



VI МЕЖДУНАРОДНЫЙ НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКИЙ СЕМИНАР

ПОВЫШЕНИЕ НАДЕЖНОСТИ МАГИСТРАЛЬНЫХ
ГАЗОПРОВОДОВ, ПОДВЕРЖЕННЫХ
КОРРОЗИОННОМУ РАСТРЕСКИВАНИЮ
ПОД НАПРЯЖЕНИЕМ

17–21 октября 2022 г.
г. Кисловодск



Оценка влияния водородсодержащего газа на изменение свойств металла труб магистральных газопроводов

Настич С.Ю., Егоров В.А., Лопаткин В.А., Арабей А.Б., Конищев К.Б.

ООО «Газпром ВНИИГАЗ», Корпоративный научно-технический центр развития трубной продукции

- 1 Явление водородной деградации (в т.ч. водородное охрупчивание). Основные механизмы применительно к низколегированным трубным сталям
- 2 Обзор стандартов на трубопроводы для водорода
- 3 Методы специальных испытаний для оценки склонности металла к водородной деградации (в т.ч. водородному охрупчиванию)
- 4 Влияние газообразного водорода на механические свойства труб категорий прочности X52 – X100 (K50 – K80)
- 5 Прогнозная оценка изменения механических свойств металла труб класса прочности K60 – K65 под воздействием МВС с концентрацией водорода 10 – 20 % и 100 % водорода
- 6 Выводы

Явление водородной деградации (в т.ч. водородное охрупчивание). Основные механизмы применительно к низколегированным трубным сталям

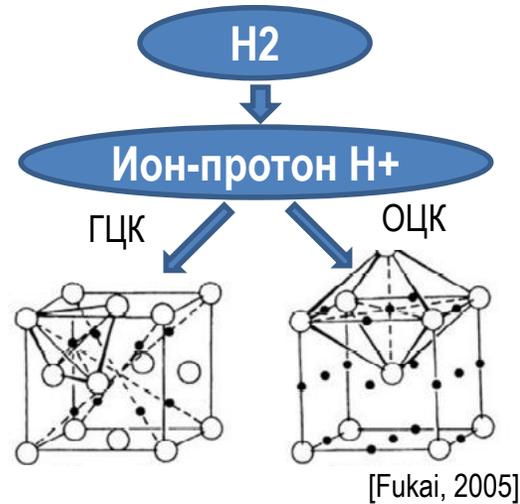
Основные факторы влияния ВО на конструкционный металл

Факторы нагружения и среды:

- концентрация водорода;
- напряжения;
- давление;
- температура;
- скорость деформации

Кристаллическое строение и структурное состояние металла:

- для ОЦК-металлов выше коэффициент диффузии и больше склонность к ВО:
- наличие обратимых и необратимых ловушек водорода;
- образование несплошностей и расслоений



Перемещение иона H в металле:
путем диффузии и взаимодействия с дислокациями

Основные механизмы водородной деградации трубных сталей X52 – X100

IP - внутреннего давления (internal pressure)

HEDE - декогезии, усиленной водородом (hydrogen enhanced decohesion)

HELP - теория локальной пластичности, усиленной водородом (hydrogen enhanced local plasticity)

HESIV – усиленного водородом образования вакансий при напряжениях (hydrogen-enhanced stress-induced vacancy)

Обзор стандартов на трубопроводы для водорода

Стандарты, регламентирующие качество водорода:
ISO 14687:2019

Общие стандарты, по использованию трубопроводов для транспортировки водорода и водородсодержащего газа

Специализированные стандарты для испытаний материалов на водородное охрупчивание (при $T < 200\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Стандарты для испытаний с медленной скоростью деформации $\approx 2 \times 10^{-6}\text{ с}^{-1}$

Стандарты, регламентирующие допустимую концентрацию водорода в природном газе при транспортировке по МГ :
DIN EN 16723; DVGW G 262; DVGW G 260 2013; GS(M)R

