

УДК 620.178;620.181;620.194

Є. Крижанівський¹, докт. техн. наук;
Г. Никифорчин², докт. техн. наук

¹ Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу
² Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України

РОЗСІЯНА ПОШКОДЖЕНІСТЬ І ДЕГРАДАЦІЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ СТАЛЕЙ НАФТОВИХ ТА ГАЗОВИХ ТРУБОПРОВОДІВ

Резюме. Тривала експлуатація нафтових та газових трубопроводів часто супроводжується втратою вихідних властивостей, що негативно впливає на подальшу роботоздатність трубопровідної мережі. В роботі на прикладі магістральних нафтових та газових трубопроводів, експлуатованих упродовж 28...40 років, показано роль розсіяної пошкодженості як окремої стадії деградації механічних та корозійно-механічних властивостей. Особлива увага приділена вивченню поведінки водню в металі як індикатора інтенсивності розсіяної пошкодженості.

Ключові слова: трубопроводи, сталь, деградація, водень, механічні та корозійно-механічні властивості.

Ye. Kryzhanivsky, H. Nykyforchyn

DISSIPATED DAMAGING AND DEGRADATION OF STEEL PROPERTIES OF OIL AND GAS PIPELINES

The summary. Long-term service of oil and gas pipelines is often accompanied by a loss of as-received properties that effects negatively on a further workability of pipelines network. The role of dissipated damaging, as a separate stage of materials degradation, in a change of its mechanical and corrosion-mechanical properties is considered in the work by the example of trunk oil and gas pipelines exploited during 28...40 years. The special attention is devoted to a study of hydrogen behaviour as indicator of an intensity of dissipated damaging.

Key words: pipelines, steel, degradation, hydrogen, mechanical and corrosion-mechanical properties..

Вступ. Більша половина магістральних нафтогазопроводів України функціонує понад розрахунковий термін, а обґрунтування можливості їх подальшої безпечної експлуатації має важливе стратегічне й економічне значення. Тому останнім часом цій проблемі в Україні приділяють значну увагу [1–5]. Загалом тривала експлуатація конструкційних сталей призводить до суттєвого погіршення їх фізико-механічних властивостей, які визначають роботоздатність конструкції [6-7]. Це важлива проблема, оскільки для обґрунтування подальшої безпечної експлуатації відповідальних конструкцій необхідно вже брати до уваги не вихідні, а поточні властивості матеріалу. Останнім часом вона загострена стосовно магістральних нафтових та газових трубопроводів [8-10]. Показано, що найінтенсивніше знижуються характеристики опору крихкому руйнуванню, при цьому матеріал стає особливо чутливим до дії корозивно-наводнювальних середовищ через підвищену чутливість експлуатованих сталей до водневого розтріскування. Загалом деградація сталей інтенсивніша у нижній частині труби і ближче до її внутрішньої поверхні, що демонструє негативний вплив транспортованого середовища і підтверджує негативну роль абсорбованого металом водню.

Згідно з літературними даними [11-13] головним чинником деградації сталей магістральних трубопроводів є їх деформаційне старіння, яке підвищує міцність і знижує пластичність та ударну в'язкість (стадія I на рис. 1). Проте, якщо тривалість експлуатації наближається приблизно до 20...30 років, у металі розвивається об'ємна пошкодженість, яка зумовлює низку особливостей у механічній поведінці матеріалу (стадія II).

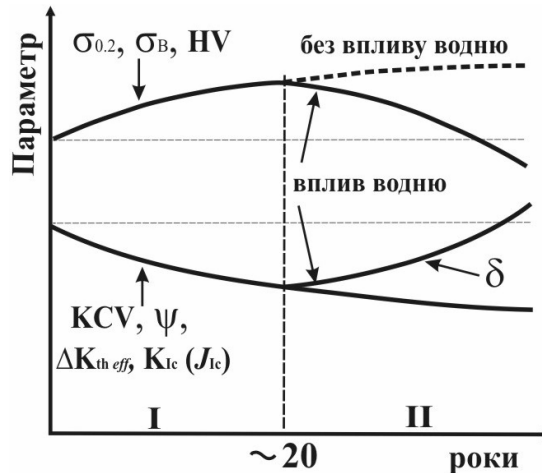


Рисунок 1. Схематичне представлення змін у властивостях, які характеризують експлуатаційну деградацію сталей

