

УДК 620.191.33

ОЦІНЮВАННЯ РИЗИКУ ВОДНЕВОГО ОКРИХЧЕННЯ ТРИВАЛО ЕКСПЛУАТОВАНИХ ГАЗОГОНІВ ЗІ СТАЛІ 10Г2БТ

А. М. СИРОТЮК, Р. Л. ЛЕЩАК, М. В. ГРИНЕНКО, Н. Т. ГЕМБАРА

Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів

Встановлено, що метал тривало експлуатованих газогонів зі сталі 10Г2БТ містить порівняно низький вміст водню, який не створює передумов для водневого окрихчення труб. Однак для розглянутих випадків виявлено, що мікроструктура сталі характеризується підвищеною дефектністю, яка зростає із подовженням терміну експлуатації трубопроводу. Така мікроструктура здатна поглинати водень, а отже, виникає ризик водневого окрихчення матеріалу. Зроблено висновок про ризики використання тривало експлуатованих трубопроводів для транспортування сумішей природного газу та водню без додаткової перевірки.

Ключові слова: *трубопроводи, низьколегована сталь, водневовмісне середовище, наводнюваність металу, концентрація водню.*

It was established that the metal of long-term operated gas pipelines manufactured from 10Г2БТ steel, contains relatively low hydrogen content, which does not create prerequisites for the realization of hydrogen embrittlement of pipes. However, for the considered cases, it was established that the microstructure of steel is characterized by increased defectiveness, which increases with the increasing time of the pipeline operation. It is shown that such a defective microstructure has an increased ability of absorbing hydrogen, and therefore there is a risk of hydrogen embrittlement of the material. It has been concluded that the use of long-term operated pipelines for transportation of the mixtures of natural gas and hydrogen without additional verification is problematic.

Keywords: *pipelines, low-alloyed steel, hydrogen-containing environment, hydrogen charging, hydrogen concentration.*

Вступ. Проблема запобігання виникненню аварійних ситуацій та забезпечення надійної роботи газопровідних мереж упродовж тривалого терміну їх експлуатації – завжди в центрі уваги інженерів [1]. Одним із найнебезпечніших явищ під час експлуатації підземних трубопроводів є корозійне розтріскування металу під напруженням [2–4] внаслідок пошкодження захисних покриттів труб. У літературі описано чимало випадків такого розтріскування трубопроводів у різних умовах експлуатації, а також наведено результати досліджень його причин і механізмів реалізації [5–7]. Вказано, що водневий чинник є домінуючим у корозійному розтріскуванні трубопроводів із низьколегованих сталей. Тобто створюються передумови до водневого окрихчення металу трубопроводу [8–11], що, в свою чергу, може призвести до його крихкого катастрофічного руйнування. Імовірність реалізації такого сценарію підсилює факт, що у металі тривало експлуатованих трубопроводів завжди є підвищена кількість дефектів (тріщини, пори, розшарування тощо).

Тому оцінити ризик водневого окрихчення тривало експлуатованих газогонів, а отже, потенційну небезпеку їх крихкого руйнування – актуальна науково-технічна задача, особливо щодо з'ясування можливості транспортування ними

Контактна особа: А. М. СИРОТЮК, e-mail: syrotyuk@ipm.lviv.ua

сумішей природного газу та водню [12]. Нижче вивчено стан тривало експлуатованих трубопроводів зі сталі 10Г2БТ, зокрема, концентрацію водню у металі та дефектність його мікроструктури.

Методика досліджень. Випробовували зразки металу із тривало експлуатованих газогонів з перлітної сталі 10Г2БТ, границя плинності якої $\sigma_T = 441$ МПа, а границя міцності $\sigma_B = 588$ МПа. Хімічний склад її такий (mass%): до 0,12 С; 0,17...0,37 Si; 1,2...1,6 Mn; до 0,3 Ni; до 0,035 S; до 0,03 P; до 0,3 Cr; до 0,12 V; до 0,012 N; 0,02...0,05 Nb; 0,07...0,09 Ti; до 0,3 Cu; до 0,08 As.