ASME B31.12-2019 Hydrogen piping and pipelines (Водородные трубопроводы):
“Option “A” (испытания на воздухе) /
“Option “B” (испытания в 100 % H_2);
 K_{IH} – не менее $55\text{ МПа}\cdot\sqrt{\text{м}}$ ($50\text{ ksi}\cdot\sqrt{\text{in}}$)

ASME BPVC VIII.3.KD-10:
- метод испытаний для определения значения K_{IH} по ASTM E1681;
- метод оценки скорости роста трещины da/dN по ASTM E647

Стандарт ASTM G129

EIGA IGC Doc 121/14 Hydrogen transportation pipelines (Трубопроводы для транспортировки водорода)

ISO 11114-4:
- Испытание на разрыв диска (метод “A”);
- Испытания на трещиностойкость с увеличивающимся смещением (метод “B”);
- Испытание на трещиностойкость при постоянной нагрузке (метод “C”)

Стандарт ASTM G142:
- гладкие образцы;
- образцы с кольцевым надрезом

ISO/TR 15916:2015 Basic considerations for the safety of hydrogen systems (Основные рекомендации по безопасности водородных систем)

Критерий пригодности материала труб (ОМ, МШ, ЗТВ) к водородной эксплуатации по ASME B31.12-2019: $K_{IH} \geq 55\text{ МПа}\cdot\sqrt{\text{м}}$ по ASTM E1681

Методы специальных испытаний для оценки склонности металла к водородной деградации (в т.ч. водородному охрупчиванию) (1)

Методы определения концентрации водорода:

- метод плавления – полная концентрация водорода в металле (C_H);
- газовый анализ методом экстракции в потоке газа носителя при помощи газоанализатора – концентрация диффузионно-подвижного водорода (C^A_H)

Методы определения водородопроницаемости металлов:

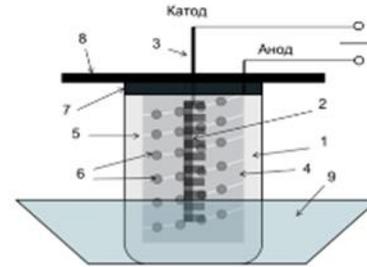
- электрохимический метод с использованием двойной ячейки Деванатана-Стачурски; определяются: коэффициент диффузии водорода D_{eff} , поток проникновения водорода или проницаемость J_{∞} , кажущаяся растворимость водорода C_{app}



Электрохимическая ячейка Деванатана-Стачурски

Методы наводороживания конструкционных металлов:

Электрохимическое насыщение – в ячейке



Электрохимическая ячейка

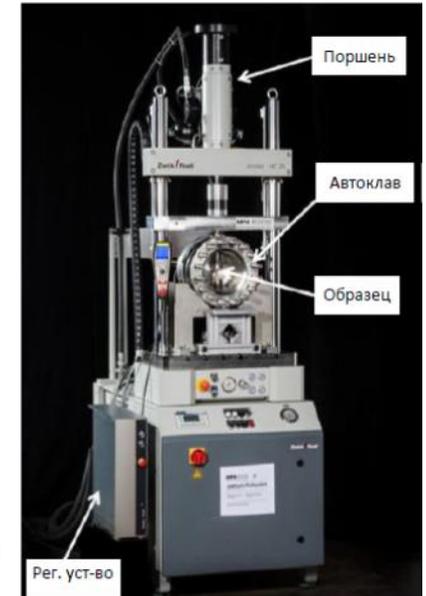
Из газовой фазы при повышенном давлении

Газофазное насыщение в автоклавах

Газофазное насыщение в камере испытательной машины



Автоклавы (ООО «Газпром ВНИИГАЗ»)

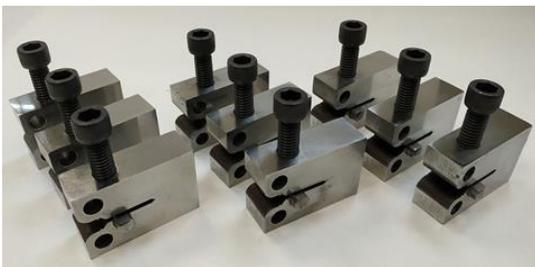


Испытательная машина с камерой высокого давления (Германия)

