

## Деградація властивостей сталей магістральних газопроводів упродовж їх сорокарічної експлуатації

Г. М. Никифорчин<sup>а</sup>, О. Т. Цирульник<sup>а</sup>, Д. Ю. Петрина<sup>б</sup>, М. І. Греділь<sup>б</sup>

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

<sup>б</sup> Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу, Івано-Франківськ, Україна

*Досліджено деградацію механічних і корозійних властивостей сталі 17Г1С газопроводу після експлуатації упродовж 28–40 років. Показано одночасне зниження як міцності і твердості, так і ударної в'язкості, в'язкості руйнування і опору водневому розтріскуванню. Проаналізовано вплив пошкоджень у сталі на деградацію її властивостей.*

**Ключові слова:** газопровід, корозійно-воднева деградація, пошкоженість.

**Вступ.** До втрати працездатності магістральних газопроводів (МГ) після їх тривалої експлуатації може призвести погіршення властивостей металу в об'ємі стінки труби. Це проявилось в експлуатованих близько 30 років магістральних нафтопроводах у вигляді зниження опору крихкому руйнуванню та водневого розтріскування трубних сталей [1]. Прямим доказом негативного впливу середовища є низькі характеристики металу, вирізаного з нижньої частини труби, внутрішня поверхня якої контактувала під час експлуатації із залишковою водою. Оскільки розглядається деградація в об'ємі металу, такий вплив можна пов'язувати лише з сумісною дією експлуатаційних напружень та водню, що виділяється внаслідок корозійних процесів і здатен проникати у сталь. Подібний підхід до оцінки водневої деградації сталей доцільний і для МГ [2].

**Об'єкт та методики досліджень.** Зразки для випробувань вирізали з труб магістральних трубопроводів, що експлуатувались на протязі різного часу  $\tau$ , та з труби резервного запасу (табл. 1). Труби виготовляли зі сталі 17Г1С феритоперлітного класу з регламентованими хімічним складом (%) та механічними властивостями [3]: 0,2 С, 1,3 Мн, 0,4 Si;  $\sigma_{0,2} = 363$  МПа,  $\sigma_b = 510$  МПа,  $\delta = 20\%$ ,  $KCV = 39,6$  Дж/см<sup>2</sup> (при температурі  $-40^\circ\text{C}$ ), що відповідає вимогам до зарубіжних трубних сталей категорії міцності X52.

Стандартні механічні характеристики міцності та пластичності сталі визначали при розтягуванні (швидкість переміщення захоплювача 0,5 мм/хв) циліндричних зразків довжиною 25 мм і діаметром робочої частини 4 мм. Ударну в'язкість  $KCV$  встановлювали на зразках Шарпі з V-подібним вирізом стандартної (10 мм) і нестандартної (5 мм) товщини. Через високу пластичність статичну тріщиностійкість визначали методом  $J$ -інтеграла. Призматичні зразки розміром  $80 \times 12 \times 2,5$  мм із боковою втомною тріщиною випробовували на згин. Приріст тріщини визначали методом часткового розвантаження зразка за зміною його піддагливості. Кількісною характеристикою слугував параметр  $J_{0,2}$  –  $J$ -інтеграл за приросту тріщини 0,2 мм [4].

Т а б л и ц я 1

Діаметр  $D$  і товщина  $t$  експлуатованих  $\tau$  років труб

Ділянка трубопроводу	$D$ , мм	$t$ , мм	$\tau$ , роки
Запасна труба	1020	10	–
Долина–Ужгород	1420	20	28
» »	1420	21	29
Угерсько–Чернівці	1220	12	31
Угерсько–Івано–Франківськ	529	8	38
Пасічна–Долина	529	7	40

Завдяки малій товщині (5 мм для випробувань на ударну в'язкість і 2,5 мм для  $J$ -інтеграла) зразки вирізали з металу ближче до внутрішньої чи зовнішньої поверхонь труби, що дозволяє оцінити градієнт механічних властивостей за її товщиною.

