

# ТРАНСПОРТ ТА ЗБЕРІГАННЯ НАФТИ І ГАЗУ

УДК 620.194:620.197

## КОРОЗІЙНО-ВОДНЕВА ДЕГРАДАЦІЯ ПРОМИСЛОВИХ НАФТОПРОВОДІВ (ОГЛЯД)

<sup>1</sup>Є.І. Крижанівський, <sup>2</sup>Г.М. Никифорчин, <sup>2</sup>О.І. Звірко

<sup>1</sup>ІФНТУНГ, 76019, м. Івано-Франківськ, вул. Карпатська, 15, тел.(03422) 42123,  
e-mail: public@iung.edu.ua

<sup>2</sup> Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України, 79601, м. Львів, вул. Наукова, 5,  
тел. (0322) 632133; e-mail: nykyfor@ipt.lviv.ua

*Подано аналіз руйнування промислових нафтопроводів при корозійній і корозійно-механічній дії. Особлива увага приділена деградації внутрішніх поверхонь труб в умовах вуглекислотної, сірчановодневої і мікробіологічної корозії, а також сірчановодневого корозійного розтріскування і корозійної втоми.*

Ключові слова: корозія, захисні плівки, корозійна втома

*Дан анализ разрушения промысловых нефтепроводов при коррозионном и коррозионно-механическом воздействии. Особое внимание уделено деградации внутренних поверхностей труб в условиях углекислотной, сероводородной и микробиологической коррозии, а также сероводородного коррозионного растрескивания и коррозионной усталости.*

Ключевые слова: коррозия, защитные пленки, коррозионная усталость

*The fracture analysis of industrial oil pipelines at corrosion and corrosion-mechanical influence has been done. The special attention is given for degradation of internal pipe surfaces in the conditions of carbon dioxide, hydrogen sulphide and microbiological corrosion, and hydrogen sulfide stress corrosion cracking and corrosion fatigue as well.*

Keywords: corrosion, protective films, corrosion fatigue

Нафтодобувна галузь одна з найбільших споживачів металу, який використовується як основний матеріал для трубопровідних комунікацій. Найпоширеніші вуглецеві та низьколеговані сталі, до яких ставляться вимоги забезпечення конструкційної міцності у широкому діапазоні температур та тисків за високої агресивності ґрунту і транспортованого середовища. Для промислових нафтопроводів транспортування неочищеного продукту корозивна дія ґрунту на зовнішню поверхню труб менш важлива, ніж вплив транспортованого продукту на внутрішню поверхню, що їх відрізняє від магістральних трубопроводів. Цілісність промислової трубопровідної мережі в значній мірі залежить від фізико-хімічних властивостей водного та вуглеводневого складових нафтопродукту, наявністю в ньому розчинених газів. На інтенсивність розвитку корозійних уражень внутрішньої поверхні промислових трубопроводів впливають вміст у транспортованому середовищі механічних домішок, хімічний склад по-

путної пластової води, режим потоку та наявність корозивно-активної мікрофлори [1-4]. У всіх випадках корозію спричиняє водна фаза. Вуглеводнева фаза не є агресивною завдяки природним поверхнево-активним речовинам (в основному, нафтових кислот), здатних інгібувати корозію, утворюючи тонкі захисні плівки на поверхні металу. Проте це не означає її інертності в загальному процесі корозійного та корозійно-механічного руйнування, оскільки вона слугує акумулятором і транспортером до водної фази корозивно-агресивних та наводнювальних складників.

За невисокої швидкості руху продукту (0,1...0,9 м/с) формується розшарована структура потоку газорідних сумішей і вода виділяється в окрему фазу. Понад водою рухаються легші нафтова емульсія та газ. На межі розділу рідких фаз виникають хвилі, переміщення яких супроводжує відривання крапель води та їх обертання, що призводить до виникнення вихрових водних доріжок вздовж нижньої твірної

труби. Механічні домішки (карбонати та сульфід заліза, пісок та глина), які присутні у водній фазі, попадають у вихровий потік і гідроерозійно руйнують захисну плівку. Таким чином, в околі нижньої твірної труби функціонує гальванічна макропара метал – покрита відкладеннями поверхня, в результаті чого на початковій стадії появляється низка корозійних виразок, які згодом зливаються в неперервну канавку шириною 20...60 мм та довжиною 5...20 м [4]. Аномально високі швидкості корозії  $K$  (5...8 мм/рік) зумовлені співвідношенням площ електродів: невеликий за площею анод у нижній частині труби та катод, який в десятки разів перевищує за площею анодний електрод.

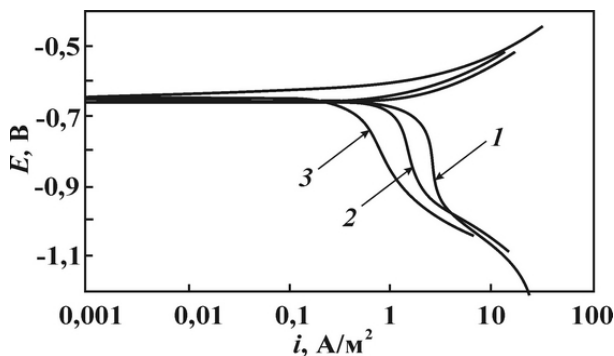
Небезпечними, з огляду корозивної агресивності, є транспортований нафтопродукт, корковий (снарядний) та розшарований режимі потоку. Проходження “корку” газу по ділянці трубопроводу зумовлює його сильну вібрацію. При цьому пружно-пластичні деформації, локалізовані у концентраторах напружень, призводять до інтенсивної локальної механохімічної корозії та розвитку корозійно-втомних тріщин.

**Корозія у двофазних середовищах нафта – вода.** Змочувальна здатність нафти залежить від низки чинників: знижується у присутності  $H_2S$  та зі зростанням температури, підвищується при збільшенні вмісту нафти у воді, високої твердості води, великій швидкості коалесценції краплин нафти, малій швидкості руху середовища [2, 3]. Пластові води нафтових родовищ – високомінералізовані розчини солей [3], які суттєво впливають на корозію трубопроводів лише за присутності в них  $H_2S$ ,  $CO_2$  або  $O_2$ . Швидкість корозії залежить від рН водного середовища: за рН < 5,5 рівень  $K$ , як правило, високий, незалежно від вмісту води (навіть, якщо всього 1%), тоді як при рН > 6,6 він незначний, навіть якщо обводненість 95%.

Корозія сталі інтенсивніша на межі фаз нафта – вода, ніж в окремих фазах. У присутності  $H_2S$  ця відмінність ще більша –  $K$  вища на порядок. У двофазній системі під впливом гідрофільної оксидної плівки на поверхні сталі метал вибірково змочується водним електролітом з утворенням ввігнутого меніску з тонкою плівкою електроліту між металом та вуглеводневою фазою. Оскільки розчинність газів у вуглеводневій фазі є значно вищою, ніж у воді, швидкість корозії під плівкою електроліту на межі фаз різко зростає, що локалізує корозійне руйнування.

Важливим чинником агресивності водної фази є її мінералізація, у першу чергу, хлорид-іони. Зокрема,  $K$  середньовуглецевої сталі зростає на 23% і 73% при додаванні 0,1% і 0,4%  $NaCl$  відповідно [5]. Однак, такий вплив спостерігається до певних меж: суттєве підвищення мінералізації веде до зниження  $K$  через зменшення розчинності кисню (деполяризатора) та утруднення дифузійних процесів через зростання в'язкості електроліту [6]. Аналогічно впливає концентрація  $NaCl$  (від 0,5 до 250 г/л)

на  $K$  сталі Ст3 у насиченому  $H_2S$  і  $CO_2$  водних розчинах за температури 40 °С [7]: максимальна швидкість корозії досягається за концентрації 50 г/л. Припускають, що первинний ріст  $K$  пов'язаний із руйнуванням сульфідної плівки при збільшенні концентрації  $NaCl$ , а наступне її зменшення – з блокуванням активних ділянок металу хлорид-іонами та зниженням розчинності  $H_2S$  при зростанні мінералізації. При підвищенні концентрації хлоридів суттєво прищипується локальна  $CO_2$ -корозія [8], проте знижується швидкість загальної  $CO_2$ -корозії (рис. 1 [9]).



1 – 3%  $NaCl$ ; 2 – 10%; 3 – 20%.

**Рисунок 1 – Вплив концентрації  $NaCl$  на потенціодинамічні криві вуглецевої сталі С1018 у розчинах, насичених  $CO_2$ , за швидкості обертання електроду 1000 об/хв і рН = 4 [9]**

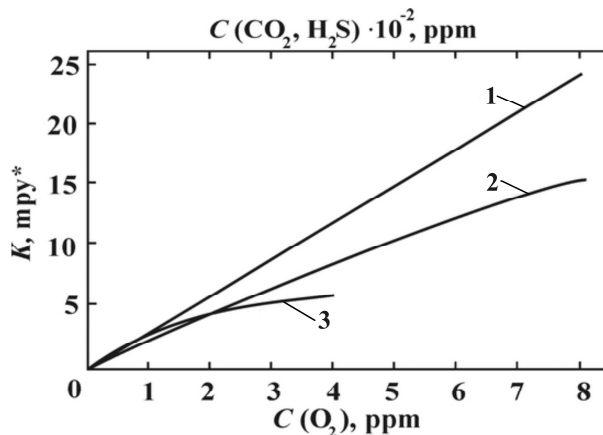
Значно впливають на швидкість корозії бікарбонати, які підвищують рН розчину, що знижує  $K$  навіть тоді, коли парціальні тиски  $CO_2$  і  $H_2S$  досить високі. Бікарбонати можуть бути присутніми у значних кількостях у пластових водах (до 20 мг-екв/л) [10, 11] і є природними інгібіторами.

