

УДК 622.692.4:620.193

ИЗУЧЕНИЕ КОРРОЗИОННОГО РАСТРЕСКИВАНИЯ МАГИСТРАЛЬНЫХ ГАЗОНЕФТЕПРОВОДОВ

Гареев А. Г., Насибуллина О. А., Ризванов Р.Г.

*ФГБОУ ВПО Уфимский государственный нефтяной технический университет,
e-mail: rifriz@mail.ru*

***Аннотация.** В статье приведены результаты исследований коррозионного растрескивания под напряжением (КРН) в условиях эксплуатации (Западная Сибирь, Урал, Уфимское плато), а также изучения физико-механических характеристик, микроструктуры и загрязненности стали сульфидными включениями металла отказавших нефте и газопровода. Исследования показали, что физико-механические характеристики металла соответствовали нормативным требованиям к трубным сталям. Рентгеноструктурный анализ отложений показал, что в их составе имеются оксиды и карбонаты железа. Распределение микротвердости вблизи колонии трещин аналогично распределению для одиночных трещин. Проведено компьютерное моделирование напряженно-деформированного состояние металла для одиночной трещины и их колонии. Обнаружено, что колония трещин менее опасна, чем одиночная трещина. Однако нагрузки, создаваемые при проведении стресс-теста, не влияют на стабильное развитие КРН для самых мелких трещин в колонии, которые при дальнейшей эксплуатации газопровода могут привести к его разрушению. Найдены аналитические зависимости кинетики разрушения и их параметры, позволяющие определить остаточный ресурс трубопровода, имеющего одиночные трещины или их колонию. Приведены примеры такого расчета. Изучение электрохимического поведения образцов стали из очаговых зон типично для КРН показало, что при низких температурах для протекания КРН необходимо преодолеть больший энергетический барьер, чем при высоких температурах. Термодинамическая устойчивость стали X70 в коррозионной среде снижается с возрастанием механических напряжений или увеличением числа циклов нагружения. Для количественного описания этого процесса найдены аналитические зависимости и определены их параметры.*

***Ключевые слова:** коррозионное растрескивание под напряжением, стресс-тест, трехэлектродная электрохимическая ячейка, поляризационные кривые, напряженно деформированное состояние, механохимическая активность.*

Коррозионное растрескивание под напряжением (КРН) магистральных газопроводов является одной из главных причин их разрушения [1, 2]. Примеры коррозионного растрескивания низколегированных сталей приведены на рис. 1. Пассивная пленка на поверхности металла может образовываться не сразу, а по прошествии определенного времени. В этом случае наблюдаются стадии «локальное растворение – растрескивание». На рис. 1,б показана трещина, образовавшаяся в результате чередования стадий коррозионного растворения – охрупчивания.

Для прогнозирования коррозионного растрескивания используют первый закон Фарадея. В случае применения первого закона Фарадея зависимость имеет вид:

$$v = \frac{kq}{\rho t}, \quad (1)$$

где v – скорость растрескивания;
 k – электрохимический эквивалент;
 ρ – плотность металла;
 t – время;

q – количество прошедшего электричества $q = \int_0^t i_a dt$;

i_a – ток анодного растворения в вершине трещины.



Рис. 1. Примеры коррозионного растрескивания низколегированных сталей:
 а - чисто коррозионное растрескивание;
 б - смешанный механизм растрескивания (x200)

Прогнозирование развития разрушения по данной формуле затруднительно в связи с тем, что ток в растворения в вершине трещины имеет нестационарный характер, и определение количества прошедшего электричества является сложной задачей. Так как при образовании пассивной пленки (рис. 1, б), ток по прошествии определенного времени, снижается до нуля.

Внешний вид самого протяженного разрушения магистрального газопровода в бывшем СССР, (около 0,5 км) вследствие КРН приведен на рис. 2. На рис. 3 приведено разрушение магистрального газопровода на Уфимском плато.



