

УДК 620.178:620.181:620.194

## ОСОБЛИВОСТІ КОРОЗІЙНО-ВОДНЕВОЇ ДЕГРАДАЦІЇ СТАЛЕЙ НАФТОГАЗОПРОВОДІВ І РЕЗЕРВУАРІВ ЗБЕРІГАННЯ НАФТИ

Є. І. КРИЖАНІВСЬКИЙ<sup>1</sup>, Г. М. НИКИФОРЧИН<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Національний технічний університет нафти і газу, Івано-Франківськ;

<sup>2</sup> Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів

Проаналізовано загальні закономірності деградації механічних і корозійно-механічних властивостей сталей магістральних нафтогазопроводів і резервуарів зберігання нафти після 28–40 років їх експлуатації. Транспортований нафтопродукт не тільки спричиняє корозійні ураження внутрішніх поверхонь трубопроводів і резервуарів, але і стає джерелом наводнювання металу. В результаті він деградує вже за тривалої сумісної дії механічного навантаження і водню. Про це свідчить зміна (погіршення) механічних властивостей саме тих ділянок труби чи резервуара, які контактували з транспортованим середовищем впродовж експлуатації. Це проявляється в першу чергу в окрихченні металу, тобто зменшенні пластичності, а також опірності руйнуванню. Порівняльні оцінки експлуатованих і неексплуатованих сталей виявили високу чутливість електрохімічних властивостей до стану металу, що відкриває перспективи для розроблення електрохімічних методів оцінювання його експлуатаційної деградації.

**Ключові слова:** *трубопровід, тривала експлуатація, водень, корозія, руйнування, тріщина, електрохімія, неруйнівний контроль.*

Більшість магістральних нафтогазопроводів функціонує понад розрахунковий термін, а обґрунтування можливості їх подальшої безпечної експлуатації має важливе стратегічне і економічне значення. Тому останнім часом цій проблемі в Україні приділяють значну увагу [1–7]. Одним із принципових чинників, які необхідно враховувати, діагностуючи технічний стан трубопроводів, є можлива деградація труб. Тут слід вирізняти деградацію їх поверхонь та матеріалу “в об’ємі”. У першому випадку мають на увазі пошкодженість поверхні під дією механічних, корозійних та інших чинників, а в другому – погіршення властивостей всього металу або його об’єму, сумірного з характерними розмірами труби (наприклад, товщина стінки чи нижня частина труби). Причиною цьому можуть бути як структурно-фазові зміни, так і розвиток пошкодженості. Це ставить під сумнів подальшу безпечну експлуатацію трубопроводу навіть за відсутності макродефектів.

Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України і Національний технічний університет нафти і газу виконали за останнє десятиліття широкий комплекс спільних досліджень деградації властивостей сталей магістральних нафто- та газопроводів, концентруючи увагу на агресивній ролі у цих процесах транспортovanого середовища. Нижче систематизовано результати цих досліджень, зокрема, закономірності деградації трубних сталей залежно від тривалості експлуатації.

**Загальні аспекти корозійно-водневої деградації властивостей конструкційних сталей тривалої експлуатації.** Основні методи оцінювання залишкового ресурсу ґрунтуються на врахуванні кінетики корозійного стоншення елементів конструкцій та зародження і розвитку тріщиноподібних дефектів, при цьому слід брати до уваги зміну фізико-механічних властивостей матеріалу під час експлуа-

тації. Крім стадій зародження та поширення тріщин, потрібно додатково брати до уваги і певний інкубаційний період деградації матеріалу, поки його характеристики “в об’ємі” не понизяться до рівня, коли власне стає можливим зародження і розвиток тріщини.

Відповідальні об’єкти тривалої експлуатації, в тому числі і магістральні нафтогазопроводи, часто експлуатують у корозивно-наводнювальних середовищах, тому важливо, аналізуючи деградацію матеріалів “в об’ємі”, враховувати і їх дію. Оскільки мова не йде про деградацію поверхні, то слід обмежитися агресивним впливом водню, абсорбованим металом під час експлуатації і здатним дифундувати на глибини, порівняльні з характерними розмірами елементів конструкції. Загальновідомо, що водень полегшує руйнування металів, проте тут мова йде про можливе пришвидшення ним деградації матеріалу. Тому слід брати до уваги можливість наводнювання великих об’ємів металу стінки труби від внутрішньої поверхні, тобто розглядати транспортване середовище не тільки як таке, що спричиняє корозійні ураження, але і як водневомісне, здатне наводнювати сталь за експлуатаційних умов. У нафтопроводах максимально деградовані нижні ділянки труби від дії зібраної там залишкової (підтоварної) води, яка акумулює агресивні складники, що містяться, хоч у незначній кількості, навіть в очищеній товарній нафті. Для газопроводів транспортване середовище агресивне через вологість, яка за певних умов конденсується на стінках труби, а потім акумулюється на її дні. Виділити найуразливішу ділянку тут не так просто, як для нафтопроводів, оскільки конденсація вологи можлива і у верхній частині труби. Тут показником очікуваної сильнішої деградації властивостей металу певної ділянки труби може слугувати стан її внутрішньої поверхні: що прокородованіша поверхня певної ділянки, то інтенсивніша очікувана втрата властивостей металу.

