

УДК 620.178:620.181

## ЕКСПЛУАТАЦІЙНА ДЕГРАДАЦІЯ МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ МЕТАЛУ АМІАКОПРОВОДУ

О. Г. АРХИПОВ<sup>1</sup>, Ю. Я. НИХАСНКО<sup>2</sup>, В. А. БОРИСЕНКО<sup>2</sup>,  
М. С. ХОМА<sup>3</sup>, О. В. ЛЮБИМОВА-ЗИНЧЕНКО<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля,  
Севєродонецьк;

<sup>2</sup> ПрАТ Севєродонецький НДІХІММАШ;

<sup>3</sup> Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів

Проаналізовано закономірності зміни механічних характеристик металу труб аміакопроводу Тольятті–Одеса впродовж 30-річної експлуатації. Внаслідок дії середовища, механічних навантажень, а для труб, що знаходилися на поверхні, ще й перепаду температур, метал деградував, що супроводжувалось корозійним пошкодженням та наводнюванням. Запропоновано аналітичний вираз, що описує часову зміну міцності металу та слугує інструментом для переходу від “планових капітальних ремонтів” до “ремонтів за станом обладнання”.

**Ключові слова:** *аміакопровід, деградація, тривала експлуатація, характеристики міцності, ударна в'язкість, утяжка.*

Аміакопровід Тольятті–Одеса експлуатується понад 30 років і труби зі сталі ASTM A333 Grade 6 зазнали значних корозійно-механічних пошкод. Для обґрунтування можливості подальшої безпечної експлуатації в розрахунках необхідно брати до уваги локальне їх стоншення та розвиток корозійно-механічних тріщин. Водночас треба враховувати і можливу деградацію структури та властивостей металу [1–7] в об'ємі стінки труби внаслідок наводнювання від внутрішньої поверхні під час корозії в транспортованому середовищі, що важливо для прийняття практичних рішень про “ремонт за станом обладнання”.

Вивчали зміну механічних властивостей металу труб аміакопроводу, експлуатованих 140160 і 262800 h в умовах транспортування рідкого аміаку (під тиском 13,5 МПа для труб з зовнішнім діаметром  $D > 300$  mm і 8,3 МПа – з діаметром 273 mm за температур від 0 до +21,5°C). Випробовували метал п'яти труб різних розмірів  $D \times t$  ( $t$  – товщина стінки труб): № 1; 2; 4 – 323,8×17,4 mm; № 3 – 273×10,31 mm; № 5 – 317×17,4 mm. Досліджували зразки, вирізані з металу усіх труб з поздовжнім напрямком волокон, а для труби № 5 – ще й зразки, що містили зону термічного впливу зварного з'єднання.

Механічні характеристики металу на момент початку експлуатації вибирали за паспортними даними. Границі текучості  $\sigma_{0,2}$  і міцності  $\sigma_B$  експлуатованого металу визначали згідно з ГОСТ 1497-84, а ударну в'язкість – на зразках з V- та U-подібними надрізами на маятниковому копрі МК-30А в інтервалі +20...–60°C згідно з ГОСТ 9454-59 і ГОСТ 9456-59. Для аналізу стану металу застосовували відношення  $\sigma_{0,2}/\sigma_B$ , яке описує запас міцності після початку його пластичної деформації. З точністю 0,05 mm визначали також утяжку перерізу зразка під час удару (максимальну деформацію за двома боковими площинами, паралельними

до напрямку прикладеного навантаження), яка свідчить про пластичну деформацію під час утворення зламу. Кожний результат відповідав середньому значенню з п'яти замірів.

Вміст водню в металі аналізували приладом "Лесо RH-407", для чого вирізали циліндричні зразки діаметром 4 mm і довжиною 10 mm ближче до внутрішньої та зовнішньої поверхонь, а також із середини труби. Кінцеве значення для кожного шару знаходили як середнє із трьох замірів.

