технологического запаса, считая, что отсюда начинается бездефектный элемент трубы и здесь проходит линия его вырезки [104].

#### 4.2 Апробация метода на натурном фрагменте трубопровода

Апробация метода проводилась на фрагменте трубопровода из горячекатанной трубы 63x5 мм (Рисунок 4.2) с дефектами в виде трещин на внешней поверхности трубы (Рисунок 4.3, Рисунок 4.4), полученными в результате эксплуатации, свойственными стресс-коррозионному поражению трубопроводов. Материал трубы – феррито-перлитная сталь 35Г2Ф (химический состав и основные механические свойства в Приложении Б).



Рисунок 4.2 – Внешний вид исследуемого фрагмента трубы



Рисунок 4.3 – Вид трещин на поверхности фрагмента



Рисунок 4.4 – Вид трещины поперечном сечении стенки фрагмента

С использованием прибора *Stressvision* снимались картограммы распределения изолиний РГМН по поверхности фрагмента (Рисунок 4.5, Рисунок 4.6). После изготовления соответствующих шлифов с использованием микроскопа *Leica DM* (Рисунок 2.10) и микротвердомера ПМТ-3М (Рисунок 2.11) исследовались структура и микротвердость *HV* материала трубы в различных зонах поперечного сечения фрагмента.

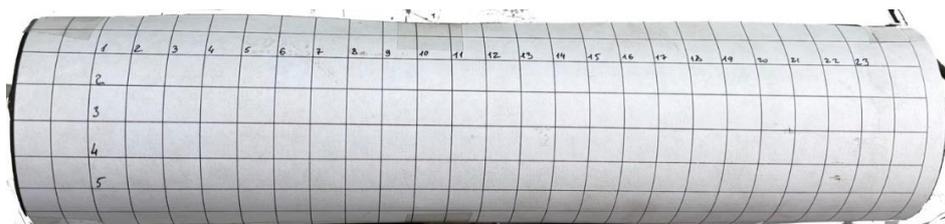


Рисунок 4.5 – Вид фрагмента, подготовленного к снятию картограммы



Рисунок 4.6 – Процесс исследования образца с применением сканера механических напряжений «Stressvision»

В соответствии с результатами измерений установлено, что распределение изолиний РГМН по внешней поверхности фрагмента трубы носит неравномерный характер – в местах трещин (зона I Рисунок 4.7) максимальные значения РГМН (до 520 у.е.) примерно на 360 у.е. превышают величину РГМН<sub>0</sub> в окружающих областях (~ 160 у.е.).

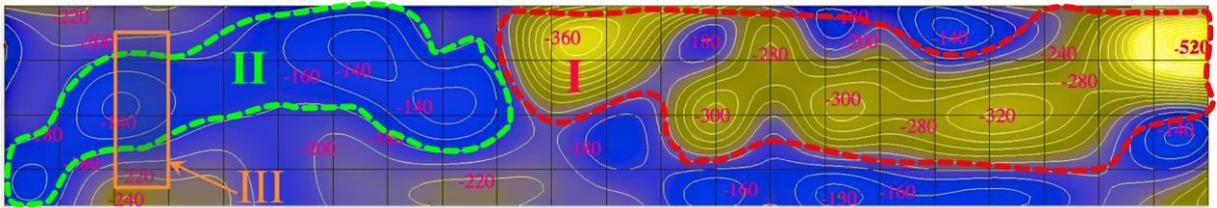


Рисунок 4.7 – Картограмма распределения изолиний РГМН по внешней поверхности фрагмента: I – зона окружающая трещину, II – зоны повышенных значений РГМН, III – участок, вырезанный для проведения металлографического анализа

Пересчет по уравнениям (3.1), (3.2) при  $V_{cp} = 0,65$  у.е./МПа установленного приращения сигнала ММА ( $\Delta$ РГМН = 360 у.е.) на напряжение, вызвавшего это приращение, позволил получить величину остаточных напряжений в подповерхностном слое фрагмента в районе трещины  $\sim 540$  МПа, весьма близкую к величине предела текучести материала фрагмента (для стали 35Г2Ф  $\sigma_T \sim 550$  МПа), что может свидетельствовать о подверженности металла этого слоя пластической деформации. Измерение микротвердости металла по глубине поперечных шлифов (Рисунок 4.8) показало, что при средней величине этого показателя  $\sim 302$  HV для слоя металла существенно удаленного (на 400 мкм) от поверхности трещины, значение микротвердости для слоя, примыкающего к трещине (для места замера HV в 50 мкм от поверхности), имеет большее значение, достигающее  $\sim 332$  HV для слоев вблизи ее вершины.



Рисунок 4.8 – Поперечный шлиф участка фрагмента с трещиной с отпечатками от замера микротвердости

Как можно сделать вывод из сопоставления картограмм изолиний РГМН (Рисунок 4.9) и вида поверхности различных участков фрагмента, существуют области его поверхности вне трещин (зоны II Рисунок 4.7), отличающиеся повышенными значениями сигнала ММА ( $\Delta$ РГМН до 80 у.е.) и соответствующие, как можно заключить, инкубационной стадии стресс-

коррозионного поражения трубы. Как показал микроскопический анализ шлифов (Рисунок 4.10, Рисунок 4.11), структура материала поверхностного слоя трубы в таких областях действительно отличается от структуры металла, окружающего эти области, увеличением доли светлой составляющей – феррита (Рисунок 4.11), что соответствует превращению цементита в феррит по уравнению (1.8) в процессе обезуглероживания феррито-перлитной стали при стресс-коррозии.

