

ЗАКОНОМІРНОСТІ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОЇ КОРОЗІЙНОЇ ПОВЗУЧОСТІ МАТЕРІАЛУ ГАЗОНАФТОПРОВОДІВ

Л.Я. Побережний

ІФНТУНГ, 76019, м. Івано-Франківськ, вул. Карпатська, 15,

e-mail: poberezhny@iung.edu.ua

Проведено корозійно-механічні випробовування матеріалу магістральних трубопроводів. Досліджено низькотемпературну корозійну повзучість сталі трубопроводу на повітрі та у 12 модельних середовищах і показано, що найбільші ризики втрати несучої здатності є у хлоридно-сульфатних та підкислених хлоридно-сульфатних електролітах. Вперше запропоновано використовувати як один із параметрів оцінки експлуатаційних ризиків кут нахилу завершальної ділянки кривої низькотемпературної корозійної повзучості. Вперше зафіксовано стрибкоподібну зміну деформації повзучості у підкислених хлоридних електролітах, що свідчить про розвиток локальних корозійних дефектів та підвищену небезпеку утворення стрес-корозійних тріщин.

Ключові слова: низькотемпературна корозійна повзучість, експлуатаційні ризики, корозійні дефекти, стрес-корозійні тріщини

Проведены коррозионно-механические испытания материала магистральных трубопроводов. Исследована низкотемпературная коррозионная ползучесть стали трубопровода на воздухе и в 12 модельных средах. Показано, что наибольшие риски потери несущей способности у хлоридно-сульфатных и подкисленных хлоридно-сульфатных электролитах. Впервые предложено использовать как один из параметров оценки эксплуатационных рисков угол наклона завершающей участка кривой низкотемпературной коррозионной ползучести. Впервые зафиксировано скачкообразное изменение деформации ползучести в подкисленных хлоридных электролитах, что свидетельствует о развитии локальных коррозионных дефектов и повышенную опасность образования стресс-коррозионных трещин.

Ключевые слова: низкотемпературная коррозионная ползучесть, эксплуатационные риски, коррозионные дефекты, стресс-коррозионные трещины

A corrosion-mechanical testing of pipelines material was conducted. The low-temperature pipeline steel corrosion creep in air and in 12 model environment was investigated and it was showed that the major risks if load capability lose is in the chloride-sulphate and acidified chloride-sulphate electrolytes. Inclination angle of the curve low-temperature corrosion creep final part as one of the parameters of operational risks evaluation was offered to be used for the first time. Jumpy change of creep deformation in acidified chloride electrolytes was fixed for the first time and it indicates about development of local corrosion defects and increased danger of stress corrosion cracks formation.

Keywords: low temperature corrosion creep, operational risk corrosion defects, stress corrosion cracks

Паливно-енергетичний комплекс є одним з найважливіших секторів економіки країни. Найважливішу роль в ньому відіграє трубопровідний транспорт нафти та газу, без яких неможливе нормальне функціонування промисловості. Стійке функціонування та збалансований динамічний розвиток трубопровідної системи України – необхідні умови стабілізації та зростання економіки, покращення добробуту громадян. Враховуючи винятково важливу роль нашої держави як найбільшого транзитера енергоресурсів до Євросоюзу, можна говорити, що стабільність і безаварійність роботи ПЕК України – це гарантія нашої енергетичної безпеки зокрема та ЄС загалом [1].

Для забезпечення безпечної експлуатації нафтогазопроводів та прогнозування їх ресурсу (залишкового ресурсу) роботи, коректної оцінки експлуатаційних ризиків надзвичайно важливим є вивчення особливостей корозійної деградації матеріалу лінійної частини підземних трубопроводів у ґрунтах різних типів. Раніше проведені дослідження показали, що найнебезпечнішими є кислі ґрунти, характерні для західного регіону України.

Процеси постачання природного газу супроводжуються значними його втратами (у 2001 р. – 1,93 млрд. м³). У зв'язку з цим комплексна проблема мінімізації втрат і підвищення ефективності використання енергоносіїв є вельми актуальною, і її розв'язання дасть змогу зекономити значні кошти, які можна буде спрямувати на забезпечення безперебійності і надійності постачання газу споживачу, підтримку належного функціонування газотранспортної системи загалом.

Особливо важливого значення набувають експериментальні роботи в цьому напрямку, виконані за новими ефективними методиками, а саме, комплексні дослідження деформівної системи „труба – ґрунтовий масив” та вивчення кінетики протікання корозійних процесів. З цією метою проведено дослідження синергічної дії корозійного і механічного чинників на зразках-моделях, вирізаних зі стінки труби [2].

Вважається, що поведінка сталі трубопроводу в ґрунтах у багатьох відношеннях аналогічна її поведінці при повному зануренні у розчини з відповідним рН. При цьому переважає електрохімічний механізм корозії з утворенням мікрогальванічних елементів [3,4]. Аналіз літе-

Таблиця 1 – Хімічний склад модельних середовищ для корозійних випробувань

№ МС	Концентрація, моль/л			
	NaCl	Na ₂ SO ₄	HCl	H ₂ SO ₄
1	0,01	-	-	-
2	0,05	-	-	-
3	0,1	-	-	-
4	0,005	0,005	-	-
5	0,025	0,025	-	-
6	0,05	0,05	-	-
7	0,01	-	0,00001	-
8	0,05	-	0,0001	-
9	0,1	-	0,001	-
10	0,005	0,005	-	0,000005
11	0,025	0,025	-	0,00005
12	0,05	0,05	-	0,0005

ратурних джерел показав, що більшість дослідників корозійно-механічної деградації трубопроводних сталей вивчали вплив корозійно активного середовища на прикладі 3% розчину NaCl [5,6].