**Результати та їх обговорення.** Мікроструктура сталі труб ферито-перлітна з характерною строкатістю (рис. 1a), номер зерна 6–8 згідно з ГОСТ56-88. Кількість перліту в структурі 27...34%. На внутрішній і зовнішній поверхнях труб виявили незначну виразкову корозію глибиною 0,08...0,2 mm (рис. 1b).

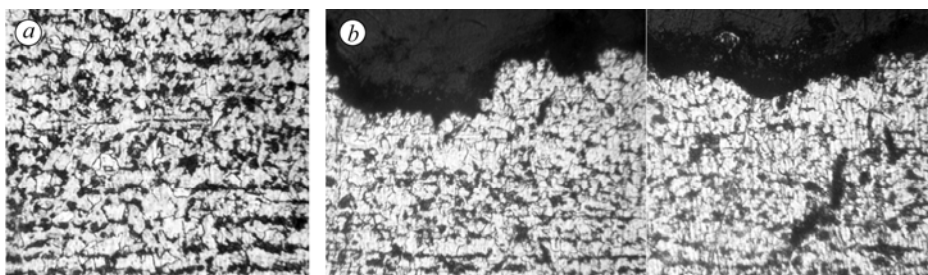


Рис. 1. Мікроструктура трубої сталі ASTM A333 Grade 6 (a) і корозійне ураження внутрішньої поверхні труби (b).

Fig. 1. Microstructure of ASTM A333 Grade 6 pipe steel (a) and corrosion damage of internal pipe surface (b).

Зафіксували тріщини корозійного розтріскування, які зародилися з поверхні (рис. 2a), та руйнування в об'ємі стінки труби вздовж сульфідних включень (рис. 2b), що є ознакою прояву водневого чинника. Це підтверджують результати вимірювання концентрації водню в експлуатованому металі (табл. 1).

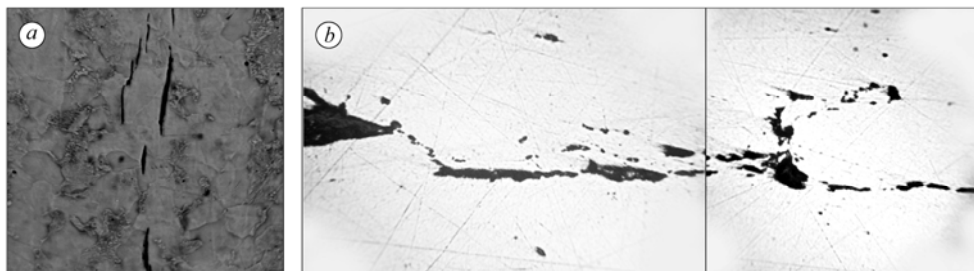


Рис. 2. Підповерхневі тріщини корозійного розтріскування (a) і руйнування по сульфідних включеннях (b).

Fig. 2. Examples of subsurface cracks of stress corrosion cracking (a) and fracture along sulfide inclusions (b).

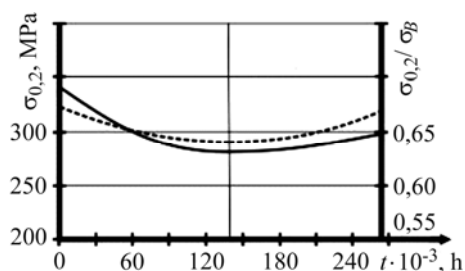
Сталі такого класу в стані постачання мають максимальний вміст водню: 1...3 cm<sup>3</sup>/100 g металу. Для всіх експлуатованих труб зафіксовано високу його концентрацію, що перевищує норму в 2–30 разів, проте чіткої закономірності його розподілу по товщині труб не виявили.

Тенденція зміни механічних характеристик загалом однакова. На першому етапі експлуатації метал труб № 1; 2; 4; 5 (рис. 3) знеміцнювався, а надалі вже зміцнювався. Але загалом значення  $\sigma_{0,2}$  металу труби № 5 за час експлуатації

зменшилось на 50 МПа. Матеріал труби № 3, яка проти інших труб мала менші розміри, виявився тривкішим до знеміцнення за весь період експлуатації.