Методы испытаний для оценки склонности конструкционных металлов к водородному охрупчиванию

Испытания на вязкость разрушения (трещиностойкость)

- 1) Метод оценки трещиностойкости с постоянным раскрытием по ASTM E1681-03(2020) – на образцах “СТ” с нагружением болтом, с выдержкой 1000 ч в H₂;
 - 2) Метод оценки трещиностойкости на основе механики разрушения с увеличивающимся раскрытием по ASTM E1820-21 с нагружением непосредственно в среде водорода с использованием испытательной машины с камерой высокого давления
- Параметр** - по величина критического коэффициента интенсивности напряжений в водороде K_{IH}



Образцы с нагружением болтом для испытаний по ASTM E1681-03(2020)

Испытания на растяжение с медленной скоростью деформирования (SSRT) $\approx 2 \times 10^{-6} \text{ c}^{-1}$

Стандарты на испытания – ASTM G129-21 и ASTM G142 - 98(2016)

Определяемые параметры: снижение показателей пластичности Ψ (RA), δ , предела прочности σ_N (NTS, на образце с надрезом), изменение диаграммы деформации;

Оценочные параметры: $Z_{\Psi} = \Psi_{H_2} / \Psi_{Ar} \times 100\%$; $RRA = (RA_{N_2} - RA_{H_2}) / RA_{N_2} \times 100\%$



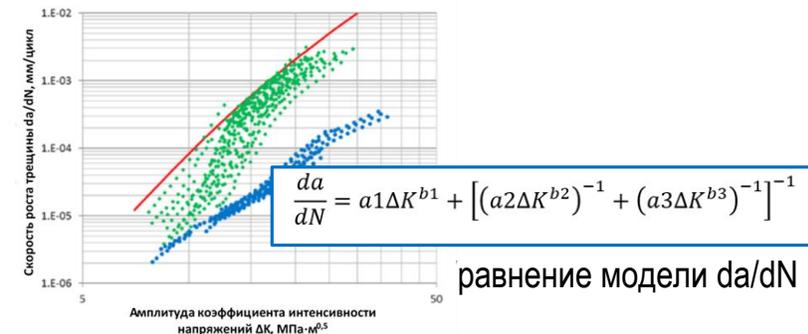
Образец с кольцевым надрезом для испытаний по методу SSRT

Испытания на определение скорости роста усталостной трещины da/dN (FCGR)

Стандарт на испытания – ASTM E 647

Результат: кривая прироста усталостной трещина за цикл нагружения (da/dN) в зависимости от амплитуды коэффициента интенсивности напряжений (ΔK) вида $da/dN = C \Delta K^m$

В стандарте ASME B31.12-2019 представлена модель, дающая верхнюю ограничительную линию для зависимости $da/dN = C \Delta K^m$ для трубных сталей X52 – X100 при давлении H₂ не более 20 МПа с консервативной оценкой





