

УДК 539.4:669.778

ВПЛИВ НАВОДНЮВАННЯ СТІНОК НАФТОВИХ ТА ГАЗОВИХ ТРУБОПРОВОДІВ НА ЇХ ҐРУНТОВУ КОРОЗІЮ І ДОВГОВІЧНІСТЬ

О. В. ГЕМБАРА, О. Є. АНДРЕЙКІВ

Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів

На основі відомих теоретичних концепцій і деяких експериментально обґрунтованих гіпотез побудована фізико-хімічна модель і встановлені математичні співвідношення для опису корозійно-механічного руйнування матеріалів труб підземних нафтогазопроводів з урахуванням інтенсифікації цього процесу дифузійно рухомим воднем. Кількісно оцінено вплив наводнювання на швидкість ґрунтової корозії та залишкову довговічність труб нафтогазопроводів.

Ключові слова: *ґрунтова корозія, наводнювання матеріалу, швидкість корозії, корозійно-статичний ріст тріщини, залишкова довговічність.*

Більше 50% нафтових та газових трубопроводів руйнуються внаслідок корозійних пошкоджень, 37% – через незадовільну якість металу – недостатню пластичність, ударну в'язкість, неякісні зварні з'єднання тощо [1, 2]. Одним із важливих чинників зниження надійності трубопроводів є ґрунтова корозія [3, 4], на яку впливає наводнювання стінки труби з транспортованого продукту. Показано [5–8], що сорбований металом водень може істотно збільшити швидкість розчинення заліза і сприяти розвитку локальних вогнищ корозії: пітингів і корозійних тріщин. Тому для практики важливо дослідити вплив атомарного водню на закономірності анодної реакції та вивчити кінетику анодного розчинення наводненого металу. Нижче зроблено спробу за відомими теоретичними концепціями корозійно-механічного руйнування побудувати фізико-хімічну модель та розрахункові залежності, які б дали можливість кількісно оцінити вплив наводнювання на швидкість ґрунтової корозії та залишкову довговічність підземного нафтогазопроводу.

Формулювання задачі й етапи її розв'язання. Розглянемо частину труби нафтогазопроводу (рис. 1), яка пролягає в глинистих і піщаних ґрунтах, тобто в умовах нерівномірної аерації, де виникають гальванічні корозійні зони: на глинистій ділянці – анодна, а на піщаній – катодна [1, 2]. Метал руйнується на тих ділянках, до яких утруднений доступ кисню.

В середині труби знаходиться під тиском водневовмісне середовище, яке може адсорбуватися на її поверхні, дисоціювати і наводнювати її стінку. В найбільш корозійно-активній зоні є поверхнева півеліптична тріщина з початковими розмірами a_0 , l_0 (l_0 – піввісь еліпса по товщині стінки труби h), яка може розвиватися і досягти внутрішньої поверхні труби, зумовлюючи її розгерметизацію. Необхідно визначити залишковий ресурс труби, тобто час $t = t_*$ до її розгерметизації. Таку задачу з урахуванням дії тільки тиску і водню розв'язано раніше [9]. Проте у нашому випадку може домінувати корозійне руйнування, яке посилюватиме дифузійно рухомий водень.

Задачу розв'язували в три етапи:

– визначали концентрацію водню по товщині стінки труби і на її зовнішній поверхні та моделювали його дегазацію зі стінки трубопроводу;

- аналітично описували та визначали швидкість корозії з урахуванням дифузії водню через стінку трубопроводу;
- оцінювали вплив водню на залишкову довговічність трубопроводу.



Рис. 1. Схема корозії підземного трубопроводу в умовах різної аерації ґрунту:
I – труба; II – пісок; III – катодна зона; IV – анодна зона; V – глина.

Fig. 1. A chart of the underground pipeline corrosion in different conditions of soil aeration:
I – pipe; II – sand; III – cathode zone; IV – anode zone; V – clay.