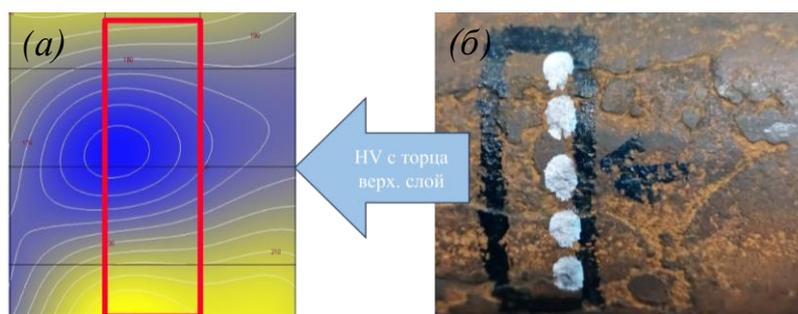


Рисунок 4.9 – Участок картограммы изолиний РГМН, соответствующий шлифу, (а) и положение шлифа на теле трубы (б)

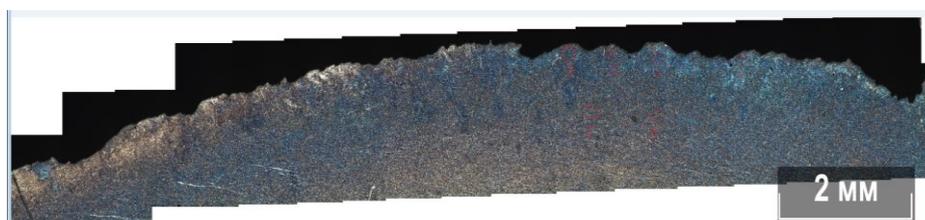


Рисунок 4.10 – Соответствующая шлифу картограмма микроструктур материала подповерхностного слоя фрагмента

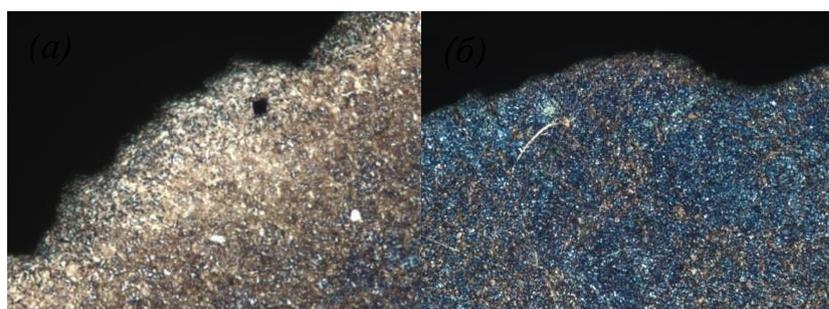


Рисунок 4.11 – Микроструктура материала подповерхностного слоя фрагмента в области с повышенным сигналом РГМН (а) и рядом находящейся области (б)

Весь материал, находящийся за границами области с повышенным РГМН, можно считать непораженным стресс-коррозией.

Дальнейшее развитие метода и его внедрение в промышленность позволит сравнительно простыми средствами устанавливать границы бездефектных элементов вырезанных участков трубопроводов, а также диагностировать протекание стресс-коррозии на начальном этапе ее зарождения с принятием надлежащих мер для ее дальнейшего развития. Предложенный метод контроля может быть полезен и для ранней диагностики повреждений труб водородопроводов, а также при изучении фазовых превращений и химических взаимодействий, протекающих в сплавах.

Данный метод подтвержден патентом [46] и прошел апробацию на предприятии ООО «НТЦ «РусЭкспертПрогресс», что подтверждается актом внедрения.

### **4.3 Выводы по главе 4**

1 На основании результатов проведенного исследования разработан метод контроля структуры материала трубопровода, позволяющий определять контуры области металла, подверженного стресс-коррозии, находящейся, в том числе, и на инкубационной стадии развития, для определения границ бездефектных элементов трубопровода, способных найти дальнейшее практическое применение.

2 При апробации метода на фрагменте трубы с дефектами, свойственными стресс-коррозионному поражению трубопроводов, было подтверждено, что участкам трубы с повышенными значениями сигнала ММА (ДРГМН), действительно соответствуют участки с измененной структурой подповерхностного слоя, соответствующей структуре материала трубопроводов, подвергнутых стресс-коррозии на инкубационной стадии ее развития.

3 Предложенный метод защищен патентом и внедрен на предприятии, специализирующемся на диагностике газо- нефтепроводов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертации содержится решение актуальной задачи разработки инновационного метода контроля материала трубопроводов на подверженность стресс-коррозии, что имеет существенное значение для обеспечения работоспособности оборудования нефтегазовой промышленности страны:

1. Результаты анализа и обобщения теоретических и экспериментальных исследований указывают на прямую зависимость между развитием стресс-коррозионного поражения газопровода и формированием зоны повышенных механических напряжений в поверхностном слое материала.

2. Разработана экспериментальная установка и методика проведения магнито-анизотропных измерений на образцах трубных сталей, находящихся под воздействием механических напряжений и подвергающихся электролитическому насыщению водородом. Экспериментальные условия моделируют инкубационную стадию развития стресс-коррозионных процессов в магистральных газопроводах.

