

ТРАНСПОРТ ТА ЗБЕРІГАННЯ НАФТИ І ГАЗУ

УДК 620.194;66.026.2

ЗМІНА МЕХАНІЧНИХ ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК СТАЛІ ГАЗОПРОВОДІВ ПІСЛЯ ТРИВАЛОЇ ЕКСПЛУАТАЦІЇ

¹В.І.Похмурський, ²Є.І.Крижанівський

¹ Фізико-механічний інститут ім. Г.В.Карпенка НАН України, 79601, м. Львів, вул. Наукова, 6,
тел.(0322) 631577

²ІФНТУНГ, 76019, м. Івано-Франківськ, вул. Карпатська, 15, тел.(03422) 42264
e-mail: rector@nung.edu.ua

За довготривалої експлуатації магістральних газопроводів можлива деградація властивостей їх матеріалу, зумовлена його старінням. Проведені дослідження зміни властивостей металу магістральних газопроводів, що перебували в експлуатації від 30 до 45 років, свідчить, що тривала експлуатація газопроводів спричинює незначне погіршення стандартизованих механічних і електрохімічних властивостей низьколегованих трубних сталей, яке за належного контролю за змінами геометрії стінок труби не є загрозовим.

Ключові слова: деградація властивостей металу, мікротріщина, наводнювання металу.

При долговременной эксплуатации магистральных газопроводов возможна деградация свойств их материала, обусловленная старением металла. Проведенные исследования изменения свойств металла магистральных газопроводов, которые пребывали в эксплуатации от 30 до 45 лет, показали, что длительная эксплуатация газопроводов вызывает незначительное ухудшение стандартизованных механических и электрохимических свойств низколегированных трубных сталей, которое при надлежащем контроле за изменениями геометрии стенок трубы не представляет опасности.

Ключевые слова: деградация свойств металла, микротрещина, наводнение металла.

Degradation of the gas trunk pipelines' material characteristics due to the ageing process can occur during long-term operation. The investigations of the trunk pipeline characteristics which have been in operation 35-40 years showed that long-term pipeline operation causes neglectable degradation of the normed mechanical and electro-chemical properties of the low-alloyed tubular steels. The degradation can not cause a serious danger if the appropriate control of the pipe wall thickness will be organized.

Keywords: metal properties degradation, microcrack, metal inundation.

Вступ. Газотранспортна система України має важливе стратегічне значення, тому забезпечення її надійної, безаварійної експлуатації є надзвичайно важливою науково-технічною проблемою. Актуальність проблеми загострюється тим, що окремі об'єкти цієї системи експлуатуються уже понад 40-45 років і згідно з [1-7] в них повинна б відбутися зміна структури металу, його механічних та електрохімічних властивостей, стану поверхні труб внаслідок корозійних процесів, підсилених впливом механічних напружень. Такі зміни, зумовлені експлуатаційним старінням матеріалу трубопроводів, останнім часом називають *деградацію структури*, чи *деградацією властивостей металу*. Оскільки за останні роки в різних країнах почастишали випадки аварійного руйнування

магістральних трубопроводів інтерес до цієї проблеми у світі значно зріс.

У статті відображено результати дослідження зміни властивостей металу магістрального газопроводу діаметром 529 мм на відрізьку Пасічна – Долина, що експлуатується вже понад 45 років, а також газопроводів діаметром 1420 мм Долина – Ужгород – Держжордон та «Союз», введених у дію у 1978-1979 роках.

Матеріали та методи досліджень. Зразки для досліджень вирізали із труб діаметром 529 мм і товщиною стінки близько 8 мм. Труби виготовлено Жданівським (Маріупольським) металургійним заводом із сталі, що згідно із сертифікатом мала такий хімічний склад: С – 0,08-0,11%, Мn – 1,36-1,65%, Si – 0,91-1,2%, S – 0,022-0,032%, P – 0,012-0,028% і відповідала

