

Фундаментальные и прикладные  
исследования коррозионного  
растрескивания под напряжением  
трубных сталей. Опыт проведения  
совместных научно-технических  
работ ИФХЭ РАН и ООО «Газпром  
ВНИГАЗ»

*Игнатенко В.Э (ИФХЭ РАН)*

# Необходимые условия возникновения КРН

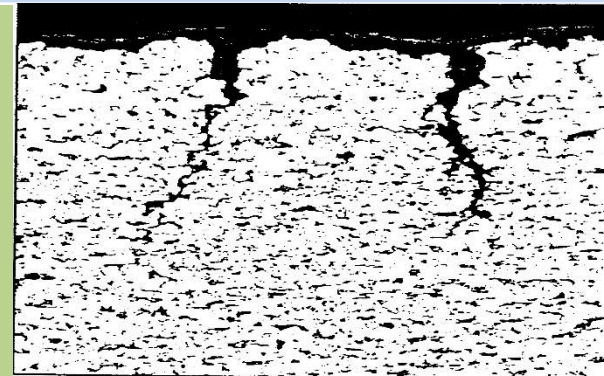


# Современные представления о механизмах коррозионного растрескивания трубных сталей в водных средах

- 1. Локальное анодное растворение** - неравномерное анодное растворение участков поверхности, приводящим к преимущественному росту вершины трещины
- 2. Водородное охрупчивание** - охрупчивающее действие водорода, выделяющегося на катодных участках поверхности и диффундирующего в слой металла перед вершиной трещины
- 3. Адсорбционное понижение прочности** - понижение поверхностной энергии металла при адсорбции активных компонентов среды

# Основные типы КРН магистральных газопроводов

Параметр	КРН при высоком рН	КРН при рН близком к нейтральному
Место обнаружения	Обычно на участке 20 км от компрессорной станции по ходу газа; с приближением к станции число аварий возрастает	Фиксируется на любых расстояниях от компрессорной станции
Изоляция	Отслоившаяся	Отслоившаяся
Среда	Концентрированные карбонат- бикарбонатные среды с $\text{pH} > 9$	Разбавленные растворы с $\text{pH}$ 5,5...7,5 Потенциалы активного растворения
Температурная зависимость	Экспоненциально растет с повышением температуры	Не зависит
Морфология трещин	Межкристаллитные, узкие, без следов коррозии на стенках	Транскристаллитные, широкие с растравленными стенками



# Стадийность процесса КРН

1. Зарождение микротрещин на механических или химических микродефектах поверхности
2. Подрастание и остановка большей части трещин
3. Развитие отдельных микротрещин до слияния их в магистральную
4. Рост магистральных трещин
5. Механический долом

# **Лабораторные исследования КРН трубной стали**

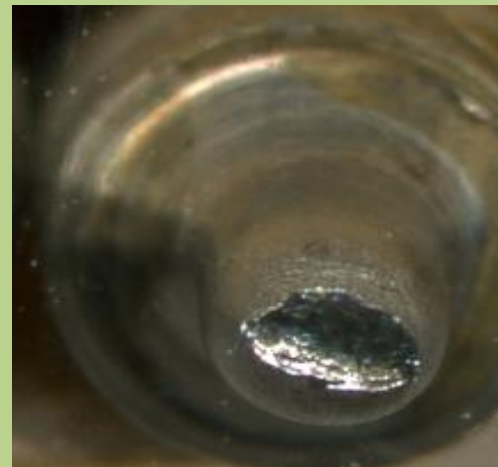
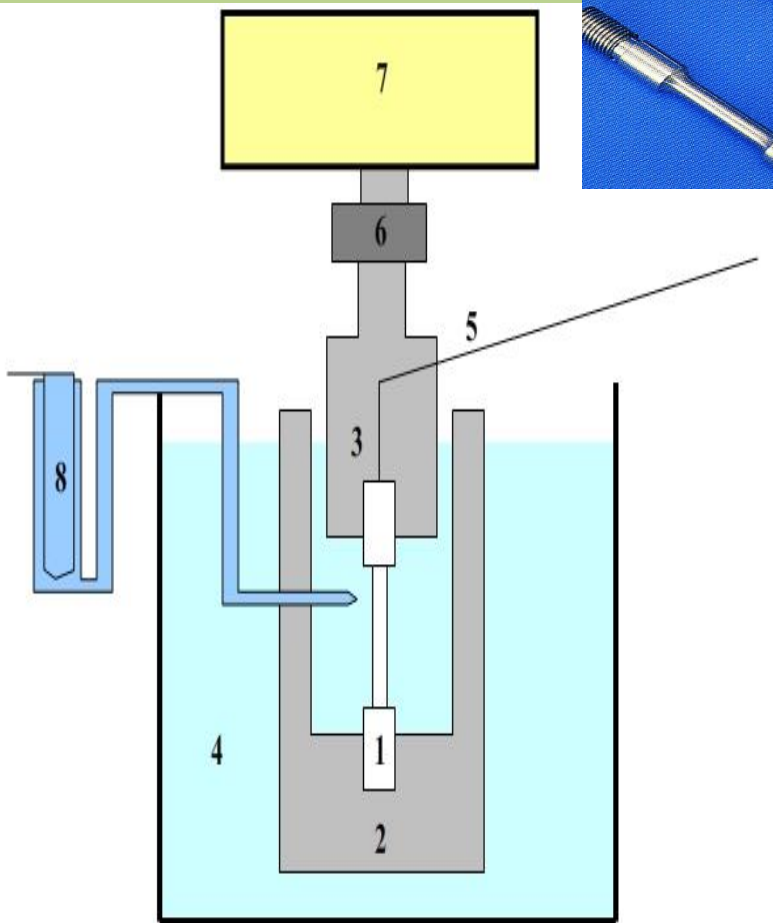
# Методы коррозионно-механических испытаний трубных сталей

## 1. Медленное растяжение образца (SSRT)

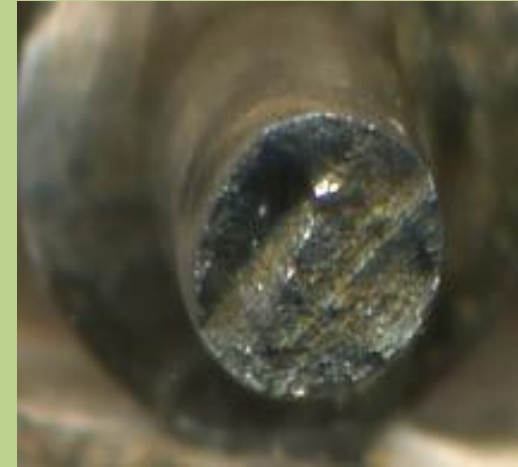


Относительное сужение (RA) :

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

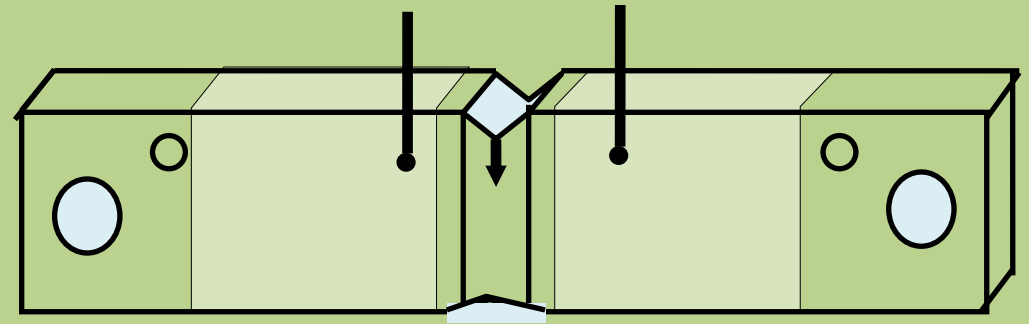


Малая склонность к трещинообразованию



Высокая склонность к трещинообразованию

## 2. Статическое и циклическое нагружение



Прирост длины трещины ( $\Delta l$ )  
равен уменьшению  
толщины образца:

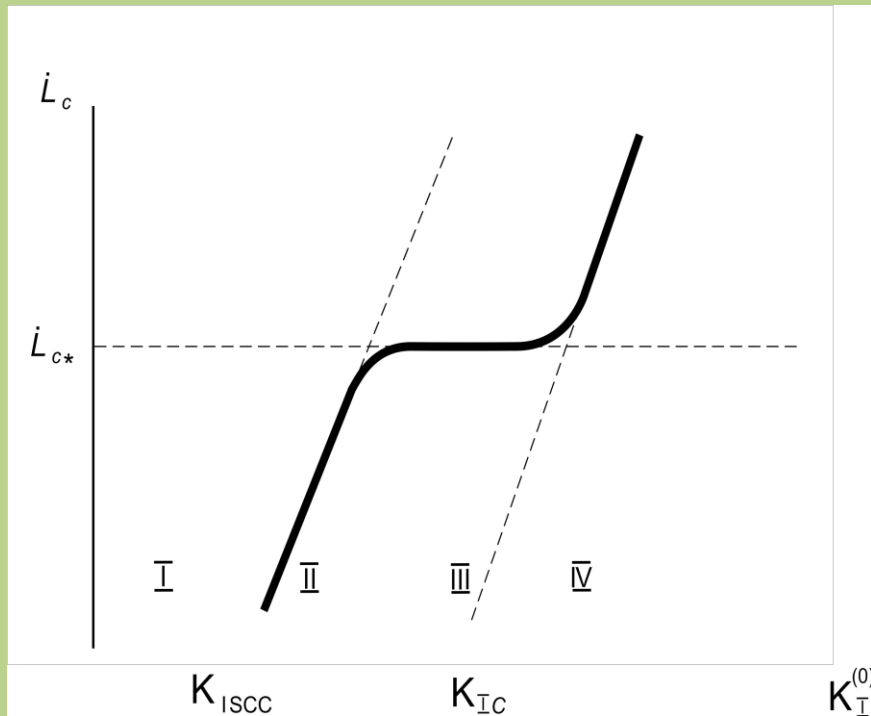
$$\Delta l = \Delta d = d_0(1 - R_0/R)$$

Скорость роста трещины

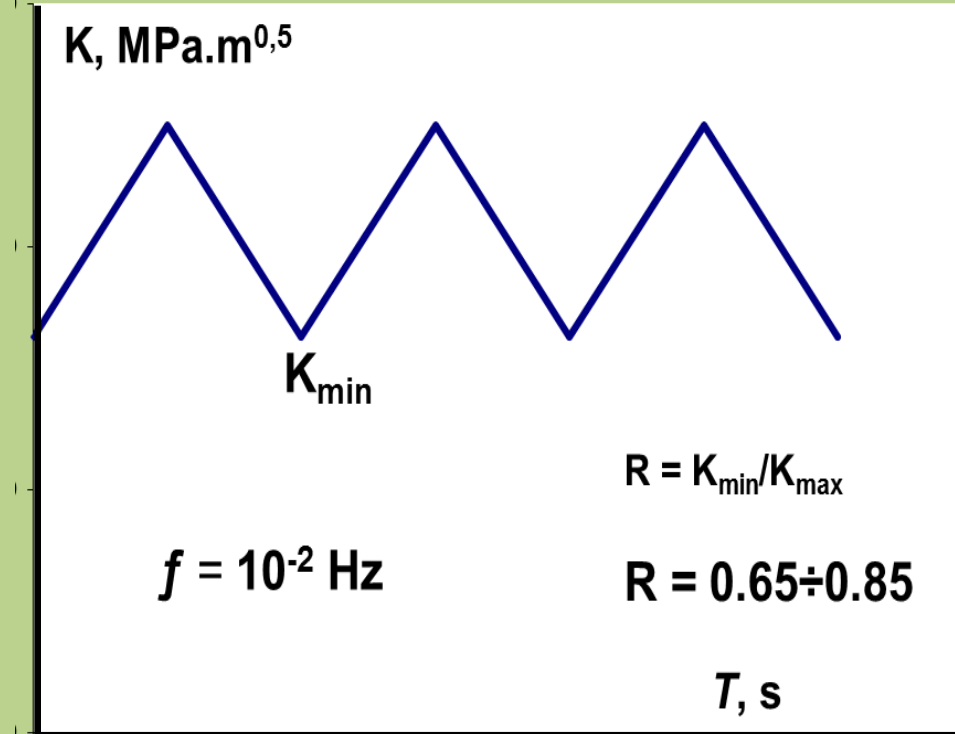
$$V = \Delta l/t$$



# Нагрузка при статических испытаниях выбиралась на участке «плато»

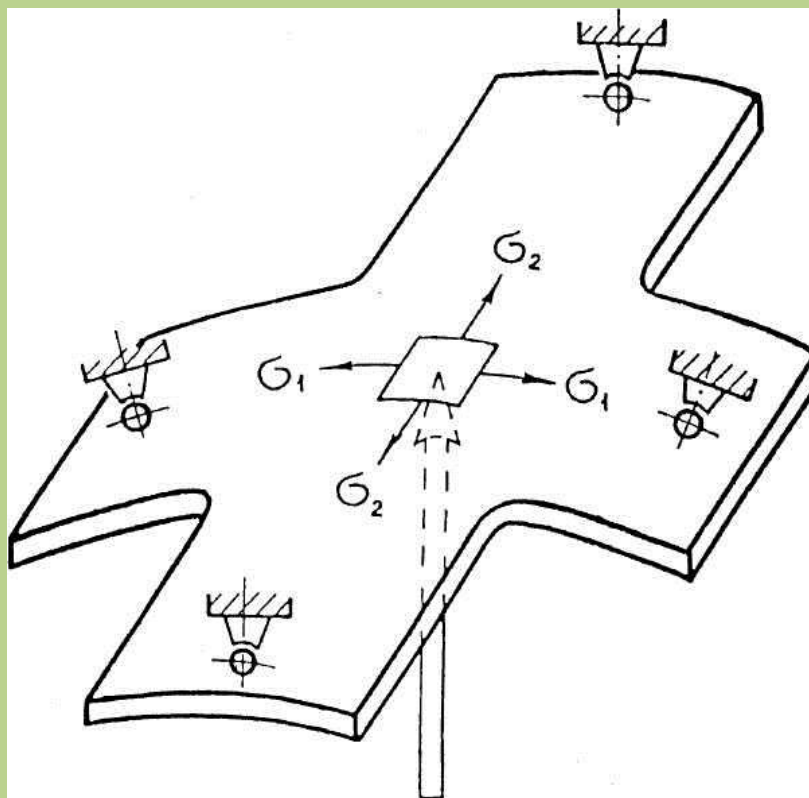


# Нагрузка при циклических испытаниях



Типичная зависимость скорости роста трещины от коэффициента интенсивности напряжений  $K_{sc}$ -30 Мпа м<sup>1/2</sup>.  $K_{1c}$ -145 Мпа м<sup>1/2</sup>

### 3. Нагружение крупногабаритных образцов



Образец четырёхточечного изгиба и  
схема его нагружения.