Сумісно іони  $Cl^-$  та  $HCO_3^-$  знижують швидкість корозії. Авторами праці [12] показано, що буферувальна дія карбонатно-бікарбонатного розчину підвищує корозійну тривкість пітингів. Однак одночасна присутність в системі  $Cl^-$ -іонів та  $H_2S$  призводить до зростання  $K$ . Сірководень інтенсифікує корозію, оскільки утворені плівки сульфиду заліза, які володіють певними захисними властивостями, в присутності  $Cl^-$ -іонів стають пористими [13].

Внутрішню корозію трубопроводів ослаблюють іони кальцію та магнію, які утворюють з  $HCO_3^-$ -іоном нерозчинні осади. З цим пов'язані вищі значення лабораторно виміряних швидкостей корозії, ніж виявлені операторами трубопроводів, що вказує на складність прогнозування швидкості корозії трубопровідної сталі в експлуатаційних умовах за величиною парціального тиску  $CO_2$  [14]. Показано [15], що в середовищі, що перемішується, інгібувальний вплив іонів  $Ca^{2+}$  та  $Mg^{2+}$  зростає, що пов'язано з кращим підведенням їх до поверхні та підвищенням швидкості утворення захисної плівки.

Із газів найважливішими з огляду на корозивну агресивність транспортованого продукту

є розчинені у воді кисень, диоксид вуглецю та сірководень (рис. 2 [16]). Кисень виступає як сильний окиснювач, а диоксид вуглецю та сірководень утворюють у воді слабкі кислоти.



**Рисунок 2 – Залежність швидкості корозії сталі від концентрації  $C$  кисню (1), диоксида вуглецю (2) та сірководню (3) у водній фазі (2...5 г/л NaCl, < 50 ppm  $HCO_3^-$ ) за 25°C та тривалості експозиції 5...7 днів [16]:  
1 мм/рік = 0,0254 мм/рік**

Швидкість корозії сталі у водному середовищі зростає пропорційно вмісту кисню, призводячи, в основному, до локального руйнування металу внаслідок утворення аераційних гальванопар, які в нафтопромислових трубопроводах виникають в результаті осідання піску та глини в нижній частині труб, куди утруднений доступ кисню. Утворення анодних зон можливе і у верхній частині трубопроводів при скупченні пухирів інертного газу (азоту, метану та ін.). Швидкість розвитку місцевих корозійних уражень досягає 0,2...5,0 мм/рік, і через 6...8 міс. у трубопроводах з товщиною стінки 5...8 мм з'являються наскрізні виразки [17].

Роль кисню у сульфидовмісних середовищах складніша, оскільки він може призвести до утворення елементарної сірки, кислот, а в деяких випадках полісульфіду, які інтенсифікують корозію металу. Такі умови спостерігаються при запомповуванні сірководеньмісних солових розчинів або стічних вод у нафтові родовища. Проведено порівняння еквіваленту мінімально необхідного опору пітингової корозії ( $PRE$ ) в умовах, що моделюють обслуговування сірководеньмісних нафтових родовищ, при однакових параметрах середовища (0,7 кПа  $H_2S$ , 138 кПа  $CO_2$ , 2 мг-екв/л  $HCO_3^-$ , 30000 ppm  $Cl^-$ , 65 °C) за аерації та деаерації [18]: у деаерованих середовищах  $PRE$  становить лише 12, проте в керованих – 30.

**Вуглекислотна корозія.** Механізм та кінетика вуглекислотної корозії детально вивчені. Диоксид вуглецю впливає на кислотність води і утворення захисної карбонатної плівки. На  $CO_2$ -корозію впливає низка параметрів [1-3, 19, 20]: температура, парціальний тиск  $CO_2$ , режим потоку, рН, утворення плівок продуктів корозії, концентрація карбонової кислоти, змочування

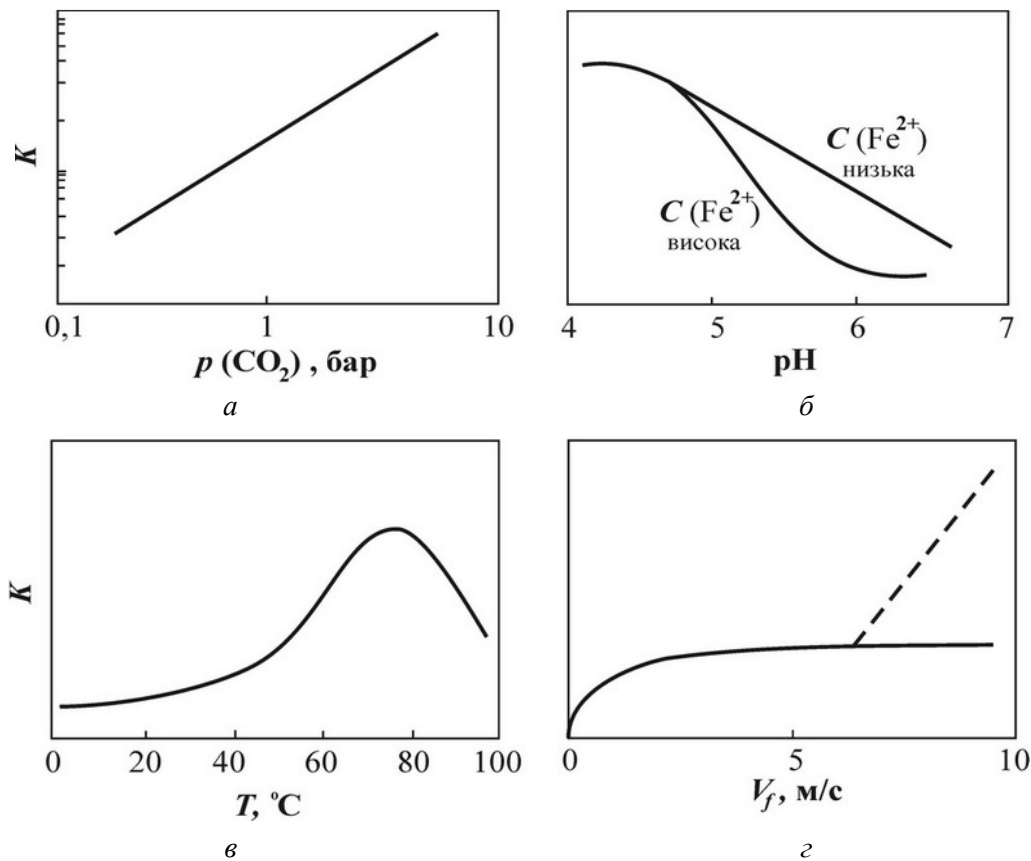
водою, мікроструктура металу (зварних з'єднань, передісторія металу) тощо. Вплив деяких з них тісно пов'язаний між собою, тому важко передбачити загальний результат. Зокрема, за постійних температури (90 °C), парціального тиску  $CO_2$  (2 бар), швидкості потоку (4 м/с) та рН (5,0)  $K$  може коливатися у межах 1...20 мм/рік.

Існує два основних уявлення про механізм  $CO_2$ -корозії. За першим корозія визначається значенням рН, а катодний процес протікає з концентраційною поляризацією. Поряд з протонами та  $HCO_3^-$ -іонами у розчині присутня велика кількість недисоційованих молекул  $H_2CO_3$ , які поповнюють протонами приелектродний шар. Згідно іншої теорії у корозійному процесі приймають участь не тільки протони від дисоціації  $H_2CO_3$ , але й сама карбонова кислота [20].

Утворення захисних плівок  $FeCO_3$  залежить від температури середовища та концентрації іонів заліза, оскільки для їх осадження необхідне насичення іонами  $Fe^{2+}$  у 5-10 разів більше, ніж термодинамічно розраховані значення розчинності [21]. За низьких концентрацій  $Fe^{2+}$  переважає в продуктах корозії сполука  $FeOFeCO_3$  [17]. При високому вмісті  $Fe^{2+}$  (170 мг/л і більше) у результаті гідролізу продуктів корозії приелектродний шар сильно підлужнюється до рН > 8,3 і з'являється можливість утворення іонів  $CO_3^{2-}$  та сидериту ( $FeCO_3$ ), який осаджується суцільним шільним шаром на раніше утвореній сполуці  $FeOFeCO_3$  і поряд з іншими чинниками сильно сповільнює корозію. Крім того, іони  $Fe^{2+}$  взаємодіють з  $OH^-$ -іонами, утворюючи малорозчинний у воді  $Fe(OH)_2$ , який окиснюється молекулярним киснем до  $Fe(OH)_3$ . Ці продукти практично не гальмують процесу корозії.

