

**Є.І. Крижанівський, Г.М. Никифорчин**  
**КОРРОЗІЙНО-ВОДНЕВА ДЕГРАДАЦІЯ ГАЗОТРАНСПОРТНИХ СИСТЕМ**

*Корозійний чинник відіграє важливу роль в деградації сталей тривало експлуатованих магістральних газопроводів не тільки через зародження та поширення макродефектів, але й через наводнювання металу стінки труби, що інтенсифікує втрату вихідних фізико-механічних властивостей, а це негативно відбивається на подальшій роботоздатності трубопроводів. В роботі на прикладі експлуатованих 28...40 років магістральних газопроводів розглянуто негативний вплив корозійно-водневого чинника у зміні механічних і корозійно-механічних властивостей сталей.*

*Ключові слова:* газопровід, тривала експлуатація, водень, пошкодження, руйнування, тріщиностійкість.

*Рис. 5. Літ. 20.*

**Е.И. Крыжанивский, Г.Н. Никифорчин**  
**КОРРОЗИОННО-ВОДОРОДНАЯ ДЕГРАДАЦИЯ ГАЗОТРАНСПОРТНЫХ СИСТЕМ**

*Коррозионный фактор играет важную роль в деградации сталей длительно эксплуатируемых магистральных газопроводов не только из-за зарождения и распространения макродефектов, но и наводороживание металла стенки трубы, что интенсифицирует потерю исходных физико-механических свойств, а это отрицательным образом отражается на дальнейшей работоспособности трубопроводов. В работе на примере эксплуатируемых 28...40 лет магистральных газопроводов рассмотрено отрицательное влияние коррозионно-водородного фактора в изменении механических и коррозионно-механических свойств сталей.*

*Ключевые слова:* трубопровод, длительная эксплуатация, водород, коррозия, трещина, неразрушающий контроль.

**Ye. Kryzhanivsky, H. Nykyforchyn**  
**CORROSION-HYDROGEN DEGRADATION OF GAS TRANSPORTATION SYSTEMS.**

*Corrosion factor plays the important role in steel degradation of long-term exploited main gas pipelines not only from the point of macrodefects initiation and propagation, but also hydrogenation of pipe wall metal. It intensifies a loss of as-received physical-mechanical properties what has the negative effect on further workability of pipelines. The negative effect of corrosion-hydrogen factor in a change of the mechanical and corrosion-mechanical steel properties is considered in the paper by the example of 28...40 years exploited main gas pipelines.*

*Keywords:* pipeline, long-term service, hydrogen, corrosion, crack, no-destructive testing.

Більшість магістральних газопроводів України за сумарною довжиною експлуатуються понад або близькі до розрахункового терміну, тому обґрунтування можливості їх подальшої безпечної експлуатації має важливе стратегічне і економічне значення [1–8]. Одним із важливих чинників, які необхідно брати до уваги при діагностуванні технічного стану трубопроводів, є можлива деградація труб. Тут слід вирізняти деградацію їх поверхонь та деградацію матеріалу «в об'ємі». Під деградацією поверхні розуміють її пошкодженість під дією механічних, корозійних та інших чинників, а деградація матеріалу передбачає погіршення властивостей, якщо не всього об'єму металу, то сумірного з характерними розмірами труби (наприклад, товщина стінки чи певна частина труби). Причиною можуть бути як структурно-деформаційні зміни (деформаційне старіння), так і розвиток розсіяної пошкодженості, при цьому суттєва втрата вихідних властивостей металу труб ставить під сумнів подальшу безпечну експлуатацію трубопроводу навіть за відсутності макропошкодженості.

Транспортований магістральними трубопроводами газ вважають загалом інертним у корозивному плані середовищем, проте за реальних умов експлуатації, через коливання температури газу та довкілля, можлива конденсація газу на внутрішній поверхні [9], а присутні у ньому, хоч і в незначній кількості, солі, органічні і сірковмісні речовини, CO<sub>2</sub>, і бактерії можуть ініціювати та активізувати внутрішню корозію магістральних газопроводів [10]. Можна припустити, що конденсоване водне середовище може електрохімічно взаємодіяти з металом із виділенням водню. Відомо, що водень загалом полегшує руйнування металів, проте в нашому випадку мова йде про можливе прискорення ним деградації фізико-механічних властивостей матеріалу. І тут слід брати до уваги можливість наводнювання великих об'ємів металу стінки труби з боку внутрішньої поверхні, тобто треба розглядати транспортоване трубопроводами середовище не тільки як здатне спричинити корозійні ураження, але і як водневомісне, здатне наводнювати сталь за експлуатаційних умов. За таких обставин експлуатаційна деградація металу в об'ємі стінки труби проходитиме вже за сумісної дії механічного навантаження та водню.