Рис. 3. Зміна границі текучості і показника  $\sigma_{0,2}/\sigma_B$  сталі ASTM A333 Grade 6 під час експлуатації труби № 5: суцільна лінія –  $\sigma_{0,2}/\sigma_B$ ; штрихова –  $\sigma_{0,2}$ .

Fig. 3. Change of the yield strength and the parameter  $\sigma_{0,2}/\sigma_B$  of ASTM A333 Grade 6 steel during pipe № 5 service: solid line –  $\sigma_{0,2}/\sigma_B$ ; dashed –  $\sigma_{0,2}$ .



Відношення  $\sigma_{0,2}/\sigma_B$  змінювалося так само, як границя текучості, що свідчить про адекватність наведених оцінок механічних властивостей експлуатованого та неексплуатованого металу, визначених для різних партій постачання (різні партії металу можуть мати різну міцність, проте не слід очікувати суттєвих змін відношення  $\sigma_{0,2}/\sigma_B$ ).

Таблиця 1. Пошаровий вміст водню в трубах

| № труби | Вміст H <sub>2</sub> , cm <sup>3</sup> /100 g |                   |                   |
|---------|---|-------------------|-------------------|
|         | внутрішня поверхня                            | середина перетину | зовнішня поверхня |
| 1       | 8,63  | 7,85              | 5,85              |
| 2       | 5,93  | 9,60              | 8,92              |
| 3       | 6,95  | 27,71             | 3,60              |
| 4       | 3,34  | 7,54              | 7,90              |
| 5       | 17,51   | 87,75             | 10,10             |

Таблиця 2. Значення величин  $k, m$  і  $n$  у рівняннях границі текучості

| № труби | $k$      | $m$      | $n$     |
|---------|----------|----------|---------|
| 1       | 326,3525 | -0,5780  | 0,00230 |
| 2       | 327,7367 | -0,61416 | 0,00242 |
| 3       | 335,4425 | -0,8192  | 0,00317 |
| 4       | 329,066  | -0,65    | 0,00256 |
| 5       | 326,015  | -0,5692  | 0,00227 |
| 5*      | 320,81   | -0,5094  | 0,00203 |

Примітка: \* – зразки зі швом.

Щоб виконати умову “ремонт за станом обладнання”, необхідно знати, як змінюються механічні та інші характеристики під час експлуатації. Зміну в часі границі текучості можна описати рівнянням

$$\sigma_{0,2} = k + mt + nt^2,$$

де  $k, m, n$  (див. табл. 2) – сталі величини;  $t$  – час, h. Показник  $\sigma_{0,2}/\sigma_B$  змінюється в часі за подібною функціональною залежністю і для всіх досліджених труб знайдено відповідні коефіцієнти.

Аналіз результатів випроб на ударну в’язкість (рис. 4) і відповідності їх вимогам СНиП 2.05.06-85 вказує, що експлуатований метал всіх труб, крім труби № 3, має задовільні характеристики. Зокрема, метал труби № 1 за характеристикою  $KCU$  мало відрізняється від металу в стані постачання, а метал труби № 3 за показниками  $KCV$  і  $KCU$  значно поступається йому, тому її необхідно замінити.

Ударна в’язкість труби № 5, що містить зону термічного впливу, чутливіша до зміни температури випробувань, що проявляється у більших кутах перелому на графіках (рис. 4). Оцінки волокнистості зламів зразків після випроб на ударну в’язкість засвідчили, що за температури  $-20^\circ\text{C}$  для всіх труб спостерігається перехід від в’язкого руйнування до крихкого, що і обумовило точку перелому (точку біфуркацій). Наприклад, для труби № 5 за цієї температури незалежно від характеру надрізу маємо точки перелому на графіку ударної в’язкості. За серіаль-