Системного вивчення впливу корозійно активних середовищ, які за хімічним складом відповідають найпоширенішим ґрунтовим електролітам, на несучу здатність матеріалу магістральних трубопроводів не проводилося.

Дослідження деформаційної поведінки цієї сталі в умовах навантажень та впливів, які імітують експлуатаційні, дасть змогу краще оцінити залишковий ресурс безпечної експлуатації діючих, та ресурс роботи нових трубопроводів, коректніше прогнозувати експлуатаційні ризики та оцінити рівень потенційних загроз довіллю, спричинених експлуатацією даних технічних об'єктів. Важливо вивчити кінетику деформації у корозійних середовищах, оскільки рівень пошкоджень у результаті синергічної дії механічного та корозійного чинників зростає нелінійно, відповідно так само збільшуються імовірності розгерметизації чи руйнування трубопроводу, а, отже, й пов'язані з цим експлуатаційні ризики.

Для прогнозування нелінійних процесів необхідно накопичити значну кількість експериментально отриманих відомостей про вплив на поведінку матеріалу трубопроводу різноманітних чинників (механічних напружень, хімічного складу та йонної сили середовища тощо) з метою пошуку взаємозв'язку між ними та, після акумулювання достатньої кількості матеріалу – вибору основних критеріїв (кінетика ЕП, кінетика низькотемпературної повзучості та корозійної повзучості, швидкість корозії тощо) для побудови полікритеріальної моделі взаємодії трубопроводу з довкіллям.

Основна мета представлених у роботі досліджень – вивчення синергічного впливу механічного та корозійного чинників на кінетику низькотемпературної корозійної повзучості матеріалу трубопроводу. Для цього було проведено серію механічних та корозійно-механічних випробувань у модельних середовищах, які

імітують основні типи ґрунтових електролітів та умовно поділяються за хімічним складом на хлоридні та хлоридно-сульфатні, а за своєю реакцією – на нейтральні і підкислені.

Об'єктом досліджень вибрано трубопровідну сталь 17Г1СУ, яка є на даний час однією з найпоширеніших у нафтогазовому комплексі. З неї виготовляються труби широкого сортаменту, як прямошовні, так і зі спіральним швом діаметром до 1420 мм, які використовувалися при прокладанні значної частини магістральних газопроводів (наприклад, Уренгой – Помари – Ужгород), та нафтопроводів (Одеса-Броди) та продовжують широко використовуватися під час ремонту і модернізації діючих та будівництва нових магістральних та розподільчих трубопроводів.

Механічні випробування проводили при навантаженні чистим згином, використовуючи ступінчастий метод навантаження-розвантаження з витримкою 20 с на кожному ступені з метою поглибленого вивчення деформаційної поведінки сталі трубопроводу та відстеження процесів механічної релаксації.

Для вивчення кінетики низькотемпературної корозійної повзучості, користуючись побудованою за результатами механічних випробувань вирізаних зі стінки труби зразків-моделей діаграмою згину, вибрано три рівні номінальних напружень відповідно до величини границь плинності та міцності матеріалу трубопроводу $\sigma_{0,2}^*$ і $\sigma_{\text{мц}} : 1,05 \sigma_{0,2}^*, 1,35 \sigma_{0,2}^*$ та $1,65 \sigma_{0,2}^* = 0,95 \sigma_{\text{мц}}$, які відповідають штатним, підвищеним штатним та позаштатним режимам роботи трубопроводу відповідно та становлять 330, 420 та 510 МПа. Для коректного виявлення впливу корозійного середовища на деформаційну поведінку сталі трубопроводу повзучість вивчали спочатку на повітрі (імітуючи роботу трубопроводу з непошкодженим ізоляційним покриттям) (рис. 1), а потім у 12 модельних середовищах (МС) (табл. 1) (рис. 2 – рис. 13). Час експозиції складав 300000 хв. У процесі експерименту вивчалася кінетика деформації повзучості ($\Delta \epsilon_{\text{п}}$) та корозійної повзучості ($\Delta \epsilon_{\text{пк}}$) [2,7].

