Методика оценки агрессивности грунтов, провоцирующих коррозионное растрескивание под напряжением

Evaluation procedure for aggressiveness of soils causing SCC

Игнатенко В.Э, Маршаков А.И (ИФХЭ РАН)
Ряховских И.В., Богданов Р.И.(ООО «Газпром ВНИИГАЗ»)
Арабей А.Б. (ПАО «Газпром»)

Необходимые условия возникновения КРН
Conditions necessary for SCC

Фоновые среды для испытаний

Синтетический раствор NS-4

KCl(122мг/л), $NaHCO_3$ (483мг/л),

$CaCl_2$ (181мг/л), $MgSO_4$ (131мг/л)

Боратный буферный раствор

0.4M H_3BO_3 + 0.01M $Na_2B_4O_7$ (pH 7.0)

Цитратный буферный раствор

0.1M $C_6H_8O_7$ + 0.25M NaOH+0.1M KCl (pH 5.5)

Трубная сталь X70

Электрохимические методы исследования
Electrochemistry

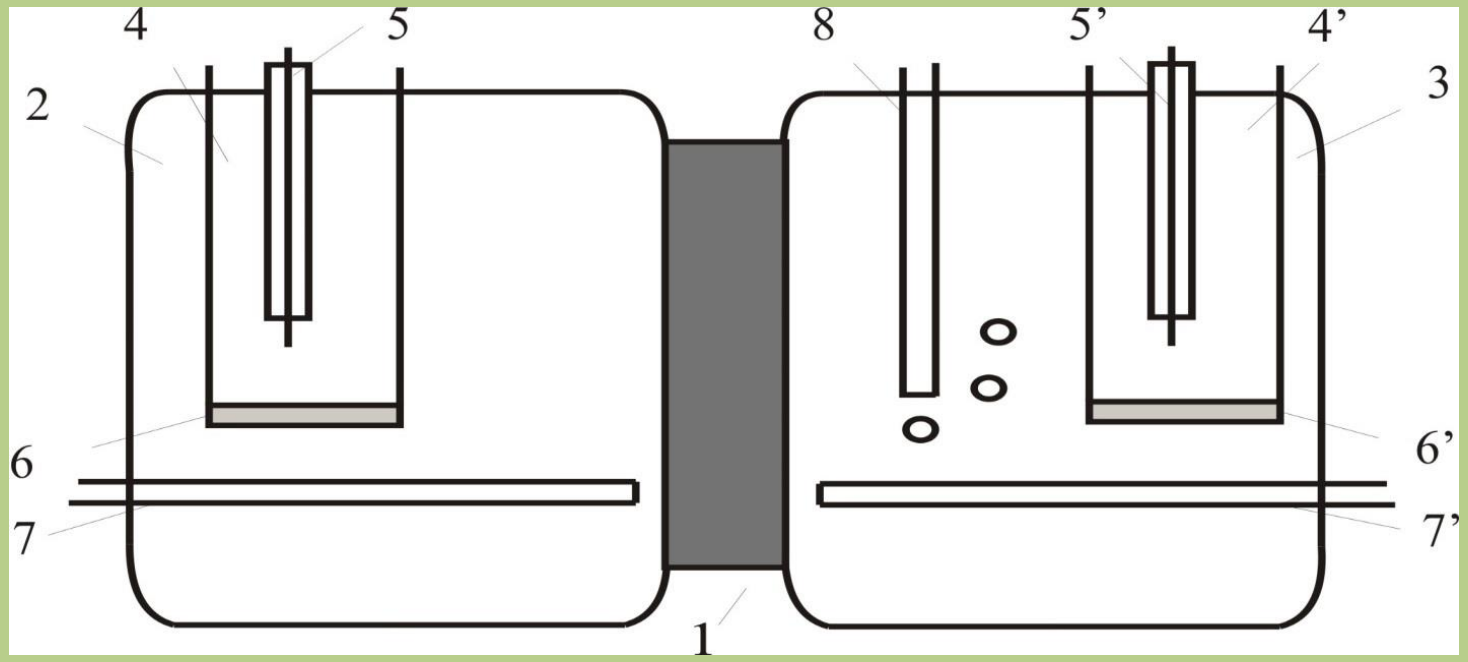
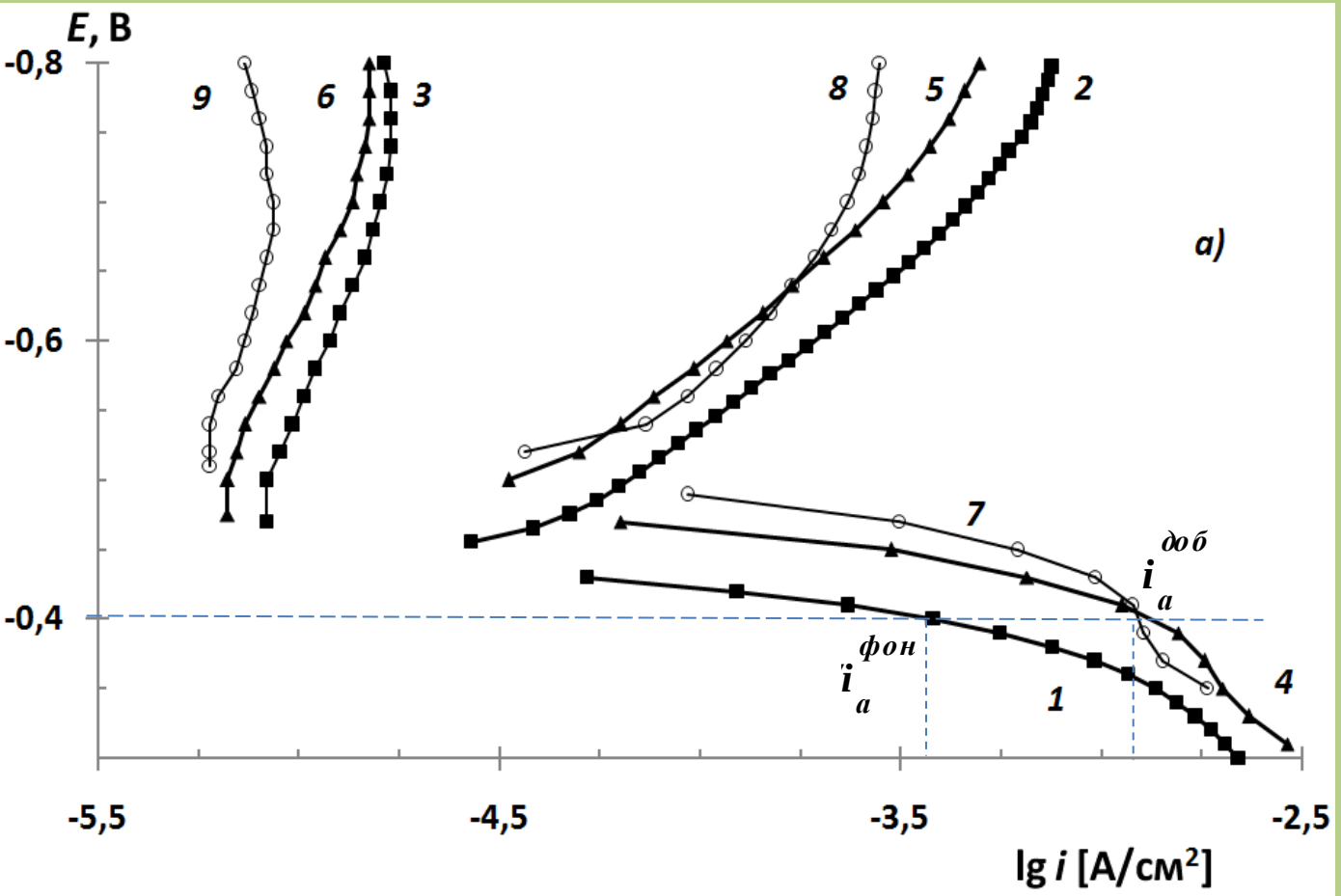


Схема электрохимической ячейки для измерения скорости проникновения водорода в металл с вертикально расположенной мембраной: 1 – мембрана, 2 – центральная ячейка (анодная часть), 3 – центральная ячейка (катодная часть), 4, 4’ – ячейки вспомогательного электрода, 5, 5’ – вспомогательные платиновые электроды, 6, 6’ – пористые мембраны, 7, 7’ – электролитические ключи, 8 – ввод аргона в ячейку

Поляризационные кривые на стали и ток внедрения водорода в сталь (3, 6, 9) в цитратном буферном растворе (1 - 3) и с добавкой $NaHCO_3$ - 10мМ (4-6) и 30мМ (7-9).

Polarization curves and current of hydrogen permeation into the steel (3, 6, 9) in the in buffer solution pH 5,5 (1 - 3) and in the presence of $NaHCO_3$ – 10mM (4-6) and 30 mM (7-9)