ними кривими, побудованими в інтервалі  $+20^{\circ}\dots-60^{\circ}\text{C}$ , визначили верхню критичну температуру крихкості  $T_{top}$ , коли переріз зламу повністю в'язкий (волокнистість більше 95%), і нижню  $T_{bot}$  (волокнистість менше 5%). Крім того, встановили середину порога холодноламкості  $T_{50}$ . Для труби № 3 можна констатувати відсутність запасу в'язкості за характеристикою  $T_{50}$  як за показниками  $KCU$ , так і  $KCV$ . Інші труби за цими показниками задовольняють діючі вимоги. Для труби № 4 за параметром  $T_{bot}$  за обома показниками запас температури складає близько  $60^{\circ}\text{C}$ , що уможливує її подальшу експлуатацію, а для труби № 5 (рис. 5) – лише  $20^{\circ}\text{C}$ , що допускає її подальшу експлуатацію на обмежений час. Характеристики зразків з зоною термічного впливу і основного металу загалом подібні. Відмінності, зафіксовані за найнижчих і найвищих температур, можна пояснити суттєвішими структурними змінами під час експлуатації, які спричинили крихкість цієї зони. Великий поріг холодноламкості і досить великий розкид його значень (більше  $20^{\circ}\text{C}$ ) свідчать про активні деградаційні процеси в структурі металу.

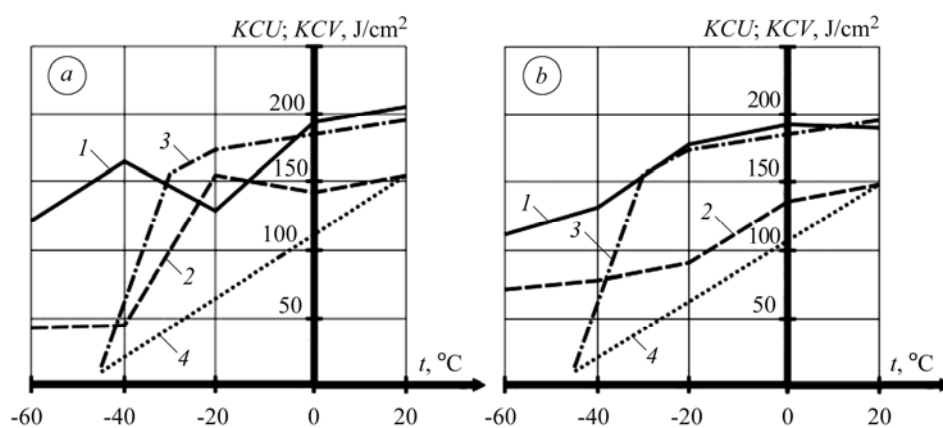


Рис. 4. Ударна в'язкість металу труби № 5:  
*a* – зона термічного впливу; *b* – основний метал; 1, 3 –  $KCU$ ; 2, 4 –  $KCV$ .

Fig. 4. Impact strength of pipe № 5 metal: *a* – heat affected zone; *b* – base metal;  
 1, 3 –  $KCU$ ; 2, 4 –  $KCV$ .

Рівень утяжки, що характеризує пластичність руйнування за випроб металу на ударну в'язкість, чутливий до зміни температури досліджень (рис. 6). Для металу труби № 3, який знеміцнюється впродовж експлуатації, інтервал утяжки  $1,5\text{ mm}$ , а для інших труб – близько  $2,5\text{ mm}$ . Зазначимо, що, маючи цю характеристику для неексплуатованого металу, можна повніше оцінювати ступінь його деградації.

Таким чином, метал труби № 3 виявив чіткі ознаки найінтенсивнішої деградації за низкою інформаційних показників: сталою тенденцією до знеміцнення, незадовільною ударною в'язкістю, включаючи відсутність запасу в'язкості за волокнистості зламу та низьку утяжку. Останнім часом експлуатаційне знеміцнення зі зниженням пластичності та опірності крихкому руйнуванню пояснюють розвитком розсіяної в об'ємі металу пошкоженості [8], при цьому наводнювання металу розглядають як пришвидшувальний чинник цього процесу. В нашому випадку метал труб № 3 і 5 має підвищений вміст залишкового водню, через що утруднюється його десорбція з металу, незважаючи на меншу товщину стінки труби. Очевидно, тонша труба легше наскрізно наводнюється від внутрішньої поверхні, а більша концентрація залишкового водню передбачає вищу дефектність матеріалу, яка сприяє його пасткуванню. Ймовірно, саме з цим слід пов'язувати інтенсивнішу деградацію металу труби № 3.