Для оцінювання деградації матеріалу важливо знайти показники, чутливі до зміни його стану під час тривалої експлуатації. Їх варто поділити на дві групи: на ті, що відносяться чи не відносяться до регламентних під час атестації матеріалів певних конструкцій. Адже формально слід зважати тільки на погіршення нижче допустимого рівня лише тих характеристик, які закладені у відповідних нормативних документах. Проте роботоздатність експлуатованого матеріалу можуть визначати характеристики, яких ще немає в регламентних нормах (тріщинозміст, схильність до водневого розтріскування тощо), і це є окрема проблема.

**Закономірності деградації властивостей сталей.** Порівнювали властивості металу не тільки у вихідному стані і після експлуатації, але і виділяли різні ділянки труби і резервуара зберігання нафти, які тривало контактували чи не контактували впродовж експлуатації з водневомісним середовищем.

**Магістральні нафтопроводи.** На прикладі експлуатованої 30 років сталі типу 10ГС показано [8], що корозія внутрішньої поверхні труби найінтенсивніша в нижній її частині внаслідок дії залишкової води, яка осідає з нафтопродукту. Експериментами на водневу проникність виявлено [9], що експлуатована сталь з нижньої частини труби, порівняно з вихідним станом, суттєво мікропошкоджена (дефекти є пастками водню у металі і, відповідно, впливають на кінетику десорбції водню під час оцінювання його проникності через мембрану та екстракції за підвищених температур), що можна пов’язати зі сумісною дією абсорбованого металом водню та тривалого навантаження. Експлуатаційна деградація металу, в тому числі зварного з’єднання [6], підтверджена і різким зниженням ударної в’язкості, хоч у цій праці корозійний чинник спеціально не розглядали. В той же час показано [10], що слід порівнювати матеріал не тільки у вихідному і експлуатованому станах, але і розрізняти верхню та нижню частини труби. Зокрема, найвища ударна в’язкість ( $180 \text{ J/cm}^2$ ) властива сталі у вихідному стані, а для експлуатованої ділянки “верх” вдвічі менша ( $95 \text{ J/cm}^2$ ), що узгоджується з відомими ре-

зультатами [6]. Визначити ж ударну в'язкість ділянки “низ” неможливо: у всіх випадках руйнування переорієнтовується вздовж дотичної труби, тобто вздовж волокон розшарування, типового для промислових трубопроводів транспортування нафти з підвищеним вмістом сірководню та сульфатвідновлювальних бактерій [11] і спричиненого тиском рекомбінованого у молекулярну форму дифузійно рухомого атомарного водню (т.зв. блістеринг). Отже, обстеження магістральних нафтопроводів тільки на наявність поверхневих дефектів та корозійного стоншення стінки труби може бути недостатнім для обґрунтування їх роботоздатності через суттєве зниження опору крихкому руйнуванню та високу чутливість до водневої крихкості.

**Резервуари зберігання нафти.** Цей приклад модельний для демонстрування ролі водню в деградації сталей. Досліджували властивості сталі СтЗсп великоємного нафтового резервуара, демонтованого після 30 років експлуатації [12]. Випробовували зразки, вирізані з різних ділянок конструкції: I – верхньої частини стінки резервуара, яка контактувала впродовж експлуатації з повітрям та конденсованою водою; II – ділянки стінки, яка постійно контактувала лише з нафтою; III – ділянки стінки при дні резервуара; IV – дна резервуара. Зазначимо, що ділянки III і IV постійно контактували лише зі залишковою водою.