Розглядали три різних випадки, які відповідають різним термінам експлуатації трубопроводів: $T = 0$ (труба запасу), $T = 18$ і 28 years. Зовнішній діаметр всіх труб $D = 1420$ mm, товщина стінки $t = 15,7$ mm. Зразки вирізали з елементів труб в осьовому напрямку (рис. 1а).

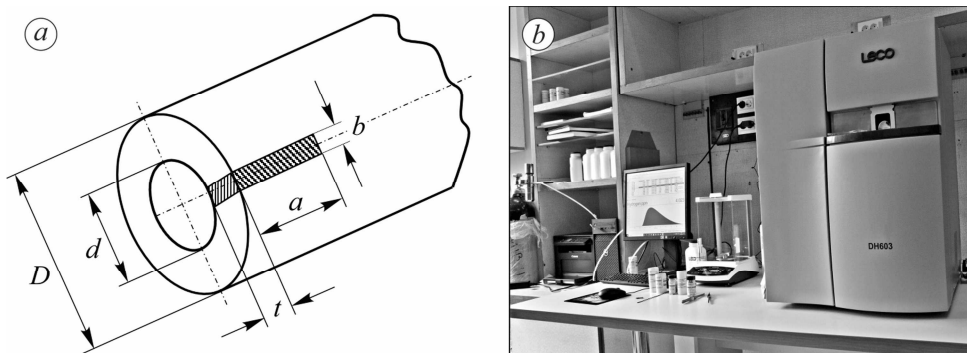


Рис. 1. Схема вирізання зразків із елементів труб (а) і загальний вигляд аналізатора водню LECO DH603 (b).

Fig. 1. Scheme of cutting specimens from elements of pipes (a) and general view of hydrogen analyzer LECO DH603 (b).

Об'ємну концентрацію водню в зразках визначали аналізатором LECO DH603 (рис. 1b) [13] (виробник – LECO Corporation, США), який працює за таким принципом. Вміст водню в сталі встановлюють за зміною теплопровідності потоків робочого та еталонного газу. Комірка теплопровідності складається з двох з'єднаних між собою філаментів, занурених у робочий і еталонний потоки. Філаменти нагріваються до температури, що перевищує температуру в термостаті. Як газ-носії використовують азот високого ступеня очищення. Якщо навколо обох філаментів є чистий азот, комірка фіксує нульовий сигнал. Відхилення складу робочого потоку через виділення водню зі зразка призводить до появи напруги на виході комірки. Калібрують аналізатор, строго дотримуючись інструкції та використовуючи спеціальні калібрувальні зразки, надані виробником цього обладнання. Мінімальна концентрація водню яку можна визначити за його допомогою становить $\cong 0,1$ ppm. Приблизно оцінити нижчі значення можна за спеціального додаткового калібрування. Температура екстракції водню постійна і становить 1100°C . Час аналізу τ – не менше 200 s. Фактична тривалість аналізу змінна і залежить від часу, необхідного для досягнення запрограмованого критерію – поточної інтенсивності сигналу на рівні менше 1% від його максимального значення. У наших дослідженнях час τ був у діапазоні 200...500 s.

Поверхні зразків по товщині стінки труби вивчали за допомогою сканівного електронного мікроскопа EVO-40XVP [14]. Ставили мету виявити характерні зміни мікроструктури сталей до появи дефектів різного типу, спричинених тривалою експлуатацією трубопроводів.