Рис. 2. Разрушение магистрального газопровода по причине КРН (спиралешовная труба, сталь 17Г1С, плато Устюрт)



Рис. 3. Разрушение магистрального газопровода по причине КРН (прямошовная труба, сталь Х70, Уфимское плато)

Дефекты на внешней поверхности трубы проявляются в виде одиночных трещин или их системы, ориентированной в основном вдоль образующей трубы. В случае отклонения от строительных норм встречаются случаи «поперечного» КРН (рис. 4). Этот вид растрескивания возникает при двусосном нагружении, когда величина изгибных напряжений становится соизмеримой с величиной кольцевых напряжений, являющихся максимальными при нормальной эксплуатации газопроводов.

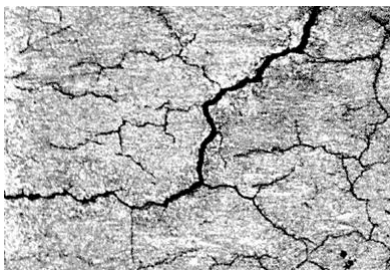


Рис. 4. «Поперечный» тип КРН, Уфимское плато (вид сверху, x20)

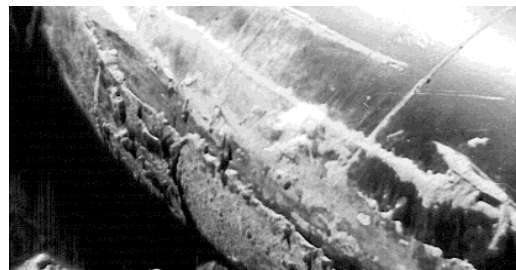


Рис. 5. Отслоение изоляции в очаговой зоне КРН (Казахстан)

КРН развивается в местах отслоения противокоррозионной изоляции (рис.5).

Трещины зарождаются на внешней поверхности трубопровода в пределах 5 - 7 часов условного циферблата. Развитие отказа происходит путем образования магистральной трещины при ее раскрытии или за счет слияния их групп в очаге разрушения, а также за счет образования свищей при сквозном поражении стенки трубы. Трещины развиваются хрупко от внешней поверхности трубы (под углом около 90°) и, как правило, с вязким механическим доломом (под углом около 45°). Механические свойства стали при КРН не изменяются.

На рис. 6 показаны раскрывшиеся трещины.



Рис. 6. Раскрывшиеся трещины: а – вид сбоку (поперечное сечение); вид сверху (перпендикулярно поверхности трубы)

Для описания процесса КРН были предложены и предлагаются механизмы, хорошо зарекомендовавшие для описания известных видов растрескивания.

КРН аналогично щелочной хрупкости стали [3], обнаруженной в начале XX века и развивается по механизму разрушения пассивной пленки в вершине трещины под воздействием растягивающих напряжений.

Для прогнозирования КРН через эффективную скорость растрескивания $v_{эфф}$ используется предложенная нами формула [1, 2]:

$$v_{эфф} = \frac{\sigma}{\sigma_t(t-b)} a \cdot \delta \cdot e^{\frac{-Q}{RT}}, \quad (2).$$

где T – абсолютная температура;

R – универсальная газовая постоянная;

k – предэкспоненциальный нормирующий множитель;

δ – толщина стенки трубы;

a – эмпирический коэффициент, характеризующий параметры КРН;

t – время до отказа газопровода;

b – длительность стадии образования приэлектродной среды;

σ – напряжение;

σ_t – предел текучести стали.

Как видно из приведенной зависимости – это линейная модель с нелинейной (аррениусовской) температурной поправкой. По мере увеличения глубины трещины увеличивается коэффициент интенсивности напряжения и, соответственно, скорость роста трещины. Однако, как видно из рис. 2.2, б, трещина развивается ступенчато за счет чередования фаз коррозионного растворения металла, при котором коэффициент интенсивности напряжения снижается, и коррозионного растрескивания, при котором коэффициент интенсивности напряжения увеличивается. Поэтому в этом случае наиболее простым приближением является линейная модель.

Считалось, что КРН мало подвержены газопроводы, находящиеся в охранной зоне ЛПУ, и случаи КРН, зарегистрированные, в частности, в Средней Азии, являются скорее исключением, чем правилом. Однако в последнее время были обнаружены коррозионные трещины (наряду с проявлением коррозии) на выходе из КС неоднократно в Западной Сибири. Внешний вид таких разрушений

в Западносибирском регионе в системе аппаратов воздушного охлаждения (АВО) приведен на рис. 7–8.