Моделювання насичення воднем стінки трубопроводу. Оскільки радіус і довжина труби достатньо великі проти її товщини, то задачу дифузії водню розглядали [10] в одновимірному наближенні для $0 \leq x \leq h$. Початок координат знаходиться на внутрішній поверхні труби, де підтримується стала концентрація водню C_S . Для знаходження його розподілу по товщині труби необхідно розв'язати рівняння дифузії водню [9]

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} \quad (1)$$

за крайової умови

$$C_S(x = 0) = K_S \sqrt{P_H}, \quad (2)$$

де D – коефіцієнт дифузії водню в сталі; K_S – його розчинність в металі труби; P_H – внутрішній тиск газу в трубі. Розв'язок задачі (1), (2) отримано у вигляді [10]

$$C(x, t) = C_S \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) - \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \left[\operatorname{erf} \left(\frac{2nh + x}{2\sqrt{Dt}} \right) - \operatorname{erf} \left(\frac{2nh - x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \right\}. \quad (3)$$

Моделювання дегазації водню зі стінки трубопроводу. Для оцінки часу виходу дифузійно рухомого водню зі стінки труби після її насичення розв'язували рівняння (1) за крайових умов

$$C(t = 0) = C_0, \quad C(x = 0) = C(x = t) = 0. \quad (4)$$

Розв'язок задачі (1), (4) отримали у вигляді [10]

$$C(x, t) = C_0 \sum_{n=1}^{\infty} \left[(-1)^{n+1} \frac{2}{n\pi} \cos \left(\frac{n\pi x}{h} \right) \exp \left(-\frac{n\pi Dt}{h^2} \right) \right]. \quad (5)$$

Оцінка впливу потоку водню на швидкість анодного розчинення металу. Під час електрохімічної корозії одночасно протікають анодний і катодний процеси. Припустимо, що на поверхні металу в якийсь момент (можливо, під механічним навантаженням) утворюється ювенільна (чиста) поверхня S_0 , яка контактує з розчином електроліту. Проте вона не відразу репасивує, оскільки необхідний час, щоб метал вступив у взаємодію з молекулами води або аніонами розчину. Впродовж цього часу, внаслідок розчинення металу, потік електронів проходить через метал до катода. Тоді миттєву максимальну швидкість v_{\max} розчи-

нення анодної поверхні можна визначити за законом Фарадея [11]:

$$v_{\max} = M(n\rho F)^{-1}i_a, \quad (6)$$

де M – атомна маса; n – валентність металу; ρ – густина металу; F – число Фарадея; i_a – густина анодного струму.

Швидкість корозії за час t визначаємо аналогічно:

$$v_a = M(n\rho Ft)^{-1}Q_t, \quad (7)$$

де $Q_t = i_{a\max} \int_0^t f(t)dt$ – кількість електрики за час t ; $f(t)$ – залежність величини i_a від часу.

Зміну анодного струму за час t можна описати співвідношенням [11]

$$i_a(t) = \frac{\Pi_k - \Pi_a}{R_0 + k_1 i_{a\max} [1 - \exp(-\xi mt F^{-1})]}, \quad (8)$$

де Π_k, Π_a – потенціали анода і катода за відсутності струму; R_0 – омичний опір; k_1, ξ – коефіцієнти пропорційності, які знаходять експериментально для кожної пари метал–електролітичний розчин.

Для визначення струмів у розчині електроліту біля різнопотенційних ділянок поверхні металу необхідно спочатку знайти первинне електричне поле $i_{a\max}$ (без урахування поляризації поверхонь), а пізніше за формулою (8) – результуюче електричне поле. Зокрема, отримано [12] таке співвідношення для наближеного визначення такого поля для смугоподібного дефекту на поверхні металу:

$$i_a(t) = \frac{2a\pi^{-1}(\varphi_0 - \varphi_1)}{R_0(x^2 - a^2) + 2a\pi^{-1}k_1(\varphi_0 - \varphi)[1 - \exp(-\xi mt F^{-1})]}, \quad (9)$$

