Архипов О. Деградація металу труб під час тривалого транспортування аміаку / О. Архипов // Вісник ТНТУ — Тернопіль : ТНТУ, 2014. — Том 74. — № 2. — С. 100-105. — (механіка та матеріалознавство).

УДК 517.958.536.72

**О. Архипов, докт. техн. наук**

*Сєвєродонецький технологічний інститут СНУ ім. В. Даля*

# ДЕГРАДАЦІЯ МЕТАЛУ ТРУБ ПІД ЧАС ТРИВАЛОГО ТРАНСПОРТУВАННЯ АМІАКУ

***Резюме**. Територією України проходить магістральний аміакопровід Тольятті–Одеса, від якого живиться вся хімічна промисловість держави. Аміак є визначальною складовою при виробництві мінеральних добрив. Термін експлуатації аміакопроводу складає понад 30 років. Важливість цього унікального об'єкта, екологічні наслідки в разі витікання аміаку в навколишнє середовище і періодичні аварії, що траплялися на різних його ділянках зумовили необхідність ретельного аналізу стану металу труб, що були виготовлені з ощаднолегованої сталі A333 Gr6. За час тривалої експлуатації можна очікувати значних змін механічних характеристик, наводнювання внаслідок взаємодії з аміаком і відповідних структурних перетворень металу труб. Встановлено, що за час експлуатації відбулася значна деградація механічних характеристик металу. Ударна в'язкість є однією з регламентованих механічних характеристик для трубних сталей, що й зумовило її вибір для аналізу. Досліджено ударну в'язкість 5 труб за нормальної й низької температури. Визначено також утяжку металу на зразках, що піддавались удару. Крім основного металу, досліджувалась зона термічного впливу. Доведено, що утяжка, як і ударна в'язкість, залишається величиною, чутливою до деградації металу протягом тривалої експлуатації. Розглянуто структурні зміни металу труб аміакопроводу. Мікроструктура сталі труб ферито-перлітна з характерною строкатістю, бал зерна № 6…8. Кількість перлітної складової у структурі сталі складала 27–34% і мала ознаки розкладу перліту на складові. Внутрішня і зовнішня поверхні труб підлягали незначній виразковій корозії. Відзначено тріщини корозійного розтріскування, які зародилися в підповерхневих шарах та руйнування в об'ємі стінки труби вздовж сульфідних включень у напрямку прокату, що є ознакою прояву водневого чинника. Подальші дослідження це підтвердили. Для всіх труб відмічається високий вміст водню (перевершує норму в 2–30 разів), чіткого розподілу водню за товщиною труби не спостерігається. В практичному плані проведена робота дозволила зробити висновок щодо необхідності відбракування деяких досліджених труб і можливого терміну подальшої експлуатації інших.*

***Ключові слова:** аміакопровід, ударна в'язкість, утяжка, наводнювання, структура металу, корозія.*

**O. Arkhypov**

# METAL PIPE DEGRADATION DURING A LONG PERIOD AMMONIA TRANSPORTATION

***Summary.** Chemical industry is fed by ammonia pipeline Tolyatti-Odessa. It is situated on the territory of Ukraine. The ammonia is a determined part of the mineral fertilizer production. The term of operation the ammonia pipeline is then 30 years. The importance of this exceptional, installation, ecological consequence in case of running out the ammonia in the environment and periodic breakdowns that were in the different part, all this causes the necessity of thorough analysis of metallic pipes. They were produced from low-grade steel A333 Gr6. The time of the long operation on can expect important changes of mechanical characteristics, saturation of hydrogen due to the interaction the ammonia and corresponding structure changes of metallic pipes. It was stated during the time operation the degradation of mechanic characteristics of metal for pipe-steel took place. Great viscosity is one of the metallic characteristics for the pipe-steels. This caused a choice of viscosity for analysis. It was investigated thet the great viscosity of 5 pipes at normal and low temperature. Tightening of metal was determined at the samples which were good to shock. Besides essential a zone of thermal influence was investigated. It was established that tightening as a great viscosity remain a sensitive quantity to degradation of metal by long operation. Structural metal changes of ammonia-pipelines were considered. A microstructure of steel ferrite-pearled pipes with distinctive stitching, a mark of grains № 6…8. The quantity of pearlite composition in steel structure consist of 27-34% and has properties of pearlite decomposition at the components. External and internal pipes surfaces are subjected to small pest corrosion. It is noted the crack of corrosion cracking that was born in undersurface balls and destruction in the volume of the wall pipe along sulfuric putting at the direction of rolling. This is a fithing of hydrogen factor manifestation. Further investigations confirm this fact. It is noted high contents of hydrogen for all pipes (over normal in 20-30 times),*