Зі звичайних механічних характеристик ударна в'язкість виявилася найчутливіша до експлуатаційної деградації сталі: найвища середня властива сталі ділянки II ( $KCV = 153 \text{ J/cm}^2$ ), а найнижча – ділянці III ( $62 \text{ J/cm}^2$ ) через сумісний вплив агресивного середовища та найбільш інтенсивне навантаження. Ударна в'язкість металу ділянок I і IV, який теж контактував з наводнювальним середовищем, становила відповідно 72 і  $84 \text{ J/cm}^2$ . Зазначимо, що метал верхньої частини резервуара практично не піддається механічному навантаженню, тому низький рівень  $KCV$  пов'язаний, очевидно, з дією лише водню, джерелом якого слугувала конденсована вода, тобто наводнювання металу супроводжується виникненням суттєвих внутрішніх напружень. Таким чином, для деградації сталей “в об'ємі” не обов'язкове зовнішнє навантаження, достатньо лише інтенсивного наводнювання металу. Відповідно і різна корозійна тривкість металу різних ділянок резервуара, яку визначали за результатами електрохімічних вимірювань струму корозії (табл. 1):  $j_{\text{кор}}$  мінімальний для ділянки II, а максимальний для ділянки III. Цю особливість треба враховувати, прогножуючи швидкість корозії сталей під час тривалої експлуатації.

**Магістральні газопроводи.** Загалом деградує, в першу чергу, метал промислових трубопроводів. Водночас присутні в очищеному газі у незначній кількості волога, солі, органічні речовини,  $\text{CO}_2$ , сірковмісні речовини можуть теж разом з робочими навантаженнями спричинити деградацію сталей [13, 14].

Дослідження сталей вітчизняних (17Г1С) і зарубіжних (API 5L X52, далі умовно X52 – для вихідного стану і X52-12 і X52-10 – для експлуатованих труб товщиною стінки відповідно 12 і 10 mm) газопроводів виявили низку ефектів зміни фізико-механічних властивостей після їх тривалої експлуатації порівняно з такими ж труби резервного запасу [15–18]. Зокрема, знижуються міцність, твердість (HRB) і пластичність (відносне звуження  $\psi$ ) сталей, на діаграмах розтягування появляється полицка текучості, при цьому збільшується коефіцієнт деформаційного зміцнення  $n$  (табл. 2).

**Таблиця 1. Густина струму корозії  $j_{\text{кор}}$  сталі СтЗсп різних ділянок резервуара (I– IV) у залишковій воді, взятій з двох нафтопереробних заводів (умовно I і 2)**

Ділянка	$j_{\text{кор}} \cdot 10^6, \text{ A/cm}^2$			
	I	II	III	IV
1	3,8	1,7	5,1	4,0
2	6,7	3,3	8,6	7,3

**Таблиця 2. Механічні властивості сталей експлуатованих магістральних газопроводів**

Марка сталі	Час експлуатації, years	Ділянка труби	$\sigma_{0,2}$	$\sigma_B$	HRB	$\psi$	$\delta$	$n$	$KCV_2$ J/cm <sup>2</sup>	$J_{0,2}$ , kN/m
			MPa			%				
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		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	175/242
	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.

Зафіксовано різке зниження границі текучості сталі 17Г1С та для всіх сталей – характеристики  $\psi$ . Проте вплив експлуатації на відносне видовження  $\delta$  неоднозначний: для сталей X52-10 і 17Г1С виявлено його підвищення. Твердість нижніх ділянок експлуатованих сталей менша проти верхніх.

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 mm 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 його деградацію в останньому випадку. Це також підтверджує визначальну роль тут водню, оскільки його концентрація більша в металі біля внутрішньої стінки труби, де він виділяється внаслідок корозійної взаємодії сталі зі складниками транспортованого природного газу [19].

Зі зниженням температури випроб ударна в'язкість сталі X52 у вихідному стані дещо зменшується (на 15...20%), причому завдяки енергії  $A$  поширення тріщини, що входить у загальну енергію деформування і руйнування (рис. 1). Водночас низькотемпературна ударна в'язкість експлуатованої сталі втричі менша, ніж неексплуатованої, а енергія поширення тріщини – у чотири рази.