Схильність металу до водневого окрихчення (ВО) оцінювали за зміною відносного звуження циліндричних зразків  $\psi^H$  після їх попереднього електролітичного наводнювання (ПЕН) за густини струму  $10 \text{ mA/cm}^2$  упродовж 1 години. Використовували водний розчин  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (рН0) з 2 г/л тіосечовини як інгібітора корозії і стимулятора наводнювання. При цьому реалізовували різну послідовність наводнювання і навантаження зразків: режим I – ПЕН і протягом 5...10 хв навантаження на повітрі до руйнування; режим II – навантаження на повітрі до певного рівня напружень у пружній чи пластичній областях деформацій, ПЕН за цього напруження і подальше активне навантаження на повітрі до руйнування.

Електрохімічні дослідження виконували у водогінній воді на потенціостаті ПИ-50. Корозійну стійкість сталей оцінювали за поляризаційним опором  $R_p$  за методом лінійної поляризації в околі потенціалу корозії.

**Результати досліджень.** Експлуатація впродовж 28–40 років суттєво впливає на механічну поведінку матеріалу: з часом величини  $\sigma_v$  і  $\sigma_{0,2}$  зменшуються, причому остання значніше (табл. 2). Твердість знижується відповідно до характеристик міцності: більше за останні 10 років (табл. 2), тоді як пластичність – до мінімуму за перші 30 років експлуатації і вже далі практично не змінюється. Аналогічно величині  $\psi^H$  змінюється коефіцієнт деформаційного зміцнення  $n$  сталі (табл. 2), однак, у сторону збільшення. Зауважимо, що твердість матеріалу внутрішньої поверхні труби дещо нижча, ніж зовнішньої. Це зумовлено, очевидно, технологією виготовлення труб, оскільки подібна зміна спостерігається також для металу запасної труби.

Отже, внаслідок експлуатаційної деградації знижуються міцність, твердість і пластичність трубної сталі та збільшується коефіцієнт деформаційного зміцнення. Проте тенденція зміни цих параметрів двояка: твердість і міцність змінюються більше за останні 10 років, тоді як  $\psi^H$  і  $n$  – за перші 30 років сорокарічної експлуатації.

У результаті експлуатації труб зменшуються також характеристики опору сталі крихкому руйнуванню: ударна в'язкість та тріщиностійкість (табл. 2). Опір крихкому руйнуванню металу запасної труби чітко корелює з його

## Механічні властивості досліджуваних матеріалів

$\tau$ , роки	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\sigma_{в}$ , МПа	$\psi^H$ , %	$n$	$HRB$	$KCV$ , Дж/см <sup>2</sup>	$J_{0,2}$ , Н/мм
0	378	595	79	0,58	$\frac{90}{95}$	$\frac{206}{194}$	322
28	403	590	68	–	$\frac{86}{86}$	$\frac{165}{169}$	–
29	345	547	71	0,76	$\frac{87}{89}$	138	–
31	419	574	74	–	$\frac{78}{81}$	$\frac{115}{133}$	$\frac{175}{242}$
38	357	520	73	–	$\frac{78}{79}$	154	–
40	302	515	69	0,75	$\frac{79}{80}$	125	–

**Примітка.** Над рискою приведено характеристики металу труби біля внутрішньої поверхні, під рискою – біля зовнішньої.

твердістю: твердішому матеріалу зовнішньої поверхні властива менша ударна в'язкість. Метал, що експлуатувався, має іншу залежність: значення  $KCV$  і  $J_{0,2}$  матеріалу внутрішньої поверхні труби нижчі, ніж зовнішньої, що вказує на його більшу деградацію.