3. Проведенные лабораторные исследования с помощью разработанной установки демонстрируют существенную корреляцию между изменениями в структуре трубных сталей, вызванными наводороживанием и приводящими к стресс-коррозии, и изменениями сигнала магнито-анизотропных измерений. Установлено, что величина изменения сигнала прямо пропорциональна напряжениям, возникающим в поверхностном слое материала в результате стресс-коррозии

4. Предложен экспресс-метод контроля материала газопровода на наличие стресс-коррозионного поражения на инкубационной стадии его развития, который подтвержден патентом и прошел апробацию на предприятии ООО «НТЦ «РусЭкспертПрогресс», что подтверждается актом внедрения.

Дальнейшее развитие темы диссертационного исследования может быть связано с внедрением метода магнито-анизотропных измерений в диагностирование объектов нефтегазовых производств и водородопроводов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абдуллин, А. Г. Изучение механизма карбонатного коррозионного растрескивания / А. Г. Абдуллин, А. Г. Гареев // Газовая промышленность. – 1993. – Т. 4. – С. 35-36.
2. Абдуллин, И. Г. Диагностика карбонатного коррозионного растрескивания / И. Г. Абдуллин, А. Г. Гареев // Газовая промышленность. – 1992. – Т. 7. – С. 28.
3. Абдуллин, И. Г. Магистральные газопроводы: особенности проявления ККР / И. Г. Абдуллин, А. Г. Гареев // Газовая промышленность. – 1992. – № 10. – С. 18-20.
4. Абдуллин, И. Г. Коррозионно-механическая стойкость нефтегазовых трубопроводных систем. Диагностика и прогнозирование долговечности / И. Г. Абдуллин, А. Г. Гареев, А. В. Мостовой. – Уфа : Издательство «Гилем», 1997. – 1-177 с.
5. Болобов, В.И. Анализ существующих методик наводороживания и испытаний стальных образцов на воздействие водорода / В.И. Болобов, **И.У. Латипов**, Г.Г. Попов, А.О. Шерстнева // Газовая промышленность. - 2022. - №.8 - С. 36-43. (ВАК-МБД №515 ред. 12.04.2022)).
6. Арчаков, Ю. И. Водородная коррозия сталей в газовой фазе / Ю. И. Арчаков, И. Д. Гребешкова // Коррозия и защита от коррозии / ред. Я. М. Колотыркин. – Москва : Итоги науки и техники, 1975. – Т. 4. – С. 113-162.
7. Белоглазов, С. В. Наводороживание стали при электрохимических процессах / С. В. Белоглазов. – Ленинград : Издательство Ленинградского университета, 1975. – 1-411 с.
8. Богданов, Е. А. Основы технической диагностики нефтегазового оборудования / Е. А. Богданов. – М. : Высшая школа, 2006. – 279 с.
9. Внутритрубная диагностика. – URL: <https://www.npcvtd.ru/services/vnutritrubnaya-diagnostika/> (дата обращения: 25.03.2023). – Текст : электронный.
10. Галактионова, Н. А. Водород в металлах / Н. А. Галактионова. –

Москва : Издательство «Металлургия», 1967.

11. Гареев, А. Г. Долговечность металлического оборудования в условиях общей механохимической коррозии / А. Г. Гареев, И. Г. Абдуллин, Г. И. Насырова // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. – 1995. – С. 94-95.

12. Гареев, А. Г. Изучение коррозионного растрескивания магистральных газонефтепроводов / А. Г. Гареев, О. А. Насибуллина, Р. Г. Ризванов // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело». – 2012. – № 6. – С. 126-146.

13. Гареев, А. Г. Прогнозирование и диагностика коррозионного растрескивания магистральных трубопроводов / А. Г. Гареев, Г. И. Насырова; ред. Л. А. Маркешин. – Уфа : УГНТУ, 1995. – 1-69 с.

14. Гликман, Л. А. О возникновении остаточных напряжений при электролитическом насыщении поверхности стали водородом / Л. А. Гликман, Т. Н. Снежкова // Журнал технической физики. – 1952. – Т. 22. – № 7. – С. 1104-1108.

15. Дадонов, Ю. А. Коррозионное растрескивание магистральных трубопроводов и возможные меры по предупреждению аварийности / Ю. А. Дадонов, С. Н. Мокроусов // Безопасность труда в промышленности. – 1999. – № 4. – С. 43-50.

16. Деятельность АО «Транснефть-Диаскан». – URL: <https://diascan.transneft.ru/about/activities/> (дата обращения: 17.06.2024). – Текст : электронный.

17. Евстратикова, Я. И. Контроль остаточных сварных напряжений с помощью магнитноанизотропного метода после применения ультразвуковой ударной обработки / Я. И. Евстратикова, В. Е. Никулин // Сварка и Диагностика. – 2019. – № 4.

18. Житомирский, В. Н. Влияние водорода на деформирование поверхностных слоев металла / В. Н. Житомирский, Т. Д. Возный, В. И. Ткачев // ФХММ. – 1981. – Т. 5. – С. 115-116.