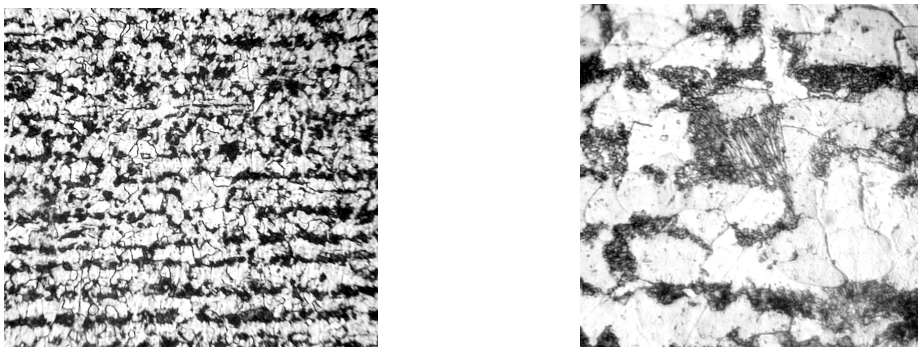
*crisp distribution of hydrogen by thickness of pipe is not observerd. In practical plan this wok permitted to do conclusion that it is necessary to reject of some investigated pipes and possible term of further operation others.*

***Key words:*** *ammonia pipeline, great viscosity, tightening of metal, hydrogen saturation, metal structure, corrosion.*

**Постановка проблеми.** Українська ділянка аміакопроводу Тольятті–Одеса знаходиться в експлуатації понад 30 років. Враховуючи важливе значення цієї магістралі для хімічної промисловості України, метал труб аміакопроводу було піддано ретельному дослідженню. За цей час труби аміакопроводу відпрацювали за середньої робочої температури від 0°С до +21,5°С близько 262800 годин в умовах транспортування рідкого аміаку і піддалися численним корозійним пошкодженням, зафіксовані випадки аварій. Згідно з літературними даними [1-6] головним чинником деградації сталей магістральних трубопроводів є їх деформаційне старіння, яке підвищує міцність і знижує пластичність та ударну в'язкість. Проте, якщо тривалість експлуатації наближається приблизно до 20…30 років, у металі розвивається об'ємна розсіяна пошкоджуваність, яка зумовлює низку особливостей у механічній поведінці матеріалу [7–9]. З метою отримання повнішої інформації, метал труб підлягав дослідженням на розтяг і удар, була проведена металографія, виконано вимірювання вмісту водню. Для визначення інформативності й адекватності при оцінюванні ступеня деградації металу було запропоновано дослідити утяжку перерізу при ударі, яка характеризує пластичну деформацію при утворенні зламу. Вона оцінюється величиною максимальної деформації за двома боковими площинами, що паралельні напрямку прикладеного навантаження. Частина результатів, отриманих при проведенні ударних досліджень за різних температур, металографія і результати вимірювань вмісту водню наводяться в даній роботі.

Ударні навантаження проводили на маятниковому копрі МК-30А в інтервалі температур від +20°С до -60°С згідно з ГОСТом 9454-59 і ГОСТом 9456-59. Дослідження проводили на стандартних зразках з типом надрізу KCV і KCU. Використовувалися стандартні зразки розміром 55×10×10 мм. Величину утяжки вимірювали штангенциркулем з точністю 0,05 мм. Утяжку вимірювали для металу, вирізаного з 4 труб, які мали такі геометричні характеристики: труба №3 – Ø273×10,31 мм, №4 – Ø323,8×17,4 мм; труба №5 – Ø317×17,4 мм. Для труби №4 досліджували зразки ще і з поперечним напрямком волокон. Крім того, з труби №5 додатково були виготовлені зразки, що містили зварний шов. Труби були виготовлені з ощаднолегованої сталі А333 Gr6. Кожна точка на побудованих графіках відповідала середньому значенню отриманому з п'яти замірів за даної температури. Хімічний склад труб відповідав вимогам до цієї сталі. Для визначення вмісту водню в металі труб, на внутрішній поверхні, всередині труби і на зовнішній поверхні вирізувались циліндричні зразки діаметром 4мм і довжиною 10 мм в кількості 9 шт. (по 3 зразка на кожен шар металу). Кінцеве значення для кожного шару знаходили як середнє трьох замірів. Аналіз на вміст водню проводили приладом "Leco RH-407".