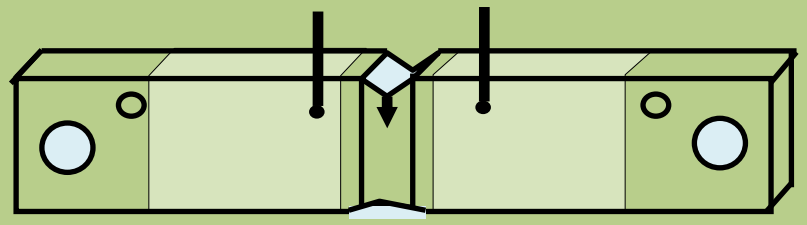
$$R = i_a^{доб} / i_a^{фон}$$

Методы коррозионно-механических испытаний

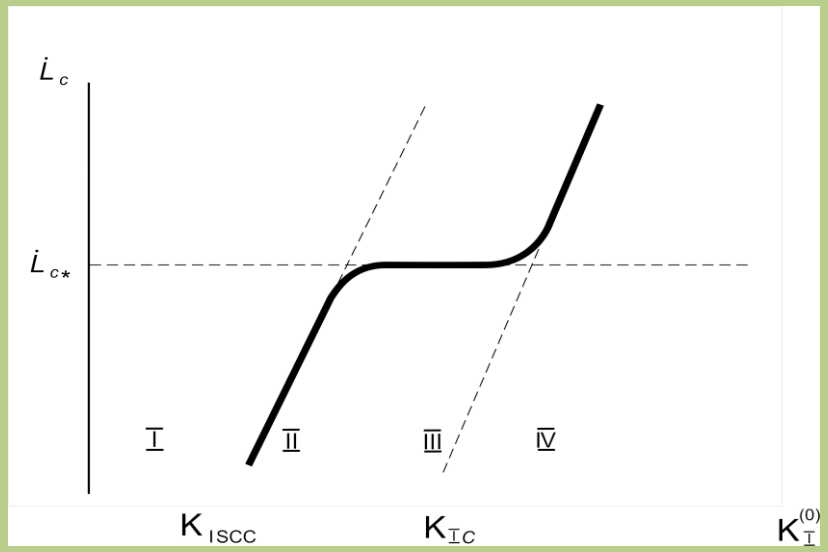
Corrosion-mechanical tests

1.Статическое и циклическое нагружение

Static and cyclic loading



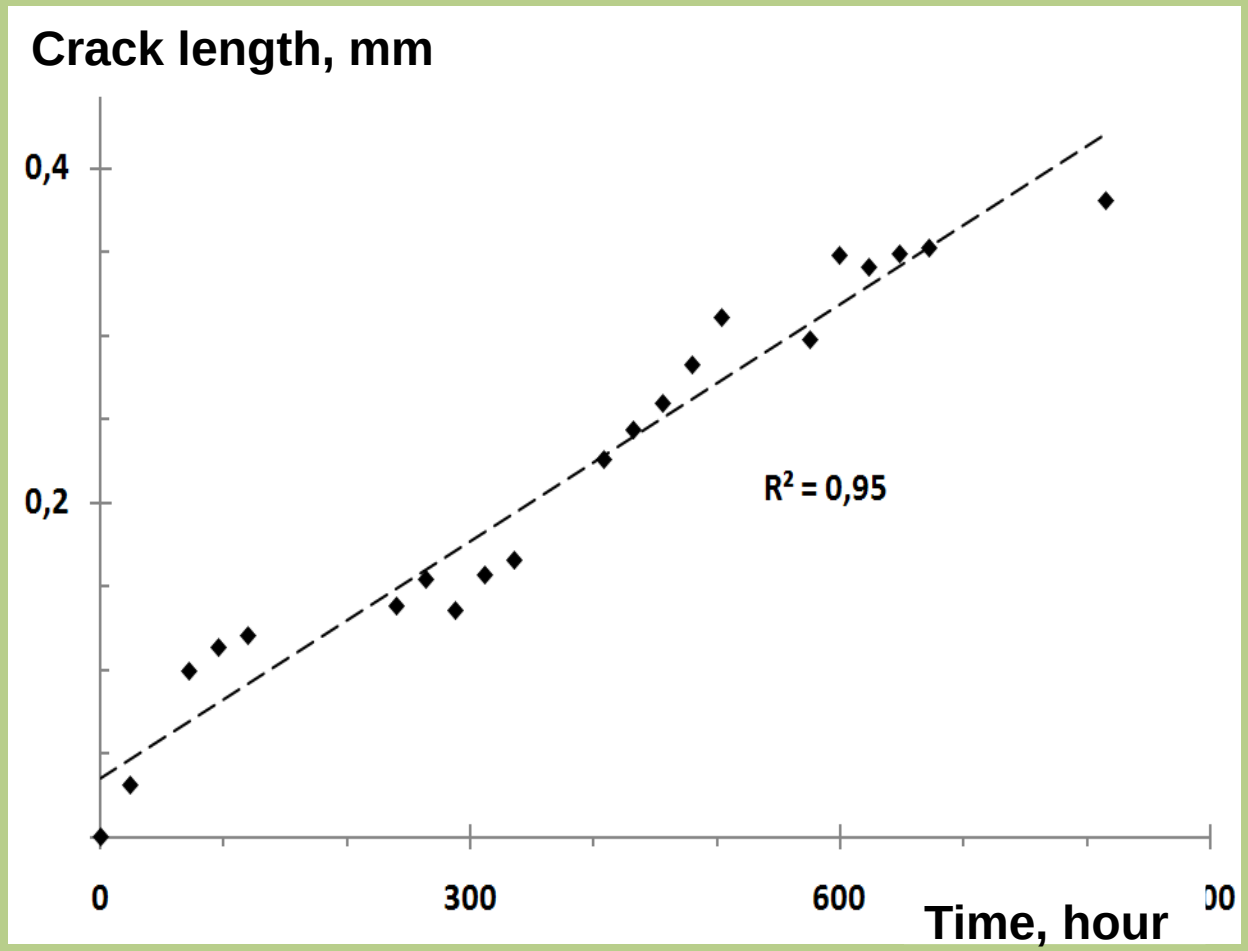
V=Δd/t



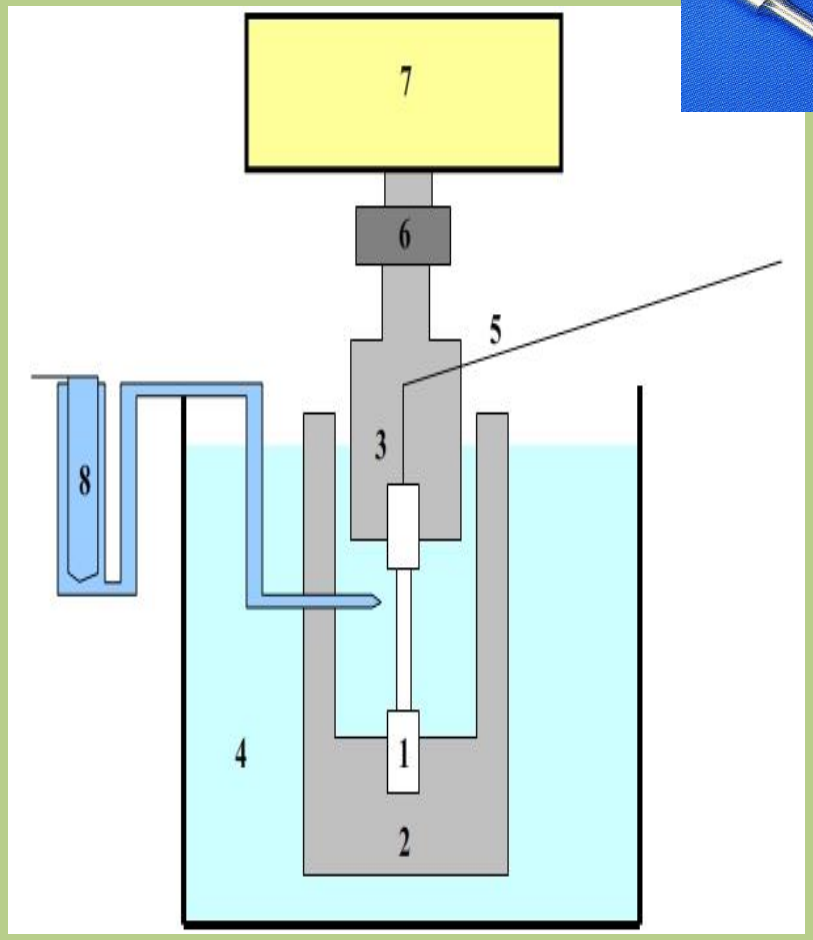
Типичная зависимость скорости роста трещины от интенсивности напряжений

Приращение длины трещины в стали Х70 в цитратном буферном растворе (pH 5,5)

Crack length growth in X70 steel vs. time in citrate buffer solution (pH 5,5)

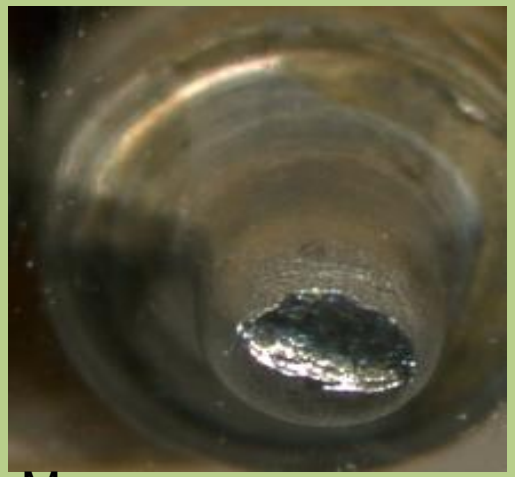


2.Медленное растяжение образца
Slow Strain Rate Test



Относительное сужение (**RA**) :