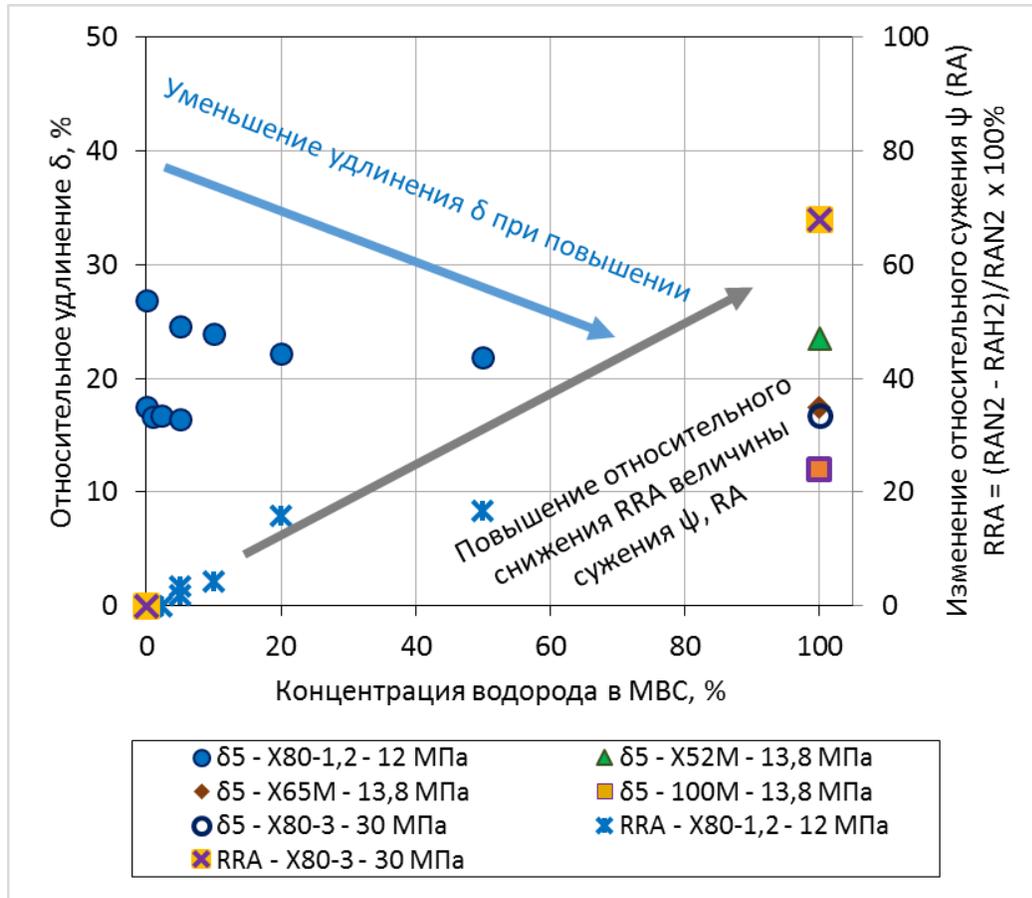
Испытания на растяжение по методу SSRT на стенде КРН с предварительным наводороживанием образцов в автоклаве



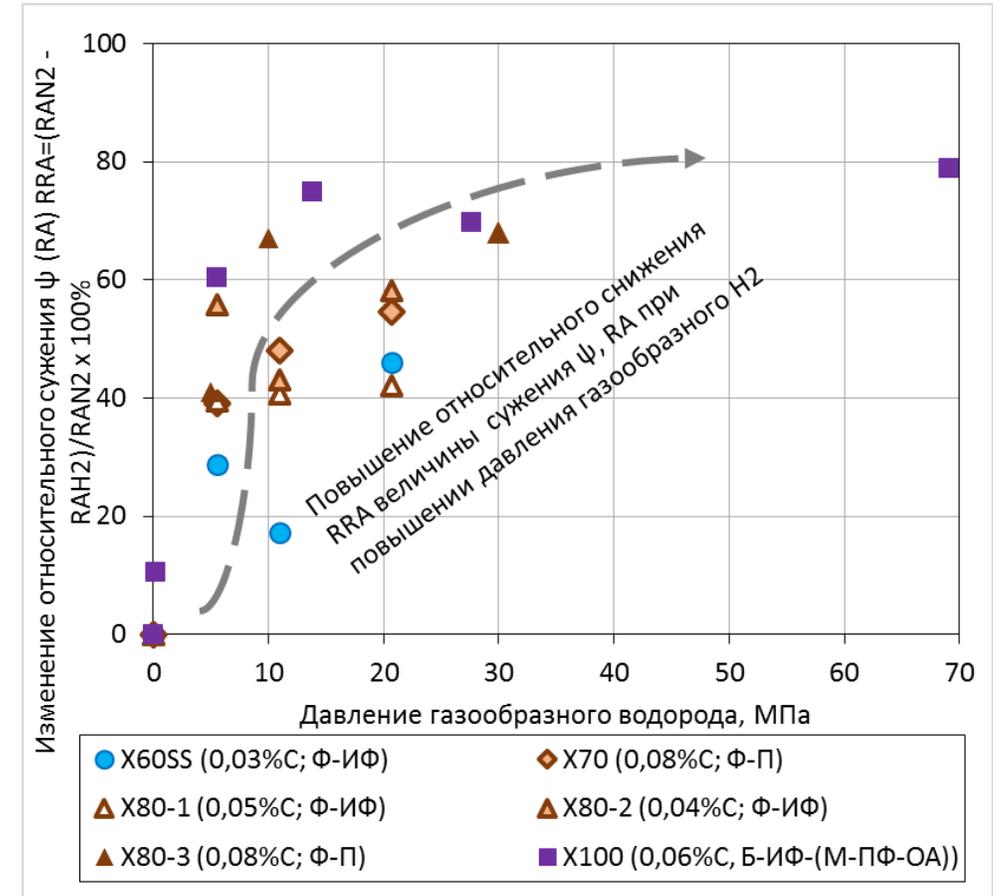
Испытания металла труб МГ на трещиностойкость по ASTM E1681-03(2020) на образцах “СТ” с нагружением болтом в перчаточном ящике и последующей выдержкой в автоклаве в 100% H₂ в течение 1000 ч