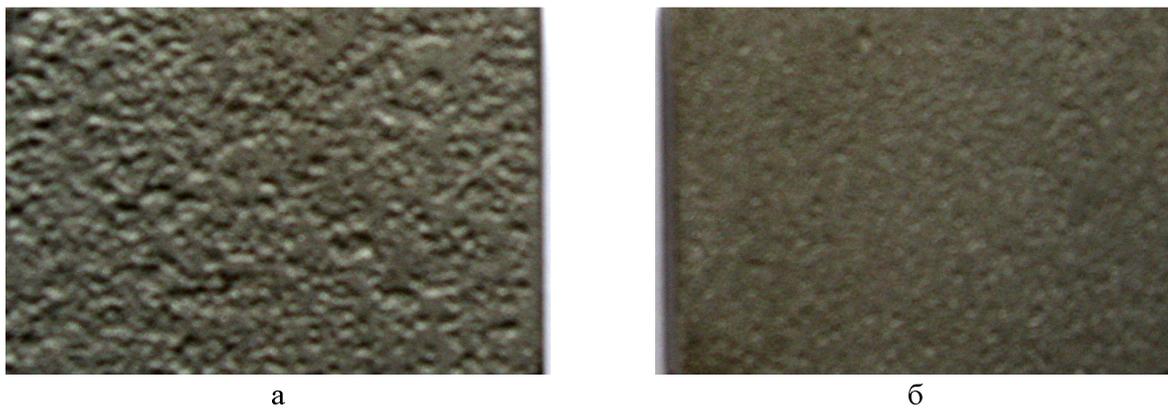


Рисунок 1 – Вигляд внутрішньої поверхні очищених труб діаметром 520 мм, експлуатованих протягом 45-ти років (а), та труб запасу (б)

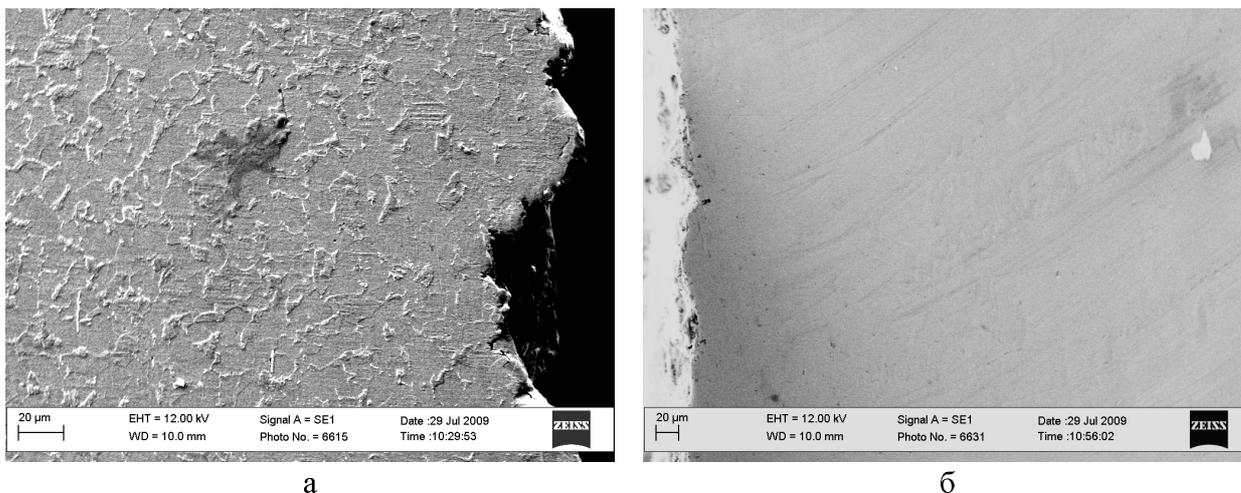


Рисунок 2 – Мікроструктура сталі 10Г2С з внутрішньої поверхні експлуатованої труби (а) та нетравлений шліф труби запасу з внутрішньої поверхні (б)

марці сталі 10Г2С. Ударна в'язкість металу труб однієї партії коливалася в широких межах – від 7,6 до 13,2 кГм/см², а границя міцності – від 54,5 до 62,5 кГ/мм² (545-625 МПа).