Загальні тенденції впливу парціального тиску  $CO_2$ , рН, температури  $T$  та швидкості потоку на  $K$  вуглецевої сталі представлено на рис. 3 [1]. З підвищенням температури корозія пришвидшується, а потім спадає. Максимум  $K$  зі збільшенням тиску  $CO_2$  зміщується в бік вищих температур [17]. Загалом найінтенсивніша корозія за температур близько 100 °C. Така особливість пов'язана з процесом утворення  $FeCO_3$  і зумовлює три типи корозійної поведінки: нижче 60 °C (загальна корозія), близько 100 °C (пітингоутворення та корозія кільцевого типу) та вище 150 °C (висока корозійна тривкість внаслідок утворення захисних плівок  $FeCO_3$ ). Що вища температура, тим менша розчинність  $FeCO_3$  [22].

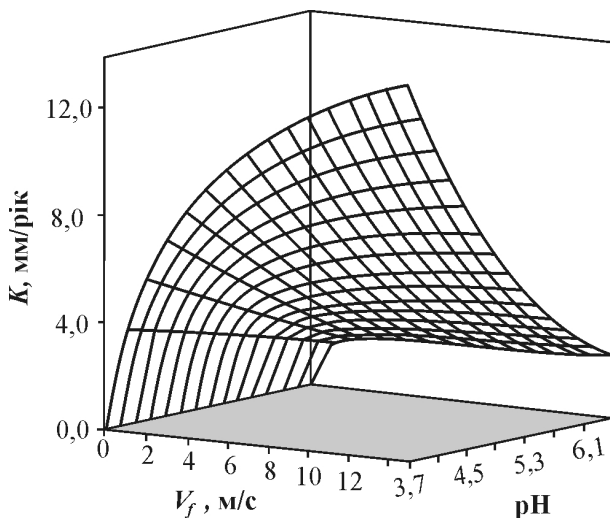
Зі збільшенням швидкості багатофазного потоку з 2 до 8...10 м/с  $K$  зростає, потім стабілізується і за 10...12 м/с різко збільшується через дію корозійно-ерозійного чинника. Зі зменшенням парціального тиску  $CO_2$  високі  $K$  досягаються за вищою швидкістю потоку. Посилення корозивної дії при зростанні швидкості потоку пов'язано зі збільшенням притоку до катодних ділянок молекул  $CO_2$  та можливістю їх участі у катодному процесі [17, 23, 24]. Вплив швидкості потоку на швидкість корозії



*a* – парціальний тиск  $\text{CO}_2$ ; *б* – рН за низької та високої концентрації іонів  $\text{Fe}^{2+}$ ; *в* – температура; *г* – швидкість потоку

**Рисунок 3 – Схематичне подання впливу різних параметрів на швидкість  $\text{CO}_2$ -корозії вуглецевої сталі [1]**

у  $\text{CO}_2$ -вмісному середовищі для різної кислотності середовища показано на рис. 4 [24].

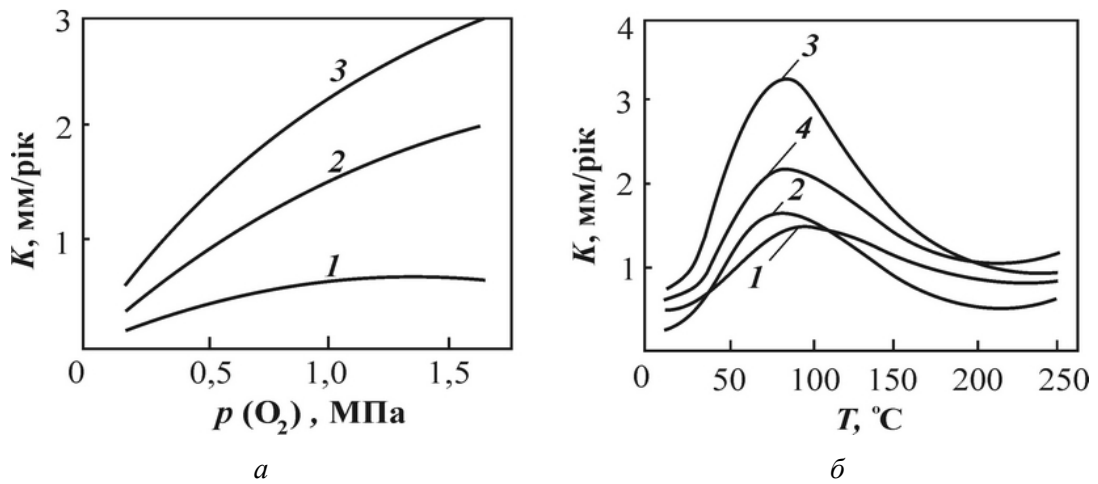


**Рисунок 4 – Вплив швидкості потоку на швидкість корозії у  $\text{CO}_2$ -вмісному середовищі (1 бар  $\text{CO}_2$ , 40 °C) [24]**

Концентрація кисню сильно впливає на швидкість вуглекислотної корозії тільки в температурному діапазоні 40...80°C (рис. 5а) – зі збільшенням парціального тиску кисню до 1,5 МПа  $K$  зростає у 3-4 рази (кисень прискорує катодну реакцію відновлення іонів водню у корозійному процесі за участю  $\text{CO}_2$ ) [25]. Разом з тим, за 100...250 °C кисень майже не впливає на  $K$ .

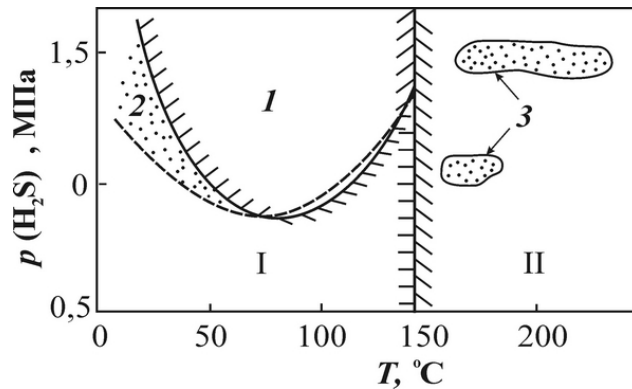
Встановлено, що сірководень (парціальний тиск  $\text{H}_2\text{S} < 0,5$  МПа) прискорює  $\text{CO}_2$ -корозію вуглецевої сталі у 1,5-2 рази в діапазоні температур 20...80°C (рис. 5б). З подальшим збільшенням концентрації  $\text{H}_2\text{S}$  від 0,5 до 1,5 МПа  $K$  знижується, особливо в діапазоні температур 100...250°C внаслідок захисної дії плівок  $\text{FeS}$  і  $\text{FeCO}_3$ . Особливості впливу  $\text{H}_2\text{S}$  і температури на корозійну тривкість вуглецевої сталі показано також на рис. 6 [25]. Встановлено, що малі концентрації  $\text{H}_2\text{S}$  (5 ppm) виявляють інгібувальну дію у присутності  $\text{CO}_2$  за температур від 25 до 55°C [26], що пов'язано з утворенням на поверхні сталі щільних захисних плівок.

Корозійна тривкість трубопровідних сталей у  $\text{CO}_2$ -вмісних середовищах залежить від їх хімічного складу та структури [19, 23]. Виявлено роль границь перліту у структурі сталі в її схильності до локальної корозії, однак не знайдено кореляції між концентрацією легувальних елементів (наприклад, Ni, Cr, Mo) та  $K$ . Показано (рис. 7 [27]), що сталі API X60 властива вища корозійна тривкість порівняно зі сталями API X52, API X56 і L80. З підвищенням температури збільшується  $K$  через утворення порис-



*a* -  $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$  (1),  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  (2) і  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  (3); *б* -  $p_{\text{H}_2\text{S}} = 1,5$  МПа (1), 1,0 (2), 0,5 (3) і 0 (4) МПа

**Рисунок 5 – Вплив парціального тиску кисню  $p_{\text{O}_2}$  (а) та температури  $T$  (б) на  $K$  вуглецевої сталі у 5 %-му розчині NaCl за тиску  $\text{CO}_2$  1,5 МПа (тривалість експозиції 96 год., швидкість потоку 2,5 м/с) [25]**



I – пришвидшення корозії сірководнем; II – утворення захисної плівки  $\text{FeCO}_3$ ;  
1 – уповільнення корозії через тимчасове утворення  $\text{FeS}$ ; 2 – можливого осідання  $\text{FeS}$ ;  
3 – одночасного виділення  $\text{FeS}$