Вплив ПЕН на механічні властивості сталей залежить від послідовності наводнювання і навантаження. Випробування за режимом I практично не змінили міцності і відносного звуження сталі запасної труби (на рис. 1 крива 1). Попереднє електролітичне наводнювання за режимом II зразків, навантажених у пружній області, помітно їх окрихчує: чим вищі напруження, тим більше. Це вказує на принципово різний вплив абсорбованого водню на напружений (режим II) і ненапружений (режим I) метал. Однаковий приріст напружень у пластичній області деформацій, за яких виконували ПЕН, призвів до набагато сильнішого ефекту (водневого окрихчення), ніж у пружній області. Сталі, що експлуатуються, на відміну від запасної труби, окрихчуються і за ПЕН ненавантаженого зразка (режим I), зі збільшенням  $\tau$  окрихчення зростає (на рис. 2 криві 2, 3). Попереднє електролітичне наводнювання навантаженого зразка (режим II) додатково окрихчує експлуатований впродовж 29 років метал і тим інтенсивніше, чим більше напруження (на рис. 2 крива 2), тоді як пластичність триваліше експлуатованої сталі практично не залежить від напружень, за яких її наводнювали (на рис. 2 крива 3). Отже, експлуатаційна деградація трубної сталі зумовлює її схильність до водневого окрихчення після ПЕН навіть ненапруженого металу і тим сильніше, чим триваліша експлуатація. Тому  $\psi^H$  ненапруженого металу може слугувати показником деградації сталі.

Тривала експлуатація не впливає на потенціал корозії трубної сталі у водопровідній воді, проте погіршує її корозійну стійкість – поляризаційний опір зменшується практично пропорційно часу експлуатації (рис. 3).

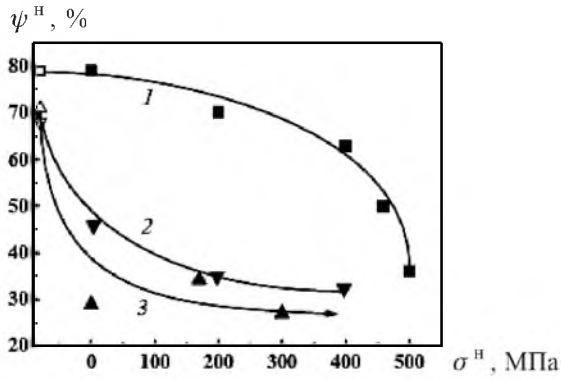


Рис. 1. Вплив напруження  $\sigma^H$ , за якого виконували ПЕН, на пластичність зразків сталі 17Г1С, вирізаних із резервної труби (1) та після 29 (2) і 40 (3) років експлуатації.

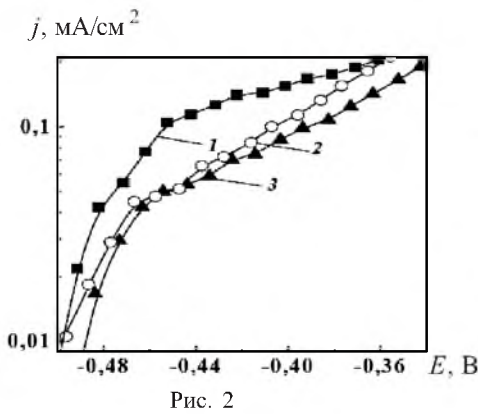


Рис. 2

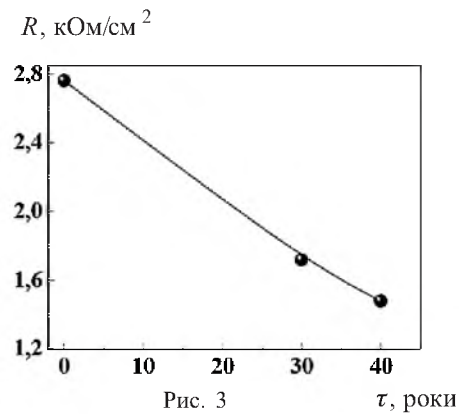


Рис. 3

Рис. 2. Анодні поляризаційні криві наводненої сталі 17Г1С запасної труби (1), після 29 (2) та 40 (3) років експлуатації ( $E$  – електричний потенціал корозії;  $j$  – струм окиснення десорбованого водню).

Рис. 3. Вплив часу експлуатації сталі 17Г1С на її поляризаційний опір  $R$ .

Потенціодинамічними вимірюваннями (швидкість розгортки 20 мВ/с) відразу після електролітичного наводнювання за потенціалу  $-1,4$  В упродовж 5 хв виявлено на анодних кривих піки струму окиснення десорбованого водню (рис. 3) [5]. Максимальні струми властиві сталі запасної труби, що свідчить про інтенсивнішу десорбцію водню у порівнянні з експлуатованими сталями. Оскільки за однакових умов наводнювання сталі абсорбують однакову кількість водню, то повільніша його десорбція з експлуатованих сталей зумовлена, очевидно, більшою кількістю пасток, тобто більшою дефектністю структури сталей.