Досліджували сталь 17Г1С та її зарубіжний аналог API X52 у вихідному стані (труби запасу) та після експлуатації впродовж 28...40 років [11–13]. Сталь X52 експлуатувалась 30 років і позначена як X52-10 і X52-12 відповідно до товщини стінки труби 10 і 12 мм. Виходячи з

припущення, що метал може наводнюватися з боку внутрішньої поверхні окремих ділянок труби, в деяких випадках виділяли *низ* та *верх* експлуатованої труби, а зразки вирізали ближче до *внутрішньої* або *зовнішньої* її поверхні.

Встановлення наводнювальної здатності транспортованого продукту. Візуальним обстеженням внутрішньої поверхні експлуатованої труби API X52, вирізка з якої була об'єктом досліджень, виявлено (рис. 1), що *низ* труби сильніше корозійно уражений порівняно з ділянкою *верх*. Зазначимо, що на відміну від нафтопроводів, для яких *низ* труби завжди кородує інтенсивніше через осідання на дні залишкової (підтоварної) води, то для магістральних газопроводів можлива конденсація вологи і у верхній частині трубопроводу. В нашому випадку ідентифікація корозійних уражень важлива з огляду на пов'язане з процесом корозії наводнювання металу, а тоді можна очікувати інтенсивнішу деградацію властивостей сталі саме на таких ділянках труби.

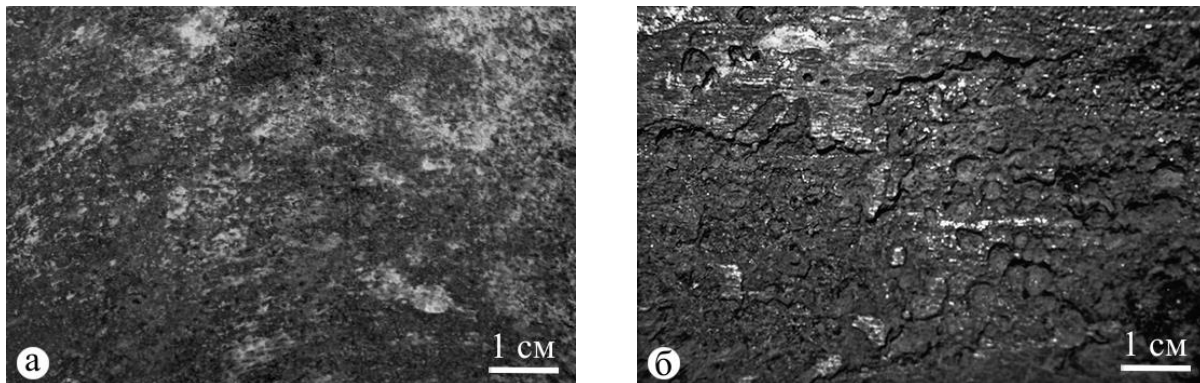
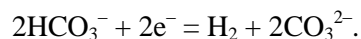


Рис. 1. Вигляд внутрішньої поверхні труби зі сталі X-52-12 у верхній (а) та нижній (б) її ділянках

Для підтвердження припущення про можливе наводнювання стінки труби з боку внутрішньої поверхні в результаті електрохімічної взаємодії з металом конденсованої вологи провели електрохімічні дослідження сталі API X52 у модельному розчині водного конденсату (МРВК) у газопроводі складу (мг/л) [5]: 14440 Na<sup>+</sup>; 25400 Cl<sup>-</sup>; 129 K<sup>+</sup>; 5,0 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; 2,5 Li<sup>+</sup>; 600 Ca<sup>2+</sup>; 522 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>; 518 Mg<sup>2+</sup>; 140 Ba<sup>2+</sup>; 5,0 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>; 389 Sr<sup>2+</sup>; 3,6 F<sup>-</sup>; 0,25 Fe<sup>2+</sup>; 100 Br<sup>-</sup>; 0,5 Mn<sup>2+</sup>; 21 Γ; 1,0 Al<sup>3+</sup>; 5,0 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>; 52 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>; 18 SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (лужність – 455). Додатково проводили експерименти в знекисненому МРВК та з різними його модифікаціями, щоби в'яснити механізм катодної реакції електрохімічного процесу. Встановлено [14], що у МРВК катодний процес протікає шляхом відновлення переважно гідрокарбонат-йонів та лімітується їх дифузією із об'єму розчину до межі поділу фаз метал–середовище:



Оскільки внаслідок відновлення гідрокарбонат-йонів виділяється водень, він може не тільки рекомбінувати у молекулярний водень, але і абсорбуватися металом і пришвидшувати деградацію сталі в об'ємі стінки труби.