19. Жуков, С. В. Способ определения механических напряжений и устройство для его осуществления / С. В. Жуков, В. С. Жуков. – РФ, 2001.
20. Жуков, С. В. Устройство для измерения механических напряжений в металлических изделиях / С. В. Жуков, В. С. Жуков. – РФ, 1997.
21. Иржов, Г. Г. Сопротивление водородному охрупчиванию сталей для магистральных трубопроводов / Г. Г. Иржов, С. А. Голованенко, Т. К. Сергеева // Физико- химическая механика материалов. – 1982. – № 4. – С. 89-93.
22. Исследования изменений свойств металла трубопроводов в процессе эксплуатации: обобщение результатов и перспективные разработки Уфимской научной школы / Ю. В. Лисин, Д. А. Неганов, В. И. Суриков, К. М. Гумеров // Наука и технологии трубопроводного транспорта нефти и нефтепродуктов. – 2017. – Т. 7. – № 2. – С. 22-30.
23. Карпенко, Г. В. Влияние водорода на свойства стали / Г. В. Карпенко, Р. И. Крипякевич. – Metallurgizdat, 1962.
24. Карпенко, Г. В. Влияние поляризации стали на ее механические свойства / Г. В. Карпенко, Р. И. Крипякевич // Доклады Академии наук СССР. – 1958. – Т. 120. – № 4. – С. 827-829.
25. Колачев, Б. А. Водородная хрупкость металлов / Б. А. Колачев. – Москва : Издательство «Металлургия», 1985.
26. Коррозионное растрескивание трубопроводов со стороны внешней катодно-защищенной поверхности / И. Г. Абдуллин, А. Г. Гареев, Л. Н. Татаринев, З. Р. Шафигуллина // Проектирование и строительство системы защиты подземных сооружений от коррозии. – Ленинград : Знание, 1986. – С. 70-71.
27. Мазель, А. Г. Водород – фактор коррозионного растрескивания трубопроводов / А. Г. Мазель // Строительство трубопроводов. – 1992. – № 9. – С. 23-26.
28. Миндюк, А. К. Влияние холодной прокатки стали на её водородопроницаемость / А. К. Миндюк, М. Ф. Бережницкая, Е. И. Свист // ФХММ. – 1973. – Т. 9. – № 6. – С. 100-102.

29. Мороз, Л. С. Водородная хрупкость металлов / Л. С. Мороз, Б. Б. Чечулин; ред. Л. М. Гордон. – Москва : Издательство «Металлургия», 1967.
30. Морозов, А. Н. Водород и азот в сталях / А. Н. Морозов. – 2. – Москва : «Металлургия», 1968. – 1-280 с.
31. Нахорин, А. В. Старение сталей труб магистральных газопроводов / А. В. Нахорин, В. Н. Чувильдеев // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. – 2010. – Т. 5. – № 2. – С. 171-180.
32. Болобов, В.И. О роли водорода в коррозионном и сульфидном растрескивании трубопроводов / В.И. Болобов, **И.У. Латипов**, В.С. Жуков, С.В. Касьяненко, В.Е. Никулин, И.Е. Сумин // Газовая промышленность. 2023. №.6 С. 90-99. (ВАК-МБД №513 ред. 30.12.2022)
33. Овчинников, И. И. Исследование поведения оболочечных конструкций, эксплуатирующихся в средах, вызывающих коррозионное растрескивание / И. И. Овчинников // Интернет-журнал «Науковедение». – 2012. – № 4. – С. 1-30.
34. Особенности водородного охрупчивания сталей 06ХГР и 38ХА / Н. К. Кондакова, М. А. Лейтес, Е. Н. Жукова, Т. К. Сергеева // Физико-химическая механика материалов. – 1988. – Т. 4. – С. 121-123.
35. Особенности коррозионного растрескивания под напряжением на современном этапе эксплуатации магистральных газопроводов / Р. М. Аскарлов, Усманов. Р.Р., М. В. Чучкалов, Г. Р. Аскарлов // Газовая промышленность. – 2017. – Т. 759. – № 10. – С. 40-45.
36. Особенности проявления коррозионного растрескивания под напряжением магистральных газопроводов на территории Российской Федерации / Р. И. Богданов, И. В. Ряховских, Т. С. Есиев [и др.] // Научно-технический сборник - Вести газовой науки. – 2016. – Т. 27. – № 3. – С. 12-22.
37. Оценка размеров стресс-коррозионных дефектов при техническом диагностировании газопроводов / И. В. Ряховских, А. А. Каверин, И. Г. Петухов [и др.] // Научно-технический сборник - Вести газовой науки. – 2020. – Т. 44. – № 2. – С. 4-14.

38. Оценка степени водородного охрупчивания низкоуглеродистых сталей / С. А. Сидоренко, Л. А. Ефименко, Ю. С. Иванов, Я. А. Сарафанова // Международный научный журнал Альтернативная энергетика и экология (ISJAEE). – 2004. – Т. 9. – № 17. – С. 22-25.

39. Петров, А. И. Коррозионное растрескивание под напряжением металлов и сплавов в агрессивных H<sub>2</sub>S-CO<sub>2</sub>-Cl- средах / А. И. Петров, М. В. Разуваева // Журнал технической физики. – 2019. – Т. 89. – № 12. – С. 1910.

40. Погуляев, С. И. Влияние неравномерности распределения остаточных и эксплуатационных напряжений в трубах на возникновение в них дефектов коррозионного растрескивания под напряжением / С. И. Погуляев, И. В. Максютин, А. С. Попков // Научно-технический сборник - Вести газовой науки. – 2022. – Т. 50. – № 1. – С. 120-132.

41. Предотвращение развития коррозионных и стресс-коррозионных дефектов и катоднозащищаемой поверхности магистральных трубопроводов / В. И. Хижняков, А. В. Негодин, В. А. Шелков, А. Н. Тоз // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2021. – С. 140-148.