На корозійне розтріскування у середовищі, яке моделювало водний конденсат всередині газопроводу [20], досліджували гладкі зразки і зразки із заздалегідь створеними тріщинами. Деякі експерименти супроводжувала поміркована катодна поляризація (0,1 A/m<sup>2</sup>), яка відтворювала можливе наводнювання труб у результаті катодного захисту трубопроводу. Випробі гладких зразків не виявили чутливості сталі у всіх станах до корозійного розтріскування за потенціалу корозії, проте експерименти на зразках з тріщинами зафіксували її (рис. 2, поріг корозійної тріщиностійкості  $J_{sc}$  порівнювали зі значенням  $J$ -інтеграла  $J$  старту тріщини за активного навантаження на повітрі). Максимальний опір корозійному

розтріскуванню властивий сталі у вихідному стані, а катодна поляризація додатково понизила поріг  $J_{sc}$ . Це означає, що деградація властивостей сталей трубопроводів проявляється не тільки у суттєвому зменшенні ударної в'язкості і тріщиностійкості, але й опору корозійному і водневому розтріскуванню. Крім того, можна вважати, що саме параметри механіки руйнування, які найчутливіші до опору крихкому руйнуванню, найчутливіші і до експлуатаційної деградації сталей. Окрихчувальні чинники, зокрема зниження температури випроб і наводнювання металу, підсилюють цю властивість, тому саме за таких умов слід виконувати порівняльні дослідження експлуатованих і неексплуатованих сталей. Крім того, виявлену високу чутливість тривало експлуатованого металу до водневого розтріскування, незважаючи на його низьку міцність, слід брати до уваги, використовуючи електрохімічний захист трубопроводів. Адже відомо, що його слід застосовувати обережно для високоміцних сталей, бо за наводнювання металу катодною поляризацією можливе водневе розтріскування труби. Подібна ситуація і після експлуатаційної деградації низькоміцної сталі.

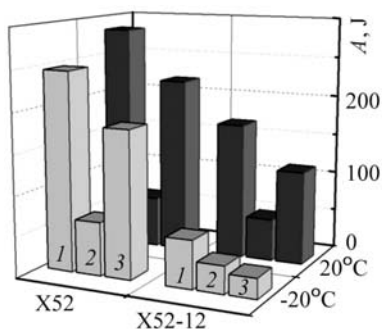


Рис. 1. Fig. 1.

Рис. 1. Загальна енергія руйнування (I) і її компоненти: енергія зародження (2) і поширення (3) тріщини за випроб на KCV сталі API 5L X52.

Fig. 1. Total fracture energy (I) and its components: energy of crack initiation (2) and propagation (3) in Charpy tests of API 5L X52 steel.

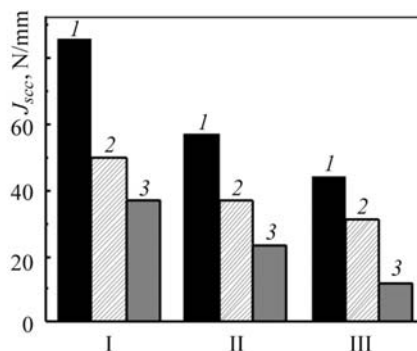


Рис. 2. Fig. 2.

Рис. 2. Тріщиностійкість сталей X52 (I), X52-12 (II) і X52-10 (III) на повітрі ( $J_s$ , I), в корозивному середовищі за потенціалу корозії (2) і катодної поляризації (3).

Fig. 2. Crack growth resistance of X52 (I), X52-12 (II) and X52-10 (III) steels in air ( $J_s$ , I), corrosion environment at corrosion potential (2) and cathodic polarisation (3).

**Дві стадії експлуатаційної деградації сталей.** Згідно з літературними даними [21–23] головним чинником деградації сталей магістральних трубопроводів є їх деформаційне старіння, яке підвищує міцність і знижує пластичність та ударну в'язкість (стадія I на рис. 3). Проте, якщо тривалість експлуатації наближається до 30 років, у металі розвивається пошкоджувальність, яка нівелює зміцнення матеріалу деформаційним старінням і одночасно знижує твердість та опір крихкому руйнуванню (стадія II). Інша особливість полягає в зміні характеристик пластичності експлуатованих сталей: зниження  $\psi$  і підвищення  $\delta$ .

Висунута гіпотеза про мікропошкоджувальність експлуатованої сталі як основний чинник деградації труб після їх тривалої експлуатації узгоджується з результатами досліджень поведінки водню у металі, одержаними оцінюванням водневої проникності та температурних залежностей екстракції водню з металу у

різному стані [9, 16–18]. Концентрацію водню у металі та коефіцієнт його дифузії визначають зазвичай, прогножуючи його вплив на пониження конструктивної міцності, оскільки він може накопичуватися у зоні передруйнування. Проте останнім часом використовують відомі методи досліджень поведінки водню у металах, щоб оцінити можливу їх пошкодженість, враховуючи, що водень знаходиться тут, в основному, в дефектах, які розглядають як його пастки [24].