## 4. Электрохимические методы исследования

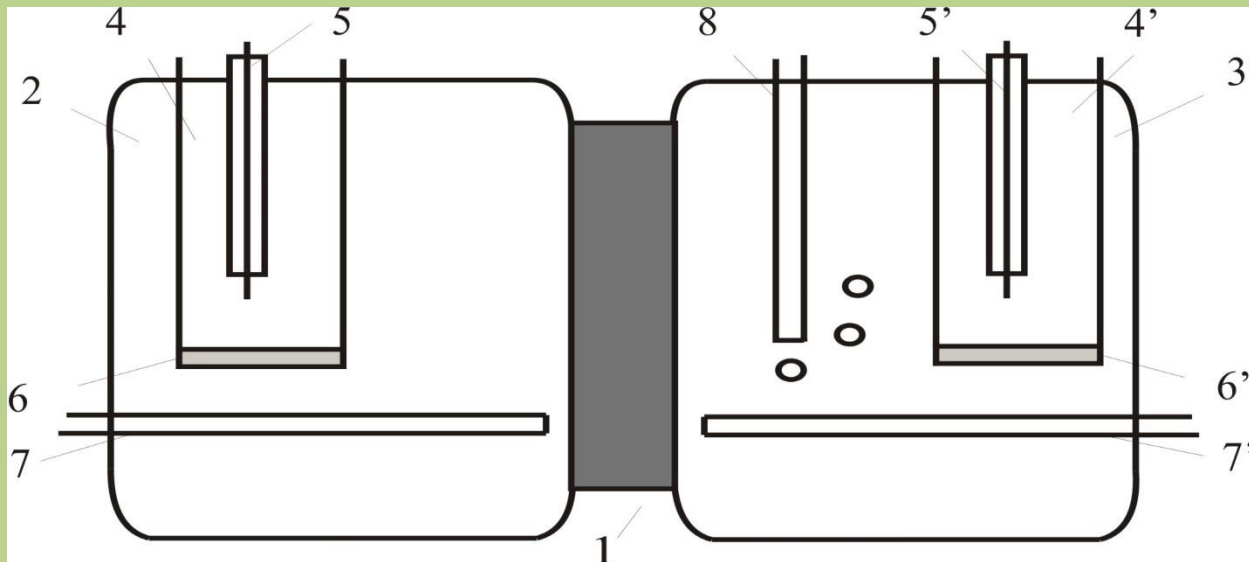


Схема электрохимической ячейки для измерения скорости проникновения водорода в металл с вертикально расположенной мембраной: 1 – мембрана, 2 – центральная ячейка (анодная часть), 3 – центральная ячейка (катодная часть), 4, 4' – ячейки вспомогательного электрода, 5, 5' – вспомогательные платиновые электроды,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

# Среды для испытаний на КРН

## 1. Синтетический раствор NS-4

*KCl(122мг/л), NaHCO<sub>3</sub> (483мг/л),*

*CaCl<sub>2</sub> (181мг/л), MgSO<sub>4</sub> (131мг/л)*

## + Боратный буферный раствор

*0.4M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> + 0.01M Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> (pH 7.0)*

## 2. Цитратный буферный раствор

*0.1M C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> + 0.25M NaOH+0.1M KCl (pH 5.5)*

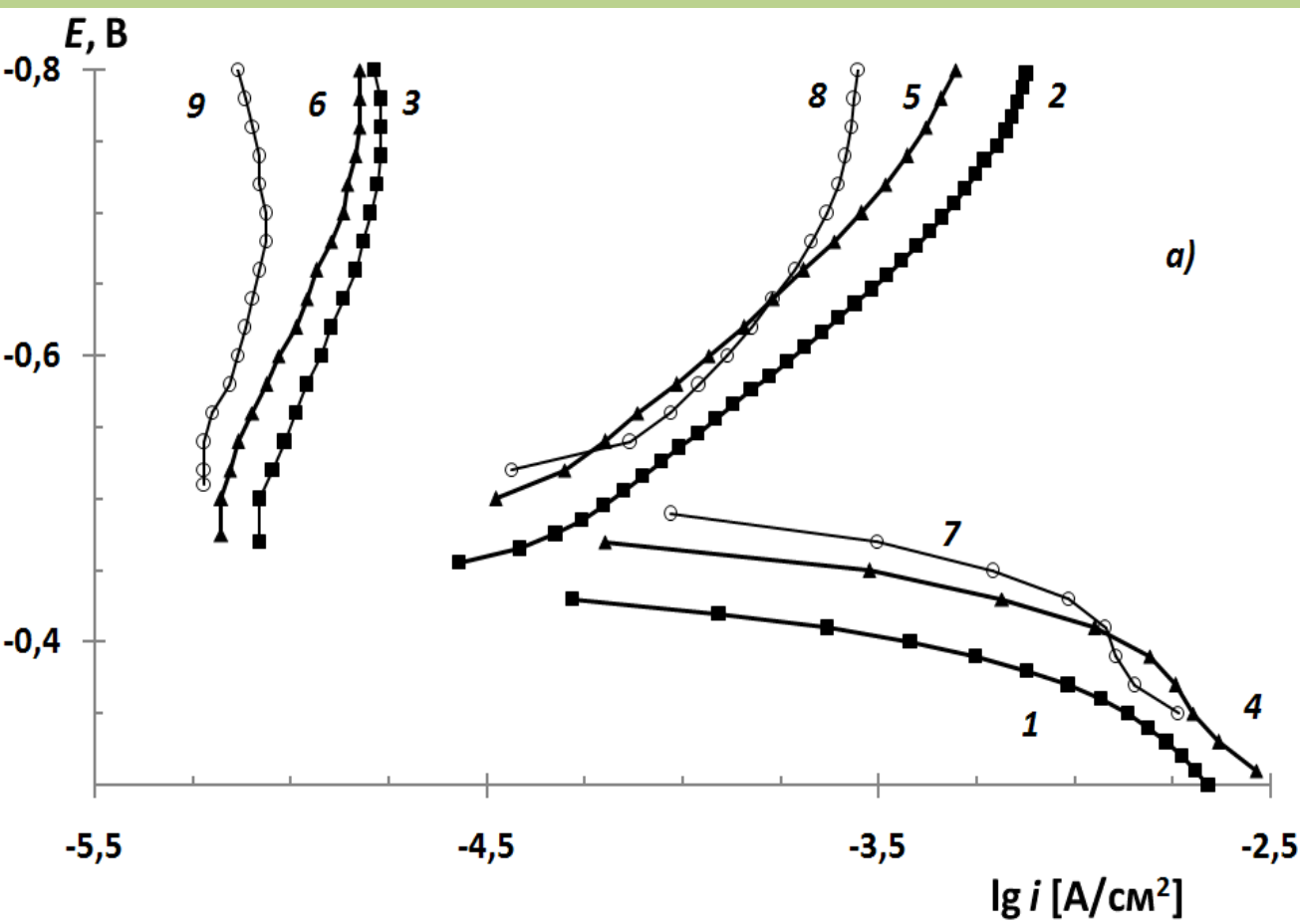
## 3. ДОБАВКИ:, Na<sub>2</sub>S, CaCl<sub>2</sub>, NaNO<sub>3</sub>, NaHCO<sub>3</sub>,

*Mg(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, KI, NH<sub>4</sub>CNS, 1,2,3-бензотриазол,*

*тиомочевина, катамин АБ, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ингибиторы коррозии различного состава.*

**Трубная сталь X70, 14Г2САФ**

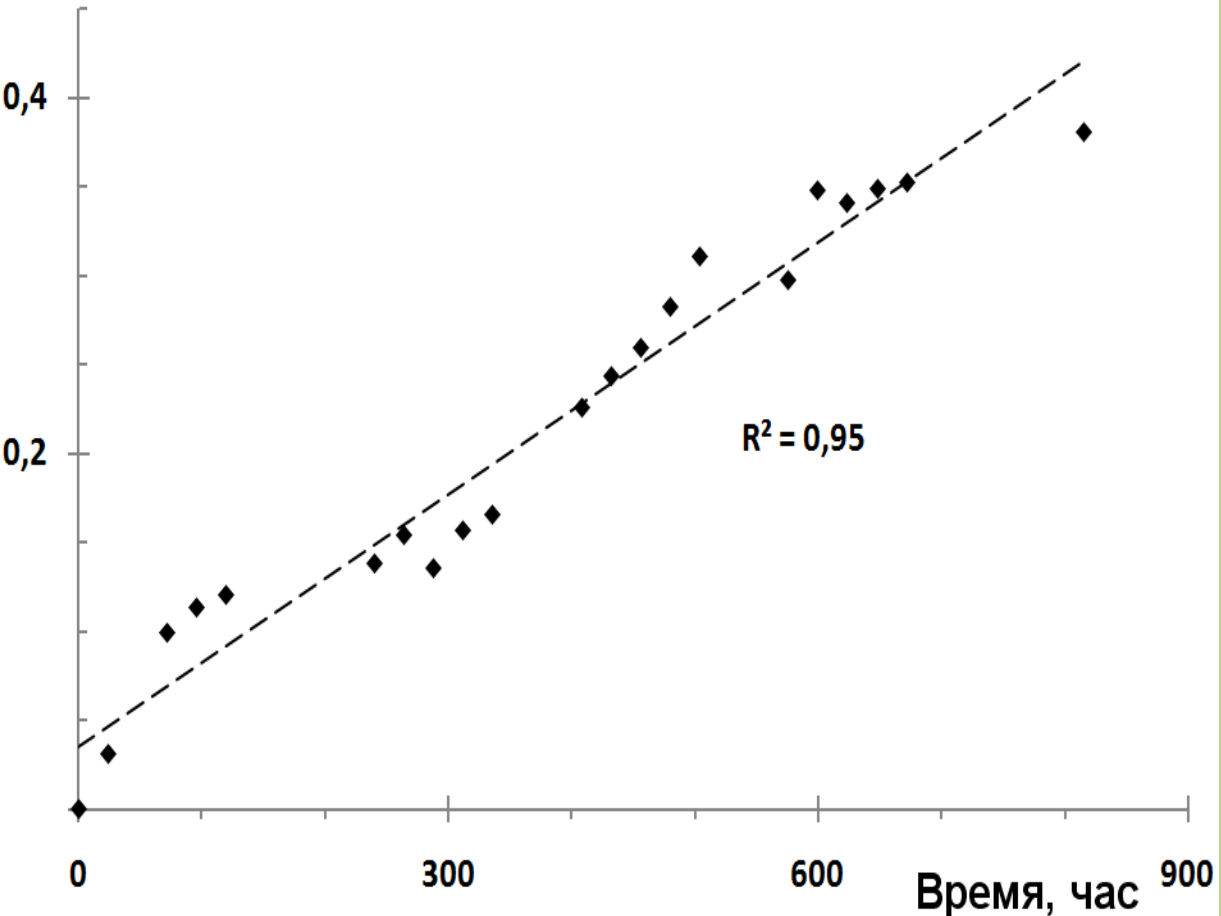
# Влияние состава раствора на электрохимическое поведение стали и на скорость роста трещины



Анодные (1,4,7) и катодные (2,5,8) поляризационные кривые на стальной мембране и зависимости тока внедрения водорода в металл от потенциала (3, 6, 9) в цитратном буферном растворе (1 - 3) и с добавкой  $\text{NaHCO}_3$ , мМ: 1 (4 - 6) и 10 (7-9).

$$R = \frac{i_a^{\text{доб}}}{i_a^{\text{фон}}}$$

# Прирост длины трещины , мм

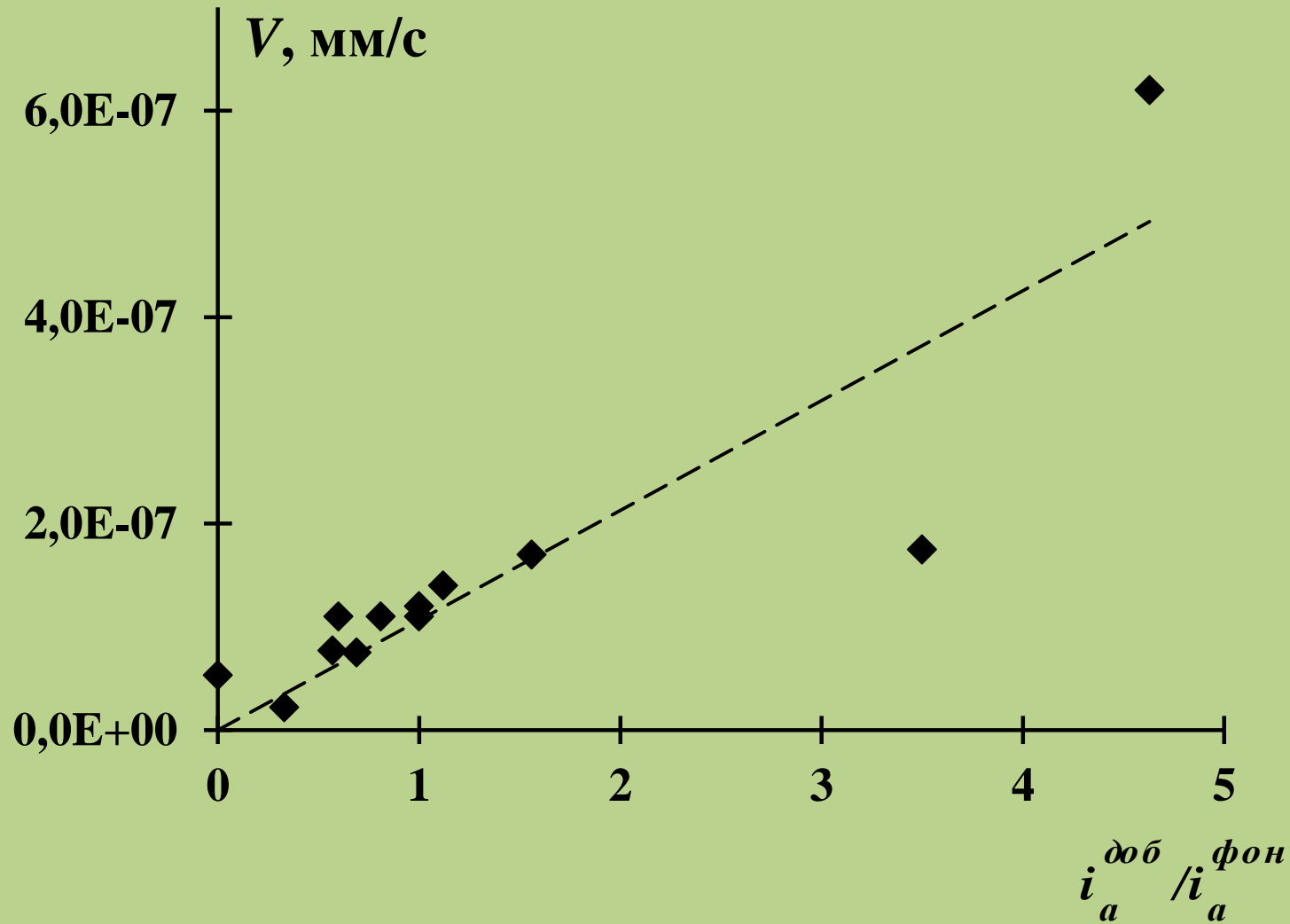


Приращение длины трещины в стали X70 со временем при испытаниях в цитратном буферном растворе (рН 5,5) при постоянном коэффициенте интенсивности напряжений в вершине трещины (K), равном  $76 \text{ Мпа} \cdot \text{м}^{0,5}$

**Значения плотности 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 трубной стали X70 в фоновом растворе (рН 5.5) с различными добавками**