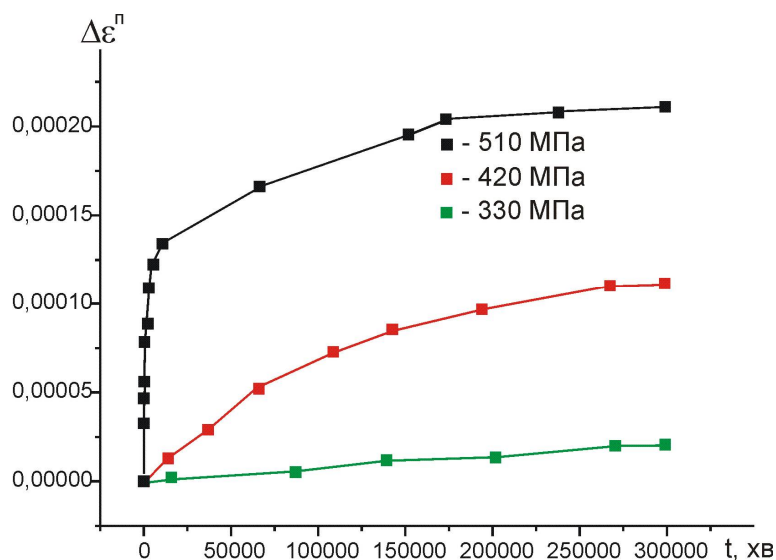


Рисунок 1 – Кінетика повзучості матеріалу трубопроводу на повітрі

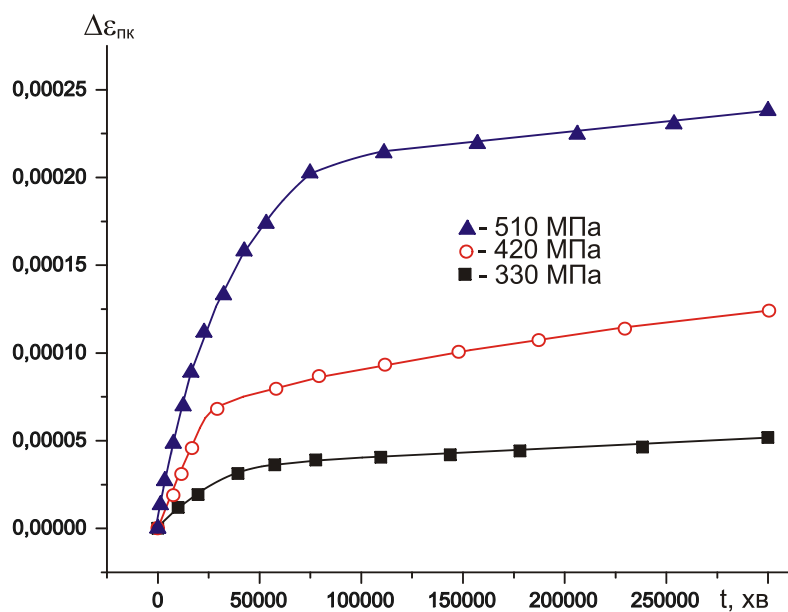


Рисунок 2 – Кінетика повзучості сталі трубопроводу в МС1

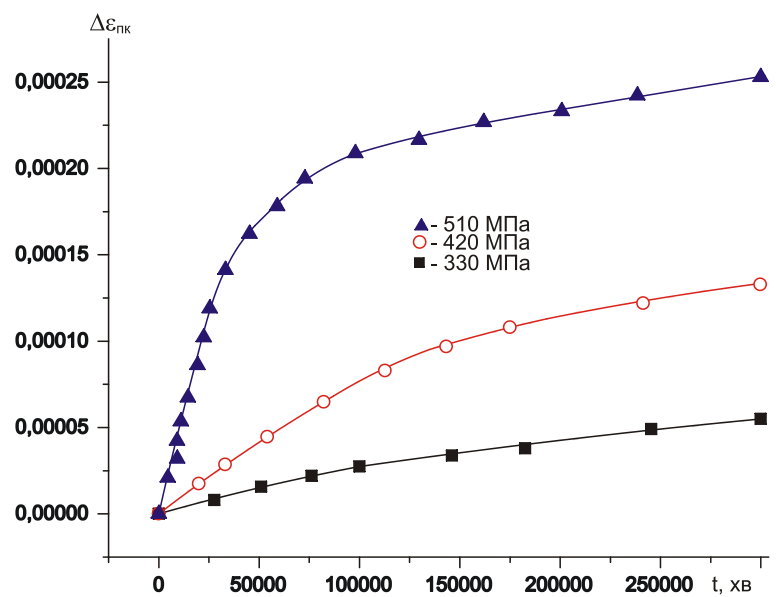


Рисунок 3 – Кінетика повзучості сталі трубопроводу в МС2

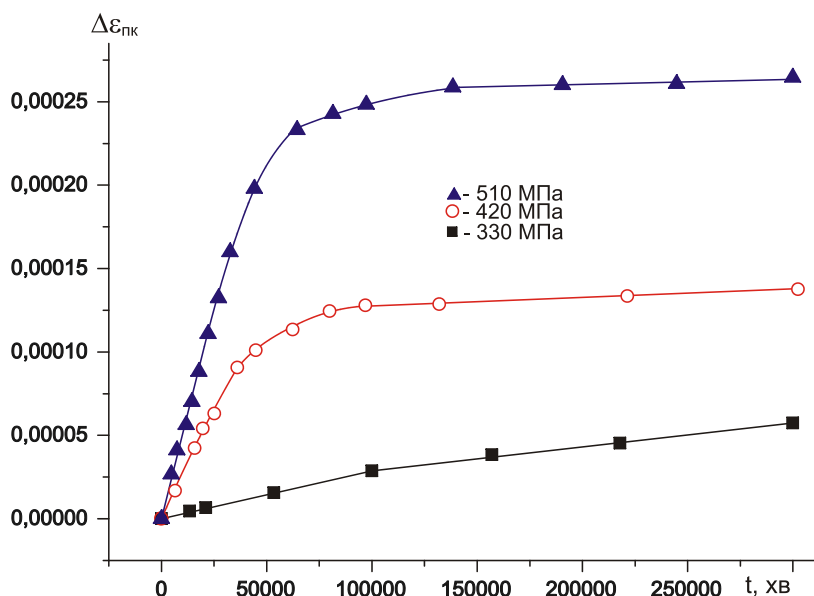


Рисунок 4 – Кінетика повзучості сталі трубопроводу в МС3

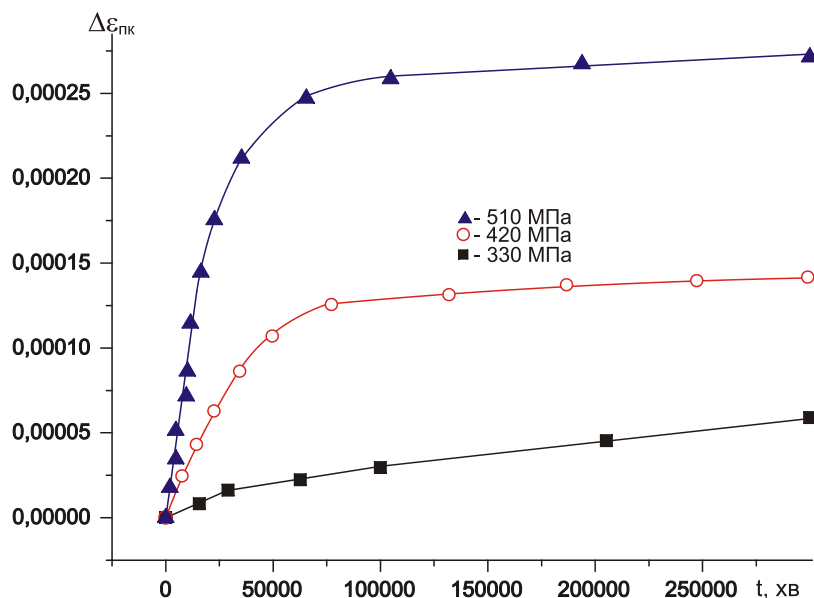


Рисунок 5 – Кінетика повзучості сталі трубопроводу в МС4

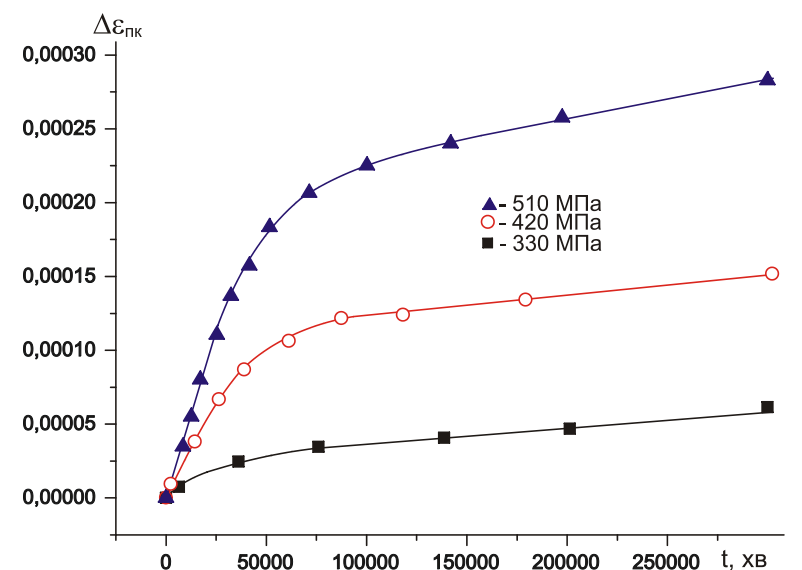


Рисунок 6 – Кінетика повзучості сталі трубопроводу в МС5

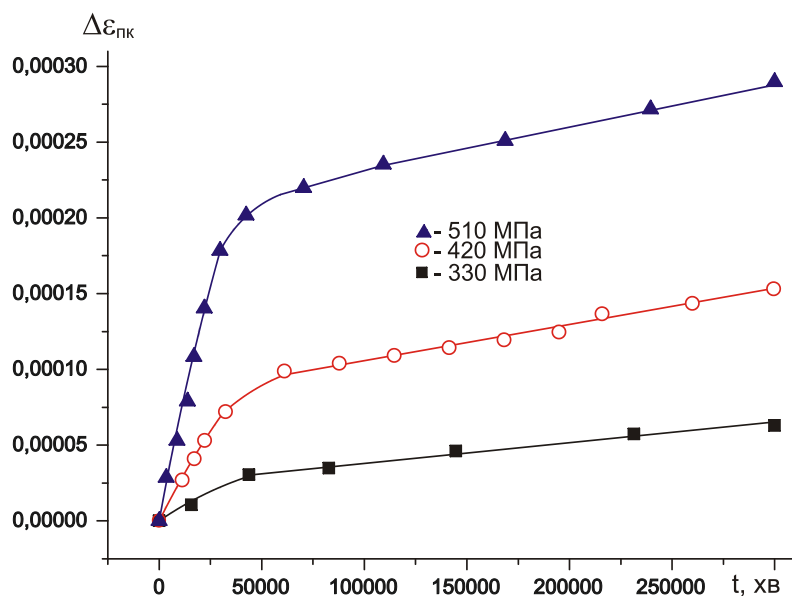