$$RA = \frac{S_0 - S_k}{S_0} \cdot 100\%$$



Малая склонность к трещинообразованию

Высокая склонность к трещинообразованию

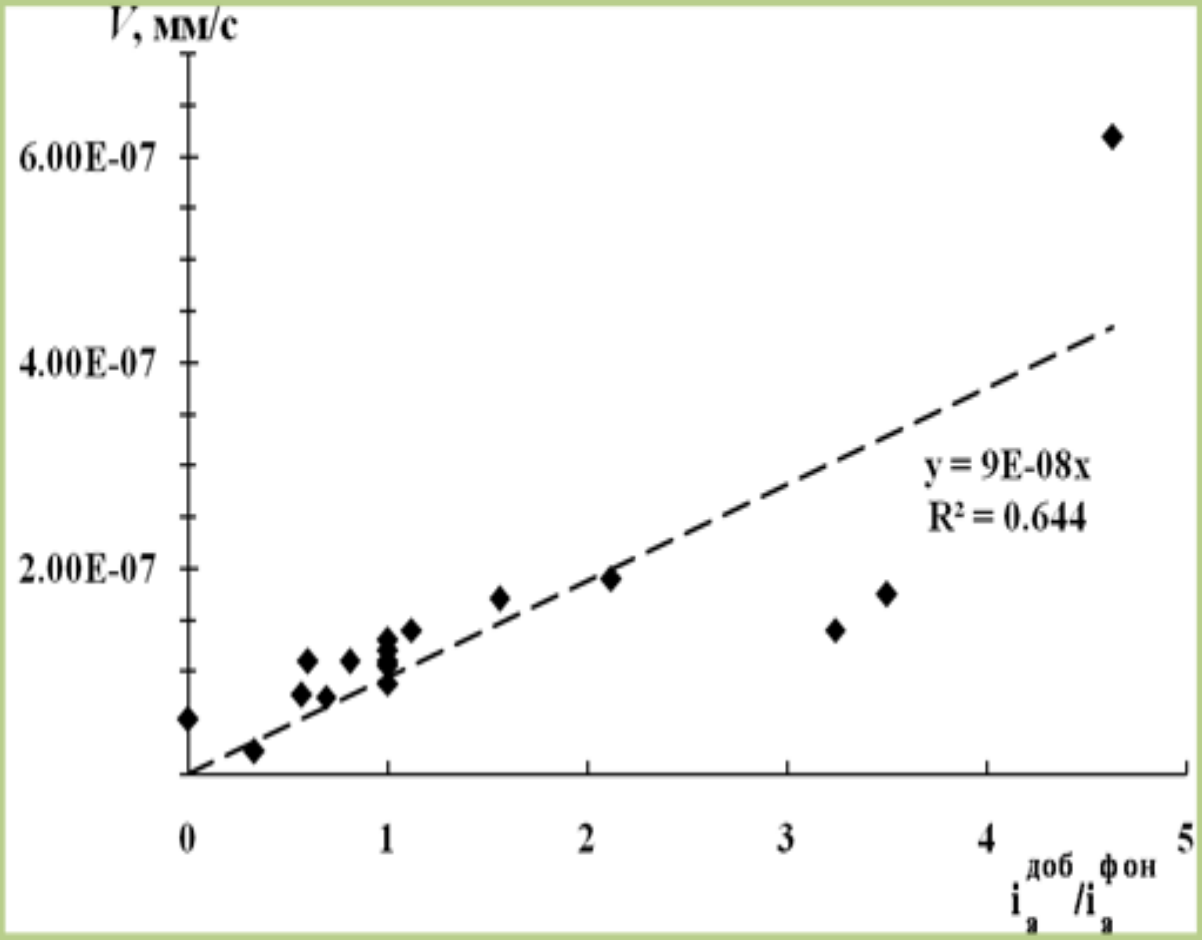
Потность тока внедрения водорода в сталь (i_p) при $E_{кор}$, отношения плотностей анодных токов (R) при E=-0,7В (м.с.э.), коэффициента интенсивности напряжений в вершине трещины (K) и скорости роста трещины (V) в фоновом растворе (pH 5.5) с различными добавками

Hydrogen permeation into steel, anodic current ratio, stress intensity factor and crack growth rate in background solution with additives

Состав раствора	i_p, мкА/см^2	R	K, МПа.м$^{0.5}$	V, мм/с
ФОН	8	1	62 67 70	1,05 10^{-7} 9,8 10^{-8} 1,1 10^{-7}
+ 10мМ $NaHCO_3$	7	3,50	55	1,75 10^{-7}
+ 30мМ $NaHCO_3$	6	3,24	55	1,4 10^{-7}
+ 1мМ Na_2S	16	1,56	57	1,7 10^{-7}
+ 10мМ Na_2S	34	2,12	62	1,9 10^{-7}
+ 10мМ $Mg(H_2PO_4)_2$	9	4,63	58	6,2 10^{-7}
+ 100М $NaNO_3$	3	1,00	67	1,2 10^{-7}
+ 50мМ $CaCl_2$	6	0,81	65	1,1 10^{-7}
+ 1мМ KI	14	1,12	70	1,4 10^{-7}
+ 10мМ NH_4SCN	17	0,57	66	7,7 10^{-8}
+ 50мМ $CS(NH_2)_2$	15	0,33	65	2,2 10^{-8}

Зависимость скорости роста трещины в стали Х70 от отношения $i_a^{доб}/i_a^{фон}$

Crack growth rate vs. R ratio



Критерии и их значения для отнесения грунтов к категории провоцирующих КРН

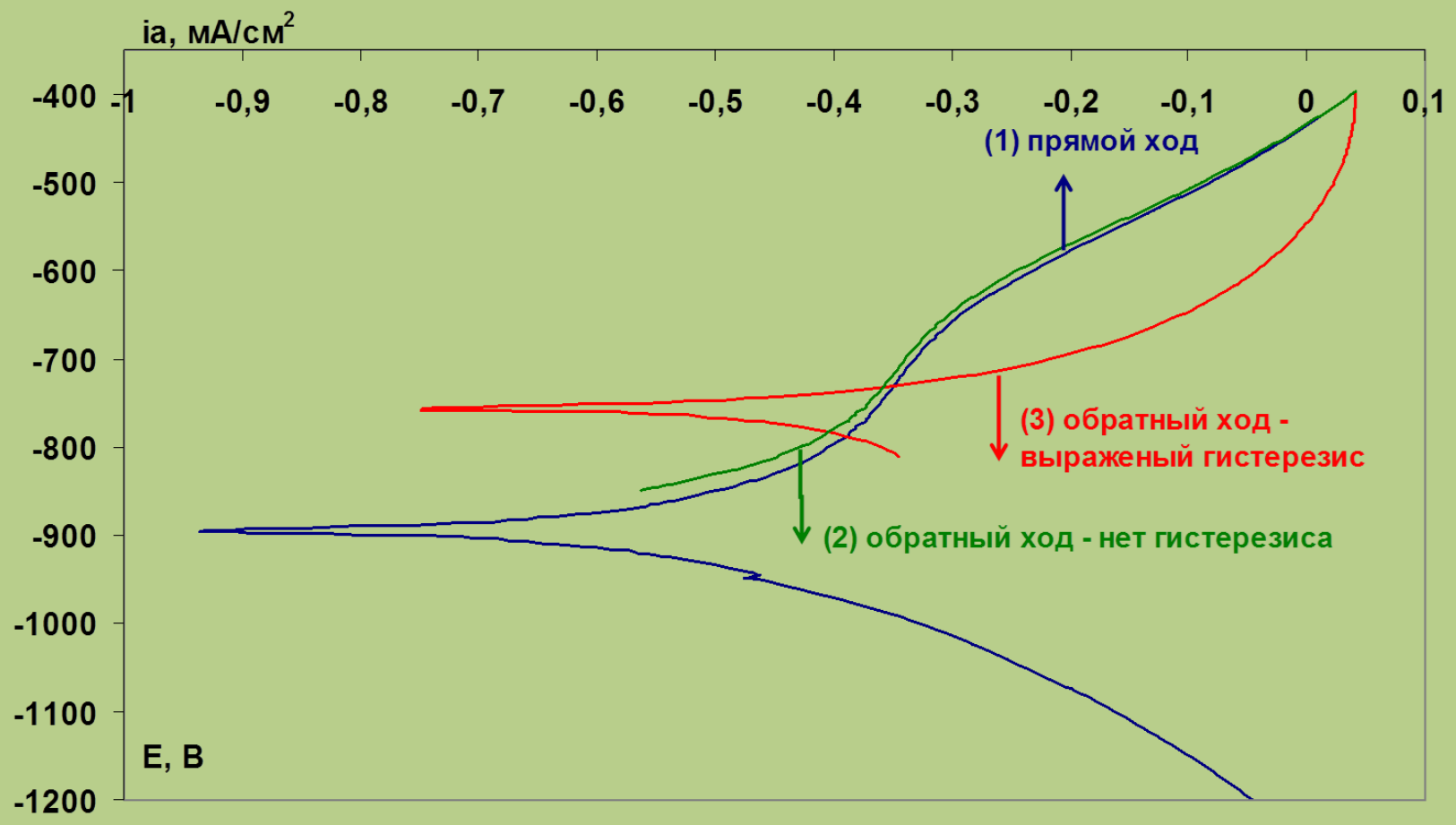
Values of criterions for classification of soils as provoking stress-corrosion

№	Критерий Criterion	Размерность Dimension	Категория опасности КРН	
			Провоцирует КРН SCC danger	Не провоцирует КРН No SCC danger
1	pH грунтового электролита soil electrolyte pH		5,5 ÷7,5	> 7,5 < 5,5
2	Концентрация сульфидсодержащих соединений Concentration of sulfude containing compounds	M/l	> 10^{-4}	< 10^{-4}
3	Концентрация карбонатсодержащих соединений Concentration of carbonate containing compounds	M/l	> 7 10^{-3}	< 7 10^{-3}

№	Критерий Criterion	Размерность Dimension	Категория опасности КРН	
			Провоцирует КРН SCC danger	Не провоцирует КРН No SCC danger
4	Скорость восстановления кислорода Rate of oxigen reduction	μA/sm^2	< 20	>20
5	Скорость внедрения водорода в сталь Rate of hydrogen permeation into steel	μA	> 50	< 50
6	Скорость анодного растворения стали Rate of anodic dissolution of steel	μA/sm^2	> 150	< 150
7	Наличие гистерезиса при снятии прямого и обратного хода АПК Presence of hysteresis on anodic polarization curves		+	-

Гистерезис на анодных поляризационных кривых

Hysteresis in the anodic polarization curves



№	Критерий Criterion	Размерность Dimension	Категория опасности КРН	
			Провоцирует КРН SCC danger	Не провоцирует КРН No SCC danger
4	Скорость восстановления кислорода Rate of oxigen reduction	μA/sm^2	< 20	>20
5	Скорость внедрения водорода в сталь Rate of hydrogen permeation into steel	μA	> 50	< 50
6	Скорость анодного растворения стали Rate of anodic dissolution of steel	μA/sm^2	> 150	< 150
7	Наличие гистерезиса при снятии прямого и обратного хода АПК Presence of hysteresis on anodic polarization curves		+	-

Схема выполнения работ по определению характеристик грунтов, провоцирующих КРН

Detection of soil parameters provoke stress-corrosion. Operation scheme

Выбор участков МГ для проведения обследования грунтов, провоцирующих КРН металла (СТО Газпром 2-2.3-412-2010)

↓

Определение точек измерений характеристик грунтов

↓

Проведение трассовых измерений следующих параметров грунта:

- химического состава и pH грунтового электролита
- скорости восстановления кислорода
- скорости внедрения водорода в сталь
- поляризационных характеристик трубной стали