Тривала експлуатація на стадії II нівелює зміцнення матеріалу диформаційним старінням, тому можна спостерігати навіть одночасне зниження, з одного боку, міцності та твердості, а з іншого – опору крихкому руйнуванню. Зазвичай спостерігаються протилежні тенденції, спричинені, наприклад, термічною обробкою, легуванням, деформацією тощо. Інша особливість полягає у різному характері зміни характеристик пластичності експлуатованих сталей: зниження ψ і підвищення δ .

Таблиця 1. Механічні властивості сталей експлуатованих магістральних газопроводів

Марка сталі	Час експл., роки	Ділянка труби	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_b , МПа	HRB	ψ , %	δ , %	n	KCV , Дж/см ²	$J_{0,2}$, кН/м
X52	0	–	355	475	90	72,9	22,7	0,59	350	412
X52-12	30	низ	268	451	75	64,4	20,8	0,74	189	127
		верх	255	460	77	62,5	22,9		182	
X52-10	30	низ	362	536	81	54,6	29,7	0,82	173	79
		верх	335	538	84	55,0	28,8		<145*	
17Г1С	0		378	595	90/95	79,0	20,2	0,58	206/194	322
	28		403	590	86/86	68,2	20,5		165/169	
	29		345	547	87/89	71,1	19,6	0,76	138	
	31		419	574	78/81	73,8	21,8		115/133	
	38		357	520	78/79	73,1	25,4	0,97	154	
	40		302	515	79/80	69,2	26,3	0,75	125	

Примітка: в чисельнику – характеристики металу ближче до внутрішньої поверхні; у знаменнику – до зовнішньої; * – зразки не руйнувались через розшарування у напрямі осі труби

Наведені результати підтверджують дослідження низки сталей вітчизняних (17Г1С) і зарубіжних (API 5L X52, в подальшому умовно X52 для вихідного стану і X52-12 і X52-10 – для експлуатованих труб товщиною стінки відповідно 12 і 10 м) газопроводів (табл. 1) [10–14]. Внаслідок тривалої експлуатації знижуються міцність, твердість (HRB) і відносне звуження ψ трубних сталей, на діаграмах розтягування з'являється полицка текучості, при цьому збільшується коефіцієнт диформаційного зміцнення n .

Відзначимо різке зниження границі текучості сталі 17Г1С та для всіх сталей характеристики ψ . Проте вплив експлуатації на відносне видовження δ неоднозначний: для сталей X52-10 і 17Г1С виявлено його підвищення. Твердість нижніх ділянок експлуатованих сталей менша у порівнянні з верхніми ділянками.

Внаслідок експлуатації труб зменшуються також характеристики опору сталі крихкому руйнуванню – ударна в'язкість KCV та тріщиностійкість (критичне значення J -інтеграла $J_{0,2}$, за 0,2 м приросту тріщини). Опір крихкому руйнуванню металу запасної труби чітко корелює з його твердістю: твердішому матеріалу від зовнішньої поверхні властива менша ударна в'язкість. Експлуатований метал має іншу залежність: KCV та $J_{0,2}$ матеріалу від зовнішньої поверхні труби вищі, ніж від внутрішньої, що вказує на сильнішу деградацію металу в останньому випадку. Це також підтверджує визначальну роль водню в деградації, оскільки його концентрація більша в металі біля внутрішньої стінки труби, де він виділяється внаслідок корозійної взаємодії сталі зі складниками транспортованого природного газу [15].