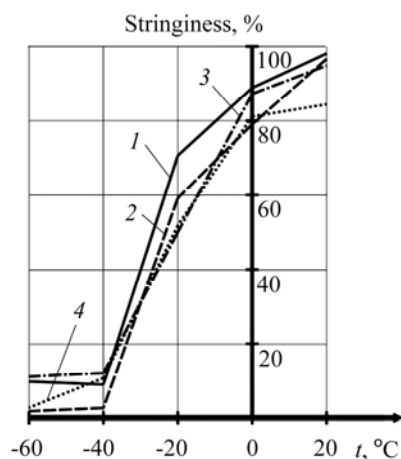


Рис. 5. Fig. 5.

Рис. 5. Серіальні криві для труби № 5 за волокнисту зламів зразків після випроб на ударну вязкість: 1, 3 – *KCU*; 2, 4 – *KCV*; штрихпунктирна і штрихова криві – зразки зі швом.

Fig. 5. Serial curves for pipe № 5 by stringy fracture surface after impact strength tests: 1, 3 – *KCU*; 2, 4 – *KCV*; dash-dotted and dashed curves – specimens with a weld.

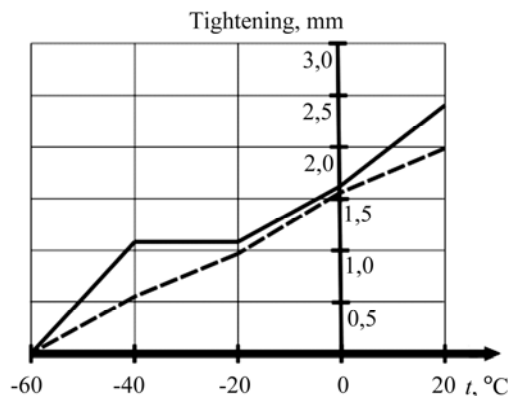


Рис. 6. Fig. 6.

Рис. 6. Утяжка труби № 5: суцільна крива – *KCU* і штрихова – *KCV*.

Fig. 6. Pipe № 5 tightening: solid line – *KCU* and dashed – *KCV*.

Оскільки у металі під час тривалої експлуатації розвивається розсіяна пошкодженість, слід брати до уваги двояку негативну роль транспортованого середовища в зниженні експлуатаційної міцності труб аміакопроводу внаслідок наводнювання стінки труби. З одного боку, абсорбований металом водень посилює деградацію металу, інтенсифікуючи пошкодженість, а з іншого – пришвидшує розвиток макротріщин за певним механізмом водневої крихкості [9]. Тому результати досліджень механічних властивостей не повністю відтворюють опірність руйнуванню в реальних умовах експлуатації. Їх бажано доповнити даними про водневе розтріскування, зокрема, одержаними за підходами механіки руйнування.

## ВИСНОВКИ

Підтверджено чутливість границі текучості  $\sigma_{0,2}$  і показника  $\sigma_{0,2}/\sigma_B$  до деградації сталей, а також встановлено їх часові залежності, що дає можливість точніше прогнозувати залишковий ресурс труб і є одним із інструментів переходу до “ремонтів за станом обладнання” замість прийнятих “планових капітальних ремонтів”. Встановлено, що за час тривалої експлуатації утяжка як характеристика пластичності руйнування за випроб металу на ударну в’язкість залишається чутливою в широкому діапазоні температур.

