

Особенности проявления «классического» коррозионного растрескивания под напряжением стальных газопроводов на территории РФ

А.Ю. Астанин (ООО «Газпром трансгаз Ставрополь»)

к.х.н. Р.И. Богданов, к.т.н. И.В. Ряховских (ООО «Газпром ВНИИГАЗ»)

Первые аварии – США, 1960-е гг.
концентрированные карбонатные электролиты

Первые аварии в СССР - в конце 70-х г. на газопроводах, проложенных в пустынных и полупустынных районах Средней Азии и Казахстана.
концентрированные карбонатные электролиты

↓
КРН в средах с высоким pH («high pH SCC»)

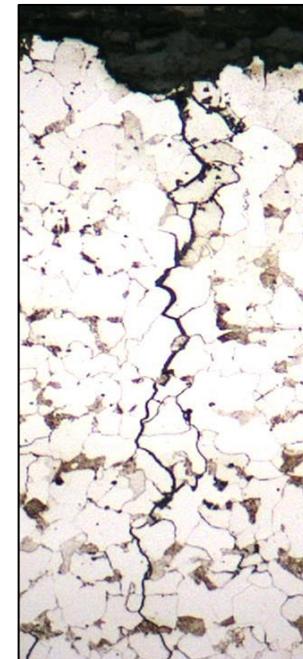
Начиная с 1980-х гг. аварии в Канаде, России, а также Австралии, Италии, Иране, Саудовской Аравии и др.
разбавленные электролиты

КРН в средах с нейтральным pH («near-neutral pH SCC»)

Fraser King. Stress corrosion cracking of carbon steel...// Report No: NWMO TR-2010-21



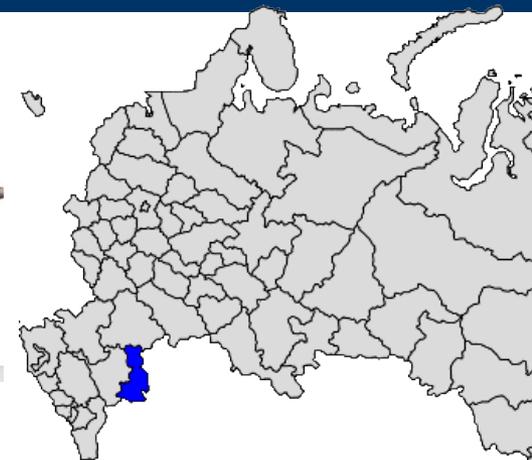
| Characteristic | Near-neutral pH SCC | High-pH SCC |
|---------------------------|--|--|
| Crack path and morphology | Transgranular (possible intergranular initiation), with evidence for extensive corrosion of the crack walls | Intergranular, with tight, narrow cracks |
| Electrolyte | Dilute HCO_3^- solution (of the order of a 1-10 mM), with a pH in the range 5.5 to 7.5 | Concentrated $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ solution (0.1 to $>1.0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$), with a pH > 9.3 |
| Potential | Potentials corresponding to E_{CORR} in anaerobic environments (-0.685 to $-0.715 \text{ V}_{\text{SCE}}$) | Occurs in a specific range of potentials which is temperature dependent (-0.525 to $-0.675 \text{ V}_{\text{SCE}}$ at room temperature) |
| Temperature | No apparent effect of temperature | Crack growth rate increases exponentially with temperature with an activation energy of $\sim 40 \text{ kJ/mol}$ |
| Loading conditions | Requires cyclic loading, crack growth rate is a function of maximum stress, range of stress during cyclic loading, and loading frequency | Cyclic loading promotes film rupture, cracking dependent on crack-tip strain exceeding critical strain for slip/film rupture |
| Mechanism | Corrosion fatigue, but nature of corrosion component uncertain | Slip dissolution |