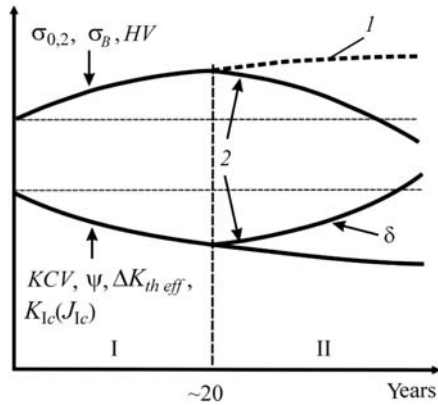


Рис. 3. Зміна властивостей сталей, які визначають їх експлуатаційну деградацію: 1 – без впливу водню; 2 – за його дії.

Fig. 3. Change of steels properties, which characterise the in-service degradation: 1 – without hydrogen effect; 2 – under hydrogen effect.

Визначаючи кількість водню у металі його вакуумною екстракцією, температуру підвищували покроково з певною часовою витримкою на кожному кроці. Тоді за порівняно низької температури метал залишає “низькоенергоємний” водень, тобто такий, що знаходиться в низькоенергоємних, з огляду на його взаємодію з дефектами, пастках. До таких належать, наприклад, дислокації. В той же час “високоенергоємний” водень знаходиться у “глибших” пастках (порах і наночастичках мікротріщинах), тому він може покинути метал лише за вищих температур. На цьому побудовано аналіз дефектності металу [16, 17].

Електрохімічний метод визначення коефіцієнта дифузії водню у металі передбачає використання зразка-мембрани між двома електрохімічними комітками. 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 комітці, частково проникає у метал і дифузійним шляхом досягає анодного боку, 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 визначити 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 так опосередковано його дефектність [16, 17], оскільки саме у дефектному металі накопичується підвищена кількість водню, а дефекти сприяють водневному розтріскуванню. Особливість методу в тому, що катодна поляризація зі вхідного боку мембрани нарощується покроково з певною часовою витримкою катодного струму наводнювання на кожному кроці. 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 описує інтенсивність десорбції водню з металу, появляється 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.

**Оцінювання експлуатаційної деградації за зміною електрохімічних характеристик.** Електрохімічні характеристики використовують традиційно як показники корозійної тривкості матеріалу у певному корозивному середовищі та для встановлення механізму корозійного процесу. Водночас вони чутливі до структурного та напруженого станів металу, а також до його пошкодженості. Це означає, що зміна стану металу, спричинена тривалою експлуатацією, повинна відбиватися і на його електрохімічних характеристиках, незалежно від того, чи експлуатувався метал у корозивному середовищі. Дослідженнями [25–27] виявлено, що електрохімічні показники перспективні для технічного діагностування стану матеріалів тривало експлуатованих конструкцій.

До електрохімічних показників, які потенційно придатні для цієї мети, можна віднести потенціал корозії  $E_{\text{corr}}$ , коефіцієнти Тафеля  $b_a$  і  $b_c$ , струм корозії  $j_{\text{corr}}$  струм за певного анодного потенціалу  $j_a$  та поляризаційний опір  $R_p$ . Встановлено [25–27], що поляризаційний опір і струм корозії найчутливіші до деградації сталей.