Механічні випробовування проводили на 10-кратних плоских зразках, вирізаних вздовж твірної як із експлуатованих труб, так і з труб запасу. По товщині зразки додатково не оброблялися. Твердість визначали за шкалою НРВ.

Електрохімічні дослідження металу труб проводили в корозивних середовищах різної агресивності з використанням потенціостату ІРС-Pro і хлоридсрібляного електроду порівняння.

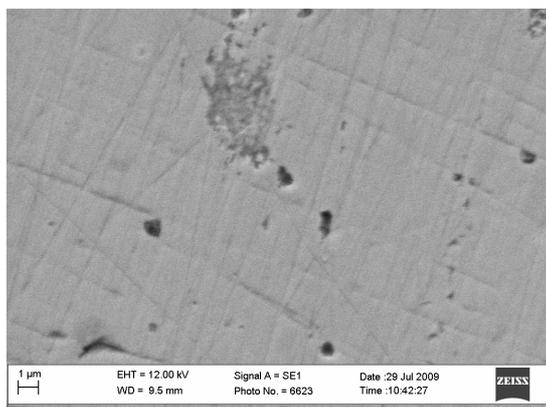
Мікроструктуру сталей вивчали на оптичному «Нофот-2» та електронному EVO 40 мікроскопах. Локальний хімічний склад сталей визначали за допомогою аналізатора INCA Energy, яким укомплектовано електронний мікроскоп.

Результати експерименту та їх обговорення. Із візуального обстеження труб виявилося, що тривала експлуатація зумовила корозійне руйнування їх внутрішньої поверхні (рис. 1 і 2) на глибину 0,2-0,3 мм, причому характер корозії згідно з ДСТУ3830 – 98 [8] можна віднести до суцільної нерівномірної.

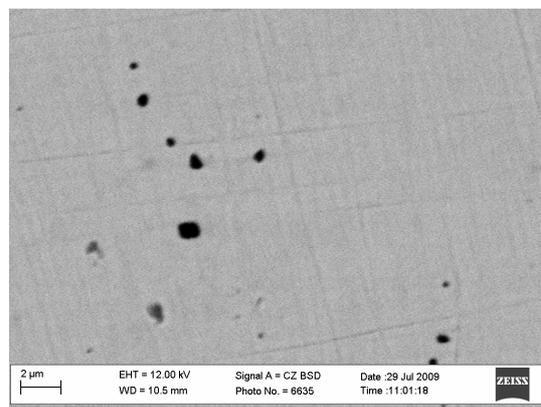
Водночас на зовнішній поверхні труб спостерігалися локальні корозійні ураження, глибина яких для труб запасу становила 1-1,5 мм. Такі ураження є наслідком підплівкової корозії, що виникла під захисним покриттям труби у ході її експлуатації або в місцях локального порушення суцільності тимчасового захисту труб запасу, де конденсується волога і протікають корозійні процеси. Під час розтягування зразків поблизу таких дефектів локалізується пластична плинність металу перед розривом.

Металографічні дослідження труб за 250-кратного збільшення не виявили суттєвого впливу на зміну структури сталі після 45-річної експлуатації. По всьому перерізу зразків структура сталі була майже однорідною і складалася із феритних і перлітних зерен (рис. 2 а). Не виявлено зміни мікроструктури і за 10000-кратного збільшення. За такого збільшення виявлялися скупчення мікропорожнин, які в експлуатованій і неексплуатованій сталях майже не відрізнялися (рис. 3).

Мікротріщини, поява яких могла б бути зумовлена наводнюванням металу внаслідок корозійних процесів, і які могли б спричинити збільшення відносного видовження у зразках експлуатованої сталі, за 10000-кратного збільшення також не виявлено.