Рисунок 7 – Кінетика повзучості сталі трубопроводу в МС6

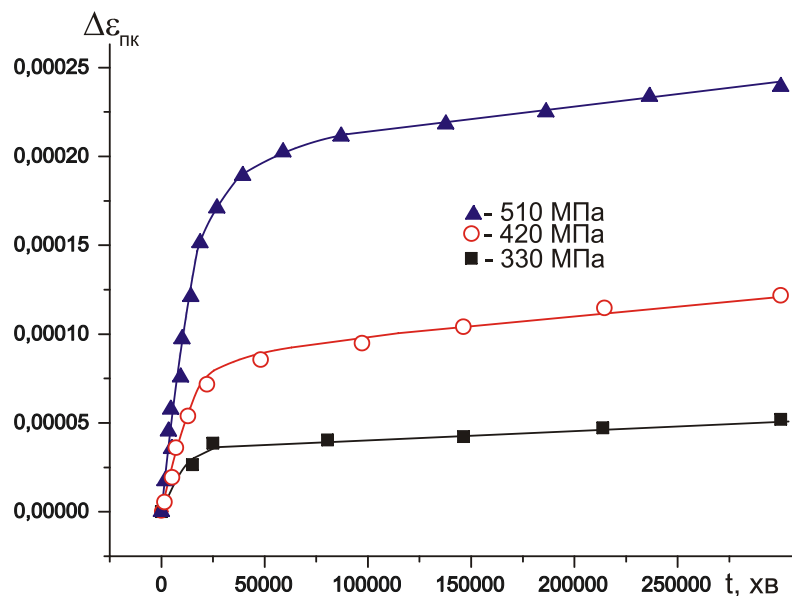


Рисунок 8 – Кінетика повзучості сталі трубопроводу в МС7

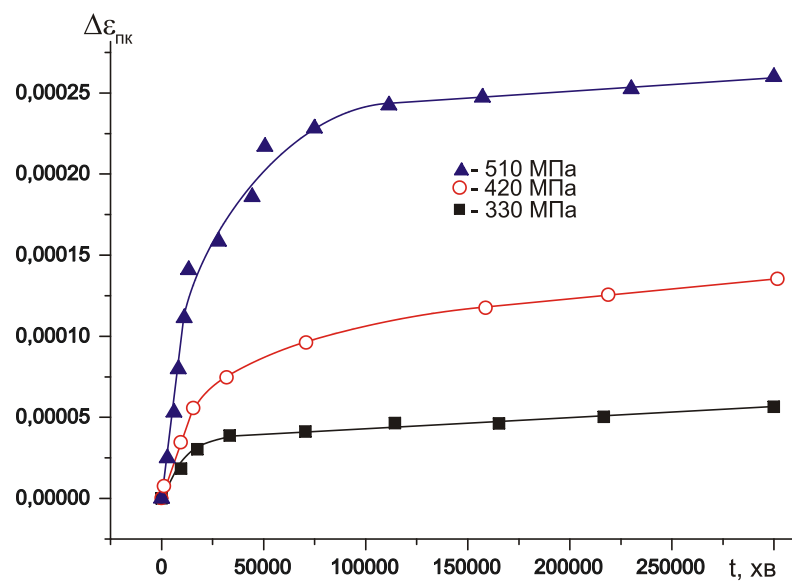


Рисунок 9 – Кінетика повзучості сталі трубопроводу в МС8

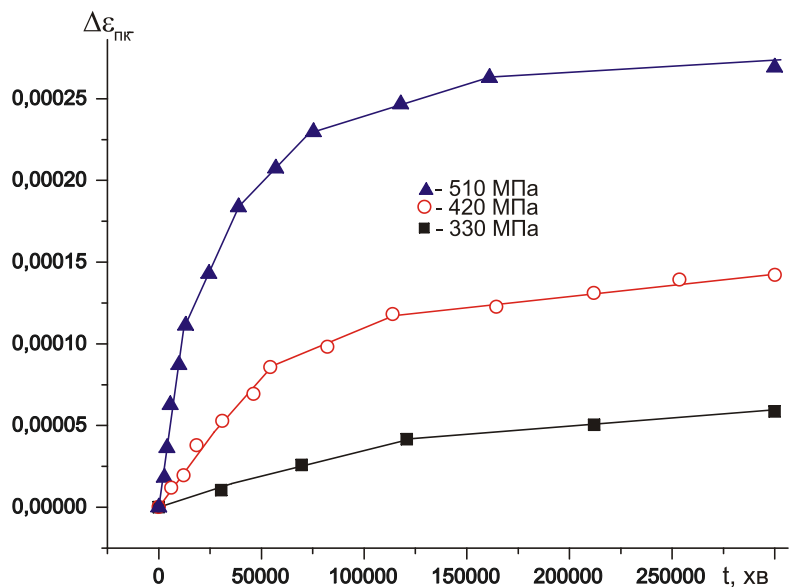


Рисунок 10 – Кінетика повзучості сталі трубопроводу в МС9

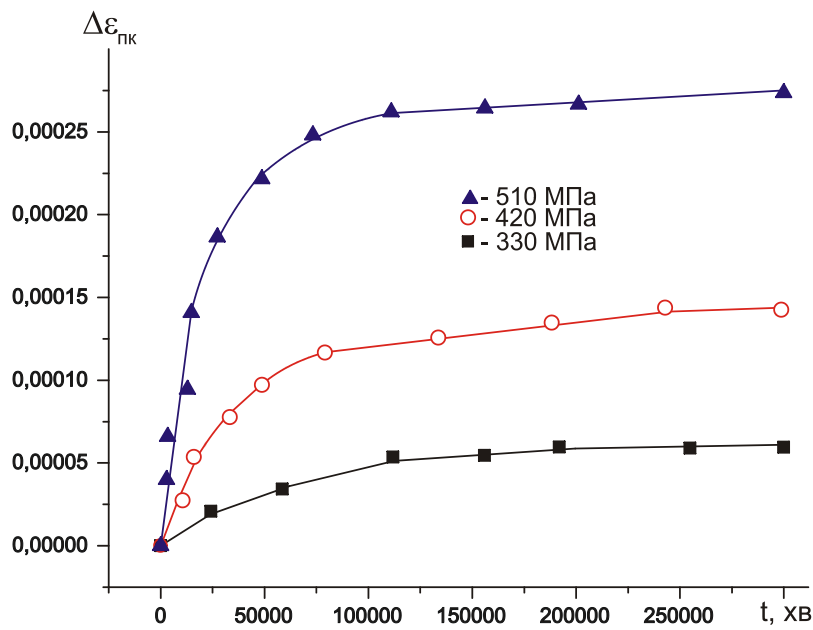


Рисунок 11 – Кінетика повзучості сталі трубопроводу в МС10

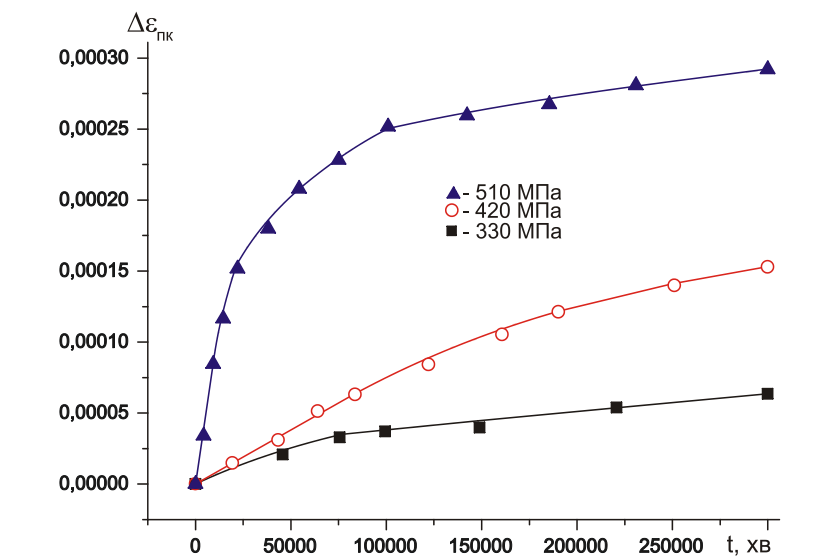


Рисунок 12 – Кінетика повзучості сталі трубопроводу в МС11

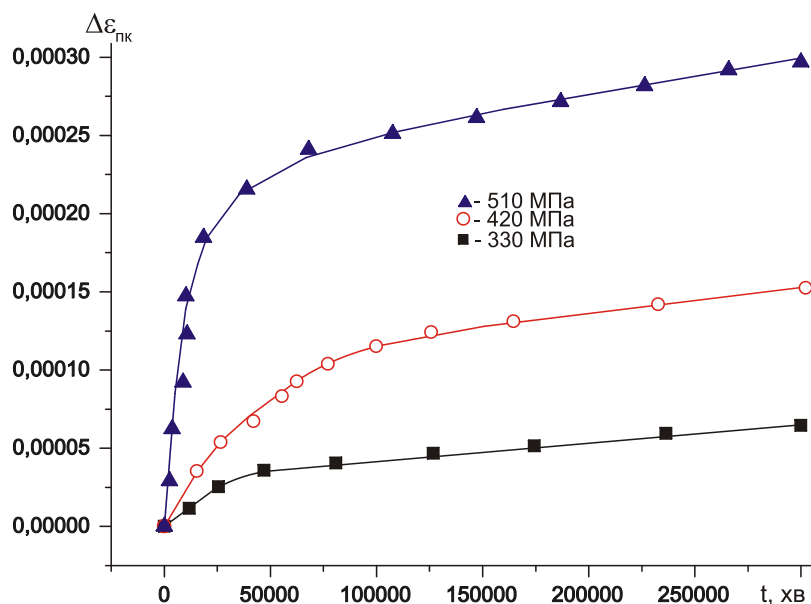


Рисунок 13 – Кінетика повзучості сталі трубопроводу в МС12