**Результати досліджень та їх обговорення.** Мікроструктура сталі труб ферито-перлітна з характерною строкатістю (рис. 1а), номер зерна № 6…№ 8 згідно з ГОСТом 56-88. Кількість перлітної складової в структурі сталі складала 27–34% і мала ознаки розкладу перліту на складові (рис.1,б).

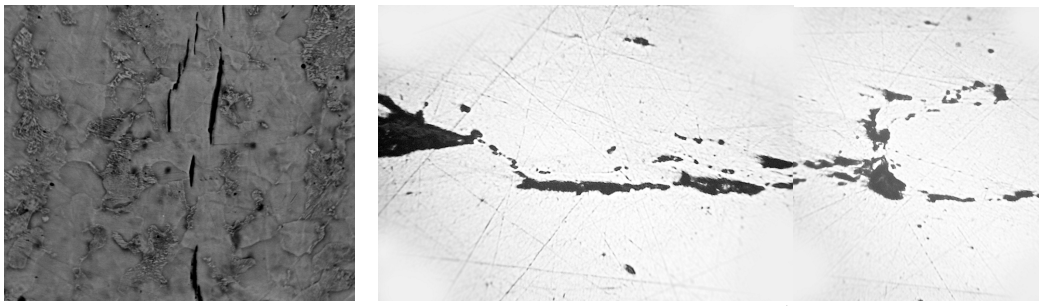


а б

**Рисунок 1.** Мікроструктура трубної сталі ASTM A333 Grade 6: а – ×150; б – ×900

**Figure 1.** Microstructure of pipe steel

Внутрішня і зовнішня поверхні труб підлягали незначній виразковій корозії глибиною 0,08–0,2 мм. Зустрічалися тріщини корозійного розтріскування, які зародилися в підповерхневих шарах (рис.2,а) та руйнування в об'ємі стінки труби вздовж сульфідних включень (рис.2,б), що є ознакою прояву водневого чинника. З цим узгоджуються результати вимірювання концентрації водню в експлуатованому металі.



а б

**Рисунок 2.** Приклади тріщин корозійного розтріскування (а) і руйнування по сульфідних включеннях (б)

**Figure 2.** Examples of corrosion cracking and destruction at sulfuric putting

Сталі такого класу в стані поставки мають максимальний вміст водню в інтервалі значень 1-3 см3/100 г металу. Для всіх труб відзначається високий вміст водню (перевершує норму в 2-30 разів), чіткого розподілу водню за товщиною труби не спостерігається (табл.1).

**Таблиця 1**

Пошаровий вміст водню в трубах

| Номер труби | Марка сталі | Вміст $H_2$, $см^3$/100 г металу | | |
|---|---|---|---|---|
| | | Внутрішня поверхня | Середина перетину | Зовнішня поверхня |
| 1 | A333 Grade 6 | 8,63 | 7,85 | 5,85 |
| 2 | A333 Grade 6 | 5,93 | 9,60 | 8,92 |
| 3 | A333 Grade 6 | 6,95 | 27,71 | 3,60 |
| 4 | A333 Grade 6 | 3,34 | 7,54 | 7,90 |
| 5 | A333 Grade 6 | 17,51 | 87,75 | 10,10 |

Аналіз результатів випроб на ударну в'язкість і відповідність їх вимогам СНиП 2.05.06-85 у цілому вказує, що експлуатований метал усіх досліджених труб, крім труби № 3, має задовільні характеристики (рис. 3). Метал експлуатованої труби №1 за характеристикою KCU мало відрізняється від металу в стані поставки, метал труби №2 задовольняє вимогам. Водночас метал труби № 3 як за показником KCV так і за KCU значно поступається металу в стані поставки і труба мусить бути замінена.