а



б

Рисунок 3 – Скупчення мікропорожнин в експлуатованій (а) і неексплуатованій (б) сталі 10Г2С

Таблиця 1 – Механічні властивості зразків із трубопроводів, що перебували в експлуатації, і труб запасу

Газопровід	Термін експлуатації, роки	HRB	σ_b , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	ψ , %
„Пасічна-Долина”	запас	167	533	399	19,8	55
- « -	45	150	515	399	25,5	59
„Долина-Ужгород-Держжордон”	запас	180	590	490	16,8	63
- « -	30	169	547	374	19,8	73
„Союз”	запас	191	647	614	16	65
- « -	30	180	634	535	24	68

Встановлено, що стандартні механічні властивості зразків із експлуатованих труб мали дещо нижчі значення порівняно із трубами запасу (табл. 1), але вони перебували у межах значень, вказаних у сертифікаті на ці труби. Щоб достовірніше відповісти на питання чи впливає тривала експлуатація магістральних газогонів на зміну стандартизованих механічних властивостей металу, нами додатково проведено дослідження сталей трубопроводів „Долина-Ужгород-Держжордон” та „Союз” діаметром 1420 мм, споруджених у 1978-1979 рр. Товщина стінки труб тут становила 14-16 мм. Для визначення механічних характеристик металу використовували циліндричні зразки діаметром 8 мм 10-кратної довжини, вирізані вздовж твірної труб.

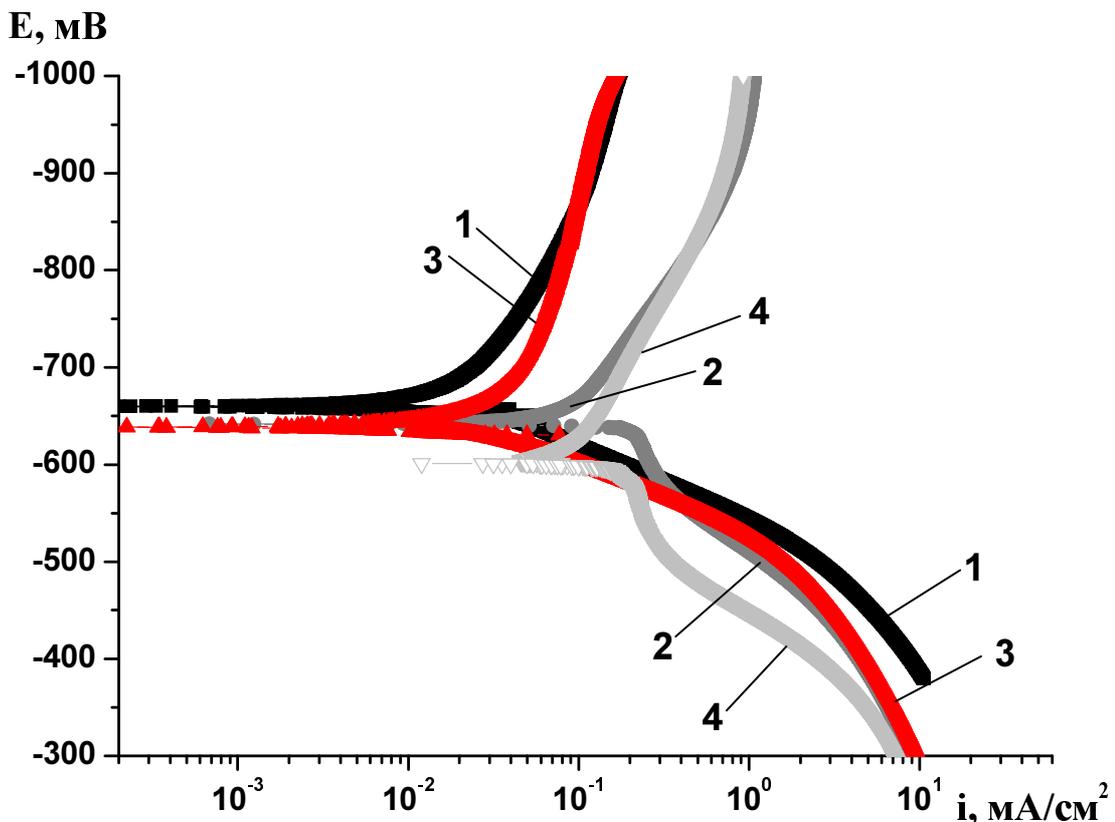
Встановлено, що для всіх трьох досліджуваних трубопроводів характерне незначне зниження твердості, границі міцності і умовної границі плинності експлуатованої сталі порівняно з металом труб запасу, що підтверджує невинятивість такої закономірності. Більш чутливим показником є відносне видовження, яке для експлуатованого металу було значно більшим (табл. 1). У роботах [3, 6, 7, 10] це пов'язується з утворенням в металі мікротріщин внаслідок корозії та наводнювання і їх розкриттям