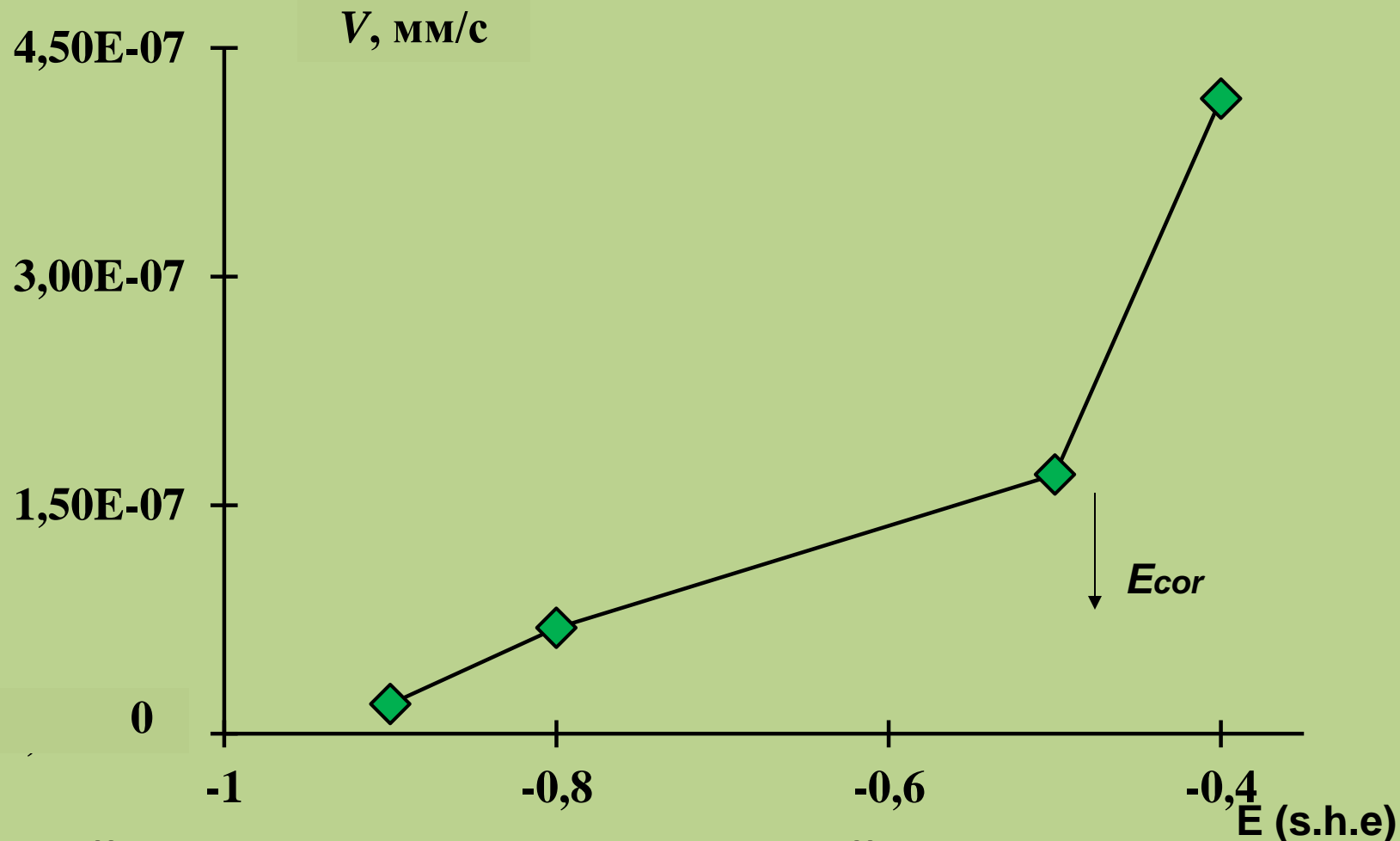
№ р-ра	Состав раствора	$E_{кор}$ , В	$i_p$ , мкА/см <sup>2</sup>	$i_a^{доб} / i_a^{фон}$	$V$ , мм/с
1	ЦИТРАТНЫЙ БУФЕР (ЦБ)	-0.455	8	1	$1.1 \pm 0.2 \cdot 10^{-7}$
2	ЦБ + 10мМ NaHCO <sub>3</sub>	-0.475	7	<b>3.50</b>	<b><math>1.75 \cdot 10^{-7}</math></b>
3	ЦБ + 1мМ Na <sub>2</sub> S	-0.50	<b>16</b>	<b>1.56</b>	<b><math>1.7 \cdot 10^{-7}</math></b>
4	ЦБ+10мМ Mg(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	-0.49	9	<b>4.63</b>	<b><math>6.2 \cdot 10^{-7}</math></b>
7	ЦБ + 100мМ NaNO <sub>3</sub>	-0.445	<b>3</b>	1	$1.2 \cdot 10^{-7}$
8	ЦБ+ 50мМ CaCl <sub>2</sub>	-0.44	<b>6</b>	0.81	$1.1 \cdot 10^{-7}$
9	ЦБ+ 1мМ KI	-0.47	<b>14</b>	1.12	$1.4 \cdot 10^{-7}$
10	ЦБ + 10ММ NH <sub>4</sub> SCN	-0.48	7	<b>0.57</b>	<b><math>7.7 \cdot 10^{-8}</math></b>
11	ЦБ + 50мМ ТИОМОЧЕВИНЫ	-0.5	<b>15</b>	<b>0.33</b>	<b><math>2.2 \cdot 10^{-8}</math></b>
13	ЦБ+ 10 мМ 1,2,3-БЕНЗОТРИАЗОЛА	-0.44	7	<b>0.69</b>	<b><math>7.5 \cdot 10^{-8}</math></b>
14	ЦБ+ 1г/л КАТАМИНА + 1мМ Na <sub>2</sub> S	-0.42	<b>13</b>	<b>&lt; 0.01</b>	<b><math>5.3 \cdot 10^{-8}</math></b>

# Зависимость скорости роста трещины от отношения $i_a^{доб} / i_a^{фон}$



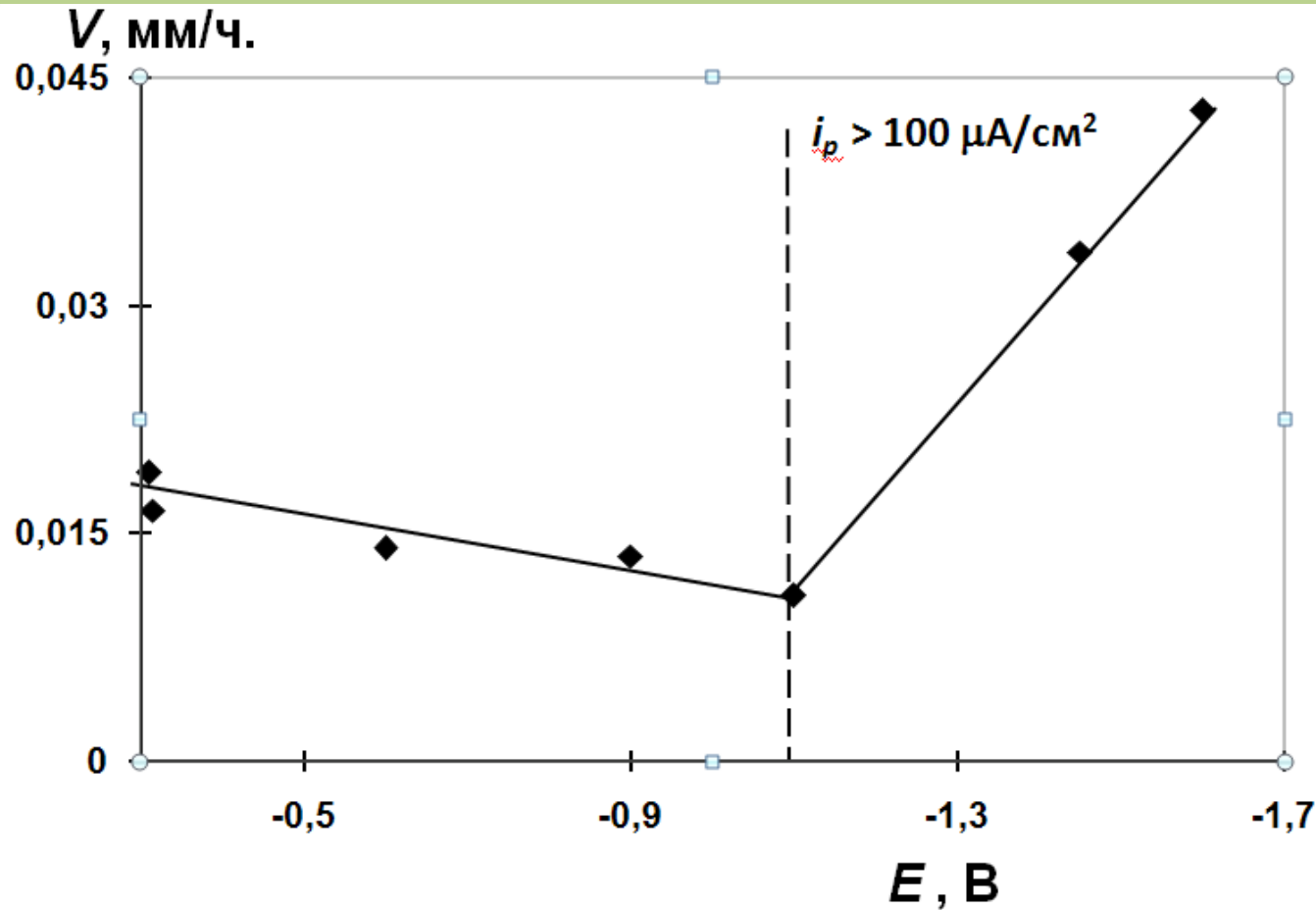


# Влияние потенциала на рост трещины в цитратном буфере в присутствии 1мм Na<sub>2</sub>S



Ведущий механизм роста коррозионной трещины при статической нагрузке - анодное растворение, скорость которого зависит от химического состава среды

# Зависимость скорости роста трещины в стали X70 от потенциала в присутствии 1мм Na<sub>2</sub>S при K=120 Мпа м<sup>1/2</sup>

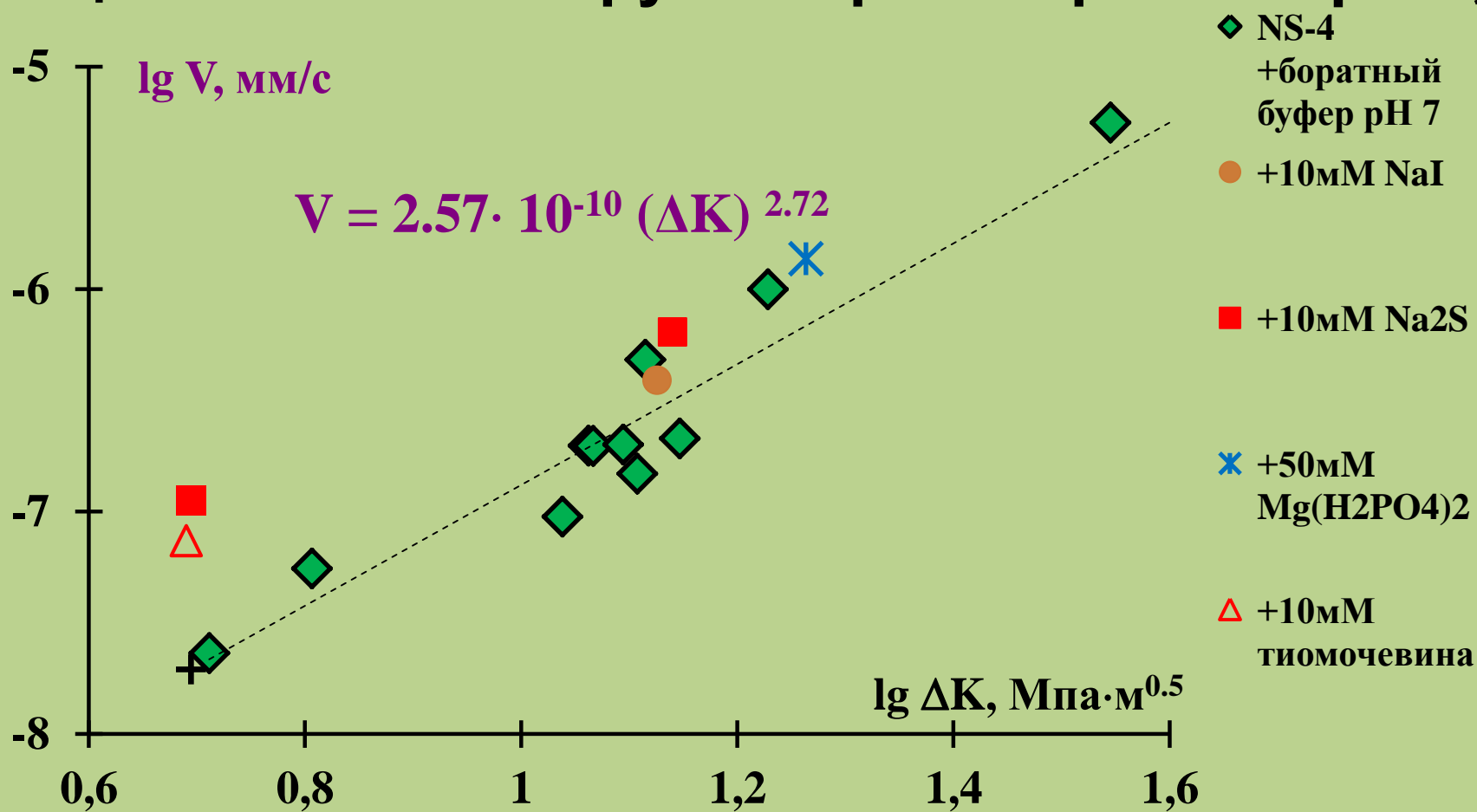


Критический ток внедрения водорода, свыше которого начинается водородное растрескивание:

Сталь X70  
100 мкА/см<sup>2</sup>

Сталь 14Г2САФ  
30 мкА/см<sup>2</sup>

# Зависимость скорости роста трещины от $\Delta K$ при циклической нагрузке в растворе NS-4 pH 7,0

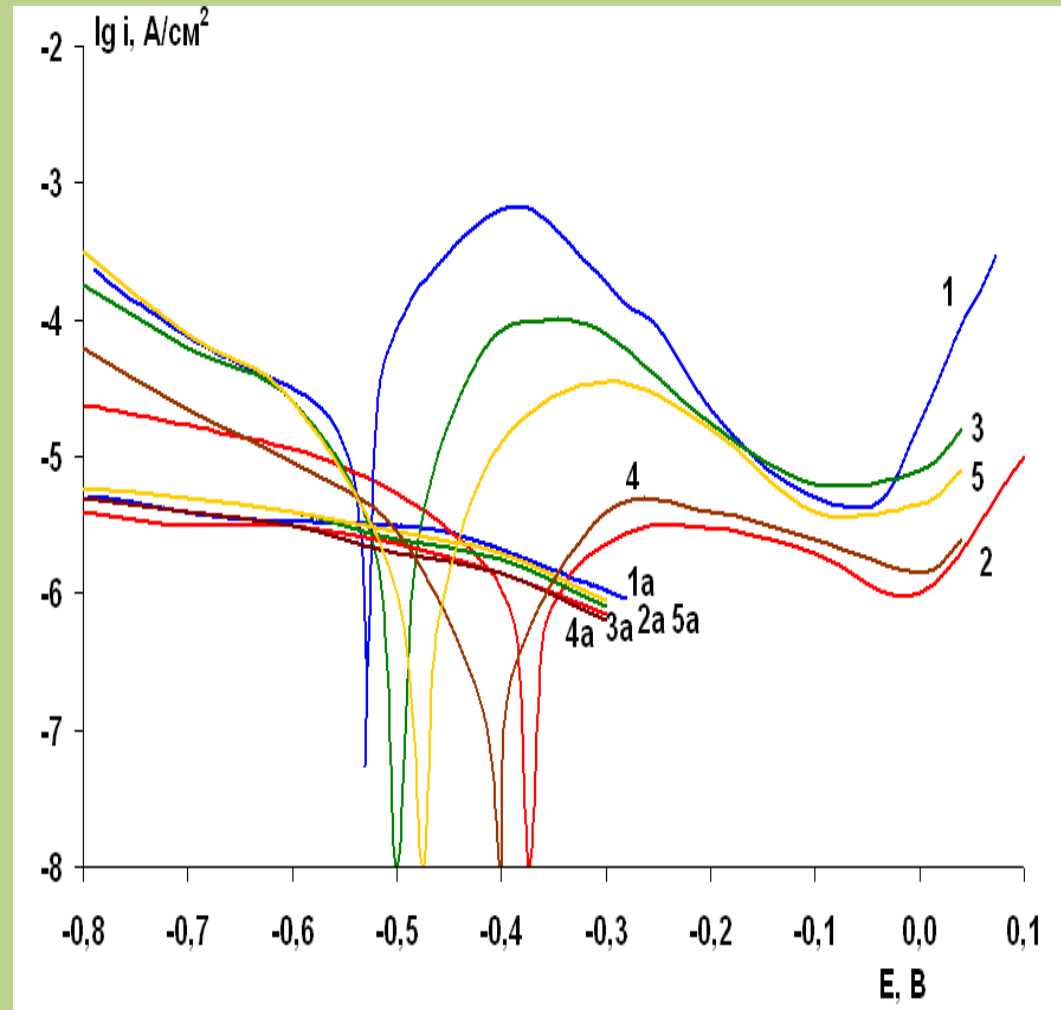


При  $\Delta K > 10 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{0.5}$  рост трещины определяется усталостным механизмом (уравнение Пэриса)

При  $\Delta K < 10 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{0.5}$  - определяется анодным растворением

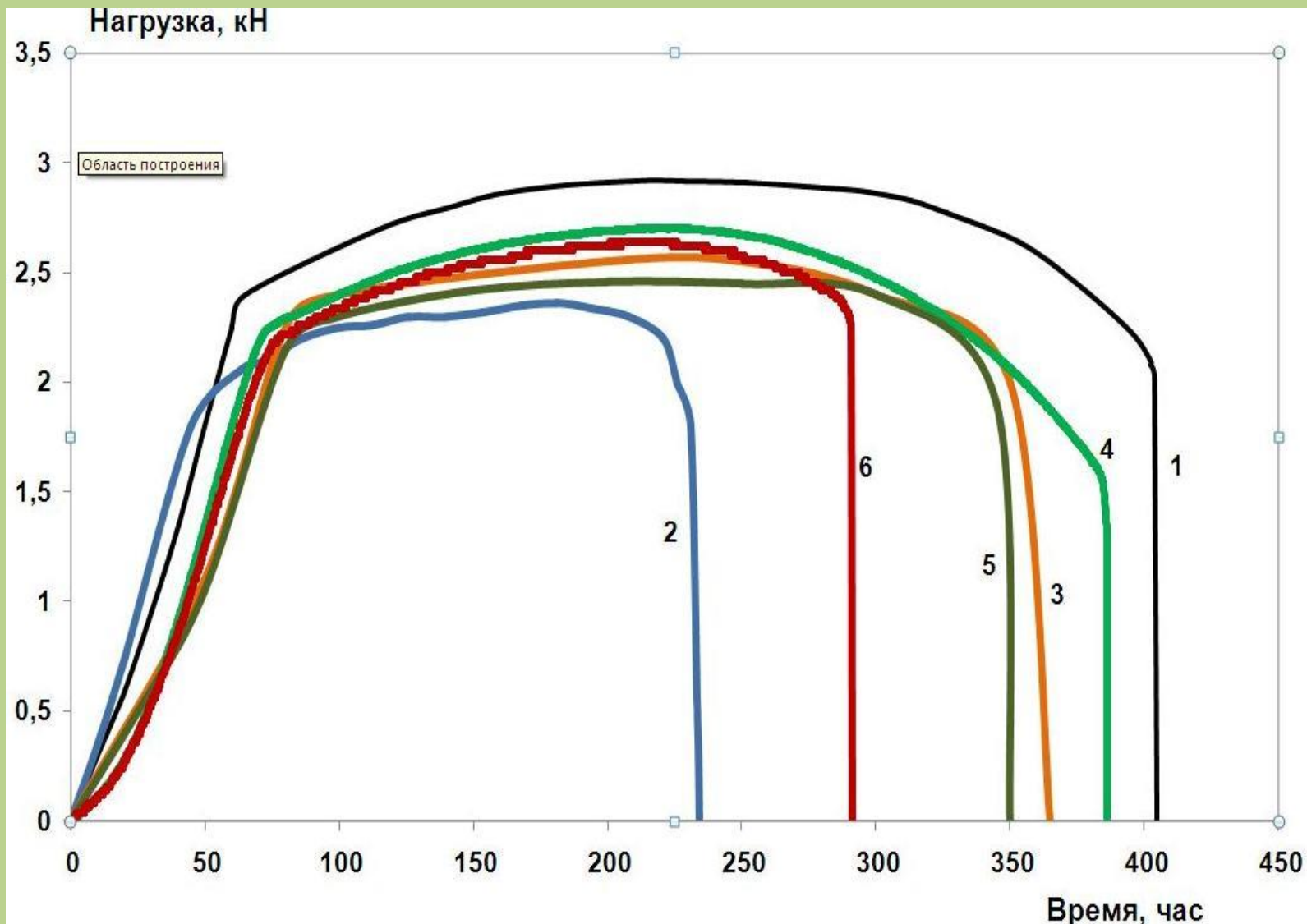
# Изучение возможности ингибирования процесса КРН.

1. **АКН** - алкилкарбоксилат натрия
2. **Катамин АБ** - диметилалкилбензиламмоний хлорид
3. **ИФХАН-29** - на основе жирных кислот талового масла
4. **ИФХАН-ПЗ** - на базе фосформolibденовой кислоты и алициклического амина
5. **ВС** - кремнийорганическое соединение
6. **АС** - кремнийорганическое соединение

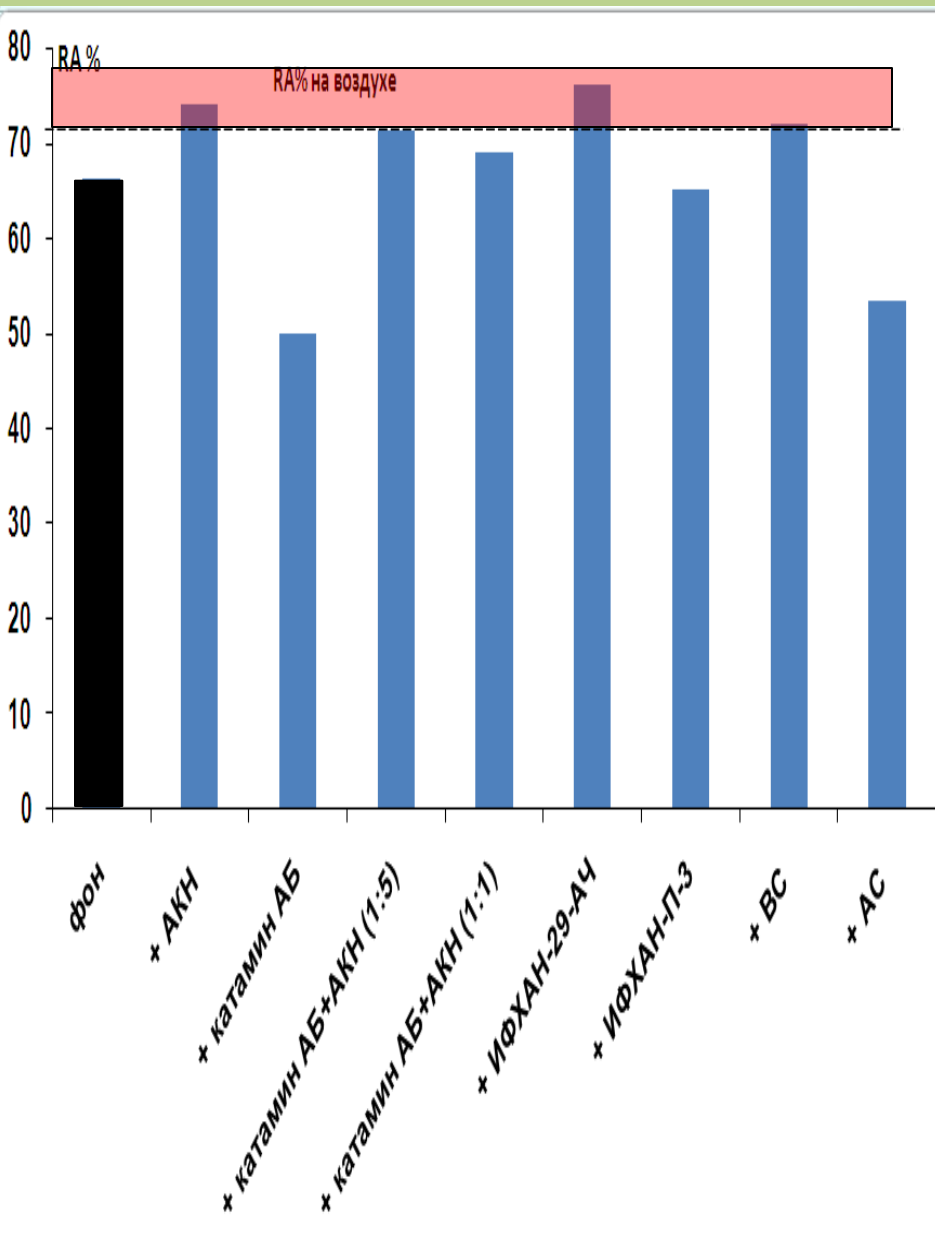


Поляризационные кривые стали X70 (1-5) и ток внедрения водорода в сталь (1а-5а) в растворе NS4 (1,1а) и в присутствии различных ингибиторов (2-5).

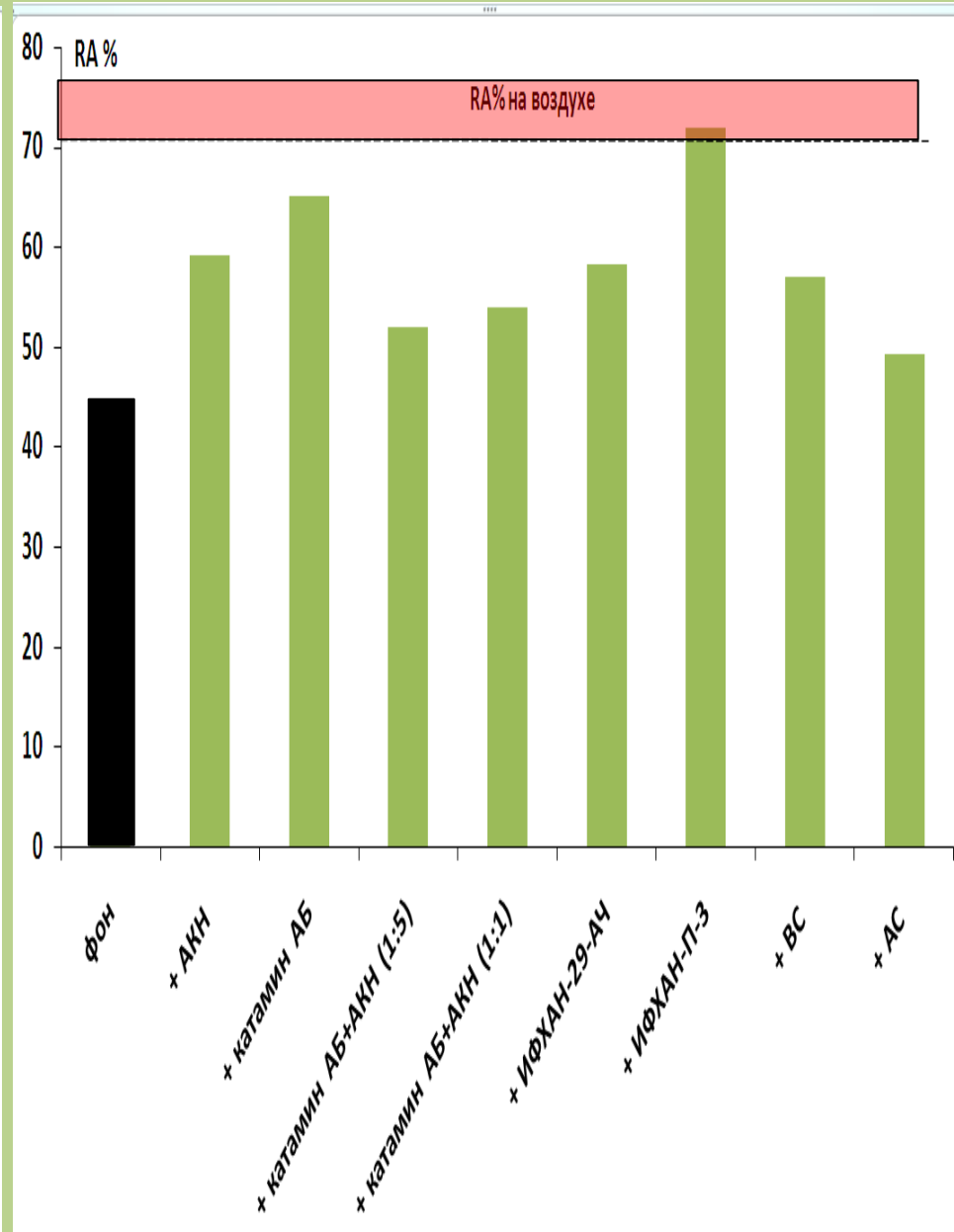
Зависимость механической нагрузки от времени растяжения на воздухе (1), в фоновом растворе **NS4 + 1 мМ Na<sub>2</sub>S** (2) и в присутствии: **ИФХАН-29** (3), **ИФХАН-П-3** (4), **ВС** (5), **АС** (6).