Результати та їх обговорення. Оцінка стану структури сталі 10Г2БТ залежно від терміну експлуатації трубопроводів засвідчила таке (рис. 2). За тривалої експлуатації її структура поступово деградує (рис. 2*b, c*). З одного боку, частина меж між суміжними смугами зерен перліту та фериту помітно втрачає чіткість, що є ознакою їх розсіпання, а з іншого – деякі з них дуже чіткі, що пов'язано з їх схильністю до травлення [15–17]. Така нерівномірність травлення перліту обумовлена різною інтенсивністю його пошкодження за тривалого впливу експлуатаційних чинників (робочих напружень та наводнювання) [15]. Окрім цього, у мікроструктурі сталі виявили дефекти у вигляді різноманітних пор та розшарувань різного розміру (рис. 2), кількість та розміри яких збільшувалися з терміном експлуатації і які були джерелом зародження тріщиноподібних дефектів (рис. 2*c*). Ще одним характерним елементом мікроструктури є неметалеві включення. Для сталі з труби запасу ($T = 0$) властива хороша когезія сульфідних сполук з металевою матрицею. Під час експлуатації включення розшаровуються і навколо них утворюються пори та мікротіщини, що формуються вздовж міжфазних меж сульфідне включення–металева матриця (рис. 2*b, c*). Всі ці дефекти можна класифікувати як потенційні пастки для дифузійного водню, який проникає у метал [10, 11, 18].

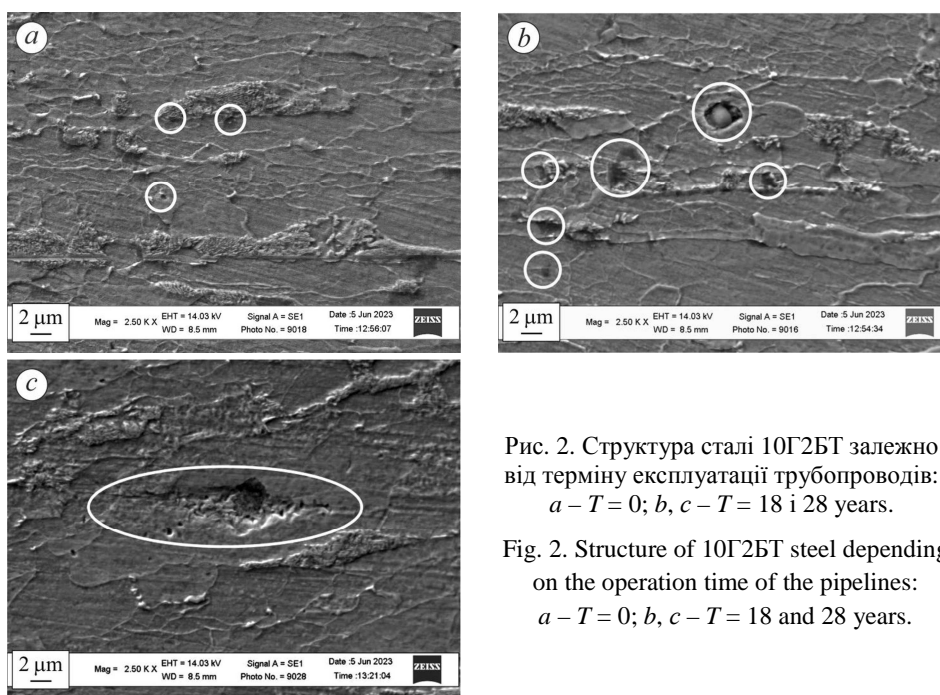


Рис. 2. Структура сталі 10Г2БТ залежно від терміну експлуатації трубопроводів: *a* – $T = 0$; *b, c* – $T = 18$ і 28 years.

Fig. 2. Structure of 10Г2БТ steel depending on the operation time of the pipelines: *a* – $T = 0$; *b, c* – $T = 18$ and 28 years.

Зростання дефектності сталі з часом експлуатації опосередковано підтверджує зміна її стаціонарного електродного потенціалу E_s у модельному розчині ґрунтової води NS4 відносно хлоридсрібного електрода порівняння (рис. 3). Тут його значення зміщуються у від'ємний бік, що свідчить про зростаючу корозійну активність поверхні сталі з часом експлуатації [6, 7].