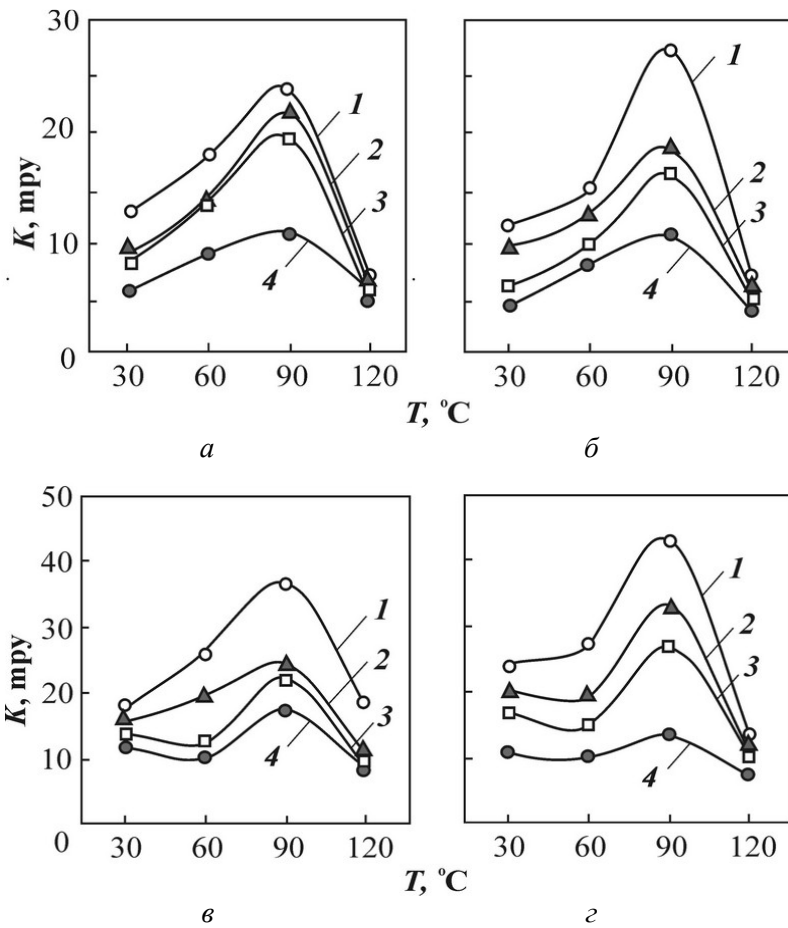
**Рисунок 6 – Різні області  $\text{CO}_2$ -корозії залежно від парціального тиску  $\text{H}_2\text{S}$  та температури [25]**

тих плівок карбонату заліза. Хлорид-іони легко проникають до поверхні та значно пришвидшують корозію в діапазоні температур  $60\text{...}90\text{ }^{\circ}\text{C}$ . При подальшому збільшенні температури зменшується  $K$  у зв'язку з утворенням щільного однорідного шару карбонату заліза. За підвищення тиску  $\text{CO}_2$  зростає утворення слабкої карбонатової кислоти ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ), що підвищує  $K$ . Але за вищих  $T$  бікарбонат-іони ( $\text{HCO}_3^-$ ) продукують більше карбонат іонів ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), що призводить до утворення менш розчинних карбонатів заліза і підвищення рН, тому  $K$  значно зменшується, як показано на рис. 7г за температури  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Присутність невеликої кількості  $\text{H}_2\text{S}$  (0,4 ppm) значно підвищує  $K$ .

Швидкість загальної  $\text{CO}_2$ -корозії значно знижується під інертними твердими відкладеннями (порошок  $\text{SiO}_2$ , скляні кульки, пісок) внаслідок сповільнення електродних реакцій (рис. 8) [28]. Між пористістю відкладень та  $K$  спостерігається лінійна залежність. Значення рН в об'ємі розчину не впливає на корозію сталі API

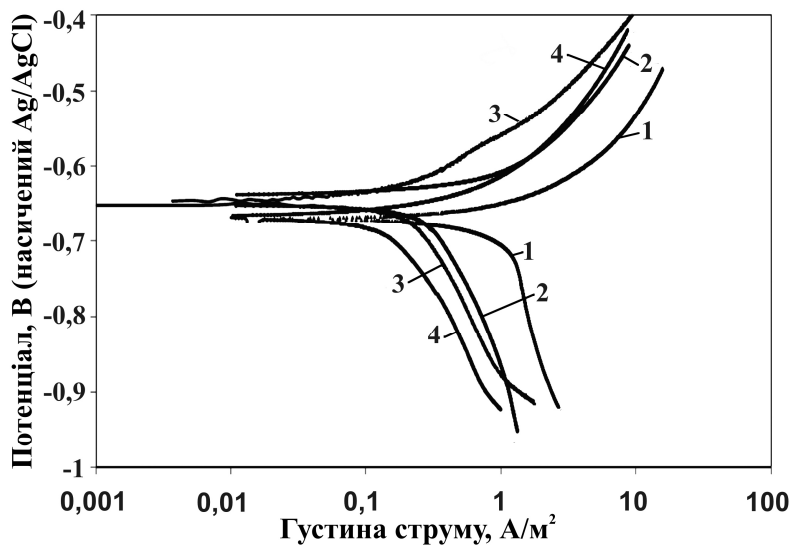
X65 в присутності інертних твердих відкладень, рН під відкладеннями є значно вищим, ніж в об'ємі розчину.

Запропоновано модель росту захисних плівок феруму карбонату, згідно з якою плівка росте осадженням  $\text{FeCO}_3$  за умови його перенасичення у середовищі [29]. Кінетика осадження залежить від температури та місцевої концентрації частинок, яку обчислюють розв'язанням рівнянь переносу зв'язаних (спарених) частинок. З іншого боку, корозійний процес утворює пористі порожнини під осадовою плівкою, тим самим підвищуючи пористість та інтенсифікуючи корозію. Рівновага двох процесів може зміщуватись у той чи інший бік у залежності від параметрів середовища: температури, рН, парціального тиску  $\text{CO}_2$ , швидкості руху потоку та ін. Згідно моделі щільні плівки з хорошими захисними властивостями будуть утворюватись за високих значень рН, температури, парціального тиску  $\text{CO}_2$  та концентрації іонів  $\text{Fe}^{2+}$ .



1 – API X52; 2 – API X56; 3 – L80; 4 – API X60

Рисунок 7 – Температурні залежності швидкості корозії сталей, експонованих впродовж 24 год. в 3,5%-му розчині NaCl за швидкості потоку 2,5 м/с та тиску  $\text{CO}_2 = 50$  (а), 100 (б), 200 (в) і 300 (з) psi [27]



1 – без відкладень; 2 – порошок  $\text{SiO}_2$ , 3 – пісок, 4 – скляні кульки

Рисунок 8 – Потенціодинамічні криві сталі API X65 за наявності різних відкладень товщиною 5 мм, зняті через 24 год. експозиції в 1 %-ому розчині NaCl, pH 5, 1 bar  $\text{CO}_2$  [28]

**Вплив сірководню на корозію.** Сірководень, що міститься у транспортованій продукції, має біогенне походження та спричиняє ураження трубопроводів в результаті електрохімічної корозії та водневого окрихчення. Проведені численні дослідження корозії вуглецевих та низьколегованих сталей у  $H_2S$ -місних середовищах [3, 10, 13, 17, 26, 27, 30], в тому числі спрямовані на встановлення впливу  $H_2S$  на катодні та анодні процеси та на утворення різних кристалічних форм осадів заліза сульфідів. Швидкість корозії вуглецевих сталей у  $H_2S$ -місних середовищах залежить в основному від концентрації  $H_2S$ , температури, швидкості потоку та захисних властивостей продуктів корозії.

**Мікробіологічна корозія.** В корозії нафтопромислових трубопроводів суттєву роль відіграють мікроорганізми, які діють як корозивні агенти за рахунок продукування агресивних метаболітів та утворення корозивно-активних середовищ. З багатьох видів бактерій найшкідливіші сульфатвідновлювальні (СВВ) та тіонові (ТБ) бактерії. Концентрація СВВ в нафтопромислових водах становить від  $10$  до  $10^5$  кл./мл [31], а іноді досягає  $10^7 \dots 10^9$  кл./см<sup>3</sup> [32, 33]. ТБ окиснюють сульфід заліза до  $SO_4^{2-}$ -іонів та, в результаті, помітно підкислюють середовище [34].

На інтенсивність мікробіологічної корозії (МБК) впливають швидкість потоку, температура, тиск, рН, концентрація кисню, чистота системи і якість води [35]. З цих експлуатаційних показників, що впливають на МБК трубопроводу, температуру і тиск, як правило, контролюють, а швидкість потоку розраховують.

Швидкість потоку впливає на природу біоплівки та доставку поживних речовин. З її збільшенням біоплівка менш громіздка і на поверхні металу залишаються лише міцно до неї прикріплені. Тому вище певного порогового значення швидкості потоку ( $2 \dots 3$  м/с) утворення біоплівки незначне [36].

Проаналізовано показники середовища, які можуть сприяти росту мікроорганізмів та/або виявляти їх активність [36]: загальна мінералізація, а найважливішими аніонами є хлорид і сульфат; кількість твердих частинок (прискорює  $K$  внаслідок МБК під відкладеннями, забезпечуючи там сприятливі умови для росту мікроорганізмів); індекс насичення Ланжельє  $LSI$ , який визначає, чи середовище корозивне, чи будуть осаджуватись солі (розрахунок оснований на визначенні рН, температури та твердості води; значення  $LSI$  від  $-0,5$  до  $-2,0$  означає, що корозивність води від незначно агресивної до дуже агресивної, а від  $0,5$  до  $2,0$  вказує на неагресивність води та схильність до солевідкладення) [59]; вміст сульфату ( $SO_4^{2-}$ ), сірководню ( $H_2S$ ) та сульфідів ( $S^{2-}$ ) – показники стабільності/активності води; окисно-відновний потенціал – визначає окисно-відновний стан води.