*Деградація фізико-механічних властивостей сталей.* Характеристики міцності і пластичності визначали розтягом циліндричних зразків. Ударну в'язкість KCV визначали на зразках типу Шарпі, а в деяких випадках її розділяли на дві частини: енергію зародження і поширення тріщини відповідно до [15] (експерименти проводили за кімнатної та пониженої (-20 °C) температури). Для цього використали маятниковий копер, інструменталізований для швидкісного запису діаграми навантаження «сила – прогин зразка по лінії прикладання сили», при цьому вважали, що площа під частиною діаграми до максимального зусилля характеризує енергію зародження тріщини, а решта площі – енергію поширення тріщини.

Для випробувань металу на статичну тріщиностійкість використовували метод J-інтегралу [16], навантажуючи розтягом компактні зразки 0,5СТ товщиною 8 мм. Визначали параметри J<sub>i</sub> і J<sub>0,2</sub> – рівні J-інтегралу відповідно для нульового (зародження тріщини) та 0,2 мм приросту тріщини.

Тривала експлуатація трубопроводів змінила механічні властивості сталей [17]. На кривих розтягу (рис. 2) появились полицки плинності, більш виражені для тривалішої експлуатації, а коефіцієнт деформаційного зміцнення n помітно зріс. Відзначимо зниження границі плинності сталі 17Г1С та для всіх сталей відносного звуження ψ. Проте вплив експлуатації на відносне

видовження  $\delta$  неоднозначний: для сталей X52-10 і 17Г1С виявлено його підвищення. Твердість HRB експлуатованих сталей нижча порівняно з вихідним станом, при цьому нижнім ділянкам труби властивий сильніший ефект.

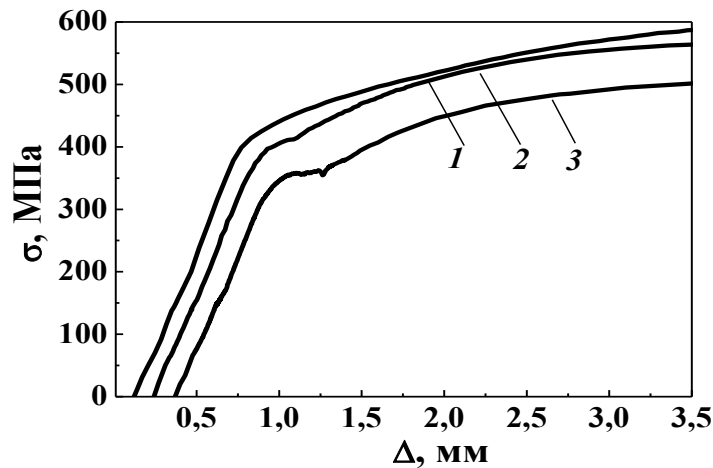


Рис. 2. Діаграма розтягу напруження  $\sigma$  – переміщення тримача  $\Delta$  сталі 17Г1С у вихідному стані (1) та після 29 (2) і 40 (3) років експлуатації

Внаслідок експлуатації труб найінтенсивніше деградують характеристики опору сталі крихкому руйнуванню – ударна в'язкість та тріщиностійкість. 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 деградацію металу в останньому випадку. Це підтверджує вагомую роль водню в процесах деградації, оскільки його концентрація повинна бути більшою біля внутрішньої поверхні труби.