# Влияние ингибиторов на трещиностойкость. Метод SSRT.

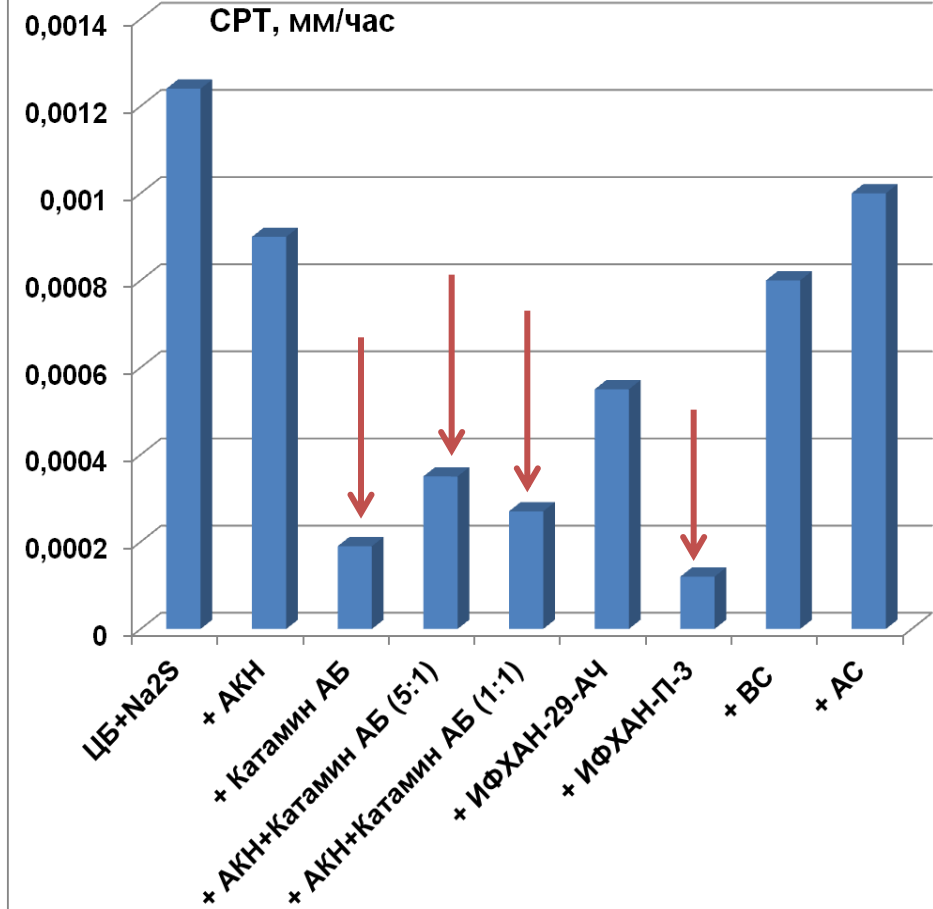
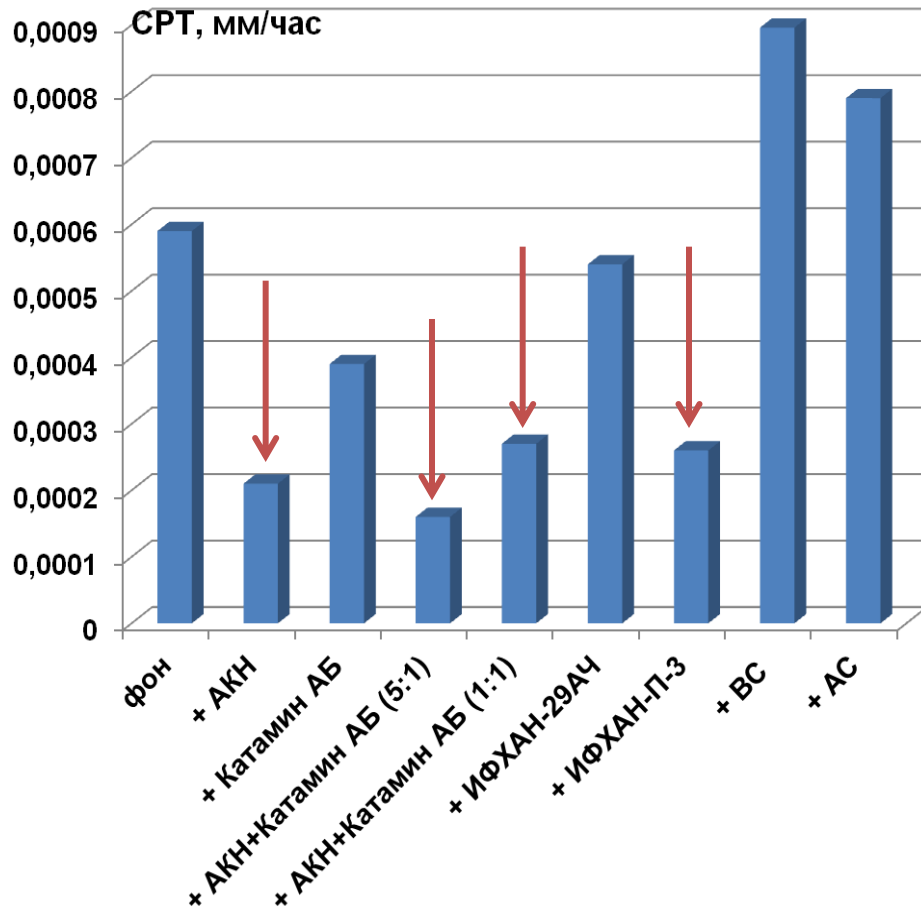


NS4 (pH 7)



NS4 + 1 mM Na<sub>2</sub>S

# Влияние ингибиторов на скорость роста трещины. Статическая нагрузка.



Цитратный буфер (рН 5.5)

Цитратный буфер (рН 5.5) +1 мМ  
Na<sub>2</sub>S





# **Система наземной диагностики коррозионного состояния трубопроводов**

## Схема выполнения работ по определению характеристик грунтов, провоцирующих КРН

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
- уровня грунтовых вод

Анализ результатов измерений  
Критериальная оценка грунтов провоцирующих КРН

Назначение опасных с точки зрения КРН участков МГ

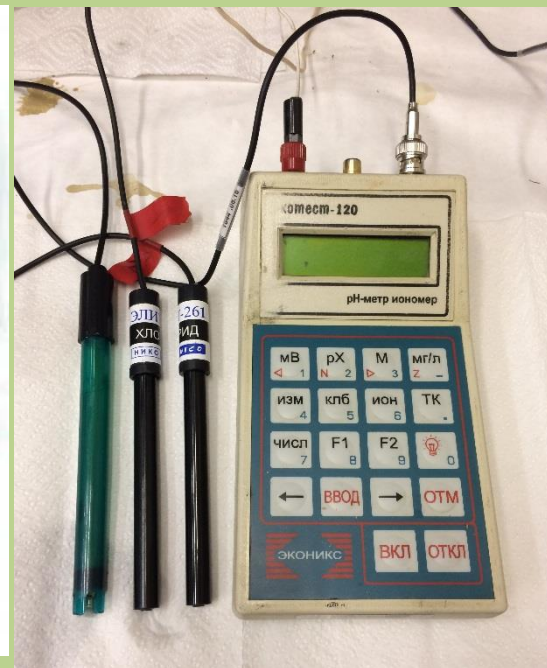
# ПРОВЕДЕНИЕ ТРАССОВЫХ ИЗМЕРЕНИЙ



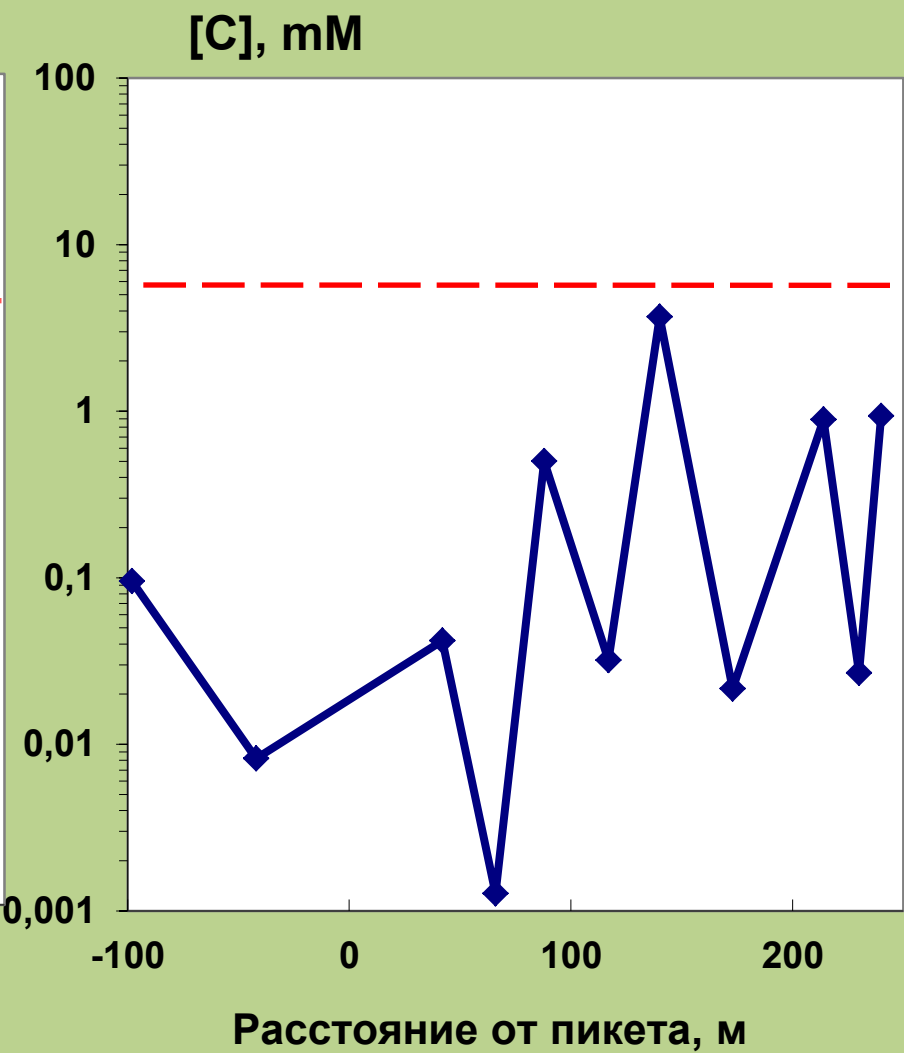
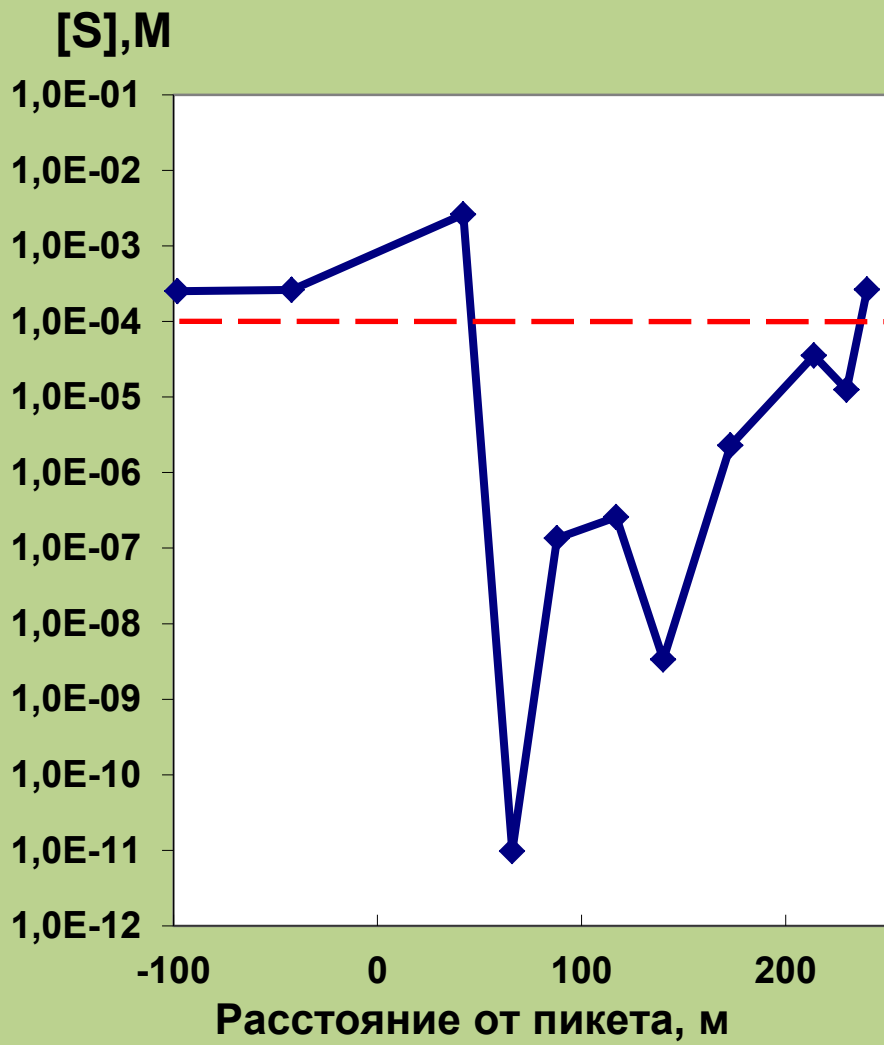
Для определения параметров грунта используются различные типы датчиков и зондов



Определение химического состава и pH грунтового электролита производится с помощью ионоселективных электродов