**Обговорення результатів.** Довготривала експлуатація сталей призводить до погіршення їх механічних і корозійних властивостей. Для оцінки чутливості різних характеристик трубної сталі до експлуатаційної деградації побудували залежності їх відносних змін від часу експлуатації (рис. 4). За зміною міцності, твердості та пластичності важко судити про деградацію сталі впродовж 30 років експлуатації. Відчутно вони змінилися лише в наступні 10 років. Чітко виражена тенденція до пропорційного зниження

впродовж 40 років експлуатації ударної в'язкості і особливо тріщиностійкості. Тільки за цими характеристиками можна визначити різницю в деградації металу біля внутрішньої та зовнішньої поверхонь труби.

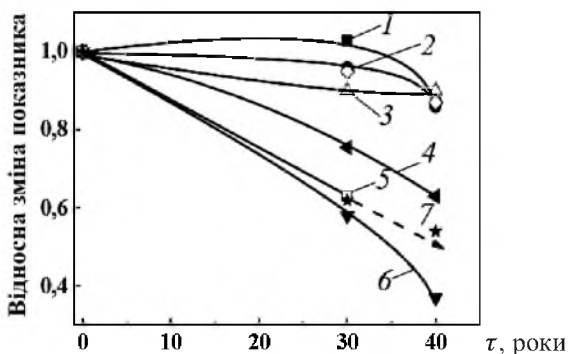


Рис. 4. Вплив часу експлуатації на характеристики сталі 17Г1С, віднесені до їх початкового значення: 1 –  $\sigma_{0,2}$ ; 2 –  $\sigma_B$  і HRB; 3 –  $\psi$ ; 4 – KCV; 5 –  $J_{0,2}$ ; 6 –  $R_p$ ; 7 –  $\psi^H$ .

Поляризаційний опір сталей також пропорційно знижується впродовж 40 років експлуатації. Враховуючи, що за допомогою електрохімічного методу атестують метал і в польових умовах, цю характеристику можна використовувати не тільки для моніторингу корозії газопроводів, але й для оцінювання деградації механічних властивостей під час експлуатації.

Загалом деградацію сталей газопроводів можна пов'язати з двома головними чинниками: зміною структури і розвитком пошкодженості за тривалої сумісної дії напружень і абсорбованого металом водню. Розвитку пошкодженості передують структурні зміни, які інтенсивніші в околі утворених мікродефектів, що є концентраторами напружень.

Зміни структури під час тривалої експлуатації пов'язують із деформаційним старінням металу, яке підвищує міцність і зменшує пластичність та ударну в'язкість. Старіння можливе і за відсутності напружень [6], наприклад, у запасних трубах [7]. В експлуатованих трубах процес деформаційного старіння інтенсифікують робочі навантаження. Воно проявляється у вичерпанні пластичності, збільшенні коефіцієнта деформаційного зміцнення та зменшенні різниці між границями текучості і міцності (табл. 2). Найінтенсивніший його прояв відбувається у перші 6–10 років, що підтверджує лабораторне моделювання деградації сталі 09Г2С під постійним навантаженням [8].

Зазначимо, що при експлуатації трубних сталей протягом 28–40 років знижуються, з одного боку, їх міцність і твердість, з іншого – пластичність та опір крихкому руйнуванню. Аналогічні закономірності спостерігалися при вивченні високотемпературної деградації низьколегованих сталей енергетичного і нафтохімічного обладнання і пов'язувалися з дією водню [9]. Указані особливості механічної поведінки експлуатованих трубних сталей також може спричинити сумісна дія навантажень і абсорбованого водню. Водень впливає на деформування металу, внаслідок чого розвивається пошкоджуваність, у тому числі зародження і ріст субмікротріщин [10, 11].