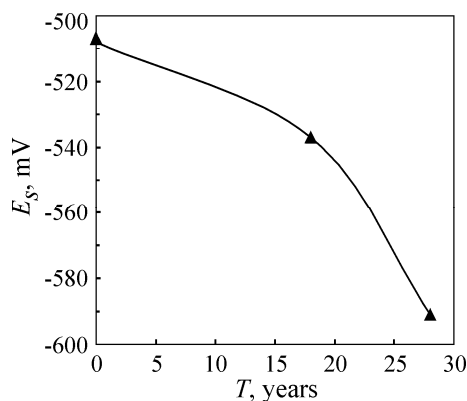
Враховуючи сказане, досліджували здатність таких дефектних структур поглинати водень. Слід зауважити, що після тривалої експлуатації у металі всіх розглянутих газогонів концентрація водню достатньо мала (див. таблицю), тому не може спричинити водневе окрихчення [19]. Проте за подальшого використання таких трубопроводів [12] ситуація може змінитись.

Встановили концентрацію водню C_H після електрохімічного наводнювання металу тривало експлуатованих газогонів. Випробовували у модельному розчині

грунтової води NS4 за методикою, наведеною раніше [8]. Наводнювали зразки 16 h у гальваностатичному режимі за низької інтенсивності і густини катодного струму $i_{\text{cath}} = 0,8 \text{ mA/cm}^2$. Виявили (див. таблицю), що метал трубопроводів здатний адсорбувати електрохімічний водень і ця здатність зростає зі збільшенням терміну їх експлуатації.

Рис. 3. Вплив терміну експлуатації трубопроводу T на значення стаціонарного електродного потенціалу E_s сталі 10Г2БТ у модельному розчині ґрунтової води NS4.

Fig. 3. The influence of the pipeline operation time T on the value of the stationary electrode potential E_s of 10Г2БТ steel in the NS4 model solution of soil water.



Окрім цього, встановили концентрацію водню C_H у металі після наводнювання 46 h у газоподібному середовищі за тиску 55 ат. при 400°C . Одержані результати якісно подібні до результатів електрохімічного наводнювання.

Концентрація водню у тривало експлуатованих газогонях зі сталі 10Г2БТ за різних режимів наводнювання

Термін експлуатації T , years	Концентрація водню у металі C_H , ppm		
	без попереднього наводнювання	електрохімічне наводнювання	наводнювання з газоподібного середовища
0	0,14	0,84	0,31
18	0,14	0,96	0,36
28	0,22	1,17	1,10

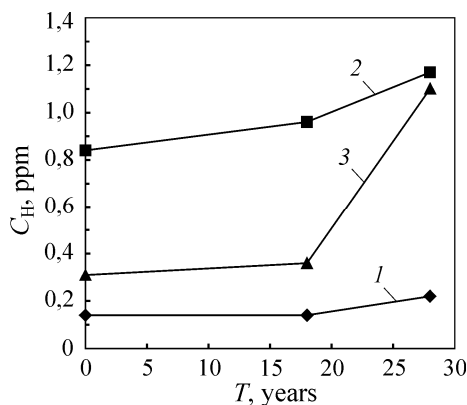
Порівняльний аналіз засвідчив (рис. 4) суттєву чутливість до наводнювання металу газогонів залежно від тривалості експлуатації. Така тенденція зберігається для електрохімічного водню, і під час наводнювання з газоподібного середовища. Особливо потенційно небезпечне використання газоподібного водню у газогонях, які експлуатувалися 18 років і більше, коли здатність металу поглинати водень різко зростає (рис. 4, крива 3).

Рис. 4. Вплив різних режимів наводнювання на концентрацію водню у тривало експлуатованій сталі 10Г2БТ:

1 – без попереднього наводнювання;
2 – електрохімічне наводнювання у розчині NS4; 3 – у газоподібному водні.