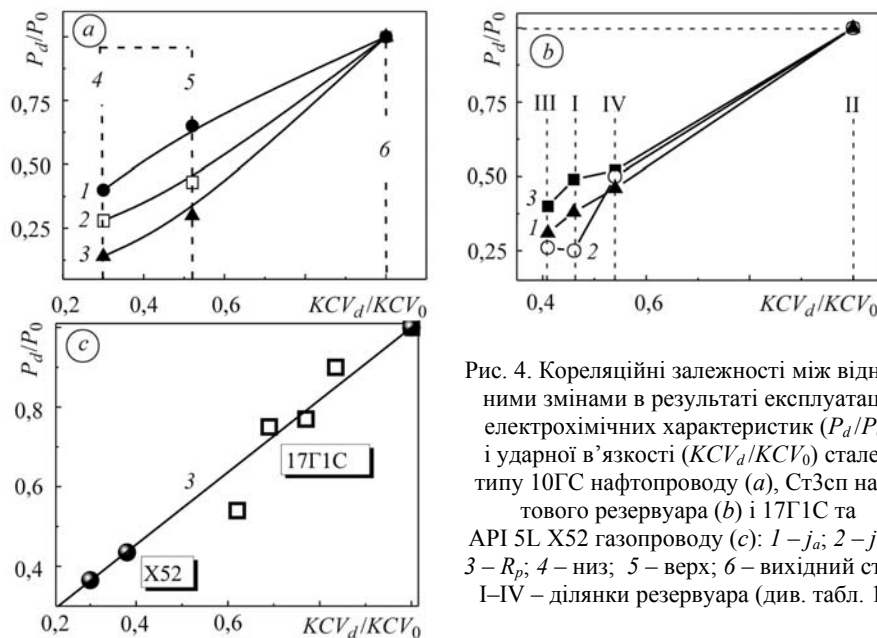


Рис. 4. Кореляційні залежності між відносними змінами в результаті експлуатації електрохімічних характеристик ( $P_d/P_0$ ) і ударної в'язкості ( $KCV_d/KCV_0$ ) сталей типу 10ГC нафтопроводу (a), СтЗсп нафтового резервуара (b) та 17Г1С та API 5L X52 газопроводу (c): 1 –  $j_a$ ; 2 –  $j_{\text{corr}}$ ; 3 –  $R_p$ ; 4 – низ; 5 – верх; 6 – вихідний стан; I–IV – ділянки резервуара (див. табл. 1).

Fig. 4. Correlation dependences between relative changes due to service of the electrochemical parameters ( $P_d/P_0$ ) and impact toughness ( $KCV_d/KCV_0$ ) of oil pipeline 10ГC (a) steels, oil tank СтЗсп (b) and gas pipeline 17Г1С and API 5L X52 (c) steels: 1 –  $j_a$ ; 2 –  $j_{\text{corr}}$ ; 3 –  $R_p$ ; 4 – bottom; 5 – top; 6 – initial state; I–IV – regions.

Порівняння, з одного боку, для різних відповідальних конструкцій експлуатаційних змін механічних властивостей, а з іншого – електрохімічних параметрів ( $P_0$  – для металу у вихідному стані, а  $P_d$  – у деградованому) вказує на чітку кореляцію між ними (рис. 4). Якщо оцінювати ці електрохімічні параметри на практиці, то таку кореляцію можна використати для розроблення відповідного методу неруйнівного контролю стану матеріалу. Він слугуватиме індикатором як структурних змін, так і розсіяної мікропошкодженості металу на ранніх стадіях.

## ВИСНОВКИ

Виявлено низку особливостей у деградації механічних і корозійно-механічних властивостей магістральних нафтогазопроводів і резервуарів зберігання нафти, експлуатованих впродовж 28–40 років: зниження опору крихкому руйнуванню, виражене через спад ударної в'язкості, відносного звуження, тріщиностійкості, а також опору корозійному і водневому розтріскуванню; аномалії у механічній поведінці експлуатованого металу – зниження опору крихкому руйнуванню супроводжується зменшенням твердості, а зменшення відносного звуження – підвищенням відносного видовження; високу чутливість характеристик тріщиностійкості до експлуатаційної деградації сталей; високу чутливість ударної в'язкості до деградації сталей, зумовлену зниженням енергії поширення тріщини, тобто параметра механіки руйнування.

Експлуатаційну деградацію металу можна ефективніше визначати за окрихчувальних умов випроб – за низької температури, у корозивних чи наводнювальних (катодна поляризація) середовищах, використовуючи зразки з тріщинами. 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.

Головним чинником деградації труб тривалої експлуатації є мікропошкодження, яку непрямо підтверджують інтенсифікація пасткування водню, зростання частки глибоких водневих пасток, підвищення відносного видовження і зниження твердості. Запропоновано дві стадії деградації сталей: деформаційне старіння і розвиток дефектності.

Моніторинг поверхневих дефектів труб недостатній для обґрунтування безпечної експлуатації трубопроводів, якщо не враховувати можливу експлуатаційну деградацію властивостей сталей. Їх можна моніторити вимірами електрохімічних характеристик, що відкриває нові можливості для застосування електрохімічних методів у діагностиці стану тривало експлуатованих трубопроводів.

*РЕЗЮМЕ.* Проанализированы общие закономерности деградации механических, коррозионных и коррозионно-механических свойств сталей магистральных нефтегазопроводов и резервуаров хранения нефти в течение 28–40 лет их эксплуатации. Транспортируемая товарная среда не только вызывает коррозионные повреждения их внутренних поверхностей, но и служит источником наводороживания металла “в объеме”. Поэтому он деградирует уже при совместном влиянии механического напряжения и водорода. На это указывает ухудшение свойств именно тех участков трубы или резервуара, которые контактировали с транспортируемой средой. Сравнительные оценки эксплуатируемых и неэксплуатируемых сталей выявили высокую чувствительность электрохимических свойств к состоянию металла, что открывает перспективы для разработки электрохимических методов оценки эксплуатационной деградации свойств сталей.