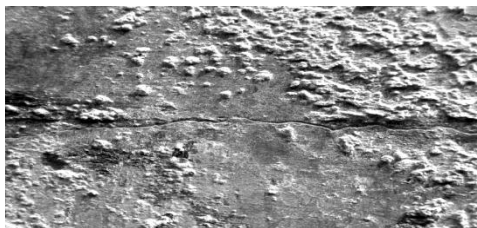


Рис. 7. Коррозионная трещина в системе АВО

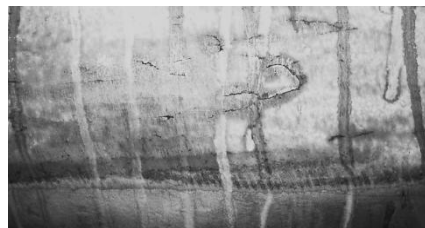


Рис. 8. Коррозионные трещины в системе АВО, выявленные капиллярным методом

Большинство аварий по причине КРН, как правило, происходит в 20 км зоне за компрессорной станцией по ходу газа (рис. 9). Металл трубы в этой зоне кроме контакта с грунтовым электролитом на участках повреждения изоляционного покрытия подвергается дополнительному воздействию повышенной температуры газа, которая интенсифицирует электрохимические процессы, а также высокому уровню вибрации, который может при определенных условиях стать причиной зарождения стресс-коррозионных трещин.

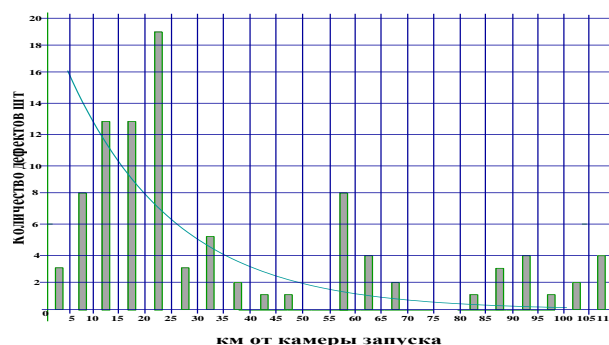


Рис. 9. Распределение трещин КРН по коридору газопроводов

Из классических источников известно, что по мере увеличения глубины трещины увеличивается коэффициент интенсивности напряжения и, соответственно, скорость роста трещины. Однако, как видно из рис. 2, б трещина развивается ступенчато за счет чередования фаз коррозионного растворения металла, при котором коэффициент интенсивности напряжения снижается, и коррозионного растрескивания, при котором коэффициент интенсивности напряжения увеличивается.

Для нахождения количественных характеристик, необходимых для прогнозирования КРН, был использован программный комплекс ANSYS. Результаты ряда расчетов приведены на рис. 10 и 11.

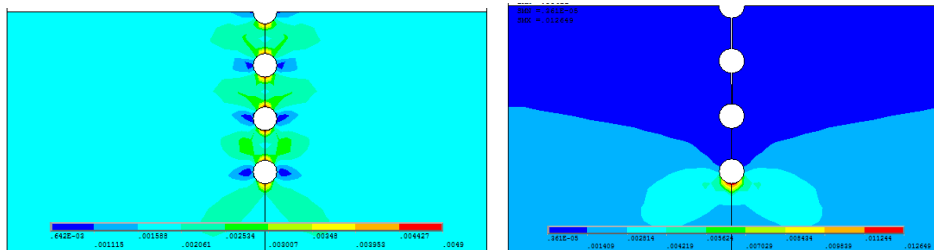


Рис. 10 Эпюры распределения интенсивности напряжений в задаче об отсутствии взаимодействия между язвами

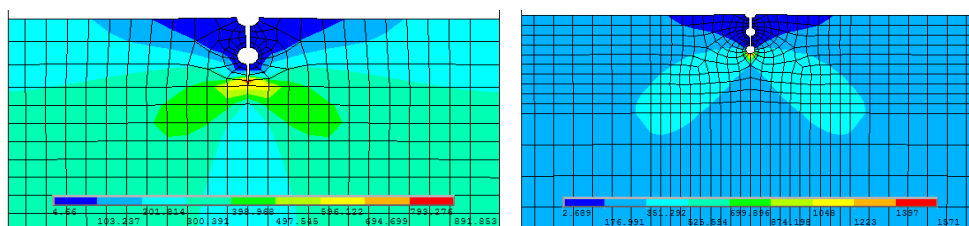


Рис.11 Эпюры распределения интенсивности напряжений в задаче о взаимодействии между язвами (2-й и 3-й этап развития трещин)