Fig. 4. The effect of different hydrogen-charging modes on hydrogen concentration in long-term operated 10Г2БТ steel:

1 – without preliminary hydrogen-charging;
2 – electrochemical hydrogen-charging in NS4 solution; 3 – in gaseous hydrogen.



Слід зазначити, що одержані результати та відповідні висновки узгоджуються з даними праці [20], де досліджували низьковуглецеву сталь із газогону після 52 років експлуатації. Таким чином, необхідно ретельно вивчити стан металу тривало експлуатованих трубопроводів з метою їх подальшого використання для транспортування сумішей природного газу та водню.

ВИСНОВКИ

Виявлено дефекти різного типу у мікроструктурі сталі 10Г2БТ тривало експлуатованих газогонів. Встановлено, що дефектність матеріалу зростає з подовженням терміну експлуатації трубопроводів. Під час транспортування ними природного газу відсутня небезпека їх водневого окрихчення, оскільки навіть під час експлуатації 28 років вміст водню у матеріалі залишається низьким ($C_H = 0,22$ ppm). Однак за потенційного використання таких трубопроводів для транспортування сумішей природного газу та водню ситуація може кардинально змінитись. Сталі зі суттєвою дефектністю мікроструктури здатні інтенсивніше поглинати водень. Навіть під час короткочасного їх наводнювання електрохімічно або у присутності газоподібного водню концентрація водню зростає приблизно у 2–5 разів, що суттєво підвищує ризик водневого окрихчення трубопроводів. Тому для їх використання у водневій енергетичній інфраструктурі необхідна додаткова перевірка.

Acknowledgments. This work was financially supported by the National Research Foundation of Ukraine (Project Number: 2020.02/0049).

1. Nykyforchyn H. In-service degradation of pipeline steels. Degradation Assessment and Failure Prevention of Pipeline Systems / Eds.: G. Bolzon, G. Gabetta, H. Nykyforchyn: Lecture Notes in Civil Eng. – Springer, Cham., 2021. – **102**. – P. 15–29. https://doi.org/10.1007/978-3-030-58073-5_2
2. Askari M., Aliofkhaezrai M., and Afroukhteh S. A comprehensive review on internal corrosion and cracking of oil and gas pipelines // J. of Natural Gas Sci. and Eng. – 2019. – **71**. – Article number: 102971. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2019.102971>.
3. Cheng Y. F. Stress corrosion cracking of pipelines. – New York: John Wiley & Sons, Inc., 2013. – 258 p. <https://doi.org/10.1002/9781118537022>.
4. Kryzhaniv's'kyi E. I., Hrabov's'kyi R. S., and Vytyaz' O. Y. Influence of the geometry of corrosion-fatigue cracks on the residual service life of objects intended for long-term operation // Materials Science. – 2019. – **54**, № 5. – P. 647–655. <https://doi.org/10.1007/s11003-019-00229-8>.
5. Stress-corrosion cracking of gas pipeline steels of different strength / O. I. Zvirko, S. F. Savula, V. M. Tsependa, G. Gabetta, and H. M. Nykyforchyn // Proc. Struct. Int. – 2016. – **2**. – P. 509–516. <https://doi.org/10.1016/j.prostr.2016.06.066>.
6. Nyrkova L. Stress-corrosion cracking of pipe steel under complex influence of factors // Eng. Fail. Anal. – 2020. – **116**. – Article number: 104757. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2020.104757>.
7. Syrotyuk A. M. and Dmytrakh I. M. Methods for the evaluation of fracture and strength of pipeline steels and structures under the action of working media. Part I. Influence of the corrosion factor // Materials Science. – 2014. – **50**, № 3. – P. 324–339. <https://doi.org/10.1007/s11003-014-9724-5>.
8. Dmytrakh I. M., Syrotyuk A. M., and Leshchak R. L. Specific features of electrochemical hydrogenation of low-alloy pipeline steel in a model solution of ground water // Materials Science. – 2021. – **57**, № 2. – P. 276–283. <https://doi.org/10.1007/s11003-021-00542-1>.
9. Syrotyuk A. M. and Dmytrakh I. M. Methods for the evaluation of fracture and strength of pipeline steels and structures under the action of working media. Part 2. Influence of hydrogen-containing media // Materials Science. – 2015. – **50**, № 4. – P. 475–487. <https://doi.org/10.1007/s11003-015-9745-8>
10. A new energy approach to predicting fracture resistance in metals / M. Dutkiewicz, O. Hembara, O. Chepil, M. Hrynenko, and T. Hembara // Mat. – 2023. – **16**, № 4. – Article number: 1566. <https://doi.org/10.3390/ma16041566>.