Влияние газообразного водорода на механические свойства труб категорий прочности X52 – X100. Показатели пластичности

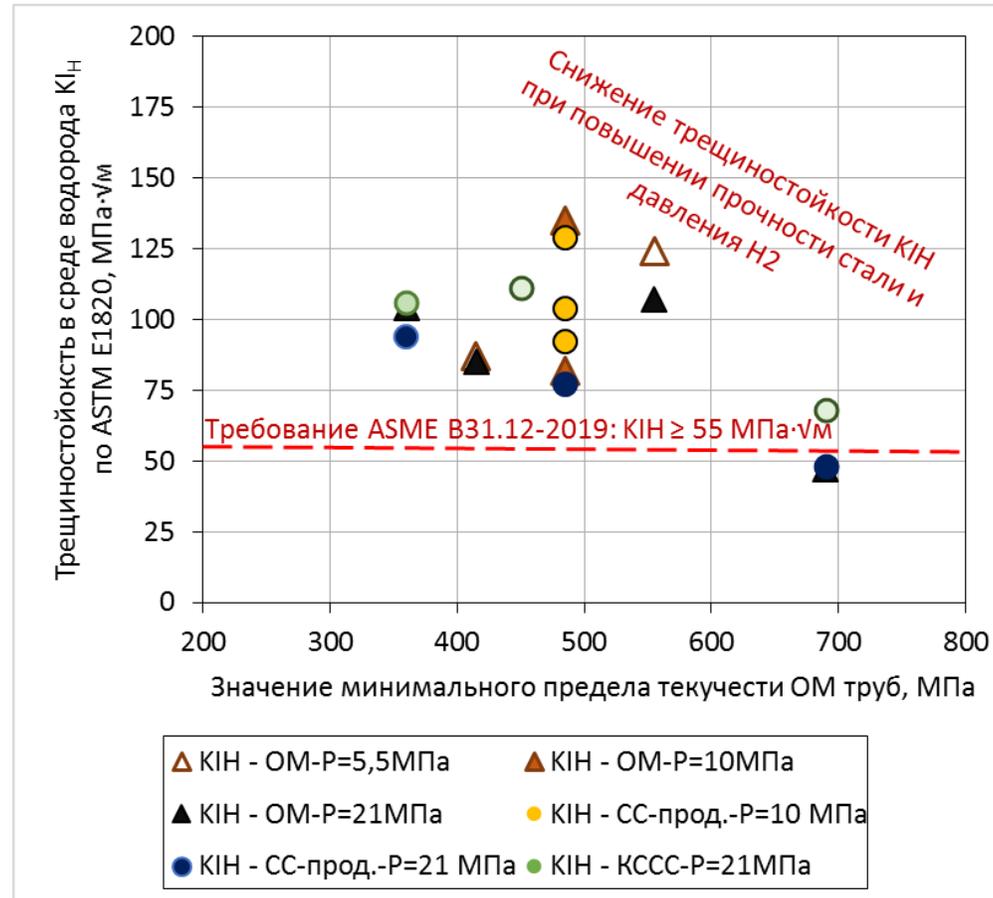


Уменьшение пластичности (удлинения δ , сужения ψ , RA) при повышении концентрации H_2 в MBC.
 Материал - трубные стали X52, X65, X80, X100