↓

Анализ результатов измерений
Критериальная оценка грунтов провоцирующих КРН

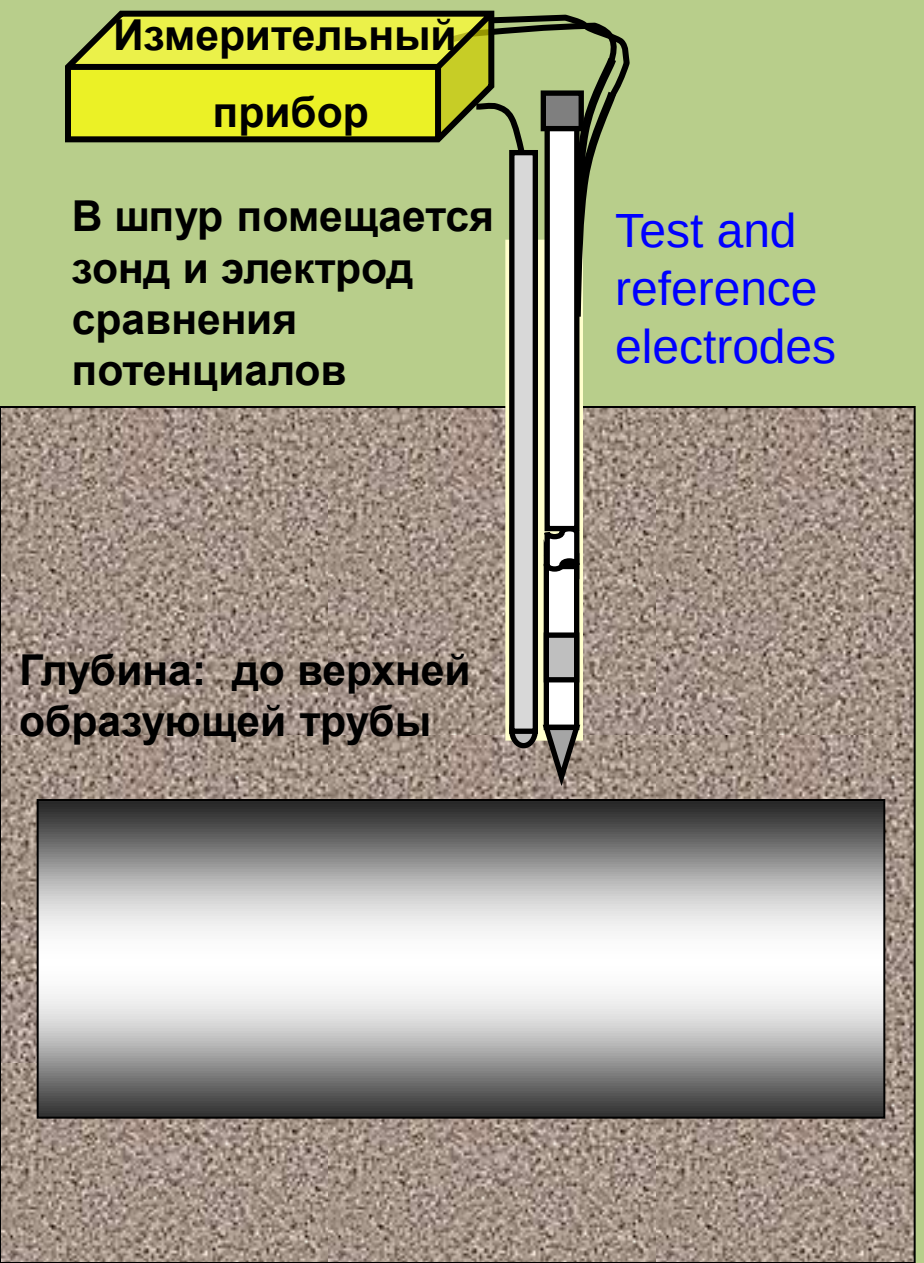
↓

Назначение опасных с точки зрения КРН участков МГ

Различные типы измерительных зондов
Different types of measuring probes

Полевые измерения

Field measurements

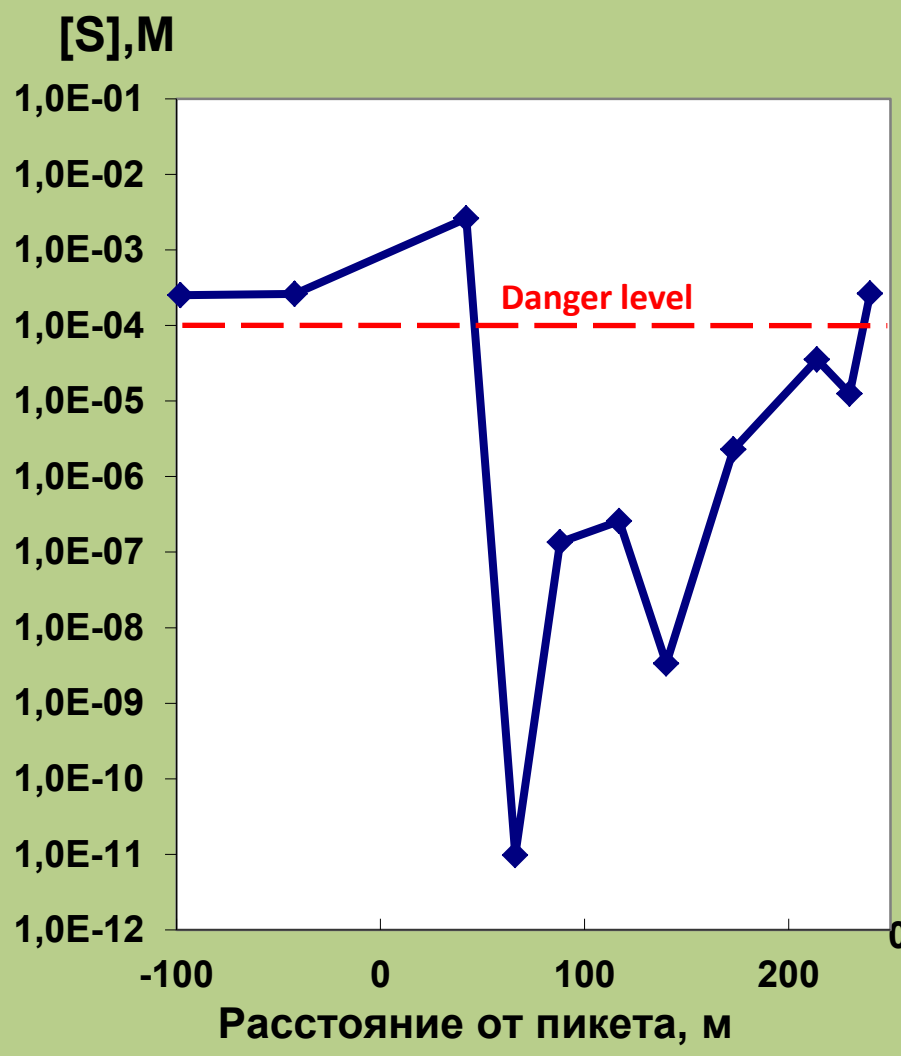


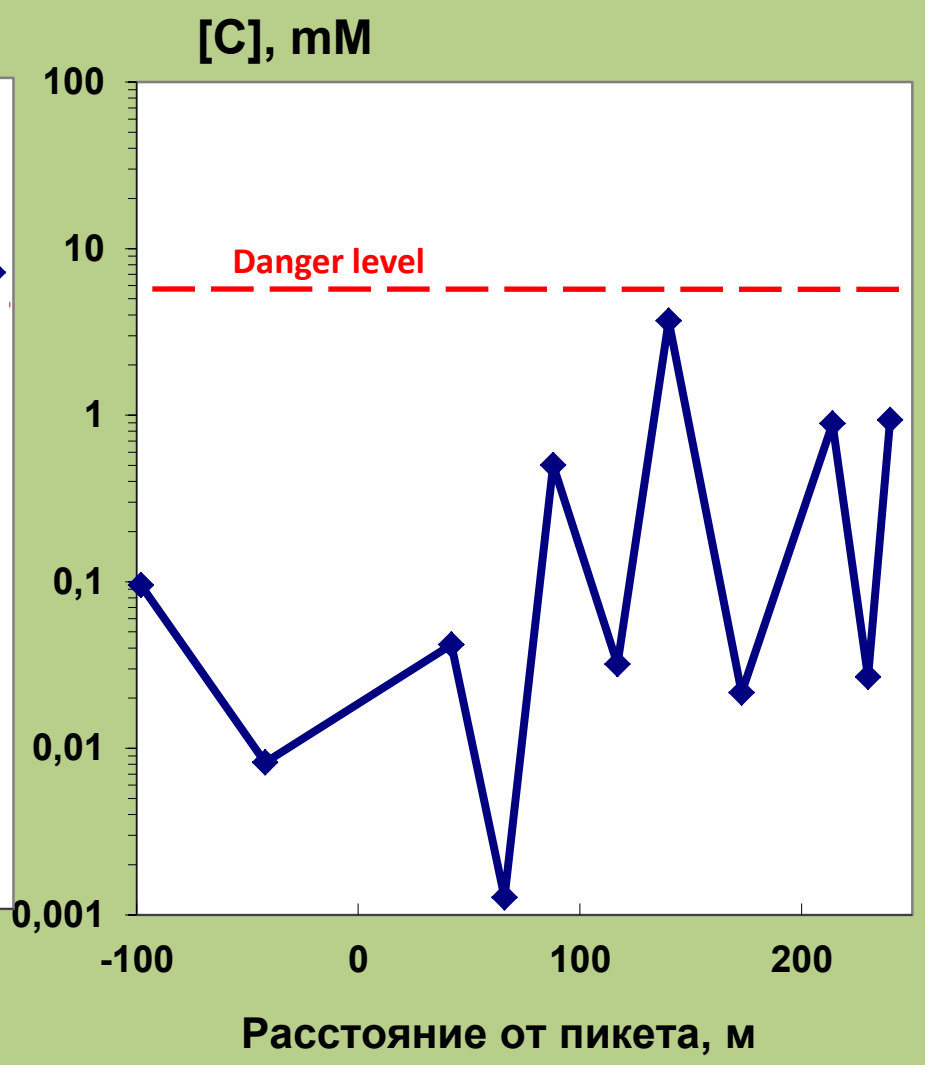
Химический анализ грунта с использованием ионоселективных электродов