під час розтягування зразків. Під час електронно-мікроскопічного дослідження за 20000-кратного збільшення таких мікротріщин не виявлено. Відносне звуження виявилось найменш інформативною характеристикою щодо тривалого впливу газового середовища.

Слід зауважити, що після руйнування циліндричних зразків, виготовлених із міцніших труб запасу, які використовувалися для прокладання трубопроводу «Союз», зона розриву мала чітко виражену овальну форму (рис. 3) з паралельними тріщинами на дні «чашки розриву». Такий характер руйнування свідчить про текстурованість металу, набуту під час виготовлення труб, яка за заданої схеми навантаження позитивно впливає на їх міцність. Під час розриву зразків, виготовлених із експлуатованих труб, форма зони розриву зразків у шийці наближалася до циліндричної, тобто текстурованість проявлялася значно менше. Це може бути свідченням того, що внаслідок корозійних процесів, активованих механічними напруженнями, відбувається наводнювання металу, яке прискорює дифузійні процеси і перебудову тонкої структури металу [9]. Для оцінки впливу експлуатаційного чинника на процес старіння (деградацію) сталей окрім стандартних механічних властивостей доцільно було б визначити харак-



Рисунок 4 – Загальний вигляд «чашки розриву» зразків труб запасу (а) і експлуатованих протягом 30 років труб (б)



1,2 – труба експлуатована (1– зовнішня поверхня, 2– внутрішня поверхня);
3,4 – труба запасу (3– зовнішня поверхня, 4– внутрішня поверхня)

Рисунок 5 – Поляризаційні криві сталі 10Г2С (із трубопроводу Пасічна-Долина) в 3% розчині NaCl

теристика їх тріщиностійкості, які є більш чутливими до зміни структури металу [10].

Для уточнення впливу експлуатаційного старіння металу труб на його корозію проведено дослідження електрохімічних характеристик у різних агресивних середовищах (у проведенні електрохімічних досліджень брали участь М.В.Гридель і Г.М.Сисин). Для поляризаційних досліджень використовували зразки, очищені від продуктів корозії і захисних плівок. Дослідження проводили у 3%-ому розчині NaCl, який широко використовується у різних лабо-

раторіях як базовий для порівняння, у H_2SO_4 з $pH=1$ та в модельному розчині водного конденсату (МРВК), що за хімічним складом відповідає конденсату всередині труби [11].

Як бачимо (рис. 5, табл. 2), у розчині хлориду натрію електродний потенціал внутрішньої поверхні експлуатованої труби від'ємніший порівняно із потенціалом труби запасу приблизно на 40 мВ, а струм корозії несуттєво вищий. Електрохімічні властивості зовнішньої поверхні експлуатованих і неексплуатованих труб майже однакові.

Таблиця 2 – Значення електрохімічних параметрів металу труб із сталі 10Г2С газопроводу „Пасічна-Долина”

Електрохімічні характеристики	труба запасу		труба експлуатована	
	зовнішня поверхня	внутрішня поверхня	зовнішня поверхня	внутрішня поверхня
E_k , мВ	-638	-603	-660	-640
i_k , мА/см ²	0,012	0,069	0,013	0,075

Таблиця 3 – Електрохімічні характеристики сталі 10Г2С експлуатованої труби і труби запасу в краплі 3%-го розчину NaCl

Електрохімічні характеристики	Експлуатована труба/труба запасу		
	зона шва	зона терм. впливу	основний метал
E_k , мВ	-535/-513	-514/-509	- 525/-507
i_k , мА/см ²	0,0057/0,0035	0,0062/0,005	0,0053/0,006