СВВ перетворюють сульфат-іони в сірководень, який спричиняє утворення відкладень

сульфіду, в основному, сульфід заліза. Присутність сульфідів заліза або збільшення концентрації водородозчинного сульфідів у трубопроводі є сильним індикатором МБК [37]. СВВ ростуть в діапазоні рН  $4,0 \dots 9,5$  [38], а концентрація сульфідів внаслідок діяльності СВВ може досягати  $3000$  ppm [39].

Часто нафтопромислові трубопроводи заражаються при їх гідровипробах у період будівництва, оскільки часто використовується вода поверхневих водойм, вміст клітин СВВ в якій досягає  $10^2 \dots 10^3$  кл./см<sup>3</sup> [4]. У проміжок часу від гідровипроб до початку експлуатації (до кількох місяців) створюються передумови для розвитку адгезійних форм СВВ, що сприяє локальній корозійній пошкоженості.

**Сірководневе корозійно-механічне руйнування.** Нафтопромислове обладнання часто виходить з ладу внаслідок воднем ініційованого руйнування (ВІР), сірководневого корозійного розтріскування (СКР) та орієнтованого напруженням водневого розтріскування (ОНВР).

Зазначимо, що ВІР, на відміну від СКР та ОНВР, відбувається без прикладених навантажень і проявляється поверхневим пухирінням, утворенням внутрішніх пор і розшаруванням. Причина такого руйнування – утворення високих тисків водню всередині/підповерхнево в результаті рекомбінації атомарного водню у молекулярний. Внутрішній тиск водню настільки високий, що тріщини поширюються і без прикладання навантаження. В умовах прикладених чи залишкових розтягувальних напружень ці тріщини можуть орієнтуватись нормально до них, спричиняючи ОНВР. Цей вид сірководневого розтріскування зазвичай протиставляють СКР – формі водневого крихкого розтріскування високоміцних сталей в результаті дії атомарного водню.

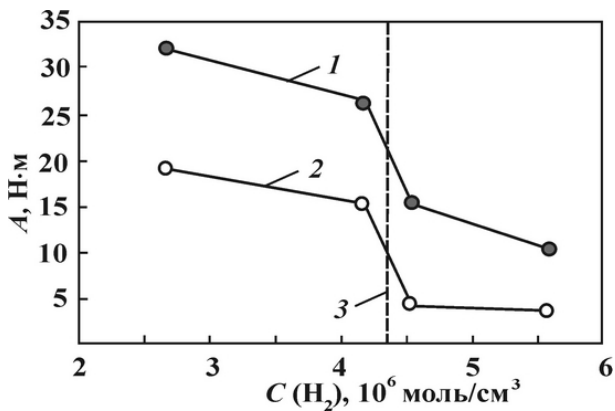
Чутливість сталей до СКР сильно залежить від водноводної здатності середовища, передусім рН та концентрації сірководню. Абсорбція водню металом внаслідок сірководневої корозії зростає, якщо рН середовища збільшується або зменшується відносно рН, близького до нейтрального (рН  $5,5 \dots 7,5$ ): за нижчих рН більша концентрація розчиненого  $H_2S$ , а за вищих – іонів бісульфіду у воді. Тріщини СКР розвиваються перпендикулярно напрямку текстурування металу і навантаження [40], а попередня пластична деформація сталей підсилює їх чутливість до водневої крихкості, особливо в зоні концентрації напружень [6, 41, 42]. Дослідженнями водневої тривкості вітчизняних трубних сталей нафтової промисловості встановлено, що сталі 20, 19Г2С та 17Г1С не володіють високим опором СКР (порогові напруження менші  $0,8 \sigma_T$ ), а сталі 20 властива низька опірність ВІР [40].

ВІР визначається вмістом водню, характером взаємодії з ним металу, станом водню в металі та напруженнями. Виявлено [43], що за постійного рН і парціального тиску сірководню ( $p_{H_2S}$ ) ступінь ВІР залежить від тривалості

експозиції до тих пір, доки не встановиться рівноважний стан. Час, необхідний для досягнення цього стабільного значення, залежить від рН і  $P_{H_2S}$ . За нижчої концентрації сірководню необхідна триваліша експозиція для досягнення рівноваги, що необхідно враховувати при випробах на ВІР у середовищах з невеликим вмістом  $H_2S$ .

Стимуляторами наводнювання сталі крім сірководню виступають сульфід заліза та органічні домішки в нафтовій суміші. Встановлено [44], що структура сульфідів залежить від парціального вмісту сірководню в середовищі, а найгіршими захисними властивостями володіє кансит.

Встановлено, що критична концентрація водню  $C_H$ , яка спричиняє необоротні зміни в металі (його пошкодження), менше 1 ppm [45]. Для сталі API X52  $C_H \geq 4,3 \cdot 10^3$  моль/см<sup>3</sup> [46], яка визначена по різкому спаду енергії руйнування зразків з концентратором напружень, наводнених до різної концентрації (рис. 9).

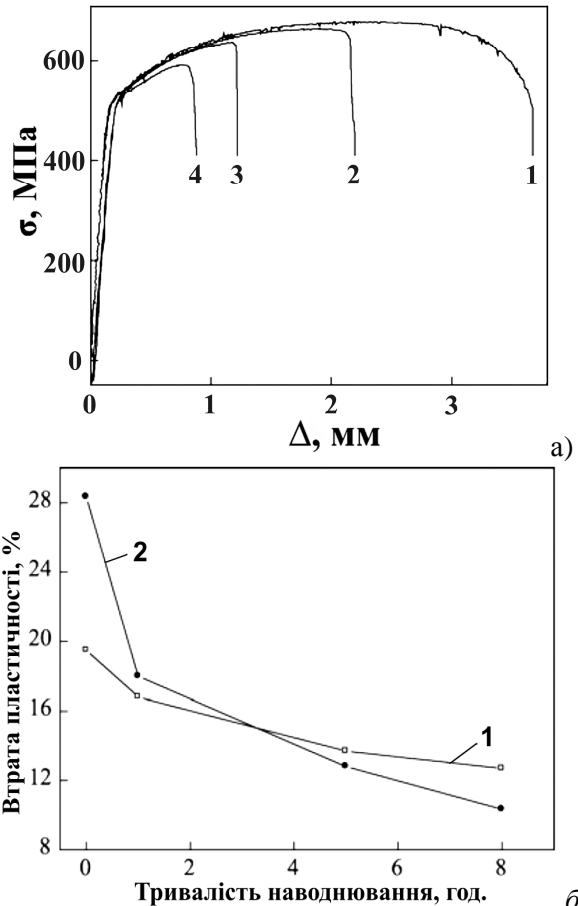


1 – загальна робота,  
2 – робота пластичної деформації,  
3 – критична концентрація водню [46]  
**Рисунок 9 – Робота локального руйнування  $A$  зразків сталі API X52 залежно від концентрації в них водню**

На сучасному етапі будівництва трубопроводів застосовують високоміцні трубні сталі, яким властива і висока ударна в'язкість, що особливо важливо за їх експлуатації у  $H_2S$ -вмісних середовищах. Однак для таких сталей головна проблема їх цілісності у ВІР [47]. В праці [48] дослідили чутливість трубних сталей API X60, API X80 і API X100 до водневої крихкості та показали, що при збільшенні міцності сталей знижується їх опірність ВІР. Вплив включень і мікроструктури на ВІР сталі API X80, а також ВІР на її механічні властивості досліджено в праці [49]. Зокрема, більшість макровключень не є прямою загрозою ВІР, крім оксидів алюмінію, які прямо чи опосередковано спричиняють ВІР.

Густина водневих пасток за кімнатної температури досить висока, що спричиняє схильність сталі до ВІР. Після наводнювання характеристики пластичності сталі знижуються

(рис. 10) та лінійно залежать від розміру тріщини, ініційованої воднем. Зазвичай водень незначно впливає на границю міцності, але в даному випадку спостерігали на поверхні та всередині зразка спричинені воднем мікро- і макротріщини, тому границя міцності знижується (рис. 10а). При збільшенні тривалості електролітичного наводнювання кількість водню у сталі зростає і пластичність сталі X80 суттєво падає (рис. 10б).