Chemical test of soils using ion-selective electrodes

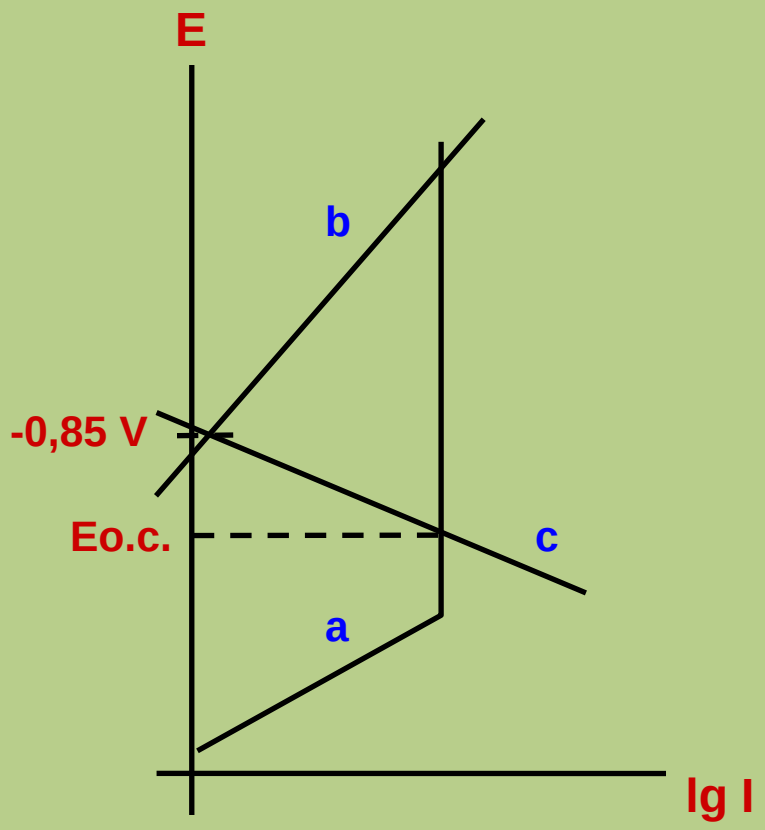
$$[S] = 10^{-pS} + (10^{-pS} * 10^{-pH})/1{,}03*10^{-7} + (10^{-pS} * 10^{-2pH})/1{,}92*10^{-20}$$

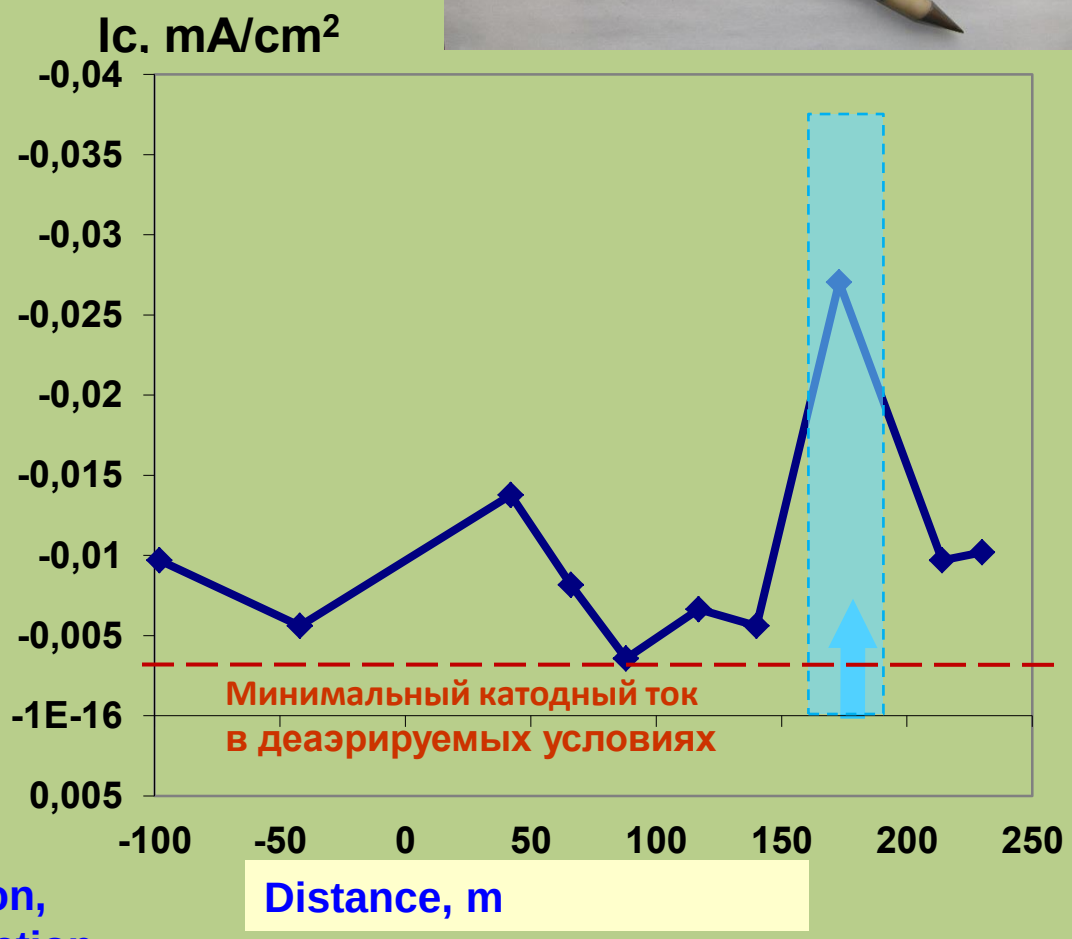
$$[CO3] = 10^{-pCO3} + (10^{-pCO3} * 10^{-pH})/4{,}45*10^{-7} + (10^{-pCO3} * 10^{-2pH})/2{,}087*10^{-17}$$


[S],M
1,0E-01
1,0E-02
1,0E-03
1,0E-04
1,0E-05
1,0E-06
1,0E-07
1,0E-08
1,0E-09
1,0E-10
1,0E-11
1,0E-12
Danger level
-100
0
100
200
Расстояние от пикета, м


[C], mM
100
10
1
0,1
0,01
0,001
Danger level
-100
0
100
200
Расстояние от пикета, м

Определение степени аэрации грунта
Detection of aeration of soil





Выбор оптимального потенциала для измерений:

Choice of optimal potential:

(a)– cathodic reaction of oxigen reduction,

(b)– cathodic reaction of hydrogen reduction

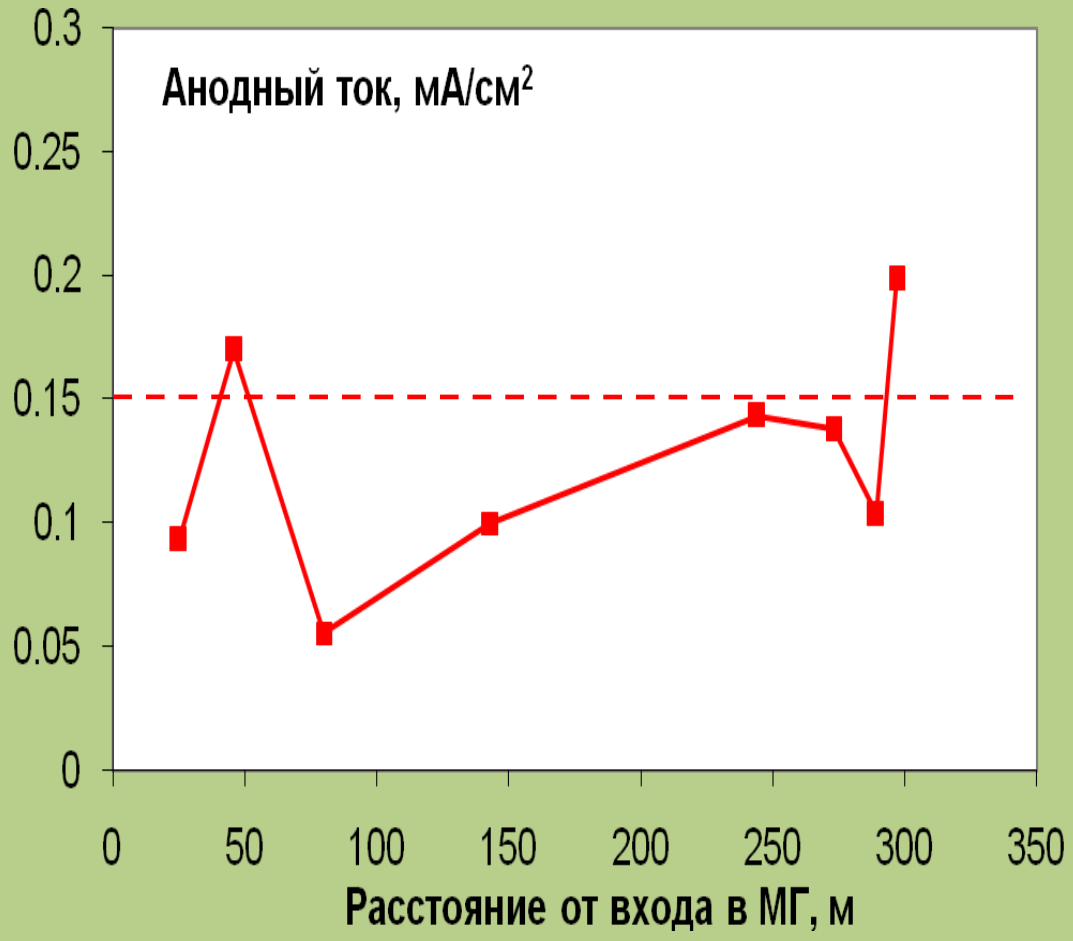
(c) – anodic reaction of iron dissolution

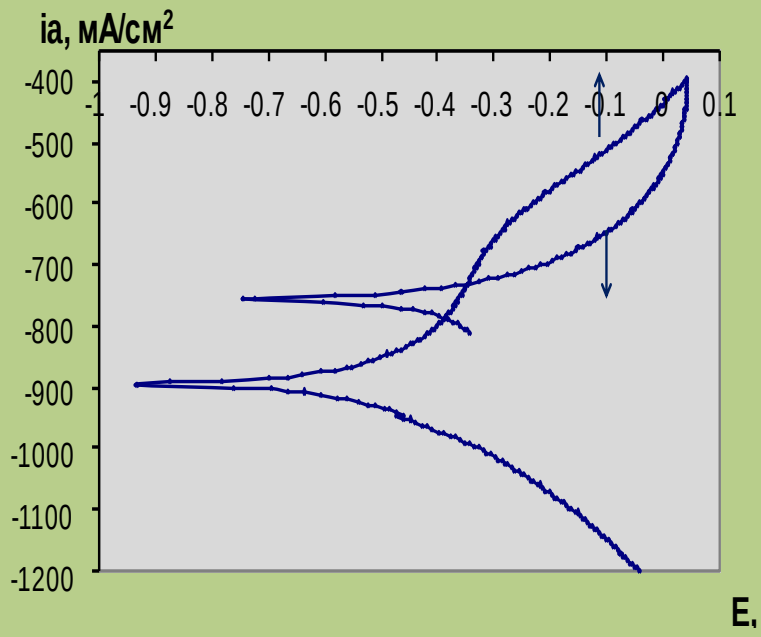
Хорошо аэрируемые участки являются относительно безопасными