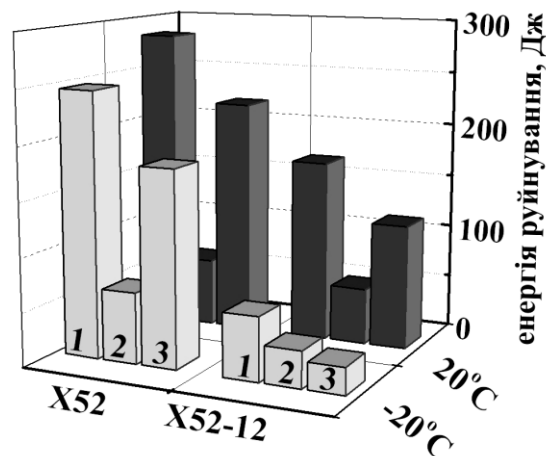


Рис. 3. Загальна енергія руйнування (1) і її складові зародження (2) і поширення (3) тріщини за випроб на  $KCV$  сталі API X52

Зі зниженням температури випробування 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. 3). Водночас низькотемпературна ударна в'язкість експлуатованої сталі втричі менша, ніж неексплуатованої, а енергія поширення тріщини – у чотири рази.

Вивчали чутливість матеріалу до корозійного розтріскування та водневого окрихчення за випробувань розтягом у середовищі МРВК як гладких циліндричних, так і компактних зразків з тріщинами; в обох випадках за повільного навантаження: відповідно за швидкості деформації  $10^{-6} \text{ с}^{-1}$  і швидкості переміщення тримача 10 мкм/год. Деякі експерименти супроводжувала поміркована катодна поляризація ( $0,1 \text{ мА/см}^2$ ), яка відтворювала можливе наводнювання труб у результаті катодного захисту трубопроводу. Чутливість до корозійного розтріскування і водневого

окрихчення визначали за зміною відносного звуження  $\psi$  і порогового рівня  $J$ -інтегралу  $J_{sc}$  стосовно  $J_i$ .

Випробування гладких зразків не виявили чутливості сталі у всіх станах до корозійного розтріскування за потенціалу корозії, проте експерименти на зразках з тріщинами показали таку чутливість (поріг корозійної тріщиностійкості  $J_{sc}$  порівнювали зі значенням  $J$ -інтегралу  $J_i$ , старту тріщини за активного навантаження на повітрі). Максимальний опір корозійному розтріскуванню властивий сталі у вихідному стані, а використання катодної поляризації додатково понизило поріг  $J_{sc}$ .

Приведені вище результати оцінювання експлуатаційної деградації сталей дають підстави для узагальнення, що випробування за умов, які окрихчують матеріал, а це наявність концентраторів напружень (надрізи, тріщини), ударне навантаження, понижена температура, наводнювання металу, підсилюють таку чутливість; тому саме за таких умов слід проводити порівняльні дослідження експлуатованих і неексплуатованих сталей.

Загалом вважають, що головним чинником деградації сталей магістральних трубопроводів є їх деформаційне старіння, яке підвищує міцність і знижує пластичність та ударну в'язкість. Проте, якщо тривалість експлуатації наближається приблизно до 20...30 років, у металі розвивається об'ємна (розсіяна) пошкодженість, яка зумовлює низку особливостей у механічній поведінці матеріалу [17]. На рис. 4 наведено приклад поверхні руйнування після випробувань на ударну в'язкість експлуатованої сталі магістрального газопроводу, який відбиває прояв експлуатаційної пошкодженості металу. Великі пори утворилися між волокнами металу, відбиваючи її текстуру в результаті вальцювання листа, з якого виготовили трубу. Такий характер пошкодженості передбачає участь у цьому процесі водню, який утворює дефекти через високий тиск в результаті його рекомбінації. Відповідно така інтенсивна пошкодженість металу буде не тільки ослаблювати опірність крихкому руйнуванню, але і знижувати твердість матеріалу.

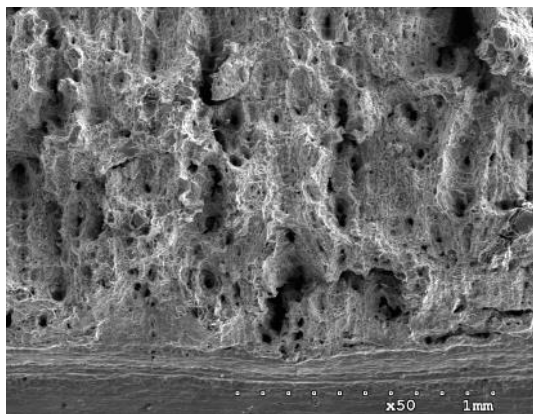


Рис. 4. Поверхня зламу після випроб на ударну в'язкість сталі 17Г1С після 29 років експлуатації

Тривала експлуатація на стадії розвитку розсіяної пошкодженості нівелює зміцнення матеріалу деформаційним старінням, тому можна спостерігати навіть одночасне зниження, з одного боку, міцності та твердості, а з іншого – опору крихкому руйнуванню. Звичайно спостерігаються протилежні тенденції, спричинені, наприклад, термічною обробкою, легуванням, деформацією тощо. Інша особливість полягає у різному характері зміни характеристик пластичності експлуатованих сталей: зниження  $\psi$  і підвищення  $\delta$ .