На рис. 12 показано изменение интенсивности напряжений от расстояния от поверхности трубы

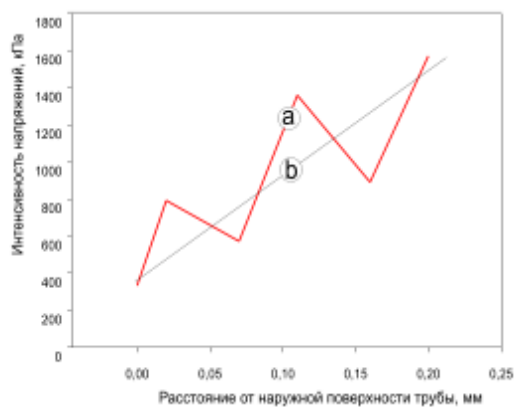


Рис. 12. Изменение интенсивности напряжений от расстояния от поверхности трубы (а – распределение интенсивности напряжения, б – линейная аппроксимация)

Из рисунка видно, что при увеличении количества дефектов или расстояния от внешней поверхности трубы до вершины трещины величина интенсивности напряжений в зоне дефектов увеличивается нелинейно. При этом интегральное изменение может быть аппроксимировано линейной функцией:

$$\sigma_u = kl \quad (3)$$

где σ_u – интегральное изменение напряжения, МПа;

l – глубина трещины;

k – интегральный коэффициент (0,8 МПа/мм).

Это подтверждает возможность использования линейной модели для прогнозирования КРН. При дальнейшем развитии теории прогнозирования времени до разрушения магистральных газопроводов в условиях КРН необходимо внести поправку в параметр эффективной скорости развития разрушения в формуле (2). Для этого в указанную зависимость вводится интегральное изменение напряжения. При этом формула запишется в следующем виде:

$$v_{эфф} = \frac{\sigma + \sigma_u}{\sigma_t(t-b)} a \cdot \delta \cdot e^{\frac{-Q}{RT}}, \quad (4)$$

Использование указанного подхода позволяет увеличить точность прогнозирования разрушений газопроводов по причине КРН на 20%.

Для определения опасных участков КРН на магистральных газопроводах ООО «Сургутгазпром» было проведено электрометрическое обследование участка магистрального газопровода Уренгой-Челябинск II Южно-Балыкского ЛПУ МГ ООО «Сургутгазпром» методом интенсивных измерений. Обработка полученных результатов производилась в соответствии методикой УГНТУ[1]. В работе предложен метод градации по весовым коэффициентам. Поэтому в дополнении проводилась в соответствии градация степени опасности стресс-коррозионного дефекта по весовым коэффициентам (табл. 1).

Таблица 1. Факторы, характеризующие вероятность протекания процессов КРН трубопровода и рекомендуемые значения весовых коэффициентов

| Факторы, характеризующие стресс-коррозию | Состояние определяющего фактора | Значение весового коэффициента |
|---------------------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------|
| Значение разности градиентов защитных потенциалов | Менее «-12мВ» | 1,0 |
| | «-2мВ» - «-12мВ» | 0,6 |
| | 0 – «-2мВ» | 0,3 |
| Состояние изоляции | Мелкие одиночные дефекты | 0,3 |
| | Мелкие дефекты в небольшом количестве | 0,6 |
| | Крупные повреждения изоляции | 1,0 |

Значения весовых коэффициентов суммируются по каждому участку имеющего повреждения изоляционного покрытия и определяются наиболее вероятные места возникновения КРН магистрального газопровода.

Результаты электрометрических обследований сопоставлялись с данными, проведенной в том же году, внутритрубной диагностики. Полученные двумя методами результаты, имеют хорошую сходимость.

Следует отметить, что предлагаемый метод определения наиболее вероятных мест возникновения КРН позволяет выявить все участки газопровода, на которых созданы условия для протекания КРН. Метод же внутритрубной диагностики фиксирует наиболее опасные крупные дефекты. Поэтому для прогнозирования возможности протекания КРН, или в случае невозможности проведения внутритрубной инспекции рекомендуется применять предлагаемый метод.