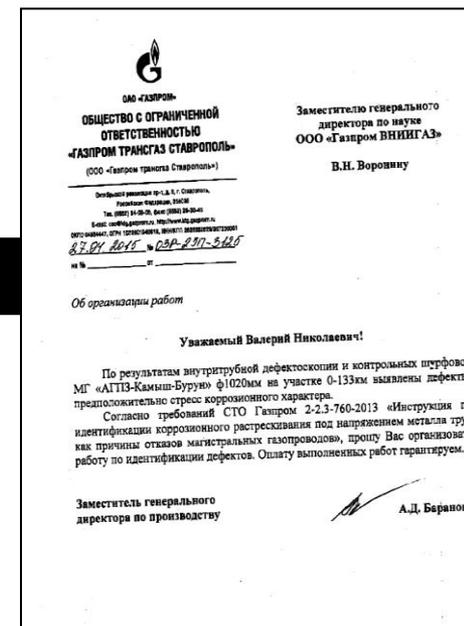
- ❖ Разбавленные электролиты (pH 5,5 – 7,5)
- ❖ В области потенциалов активного растворения
- ❖ Не зависит от температуры
- ❖ Преимущественно транскристаллитные, широкие с растравленными стенками

- ❖ Концентрированные карбонатные электролиты (pH 9 – 12)
- ❖ В области потенциалов активно-пассивного перехода
- ❖ Зависит от температуры
- ❖ Межкристаллитные, узкие

- Регион прокладки - Астраханская обл., впервые выявлен трещиноподобный дефект в 2011 г.;
- Трубы - Ø1020 x 10 мм;
- Введен в эксплуатацию - 1985г.
- Защитное покрытие – пленочное трассового нанесения
- В 2015 г. выявлено 32 зоны с трещиноподобными дефектами (предположительно стресс-коррозия), глубиной от 1,7 мм до 5 мм



Целью работ является идентификация механизма образования, оценка опасности и выдача рекомендаций по ремонту выявленных трещиноподобных дефектов в ходе диагностических обследований магистрального газопровода



**ЗПТ, максимальной
глубиной до 4 мм**



**Фрагмент трубы с
трещиноподобными
дефектами**

**Коррозионные язвы
глубиной до 5 мм**



- ✓ По информации специалистов ЛЭС при обследовании в шурфах имелись сквозные трещины (наблюдался выход газа);
- ✓ Трещиноподобные дефекты представляют собой колонии (скопления) трещин с максимальным размером 290x115x4 мм;
- ✓ вблизи трещиноподобных дефектов практически отсутствуют коррозионные дефекты;
- ✓ траектория распространения трещин линейная в направлении оси трубы, отдельные дефекты имеют ступенчатую траекторию;
- ✓ на внутренней поверхности образцов трещины отсутствуют, что не подтверждает наличия сквозных трещин на момент обнаружения

**Отобраны темплеты с дефектными
зонами для проведения комплексных
металлографических исследований**

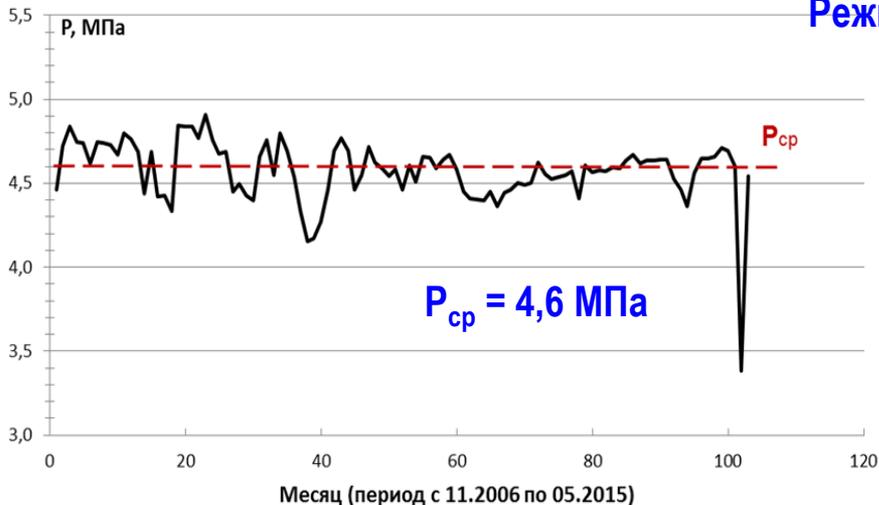


- ✓ Почва – солончаки, характерные для района Прикаспийской низменности
- ✓ Растительный покров вдоль трассы газопровода практически отсутствует. Отмечены локальные заболоченные участки, с характерной растительностью (осока, камыш)
- ✓ Сильное обводнение грунта в месте обнаружения дефектов