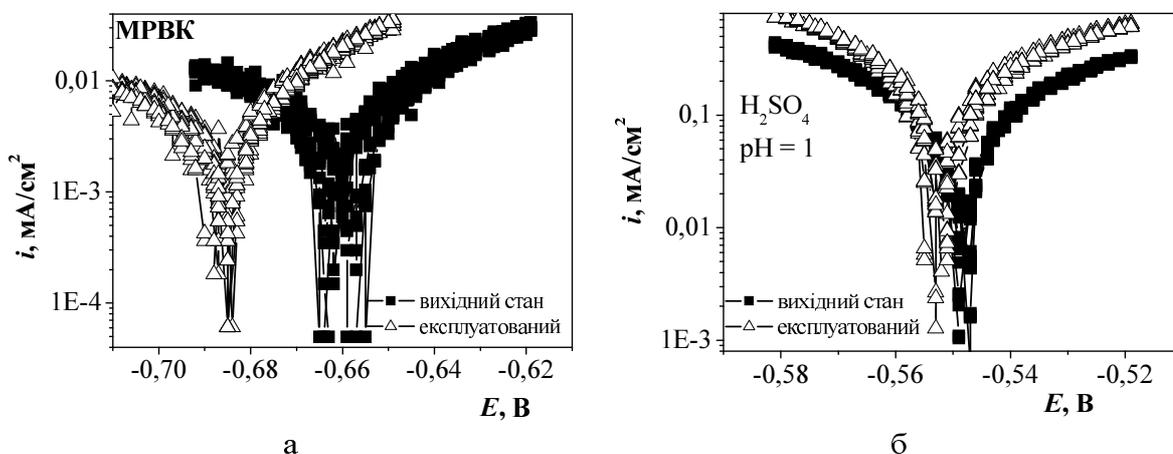


Рисунок 6 – Поляризаційні криві сталі 10Г2С, зняті у модельному розчині водного конденсату у газовій трубі (а), та у розчині H₂SO₄ з рН=1 (б)

Для поляризаційних електрохімічних досліджень різних зон зварного з'єднання поверхні труби запасу та експлуатованої труби зі сталі 10Г2С використовували установку для мікроелектрохімічних випробовувань. Вона містить мініелектрохімічну комірку із хлоридсрібляним і платиновим електродами та капілярний зонд. Капіляри виготовляли на спеціальній автоматичній установці зі скляних трубок марки “Пірекс”. Їх заповнювали 3%-им водним розчином NaCl, що має відносно високу провідність та не пасивує поверхні вуглецевих сталей. Під час вимірювання капіляр встановлювали у заданій точці поверхні зразка в полі зору мікроскопа. Електрохімічні дослідження здійснювали в краплі (d = 1мм), що витискала з капіляру. Електродний потенціал фіксували за допомогою потенціостату ІРС-Pro.

Як бачимо (табл. 3), в 3%-му розчині NaCl електродний потенціал металу усіх зон зварного з'єднання відрізняється лише на 10-20 мВ і є від'ємнішим у експлуатованих трубах; відмінність між струмами корозії також несуттєва.

Встановлено (рис. 6), що сталь 10Г2С проявляє активність у модельному розчині водного

конденсату (MPVK), який утворюється у газопроводі. Поляризаційні криві для експлуатованої і неексплуатованої сталі є подібними. Механізм анодної реакції розчинення сталі є однаковим. Потенціал корозії експлуатованої сталі на 25 мВ зміщений в катодну область порівняно зі сталлю у труб запасу. Відповідно, густина струму за сталого потенціалу анодної поляризації -0,65 В для експлуатованої сталі вдвічі вища, ніж для сталі у труб запасу. Поляризаційний опір сталі труби запасу в MPVK становить 1,9 кОм·см², тоді як для сталі експлуатованої – 1,6 кОм·см².

