

НАУКА – ВИРОБНИЦТВУ

КОРОЗИЯ ВНУТРІШНЬОЇ СТІНКИ ПРОМИСЛОВОГО ГАЗОПРОВОДУ

С. Ю. КОВАЛЕНКО, А. О. РИБАКОВ, А. В. КЛИМЕНКО, Л. Г. ШИТОВА

Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України, Київ

Визначено причини розгерметизації трубопроводу діаметром 114,30 mm та товщиною стінки 6,02 mm (сталь категорії Х60), що транспортує газ з родовища до пункту збору. Виконано спектральні, електрохімічні та металографічні дослідження фрагмента металу пошкодженої труби, а також хімічний аналіз продуктів корозії на внутрішній поверхні стінки (мікрорентгенівський спектральний). Полярizaційні вимірювання здійснено в деаерованих та аерованих киснем повітря розчинах з різним солемістом. Показано, що зі збільшенням солемісту корозійна тривкість сталі труби зменшується, а швидкість корозії в аерованих умовах зростає від 0,06 до 0,89 А/см², в деаерованих – від 0,16 до 1,48 А/см².

Ключові слова: *корозія, газопровід, розгерметизація, швидкість корозії, аеровані та деаеровані умови.*

Корозійні пошкодження, обумовлюючи деструкцію та зниження роботоzдатності споруд нафтогазової промисловості, призводять до значних економічних втрат. Щоб забезпечити безаварійну та безвідмовну експлуатацію промислових трубопроводів в умовах транспортування продуктів, дії технологічних середовищ і робочих навантажувальних потужностей, необхідні ефективні методи протикорозійного захисту. На сьогодні корозійні проблеми, через підвищення вологості транспортованого газу, ще більше загострюються, загальна питома частота поривів трубопроводів у межах одного регіону може досягати від 0,19 до 0,8 порив/km·p [1]. Внутрішні корозійні пошкодження – одна з причин виходу трубопроводу з ладу. Тому дуже важливо попередити їх передчасне корозійно-механічне руйнування. Для цього треба з'ясувати передумови виникнення цих пошкоджень та встановити фактори впливу на перебіг корозійних процесів. Мета дослідження – встановити причини розгерметизації труби газопроводу робочого тиску 9,09 МПа (температура газу свердловини 54°C) категорії Х60 на ділянці з родовища в пункт збору та вивчити електрохімічні та структурні зміни трубної сталі.

Методика досліджень. Випробовували зразки, виготовлені з фрагмента пошкодженої труби газопроводу із поздовжнім зварним швом, вирізаного з трубопроводу діаметром 114,30 mm і товщиною стінки 6,02 mm, по якому транспортують газ від родовища до пункту збору.

Електрохімічні дослідження виконували в таких розчинах: водна витяжка з ґрунту, 3% NaCl, 10% NaCl + 0,1% HCl. Полярizaційні криві знімали за допомогою потенціостата ПИ-50.1 та програматора ПР-8 за триелектродною схемою вимірювання в стандартній електрохімічній комірці із хлоридсрібним електродом порівняння та платиновим допоміжним в умовах деаерації та вільної аерації кис-

ню повітря через динамічний робочий розчин. В потенціодинамічному режимі зі швидкістю розгортки потенціалу 1 mV/s, попередньо витримавши зразки (електроди) в робочому розчині до встановлення стаціонарного потенціалу. Миттєву швидкість корозії вимірювали методом поляризаційного опору, використовуючи систему корозійного моніторингу трубопроводів [2], в режимі “лінійної поляризації” за двоелектродною схемою на плоских шліфованих давачах, виготовлених з металу фрагмента труби.

Спектральні дослідження виконували за ГОСТ 18895-97 [3], застосовуючи прилад “Спектровак 1000” (Baird). Структурні характеристики сталі вивчали на оптичному мікроскопі Neophot 32 за збільшення в 100–500 разів на нетравлених (неметалеві включення) та травлених в 4%-му спиртовому розчині азотної кислоти (вторинна структура) шліфах. Продукти корозії оцінювали за допомогою мікрорентгенспектрального аналізу, заснованого на спрямованому збудженні пучком електронів характеристичного випромінювання всіх елементів, що входять до складу зразка. Розкладаючи за допомогою кристал-аналізатора випромінювання в спектр, якісно і кількісно визначали хімічний склад опроміненого об’єкта.