Проведено випробування на корозійне розтріскування гладких зразків і зразків із попередньо створеними тріщинами у середовищі, яке моделювало водний конденсат всередині газопроводу. Деякі експерименти супроводжувала поміркована катодна поляризація ($0,1 \text{ A/m}^2$), яка відбивала можливе наводнювання труб у результаті катодного захисту трубопроводу. Випробування гладких зразків не виявили чутливості сталі в усіх станах до корозійного розтріскування за потенціалу корозії, проте експерименти на зразках з тріщинами показали таку чутливість (рис. 2, поріг корозійної тріщиностійкості J_{sc} порівнювали зі значенням J -інтеграла J_i , старту тріщини за активного навантаження на повітрі). Максимальний опір корозійному розтріскуванню властивий сталі у вихідному стані, а використання катодної поляризації додатково знизило поріг J_{sc} . Це означає, що деградація стану сталей трубопроводів відбивається поряд із суттєвим зменшенням ударної в'язкості й тріщиностійкості ще і зниженням опору корозійному і водневу розтріскуванню. Крім того, можна вважати, що саме параметри механіки руйнування, як найчутливіші показники опору крихкому руйнуванню, найчутливіші й до експлуатаційної деградації сталей. Окрихчувальні чинники, такі, як зниження температури випроб і наводнювання металу, підсилюють таку чутливість, тому саме за таких умов слід проводити порівняльні дослідження експлуатованих і не експлуатованих сталей.

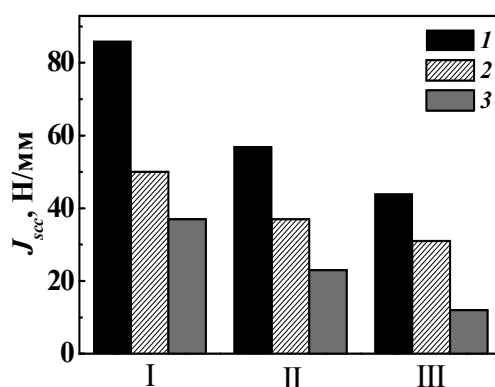


Рисунок 2. Тріщиностійкість сталей X52 (I), X52-12 (II) і X52-10 (III) на повітрі (J_i , 1), в корозивному середовищі при потенціалі корозії (2) і катодній поляризації (3)

Зазначимо, що виявлену високу чутливість тривало експлуатованого металу до водневого розтріскування, незважаючи на низьку міцність матеріалу, слід брати до уваги і при використанні електрохімічного захисту трубопроводів. Адже відомо, що такий вид захисту слід використовувати з обережністю стосовно високоміцних сталей, бо

у випадку наводнювання металу катодною поляризацією можливе водневе розтріскування труби. Подібна ситуація складається і після експлуатаційної деградації низькоміцної сталі.

Виявлені аномалії у механічній поведінці тривало експлуатованих сталей можна пояснити тим, що деградація металу проявляється не тільки у деформаційному старінні, але й в інтенсивному розвитку пошкоджуваності (дефектності) на мікро- і субмікрорівнях. Тоді відносно видовження експлуатованого металу відбиває не тільки його пластичну деформацію, але й розкриття великої кількості мікротріщин, зароджених у процесі експлуатації.

На рис. 3 наведено приклад поверхні руйнування після випроб на ударну в'язкість експлуатованої сталі магістрального газопроводу, який відбиває прояв експлуатаційної пошкоженості металу.

Висунута гіпотеза про мікропошкоджуваність експлуатованої сталі як основний чинник деградації труб після їх тривалої експлуатації узгоджується з результатами досліджень поведінки водню у металі, отриманими за методом оцінювання водневої проникності та температурними залежностями екстракції водню з металу у різному стані [12–15, 16]. Концентрацію водню у металі та коефіцієнт його дифузії зазвичай визначають, прогнозуючи його вплив на зниження ним конструктивної міцності, оскільки він може накопичуватися у зоні передруйнування. Проте останнім часом використовують відомі методи досліджень поведінки водню у металах, щоб оцінити можливу їх пошкоженість, враховуючи, що водень знаходиться у металі, в основному, в дефектах, які розглядають як водневі пастки [17].