На повітрі спостерігаємо зростаючу кінетику (рис. 1) із заниканням на останній стадії та виходом на плато.

Зі збільшенням величини номінальних напружень інтенсивність процесу зростає. При найвищому, близькому до границі міцності навантаженні, спостерігаємо на кривій повзучості уступи. Очевидно, така деформаційна поведінка може бути спричинена поширенням мікротріщин, що й зумовлює стрибкоподібне зростання деформації.

За кутом нахилу завершальної ділянки кривої повзучості можемо вивчити швидкість затухання процесу. Даний параметр може бути використаний у якості додаткового критерію оцінки та прогнозування розвитку повзучості та корозійної повзучості, – з його збільшенням ризик втрати несучої здатності в результаті негативної синергічної дії механічних напружень та корозійного середовища зростає, і навпаки, з його зменшенням – спадає.

При переході до середнього рівня напружень спостерігаємо практично монотонну зростаючу кінетику, а з наближенням до границі плинності – майже лінійну. Порівнюючи характер еволюції процесу, можемо зауважити, що найшвидше вона досягає завершальної стадії при 510 МПа, найдовше – при 330 МПа. Найрівномірнішою кінетикою характеризується повзучість при $1,35 \sigma_{0,2}^*$ (420 МПа).

Водночас тут спостерігаємо найдовшу активну еволюцію повзучості – 75 % часу фіксуємо досить активне зростання деформації повзучості.