#### **Оцінювання експлуатаційної деградації за зміною електрохімічних характеристик.**

Електрохімічні характеристики традиційно використовують як показники корозійної тривкості матеріалу у певному корозивному середовищі, та для встановлення механізму корозійного процесу. Однак, будучи характеристиками системи «метал – середовище», вони повинні «реагувати» і на зміну стану металу під час його експлуатації. Тобто проблема в тому, наскільки електрохімічні показники чутливі до структурного та напруженого стану металу, а також його пошкодженості, тобто чи можна їх вважати достатньо інформативними параметрами. Тоді зміна стану металу, спричинена його тривалою експлуатацією, повинна відбиватися і на його електрохімічних характеристиках, навіть незалежно від того, чи експлуатувався метал у корозивному середовищі. З іншого боку, електрохімічні вимірювання доступні в польових умовах, тому їх можна віднести до неруйнівних методів контролю.

Дослідженнями [18–20] показано, що використання електрохімічних показників має перспективи для технічного діагностування стану матеріалів конструкцій, які тривало експлуатують. До числа електрохімічних показників, які були опробовано для цієї мети, належали потенціал корозії, коефіцієнти Тафеля, струм корозії і струм при певному анодному потенціалі та поляризаційний опір. Встановлено, що поляризаційний опір і струм корозії найчутливіші до деградації сталей.

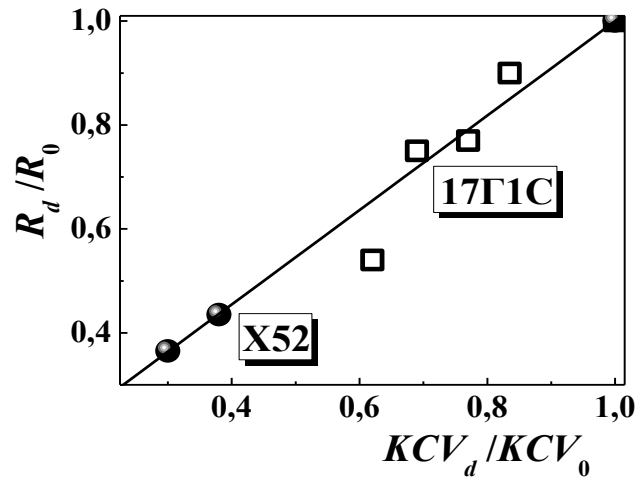


Рис. 5. Кореляційна залежність між відносними змінами поляризаційного опору ( $R_d / R_0$ ) і ударної в'язкості ( $KCV_d / KCV_0$ ) сталей 17Г1С та API X52 магістральних газопроводів

На рис. 5 на прикладі досліджених газопровідних сталей показано чітку кореляційну залежність між, з одного боку, зміною ударної в'язкості, а з іншого – зміною поляризаційного опору, яку можна використати для розроблення відповідного неруйнівного методу визначення опору крихкому руйнуванню. Зазначимо, що цим методом оцінюється стан металу на зовнішній поверхні, тоді як його деградація всередині стінки труби чи на внутрішній поверхні може бути сильнішою через інтенсивніший розвиток пошкоженості. Його прискорює наводнювання металу, яке очікується найбільшим або з боку внутрішньої поверхні, або всередині труби, звідки водню найважче вийти з труби.

#### Висновки:

1. Тривала експлуатація магістральних газопроводів зумовлює деградацію властивостей металу стінки труби, найінтенсивніше характеристик крихкому руйнуванню.
2. Експлуатаційну деградацію металу можна ефективніше визначати за окрихчувальних умов випроб, таких як ударне навантаження, низька температура, корозивні та наводнювальні (катодна поляризація) середовища, використання зразків з надрізами та тріщинами.
3. Водне середовище, яке моделює конденсат всередині магістрального газопроводу, електрохімічно взаємодіє з металом труби з виділенням водню, що вказує на можливість її наводнювання в процесі експлуатації.
4. Загалом деградація сталей в об'ємі стінки труби інтенсивніша у тій її частині, де інтенсивніший корозійний процес на внутрішній поверхні, що демонструє негативний вплив транспортованого середовища не тільки на корозію металу, але і зниження його фізико-механічних властивостей, та підтверджує негативну роль абсорбованого металом водню.