Залишкову товщину стінки фрагмента труби вимірювали ультразвуковим товщиноміром MVX (Dakota Ultrasonics). Твердість визначали приладом М-400 (Лесо) під навантаженням 0,5 N або 50 g (твердість окремих структурних складників) та 3 N або 300 g (інтегральна твердість металу).

Результати та їх обговорення. Як свідчить технічна документація, за хімічним складом видобувний газ не є корозійно-активним: вміст кисню 0,007%, диоксиду вуглецю 0,846%, сірководень відсутній. Спектральний аналіз металу пошкодженого фрагмента також не виявив відхилень у хімічному складі (табл. 1).

Таблиця 1. Хімічний склад (mass.%) металу труби категорії X60

	C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	Mo	V	Cu	Al	Ti	Nb
Сертифікат	0,13	0,25	1,11	0,004	0,013	0,011	0,006	0,003	0,005	0,006	0,031	0,032	0,037
Спектр. аналіз	0,127	0,25	1,19	0,005	0,016	0,02	0,02	<0,03	<0,02	<0,02	0,026	0,027	0,037

Візуально встановили, що зовнішній захисний покрив пошкодженого фрагмента перебуває в задовільному стані без будь-яких ознак порушення цілісності та суцільності, а свищ утворився через стоншення стінки труби з внутрішнього боку, в нижній частині якого виявлено чисельні корозійні виразки різного діаметра і глибини, в тому числі і наскрізні. Стоншення спричинили корозійні процеси, про що свідчить характерне для їх продуктів руде забарвлення в місцях виникнення пошкоджень. Їх характер і геометрія вказує на переважальний перебіг виразкової корозії.

Чітко простежувались прямолінійна протяжність пошкоджень і їх розвиток паралельно рухові газу. Накопичень та відкладень продуктів корозії на внутрішній поверхні стінки пошкодженого фрагмента не виявлено, що, можливо, обумовлено слабкою адгезійною здатністю продуктів корозії до цієї поверхні та присутністю у водно-газовій фазі твердих часток зі свердловини, які виконували функцію абразиву та виносили з потоком газу продукти корозії металу. Симетрично розташовані “ватерлінії” (на 5 і 7 h за умовним циферблатом) з внутрішнього боку стоншеної стінки труби свідчать про постійний спрямований інтенсивний рух потоку рідини в газі під час його видобутку (рис. 1).

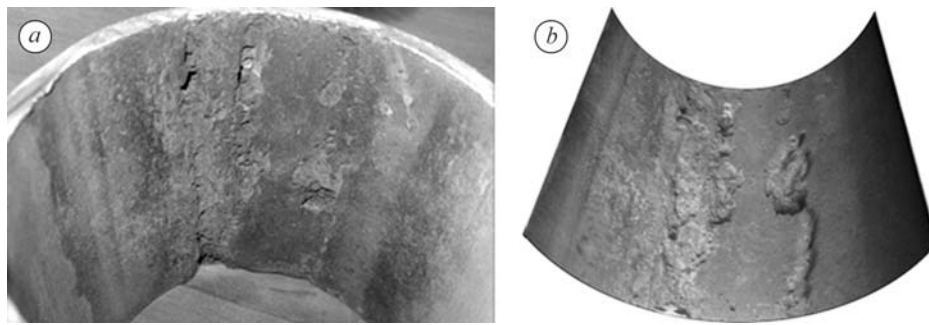


Рис. 1. Фотографія (а) та профіль пошкоджень на внутрішній поверхні стінки фрагмента труби (b), побудований в програмі “3d max”.

Fig. 1. Photo (a) and a profile of damages on an interior surface of a wall the pipe fragment (b), constructed in the program “3d max”.

Під час вимірювання миттєвої швидкості корозії в аерованих киснем повітря і деаерованих аргонном робочих розчинах за їх перемішування та температури 54°C встановили, що в умовах вільної аерації киснем повітря у водній витяжці з ґрунту та 3%-му NaCl швидкість корозії сталі значно вища (відповідні максимальні значення 1,44 та 2,66 mm/year), ніж у розчинах в умовах деаерації аргонном (відповідно 0,001 та 0,24 mm/year), що обумовлено перебігом загальної корозії за механізмом з кисневою деполяризацією, але значно менша, ніж у розчині 10% NaCl + 0,1% HCl (відповідні максимальні значення в умовах аерації 12,97 та деаерації 15,1 mm/year), для якого деаерація аргонном несуттєво впливає на швидкість корозії за змішаним механізмом з водневою та кисневою деполяризацією (табл. 2).