Кінетика повзучості у хлоридних середовищах (рис. 2 – рис. 4) відрізняється від такої на повітрі перш за все монотонністю. Практично відсутні різкі перепади, відрізняються лише швидкості та абсолютні величини приросту деформації. Найімовірніше – це наслідок впливу ефекту Ребіндера, який зумовлює зменшення поверхневої енергії, полегшуючи утворення

одиниці площі поверхні і, відповідно, пластичну плинність металу.

Слід також вказати на істотне зменшення швидкості заникання процесу порівняно з повітрям. Особливо помітним воно є для величини номінальних напружень 330 МПа ($1,05 \sigma_{0,2}^*$), де спостерігається зростаюча кінетика із поступовим заниканням, але без виходу на плато.

Таку корозійно-механічну поведінку сталі трубопроводу можна пояснити синергічною дією корозійного та механічного чинників, оскільки рівень напружень, як свідчать результати випробовувань на повітрі, недостатній для такого тривалого інтенсивного приросту деформації.

Причому частка корозійного чинника (зменшення несучої здатності внаслідок появи нових та розвитку наявних дефектів) є основною, про що свідчить кінетика деформації на повітрі з практично горизонтальною останньою ділянкою.

Корозійні процеси полегшують розвиток наявних та викликають накопичення додаткових пошкоджень, небезпечно зменшуючи несучу здатність та створюючи додаткові ризики у штатних режимах експлуатації.

Такі приховані ризики необхідно вчасно виявляти, щоб попередити пошкодження трубопроводу та виникнення зв'язаних з цим позаштатних ситуацій.

Еволюція корозійної повзучості у хлоридно-сульфатних середовищах (рис.5 – рис. 7) стадійно мало відрізняється від такої у хлоридних електролітах.

Основна відмінність – істотно більший приріст деформації при рівних величинах номінальних напружень, та прискорене проходження першої стадії (інтенсивного приросту деформації), особливо в МС4.

Можемо зробити висновок, що хлоридно-сульфатні електроліти значно небезпечніші з корозійної точки зору. Це зумовлено багатьма

Таблиця 2 – Кути нахилу завершальних ділянок кривих низькотемпературної корозійної повзучості у МС

МС	330 МПа	420 МПа	510 МПа	МС	330 МПа	420 МПа	510 МПа
1	2,951	6,64	5,737	7	2,395	5,221	6,74
2	5,713	8,754	9,401	8	3,201	5,792	3,418
3	6,415	2,378	1,446	9	4,903	6,199	3,604
4	6,532	1,729	2,845	10	0,893	2,305	3,901
5	4,683	5,776	10,995	11	5,648	10,496	7,92
6	5,992	9,88	12,035	12	5,056	7,146	9,597

чинниками, найголовнішим з яких є виявлена у попередніх дослідженнях синергічна корозійна дія йонів Cl^- та SO_4^{2-} та пов'язана з нею істотно локалізація корозійних процесів. Та ж причина зумовлює прискорений ріст наявних дефектів, викликаний утворенням гальванічної пари «стара поверхня – новоутворена поверхня» чи інших за аналогічним механізмом. Слід також вказати на небезпечну загальну кінетику корозійної повзучості в МС 5 та МС 6.

Для всіх рівнів напружень спостерігаємо небезпечно інтенсивне монотонне зростання деформації, яке свідчить про постійне виникнення нових ушкоджень та зменшення несучої здатності. Така деформаційна поведінка в умовах експлуатації може призвести до розгерметизації трубопроводу та наступної позаштатної, а при недостатньо оперативному реагуванні і аварійної ситуації. Виникає ризик витіку транспортованого продукту і завдання шкоди довкіллю вздовж траси трубопроводу.

Зафіксована деформаційна поведінка сталі трубопроводу потребує ґрунтовного вивчення з метою акумулювання фактичного матеріалу для подальшої розробки, спільно з галузевими фахівцями, сучасних нових нормативних документів, а також змін та доповнень до існуючих.

У підкислених хлоридних середовищах (рис. 8 – рис. 10) спостерігаємо кінетику повзучості, подібну до МС 1 – МС 3. Основними відмінностями в поведінці сталі трубопроводу є збільшення абсолютної величини приросту деформації та зміна характеру еволюційного розвитку процесу.

Зокрема, зі збільшенням концентрації кислоти при високому рівні номінальних напружень з'являються стрибкоподібні прирости деформації, пов'язані, очевидно із зміною механізму перебігу корозійних процесів.

Такий перехід зумовлює збільшення частки водневої деполяризації та супроводжується виділенням атомарного водню у місцях утворення гальванічних пар. Останній спричиняє перебіг процесу наводнення та розвиток водневої крихкості, що, в свою чергу, викликає корозійне розтріскування, яке й ілюструють стрибки деформації на кінетичній кривій (рис. 8).

З подальшим збільшенням концентрації кислоти (рис. 9) різкі стрибки зникають, однак абсолютний приріст деформації зростає. Це пов'язано з притупленням вершин стрес-корозійних тріщин внаслідок збільшення швидкості розчинення матеріалу трубопроводу та відпові-

дним зменшенням рівня концентрації напружень у їх вершинах.

Кінетика деформації у більшості випадків має затухаючий характер за винятком величини номінальних напружень 330 МПа, що пов'язано практично винятково з корозійним чинником.

Прискорене розчинення сталі трубопроводу внаслідок збільшення концентрації кислоти викликає постійне зменшення несучої здатності і затухаюча кінетика деформації у МС 4 переходить у практично монотонно зростаючу у МС 6.

Менш різкий характер деформаційних стрибків дає підстави припустити, що частка водневої деполяризації тут не така значна.