де $2a$ – ширина смугоподібної пошкоди поверхні; φ_0 – потенціал поверхні металу; φ_1 – потенціал пошкоди. Звідси кількість електрики, яка проходить за час t , буде:

$$Q_a = \int_0^t \frac{2a\pi^{-1}(\varphi_0 - \varphi_1)}{R_0(x^2 - a^2) + 2a\pi^{-1}k_1(\varphi_0 - \varphi)[1 - \exp(-\xi mt F^{-1})]} dt. \quad (10)$$

Водень у металі перебуває у вигляді протона [9], який під час дегазації (виходу з поверхні металу) забирає один електрон з поверхні, послаблюючи на ній металічний зв'язок. Якщо це відбувається на анодній ділянці поверхні, то водень інтенсифікує анодну реакцію. В результаті потік електронів з анодної ділянки поверхні буде пропорційний дифузійному потоку водню j_H . Тоді кількість електрики Q_H за час t

$$Q_H = \int_0^t j_H(t) dt. \quad (11)$$

Дифузійний потік водню j_H у металі через поверхню пов'язаний з підповерхневою його концентрацією C [11]:

$$j_H = FD \frac{\partial C}{\partial x}. \quad (12)$$

Загальну кількість електрики, яка проходить через анодну ділянку, тут визначатимемо так:

$$Q_t = Q_a + Q_H. \quad (13)$$

На основі цього, а також співвідношень (7), (9)–(12) швидкість анодного розчинення металу зовнішньої поверхні труби з урахуванням потоку водню від

внутрішньої поверхні до зовнішньої стінки можна обчислити за виразом

$$v_a = M(npFt)^{-1} \times \left[\int_0^t \frac{2a\pi^{-1}(\varphi_0 - \varphi_1)}{R_0(x^2 - a^2) + 2a\pi^{-1}k_1(\varphi_0 - \varphi)[1 - \exp(-\xi mtF^{-1})]} dt + FD \int_0^t \frac{\partial C}{\partial x} dt \right]. \quad (14)$$

Оцінка залишкового ресурсу трубопроводу. Для визначення ресурсу елементів конструкцій, що працюють у корозивних середовищах, необхідно встановити залежність швидкості росту тріщини від параметрів пружно-пластичної і електрохімічної ситуацій у вершині тріщини. Розвиток тріщини під дією напружень і водневовмісного корозивного середовища – це безперервне чергування двох взаємозв'язаних стадій: електрохімічної, тривалої в часі, і стрибкоподібне поширення тріщини. Впродовж першої тріщина внаслідок анодного розчинення проростає на глибину $\Delta l_{cor}(t)$. Ця стадія триває до моменту часу t_* , коли концентрація водню C_H у зоні передруйнування досягне критичного для цього напруження значення. В момент $t = t_*$ тріщина стрибкоподібно просунеться на віддаль Δl_{mech} , що рівна довжині зони, в якій концентрація водню перевищила критичну. Тоді швидкість її руху

$$V = V_{mech} + V_{cor} = (\Delta l_{mech} + \Delta l_{cor})/t_*, \quad (15)$$

де $V_{cor} = v_a$ (за формулою (18)), а V_{mech} необхідно встановити.

Для низькомічної і високопластичної сталей характерне галуження корозійної тріщини. Тому діаграма корозійного розтріскування тут матиме вигляд S-подібної кривої з довгим горизонтальним плато із постійною швидкістю V поширення тріщини. Тоді з невеликою похибкою можна вважати, що під час корозійного руйнування тріщина з початковою довжиною l_0 поширюється весь час зі сталою швидкістю V і довговічність

$$t_* = (h - l_0)/V. \quad (16)$$

Результати випроб. Досліджували трубну сталь X52, яку використовують для виготовлення газопроводів. Зокрема, трубу з такими характеристиками: зовнішній діаметр $D = 610$ mm, товщина стінки $h = 11$ mm, глибина початкової тріщини l_0 , внутрішній тиск газу в трубі 7 МПа. Хімічний склад сталі і її механічні характеристики такі: 0,206% C; 0,293% Si; 1,257% Mn; 0,014% Cr; 0,017% Ni; 0,006% Mo; 0,009% S; 0,011% Cu; 0,034% Al; $\sigma_{0,2} = 410$ МПа; $\sigma_B = 528$ МПа; $\delta = 30\%$ [13, 14]. Розраховували перерозподіл водню по товщині стінки труби внаслідок його дифузії від внутрішньої поверхні до зовнішньої.