В настоящее время для повышения надежности магистральных газопроводов, подверженных КРН проводят переиспытания избыточным давлением жидкости или газа, так называемый стресс-тест, хотя его применение обосновано трудами ученых института Баттеля только для одиночных трещин. В очаге разрушения газопровода КРН приводит к образованию как одиночных трещин, так и их систем. Однако научное обоснование применимости одного из широко распространенных методов контроля КРН – переиспытание избыточным давлением (стресс-тест) для колонии трещин в настоящее время отсутствует. Также отсутствуют научно обоснованные методы оценки остаточного ресурса газопровода с такими дефектами. Поэтому исследование физико-механических характеристик металла очаговых зон с системой трещин, их взаимодействия с окружающей средой, а также изучение процессов разрушения под действием статического и циклического нагружения являются актуальными.

На основании вышеизложенного был проведен комплекс исследований металла отказавшего газопровода Западной Сибири.

Химический состав и механические свойства стали соответствовали сертификату качества и требованиям к стали группы прочности X70 по API 5L. Образец, отобранный из очаговой зоны разрушения, имел 4 глубоких трещины (рис. 13), характерных для КРН.



Рис. 13. Колония трещин у поверхности образца из стали X70

Металлографические исследования проводились с помощью микроскопа ЛОМО ЕС типа «МЕТАМ РВ-21-1» после травления в насыщенном спиртовом растворе пикриновой кислоты. Микроструктура стали вдали от трещин феррито-перлитная с соотношением феррит - перлит 1:1,4 с характерной для стали группы прочности X70 строчечностью прокатки. Металл плотный без расслоений. Участки металла, имеющие отклонения микроструктуры не были обнаружены.

В работах ряда авторов высказывается гипотеза о том, что КРН связано с местами сегрегаций сульфидных включений. Поэтому было определено их количество и распределение с помощью метода серных отпечатков (Бауманна). Отпечатки изучались с помощью стереоскопического микроскопа типа МБС-10.

Количество сульфидных включений соответствовало 1 – 2 баллу по ГОСТ 1778-70 (ИСО 4967-79), что является допустимым для стали X70. Следует отметить, что их количество примерно одинаково как в вершине трещины, так и вдали от нее. Это свидетельствует о том, что они не оказывают влияния на КРН.

Для определения характера развития трещин были проведены металлографические и электронно-микроскопические исследования металла в их вершинах.

Электронно-микроскопические исследования дислокационной структуры металла вблизи вершины трещины проводились с помощью метода тонких фольг. Образцы исследовались на электронном микроскопе типа JEM-2000 (ускоряющее напряжение 160 кВ). Вблизи вершины трещины наблюдаются скопления дислокаций, свидетельствующие о высокой величине пластической деформации, что характерно для коррозионно-механического разрушения.

Результаты металлографических исследований приведены на рис. 14. Как видно из приведенного рисунка, наблюдается ветвление трещин, что характерно для КРН.

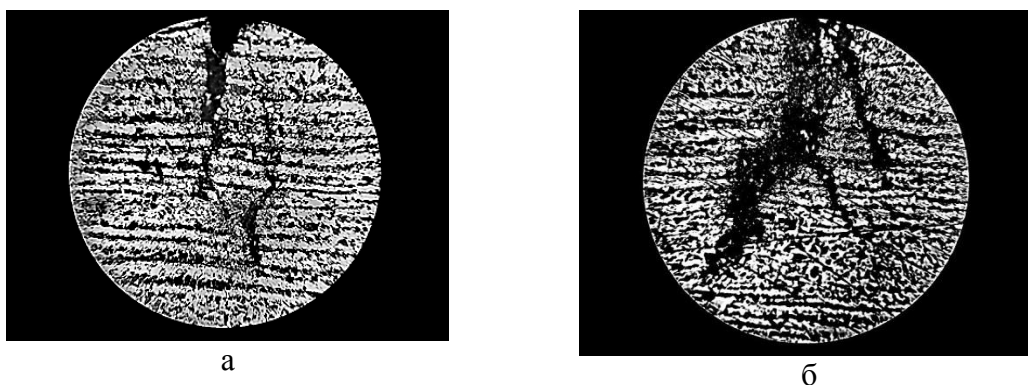


Рис. 14. Микроструктура стали X70 у двух наиболее крупных трещин, изображенных на рис. 13($\times 300$)