Експлуатаційна деградація особливо інтенсивно розвивається у металах біля внутрішньої поверхні труби, оскільки їх тріщиностійкість і ударна в'язкість нижчі, ніж у металах біля зовнішньої поверхні (табл. 2). Це також підтверджує важливу роль водню в деградації, оскільки його концентрація більша в металі біля внутрішньої поверхні труби, де він виділяється внаслідок корозійної взаємодії сталі зі складниками транспортованого природного газу.

## Висновки

1. Експлуатація магістрального газопроводу впродовж 28–40 років спричиняє деградацію механічних і корозійних властивостей сталі 17Г1С. Вона проявляється в одночасному зниженні, з одного боку, міцності і твердості, з іншого – ударної в'язкості і тріщиностійкості, які найчутливіші до зміни стану металу. Ознакою експлуатаційної деградації сталей є збільшення коефіцієнта деформаційного зміцнення.

2. Зроблено припущення, що абсорбований водень відіграє вирішальну роль у деградації сталей через розвиток пошкоженості, що погіршує їх механічні та корозійні властивості.

3. Використання показника поляризаційного опору має перспективи не тільки для моніторингу корозійного стану газопроводів, але й прогнозування зміни механічних властивостей під час їх експлуатації.

## Резюме

Исследована деградация механических и коррозионных свойств стали 17Г1С газопровода после эксплуатации в течение 28–40 лет. Показано одновременное снижение как прочности и твердости, так и ударной вязкости, вязкости разрушения и сопротивления водородному растрескиванию. Проанализировано влияние повреждений в стали на деградацию ее свойств.

1. *Nykyforchyn H. M., Kurzydowski K.-J., and Lunarska E.* Hydrogen degradation of steels in long term service conditions // *Environment Induced Cracking of Materials, Vol. 2. Prediction, Industrial Developments and Evaluations* / Ed. S. Shipilov. – Elsevier, 2007. – P. 349 – 361.
2. *Цирульник О. Т., Никифорчин Г. М., Петрина Д. Ю. та ін.* Воднева деградація тривало експлуатованих сталей магістральних газопроводів // *Фіз.-хім. механіка матеріалів.* – 2007. – № 5. – С. 97 – 104.
3. *Розрахунки на міцність діючих магістральних трубопроводів з дефектами.* Відомчі будівельні норми України. – Київ: Держнафтогазпром, 2000. – 56 с.
4. *ASTM E 1737.* Standard Test Method for *J*-Integral Characterization of Fracture Toughness.
5. *Крапивный Н. Г., Соборницкий В. И., Радковская Г. В.* Кинетические особенности абсорбции водорода подложкой при электроосаждении металлов // *Фіз.-хім. механіка матеріалів.* – 1988. – № 5. – С. 58 – 63.

6. Бабич В. К., Гуль Ю. П., Долженков И. Е. Деформационное старение сталей. – М.: Металлургия, 1972. – 320 с.
7. Пенкин А. Г., Терентьев В. Ф., Маслов Л. Г. Оценка степени деградации механических свойств и остаточного ресурса работоспособности трубных сталей с использованием методов акустической эмиссии и кинетической твердости // [www.sds.ru/articles/degradation/index.html](http://www.sds.ru/articles/degradation/index.html), 2004.
8. Ильин С. И., Смирнов М. А., Паиков Ю. И. и др. Изменение структуры и свойств трубной стали во время длительных выдержек под нагрузкой // Изв. Челяб. науч. центра. Сер. Физическая химия и технология неорганических материалов. – 2002. – Вып. 4 (17). – С. 42 – 46.
9. Nykyforchyn H. M. and Student O. Z. Assessment of high-temperature hydrogen degradation of power equipment steels // 16th European Conf. on Fracture “ECF16”. – Greece: Alexandroupolis, 2006. – Paper No. 749.
10. Швед М. М. Роль водорода в охрупчивании железа и стали // Физ.-хим. механика материалов. – 1981. – № 1. – С. 11 – 16.
11. Moody N. R., Robinson S. L., and Garrison W. M. Hydrogen effects on the properties and fracture modes of iron-based alloys // Res. Mech. – 1990. – **30**, No. 2. – P. 143 – 206.

Поступила 05. 01. 2009