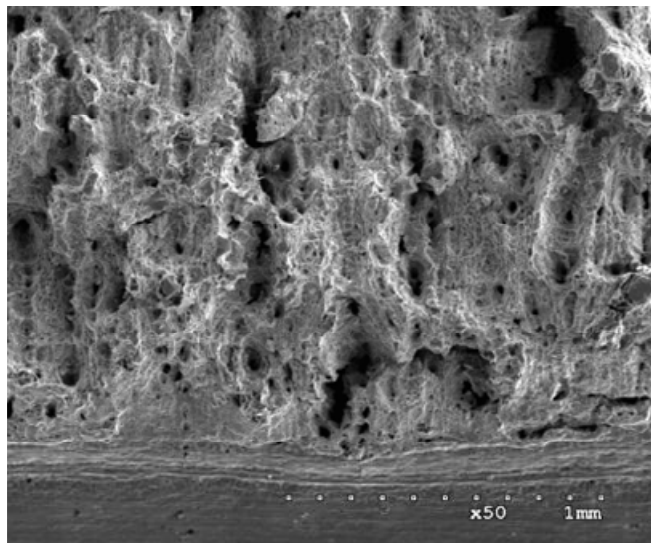


Рисунок 3. Поверхня зламу після випроб на ударну в'язкість сталі 17Г1С після 29 років експлуатації

Визначаючи кількість водню у металі його вакуумною екстракцією, температуру підвищували ступінчасто з певною часовою витримкою на кожному ступені. Тоді за порівняно низької температури метал залишає “низькоенергоємний” водень, тобто водень, що знаходиться в низькоенергоємних, з огляду на його взаємодію з дефектами, пастках. До таких належать, наприклад, дислокації. Водночас “високоенергоємний” водень знаходиться у “глибших” пастках (порах і нано- чи мікротріщинах), тому він може покинути метал лише за вищих температур. На цьому побудовано аналіз дефектності металу.

Електрохімічний метод визначення коефіцієнта дифузії водню у металі передбачає використання зразка мембрани між двома електрохімічними комірками.

Тоді один бік мембрани (вхідний) поляризується у потенціостатичному режимі катодно, а протилежний – анодно. Водень, що утворюється під час розряду на поверхні мембрани-катода у поляризаційній комірці, частково проникає у метал і дифузійним шляхом досягає анодного боку мембрани, що контактує з розчином лугу. Атоми водню з вихідного боку мембрани майже повністю іонізуються прикладеним потенціалом і забезпечують струм іонізації, пропорційний до миттєвої швидкості десорбції водню. Загалом цим методом можна визначати фізичний (гратковий) D та ефективний D^* , з урахуванням пасткування, коефіцієнти дифузії водню i , відповідно, відношення $D/D^* = 1 + N(k/p)$, де N – густина пасток; k і p – кінетичні сталі попадання і вивільнення водню з пасток; $N(k/p)$ – ефективність захоплення водню пастками.

Цей електрохімічний метод використано для оцінювання схильності металу до водневого розтріскування і в такий спосіб опосередковано його дефектність, оскільки саме у дефектному металі накопичується підвищена кількість водню, а наявні дефекти сприяють водневому розтріскуванню. Особливість методу в тому, що катодна поляризація зі вхідного боку мембрани нарощується покроково з певною часовою витримкою катодного струму наводнювання на кожному ступені. Відповідно на це реагує вихідний бік мембрани, засвідчуючи збільшення потоку водню. Проте ця закономірність зберігається, поки не почнеться розвиток дефектності за сумісної дії водню та залишкових напружень, спричинених інтенсивним катодним наводнюванням. Тоді на кривій струму іонізації вихідного боку мембрани, яка характеризує інтенсивність десорбції водню з металу, з'являється різкий спад, який вказує на пасткування водню новоутвореними дефектами, тобто на спричинений наводнюванням розвиток пошкодженості. Струм катодного наводнювання, який відповідає цій ситуації, називають критичним i_c , і за ним можна визначити схильність металу до водневого розтріскування: що він вищий, то менша схильність.

Наведені результати вказують на важливу роль транспортованого по магістральних трубопроводах продукту у деградації властивостей сталей в об'ємі стінки труби, оскільки середовище всередині труби слугує джерелом наводнювання металу, що схематично представлено на рис. 4.