1 – ненаводнена,  
2 – 0,5 моль/л  $H_2SO_4$ , 20 мА/см<sup>2</sup>, 1 год.,  
3 – 0,5 моль/л  $H_2SO_4$ , 20 мА/см<sup>2</sup>, 5 год.,  
4 – 0,5 моль/л  $H_2SO_4$ , 20 мА/см<sup>2</sup>, 8 год.)  
та пластичність (б) сталі API X80  
(1 – відносне видовження, 2 – відносне звуження)  
**Рисунок 10 – Криві розтягу (а) за різних умов електролітичного наводнювання [49]**

Мікроструктура трубних сталей значно впливає на їх схильність до СКР та ВІР [50-54]. Структурі ферит – голчастий ферит властива найвища тривкість до СКР, тоді як ферит-бейнітний та крупнозернистий ферит-перлітний структурам – низька опірність, через зародження тріщини на границі зерна цементиту в крупнозернистий ферит-перлітній структурі та мартенситу/залишкового аустеніту (М/А) в бейнітній фазі [51-53]. Зазначено [51], що металургійні чинники, включаючи структуру матриці та дефекти, такі як границі зерен карбідів і ділянки М/А, важливіші параметри для впливу на СКР, ніж швидкість дифузії водню. Що більша



Таблиця 1 – Приріст тріщини за різних умов випроб

Середовище		Температура випроб	Приріст тріщини, мм	
H <sub>2</sub> S, ppm	NaCl, ppm		сталь X52E	сталь X52T
Розчин NACE		кімнатна	7,930	2,281
1500	50000	50°C	2,585	0,705
	300		1,710	0,330
	3		0,580	0,300

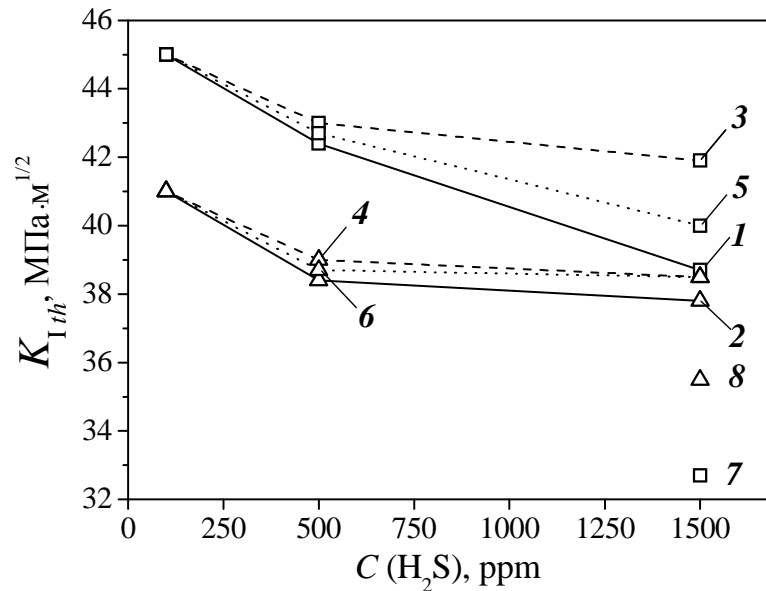


Рисунок 11 – Поріг корозійно-статичної тріщиностійкості  $K_{Ith}$  сталей X52E (□) і X52T (Δ) за концентрації NaCl 50000 ppm (1, 2), 300 ppm (3, 4), 3 ppm (5, 6) та температури 50°C; випробу у розчині NACE (7, 8) проведені за кімнатної температури [54]

кількість включень, тим більша їх площа та об'ємна частка, і сталь схильніша до ВІР [52, 53]. До руйнування водневим відшаруванням металу трубопроводів вразливі ділянки з неметалевими включеннями та дефектами типу металургійних відшарувань [55-58]. Автори праці [58] вважають, всупереч загальній думці, що сульфідні включення не є найсприятливішими місцями для зародження ВІР. Тріщини ініціювались переважно на ліквацийних лініях, збагачених марганцем і нікелем.

З використанням підходів механіки руйнування досліджено сталь API X52 різної мікроструктури: X52E (ферито-перлітна) та X52T (голчастий ферит з карбідами та бейнітними ділянками переважно на границях зерен) [54]. Електрохімічними дослідженнями встановлено, що швидкість корозії та відновлення водню вище для сталі X52E. Випробу на корозійне розтріскування (визначення швидкості росту тріщини і порогового коефіцієнта інтенсивності напружень  $K_{Ith}$ ) проведено за постійного розкриття тріщини на зразках з попередньо наведеними тріщинами типу WOL (геометрія зразків і схема навантаження зумовлюють зниження коефіцієнта інтенсивності напружень в околі тріщини впродовж її корозійного росту аж до досягнення порогу  $K_{Ith}$ ) у  $H_2S$ -вмісних середовищах з додаванням NaCl (різної концентрації по  $H_2S$  та NaCl) і стандартному розчині NACE.

Встановлено низку особливостей швидкості росту корозійно-статичної тріщини за різних умов випроб (табл. 1, рис. 11): найагресивніше середовище NACE; за всіх інших однакових умов швидкість росту тріщини за кімнатної температури вища, ніж при 50°C; сталь X52E схильніша до корозійного розтріскування порівняно зі сталлю X52T. Зроблено висновок, що для безпечної експлуатації концентрація  $H_2S$  не повинна перевищувати 500 ppm.

Важлива корозійно-втомна міцність трубних сталей у  $H_2S$ -вмісному середовищі [59-62]. Швидкість росту втомної тріщини  $da/dN$  (приріст довжини тріщини  $a$  залежно від кількості циклів  $N$ ) в діапазоні середніх і високих навантажень (розмаху інтенсивності напружень  $\Delta K$ ) на один-два порядки вища, ніж у повітрі [98, 99]. Спостерігали заповільнення росту тріщини в процесі випроб (рис. 12) [62]: спочатку  $da/dN$  у 30-130 разів вища, ніж у повітрі, але до кінця випроб стає вищою лише у 5-12 разів і стабілізується на цьому рівні за досягнення тріщиною глибини понад  $\sim 6$  мм. Такий ефект можна пов'язати з інтенсифікацією галуження тріщин в процесі її росту, яке ослаблює напружений стан у вершині магістральної тріщини [63].

Інші параметри, як частота циклів навантаження і парціальний тиск  $H_2S$  теж значно впливають на швидкість росту втомної тріщини [59-61].

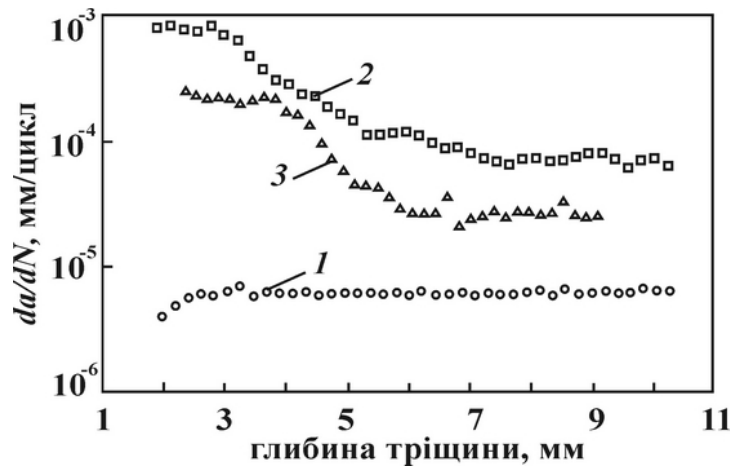


Рисунок 12 – Швидкість росту втомної тріщини  $da/dN$  в сталі API X65 за постійного  $\Delta K \sim 300 \text{ Н} \cdot \text{мм}^{-3/2}$  у розчині А NACE (5% NaCl+0,5% оцтової кислоти, рН ~ 2,5...3,0, насичений  $\text{H}_2\text{S}$ ) [62]

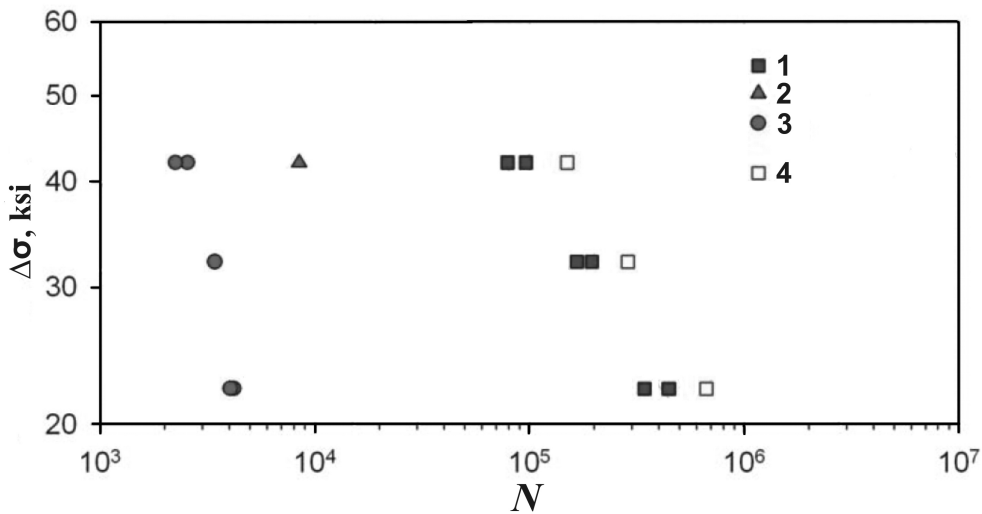


Рисунок 13 – Криві втоми  $\sigma$ - $N$  гладких зразків зі зварної труби сталі API X65 у повітрі (1, 4) та у розчині В NACE ( $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$ , рН = 3,4...3,6): 2 – 0,33 Гц, 3 – 0,01 Гц [64]

Зварні з'єднання особливо чутливі до корозійної втоми в  $\text{H}_2\text{S}$ -вмісному середовищі. Виявлено значне зниження (у 8-110 разів) втомних характеристик зварних ділянок труби зі сталі API X65 порівняно з випробами на повітрі, а зниження частоти циклічного навантаження  $f$  від 0,33 до 0,01 Гц суттєво понижує кількість циклів до руйнування  $N$  гладких зразків (рис. 13) [64]. У праці [65] досліджено вплив  $f$  на швидкість росту втомної тріщини у  $\text{H}_2\text{S}$ -вмісному середовищі у зварному з'єднанні труби зі сталі API X80 і виявлено, що  $da/dN$  збільшується у 2-5 разів при зменшенні  $f$  від 0,33 Гц до 0,01 Гц.