Well aerated sections are relatively safe

Определение склонности стали к локальному растворению Determining the tendency of steel to the local dissolution

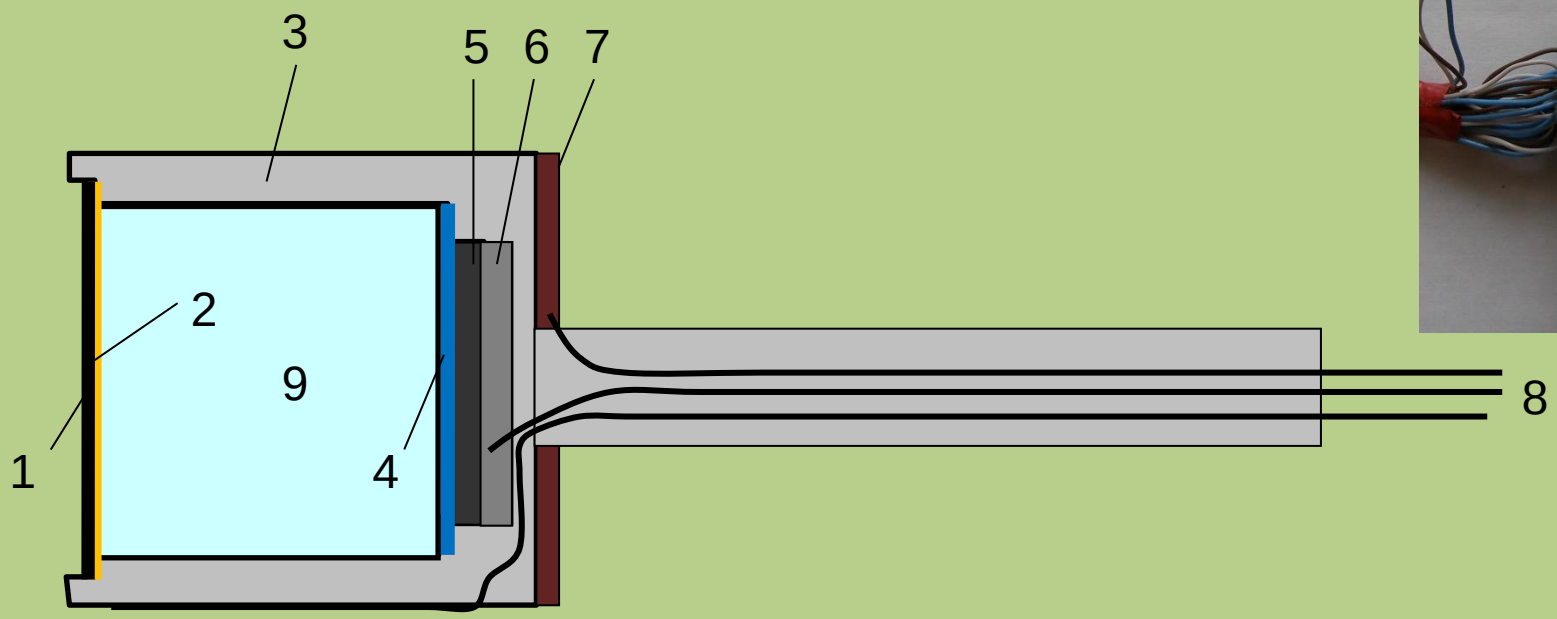
Регистрируется величина анодного тока при постоянном потенциале и форма поляризационных кривых в грунтах на трассе газопровода





Гистерезис на ПК - критерий склонности трубной стали к локальной коррозии
Hysteresis - is criterion of local corrosion

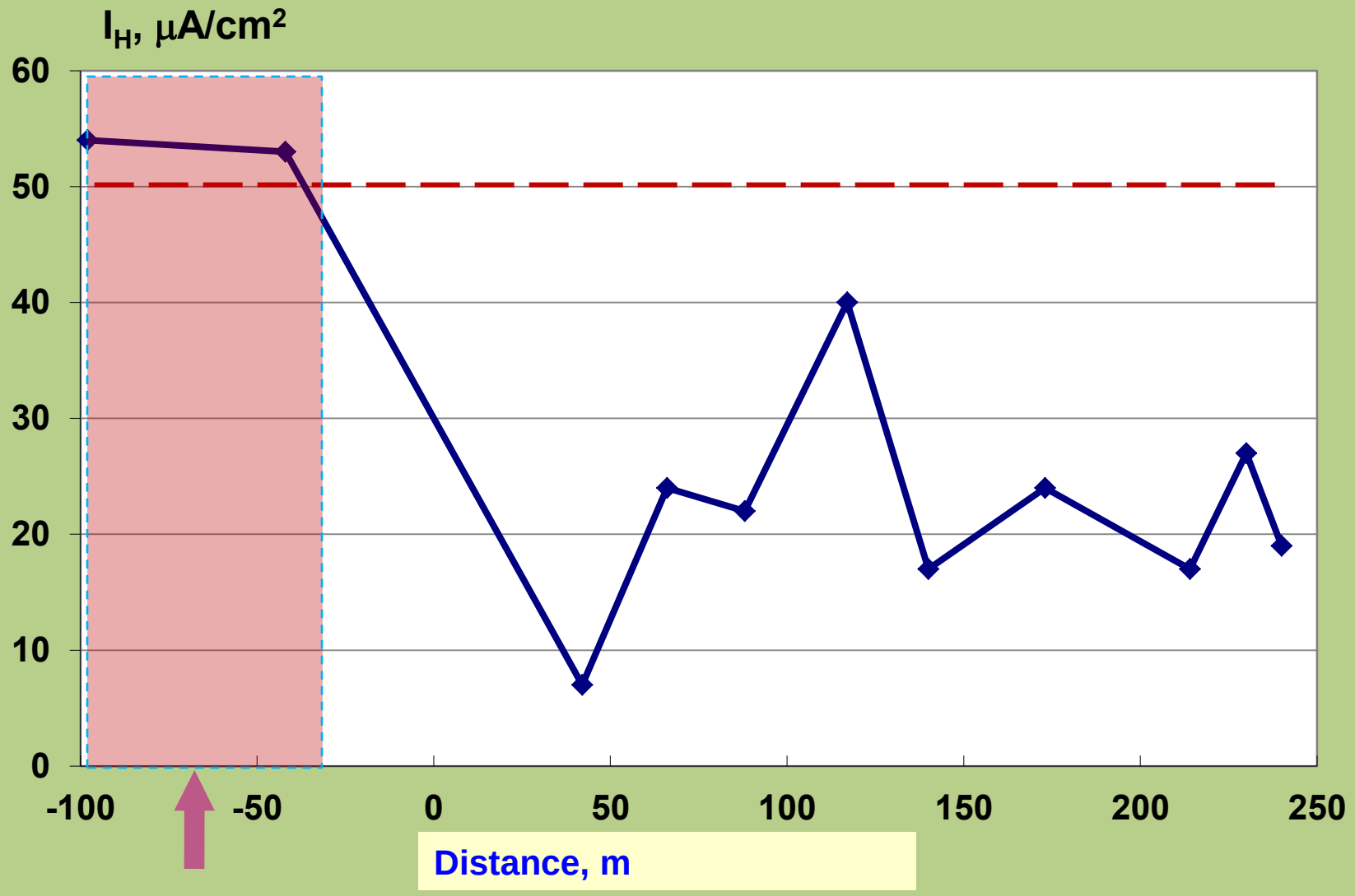
Зонд для определения скорости внедрения водорода в сталь Probe for hydrogen permeation rate into steel



1 – Стальная мембрана толщиной 100 мкм	Steel membrane 100μm thickness
2 – Слой палладия толщиной 0,2 мкм	Pd-layer 0,2 μm thickness
3 – Корпус с крышкой	Case
4 – Сепаратор	Separator
5 –Mn^{2+}/MnO_2 электрический полуэлемент	Mn^{2+}/MnO_2 half-cell
6 – Графитовый электрод-токосъемник	Grafite electrode
7 – Стальной вспомогательный электрод	Auxilary electrode
8 – Измерительные провода	Measuring cable
9 – Внутренний электролит 0,1M NaOH	Inner elecrolyte

Скорости внедрения водорода в сталь в грунте

Hydrogen permeation rate into steel in soil



Повышенная наводороживающая способность грунта провоцирует КРН

High permeation rate provoces stress-corrosion

Критерии и их значения для отнесения грунтов к категории провоцирующих КРН

Values of criterions for classification of soils as provoking stress-corrosion

№	Критерий Criterion	Размерность Dimension	Категория опасности КРН	
			Провоцирует КРН SCC danger	Не провоцирует КРН No SCC danger
1	pH грунтового электролита soil electrolyte pH		5,5 ÷7,5	> 7,5 < 5,5
2	Концентрация сульфидсодержащих соединений Concentration of sulfude containing compounds	M/l	> 10^{-4}	< 10^{-4}
3	Концентрация карбонатсодержащих соединений Concentration of carbonate containing compounds	M/l	> 7 10^{-3}	< 7 10^{-3}