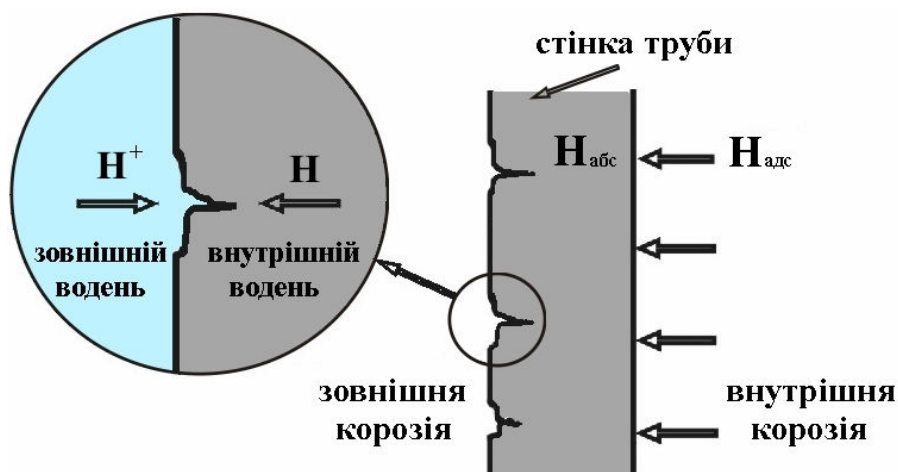


Рисунок 4. Схематичне представлення транспорту водню крізь стінку труби

Незважаючи на те, що більшість випадків експлуатаційних руйнувань зумовлена ростом тріщин від внутрішньої поверхні труби, стан тривало експлуатованого металу, з огляду на його можливу деградацію, визначається сумісним впливом напружень і водню, абсорбованого металом від внутрішньої поверхні. У вихідному стані метал не чутливий до корозійно-механічного руйнування та водневого розтріскування, тому

його наводнювання не впливає на цілісність конструкції. Тривала експлуатація змінює стан металу в напрямі його схильності до руйнування за сумісної дії напружень і агресивного середовища, в тому числі й на зовнішній поверхні труби. З цього боку трубопроводу в результаті прояву ґрунтової корозії створюються сприятливі умови для зародження тріщини, подальший розвиток якої вглиб труби залежить саме від чутливості металу до корозійно-механічного руйнування. Таким чином, руйнування трубопроводу з боку зовнішньої поверхні ще не означає неважливості процесів, які проходять на внутрішній поверхні. Тому необхідна підвищена увага до усунення причин наводнювання металу з боку внутрішньої поверхні труби.

Висновки. Головним чинником деградації тривало експлуатованих труб магістральних газопроводів припускається мікропошкодженість, яка підтверджена фрактографічно, інтенсифікацією пасткування водню, зростанням долі глибоких водневих пасток, підвищенням відносного видовження і зниженням твердості. Запропоновано дві стадії експлуатаційної деградації сталей: деформаційне старіння і розвиток дефектності. Незважаючи на те, що більшість експлуатаційних руйнувань ініціюється з боку зовнішньої поверхні магістральних газопроводів, необхідно особливу увагу приділяти мінімізації наводнювальної здатності транспортованого продукту, оскільки експлуатаційна деградація властивостей сталей та інтенсивність розсіяної пошкодженості в об'ємі стінки труби зумовлені сумісним впливом напружень і водню, абсорбованого металом з боку внутрішньої поверхні.