Уменьшение пластичности (сужения ψ , RA) при повышении давления газообразного H_2 .
 Материал - трубные стали X60, X70, X80, X100

Влияние газообразного водорода на механические свойства труб категорий прочности X52 – X100 (K50 – K80) (3)



Снижение трещиностойкости K_{IH} при повышении прочности стали и давления H_2 .
Материал - трубные стали X52, X60, X65, X70, X80, X100

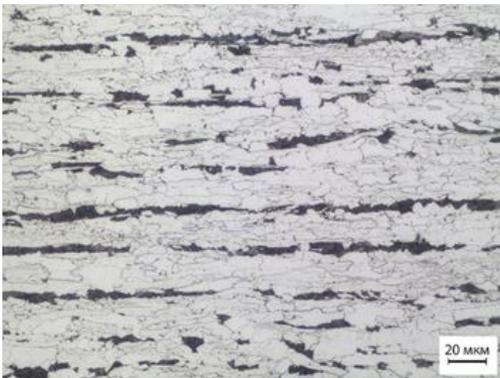
Прогнозная оценка изменения механических свойств металла труб класса прочности К60 – К65 (общие данные)

Изменение механических свойств металла труб класса прочности К60 – К65 под воздействием 100 % водорода и МВС с концентрацией водорода 10 – 20 % при давлении транспортируемой среды 10 – 12 МПа / 20 – 30 МПа

Свойство	Показатель	100% водород	МВС с концентрацией водорода 10-20 %	
		10 – 12 МПа	10 – 12 МПа	20-30 МПа
Пластические свойства	Относительное сужение ψ (RA)	снижение на $\leq 60\%$	снижение на $\leq 20\%$	снижение на $\leq 20\%$
	Относительное удлинение после разрыва δ	снижение на $\leq 20\%$	снижение на $\leq 10\%$	снижение на $\leq 10\%$
Вязкость разрушения (трещиностойкость)	Критический коэффициент концентрации напряжения в водороде K_{IH}	снижение на $\leq 50\%$ (до $\approx 75-130 \text{ МПа}\cdot\sqrt{\text{м}}$)	снижение на $\leq 50\%$ (до $\approx 75-130 \text{ МПа}\cdot\sqrt{\text{м}}$)	снижение на $\gg 50\%$ (до $\approx 70-75 \text{ МПа}\cdot\sqrt{\text{м}}$)
Скорость роста трещины	Подрастание трещины за цикл нагружения da/dN	возрастает в ≈ 30 раз	возрастает в ≈ 10 раз	возрастает в ≈ 10 раз
Прочность	Предел текучести σ_T , предел прочности σ_B	незначительное изменение	незначительное изменение	незначительное изменение
Срок эксплуатации МГ	Количество циклов нагружения-разгрузки	снижение в ≈ 30 раз	снижение в ≈ 10 раз (при 5% H ₂)	н.д. (данные до 20 МПа)

Трубы на рабочее давление до 7,4 МПа – «старые»:

- класс прочности К60, размер $\text{Ø}1420 \times 15,7-19,5$ мм;
- годы поставки с 1977 по 1986 г.; производители: "Mannesmann", "Italsider", "Nippon Kokan", "Sumitomo Corporation", "Nippon Steel", "ХТЗ" (двухшовная);
- микроструктура стали – ферритно-перлитная, с сильной полосчатостью;
- сопротивляемость разрушению – удовлетворительная ($\text{KCV}^{20} \approx 120-150$ Дж/см²); расщепления в изломе



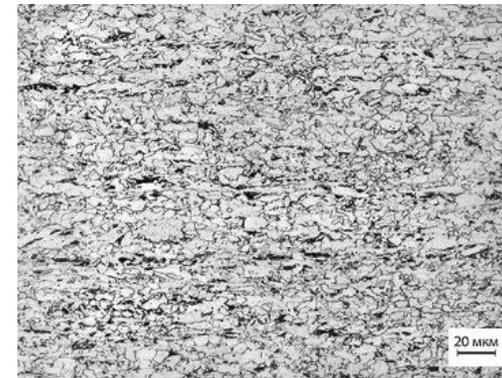
Микроструктура металла «старой» трубы К60 (сталь 10Г2ФБ, НКП)