Еволюція повзучості у підкислених хлоридно-сульфатних електролітах загалом незначно відрізняється від невідкислених середовищ, однак на фоні монотонного зростання з'являються невеликі деформаційні стрибки, які, очевидно, зумовлені, як і у випадку підкислених хлоридних середовищ, зміною механізму корозійних процесів і частковим переходом до водневої поляризації.

Попри це абсолютні величини деформації повзучості однозначно свідчать, що підкислені хлоридно-сульфатні середовища – одні із найбільш небезпечних в корозійному плані. Особливо це помітно на прикладі МС11, у якому за всіх рівнів напружень спостерігаємо зростаючу кінетику деформації, а при 420 МПа вона стає загрозливою. На кривій практично не спостерігається затухання приросту деформації, що в реальних умовах посиленних (близьких до критичних) експлуатаційних навантажень може спричинити до важких, або й непоправних наслідків, як для трубопроводу, так і для довкілля.

За кутом нахилу завершальної ділянки кривої повзучості (табл. 2) можемо вивчити швидкість затухання процесу.

Як засвідчують отримані результати, найнебезпечнішими у корозійному плані є підкислені хлоридні та, особливо, хлоридно-сульфатні середовища. В останніх надзвичайно небезпечною є локалізація корозійних процесів та виявлена схильність матеріалу до пітингової і виразкової корозії.

Таку ж, але дещо менш інтенсивну, тенденцію спостерігаємо в нейтральних хлоридно-сульфатних середовищах.

Для поглибленої оцінки ризиків розгерметизації та корозійно-механічного руйнування нафтогазопроводів внаслідок корозійних та

стрес-корозійних процесів необхідна комплексна оцінка впливу основних чинників на цей процес.

Потрібно об'єднано розглядати деформаційну, поведінку сталі трубопроводу, кінетику її електродного потенціалу в модельних середовищах та вплив на неї механічних напружень, а також динаміку корозійної деградації (швидкість масової втрати металу та утонення стінки труби). Такий об'єднаний аналіз уможливить полікритеріальну комплексну оцінку корозійної активності ґрунтових електродитів, а, отже, й ризику виникнення корозійних уражень та характеру їх еволюції.

Таким чином, проведені дослідження дають змогу краще та коректніше оцінити ресурс та залишковий ресурс безпечної експлуатації, а також прогнозувати деформаційну поведінку матеріалу нафтогазопроводів у основних типах ґрунтових електродитів.

Отримані результати також можуть бути використані при прогнозуванні та оцінці експлуатаційних ризиків.

В подальшому необхідно продовжити системні дослідження низькотемпературної корозійної повзучості найпоширеніших конструкційних матеріалів споруд тривалої експлуатації нафтогазового комплексу, насамперед тих, які використовувалися при будівництві транзитних магістральних газо- та нафтопроводів, які знаходяться на пізній стадії експлуатації. Отримані результати дадуть змогу мінімізувати експлуатаційні ризики, зумовлені корозійним чинником, і, таким чином, підвищити надійність роботи магістральних нафтогазопроводів.

Висновки

Досліджено низькотемпературну корозійну повзучість сталі трубопроводу на повітрі та у 12 модельних середовищах і показано, що найбільші ризики втрати несучої здатності є у хлоридно-сульфатних та підкислених хлоридно-сульфатних електродитах.

Вперше запропоновано використовувати як один із параметрів оцінки експлуатаційних ризиків кут нахилу завершальної ділянки кривої низькотемпературної корозійної повзучості.

Вперше зафіксовано стрибкоподібну зміну деформації повзучості у підкислених хлоридних електродитах (МС8), що свідчить про розвиток локальних корозійних дефектів та підвищену небезпеку утворення стрес-корозійних тріщин.

Література

1 Крижанівський Є. І. Нафтогазова енергетика / Є.І. Крижанівський // Нафтогазова енергетика. – 2006. – №1. – С 5-9.

2 Крижанівський Є. І. Особливості стрес-корозії сталі магістральних трубопроводів в кислих електродитах / Є.І. Крижанівський, Л.Я. Побережний // Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ. – 2004. – № 4 (13). – С. 69-72.

3 Петров Л.М. Фізико-хімічні аспекти механіки корозійного руйнування / Л.М. Петров // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2001. – № 3. – С. 127-129.

4 Петров Л.Н. Коррозионно-механическое разрушение металлов и сплавов / Л.Н.Петров, Н.Г.Сопрунок. – К.: Наук. думка, 1991. – 216 с.

5 Nykyforchyn H.M. Assessment of high-temperature hydrogen degradation of power equipment steels / H.M. Nykyforchyn, O.Z.Student // 16th European Conference of Fracture „ECF16“, Alexandroupolis, Greece, 2006. – Paper No. 749.

6 Експлуатаційне окрихчення сталі магістрального нафтопроводу / О.Т. Цирульник, Г.М. Никифорчин, О.І. Звірко, Д.Ю. Петрина // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2006. – №4. – С. 5-16.; 2004. – № 2. – С. 125-126.

7 Крижанівський Є. І. Методологія дослідження деформації та руйнування трубопроводних систем / Є. І. Крижанівський, Л. Я. Побережний: Матеріали III міжнародної конференції [„Механіка руйнування матеріалів і міцність конструкцій”]. – Львів. – 2004. – С. 419-424.

*Стаття надійшла до редакційної колегії
03.03.11*

*Рекомендована до друку професором
В.Я. Грудзом*