Розв'язували задачу (1), (2) за умови, що $P_H = 7$ МПа. Розглядали два випадки: ненапружений і напружений матеріали, що враховували залежністю розчинності водню від напружень. Зокрема, для ненапруженого матеріалу розчинність водню для α -фази заліза за кімнатної температури [15] $K_S = 0,41$ ppm/ $\sqrt{\text{МПа}}$. Причому легування хромом, молібденом і нікелем змінює її незначно [16]. Досліджено [17] вплив пластичної деформації на коефіцієнти дифузії і розчинності водню для сталі 15X2НМФА. Встановлено, що коефіцієнт дифузії слабо залежить від пластичних деформацій, а розчинність водню для деформацій $\varepsilon_p > 3\%$ збільшується більш ніж на 30%. Тому для оцінки концентрації водню в напруженому матеріалі прийняли (за відсутності інших результатів), що $K_S = 0,54$ ppm/ $\sqrt{\text{МПа}}$. Коефіцієнт дифузії в обох випадках [15] $D = 5,5 \cdot 10^{-11}$ m²/s.

За формулою (3) розраховано (рис. 2) перерозподіл водню по товщині стінки трубопроводу внаслідок її насичення від внутрішньої поверхні. Визначено (рис. 3) зміну концентрації водню з часом на зовнішній поверхні труби за співвідношен-

ням (3) (криві 1 і 2) і за емпіричною формулою $C = 0,077t^{0,57}$ (ppm) (штрихова лінія) [13, 14].

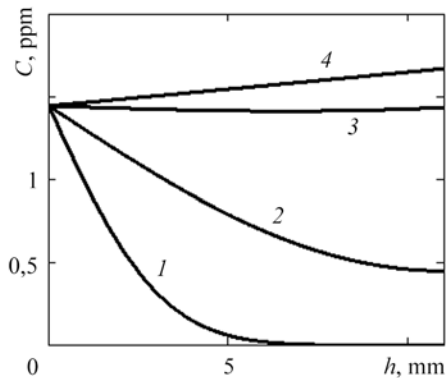


Рис. 2. Fig. 2.

Рис. 2. Розподіл водню по товщині стінки трубопроводу в різні моменти часу:
1 – 1 h; 2 – 10; 3 – 50; 4 – 150 h.

Fig. 2. Distribution of hydrogen along the pipeline wall thickness at different moments of time:
1 – 1 h; 2 – 10; 3 – 50; 4 – 150 h.

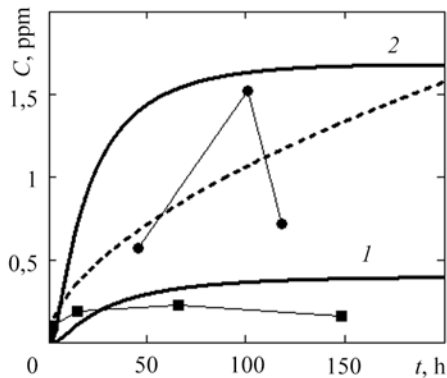


Рис. 3. Fig. 3.

Рис. 3 Часова залежність насичення воднем зовнішньої поверхні трубопроводу:
лінії – розрахунок; точки – експериментальні дані [13, 14]:
1, ■ – для ненапруженого матеріалу; 2, ● – для напруженого.

Fig. 3. Time dependence of external pipeline surface hydrogen saturation: lines – calculation;
points – experimental data [13, 14]: 1, ■ – for the unstressed material; 2, ● – for the stressed.

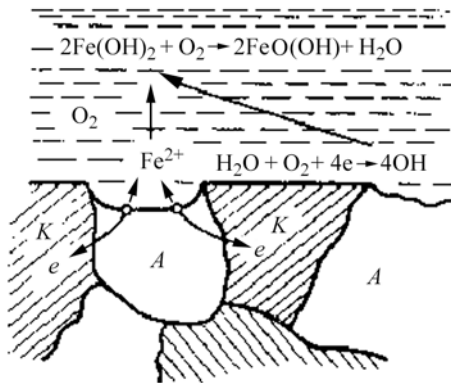


Рис. 4. Fig. 4.