Трубы на рабочее давление до 9,8 МПа 11,8 МПа и для подводных МГ:

- класс прочности К60, К65;
- годы поставки - с 2006 г. – н.в.; производители: трубные заводы РФ;
- микроструктура стали – мелкодисперсная ферритно-бейнитная;
- сопротивляемость разрушению – высокая ($\text{KCV}^{20} \geq 250-300$ Дж/см²);
- нет склонности к расслоениям.

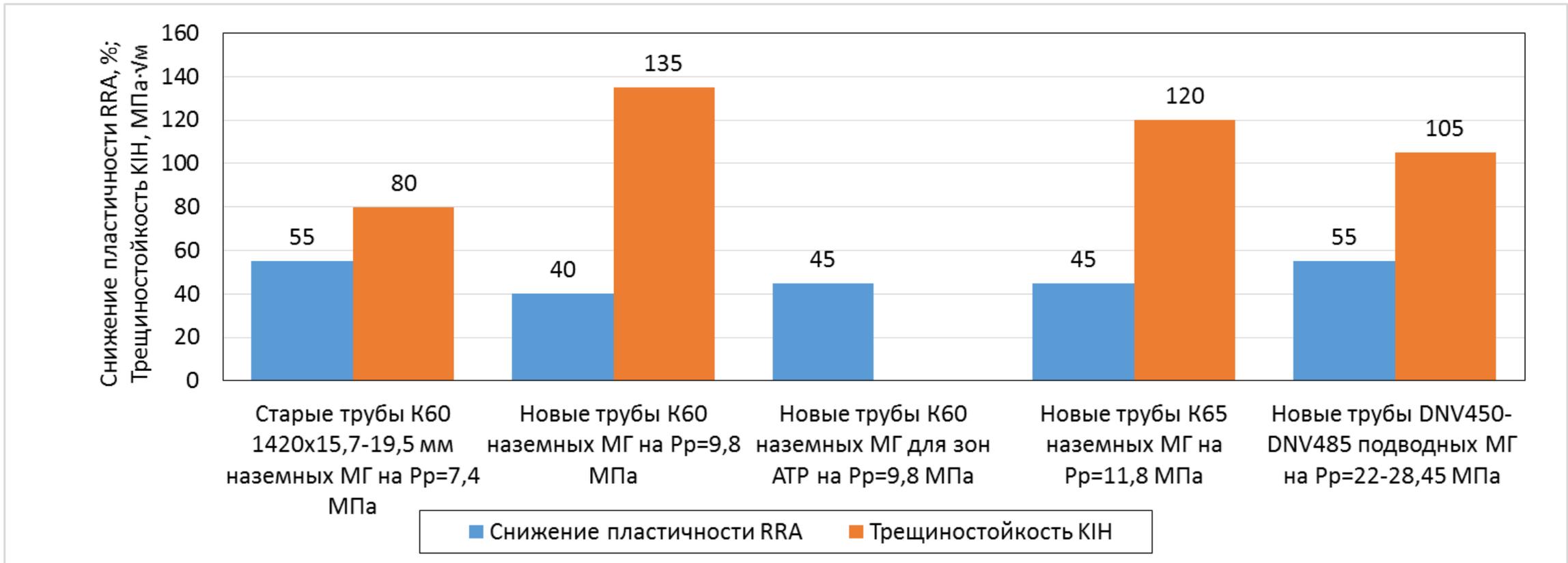
Основные типы труб и МГ:

- 1) Трубы класса прочности К60 $\text{Ø}1420 \times 21,6-26,4$ мм на Рр до 9,8 МПа;
- 2) Трубы класса прочности К65 $\text{Ø}1420 \times 23,2-27,7$ мм на Рр до 11,8 МПа;
- 3) Трубы подводных МГ класса прочности L450 и L485