**Протикорозійний захист.** Захищають промислові нафтопроводи від внутрішньої корозії технологічними заходами (застосування електрохімічного захисту, підвищення швидкості потоку, попередня підготовка та очищення продукції свердловин, очищення труб від відкладень, зниження циклічності транспортуван-

ня та температури), використанні інгібіторів (неперервне дозування, неперервне дозування з попереднім ударним дозуванням, коркова обробка, періодичне дозування, обробка свердловин), корозійнотривких труб (сталі леговані, біметалічні, титанові, алюмінієві, неметалеві, комбіновані та багатошарові), захисних покриттів (силікатні – скляні, емалеві, цементні; полімерні – епоксидні, фенолформальдегідні, фторопластові, поліетиленові, поліпропіленові, поліуретанові, композиційні; металеві – алюмінієві, хромові, нікелеві, з різних сплавів; комбіновані – полімерцементні, багатошарові).

Запобігають сірководневому корозійному розтріскуванню в основному вибором відповідних матеріалів, наприклад, відповідно до ISO 15156. Крім того, твердість HRB зварного шва повинна бути менша 200. Часто для зменшення ризику руйнування використовують термічну обробку після зварювання, яка значно знижує залишкові напруження, а також стабілізує структуру шва та зони термічного впливу.

## Література

1. Dugstad A. Control of internal corrosion in multi-phase oil and gas pipelines / Dugstad A., Lunde L., Nesic S. // Proc. Conf. "Prevention of Pipeline Corrosion", Gulf Publishing Co., 1994. – 18 p.
2. Маркин А.Н СО<sub>2</sub>-коррозия нефтепромыслового оборудования / А.Н. Маркин, Р.Э. Низамов. – М.: ОАО "ВНИИОЭНГ", 2003. – 187 с.
3. Гоник А.А. Коррозия нефтепромыслового оборудования и меры ее предупреждения. Изд. 2-е, перераб. и доп. – М.: Недра, 1976. – 193 с.
4. Гуров С.А. Повышение ресурса безопасной эксплуатации промысловых трубопроводов на основе применения ингибиторной защиты (на примере месторождений Западной Сибири): Автореф. дис. на соиск. уч. степ. канд. техн. наук. Специальность 05.26.03. – Уфа, 2003. – 24 с.
5. Groysman, G. Study of corrosion of mild steel in mixtures of petroleum distillates and electrolytes / Groysman, G., Erdman, N.A. // Corrosion. – 2000. – **56**, No. 12. – P. 1266–1271.
6. Улиг Г.Г. Коррозия и борьба с ней / Улиг Г.Г., Ревы Р.У. – Л.: Химия, 1989. – 455 с.
7. Шелехова А.И. Коррозионная стойкость некоторых марок сталей в высокоминерализованных агрессивных средах, содержащих сероводород и углекислый газ / Шелехова А.И., Шпарбер И.С., Шрейдер А.В. // Сер. РНТС "Коррозия и защита в нефтегазовой промышленности". – М.: ВНИИОЭНГ, 1972. – Вып. 8. – С. 4–8.
8. Influence of nitrate and chloride ions on the corrosion of iron / H. Ma, C. Yang, G. Li, W. Guo, et al. // Corrosion. – 2003. – **59**, No. 12. – P. 1112–1119.
9. Fang H. High salt concentration effects on CO<sub>2</sub> corrosion and H<sub>2</sub>S corrosion / Fang H., Brown B., Nešić S. // Corrosion 2010. – San Antonio: NACE International, 2010. – Paper No 10276. – 29 p.
10. Srinivasan S. Corrosivity prediction for CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S production environments / Srinivasan S., Kane R.D. // In Proc. of the 2nd Arabian Corrosion Conference "Industrial corrosion and corrosion control technology", ed. by H.M. Shalaby, A. Al-Hashem, M. Lowther, J. Al-Besharah. – Kuwait Institute for Scientific Research: Kuwait, 1996. – P. 89–110.
11. Анализ эксплуатации промысловых трубопроводов НГДУ "Когалымнефть" / Инюшин Н.В., Хайдаров Р.Ф., Шайдаков В.В. и др. – 2008. – 11 с. – <http://www.oil-info.ru>.
12. Моисеева, Л.С. Ингибирование углекислотной коррозии нефтегазопромыслового оборудования / Моисеева, Л.С., Кузнецов, Ю.И. // Защита металлов. – 1996. – **32**, № 6. – С. 565–572.
13. Подобаев Н.И. Влияние сульфида железа и сероводорода на локальную коррозию железа / Подобаев Н.И., Козлов А.Н. // Защита металлов. – 1991. – **27**, № 1. – С. 111–118.
14. Moiseeva, L.S. On the dependence of steel corrosion in oxygen-free aqueous media on pH and the pressure of CO<sub>2</sub> / L.S. Moiseeva, O.V. Kuksina // Protection of Metals. – 2003. – **39**, No. 5. – P. 490–498.
15. Лебедев А.Н. Об ингибировании коррозии стали в потоке горячей морской воды ионами кальция и магния / Лебедев А.Н., Дербышев А.С. // Защита металлов. – 1981. – **17**, № 2. – С. 184–188.
16. <http://octane.nmt.edu>.
17. Саакиян Л.С. Защита нефтегазопромыслового оборудования от коррозии / Л.С. Саакиян, А.П. Ефремов. – М.: Недра, 1982. – 227 с.
18. Srinivasan S. Automating evaluation and selection of corrosion resistant alloys for oil and gas production and transmission / Srinivasan S., Lagad V., Kane R.D. // Corrosion 2005. – Houston: NACE International, 2005. – Paper No 05054. – 19 p.
19. López D.A. The influence of microstructure and chemical composition of carbon and low alloy steels in CO<sub>2</sub> corrosion. A state-of-the-art appraisal / López D. A., Pérez T., Simison S. N. // Materials & Design. – 2003. – **24**, No 8. – P. 561–575.
20. Nyborg R. Overview of CO<sub>2</sub> corrosion models for wells and pipelines / Nyborg R. // Corrosion 2002 – Denver: NACE International, 2002. – Paper No. 233. – 16 p.
21. Das G.S. Corrosion behaviour of pipeline steel in CO<sub>2</sub> environment / Das G.S., Khanna A.S. // Trans. Indian Inst. Met. – 2004. – **57**, No. 3. – P. 277–281.
22. Ueda M. The development and implementation of a new alloyed steel for oil and gas production wells / Ueda M., Takabe H., Nice P. Ian // Corrosion 2000 – Orlando: NACE International, 2000. – Paper No 00154. – 16 p.
23. Nešić S. Key issues related to modelling of internal corrosion of oil and gas pipelines – a review / Nešić S. // Corrosion Science. – **49**, Issue 12, 2007. – P. 4308–4338.
24. de Waard C. Influence of liquid flow velocity on CO<sub>2</sub> corrosion: a semi-empirical model / de Waard C., Lotz U., Dugstad A. // Corrosion 1995. – San Francisco: NACE International, 1995. – Paper No. 128 – 12 p.
25. Effect of oxygen and hydrogen sulfide on carbon dioxide corrosion of welded structures of oil and gas installations / V.D. Makarenko, S.P. Shatilo, Kh. Kh. Gumerskii, V.A. Belyaev // Chemical and Petroleum Engineering. – 2000. – **36**, Nos. 1-2. – P. 125–130.
26. Effect of H<sub>2</sub>S on Fe corrosion in CO<sub>2</sub>-saturated brine / E. Abelev, J. Sellberg, T. A. Ramanarayanan, S. L. Bernasek // Journal of Materials Science. – 2009. – **44**, No. 22. – P. 6167–6181.
27. Das G.S. Parametric study of CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S corrosion of carbon steel used for pipeline application / Das G.S., Khanna A.S. // International Symposium of Research Students on Materials Science and Engineering, 2004, Chennai, India. – 2004. – 9p. <http://metallurgy.iitm.ac.in>.
28. Internal CO<sub>2</sub> corrosion of mild steel pipelines under inert solid deposits / J. Huang,