Рис. 4. Схема електрохімічної корозії заліза: K – катод; A – анод; e – електрон.

Fig. 4. Electrochemical corrosion of iron (schematically): K – cathode; A – anode; e – electron.

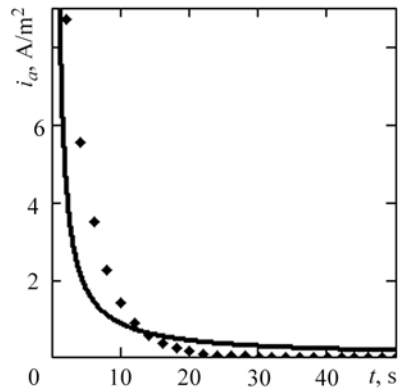


Рис. 5. Fig. 5.

Рис. 5. Порівняння розрахункових (суцільна лінія, формула (9)) і експериментальних (♦) [19] даних розподілу густини струму коротко замкнутого елемента пошкода–метал у пробі ґрунту [18].

Fig. 5. Comparison of calculation (solid line, formula (9)) and experimental (♦) [19] data of current density distribution of the short-circuit damage–metal element in a soil sample [18].

У місцях зіткнення металу трубопроводу з корозивним середовищем унаслідок неоднорідності металу трубопроводу, неоднакового складу ґрунту, відмінності температур, вологості і повітря, провідності ґрунту на різних ділянках тру-

би протікає підземна або ґрунтова корозія. Ґрунт через вологу і різні хімічні реагенти має іонну провідність і в більшості випадків, за винятком дуже сухих ґрунтів, механізм корозії тут електрохімічний [1–5], тобто руйнування супроводжується виникненням між анодом і катодом електричного струму (рис. 4).

Розглянемо нижню частину трубопроводу, на якій унаслідок контакту із ґрунтом [18] виникла ювенільна (чиста) поверхня, яка разом з непошкодженою поверхнею труби утворить гальванічну макропару. Причому оголений метал буде анодом, а решта поверхні труби – катодом. У момент виникнення гальванопари між анодом і катодом протікає струм, початкова густина якого досягає $8,7 \text{ A/m}^2$ [19] (рис. 5).

Після 100 h роботи трубопроводу крізь його стінку встановлюється стаціонарний потік водню (рис. 6), який впливатиме на швидкість розчинення металу. Розраховано швидкість корозії (рис. 7) без (7) та з урахування (14) потоку водню. Як бачимо, спочатку, коли вплив водню ще відсутній, швидкість корозії залежатиме від швидкості анодного розчинення поверхні. А з його надходженням на зовнішню поверхню труби – від потоку водню, який більше ніж удвічі збільшує швидкість корозійних процесів.

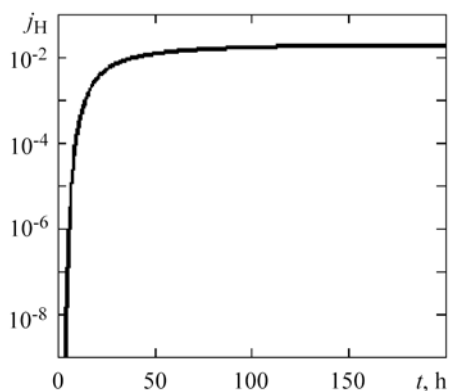


Рис. 6. Fig. 6.

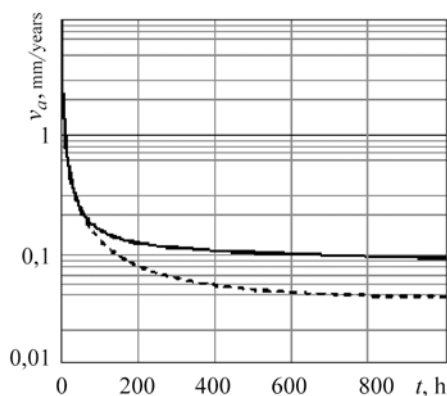


Рис. 7. Fig. 7.