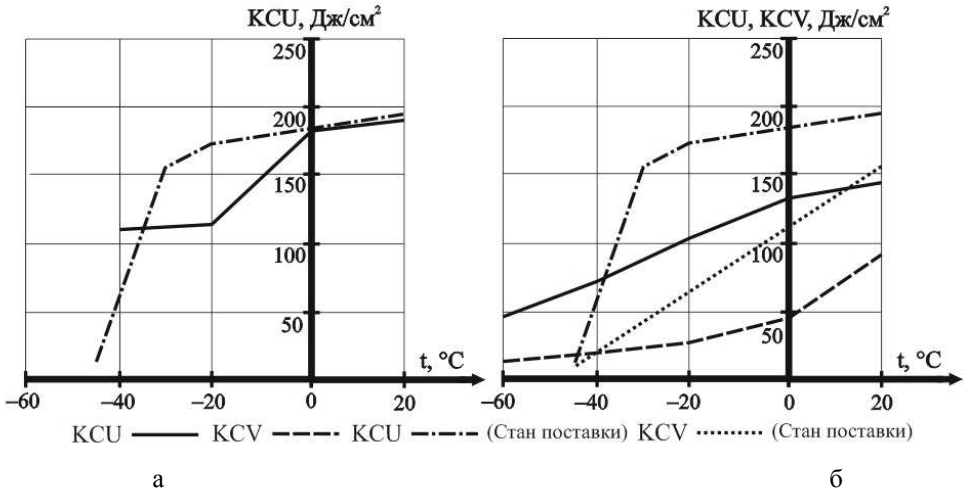



**Рисунок 3.** Величина ударної в'язкості труб №2 (а) та №3 (б)

**Figure 3.** Quantity of great pipe viscosity

Ударна в'язкість труби №5, що містить зону термічного впливу, має більшу чутливість до зміни температури випробувань, про що свідчать більші за величиною кути переламу на графіках ударної в'язкості (рис. 4). Оцінки волокнистості на зламах зразків після випроб на ударну вязкість показали, що температура -20°С характеризує для всіх труб перехід від в'язкого руйнування до крихкого, що й зумовило у них наявність точок переламу (точок біфуркацій) за цієї температури. Зразки, що містили зону термічного впливу, в цілому проявили характеристики, схожі з основним металом. Відмінності можна відзначити за найнижчих температур, що можна пояснити більшими структурними змінами, які відбулися за час експлуатації і більш крихкою струкрурою цієї зони.

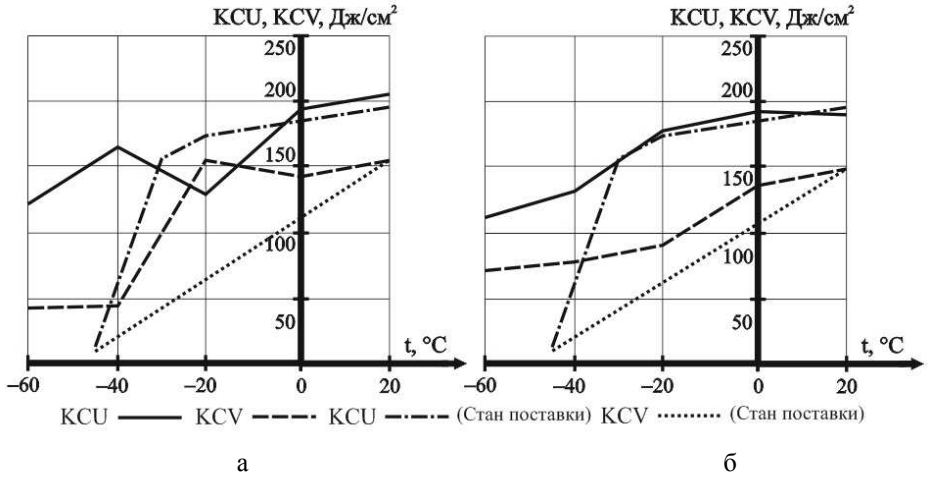



**Рисунок 4.** Величина ударної в'язкості труби №5 для зразків зі зварним швом (а) та основного металу (б)

**Figure 4.** Quantity of great pipe viscosity № 5 for samples with welding joint

Утяжка, як характеристика пластичності руйнування за випроб металу на ударну в'язкість, виявилась чутливою до зміни температури (рис.5, наведено лише для труби №4).