Література

1. Механіка руйнування і міцність матеріалів: Довідн. пос; / за заг. ред. В.В. Панасюка. Т. 10: Міцність та довговічність нафтогазового обладнання [Текст] / В.І. Похмурський, Є.І. Крижанівський, В.М. Івасів та ін.: за ред. В. І. Похмурського і Є. І. Крижанівського. – Львів–Івано-Франківськ: Фіз.-мех. ін-т ім. Г. В. Карпенка НАН України; Івано-Франківський нац. техн. ун-т нафти і газу, 2006. – 1193 с.
2. Механіка руйнування та міцність матеріалів: довідн. посіб. [Текст] / за заг. ред. В.В. Панасюка. Том 11: Міцність і довговічність нафтогазових трубопроводів і резервуарів. // Г.М. Никифорчин, С.Г. Поляков, В.А.Черватюк і ін. за ред. Г.М. Никифорчина – Львів: Сполум, 2009. – 504 с.
3. Обеспечение эксплуатационной надежности систем трубопроводного транспорта [Текст] / Сборн. докл. научн.-техн. сем.; за ред. Л. М. Лобанова. – К.: НТК «Институт электросварки им. Е.О. Патона», 2009. – 138 с.
4. Остаточный ресурс и проблемы модернизации систем магистральных и промышленных трубопроводов [Текст] / Сборн. докл. научн.-техн. конф. – К.: НТК «Институт электросварки им. Е.О. Патона», 2011. – 136 с.
5. Крижанівський, Є.І. Корозійно-воднева деградація нафтових і газових трубопроводів та її запобігання [Текст] / науково-технічний посібник / Є.І. Крижанівський, Г.М. Никифорчин за ред. В.В. Панасюка. У 3-х т. – Т. 1: Основи оцінювання деградації трубопроводів. – Івано-Франківськ: Івано-Франківський нац. техн. ун-т нафти і газу, 2011. – 457 с.
6. Лебедев, А.О. Технічна діагностика стану матеріалу методом L-M твердості [Текст] / О.А. Лебедев, М.Р. Музика // Проблеми ресурсу і безпеки експлуатації конструкцій, споруд та машин; за заг. ред. Б.Є. Патона. – К.: Інститут електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України, 2006. – С. 97–101.
7. Определение механических свойств материалов методом идентификации при динамическом (циклическом) нагружении [Текст] / Ю.В. Мильман, К.Э. Гринкевич, С.И. Чугунова и др. // Проблеми ресурсу і безпеки експлуатації конструкцій, споруд та машин; за заг. ред. Б.Є. Патона. – К.: Інститут електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України, 2009. – С. 33–37.
8. Krasowsky A.Y., Dolgiy A.A., and Torop V.M. Charpy testing to estimate pipeline steel degradation after 30 years of operation // Proc. “Charpy Centenary Conference”, Poitiers. – 2001. – Vol. 1. – P. 489-495.
9. Деградація властивостей сталей магістральних газопроводів упродовж їх сорокарічної експлуатації [Текст] / Г.М. Никифорчин, О.Т. Цирульник, Д.Ю. Петрина, М.І. Греділь // Проблеми прочності. – 2009. – № 5. – С. 66–72.
10. Крижанівський, Є.І. Особливості корозійно-водневої деградації сталей нафтогазопроводів і резервуарів зберігання нафти [Текст] / Є.І. Крижанівський, Г.М. Никифорчин // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2011. – № 2. – С. 11–20.

11. Воднева деградація тривало експлуатованих сталей магістральних газопроводів [Текст] / О.Т. Цирульник, Г.М. Никифорчин, Д.Ю. Петрина і ін. // Фіз-хім. механіка матеріалів. – 2007. – № 5. – С. 97–104.
12. Effect of in-service degradation of trunk gas pipeline steel on its “in-bulk” properties / G. Gabetta, H. M. Nykyforchyn, E. Lunarska et al. // Фіз-хім. механіка матеріалів. – 2008. – 44, № 1. – С. 88–99.
13. Effect of the long-term service of the gas pipeline on the properties of the ferrite–pearlite steel / H. Nykyforchyn, E. Lunarska, O. Tsyulnyk et al. // Materials and Corrosion. – 2009. – N 9. – P. 716–725.
14. Environmentally assisted “in-bulk” steel degradation of long term service gas trunkline / H. Nykyforchyn, E. Lunarska, O. Tsyulnyk et al. // Engineering Failure Analysis. – 2010. – 17. – P. 624–632.
15. Вплив експлуатації сталі X52 на корозійні процеси у модельному розчині газового конденсату [Текст] / О.Т. Цирульник, З.В. Слободян, О.І. Звірко і ін. // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2008. – № 5. – С. 29–376.
16. Nykyforchyn H. M., Kurzydowski K.-J., Lunarska E. Hydrogen degradation of steels in long-term service conditions / Ed. S. Shipilov // Environment-induced cracking of materials, vol. 2 “Prediction, industrial developments and evaluations”. – Elsevier, 2008. – P. 349–361.
17. Lunarska E. Application of hydrogen permeation technique for estimation of gradual hydrogen induced degradation of steel // Proc. Int. Conf. Environm. Degradation of Engng. Mater. – 1999. – Gdańsk: Gdańskie Towarzystwo Naukowe, 1999. – P. 32–37.