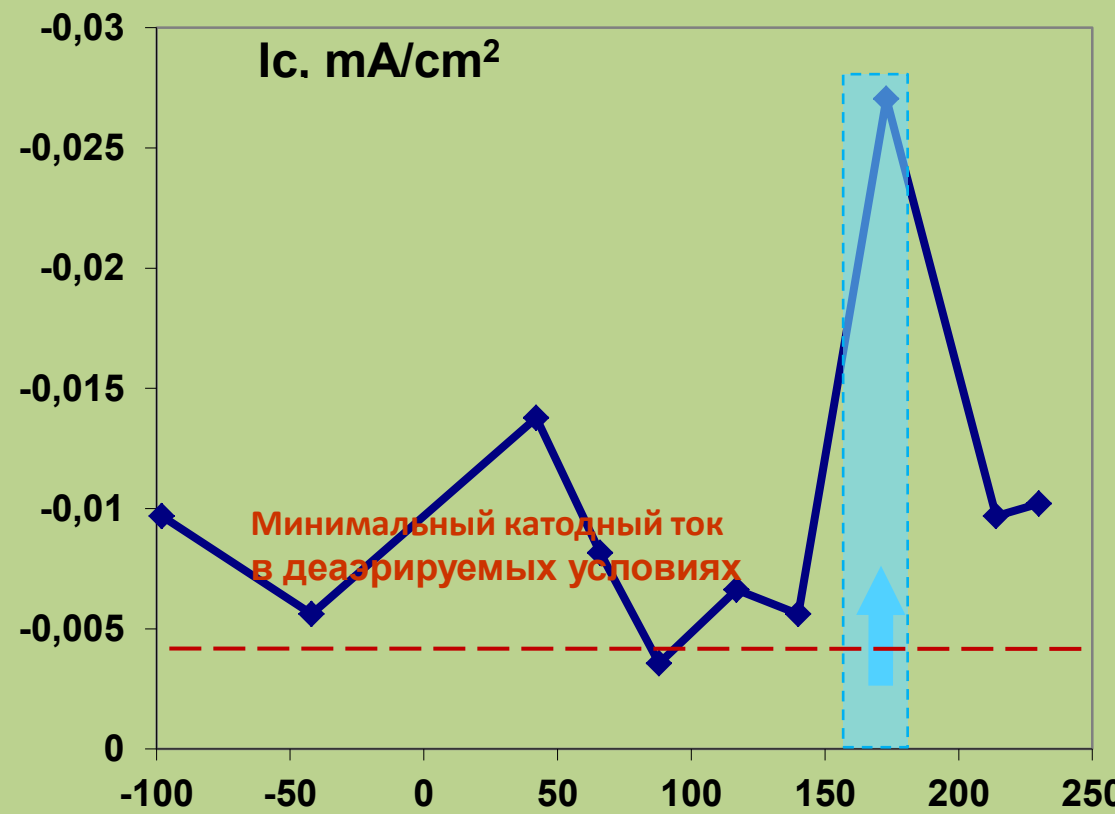
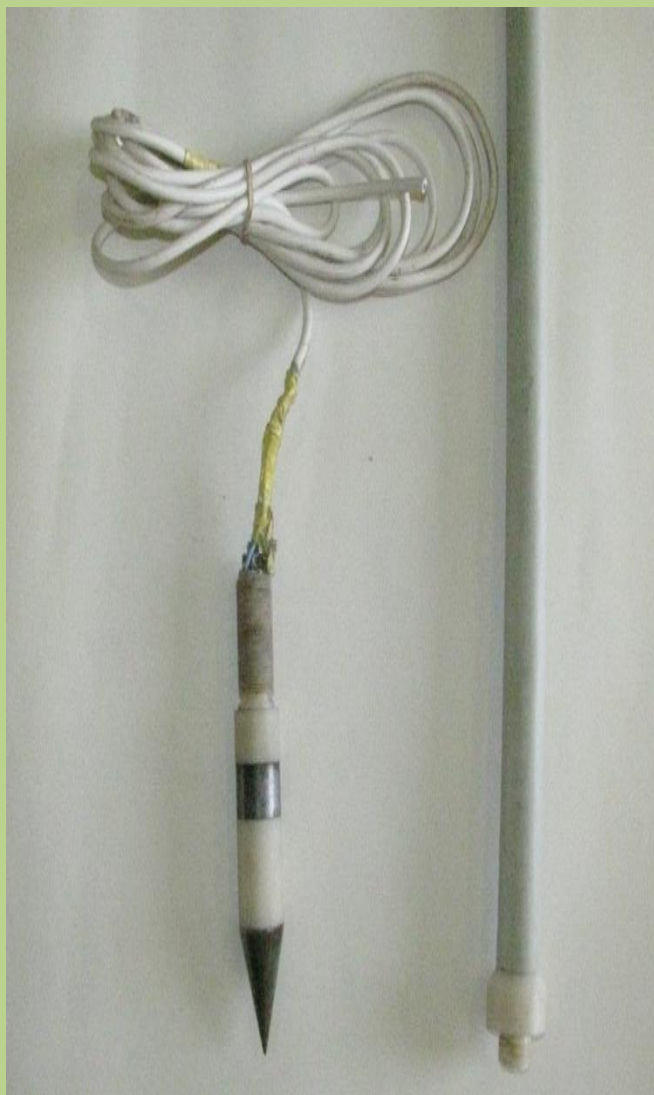


# Химический анализ грунта с использованием ионоселективных электродов



Определение степени аэрации грунта. Используется зонд поляризационных измерений.

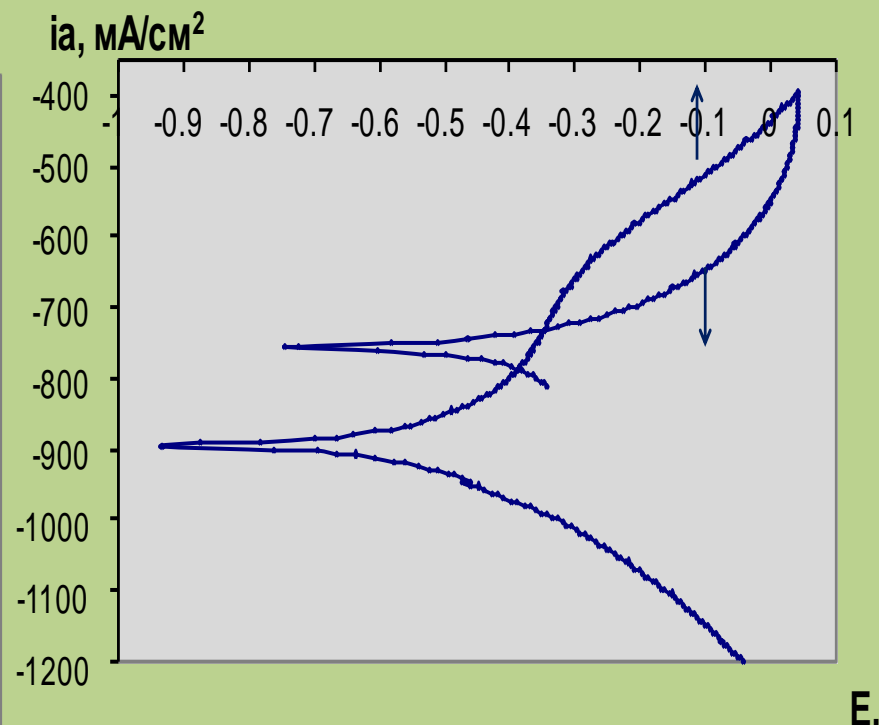
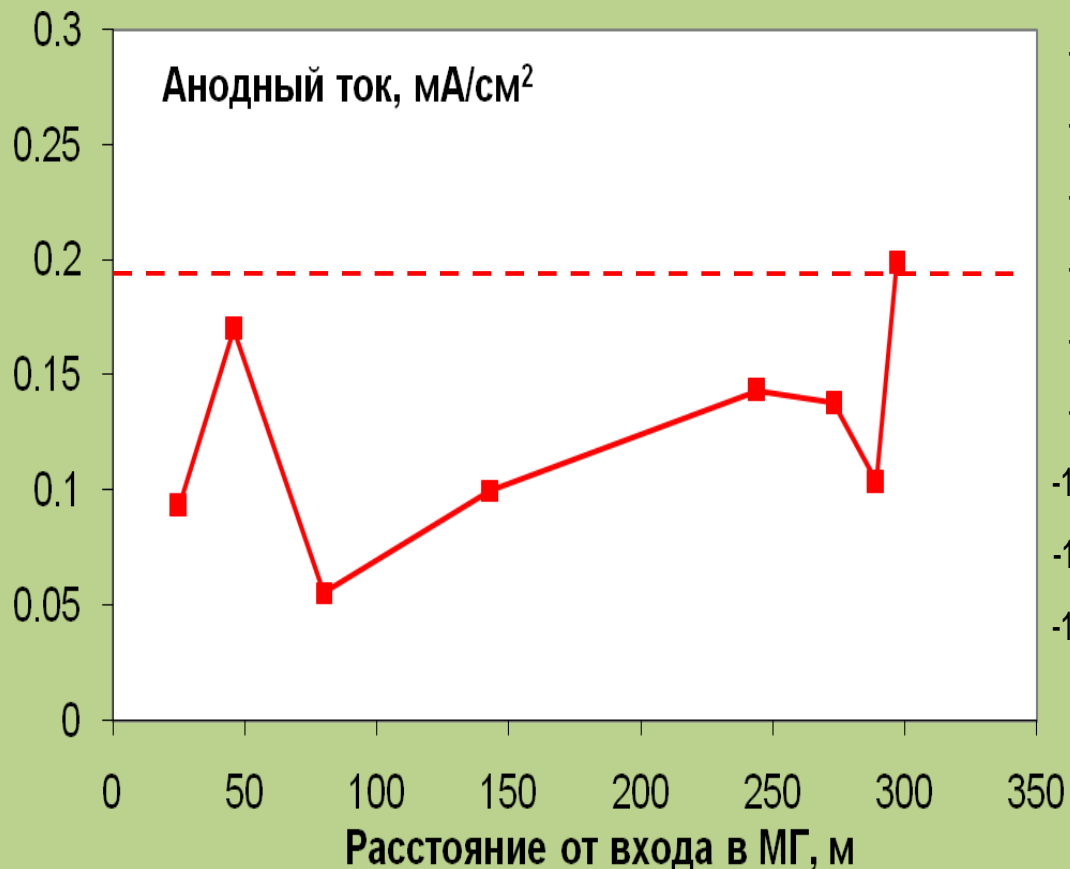
Измеряется ток восстановления кислорода на стальном электроде при  $E = -0,85$  В (мсэ)



Расстояние от пикета, м  
Хорошо аэрируемые участки являются относительно безопасными

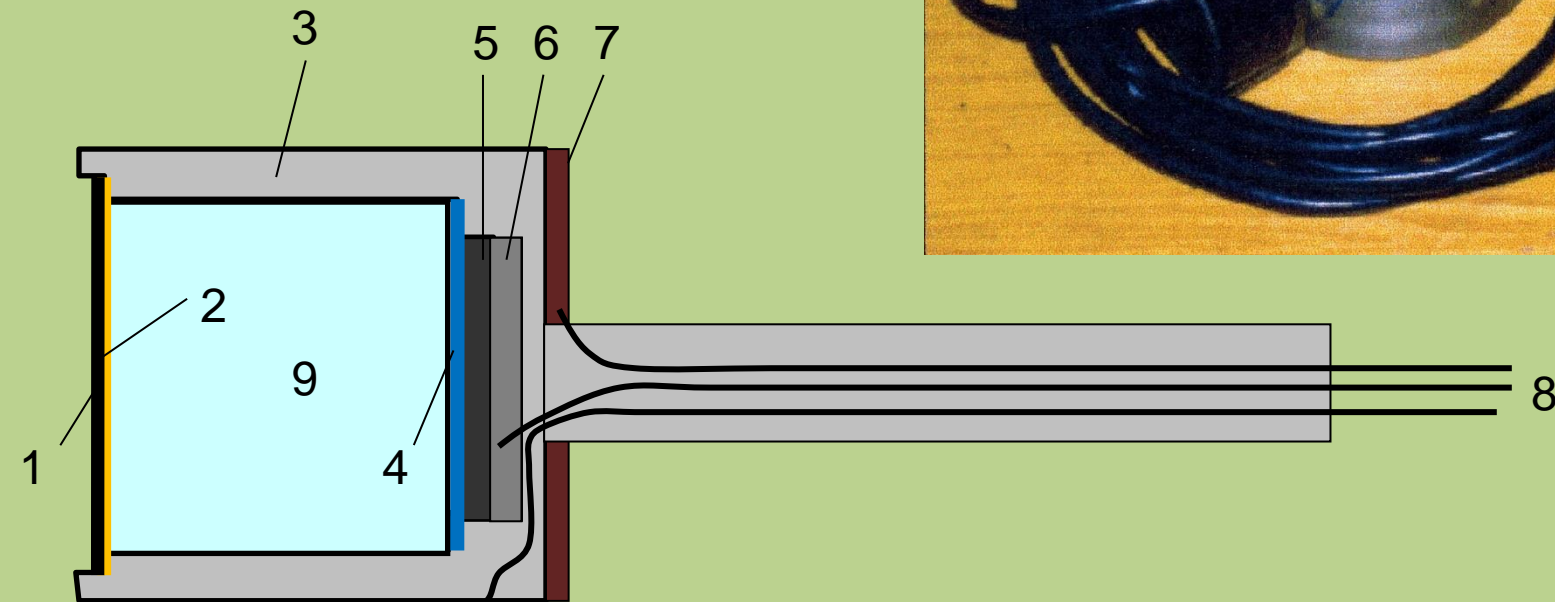
# Определение склонности трубной стали к локальному растворению. Используется зонд поляризационных измерений

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**

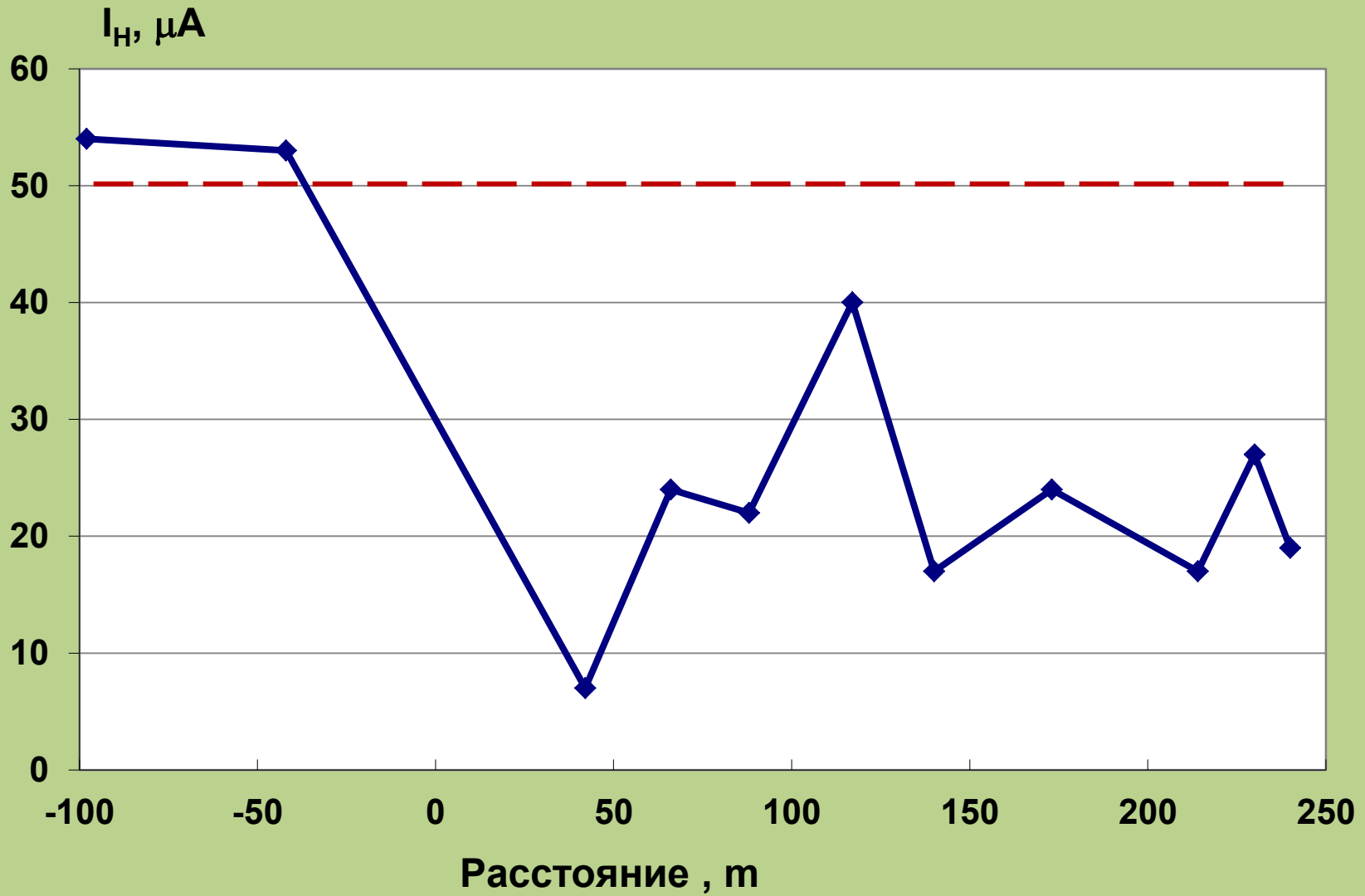
# Оценка скорости внедрения водорода в стенку стальной трубы. Датчик наводороживания.