Отобраны пробы грунта в местах экскавации трубопровода с целью лабораторного исследования их химического состава и наводороживающей способности



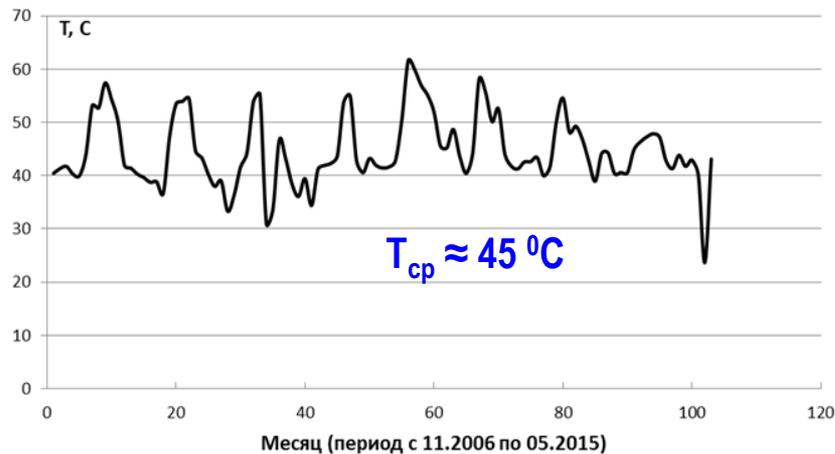
Режим работы (изменение давления и температуры) участка газопровода за период с ноября 2006 г по май 2015 г



➤ Колебаний давления газа за приведённый период эксплуатации, с амплитудой более половины от проектного давления, нет

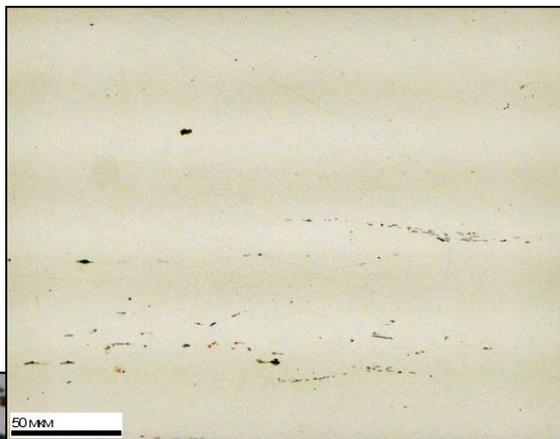
➤ Колебания давления газа не превышают 10% от $P_{\text{ср}}$

➤ Температура газа в зависимости от сезона изменяется от 24 до 62 °С



Содержание элементов в стали, % масс, фактическое и требования ТУ 14-3-602-77

| C | Si | Mn | P | S | Cr | Ni | Cu | Al | Ti | V | Nb |
|-----------|---------|---------|--------|--------|-------|------|------|-------|-------|---|----|
| 0,155 | 0,51 | 1,22 | 0,019 | 0,016 | 0,042 | 0,05 | 0,07 | 0,03 | 0,009 | - | - |
| 0,14-0,20 | 0,4-0,6 | 1,0-1,4 | ≤0,035 | ≤0,040 | ≤0,3 | ≤0,3 | ≤0,3 | ≤0,05 | ≤0,03 | - | - |