42. Ряховских, И. В. Безопасная эксплуатация газопроводов на основе модели управления коррозионным растрескиванием под напряжением / И. В. Ряховских // Научно-технический сборник - Вести газовой науки. – 2022. – Т. 50. – № 1. – С. 17-30.

43. Сильвестров, С. А. Инкубационный период развития коррозионного растрескивания под напряжением на магистральных трубопроводах / С. А. Сильвестров, А. К. Гумеров // Строительство и эксплуатация нефтегазопроводов, баз и хранилищ. – 2018. – Т. 113. – № 3. – С. 95-113.

44. Сильвестров, С. А. Изменение механических свойств металла труб в водородосодержащих средах / С. А. Сильвестров, К. М. Гумеров // VIII Уральская научно-практическая конференция «Сварка. Реновация. Триботехника». – Нижнетагильский технологический институт (филиал) УрФУ, 2017.

45. Смяловский, М. Принцип нового метода исследования диффузии катодного водорода / М. Смяловский, З. Шклярская-Смяловская // Известия АН СССР. – 1954. – С. 226-229.
46. Способ определения подверженности участков подземных стальных трубопроводов стресс-коррозии / В. И. Болобов, **И. У. Латипов**, Г. Г. Попов, Жуков В.С. – Российская Федерация : Федеральная служба по интеллектуальной собственности РФ, 2022.
47. Справочник «Газпром в цифрах 2016-2020».
48. Степанов, М. А. Оценка распределения изгибных напряжений и дефектов внутри симметричных поперечных сечений стальной балки / М. А. Степанов, А. П. Степанов // Современные технологии. Системный анализ. Моделирование. – 2019. – Т. 63. – № 3. – С. 22-31.
49. Уланов, В. В. Исследование эффективности выявляемости дефектов магистральных газопроводов при вариации параметров работы внутритрубных магнитных дефектоскопов / В. В. Уланов О проблемах ВТД. – 2020.
50. Хижняков, В. И. О контролирующей роли плотности тока катодной защиты при образовании коррозионных и стресс-коррозионных дефектов на внешней поверхности магистральных газонефтепроводов / В. И. Хижняков // Вестник ТГУ. – 2013. – Т. 18. – № 5. – С. 2248-2252.
51. Хижняков, В. И. Обеспечение эксплуатационной надежности магистральных газонефтепроводов в процессе длительной эксплуатации / В. И. Хижняков, П. А. Жендарев // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2013. – С. 102-105.
52. Хижняков, В. И. Коррозионное растрескивание катодно-защищаемых газонефтепроводов в процессе длительной эксплуатации / В. И. Хижняков, А. В. Негодин // Вестник ТГАСУ. – 2017. – № 4. – С. 82-92.
53. Щеголева, Т. А. Методика экспериментального исследования формоизменения мателлических пластин / Т. А. Щеголева, Ж. Л. Глухова, А. В. Ветчинов // Журнал теоретической и прикладной механики. – 2021. – Т. 76. –

№ 3. – С. 25-31.

54. Эфрон, Л. И. *Металловедение в «большой» металлургии* / Л. И. Эфрон. – Москва : Металлургиздат, 2012. – 696 с.

55. 434-04 Risk assessment data directory: Riser & Pipeline Release Frequencies. – London, 2019. – 1-32 p.

56. Abubakar, S. A. A Review of Factors Affecting SCC Initiation and Propagation in Pipeline Carbon Steels / S. A. Abubakar, S. Mori, J. Sumner // *Metals*. – 2022. – Vol. 12. – № 8.

57. Ahmad, Z. Chapter 5 - Cathodic Protection / Z. Ahmad. – Text : electronic // *Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control*. – Butterworth-Heinemann, 2006. – P. 271-351. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780750659246500064> (date accessed: 14.03.2023).

58. Bai, Y. *Subsea structural engineering handbook* / Y. Bai, Q. Bai. – Gulf Professional Pub, 2011.

59. Corrosion and SCC initiation behavior of low-alloy high-strength steels microalloyed with Nb and Sb in a simulated polluted marine atmosphere / W. Wu, Q. Wang, L. Yang [et al.] // *Journal of Materials Research and Technology*. – 2020. – Vol. 9. – № 6. – P. 12976-12995.

60. Dahlberg, E. P. Analysis of Gas Pipeline Failure / E. P. Dahlberg, T. V Bruno // *Journal of Metals*. – 1985. – № 1. – P. 71-73.

61. Davidmack. Stress corrosion cracking revealed by magnetic particles.

62. Delanty, B. Major field compares pipeline SCC with coatings / B. Delanty, J. O'Beirne // *Oil and Gas Journal*. – 1992. – Vol. 90. – № 24. – P. 39-44.

63. Dmytrakh, I. M. Effect of hydrogen concentration on strain behaviour of pipeline steel / I. M. Dmytrakh, R. L. Leshchak, A. M. Syrotyuk // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2015. – Vol. 40. – № 10. – P. 4011-4018.

64. Effects of internal hydrogen and surface-absorbed hydrogen on the hydrogen embrittlement of X80 pipeline steel / C. Zhou, B. Ye, Y. Song [et al.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2019. – Vol. 44. – № 40. – P. 22547-

22558.

65. Bolobov, V.I. Estimation of the Influence of Compressed Hydrogen on the Mechanical Properties of Pipeline Steels / V.I. Bolobov, **I.U. Latipov**, G.G. Popov, G.V. Buslaev Y.V. Martynenko // *Energies*. 2021. Vol. 14(6085) - PP. 1-27. DOI 10.3390/en14196085.