*SUMMARY.* General regularities of the mechanical, corrosion and corrosion-mechanical properties degradation of main oil and gas pipelines and oil storage tanks steels after their 28... 40 year service are analysed. Transported goods media causes not only corrosion damaging of internal pipe surfaces but also serves as a source of in-bulk metal hydrogenation, therefore it degrades under simultaneous action of mechanical loading and hydrogen. The deterioration of the properties just of those parts of pipes, which contact with transported media during their service, testify to it. The comparative evaluations of the exploited and unexploited steels show a high sensitivity of the electrochemical properties to the metal state thus, opening prospects for developing of the electrochemical methods for the assessment of steels in-service degradation.



1. *Цільова комплексна програма НАН України “Проблеми ресурсу і безпеки експлуатації конструкцій, споруд і машин”* // Зб. наук. статей. – К.: Ін-т електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України, 2006. – 589 с.
2. *Цільова комплексна програма НАН України “Проблеми ресурсу і безпеки експлуатації конструкцій, споруд і машин”* // Зб. наук. статей. – К.: Ін-т електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України, 2009. – 709 с.
3. *Механіка руйнування і міцність матеріалів: Довідн. пос. / Під заг. ред. В. В. Панасюка. Т. 10: Міцність та довговічність нафтогазового обладнання / В. І. Похмурський, Є. І. Крижанівський, В. М. Івасів та ін. Під ред. В. І. Похмурського і Є. І. Крижанівського. – Львів; Івано-Франківськ: Фіз.-мех. ін-т ім. Г. В. Карпенка НАН України; Івано-Франк. нац. техн. ун-т нафти і газу, 2006. – 1193 с.*
4. *Механіка руйнування та міцність матеріалів: Довідн. пос. / Під заг. ред. В. В. Панасюка. Т. 11: Міцність і довговічність нафтогазових трубопроводів і резервуарів / Г. М. Никифорчин, С. Г. Поляков, В. А. Черватюк та ін. Під ред. Г. М. Никифорчина – Львів: Сполом, 2009. – 504 с.*
5. *Обеспечение эксплуатационной надежности систем трубопроводного транспорта* // Сб. докл. науч.-техн. сем. / Под ред. Л. М. Лобанова. – К.: НТК “Институт электросварки им. Е. О. Патона”, 2009. – 138 с.
6. *Krasowsky A. Y., Dolguy A. A., and Torop V. M. Charpy testing to estimate pipeline steel degradation after 30 years of operation* // Proc. “Charpy Centary Conference”, Poitiers. – 2001. – Vol. 1. – P. 489–495.
7. *Никифорчин Г. М., Цирульник О. Т. Особливості експлуатаційної деградації конструкційних металічних матеріалів “в об’ємі” за дії агресивних середовищ* // Проблеми прочності. – 2009. – № 6. – С. 79–94.
8. *Слободян З. В., Никифорчин Г. М., Петрущак О. І. Корозійна тривкість трубної сталі у нафтоводних середовищах* // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2002. – № 3. – С. 93–96.  
(*Slobodyan Z. V., Nykyforchyn H. M., Petrushchak O. I. Corrosion resistance of pipe steel in oil-water media. – Materials Science. – 2002. – № 3. – P. 424–429.*)
9. *Nykyforchyn H. M., Kurzydowski K.-J., and 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.
10. *Окрихчення сталі магістрального нафтопроводу* / О. Т. Цирульник, Г. М. Никифорчин, О. І. Звірко, Д. Ю. Петрина // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2004. – № 2. – С. 125–126.  
(*Tsyurulnyk O. T., Nykyforchyn H. M., Zvirko O. I., Petryna D. Yu. Embrittlement of the steel of an oil-trunk pipeline* // Materials Science. – 2004. – № 2. – P. 302–304.)
11. *Про причини корозійних руйнувань промислових трубопроводів* / В. Ю. Чернов, В. Д. Макаренко, Є. І. Крижанівський, Л. С. Шлапак // Там же. – 2002. – № 6. – С. 93–95.  
(*Chernov V. Yu., Makarenko V. D., Kryzhanivskiy E. I., Shlapak L. S. On the causes of corrosion fracture of industrial pipelines* // Materials Science. – 2008. – № 6. – P. 880–883.)
12. *Corrosion and stress corrosion cracking of exploited storage tank steel* / A. Zagórski, H. Matysiak, O. Tsyurulnyk et al. // Ibid. – 2004. – № 3. – С. 113–117.  
(*Zagórski A., Matysiak H., Tsyurulnyk O. T. et al. Corrosion and stress corrosion cracking of exploited storage tank steel* // Materials Science. – 2004. – № 3. – P. 421–433.)
13. *Detecting internal corrosion of natural gas transmission pipelines: field tests of probes and systems for real-time corrosion measurement* / B. S. Covino, Jr, S. J. Bullard, C. D. Cramer et al. // Proc. of the European Corrosion Congress “Eurocorr 2005”. – Portugal: Lisbon, 2005. – Paper № 396.
14. *Корозія внутрішньої поверхні магістральних газопроводів* / С. Поляков, Л. Ниркова, А. Клименко, С. Коваленко // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2006. – Спец. вип. № 5, т. 1. – С. 300–304.
15. *Воднева деградація тривало експлуатованих сталей магістральних газопроводів* / О. Т. Цирульник, Г. М. Никифорчин, Д. Ю. Петрина та ін. // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2007. – № 5. – С. 97–104.  
(*Tsyurulnyk O. T., Nykyforchyn H. M., Petryna Yu. D. et al. Hydrogen degradation of steels in gas mains after long period of operation* // Materials Science. – 2007. – № 5. – P. 708–717.)