- 1 – Стальная мембрана толщиной 100 мкм    2 – Слой палладия толщиной 0,2 мкм  
3 – Корпус с крышкой    4 – Сепаратор    5 –  $Mn^{2+}/MnO_2$  электрический полуэлемент  
6 – Графитовый электрод-токосъемник    7 – Стальной вспомогательный электрод  
8 – Измерительные провода    9 – Внутренний электролит 0,1M NaOH



# Измерение скорости внедрения водорода в сталь в грунте

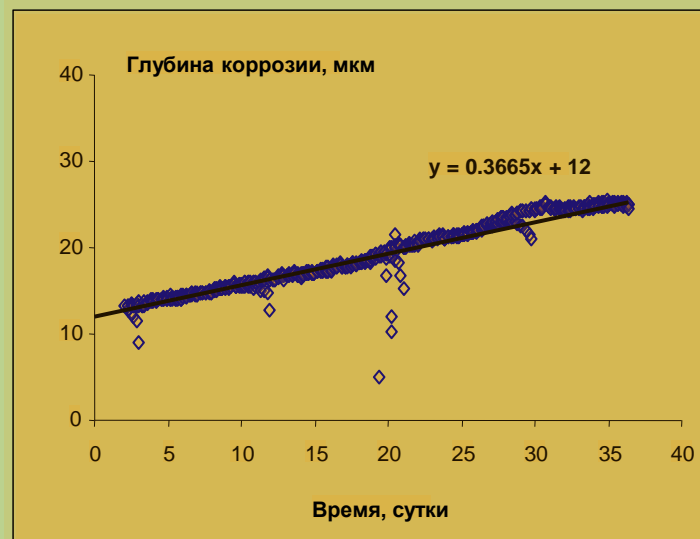


# РЕЗИСТОРНЫЕ ДАТЧИКИ КОРРОЗИИ

1) Цилиндрические -  
устанавливаются с  
поверхности в шпур



2) Плёночные -  
устанавливаются  
непосредственно на трубу



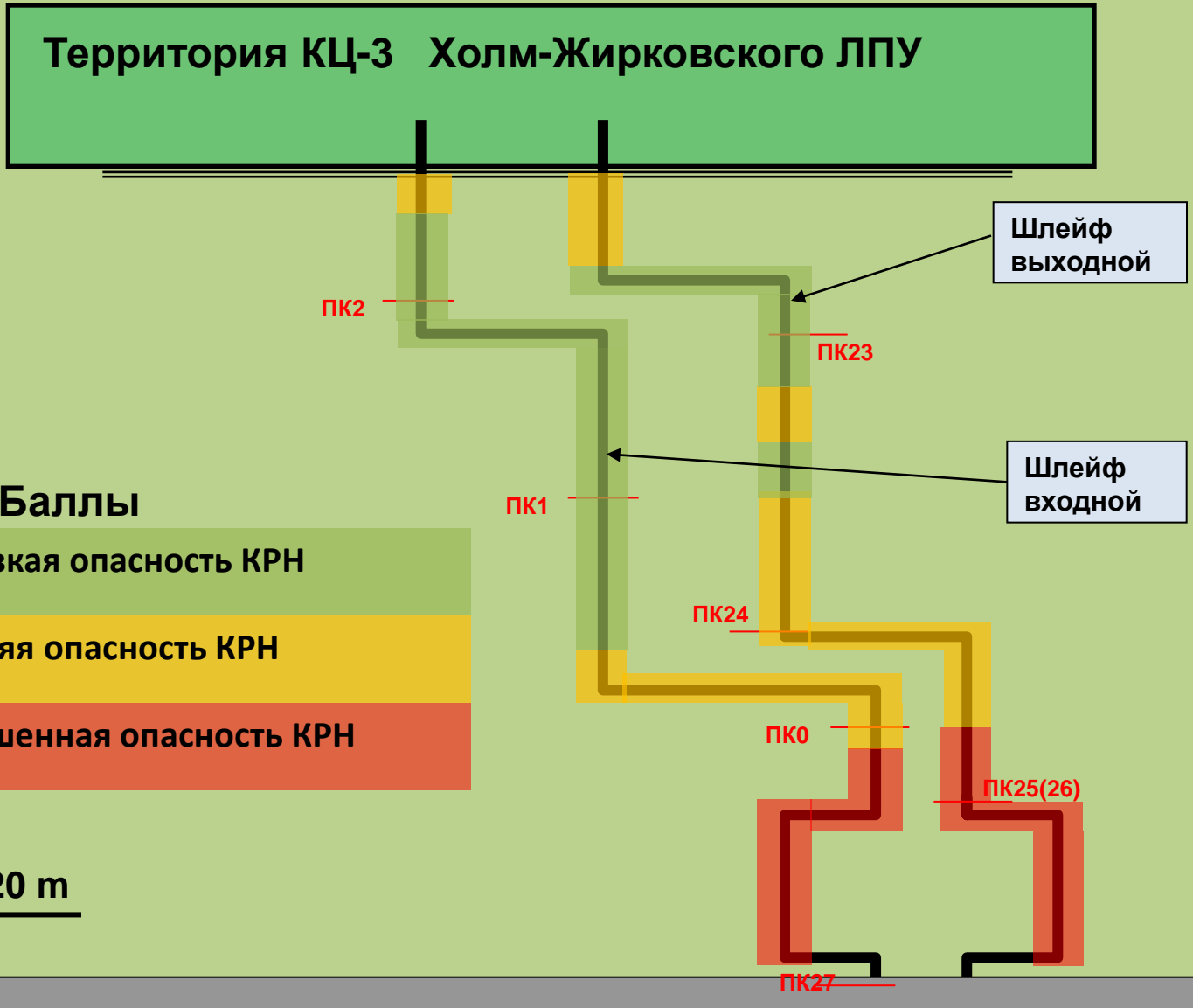
# Полевая лаборатория для экспресс анализа физико-химических свойств грунта



# Критерии и их значения для отнесения грунтов к категории провоцирующих КРН

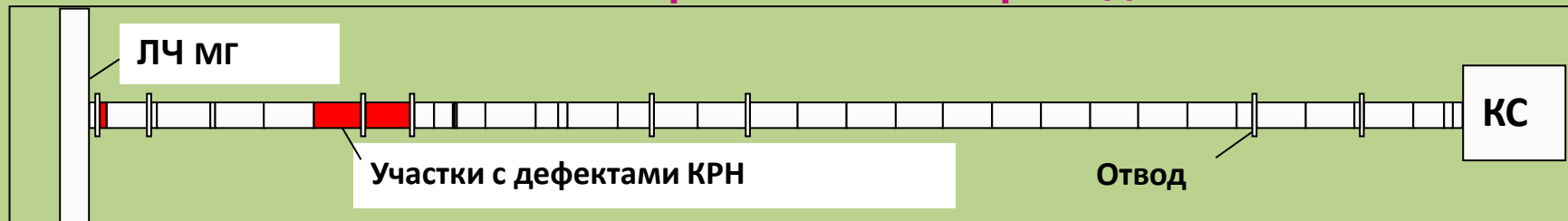
Критерий	Размер-ность	Категория опасности КРН	
		Провоцирует КРН	Не провоцирует КРН
рН грунтового электролита		5,5 ÷ 7,5	< 5,5 > 7,5
Концентрация сульфид-содержащих соединений	М	> 10 <sup>-4</sup>	< 10 <sup>-4</sup>
Концентрация карбонат-содержащих соединений	М	> 7 10 <sup>-3</sup>	< 7 10 <sup>-3</sup>
Скорость восстановления кислорода	μА/см <sup>2</sup>	< 20	>20
Скорость внедрения водорода в сталь	μА	> 50	< 50
Скорость анодного растворения стали	μА/см <sup>2</sup>	> 150	< 150
Наличие гистерезиса при снятии прямого и обратного хода АПК		+	-

# Ранжирование участков технологических трубопроводов компрессорной станции по результатам диагностики

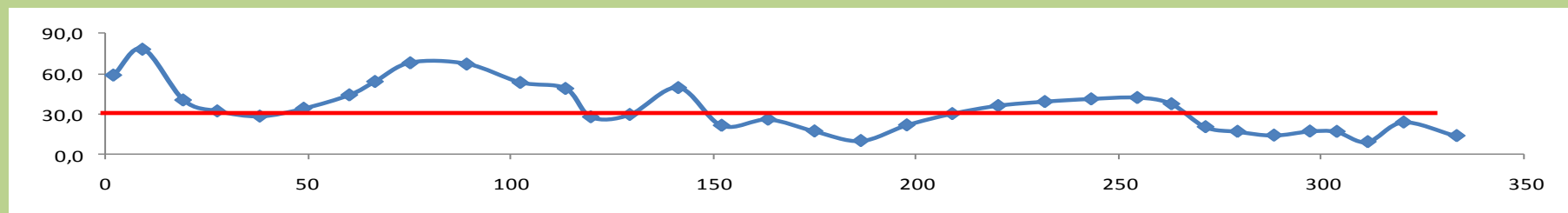


# Исследование входного подключающего шлейфа МГ «Торжок-Минск-Ивацевичи 3»

## План объекта магистрального газопровода



## Потенциально опасные участки в отношении КРН по методике СТО Газпром 2-2.3-412-2010



## Потенциально опасные участки в отношении КРН по методике определения свойств грунтов



# **Разработка ингибированных защитных покрытий трубопроводов**

# Покрyтия, модифицированные ингибиторами КРН

## 1. Битумно-полимерное покрытие

№ п/п	Наименование слоёв конструкции покрытия	Толщина слоя, мм
1	Слой термостойкой битумно-полимерной грунтовки праймера «ДЕКОМ-ГАЗ»	0,1
2	Два слоя термостойкого мастичного материала «ДЕКОМ-РАМ»	3,0
3	Слой обёртки термостойкая радиационно-модифицированная мастичная лента «ДЕКОМ-КОР»	1,5
	Общая толщина покрытия	4,6

Ингибитор в количестве 4 вес. % вводился в слой праймера «ДЕКОМ-ГАЗ»

## 2. Полиуретановое покрытие «РПУ-1001».

Толщина покрытия -1,5 мм.

Полиуретановая смесь состоит с наполнителя и отвердителя в соотношении 3:1.

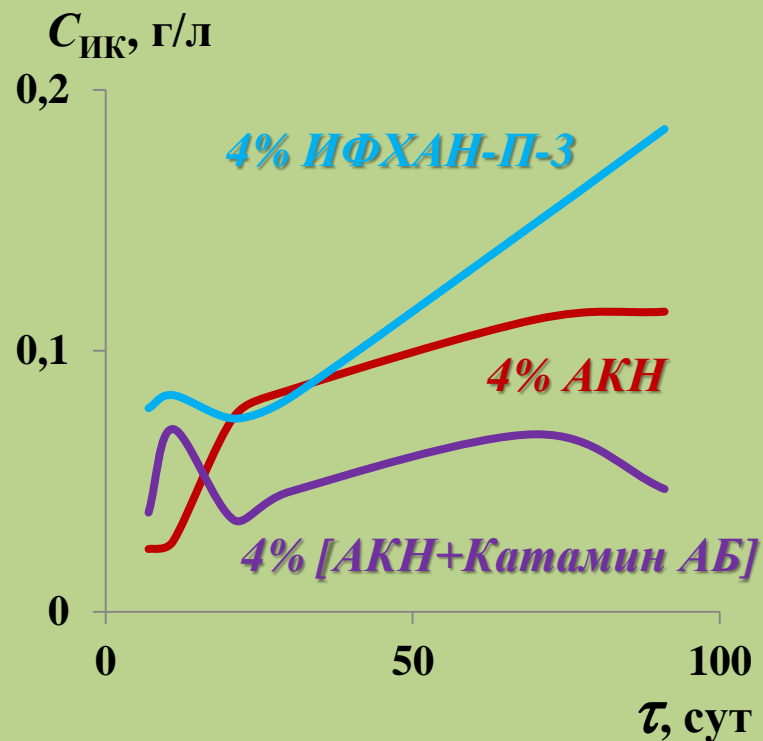
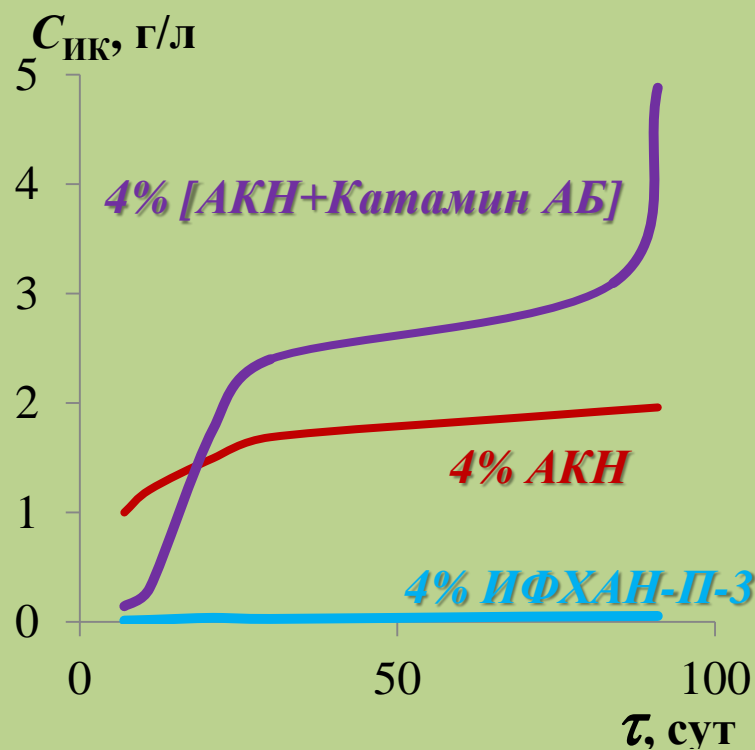
Ингибитор в количестве 4 вес. % вводился в отвердитель.