Рис. 6. Часова зміна потоку водню на зовнішній поверхні трубопроводу.

Fig. 6. Time variation of a hydrogen flow on the external surface of a pipeline.

Рис. 7. Швидкість корозії свіжоутвореної поверхні сталі типу X52: штрихова лінія – без урахування потоку водню; суцільна – з урахуванням.

Fig. 7. Corrosion rate of the new X52 steel surface: dashed line – with no account of hydrogen flow; solid line – with account of hydrogen flow.

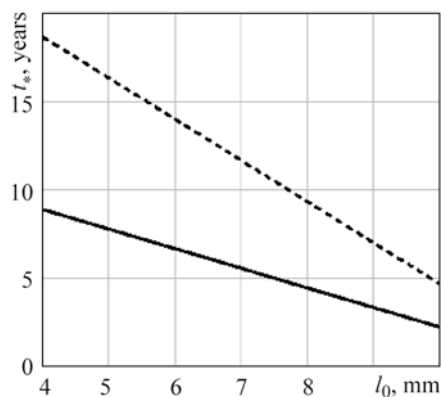


Рис. 8. Залежність залишкової довговічності від початкового розміру дефекту: штрихова лінія – без урахування потоку водню; суцільна – з урахуванням.

Fig. 8. Dependence of residual life on the initial defect size: dashed line – with no account of hydrogen flow; solid line – with account of hydrogen flow.

Побудовано (рис. 8) залежність довговічності елемента газопроводу з пів-еліптичною тріщиною від її початкової глибини в умовах ґрунтової корозії за співвідношенням (16). Як бачимо, наводнювання стінки трубопроводу майже вдвічі зменшує його залишкову довговічність.

ВИСНОВКИ

Побудовано розрахункову модель для визначення швидкості корозії труб підземних нафтових та газових трубопроводів з урахуванням її інтенсифікації дифузійно рухомих воднем, який надходить з транспортованих продуктів. Розраховано залишковий ресурс частини труби нафтогазопроводів. Показано, що наводнювання стінки трубопроводу більше ніж удвічі збільшує швидкість корозії, а отже, і його залишкову довговічність. Тому, оцінюючи міцність і довговічність трубопроводів, необхідно враховувати вплив дифузійно рухомого водню.

РЕЗЮМЕ. На базе известных теоретических концепций и некоторых экспериментально обоснованных гипотез построена физико-химическая модель и установлены математические соотношения для описания коррозионно-механического разрушения материалов труб подземных нефтяных и газовых трубопроводов с учетом интенсификации этого процесса диффузионно подвижным водородом. Количественно оценены влияние наводороживания на скорость ґрунтовой корозии и остаточная долговечность труб нефтегазопроводов.

SUMMARY. On the basis of the known published theoretical concepts and some experimentally grounded hypothesis the physicochemical model has been formulated. Mathematical correlations for the description of the corrosion-mechanical fracture of underground oil- and gas-pipeline materials with account of intensification of this process by diffusion-moving hydrogen are established. The influence of hydrogenation on the soil corrosion and residual life of oil- and gas-pipeline material is calculated quantitatively.