Удалено: 3

Удалено: А.Д. МАРКОВ,

16. *Effect of in-service degradation of trunk gas pipeline steel on its “in-bulk” properties / G. Gabetta, H. M. Nykyforchyn, E. Lunarska et al. // Ibid. – 2008. – 44, № 1. – С. 88–99. (Gabetta G., Nykyforchyn H. M., Lunarska E. et al. In-service degradation of gas trunk pipeline X52 steel // Materials Science. – 2008. – № 1. – P. 104–119.)*
17. *Effect of the long-term service of the gas pipeline on the properties of the ferrite–pearlite steel / H. Nykyforchyn, E. Lunarska, O. Tsyryllyk et al. // Mat. and Corr. – 2009. – № 9. – P. 716–725.*
18. *Environmentally assisted “in-bulk” steel degradation of long term service gas trunkline / H. Nykyforchyn, E. Lunarska, O. Tsyryllyk et al. // Eng. Failure Analysis. – 2010. – 17. – P. 624–632.*
19. *Вплив експлуатації сталі X52 на корозійні процеси у модельному розчині газового конденсату / О. Т. Цирульник, З. В. Слободян, О. І. Звірко та ін. // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2008. – № 5. – С. 29–376. (Tsyryllyk O. T., Slobodyan Z. V., Zvirko O. I. et al. Influence of operation of KH52 steel on corrosion processes in a model solution of gas condensate // Materials Science. – 2008. – № 5. – P. 619–629.)*
20. *Gabetta G. and Margarone M. Corrosion and flow models predictions compared using case histories // NACE Corrosion Conf. Expo Paper 07522, Nashville, USA, April 2007 – 13 p.*
21. *Ямалеев К. М. Старение металла труб в процессе эксплуатации трубопроводов. – М.: ВНИИОЭНГ, 1994. – 64 с.*
22. *Ланчаков Г. А., Степаненко А. И., Пашков Ю. И. Влияние времени эксплуатации на ресурс прочности трубопроводов // Газовая промышленность. – 1994. – № 3. – С. 11–12.*
23. *Тарлинский В. Д. Экспериментальная оценка свойств металла длительно эксплуатируемых газопроводов // Строительство трубопроводов. – 1997. – № 1. – С. 29–32.*
24. *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.*
25. *Цирульник О. Т. Оцінювання електрохімічними методами експлуатаційної деградації низьколегованих сталей та алюмінієвих сплавів // Машинознавство. – 2008. – № 6. – С. 19–25.*
26. *Деградація властивостей сталей магістральних газопроводів упродовж їх сорокарічної експлуатації / Г. М. Никифорчин, О. Т. Цирульник, Д. Ю. Петрина, М. І. Греділь // Проблемы прочности. – 2009. – № 5. – С. 66–72.*
27. *Nykyforchyn H. M., Tsyryllyk O. T. In-service degradation diagnostics of low-alloyed steels and aluminium alloys properties by electrochemical methods // Ultrasound. – 2009. – 64, № 1. – P. 46–49.*

*Одержано 15.11.2010*