Ранее проведенные в УГНТУ исследования микротвердости одиночной трещины на стали X70 показали, что она не изменяется, кроме областей, непосредственно примыкающих к поверхности разрушения. Это является существенным отличием КРН от водородной хрупкости. Аналогичное распределение микротвердости обнаружено и для рассмотренной в статье колонии трещин (рис. 15).

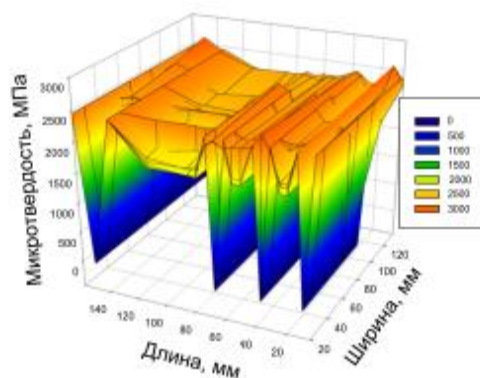


Рис. 15 Распределение микротвердости в очаговой зоне разрушения (колония трещин)

Сравнительные расчеты, выполненные для системы из 3 трещин и для одиночной трещины (толщина стенки 17 мм, расстояние между трещинами 3 см, глубина трещин 8 мм, напряжение 395 МПа ($0,7\sigma_T$)), показали, что для системы трещин коэффициент интенсивности напряжения составил $44 \text{ МПа} \cdot \sqrt{\text{м}}$, а для одиночной трещины $69 \text{ МПа} \cdot \sqrt{\text{м}}$.

Это свидетельствует о том, что одиночная трещина является более опасной по сравнению с группой. Однако в колониях, как правило, глубина трещин не одинакова. Поэтому для рассмотренного в работе случая было проведено компьютерное моделирование с помощью программного комплекса ANSYS. В колонии трещин наблюдается их взаимодействие, что привело к перераспределению напряжения. Трещины внутри группы не только взаимодействуют, но и разгружают самую мелкую трещину. Для таких трещин КРН будет развиваться и после переиспытаний, что наблюдается на практике.

Для изучения процессов, происходящих на границах раздела «металл – электролит» снимались потенциодинамические поляризационные кривые на образце, вырезанном вблизи колонии трещин и помещенном в трехэлектродную электрохимическую ячейку. Исследования проводились при температурах 25 °С, 40 °С и 70 °С. В качестве электролита был выбран раствор 1н. $\text{NaCO}_3 + 0,5\text{н. NaHCO}_3$, наиболее часто используемый для моделирования КРН. В качестве вспомогательного электрода использовалась платина, а электрода сравнения - хлорсеребряный электрод (ХСЭ). Результаты исследований приведены на рис. 16.

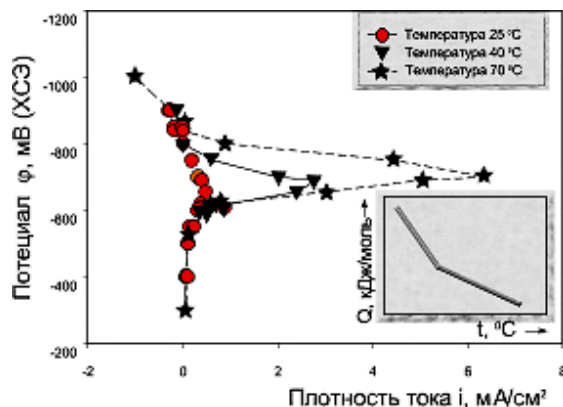


Рис. 16. Поляризационные кривые для стали X70, снятые вблизи системы трещин

С повышением температуры, значение пика анодного тока увеличивается. Его наличие связано с пассивирующим действием среды, моделирующей катодные отложения. Характер влияния температуры на скорость окисления металлов описывается уравнением Аррениуса. Величины энергии активации Q , найденные в рамках этого уравнения, приведены в табл. 2.