Таблиця 2. Результати вимірювання миттєвої швидкості корозії (ν) внутрішньої поверхні сталеві труби категорії X60

Тривалість, s	ν , mm/year					
	витяжка з ґрунту		3%-ий NaCl		10% NaCl + 0,1% HCl	
	аерування	деаерування	аерування	деаерування	аерування	деаерування
0	0,44	0,001	1,16	0,24	12,97	6,37
30	1,44	0,001	2,66	0,23	8,2	7,01
600	1,47	0,001	0,3	0,2	8,3	11,1
900	1,03	0,001	0,3	0,05	9,2	15,1
1200	0,94	0,001	0,5	0,029	11,1	9,8
1800	0,84	0,001	0,51	0,24	10,9	6,37

Порівнюючи результати вольтамперометричних досліджень, виявили, що у 3%-му розчині хлориду натрію потенціал корозії (E_k) внутрішньої поверхні труби як в аерованих, так і деаерованих умовах негативніший на $\sim 0,22$ V, ніж у розчині 10% NaCl + 0,1% HCl, та на $\sim 0,052$ V – порівняно із потенціалом у водній витяжці з ґрунту (рис. 2, табл. 3).

Характер анодних поляризаційних кривих в усіх випадках відповідає активному розчиненню сталі: суттєве зростання струму корозії від $2,7 \cdot 10^{-5}$ до $1,48$ A/cm², тобто швидкості розчинення (іонізації) внутрішньої поверхні труби (табл. 3). В умовах вільної аерації киснем повітря на поверхні зразків утворюються сольові, кисневі та гідроксидні плівки, що гальмують анодний процес та швидкість розчинення сталі порівняно з умовами деаерації аргонном для однакових середовищ.

Суттєво на швидкість корозії впливає мінералізація розчинів: зі збільшенням концентрації солі від 3 до 10% швидкість розчинення зростає в ~11,4 рази (табл. 2 і 3).

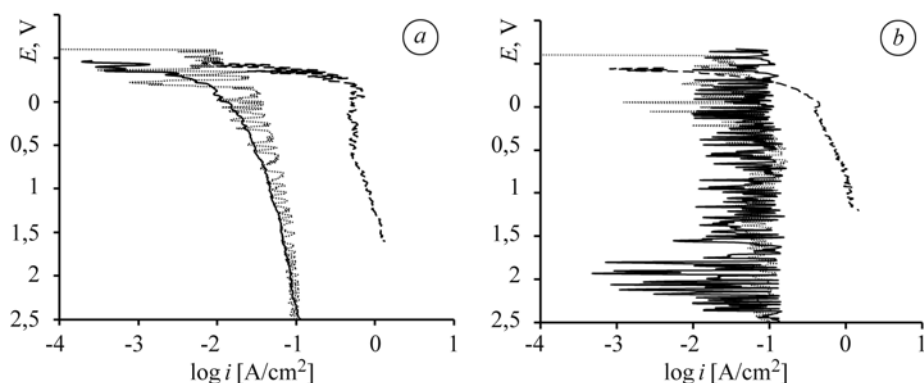


Рис. 2. Анодні поляризаційні криві сталі труби категорії X60 в аерованих (а) і деаерованих (б) динамічних розчинах при 54°C: суцільні криві – 3%-ий NaCl; точки – витяжка з ґрунту; штрихові – розчин 10% NaCl + 0,1% HCl.

Fig. 2. Anode polarisation curves of steels pipe of category X60 in aerated (a) and deaerated (b) dynamic solutions at 54°C: solid lines – 3% NaCl; points – extract from a ground; dotted lines – solution 10% NaCl + 0.1% HCl.

Таблиця 3. Результати електрохімічних досліджень внутрішньої поверхні сталеві труби категорії X60

Параметр	Витяжка з ґрунту		3%-ий NaCl		10% NaCl + 0,1% HCl	
	аерування	деаерування	аерування	деаерування	аерування	деаерування
E_k, V	-0,615	-0,615	-0,67	-0,67	-0,45	-0,45
$i_k, A/cm^2$	0,06	0,16	0,05	0,13	0,89	1,48

Результати мікрорентгеноспектрального аналізу свідчать про присутність у продуктах корозії, відібраних з корозійних виразок внутрішньої поверхні: 54,219 mass.% заліза; 41,42 кисню; 4,901 інших елементів (табл. 4). Висока концентрація заліза та кисню говорить про переважний вміст оксидів, закисів або гідроксидів заліза. Присутність 0,387 mass.% кальцію та підвищений вміст сірки (1,84 mass.% проти 0,005 в металі труби) вказують на їх надходження зі свердловини (сірка – у вигляді сірководню або сульфатів/сульфітів).