- B. Brown, X. Jiang et al. // Corrosion 2010. – San Antonio: NACE International, 2010. – Paper No 10379. – 18 p.
29. Nešić S. A mechanistic model for CO<sub>2</sub> corrosion of mild steel in the presence of protective iron carbonate films – part III: film growth model / Nešić S., Lee K.-L.J. // Corrosion. – 2003. – **59**, No 7. – P. 616–628.
30. Чернов В.Ю. Науково-прикладні основи забезпечення експлуатаційної надійності промислових трубопроводів при низьких температурах: Автореф. десерт. на здоб. наук. ступ. д.т.н. Спец. 05.15.13 – нафтогазопроводи, бази та сховища. – Івано-Франківськ, 2003. – 33 с.
32. Microbiologically influenced corrosion (MIC) assessment in crude oil pipelines / M.A. Al-Saleh, T.M. Al-Ibrahim, T. Lundgaard et al. // Saudi Aramco Journal of Technology. – SPRING 2011. – P. 57–62.
34. The investigation of microbial activity in an offshore oil production pipeline system and the development of strategies to manage the potential for microbially influenced corrosion / P.W. Allison, R. Nor Rafidah Raja Sahar, Ong Hock Guan et al. // Corrosion 2008. – New Orleans: NACE International, 2008. – Paper No 08651. – 17 p.
33. Skovhus T.L. Problems caused by microbes and treatment strategies: rapid diagnostics of microbiologically influenced corrosion (MIC) in oilfield systems with a DNA-based test kit / Skovhus T.L., Sorensen K.B., Larsen J. // Applied Microbiology and Molecular Biology in Oilfield Systems. – 2011, Part 3. – P. 133–140.
31. Шкандратов В. Анतिकоррозионная защита / Шкандратов В., Ким С. // Нефтегазовая Вертикаль. – 2006. – № 9-10. – С. 158–162.
35. Kent R.K. Metallurgical and microbial aspects of microbiologically influenced corrosion (MIC) / Kent R.K., Evans S. // MDEInc, Seattle, Washington, 98108. – 4 p. www.mic-mde.com.
36. Sooknah R. Validation of a predictive model for microbiologically influenced corrosion / Sooknah R., Papavinasam S., Revie R. W. // Corrosion 2008. – New Orleans: NACE International, 2008. – Paper No 08503. – 17 p.
37. Crolet J.-L. Microbial corrosion in the oil industry: a corrosionist's view / Crolet J.-L. // In: Petroleum Microbiology, eds. B. Ollivier and M. Magot. – Washington: ASM Press, 2005. – P. 143–169.
38. Barton L.L. Characteristics and activities of sulfate-reducing bacteria / Barton L.L., Tomei F. // In: Sulfate-reducing bacteria, ed. Barton L.L. – New York: Plenum Press, 1995. – P. 1–32.
39. King R.A. Microbiologically induced corrosion and biofilm interactions / King R.A. // Journal of Pipeline Engineering. – 2008. – **7**; No 1. – P. 49–56.
40. Тривкість сталей промислових трубопроводів проти корозійно-механічного руйнування / В. Чернов, В. Макаренко, С. Крижанівський та ін. // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2004. – Спец. вип. № 4, т. 1. – С. 440–445.
41. Крижанівський С.І. Вплив наводнювання та попереднього пластичного деформування сталі на її тріщиностійкість / Крижанівський С.І., Цирульник О.Т., Петрина Д.Ю. // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 1999. – № 5. – С. 67–70.
42. Макаренко В.Д. Механізм водородного расслоения трубных сталей нефтегазопроводов / Макаренко В.Д., Петровский В.А., Чернов В.Ю. // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2003. – № 6. – С. 111–114.
43. Hydrogen induced cracking (hic) – laboratory testing assessment of low alloy steel linepipe / J. Kittel, J. W. Martin, T. Cassagne, C. Bosch // Corrosion 2008. – New Orleans: NACE International, 2008. – Paper No 08110. – 20 p.
44. Основні закономірності наводнювання та поверхневого пухиріння трубної сталі в сірководневих середовищах / О. Радкевич, Г. Чумало, І. Домінюк та ін. // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2004. – Спец. вип. № 4, т. 1. – С. 446–449.
45. Lunarska E. Monitoring of the hydrogen charging of the industrial installations / Lunarska E., Nikiforow K., Pyrza J. // Inżynieria powierzchni. – 2005. – Vol. 1. – P. 53–58.
46. Capelle J. Electrochemical hydrogen absorption of API X52 steel and its effect on local fracture emanating from notches / Capelle J., Dmytrakh I., Pluvinage G. // Structural Integrity and Life. – 2009. – Vol. 9, No 1. – P. 3–8.
47. Sulfide stress cracking of X70 pipeline steels / Y.T. Li, Z. Du, Y.Y. Tao, L.Y. Xiong // Trans. China Weld. Inst. – 2003. – Vol. 24, No.3. – P. 76.
48. Hardie D. Hydrogen embrittlement of high strength pipeline steels / Hardie D., Charles E.A., Lopez A.H. // Corros. Sci. – 2006. – **48**, No.12. – P. 4378–4385.
49. Hydrogen induced cracking of X80 pipeline steel / C. Dong, K. Xiao, Z. Liu, et al. // International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials. – 2010. – **17**, No. 5. – P. 579–586.
50. Effect of microstructure on the sulphide stress cracking susceptibility of a high strength pipeline steel / E. Ramirez, J. Gonzalezrodriguez, A. Torresislas, et al. // Corrosion Science. – 2008. – **50**, Issue 12. – P. 3534–3541.
51. Effect of line pipe steel microstructure on susceptibility to sulfide stress cracking / S. U. Koh, J. S. Kim, B. Y. Yang, K. Y. Kim // Corrosion. – 2004. – **60**, No 3. – P. 244–253.
52. Effect of microstructure and inclusions on hydrogen induced cracking susceptibility and hydrogen trapping efficiency of X120 pipeline steel / F. Huang, J. Liu, Z.J. Deng, et al. // Materials Science and Engineering: A. – 2010. – **527**, Issue 26. – P. 6997–7001.
53. Beidokhti B. Effects of alloying elements and microstructure on the susceptibility of the welded HSLA steel to hydrogen-induced cracking and sulfide stress cracking / Beidokhti B., Dolati A., Koukabi A.H. // Materials Science and Engineering: A. – 2009. – **507**, Issues 1–2. – P. 167–173.

54. Hydrogen sour environments conditions for microalloyed pipeline steels cracking / S. Serna, F. Cruz-Hernández, J. Colín, et al. // Proc. of the 2008 Intern. Conf. "Effects of Hydrogen on Materials". – Ohio: ASM International, 2009. – P. 275–283.
55. Анализ причин отказов оборудования и трубопроводов / В.М. Кушнарченко, В.С. Репях, Е.В. Кушнарченко, Е.Ю. Чирков // ВЕСТНИК ОГУ. – 2010. – № 10. – С. 153–159.
56. Cayard M.S. Large-scale wet hydrogen sulfide cracking performance: evaluation of metallurgical, mechanical, and welding variables / Cayard M.S., Kane R.D. // Corrosion. – 1997. – **53**, No. 3. – P. 227–233.
57. Role of microstructure and testing conditions in sulphide stress cracking of X52 and X60 API steels / J. Sojka, M. Jérôme, M. Sozańska, et al. // Materials Science and Engineering: A. – 2008. – **480**, Issues 1–2. – P. 237–243.
58. Hydrogen induced cracking and sulphide stress cracking of carbon-manganese steels / J. Sojka, P. Beřáková, L. Čížeka, et al. // Proc. of 11<sup>th</sup> Intern. Scient. Conf. "Achievements in Mechanical & Materials Engineering". – 2002. – P. 515–518. <http://www.journalamme.org>.
59. Vosikovsky O. The effect of hydrogen sulphide in crude oil on fatigue crack growth in a pipeline steel / Vosikovsky O., Rivard A. // Corrosion. – 1982. – **38**, No 1. – P. 19–22.
60. Vosikovsky O. Allowable defect sizes in a sour crude oil pipeline for corrosion fatigue conditions / Vosikovsky O., Macecek M., Ross D.J. // Int. J. Pressure Vessels Piping. – 1983. – **13**. – P. 197–226.
61. Eadie R.C. Fatigue crack propagation and fracture in sour dilute brine / Eadie R.C., Szklarz K.E. // Corrosion 1999. – San Antonio: NACE International. – Paper No. 611. – 16 p.
62. Holtam C. Structural integrity assessment of C-Mn pipeline steels exposed to sour environments / Holtam C. // A dissertation thesis submitted in partial fulfilment of the requirements for the award of the degree Doctor of Engineering (EngD), at Loughborough University. – April 2010. – 240 p.
63. Крижанівський Є.І., Никифорчин Г.М. Корозійно-воднева деградація нафтових і газових трубопроводів та її запобігання: науково-технічний посібник; під ред. В.В. Панасюка; У 3-х т. – Т. 1: Основи оцінювання деградації трубопроводів. – Івано-Франківськ: Івано-Франківський нац. техн. ун-т нафти і газу, 2011. – 457 с.
64. Sour service corrosion fatigue testing of flowline welds / F. McMaster, H. Thompson, M. Zhang, et al. // Proc. of the 26<sup>th</sup> Intern. Conf. on Offshore Mechanics and Arctic Engineering. – San Diego: ASME, 2007. – **4**. – Paper OMAE2007-29060. – P. 27–35.
65. Effect of loading frequency on fatigue performance of risers in sour environment / J. Buitrago, M. S. Weir, W. C. Kan, et al. // Proc. of the 23rd Intern. Conf. on Offshore Mechanics and Arctic Engineering. – Vancouver: OMAE, 2004. – **2**. – Paper OMAE2004-51641. – P. 1059–1068.

*Стаття надійшла до редакційної колегії  
07.09.11  
Рекомендована до друку професором  
В.Я. Грудзом*