66. Evaluation of the hydrogen embrittlement susceptibility in DP steel under static and dynamic tensile conditions / T. Depover, F. Vercruyse, A. Elmahdy [et al.] // *International Journal of Impact Engineering*. – 2019. – Vol. 123. – P. 118-125.

67. Fessler, R. R. Cathodic Protection Levels Under Disbonded Coatings\* / R. R. Fessler, A. J. Markworth, R. N. Parkins // *Corrosion*. – 1983. – Vol. 39. – № 1. – P. 20-25.

68. Fraser, J. P. Cracking of High Strength Steels In Hydrogen Sulfide Solutions / J. P. Fraser, R. S. Treseder // *Corrosion*. – 1952. – Vol. 8. – № 10. – P. 342-350.

69. Hardie, D. Hydrogen embrittlement of high strength pipeline steels / D. Hardie, E. A. Charles, A. H. Lopez // *Corrosion Science*. – 2006. – Vol. 48. – № 12. – P. 4378-4385.

70. Hondros, E. D. Grain boundary microchemistry and stress-corrosion failure of mild steel. / E. D. Hondros, C. Lea. – Text : electronic // *Nature*. – 1981. – Vol. 289. – № 5799. – P. 663-665. – URL: <https://www.nature.com/articles/289663a0> (date accessed: 01.03.2023).

71. Hydrogen embrittlement mechanisms in advanced high strength steel / P. Gong, A. Turk, J. Nutter [et al.] // *Acta Materialia*. – 2022. – Vol. 223.

72. Hydrogen embrittlement micromechanisms and direct observations of hydrogen transportation by dislocations during deformation in a carbon-doped medium entropy alloy / D. H. Kim, M. Moallemi, K. S. Kim, S. J. Kim // *Journal of Materials Research and Technology*. – 2022. – Vol. 20. – P. 18-25.

73. Hydrogen Embrittlement Understood / I. M. Robertson, P. Sofronis, A. Nagao [et al.] // *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*. – 2015. – Vol. 46. – № 3. – P. 1085-1103.

74. Hydrogen gas evolution from cathodically protected surfaces / R. N. Parkins, A. J. Markworth, J. H. Holbrook, R. R. Fessler // *Corrosion*. – 1985. – Vol. 41. – № 7. – P. 389-397.
75. Improving hydrogen induced cracking resistance of high strength acid-resistant submarine pipeline steels via trace-Mg treatment / Q. Wen, F. Huang, H. Xiao [et al.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2023.
76. Influence of Hydrogen and Low Temperature on Pipeline Steels Mechanical Behaviour / P. Fassina, F. Bolzoni, G. Fumagalli [et al.] // *Procedia Engineering*. – 2011. – Vol. 10. – P. 3226-3234.
77. Influence of microstructure on stress corrosion cracking of X100 pipeline steel in carbonate/bicarbonate solution / S. Longfei, L. Zhiyong, L. Xiaogang [et al.] // *Journal of Materials Research and Technology*. – 2022. – Vol. 17. – P. 150-165.
78. Influence of occluded hydrogen on magnetoacoustic emission of low-carbon steels / V. Skalskyi, Z. Nazarchuk, O. Stankevych, B. Klym // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2023. – Vol. 48. – № 15. – P. 6146-6156.
79. Kantor, O. . Comparative analysis of methods for eliminating stress corrosion cracking in gas pipelines / O. . Kantor, B. . Nurdauletov, I. . Kuzeev // *Azimuth of scientific research: economics and administration*. – 2019. – Vol. 8. – № 28. – P. 278-281.
80. Kentish, P. J. Gas pipeline failures: Australian experience / P. J. Kentish // *British Corrosion Journal*. – 1985. – Vol. 20. – № 3. – P. 139-146.
81. Leis, B. N. Stress-Corrosion Cracking On Gas-Transmission Pipelines: History, Causes, and Mitigation / B. N. Leis, R. J. Eiber // *First International Business Conference on Onshore Pipelines*. – Berlin, 1997.
82. Li, X. Hydrogen Effects on X80 Steel Mechanical Properties Measured by Tensile and Impact Testing / X. Li. – Tampa : University of South Florida, 2016. – 1-44 p.
83. Liu, L. The influence of H<sub>2</sub>S on hydrogen absorption and sulfide stress cracking resistance of high strength low alloy carbon steel C110 / L. Liu, R. Case // *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. – 2022. – Vol. 99.