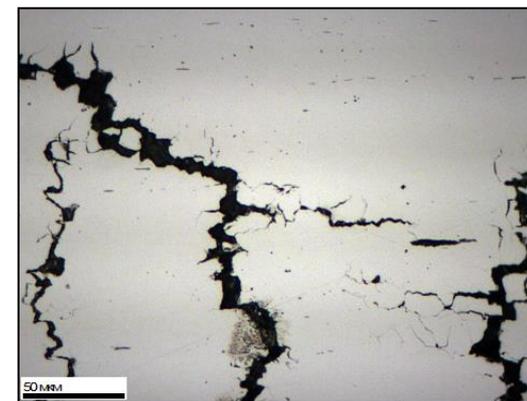
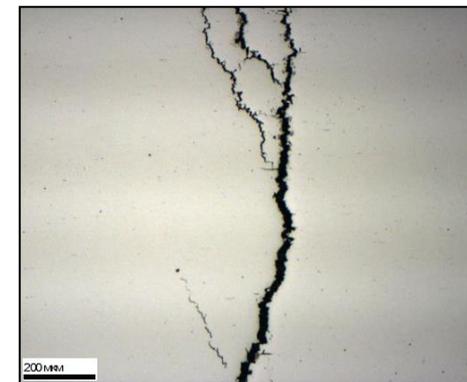
➤ химический состав и механические свойства неповрежденных участков сталей трубопровода соответствуют ТУ 14-3-602-77

➤ выявлено наличие неметаллических включений (преимущественно MnS) в стали как в виде строчек, так и в виде скоплений;

➤ микроструктура стали феррито-перлитная полосчатая

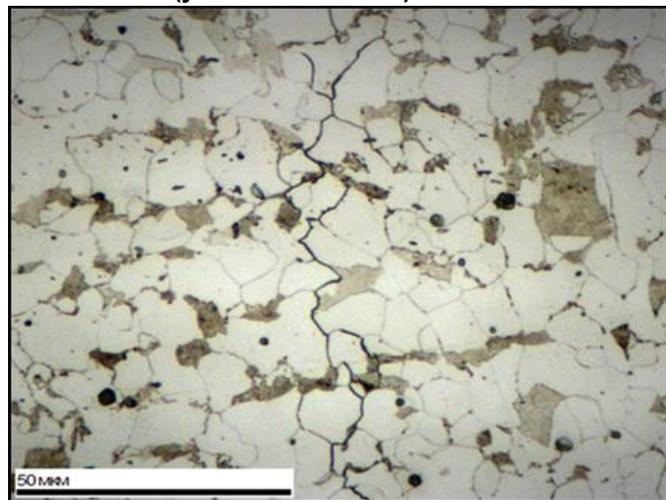
➤ распространение дефектов происходит как в направлении толщины стенки, так и в других направлениях

Вид зоны с наиболее протяженной и глубокой трещиной



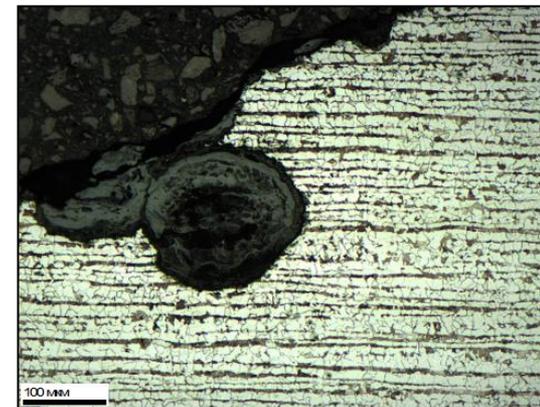


поверхность образца с трещинами
(увеличение x500)



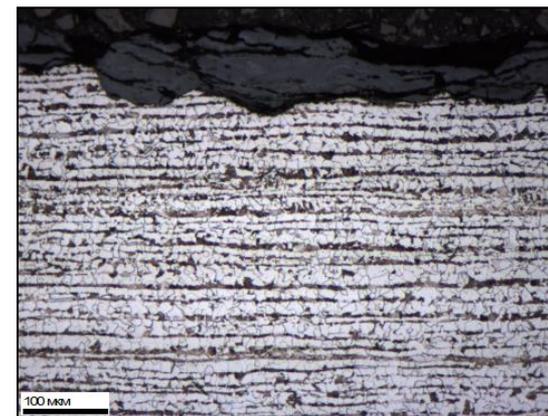
поверхность образца с трещинами
(увеличение x1000)

- ✓ Развитие трещины в глубь металла происходит по границам зерен. межкристаллитный тип КРН трубных сталей.