Таблиця 4. Результати мікрорентгеноспектрального аналізу продуктів корозії внутрішньої поверхні стінки пошкодженої труби

Елемент	Концентрація	
	mass.%	at.%
Al	0,431	0,49
Si	0,340	0,33
Ca	0,387	0,26
S	1,840	1,56
Fe	54,219	26,38
Mn	1,238	0,61
Ni	0,065	0,03
Ti	0,600	0,35
O	41,420	70,34

Під час подальших досліджень та розрахунків встановили присутність у продуктах корозії дво- та тривалентного заліза, тобто суміші FeO, Fe₂O₃, Fe(OH)₂ (нерозчинні сполуки, що утворюються внаслідок перебігу корозії).

Виявили, що сталь достатньо чиста за шкідливими домішками: розмір більшості неметалевих включень відповідає 1 балу [4], деякі настільки малі, що не підлягають такому оцінюванню. Матриця поблизу неметалевих включень без корозійних пошкоджень. Також не зафіксовано зв'язку

неметалевих включень (як анодних ділянок) з зародженням та розвитком локальних корозійних процесів на внутрішній поверхні стінки труби. Метал труби мав ферито-бейнітну структуру (рис. 3) з розміром зерен 22...11 μm , що відповідають 8–10 номеру (ГОСТ 5639-82, табл. 1), зерна завбільшки 31 μm (переважно поблизу внутрішньої поверхні стінки труби), що відповідають 7 номеру, та одиничні аномально крупні зерна фериту, що відповідають 4–5 номеру [5].

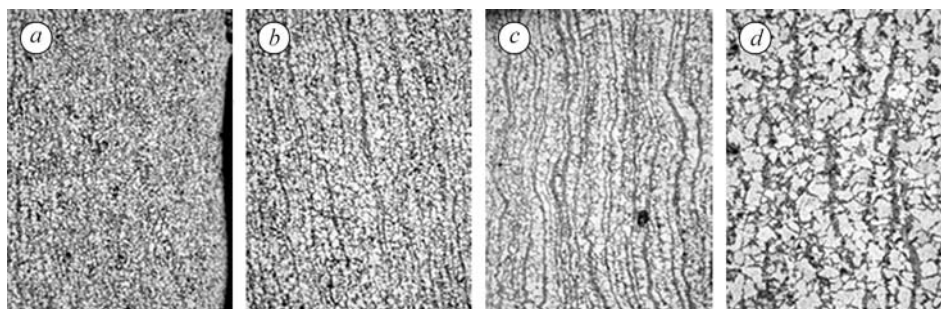


Рис. 3. Мікроструктура металу сталі по товщині стінки труби за збільшення у 200 (a–c) та 500 (d) разів (після травлення).

Fig. 3. Microstructure of metal steel on wall thickness of pipe at 200 (a–c) and at 500 (d) magnification (after pickling).

У структурі металу смугастість змінювалась по товщині стінки труби: поблизу зовнішньої поверхні стінки (рис. 3a) досягала 0–1 бала з поступовим наростанням переривчастих рядків бейнітного складника (рис. 3b), а поблизу внутрішньої поверхні стінки (рис. 3c) – 5 балів за шкалою Б [6]. Зерна фериту мають наближену до поліедричної форму. Бейніт (рис. 3d) формувався з утворень різної морфології та скупчень дисперсних зерен 12–14 бала [6]. Такі ж дрібні його виділення фіксували на окремих межах феритних зерен. Загалом ширина феритних рядків 22...28 μm , бейнітних 11...13 μm . Твердість фериту і бейніту становила 181...183 $\text{HV}_{0,5\text{H}}$ та 224...246 $\text{HV}_{0,5\text{H}}$, відповідно. Інтегральна твердість металу по товщині стінки труби дещо змінювалась: в зовнішніх шарах досягали 210...223 $\text{HV}_{0,5\text{H}}$, у внутрішніх – 210...223 $\text{HV}_{0,5\text{H}}$.

Виявлено також, що корозійні пошкодження розвиваються уздовж рядків бейніту або межами феритних зерен, провокуючи зародження та розвиток локальних корозійних процесів за селективним механізмом з подальшим утворенням пітингів, виразок, розшарувань, а також крихких внутрішніх тріщин.