Микроструктура металла «новой» трубы К60 (сталь 06Г2НДФБ, ТМО)

Прогнозная оценка изменения механических свойств металла труб класса прочности K60 – K65 в зависимости от типа структуры стали и давления газа (2)



Оценка склонности к ВО труб МГ в зависимости от класса прочности и рабочего давления МГ

1 К настоящему времени имеется достаточно полное понимание об основных механизмах и закономерностях воздействия газообразного водорода при повышенном давлении на конструкционные металлы, на основании чего разработаны специальные методы лабораторных исследований для оценки изменения механических свойств и типа разрушения конструкционных металлов под воздействием водородсодержащих сред.

2 Воздействие водорода на конструкционные металлы при температурах $T < 200^{\circ}\text{C}$ приводит к водородной деградации, в т.ч. к водородному охрупчиванию (ВО), что проявляется как склонность металла к разрушению при напряжении ниже предела текучести, снижению пластичности и изменению деформационной способности металла. Охрупчиванию в большей мере подвержены металлы с ОЦК-кристаллической решеткой, к которым относятся ферритные низколегированные стали для труб МГ.

3 Процесс ВО ферритных низколегированных сталей для труб МГ, по современным представлениям, описывается механизмами (моделями), которые основаны на различных схемах взаимодействия ионов водорода с дислокациями, слоями атомов и вакансиями в структуре стали (кроме IP), в том числе: внутреннего давления (IP); декогезии, усиленной водородом (HEDE или HID); локальной пластичности, усиленной водородом (HELP) и эмиссии дислокаций, индуцированной адсорбцией (AIDE); увеличения концентрации водородно-стимулированных деформационных вакансий (HESIV).

4 Требования по использованию трубопроводов для транспортировки водорода и водородсодержащего газа представлены в общих стандартах ASME B31.12-2019, IGC Doc 121/14 и техническом отчете ISO/TR 15916:2015, которые дают указания по основным аспектам использования таких трубопроводов: проектированию, обеспечению безопасности, выбору материала, эксплуатации и ремонту и т.п. Материал труб должен соответствовать требованиям API 5L / ISO 3184 для исполнения PSL2.

Выводы (2)

5 Критерием пригодности материала является получение соотношения K_{IH} и приложенного K_{IAPP} : $K_{IAPP} \leq K_{IH}$. Норматив для величины K_{IH} содержится только в ASME B31.12-2019: значение K_{IH} должно быть не менее $55 \text{ МПа} \cdot \sqrt{\text{м}}$.

6 Общая закономерность ВО конструкционных сталей состоит в увеличении склонности к ВО при повышении прочности металла.

7 Характеристики пластичности стали снижаются при уменьшении скорости деформации, а также при повышении давления водорода или увеличении концентрации водорода в МВС.

8 Величина трещиностойкости K_{IH} среде 100% водорода для ОМ труб категорий прочности от X52 (K50) до X80 (K65) и X100 (K80), а также МШ продольных и кольцевых сварных соединений этих труб, имеет явную тенденцию к снижению при увеличении предела текучести металла, а также при повышении давления 100% ГВ от 5 МПа до 21 МПа.

9 Кинетика роста трещины (da/dN) в ОМ и сварных соединениях труб разных категорий прочности (от X52 (K50) до X100 (K80)) в среде 100% газообразного водорода при давлении до 21 МПа является примерно одинаковой, величина da/dN повышается в 10 – 30 раз по сравнению с нейтральной средой.

10 Установлены количественные изменения механических свойств металла труб класса прочности K60 – K65 под воздействием водорода (в составе МВС и 100%) при давлении 10 – 12 МПа, главными из которых являются: снижение значений ψ (RA) на величину до $\approx 60\%$ (до 20%) и δ – на величину до $\approx 20\%$ (10 %); снижение трещиностойкости в среде 100% водорода на $\approx 50\%$; увеличение скорости роста трещины (da/dN) в ≈ 10 раз при наличии 5% водорода в МВС, и в ≈ 30 раз – при концентрации водорода 100%.

Спасибо за внимание!