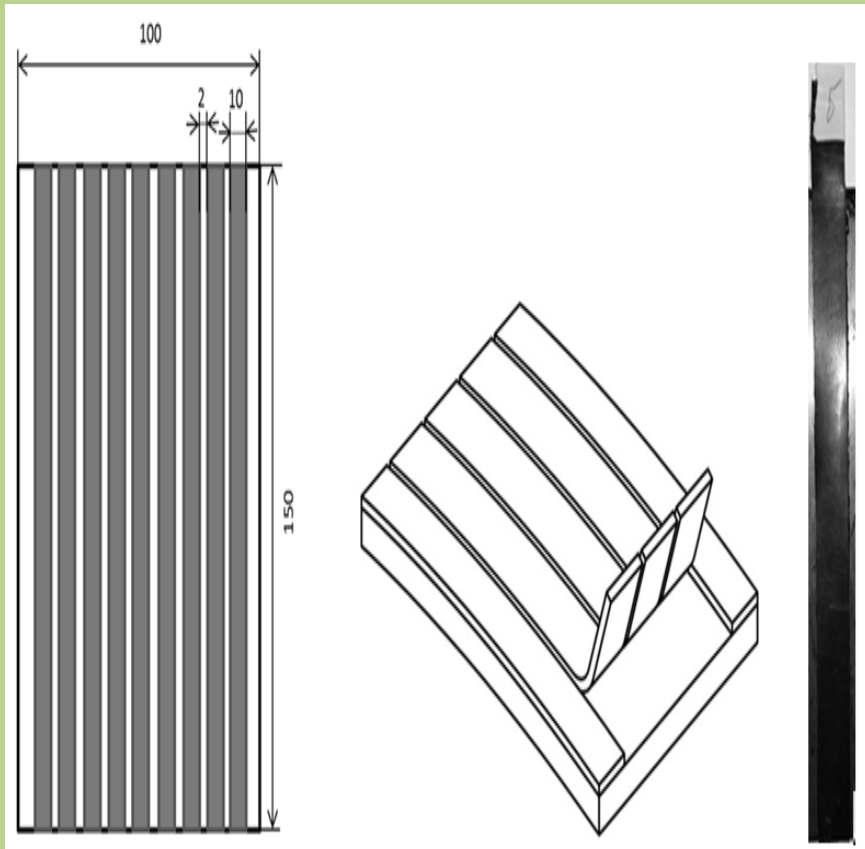
# Кинетика перехода ингибиторов КРН, содержащихся в покрытии, в водный раствор (спектрофотометрическое исследование)

- битумно-полимерная грунтовка  
«Деком-Газ»

- полиуретановое  
двухкомпонентное покрытие  
«РПУ-1001»



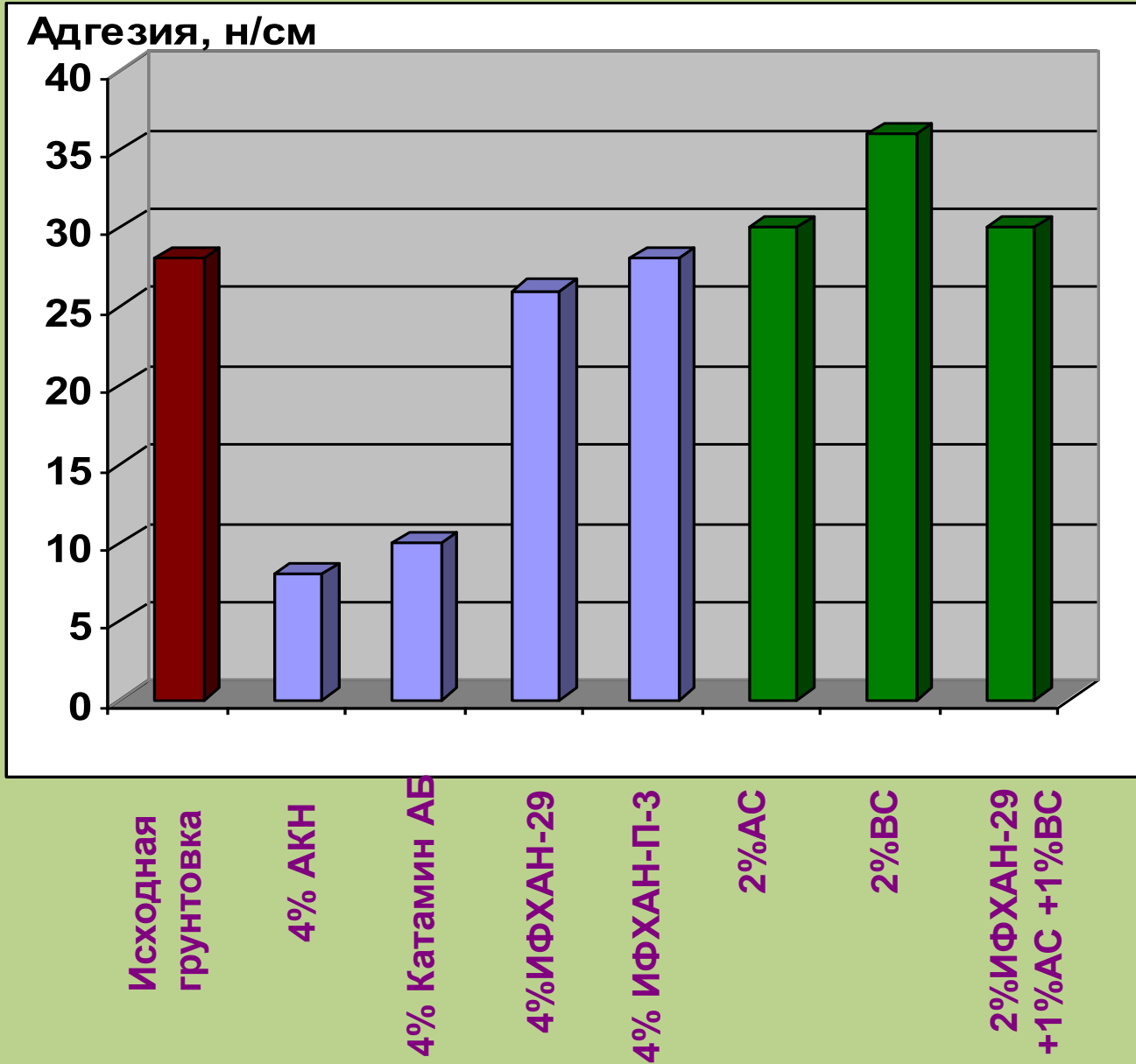
# Оценка адгезионной прочности битумно-полимерной грунтовки с ингибиторами



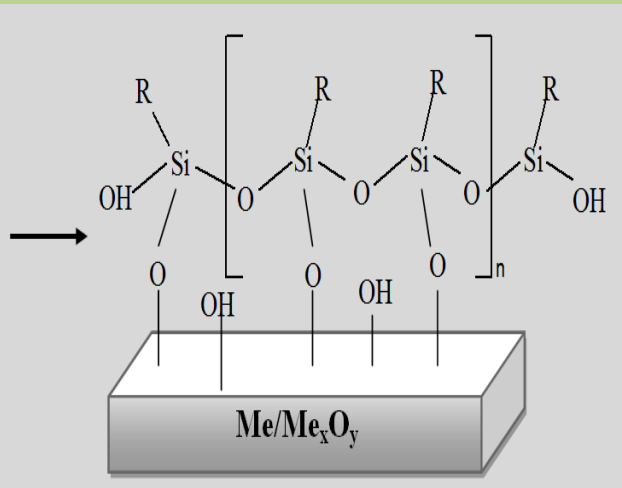
Образцы для определения величины адгезии методом отрыва под углом  $90^\circ$



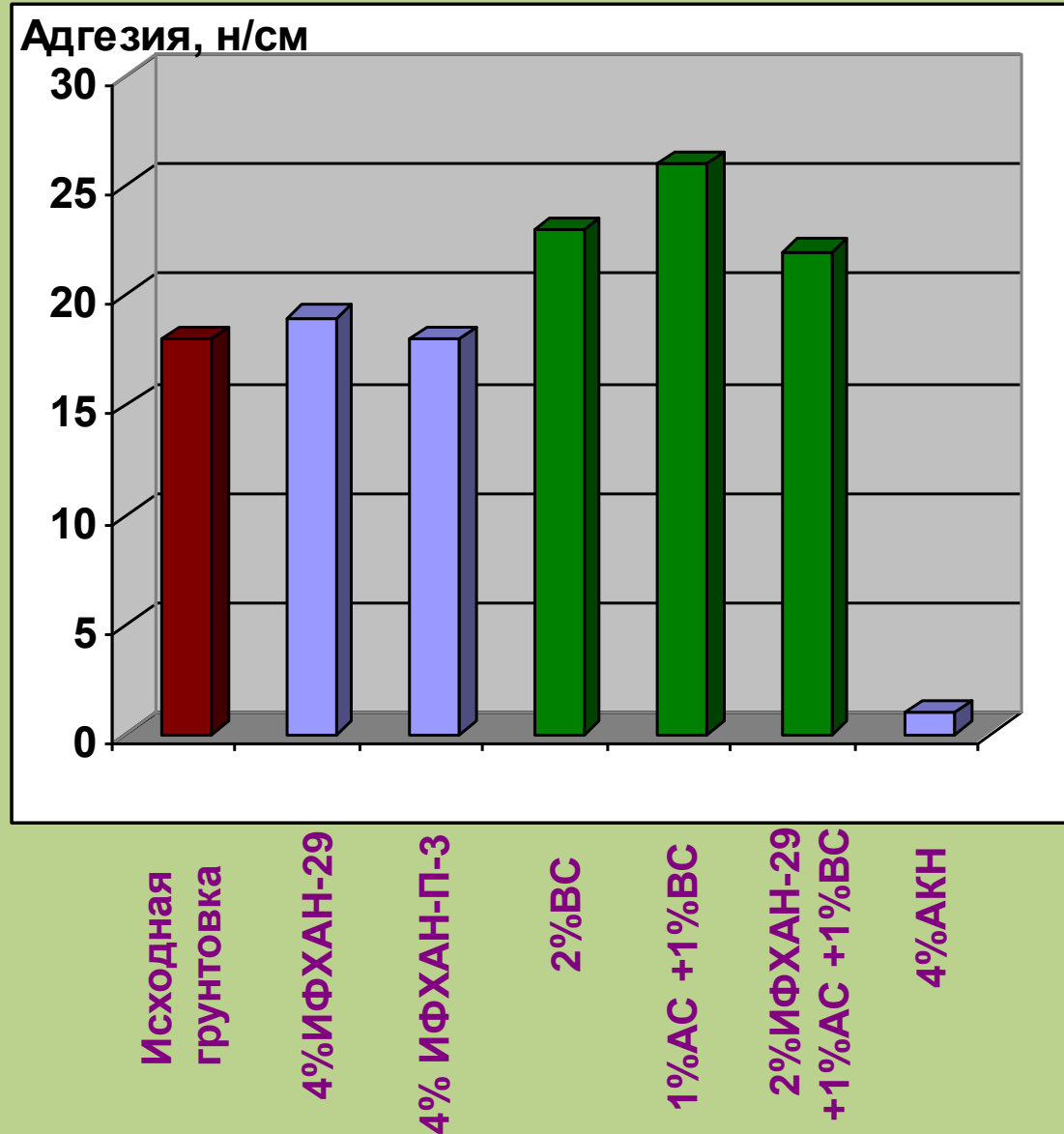
# Адгезионная прочность битумно-полимерной грунтовки «Деком-Газ» с ингибирующими добавками.



# Повышение адгезионной прочности покрытия с помощью кремнеорганических соединений



Водостойкость покрытия определяли после их выдержки в воде в течении 1000 ч



**Рекомендуемая ингибиторная композиция в битумно-полимерную грунтовку:  
2 вес.% ИФХАН-29 + 2 вес.% смеси кремнеорганических соединений**

**Результаты лабораторных испытаний:**

**Ингибиторная композиция снижает скорость роста существующей трещины в 3 раза**

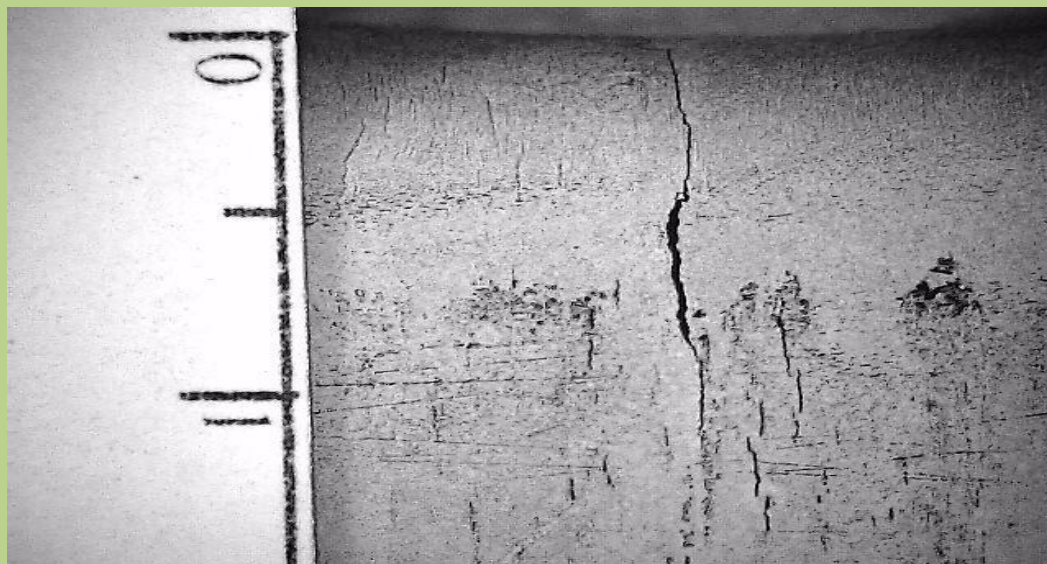
**Компоненты ингибиторной смеси не выходят через внешний слой защитного покрытия в электролит**

**Выход компонента ИФХАН-29 в электролит в течении 30 суток с внутренней стороны покрытия обеспечивает достаточную защитную концентрацию в подплёночном электролите**

**Ингибиторная композиция не ухудшает адгезионные характеристики защитного покрытия**

# Стендовые испытания крупногабаритных образцов в соответствии с СТО Газпром 2-5.1-148-2007 в растворе NS4 с добавкой 1 г/л ингибитора ИФХАН-29.

Режим испытаний:  
циклическое нагружение  
при максимальной  
нагрузке =  $(1,0 - 1,1) \sigma_{0,2}$  и  
частоте = 0,5 – 2 Гц;



зона трещин на образце

По результатам стендовых испытаний ингибирующая КРН композиция “ИФХАН-29”:

- увеличивает время до зарождения трещин в трубной стали в электролите в 1,4 раза;
- снижает скорость роста трещины в электролите в 1,53 раза;

# Стендовые испытания адгезионной прочности полимерно-битумных покрытий с ингибиторами КРН



Стендовые испытания на предприятии-изготовителе покрытия показали:

- ингибиторная композиция «ИФХАН-29» увеличивает адгезионную прочность,
- ингибиторная композиция ИФХАН-П-3 несколько уменьшает адгезию покрытия. Однако, адгезионная прочность покрытия с ИФХАН-П-3 превышает величину 30 Н/см, рекомендованную нормативными документами.

Система	Адгезионная прочность, Н/см
Покрытие без добавок	74
Покрытие + ИФХАН-29	91
Покрытие + ИФХАН-П-3	53

# ВЫВОДЫ

Результаты исследования влияния компонентов грунтового электролита на развитие КРН трубной стали показали, что ведущим механизмом роста коррозионной трещины является локальное анодное растворение.

Установлены значимые факторы, влияющие на зарождение и рост трещины во внешней стенке подземных трубопроводов.

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

Установлены типы органических соединений, которые наиболее эффективно тормозят процессы электрохимические процессы при КРН трубной стали. Показано замедление процесса КРН трубной стали в присутствии ингибиторов

По результатам лабораторных исследований и стендовых испытаний к опытно-промышленным испытаниям рекомендованы ингибирующие композиции для применения в составе защитных покрытий.