84. Liu, S. Statistics of catastrophic hazardous liquid pipeline accidents / S. Liu, Y. Liang // Reliability Engineering and System Safety. – 2021. – Vol. 208.
85. Logan, H. L. Film-Rupture Mechanism of Stress Corrosion / H. L. Logan // Journal of Research of the National Bureau of Standards. – 1952. – Vol. 48. – № 2. – P. 99-105.
86. Mendoza, J. A. The effect of low-frequency cyclic stresses on the initiation of stress corrosion cracks in x60 line pipe steel in carbonate solutions / J. A. Mendoza, J. M. Sykes // Corrosion Science. – 1983. – Vol. 23. – № 6. – P. 547-558.
87. Mohtadi-Bonab, M. A. A focus on different factors affecting hydrogen induced cracking in oil and natural gas pipeline steel / M. A. Mohtadi-Bonab, M. Eskandari // Engineering Failure Analysis. – 2017. – Vol. 79. – P. 351-360.
88. Moon, J. Role of Ca treatment in hydrogen induced cracking of hot rolled API pipeline steel in acid sour media / J. Moon, S. J. Kim, C. Lee // Metals and Materials International. – 2013. – Vol. 19. – № 1. – P. 45-48.
89. Newman, R. C. Stress-Corrosion Cracking Mechanisms / R. C. Newman // Corrosion Mechanisms in Theory and Practice / ed. P. Marcus. – New York, Basel : Marcel Dekker, 2002. – P. 399-450.
90. Ohaeri, E. Relationship between microstructural features in pipeline steel and hydrogen assisted degradation / E. Ohaeri, U. Eduok, J. Szpunar // Engineering Failure Analysis. – 2019. – Vol. 96. – P. 496-507.
91. Parkins, R. N. Environment Sensitive Fracture and its Prevention / R. N. Parkins // British Corrosion Journal. – 1979. – Vol. 14. – № 1. – P. 5-14.
92. Parkins, R. N. Stress corrosion cracking of high-pressure gas transmission pipelines / R. N. Parkins, R. R. Fessler // Materials in engineering applications. – 1978. – Vol. 1. – № 2. – P. 80-96.
93. Parkins, R. N. Factors affecting the potential of galvanostatically polarised pipeline steel in relation to SCC in CO<sub>3</sub> – HCO<sub>3</sub> solutions / R. N. Parkins, C. S. O'dell, R. R. Fessler // Corrosion Science. – 1984. – Vol. 24. – № 4. – P. 343-374.
94. Parkins, R. N. The effect of alloying additions to ferric steels upon stress-corrosion cracking resistance / R. N. Parkins, P. W. Slattery, B. S. Poulson // Corrosion.

– 1981. – Vol. 37. – № 11. – P. 650-657.

95. Polloc, A. A. Acoustic emission capabilities and application in monitoring corrosion / A. A. Polloc. – 1996.

96. Qin, G. A review on defect assessment of pipelines: Principles, numerical solutions, and applications. Vol. 191 / G. Qin, Y. F. Cheng. – Elsevier Ltd, 2021.

97. Sakai, Y. Non-destructive Method of Stress Evaluation in Linepipes Using Magnetic Anisotropy Sensor / Y. Sakai, H. Unishi, T. Yahata // JFE Technical Report. – 2004. – № 3. – P. 47-53.

98. Schwenk, W. Current distribution during the electrochemical corrosion protection of pipes / W. Schwenk // Corrosion Science. – 1983. – Vol. 23. – № 8. – P. 871-886.

99. Sha, Q. Microstructure, mechanical properties and hydrogen induced cracking susceptibility of X80 pipeline steel with reduced Mn content / Q. Sha, D. Li // Materials Science and Engineering A. – 2013. – Vol. 585. – P. 214-221.

100. Song, P. Corrosion Study of 80S Steel under the Coexistence of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S / P. Song, W. Wang, X. Jia // Metals. – 2022. – Vol. 12. – № 11. – P. 1923.

101. Stress-corrosion cracking of carbon steel in carbonate solution / J. M. Sutcliffe, R. R. Fessler, W. K. Boyd, R. N. Parkins // Corrosion. – 1972. – Vol. 28. – № 8. – P. 313-320.

102. Stress corrosion cracking behavior induced by Sulfate-reducing bacteria and cathodic protection on X80 pipeline steel / F. Xie, J. Li, T. Zou [et al.] // Construction and Building Materials. – 2021. – Vol. 308.

103. Study of correlation between hydrogen-induced stress and hydrogen embrittlement / T. Zhang, W. Y. Chu, K. W. Gao, L. J. Qiao // Materials Science and Engineering: A. – 2003. – Vol. 347. – № 1-2. – P. 291-299.

104. Bolobov, V.I. Using the Magnetic Anisotropy Method to Determine Hydrogenated Sections of a Steel Pipeline / V.I. Bolobov, **I.U. Latipov**, V.S. Zhukov G.G. Popov // Energies - 2023. - Vol. 16(5585) - PP. 1–15. DOI: 10.3390/en16155585.

105. Wasim, M. External corrosion of oil and gas pipelines: A review of failure mechanisms and predictive preventions. Vol. 100 / M. Wasim, M. B. Djukic. – Elsevier

B.V., 2022.

106. Witek, M. Validation of in-line inspection data quality and impact on steel pipeline diagnostic intervals / M. Witek // *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. – 2018. – Vol. 56. – P. 121-133.

107. Zhang, B. A transient-features-based diagnostic method of multi incipient cracks in pipeline systems / B. Zhang, W. Wan // *International Journal of Pressure Vessels and Piping*. – 2022. – Vol. 199.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

### Рабочие среды и параметры лабораторных электролитических установок, используемых для наводороживания металлических образцов

Таблица А.1 - Рабочие среды и параметры лабораторных электролитических установок, используемых для наводороживания металлических образцов