11. Mytsyk B., Hembara O., and Shchepanskyi P. Determination of hydrogen diffusion coefficients in metals by the method of low mechanical stresses // *Archiv. of Appl. Mech.* – 2022. – **92**, № 11. – P. 3203–3213. <https://doi.org/10.1007/s00419-022-02231-0>.
12. Use of existing steel pipeline infrastructure for gaseous hydrogen storage and transport: A review of factors affecting hydrogen induced degradation / A. Laureys, R. Depraetere, M. Cauwels, T. Depover, S. Hertelé, and K. Verbeken // *J. Nat. Gas Sci. Eng.* – 2022. – **101**. – Article number: 104534. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2022.104534>.
13. *LECO DH603*. Manual, LECO Corporation, 2019.
14. ZEISS, Scanning Electron Microscope ZEISS SIGMA 300, Carl Zeiss SMT Ltd, Cambridge (England), n.d. <https://zeiss-solutions.ru/en/equipment/mikroskopiya/electron-microscopy/zeiss-sigma-300-scanning-electron-microscope/>
15. Krechkovs'ka H. V., Tsyryl'nyk O. T., and Student O. Z. In-service degradation of mechanical characteristics of pipe steels in gas mains // *Strength of Mat.* – 2019. – **51**, № 3. – P. 406–417. <https://doi.org/10.1007/s11223-019-00087-4>.
16. Fractographic features of long term operated gas pipeline steels fracture under impact loading / M. Hredil, H. Krechkovska, O. Student, and I. Kurnat // *Proc. Struct. Int.* – 2019. – **21**. – P. 166–172. <https://doi.org/10.1016/j.prostr.2019.12.098>.
17. Peculiarities of fatigue crack growth in steel 17H1S after long-term operations on a gas pipeline / V. Vira, H. Krechkovska, V. Kulyk, Z. Duriagina, O. Student, B. Vasylyv, V. Cherkes, and T. Loskutova // *Mat.* – 2023. – **16**, № 8. – Article number: 2964. <https://doi.org/10.3390/ma16082964>.
18. Understanding and mitigating hydrogen embrittlement of steels: a review of experimental, modelling and design progress from atomistic to continuum / O. Barrera, D. Bombac, Y. Chen, T. D. Daff, E. Galindo-Nava, P. Gong, D. Haley, R. Horton, I. Katzarov, J. R. Kermode, C. Liverani, M. Stopher, and F. Sweeney // *J. Mat. Sci.* – 2018. – **53**, № 9. – P. 6251–6290. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1978-5>.
19. Dmytrakh I. M., Syrotyuk A. M., and Leshchak R. L. Special diagram for hydrogen effect evaluation on mechanical characterizations of pipeline steel // *J. of Mat. Eng. and Perform.* – 2023. <https://doi.org/10.1007/s11665-023-08215-7>
20. Susceptibility of carbon pipeline steels operated in natural gas distribution network to hydrogen-induced cracking / H. Nykyforchyn, L. Unigovskyi, O. Zvirko, M. Hredil, H. Krechkovska, O. Student, and O. Tsyryl'nyk // *Proc. Struct. Int.* – 2022. – **36**. – P. 306–312. <https://doi.org/10.1016/j.prostr.2022.01.039>.

Одержано 15.02.2023