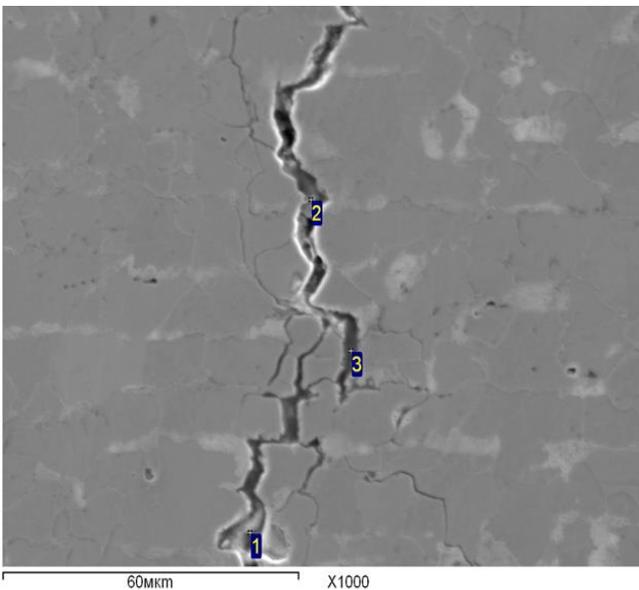
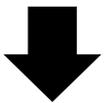
Вид коррозионных повреждений
(увеличение x200)

- ✓ интенсивное растворение металла и образование достаточно широких и глубоких коррозионных язв
- ✓ на дне коррозионной язвы трещиноподобные дефекты отсутствуют

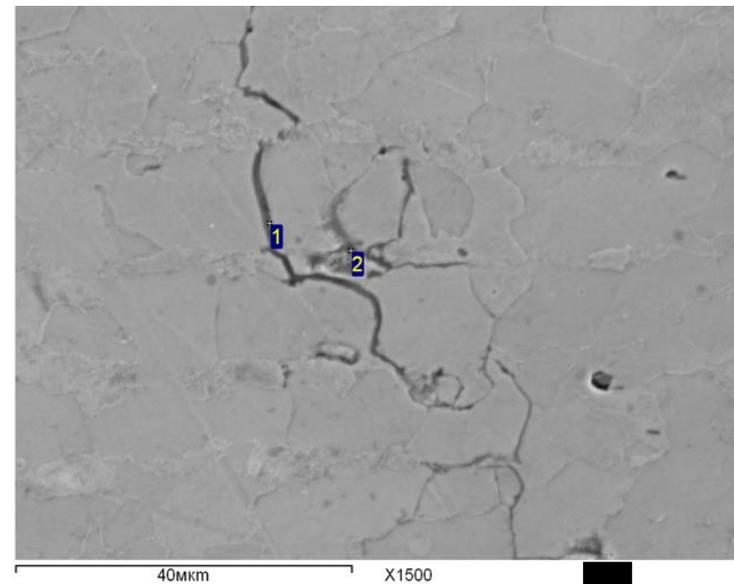


Вид коррозионных повреждений
(увеличение x200)

| Спектр | В стат. | O | Na | Si | P | S | Cl | Mn | Fe | Итого |
|--------|---------|-------|------|------|------|------|------|------|-------|--------|
| 1 | Да | 4.80 | 0.00 | 0.09 | 0.00 | 0.06 | 0.00 | 1.44 | 93.62 | 100.00 |
| 2 | Да | 33.67 | 0.58 | 0.18 | 0.05 | 0.06 | 0.08 | 0.92 | 64.46 | 100.00 |
| 3 | Да | 36.49 | 0.66 | 0.14 | 0.08 | 0.04 | 0.06 | 0.94 | 61.59 | 100.00 |