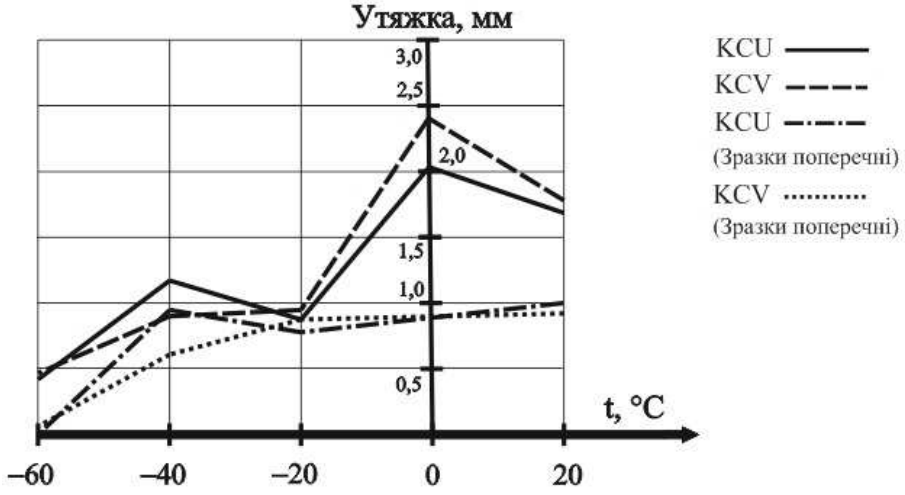



**Рисунок 5.** Величина утяжки труби № 4

**Figure 5.** Quantity of pipe tightening № 4

Для металу труби №3, який зазнав стійкої тенденції до розміцнення за весь час експлуатації, інтервал значень утяжки складає 1,5 мм, а для інших труб – близько 2,5 мм. Зазначимо, що за наявності відомостей про цю характеристику для металу, що не був в експлуатації, можна було б повніше оцінювати ступінь його деградації.

**Висновки**. Дослідження на удар підтвердили високу чутливість характеристик KCV і KCU до температури й після тривалої експлуатації. Встановлено, що за час тривалої експлуатації утяжка, як характеристика пластичності руйнування за випроб металу на ударну в'язкість, залишається чутливою в широкому інтервалі температур.

У практичному плані зроблено висновки щодо відбракування експлуатованих труб і можливості продовження їх експлуатації. Труба № 3 вичерпала свій ресурс і підлягає заміні. Інші труби можуть експлуатуватись і далі. Але враховуючи значне наводнювання металу за час експлуатації, стійкі тенденції до зміцнення та зниження опору крихкому руйнуванню, термін до чергового обстеження технічного стану труб орієнтовно складає 1…1,5 року.

**Conclusions.** Investigations at the shock confirmed high sensitivity characteristics KCU before the temperature and after long operation. It is established that at time of a long tightening operation as a property of plasticity destruction for metal at a great viscosity is remained sensitive in a large temperature interval. Pipe № 3 exhausted its resources and is subjected the change. Another pipes can be operated then. It is considering great hydrogen saturation of metal at the operated time, stable tendencies to (strengthening) increasing and decreasing resistance of destruction. The term of pipes technical state observation is 1…1,5 year.

**Список використаної літератури**

1. Кеннеди, А.Д. Ползучесть и усталость в металлах [Текст] / А.Д. Кеннеди. – М.: Металлургия. 1965. – 361 с.
2. Бугай, Н.В. Работоспособность и долговечность металла энергетического оборудования [Текст] / Н.В. Бугай, Т.Г. Березина, Н.И. Трунин. – М.: Энергоиздат, 1994. – 214 с.
3. Ильин, С.И. Изменение структуры и свойств трубной стали во время длительных выдержек под нагрузкой [Текст] / С.И. Ильин, М.А. Смирнов, Ю.И. Пашков и др. // Известия Челябинского научного центра. – 2002. – № 4. – С.42–46.
4. Окрихчення сталі магістрального нафтопроводу [Текст] / О.Т. Цирюльник, Г.М. Никифорчин, О.І.

Звірко, Д.Ю. Петрина // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2004. – № 2. – С.126–126.
5. Горынин, Н.В. Старение материалов оборудования атомных электростанций после проектного ресурса [Текст] / Н.В. Горынин, Б.Т. Тимофеев. – Там же. – 2006. – № 2. – С.13–27.
6. Nykyforchyn H.M., Kurzydlowski K.-J., Lunarska E. Hydrogen degradation of steels in long term service conditions / in Book: Environment-induced cracking of materials, vol. 2 “Prediction, industrial developments and evaluations”, ed. by S. Shipilov, Elsevier, 2008. – P.349–361.
7. Environmentally assisted “in-bulk” steel degradation of long term service gas trunkline / H. Nykyforchyn, E. Lunarska, O. Tsyrulnyk, et al. // Engineering Failure Analysis. – 2010. – V. 17. – P.624–632.
8. 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.
9. Фізико-хімічна механіка матеріалів; за ред. В.В. Панасюка [Текст]. – Львів: Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка, 2010. – 448 с.

*Отримано 17.02.2014*