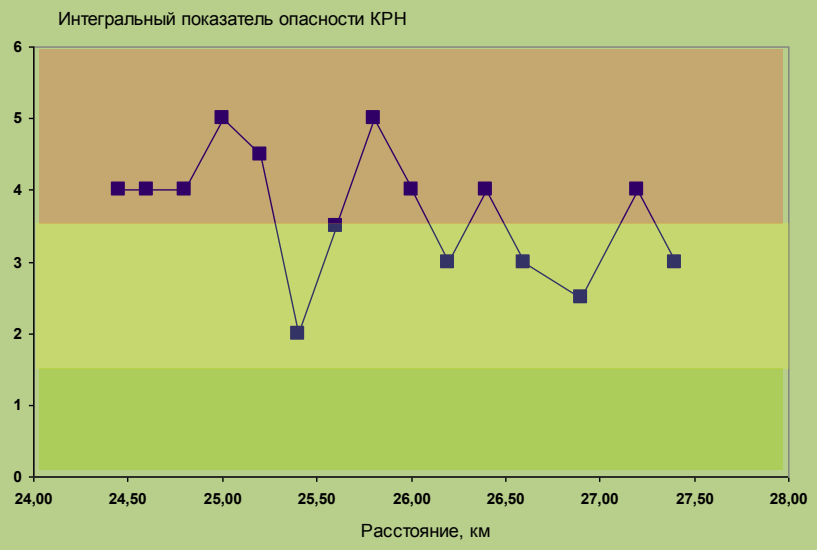
Результаты ранжирования грунтов на участке МГ Пунга-Вуктыл-Ухта-1 по вероятности развития КРН в соответствии с критериальной оценкой

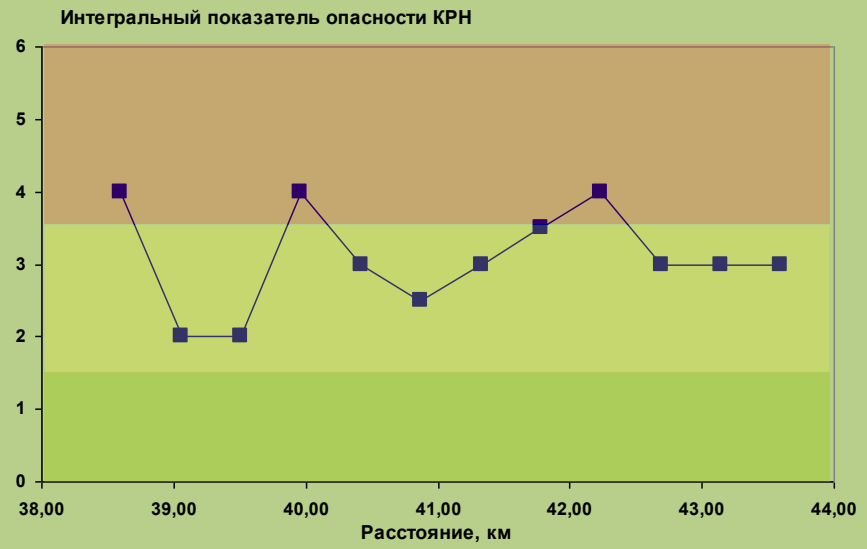
The ranking of soils according to the probability of SCC in accordance with criteria-based assessment

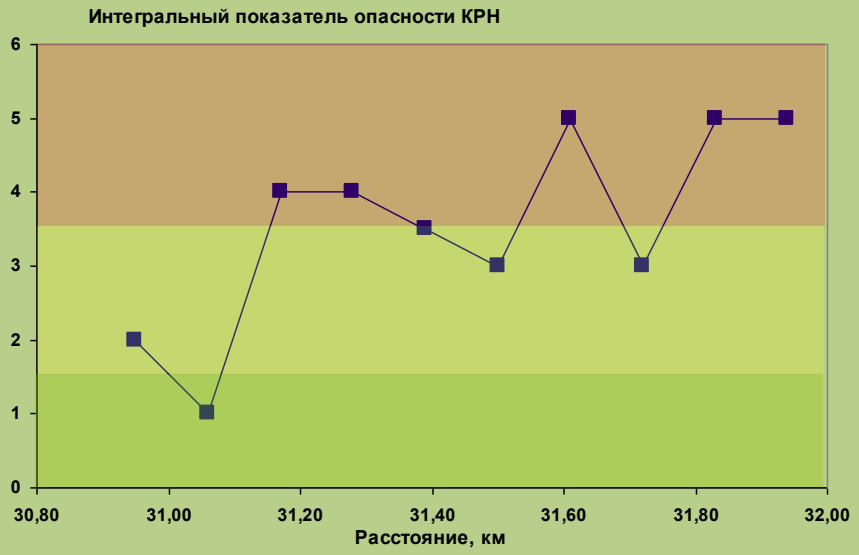
Участок	Расстояние	[S]	[C]	pH	ic	ia	Гистерезис	ip	Σ баллов
24,45 - 27,45	24,45	1	1	0	1	0	1	0	4
	24,60	0	1	1	1	0	0	1	4
	24,80	0	1	1	1	0	1	0	4
	25,00	1	1	0	1	0	1	1	5
	25,20	0	1	1	1	0	1	1	5
	25,40	0	0	1	1	0	0	0	2
	25,60	0	0	1	1	0	1	1	4
	25,80	0	1	1	1	0	1	1	5
	26,00	0	1	1	1	0	1	0	4
	26,20	1	1	0	1	0	0	0	3
	26,40	0	0	1	1	0	1	1	4
	26,60	0	0	1	1	0	0	1	3
	26,90	0	0	1	1	0	1	0	3
	27,20	0	0	1	1	0	1	1	4
	27,40	0	1	1	1	0	0	0	3

Интегральный показатель вероятности развития КРН в грунте на участках МГ Пунга-Вуктыл-Ухта-1

Integral indicator of the probability of SCC in soil



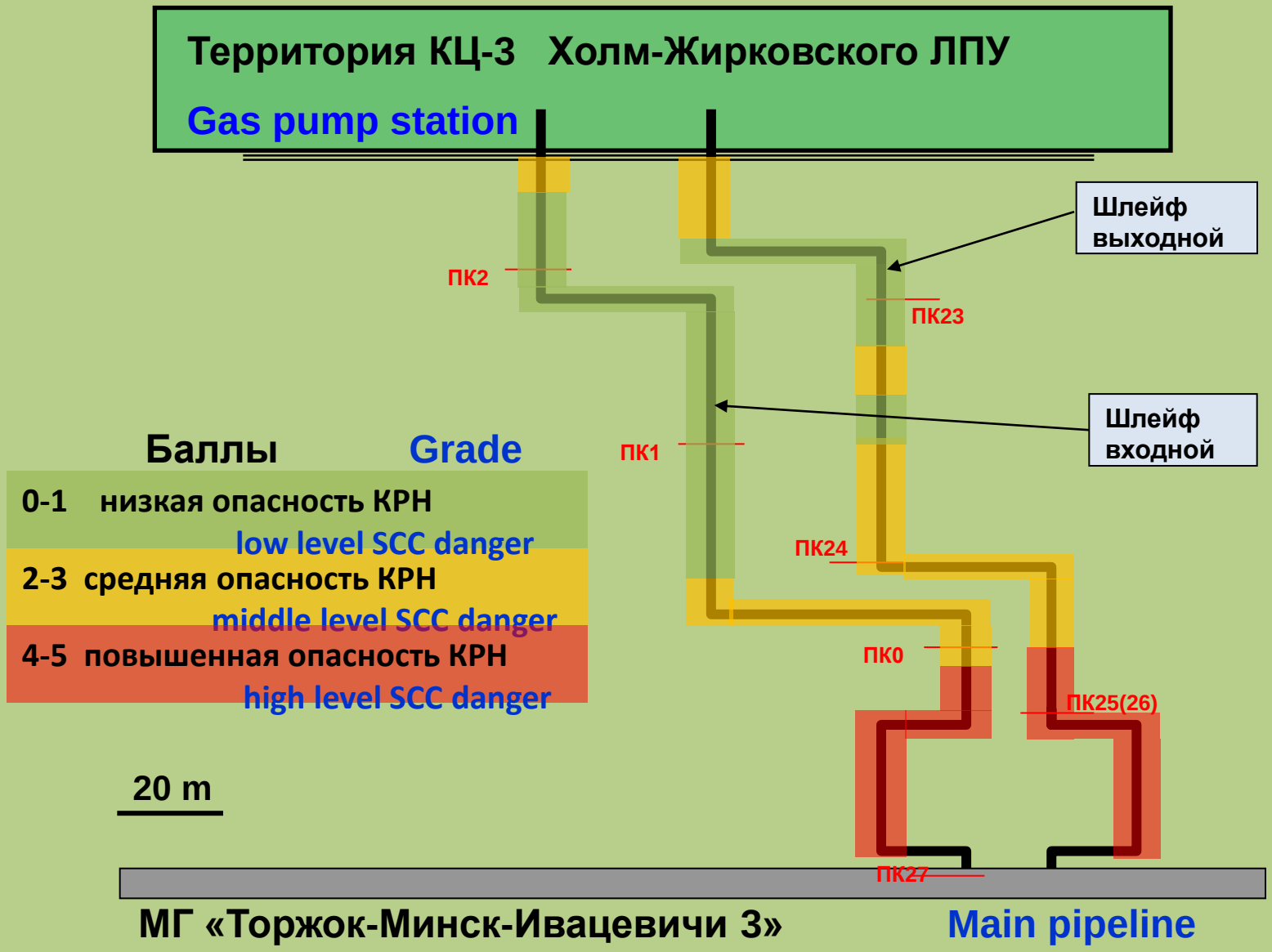




Баллы	Grade
0-1 низкая опасность КРН	low level SCC danger
2-3 средняя опасность КРН	middle level SCC danger
4-5 повышенная опасность КРН	high level SCC danger

Ранжирование участков технологических трубопроводов компрессорной станции по результатам диагностики

Rating of pipe segments by results of diagnosis



ВЫВОДЫ

- **Результаты исследования влияния компонентов грунтового электролита на развитие КРН трубной стали показали, что ведущим механизмом роста коррозионной трещины является локальное анодное растворение, которое может ускоряться при наводороживании металла.**

- **Установлены значимые факторы, которые должны влиять на зарождение и рост трещины во внешней стенке подземных трубопроводов: химический состав грунтового электролита (pH, содержание карбоната и его производных, содержание сульфида и его производных), скорость катодного восстановления кислорода, наводороживающая способность грунта, и анодные поляризационные характеристики трубной стали.**

- **Разработана методика трассовых измерений характеристик околотрубного грунта, на основании которых можно ранжировать грунты по их свойствам провоцировать КРН трубных сталей.**