Оксиды сложного состава, включающий как элементы, присутствующие в стали, например, Si и Mn, так и другие, например, Na концентрация которого составляет от 0,39% до 1,13%. Также присутствует сера и хлор



| Спектр | В стат. | O | Na | Si | P | S | Cl | Mn | Fe | Итого |
|--------|---------|-------|------|------|------|------|------|------|-------|--------|
| 1 | Да | 27.99 | 0.39 | 0.34 | 0.12 | 0.00 | 0.06 | 0.81 | 70.30 | 100.00 |
| 2 | Да | 25.42 | 0.59 | 0.28 | 0.00 | 0.10 | 0.00 | 1.01 | 72.61 | 100.00 |



Определение химического состава грунта:

- уровень pH грунтового электролита,
- концентрация сульфид и карбонат ионов,

выполнялось с помощью ионселективных электродов

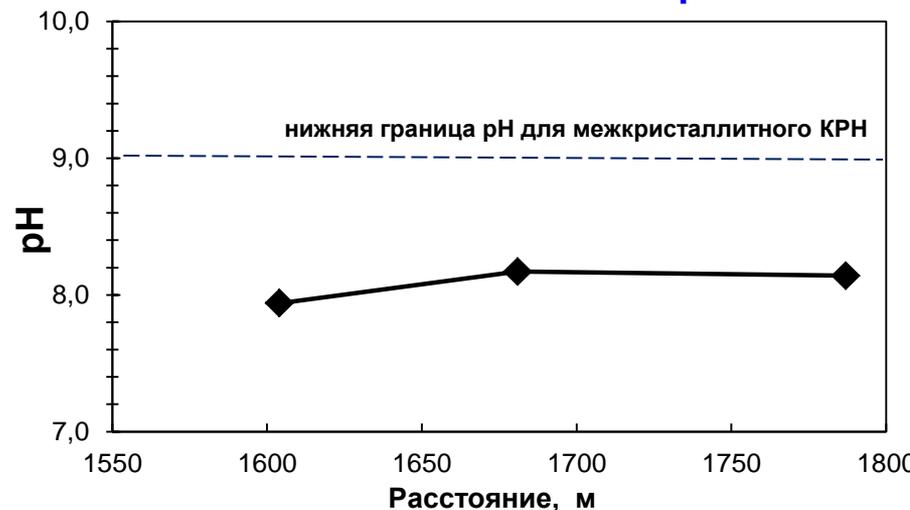
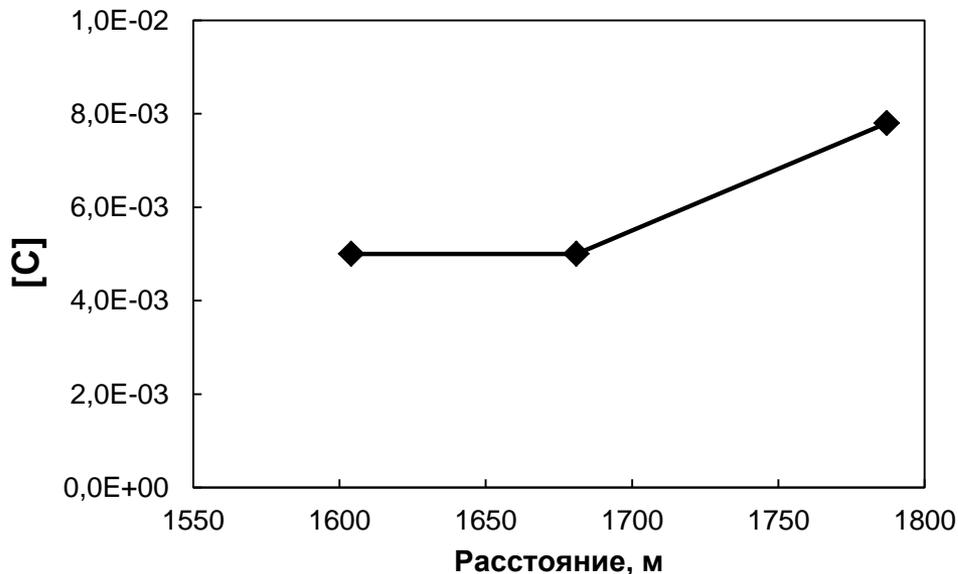
Concentrated $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ solution
(0.1 to $>1.0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$), with a
 $\text{pH} > 9.3$