1. *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.*
2. *Корнієнко С., Корбутяк О.* Проблеми впливу ґрунтового середовища на корозію магістральних газопроводів України // Вісник Київськ. нац. ун-ту ім. Тараса Шевченка. Геологія. – 2009. – **46**. – С. 42–43.
3. *Беккер М. В.* Обеспечение надёжной работы газотранспортной системы ДК “Укртрансгаз” // Сб. докл. науч.-практ. сем. – К., 2007. – 278 с.
4. *Технічна експлуатація систем захисту від підземної корозії магістральних газопроводів / В. В. Рогознюк, Ю. П. Гужов, Ю. О. Кузьменко та ін. – К.: Техдіагаз, 2000. – С. 3–5.*
5. *Петров Л. Н., Калинин А. Ю., Магденко А. Н.* Воздействие деформации и наводороживания на коррозию стали типа 12ХН в гальванопаре // Физ.-хим. механика материалов. – 1986. – **22**, № 3. – С. 34–37.
6. *Тимонин В. А., Белова Т. Г.* Исследование интенсификации анодного процесса в результате наводороживания металла применительно к проблеме коррозионного растрескивания сталей // Защита металлов. – 1976. – **12**, № 4. – С. 427–429.
7. *Захарчук В. Г., Цирульник О. Т., Никифорчин Г. М.* Електрохімічні властивості сталей модельної водневої гальванопари // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2005. – № 2. – С. 76–82.
(*Zakharchuk V. H., Tsyurul'nyk O. T., and Nykyforchyn H. M., Electrochemical Properties of Steels in a Model Hydrogen Galvanic Couple // Materials Science. – 2005. – № 2. – P. 223–229.*)
8. *Захарчук В. Г., Цирульник О. Т., Никифорчин Г. М.* Електрохімічні та корозійні властивості наводнених сталей 45 і 12Х18Н10Т // Там же. – 2005. – № 4. – С. 66–76.
(*Zakharchuk V. H., Tsyurul'nyk O. T., and Nykyforchyn H. M., Electrochemical and Corrosion Properties of Hydrogenated 45 and 12Kh18N10T Steels // Materials Science. – 2005. – № 4. – P. 508–519.*)

9. *Андрейків О. С., Гембара О. В.* Механіка руйнування та довговічність металевих матеріалів у водневмісних середовищах. – К.: Наук. думка, 2008. – 344 с.
10. *Райченко А. И.* Математическая теория диффузии в приложениях. – К.: Наук. думка, 1981. – 396 с.
11. *Гембара О., Терлецька З., Чепіль О.* Електрохімічна ситуація біля поверхні металу в електроліті при його наводненні // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2006. – Спец. вип. № 5. – С. 267–272.
12. *Гембара О. В., Терлецька З. О., Чепіль О. Я.* Визначення електричних полів у системі електроліт–метал // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2007. – № 2. – С. 71–77.
(*Hembara O. V., Terlets'ka Z. O., and Chepil' O. Ya.* Determination of Electric Fields in Electrolyte-Metal Systems // *Materials Science.* – 2007. – № 2. – P. 222–229.)
13. *Capelle J., Dmytrakh I., and Pluvinage G.* Comparative assessment of electrochemical hydrogen absorption by pipeline steels with different strength // *Corr. Sci.* – 2010. – **52**. – P. 1554–1559.
14. *The effect of hydrogen concentration on fracture of pipeline steels in presence of a notch* / J. Capelle, J. Gilgert, I. Dmytrakh, G. Pluvinage // *Eng. Frac. Mech.* – 2011. – **78**. – P. 364–373.
15. *Гельд П. В., Рябов Р. А.* Водород в металлах. – М.: Металлургия, 1974. – 272 с.
16. *Hydrogen solubility in pure iron and effects of alloying elements on the solubility in the temperature range 20 to 500°C* / W. Y. Choo, I. Y. Lee, C. G. Cho, S. H. Hwang // *J. Mat. Sci.* – 1981. – **16**, № 5. – P. 1285–1292.
17. *Кархин В. А., Михайлов В. Г.* Распределение водорода при однопроходной сварке стали // *Автомат. Сварка.* – 1985. – № 6. – С. 39–42.
18. *Лавренко В. А., Швець В. А.* Определение коррозионной активности грунтов по отношению к стали методом поляризационного сопротивления // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 1992. – **28**, № 3. – С. 108–110.
(*Lavrenko V. A. and Shvets V. A.*, Determination of the Corrosion Activity of Soil in Relation to Steel by the Polarization Resistance Method // *Soviet Materials Science.* – 1992. – **28**, № 3. – P. 308–310.)
19. *Лычковский Э. И.* К вопросу о моделировании электрохимических процессов в вершине трещины // Там же. – 1987. – № 3. – С. 33–35.

Одержано 06.06.2011