З метою усунення впливу на електрохімічні характеристики сталей поверхневої плівки, яка утворюється в нейтральних середовищах, додатково проведено дослідження у розчині сульфатної кислоти з рН = 1 (рис. 6 б). Потенціали корозії близькі (-0,550 та -0,555 мВ для неексплуатованої та експлуатованої сталі відповідно), проте струм корозії експлуатованої сталі є суттєво вищим від сталі труби запасу. Поляризаційний опір сталей відрізняється майже удвічі (80 та 46 Ом·см² для неексплуатованої та експлуатованої сталі відповідно).

Висновки

1. У газовому середовищі внутрішня поверхня магістральних трубопроводів кородує за електрохімічним механізмом з утворенням неглибоких рівномірно розподілених по внутрішній поверхні корозійних виразок.

2. Тривала експлуатація газопроводів зумовлює незначне зниження твердості, границі міцності і умовної границі плинності та помітне збільшення відносного видовження зразків із низьколегованих марганцем і силіцієм сталей, а також знижує анізотропію властивостей, набуту в процесі виготовлення труб.

3. Електродний потенціал експлуатованої сталі до 20-30 мВ від'ємніший за потенціал металу труб запасу, а струм корозії дещо більший.

4. На зовнішній поверхні труб запасу (діаметром 520 мм) виявлено окремі локальні корозійні ураження глибиною 1-1,5 мм, що виникли в результаті підплівкової корозії. Тут локалізується пластична деформація під час розтягування металу.

5. Тривала експлуатація газопроводів спричинює незначне погіршення стандартизованих механічних і електрохімічних властивостей низьколегованих трубних сталей, яке за належного контролю зміни геометрії стінки труби не є загрозливим.

Література

1 Covino B.S. 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, S.D.Cramer, et al. // Proceedings of the European Corrosion Congress "Eurocorr2005", Lisbon, 2005. – Paper #396.

2 Graves J.W. Internal corrosion in gas gathering systems and transmission lines / Graves J.W., Sullivan E.H. // Mater. Prot. – 1996. #5. – Pp. 33-37.

3 Gabeta G. In-service degradation of gas trunk pipeline X52 / G.Gabeta, H.V.Nykyforchyn, E.Lunarska et al. // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2008. – № 1. – С.88 – 99.

4 Nestic S. Key issues related to modeling of internal corrosion of oil and gas pipelines. A review. Review / Nestic S. // Corrosion Science. Vol.49, Issue 12, 2007. – Pp. 4308 – 4338.

5 Nyborg R. Top of line corrosion and water condensation rates in wet gas pipelines / Nyborg R., Dugstad A. // Conference and Expo Corrosion 2007. – Paper # 07555. – Houston, TX: NACE, 2007. – 10 p.

6 Крижанівський Є.І. Вплив наводнення на корозійно-механічні властивості зварних швів газопроводів / Крижанівський Є.І., Тараєвський О.С., Петрина Д.Ю. // Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ. – 2005. – № 1 (14). – С.25–29.

7 Иванцов О.М. Надежность магистральных трубопроводов / Иванцов О.М., Харитонов В.И. – М.: Недра, 1978. – 166 с.

8 Корозія металів і сплавів. Терміни та визначення основних понять : ДСТУ 3830-98. – К.: Держстандарт України, 1999. – 31 с.

9 Похмурський В.І. Вплив водню на дифузійні процеси в металах / Похмурський В.І., Федоров В.В. – Львів: ФМІ НАН України, 1998. – 206 с.

10 Оцінювання робоздатності сталі 17Г1С після тривалої експлуатації на газогоні / О.Т.Цирульник, М.І.Греділь, О.З.Студент, Г.М.Никифорчин // Вісник Тернопільського державного університету. – 2008. – Т.13. – № 4. – С. 49–55.

11 Вплив експлуатації сталі X52 на корозійні процеси у модельному розчині газового конденсату / О.Т.Цирульник, З.В.Слободян, О.І.Звірко, М.І.Греділь, Г.М. Никифорчин, Д. Габетта // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2008. – Т.44. – №5. – С.29-37.

*Стаття постуила в редакційну колегію
03.08.09*

*Рекомендована до друку професором
В. Я. Грудзом*