$[C] = 5 - 7,8 \cdot 10^{-3}$

X

X

$\text{pH} \approx 8$



Определение скорости внедрения водорода в сталь (наводороживающая способность грунта) выполнялось с помощью датчиков наводороживания



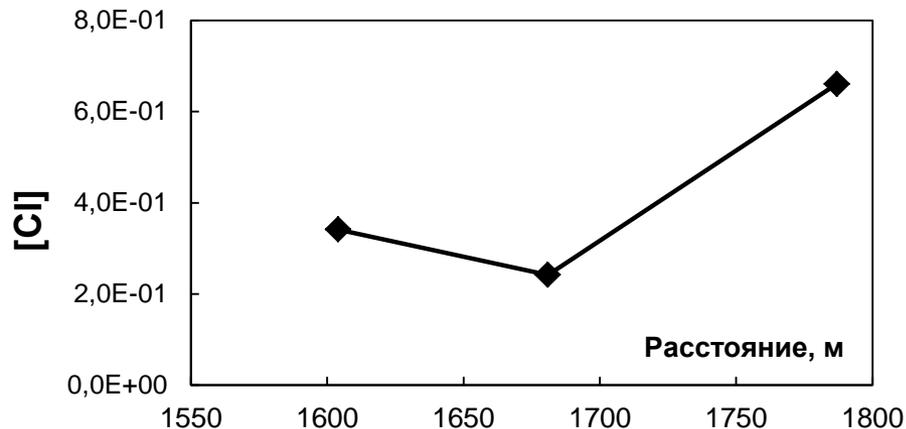
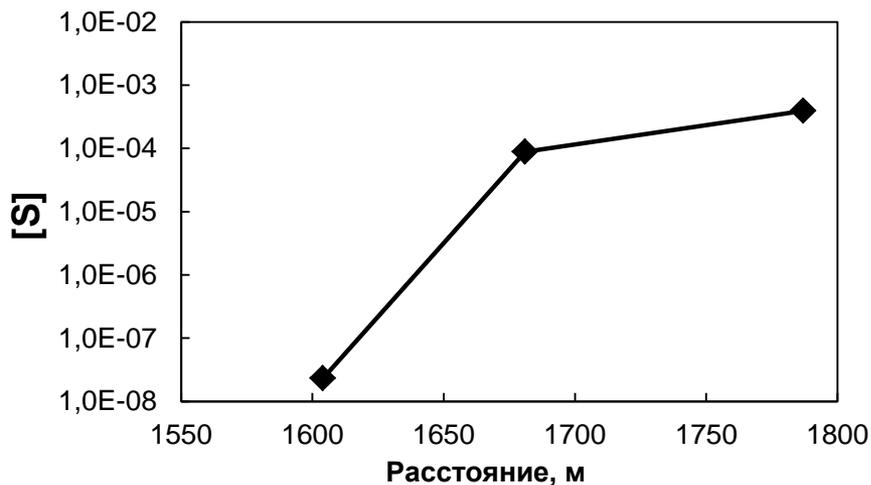
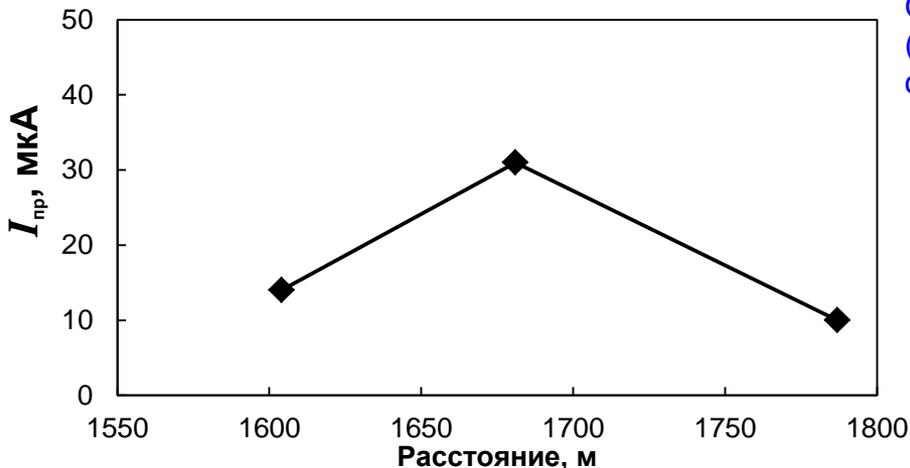
❖ $I_{пр} \leq 50$ мкА,