2.6 Результаты обследования параметров грунта на магистральном газопроводе «Ка

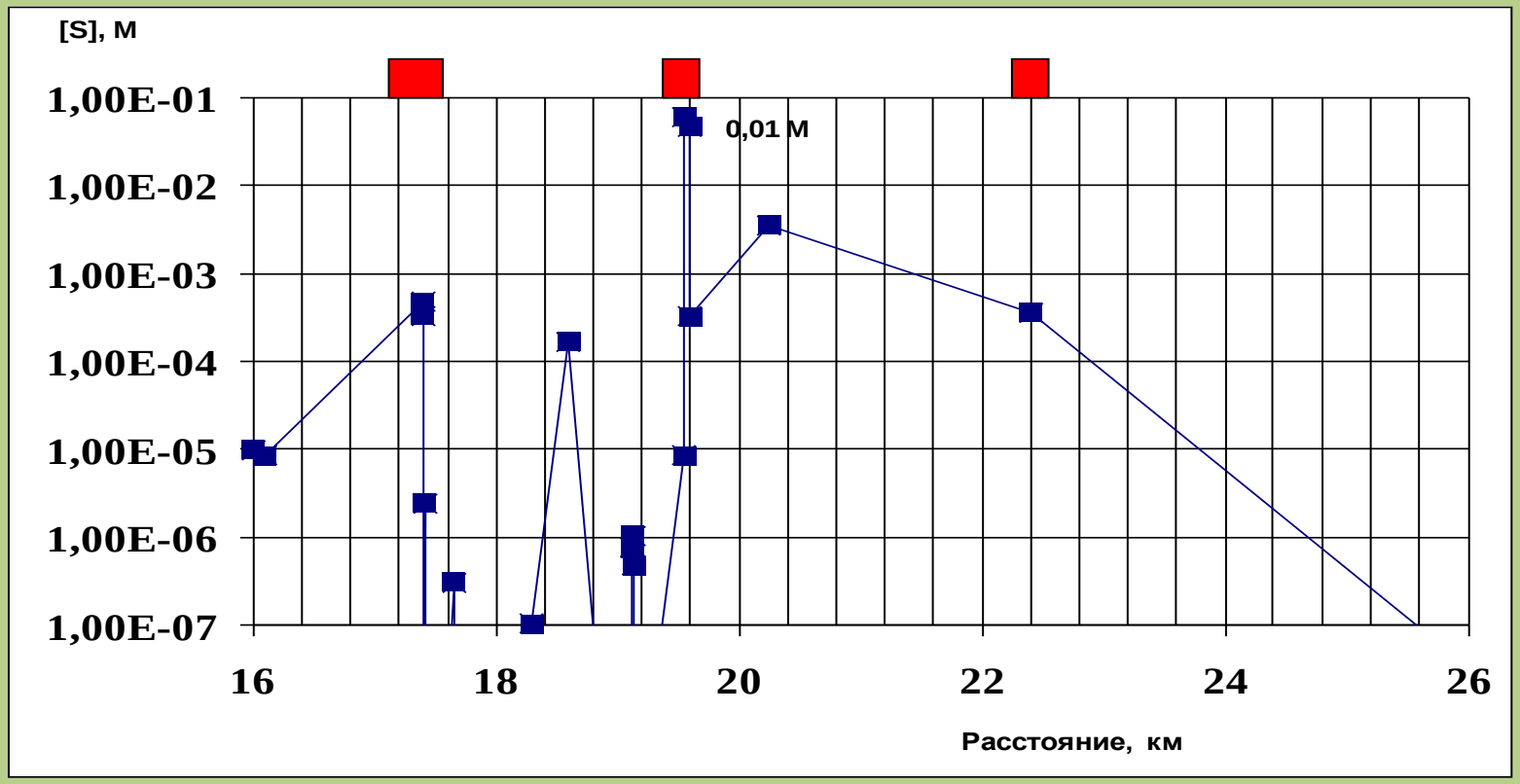
Таблица величин удельного сопротивления грунта, ОВП потенциала, pH, концентра

Таблица 1 Категории коррозионной агрессивности грунта

Для трубной стали, находящейся в грунте той или иной категории, можно прогнозировать д

№ п/п	Наименование категории	Параметры грунта
0	Слабо агрессивный	Удельное сопротивление более 100 ом.м Концентрация хлорид ионов менее 0,15 г/л (150 ppm) pH более 7,5 ОВП более 400 мВ Общее содержание водорастворимых солей - менее 1 г/кг
1	Умеренно агрессивный	Удельное сопротивление 20 – 100 ом.м Концентрация хлорид ионов 0,15 – 1 г/кг (150 – 1000ppm) pH 5,5 – 7,5 ОВП – 200-400 мВ Общее содержание водорастворимых солей - менее 1 г/кг
2	Агрессивный	Удельное сопротивление 10 -20 ом.м Концентрация хлорид ионов 5 – 1 (5000 -1000 ppm) pH 4,0 – 5,5 ОВП - 100-200 мВ Общее содержание водорастворимых солей более 1 г/кг
3	Очень агрессивный	Удельное сопротивление менее 10 ом.м Концентрация хлорид ионов более 5 г/кг (5 000 ppm) pH менее 4,0 ОВП – менее 100 мВ Общее содержание водорастворимых солей - не применим

Полевой химический анализ грунта с использованием ионоселективных электродов



Изменение концентрации сульфидсодержащих соединений в грунтовом электролите на участке МГ Уренгой-Петровск, участок 1463-1473 км. Красными квадратами показано местоположение колоний трещин, обнаруженных при шурфовании газопровода.

Схема технологических трубопроводов (входных и выходных подключающих шлейфов) компрессорной станции «Московo» магистрального газопровода «Челябинск-Петровск» с участками повышенной опасности возникновения КРН

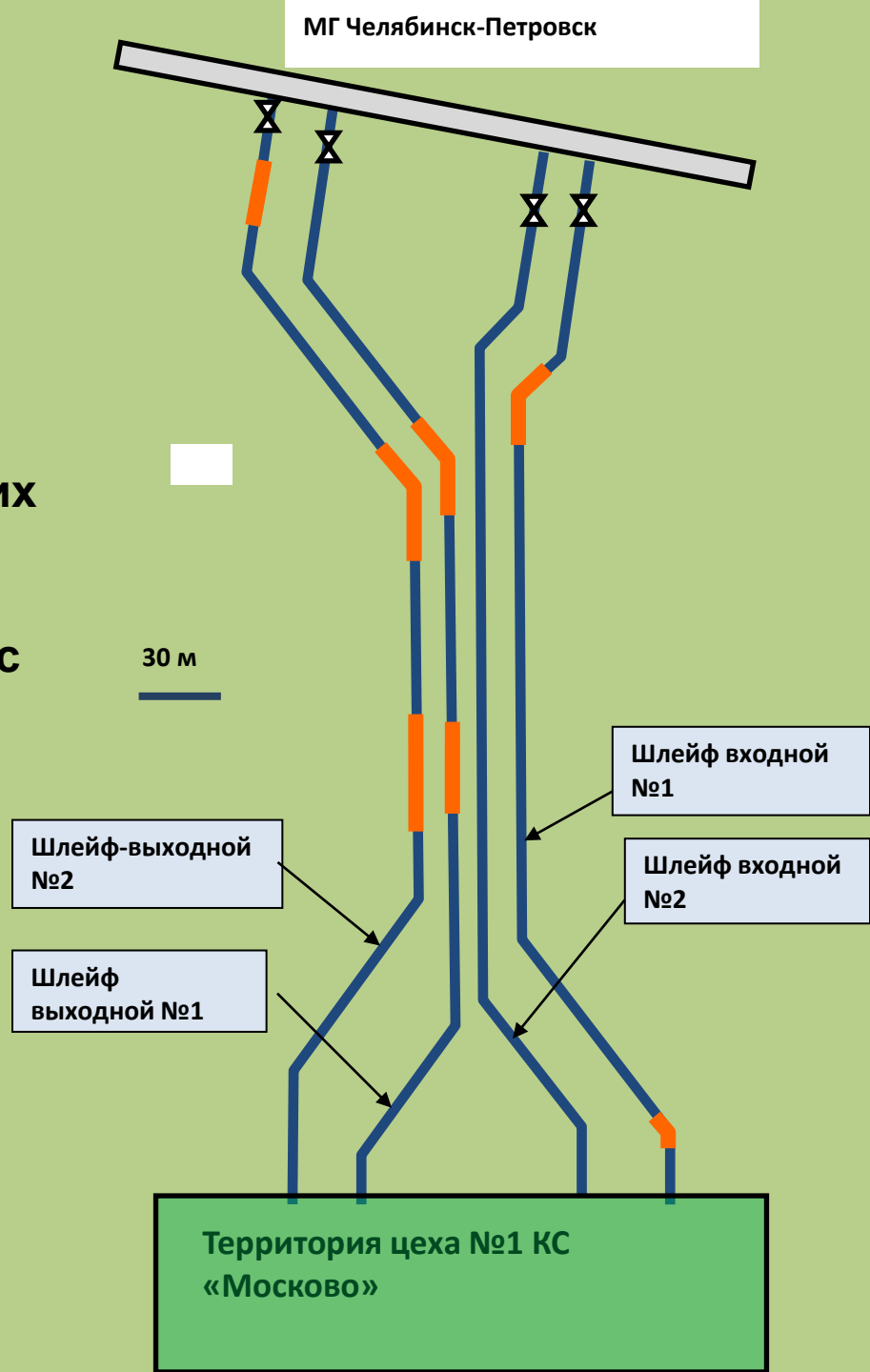


Таблица 22. Расчетное время распространения коррозионно-механической трещины в глубину стенки газопровода (лет).

		Сталь Mannesman	Сталь ХТЗ
D_1=0,1 мм (0,5% стенки)	**T_1**	0,45	0,51
D_2=2 мм (12% стенки трубы)	**T_2**	30	30
D_3=5 мм (30% стенки трубы) Механизм ЛАР	**T_3**	38	38
D_3=5 мм *(30% стенки трубы)* *Механизм коррозионной усталости, инициируемой абсорбированным водородом*	***T_3***	*100*	*200*

Таблица 22. Расчетное время распространения коррозионно-механической трещины в глуб

		Сталь Mannesman	Сталь X13
D_1=0,1 мм (0,5% стенки)	T_1	0,45	0,51
D_2=2 мм (12% стенки трубы)	T_2	30	30
D_3=5 мм (30% стенки трубы) Механизм ЛАР	T_3	38	38
D_3=5 мм (30% стенки трубы) Механизм коррозионной усталости, инициируемой абсорбированным водородом	T_3	100	200