1. Цільова комплексна програма НАН України «Проблеми ресурсу і безпеки експлуатації конструкцій, споруд і машин» // Зб. наук. статей. – К.: Інститут 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.: Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України. – 2009. – 709 с.
3. Розгонюк В.В. Трубопровідний транспорт природного газу. – К.: Київ, 2008. – 304 с.
4. 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-Франківський нац. техн. ун-т нафти і газу, 2006. – 1193 с.
5. Механіка руйнування та міцність матеріалів: Довідн. пос. / Під заг. ред. В. В. Панасюка. Т. 11: Міцність і довговічність нафтогазових трубопроводів і резервуарів. Під ред. Г. М. Никифорчина // Г. М. Никифорчин, С. Г. Поляков, В. А. Черватюк і ін. – Львів: «Сполом», 2009. – 504 с.

6. Обеспечение эксплуатационной надежности систем трубопроводного транспорта Сб. докл. научн.-техн. семинара / Под ред. Л. М. Лобанова. – К.: НТК «Институт электросварки им. Е.О. Патона». – 2009. С. 138.
7. Обслуговування і ремонт газопроводів / В. Я. Грудз, Д. Ф. Тимків, В. Б. Михалків, В. В. Костів. – Івано-Франківськ: Лілея-НВ, 2009. – 712 с.
8. Крижанівський Є.І., Никифорчин Г.М. Особливості корозійно-водневої деградації сталей нафтогазопроводів і резервуарів зберігання нафти // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2011. – № 2. – С. 11–20.
9. Analysis and Forecasting of Thermal-hydraulic Conditions of Gas Main Section “Polyana-Moskovo” / M. Z. Asadullin, N. A. Garris, E. V. Syromyatnicova et al. // Series “Transport and Underground Gas Storage”. IRC Gasprom. – 2000. – № 5. – P. 10–14.
10. 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. // Proc. of the European Corrosion Congress “Eurocorr 2005”, Lisbon, Portugal, 2005. – Paper № 396.
11. Воднева деградація тривало експлуатованих сталей магістральних газопроводів / О. Т. Цирульник, Г. М. Никифорчин, Д. Ю. Петрина і ін. // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2007. – № 5. – С. 97-104.
12. Effect of in-service degradation of trunk gas pipeline steel on its “in-bulk” properties / G. Gabetta, H. M. Nykyforchyn, E. Lunarska et al. // Там же. – 2008. – № 1. – С. 88-99.
13. Environmentally assisted “in-bulk” steel degradation of long term service gas trunkline / H. Nykyforchyn, E. Lunarska, O. Tsyruľnyk et al. // Engineering Failure Analysis. – 2010. – 17. – P. 624-632.
14. Вплив експлуатації сталі X52 на корозійні процеси у модельному розчині газового конденсату / О. Т. Цирульник, З. В. Слободян, О. І. Звірко і ін. // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2008. – № 5. – С. 29-376.
15. SEP 1315. Stahl-Eisen-Prufballater des vereins Deutscher Eisenguttenente. Kerbschlagbiegeversuch mit Ermittlung von Kraft und Weg, 1987.
16. Standard Test Method for J-Integral Characterization of Fracture Toughness. ASTM. E 813 / In: Annual Book of ASTM Standards. – Vol. 03.01. – P. 713–727.
17. Крижанівський Є.І., Никифорчин Г.М. Об'єма пошкодженість тривало експлуатованих магістральних газопроводів: роль корозивно-наводнювального середовища // Міжвузівський збірник наукових праць «Наукові нотатки». – Луцьк: Луцький національний технічний університет, 2011. – Вип. 31. – С. 177-181.
18. Цирульник О.Т. Оцінювання електрохімічними методами експлуатаційної деградації низьколегованих сталей та алюмінієвих сплавів // Машинознавство. – 2008. - № 6. – С. 19-25.
19. 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.
20. Nykyforchyn H.M., Tsyruľnyk O.T. In-service degradation diagnostics of low-alloyed steels and aluminium alloys properties by electrochemical methods // Ultrasound. – 2009. – 64, N 1. – P. 46–49.

Стаття надійшла до редакції 29.04.2013.