ВИСНОВКИ

Виконано електрохімічні, спектральні та металографічні дослідження пошкодженої труби категорії X60 із поздовжнім зварним швом, вирізаної з трубопроводу діаметром 114,30 mm і товщиною стінки 6,02 mm, яким транспортують газ від родовища до пункту збору. Встановлено, що хімічний склад, вуглецевий еквівалент та структурні характеристики металу труби, в тому числі забрудненість неметалевими включеннями, розмір зерна, смугастість, твердість – типові для цієї категорії сталей. Причиною розгерметизації трубопроводу стало стоншення стінки труби з внутрішнього боку в результаті зародження та розвитку локальних корозійних процесів, а геометрія пошкоджень і характер руйнувань вказують на переважальне протікання виразкової корозії (з внутрішнього боку стінки труби виявлено чисельні корозійні виразки різної геометрії, в тому числі і наскрізні) з механічним абразивним винесенням металу (швидкість корозії ~11 mm/year) та продуктів корозії інтенсивним потоком суміші газу з рідиною та

твердими частками ґрунту. Корозійні пошкодження розвивалися селективно уздовж рядків бейніту або межами феритних зерен.

Зафіксовано подальше збільшення в поздовжньому напрямку та конгломерацією окремих виразок у крупніші, що також властиве корозійним пітингам. Перебігу корозії також сприяла висока мінералізація води, що потрапляла в трубопровід із родовища (із підвищенням концентрації солі в робочому розчині з 3 до 10% швидкість розчинення металу зростала від 0,13 до 1,48 А/см²).

РЕЗЮМЕ. Определены причины разгерметизации трубопровода диаметром 114,30 mm и толщиной стенки 6,02 mm (сталь категории X60), транспортирующего газ от месторождения в пункт сбора. Проведены спектральные, металлографические и электрохимические исследования металла фрагмента поврежденной трубы, а также сделан микрорентгено-спектральный анализ продуктов коррозии на внутренней поверхности его стенки. Поляризационные измерения проводили в деаэрированных и аэрированных кислородом растворах различного солевого содержания. Установлено, что с увеличением соли коррозионная стойкость стали трубы уменьшается, а скорость коррозии увеличивается в условиях аэрации от 0,06 до 0,89 А/см², в деаэрированных – от 0,16 до 1,48 А/см².

SUMMARY. The causes of depressurization of the pipeline 114.30 mm in diameter and wall thickness 6.02 mm (steel pipe category X60), during gas transport from gas field to the gathering point are defined. Spectroscopic, electrochemical and metallographic investigation of metal fragment from the damaged pipe, chemical analysis of corrosion products on an interior surface of the wall (microX-ray spectral analysis) have been carried out. Structural changes of steel pipe have been studied by optical and electron microscopys. Polarization measurements of the damaged pipe metal were carried out in deaerated solutions and solutions with the free aeration of air oxygen in solutions with various salt-contain. It has been shown that with the increase of salt in solutions the corrosion resistance of a steel pipe decreases, and corrosion rate increases under aeration conditions from 0.06 to 0.89 А/см²; under deaerated – from 0.16 to 1.48 А/см².

1. *Комплексный* подход к решению проблем коррозии промышленных трубопроводов в ООО “Роснефть-Юганскнефтегаз” с использованием ингибитора коррозии – бактерицида СНПХ-1004 / С. Е. Здольник, О. М. Рожко, А. Р. Пантелеева и др. // Защита от коррозии. – 2007. – № 6. – С. 62–65.
2. *ТУ У 33.2-30019801-001:2006.* (ЮИАЦ.411251.001 ТУ). Система корозійного моніторингу трубопроводів СКМТ / Зареєстровані в Держреєстрі засобів вимірювальної техніки під № У2308-06.
3. *ГОСТ 18895-97.* Сталь. Метод фотоэлектрического спектрального анализа. – Минск, 1997. – 12 с.
4. *ГОСТ 1778-70.* Сталь. Металлографические методы определения неметаллических включений / А. С. Каплан и др. – М.: Изд-во стандартов, 1970. – 50 с.
5. *ГОСТ 5639-82.* Стали и сплавы. Методы выявления и определения величины зерна. – М.: Изд-во стандартов, 1982. – 16 с.
6. *ГОСТ 5640-68.* Сталь. Металлографический метод оценки микроструктуры листов и ленты. – М.: Изд-во стандартов, 1968. – 8 с.

Одержано 17.03.2012