Зроблено висновки про відбракування експлуатованих труб і можливість продовження їх експлуатації. Зокрема, труба № 3 вичерпала свій ресурс і підлягає заміні. Інші труби можуть експлуатуватись і далі. Але через суттєве наводнювання металу під час експлуатації, стійкі тенденції до зміцнення та зниження опору крихкому руйнуванню термін до чергового обстеження технічного стану труб орієнтовно 1–1,5 роки.

**РЕЗЮМЕ.** Проанализированы закономерности изменения механических характеристик металла труб аммиакопровода Тольятти–Одесса после 30 лет эксплуатации. Вследствие действия среды, механических нагрузок, а для труб, находящихся на поверхности,

еще и перепада температур, произошла деградация металла, которая сопровождалась коррозионными повреждениями и наводороживанием. Предложено аналитическое выражение, которое описывает изменение характеристик прочности во времени и является инструментом перехода от “плановых капитальных ремонтов” к “ремонтам по состоянию оборудования”.

*SUMMARY.* The mechanical behaviour of Tolyatti–Odessa ammonia pipe line metal after 30 years of operation is analyzed. Degradation of the metal, accompanied by corrosion damage and hydrogenation, takes place due to a few reasons such as operating media, physical stress and differential temperature for the surface pipes. The analytical expression that describes time-history of strength characteristic and is the instrument of transition from the scheduled overhauls to as-required repairs is proposed.

1. Кеннеди А. Д., Березина Т. Г., Трунин Н. И. Ползучесть и усталость в металлах. – М.: Металлургия, 1965. – 361 с.
2. Бугай Н. В. Работоспособность и долговечность металла энергетического оборудования. – М.: Энергоиздат, 1994. – 214 с.
3. Изменение структуры и свойств трубной стали во время длительных выдержек под нагрузкой / С. И. Ильин, М. А. Смирнов, Ю. И. Пашков и др. // Изв. Челябинск. науч. центра. – 2002. – № 4. – С. 42–46.
4. Окрихчення сталі магістрального нафтопроводу / О. Т. Цирульник, Г. М. Никифорчин, О. І. Звірко, Д. Ю. Петрина // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2004. – 40, № 2. – С. 125–126. (Embrittlement of the steel of an oil-trunk pipeline / О. Т. Tsyruľnyk, Н. М. Nykyforchyn, О. І. Zvirko, D. Yu. Petryna // Materials Science. – 2004 – 40, №4. – P. 302–304.)
5. Горынин Н. В., Тимофеев Б. Т. Старение материалов оборудования атомных электростанций после проектного ресурса // Там же. – 2006. – 42, № 2. – С. 13–27. (Gorynin I. V., Timofeev B. T. Aging of materials of the equipment of nuclear power plants after designed service life // Materials Science. – 2006. – 42, № 2. – P. 155–169.)
6. Nykyforchyn H. M., Kurzydowski K.-J., Lunarska E. Hydrogen degradation of steels in long term service conditions / Ed. S. Shipilov // Environment-induced cracking of materials. Vol. 2: Prediction, industrial developments and evaluations. – Elsevier, 2008. – P. 349–361.
7. Environmentally assisted “in-bulk” steel degradation of long term service gas trunkline / H. Nykyforchyn, E. Lunarska, O. Tsyruľnyk et al. // Eng. Failure Analysis. – 2010. – 17. – P. 624–632.
8. Крижанівський Є. І., Никифорчин Г. М. Особливості корозійно-водневої деградації сталей нафтогазопроводів і резервуарів зберігання нафти // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2011. – 47, № 2. – С. 11–20. (Kryzhaniv's'kyi E. I. and Nykyforchyn H. M. Specific features of hydrogen-induced corrosion degradation of steels of gas and oil pipelines and oil storage reservoirs // Materials Science. – 2011. – 47, № 2. – P. 127–138).
9. Фізико-хімічна механіка матеріалів / Під ред. В. В. Панасюка. – Львів: НАН України; Фіз.-мех. ін-т ім. Г. В. Карпенка, 2010. – 448 с.

Одержано 28.02.2013