Не провоцирует КРН в соответствии с Р Газпром 2-2.3-761

❖ $[S] \geq 10^{-5}$ М

Провоцирует КРН в соответствии с Р Газпром 2-2.3-761

❖ Высокая концентрация хлорид ионов, которые ранее не указывались как опасный компонент грунта для КРН



1. По результатам проведенных металлографических исследований и совокупности установленных факторов (распространения трещин вглубь металла по границам зерен, состав осадка продуктов коррозии на поверхности трещин), выявленные на газопроводе трещины образованы по механизму КРН.
2. Выполненные исследования показывают, что трещины имеют нетипичный для большей территории РФ характер распространения (узкие, ветвистые, распространяющиеся вглубь трубной стали межкристаллитно с четко очерченным контуром границ зерен, практически хаотично относительно приложенных тангенциальных напряжений). Подобные случаи растрескивания ранее описаны применительно к американским газопроводам, однако не встречались на территории РФ.
2. Установлено, что химический состав грунта вдоль трассы МГ не полностью отвечает составу коррозионно-активных сред, провоцирующих развитие «классического» КРН трубных сталей:
 - низкая концентрация карбонатсодержащих соединений;
 - наличие сульфид и бисульфид ионов, влияние которых на распространение КРН в средах с высоким рН в настоящее время не исследовано;
 - высокая концентрация хлорид ионов, которые ранее не указывались как опасный компонент грунта для КРН.
3. Установлено интенсивное локальное растворение основного металла труб и образование достаточно широких и глубоких коррозионных язв (глубиной до 5 мм) в местах отсутствия трещиноподобных дефектов. На дне коррозионных язв дефекты КРН отсутствуют.

4. **Общепринятые модельные представления о реализации «классического» растрескивания в концентрированных карбонатных электролитах не позволяют описать все случаи межкристаллитного КРН трубных сталей в условиях эксплуатации газопроводов. Таким образом, «классическое» КРН может быть связано с различным анионным составом грунтового электролита и протекать в разных геолого-климатических условиях.**

5. **Подготовить совместную ООО «Газпром ВНИИГАЗ» и ООО «Газпром трансгаз Ставрополь» заявку на выполнение НИР по теме : «Закономерности проявления нетипичного КРН трубных сталей на магистральных газопроводах, пролегающих в Южных регионах РФ. Исследование взаимосвязи процессов КРН и локальной коррозии для предупреждения их образования и дальнейшего развития. Целью указанной работы будет – разработка рекомендаций по планированию технического диагностирования и ремонта магистральных газопроводов ООО «Газпром трансгаз Ставрополь» с учетом влияния характеристик грунта (грунтового электролита) на скорость развития коррозионных и стресс-коррозионных процессов в трубных сталях.**

6. **Учитывая высокую опасность последствий потенциального аварийного разрушения МГ, близость Астраханского ГПЗ, необходимо выполнить ПИР и капитальный ремонт участка в 2016-2017 гг.**

СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ

Богданов Роман Иванович, канд. хим. наук

Старший научный сотрудник лаборатории

исследования процессов коррозионного

растрескивания под напряжением

Тел.: (498) 657-40-48 доб. 27-72

E-mail: R_Bogdanov@vniigaz.gazprom.ru