Электролит		Доп. компонент		$j$ (мА·см <sup>-2</sup> )	$t$	Анод	Катод	Ссылка
Формула	$\omega$ (%)	Формула	$\omega$ (%)					
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,5	CS(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	0,15	50	-	Платина	20ЮЧ	[34, 38]
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,5	CS(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	0,05	50	-	-	17Г1С-У; 17Г2АФ; 09Г2ФБ; 08Г2МФБ 10Г2МФБ	[21]
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	26	-	-	0÷600	10-15 мин	сталь; медь; свинец; графит	Сталь 3	[24]
NaOH	18	-	-	0÷600	10-15 мин	сталь; медь; свинец; графит	Сталь 3	[24]
NaCl	3	-	-	0÷600	10-15 мин	сталь; медь; свинец; графит	Сталь 3	[24]
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,5	CS(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	0,2	2,5÷5	12 ч	-	X80	[64]
CH <sub>3</sub> COOH	2	CH <sub>3</sub> COONa	1	0,5	20 ч	Магний	F22; X65	[76]
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,5	KH <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub>	0,5	44	15 мин	-	X60; X80; X100	[69]
NS <sub>4</sub> <sup>a</sup>	-	-	-	-	-	-	Сталь	[63]
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4,79	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	10÷50	2 ч	-	12X18H10T	[18]
NaOH	1	-	-	2,53÷6,0	1 ч	-	X80	[82]
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4,79	CS(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	0,1	0,8÷25	2 ч	-	Двухфазная сталь DP600	[66]
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2	NH <sub>4</sub> SCN	0,3	20	-	-	X80	[90]

<sup>a</sup> - имитация грунтовой воды, раствор с нейтральным рН. Состав: NaCHO<sub>3</sub> – 0,483 г·л<sup>-1</sup>; KCl – 0,12 г·л<sup>-1</sup>; CaCl<sub>2</sub> – 0,137 г·л<sup>-1</sup>; MnCl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O – 0,131 г·л<sup>-1</sup>.

## ПРИЛОЖЕНИЕ Б

### Химический состав и основные механические свойства исследуемых трубных сталей

Таблица Б.1 - Химический состав и основные механические свойства исследуемых трубных сталей

Сталь	C,%	Mn,%	Si,%	Cr,%	S,%	P,%	Cu, %	Ni, %	Другие, %	$\sigma_B$ , МПа	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\delta_5$ ,%	$\psi$ ,%
08пс	0,05 - 0,11	0,35 - 0,65	0,05 - 0,17	<0,10	<0,04	<0,035	<0,25	<0,25	As < 0,08	295	175	35	60
20	0,17 - 0,24	0,35 - 0,65	0,17 - 0,37	<0,25	<0,04	<0,035	<0,25	<0,25	As < 0,08	410	195	25	55
09Г2	< 0,12	1,4 – 1,8	0,17 – 0,37	<0,30	<0,04	<0,035	<0,30	<0,30	As < 0,08 N < 0,08	440	295	21	-
17ГС	0,14 - 0,20	1,0 - 1,4	0,4 - 0,6	<0,30	<0,04	<0,035	<0,30	<0,30	As < 0,08 N < 0,08	490	335	23	-
10ХСНД	<0,12	0,5 - 0,8	0,8 - 1,1	0,6 - 0,9	<0,04	<0,035	0,4 - 0,6	0,5 - 0,8	As < 0,08 N < 0,008	530	390	19	-
35Г2Ф*	0,34 – 0,4	1,4 – 1,65	0,17 - 0,37	<0,3	<0,03	<0,03	<0,3	<0,3	V 0,06 - 0,12	689	552	13	48

\* – использовалась как материал фрагмента труб

## ПРИЛОЖЕНИЕ В

### Акт внедрения результатов диссертационного исследования



ООО «НТЦ «РусЭкспертПрогресс»  
web: ntcprep.ru | e-mail: office@ntcrep.ru

192029, РФ, г. Санкт-Петербург,  
Большой Смоленский пр., 10  
тел: +7 (812) 309-95-67

Утверждаю  
Генеральный директор  
ООО «НТЦ «РусЭкспертПрогресс»  
В.А. Буков  
М.П.  
Дата « 15 » мая 2024 г.

#### АКТ

о внедрении результатов кандидатской диссертации  
Латипова Ильнура Ульфатовича  
по научной специальности 2.6.17. Материаловедение

Комиссия в составе:

Председатель: Генеральный директор Владимир Андреевич Буков;

Члены комиссии: Главный бухгалтер Ольга Мирчаевна Плута;

Руководитель проектов Буков Александр Андреевич;

Инженер-дефектоскопист Иван Александрович Смирнов.

составили настоящий акт о том, что результаты диссертации на тему «Разработка метода исследования и контроля структуры материала дефектных зон трубопроводов», представленной на соискание ученой степени кандидата наук, использованы в 2023 г. в производственной деятельности ООО «НТЦ «РусЭкспертПрогресс» при выполнении работ по оценке напряженно-деформированного состояния трубопроводов на следующих объектах:

1. ООО «Портэнерго»
2. ООО «НОВАТЭК-УСТЬ-ЛУГА»

в виде методики контроля структуры материала дефектных зон трубопроводов.

Использование указанных результатов позволяет:

- повысить качество диагностирования и увеличить количество обнаруженных дефектных участков трубопроводов подверженных стресс-коррозии на 19%;
- обнаруживать области распространения стресс-коррозионного поражения трубы и границы бездефектной зоне через фиксацию изменений разности главных механических напряжений методом магнитной анизотропии;

#### Председатель комиссии:

Генеральный директор  
(должность)

#### Члены комиссии:

Главный бухгалтер  
(должность)

Руководитель проектов  
(должность)

Инженер-дефектоскопист  
(должность)

Буков В.А.  
(ФИО)

Плута О.М.  
(ФИО)

Буков А.А.  
(ФИО)

Смирнов И.А.  
(ФИО)

## ПРИЛОЖЕНИЕ Г

## Патент на объект интеллектуальной собственности