Таблица 2. Энергия активации стали X70 в растворе 1н $\text{NaCO}_3 + 0,5\text{н NaHCO}_3$

| Диапазоны температур | 25 - 40 °С | 25 - 70 °С | 40 - 70 °С |
|-----------------------------|-----------------|-----------------|----------------|
| Энергия активации, Дж /моль | $22 \cdot 10^3$ | $11 \cdot 10^3$ | $4 \cdot 10^3$ |

В результате проведенных исследований было обнаружено, что при низких температурах для возникновения КРН необходимо преодолеть больший энергетический барьер, чем при высоких температурах. Это может служить одним из объяснений привязки КРН к «горячим» участкам газопроводов.

Для установления физико-механических и физико-химических закономерностей разрушения были проведены испытания натурального образца с постоянной скоростью деформации на разрывной машине марки ИР 5113-100-11. Одновременно определялась термодинамическая устойчивость металла к воздействию внешней среды в вершине растущей трещины с помощью определения его термодинамической характеристики - электродного потенциала. Результаты исследований приведены на рис. 17.

Термодинамическая устойчивость стали X70 определялась с помощью измерения электродного потенциала относительно каломельного электрода сравнения (НКЭ) марки КЕ 10/16, снабженного соевым мостиком. В качестве рабочей среды использовался 3%-ный раствор NaCl . Измерения проводились в вершине раскрывающейся трещины.

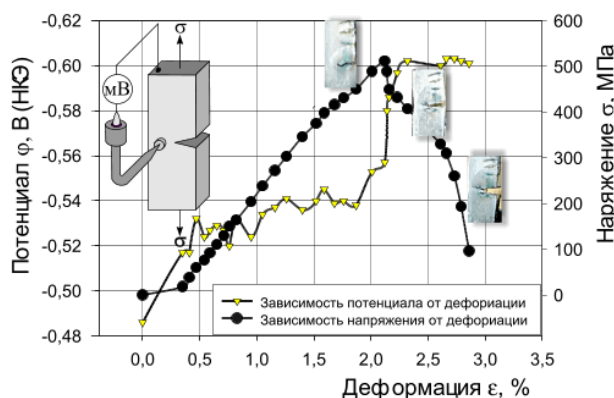


Рис.17. Механохимическая активность стали X70 при статическом нагружении

Как видно из приведенного графика, потенциал (по абсолютной величине) увеличивается с ростом деформации, что свидетельствует о снижении термодинамической устойчивости стали. При больших деформациях, соответствующих разрушению образца, значение потенциала стабилизируется, что, очевидно, связано с протеканием релаксационных процессов, обусловленных образованием макроповреждений (пор и трещин). Причем стабилизация потенциала происходит с задержкой по отношению к напряжению. Это, по-видимому, связано с обнаруженным перераспределением напряжений внутри колонии трещи. В результате этого на первом этапе разрушения происходит только подрастание самой глубокой трещины без ее раскрытия, далее происходит ее раскрытие. Развитие самой глубокой трещины подтвердило справедливость результатов расчетов напряженно-деформированного состояния (рис. 25). Это является обоснованием применения стресс-теста для труб, имеющих множественные трещины в очаговой зоне КРН.

Для нахождения функциональной зависимости механохимической активности стали от деформации использовался нелинейный регрессионный анализ (до 100 итераций). Наилучшие результаты имела функция сигмоида (рис. 18). Коэффициент корреляции составил 0,94. Результаты расчета коэффициентов модели (по формуле 5) на уровне значимости нулевой гипотезы $\alpha < 0,0001$ приведены ниже, также приведена стандартная ошибка для найденных коэффициентов.

Результаты расчета параметров модели

$$\varphi = \frac{\varphi_0 + \varphi_1}{1 + e^{-\frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\varepsilon_1}}}, \text{ В (НКЭ)} \quad (5)$$

| Коэффициент | ε_0 , % | ε_1 , % | φ_0 , В (НКЭ) | φ_1 , В (НКЭ) |
|--------------------|---------------------|---------------------|-----------------------|-----------------------|
| Значение | 2,04 | 0,22 | 0,53 | 0,08 |
| Стандартная ошибка | 0,07 | 0,06 | 0,003 | 0,009 |

График подобранной функции приведен на рис. 30.

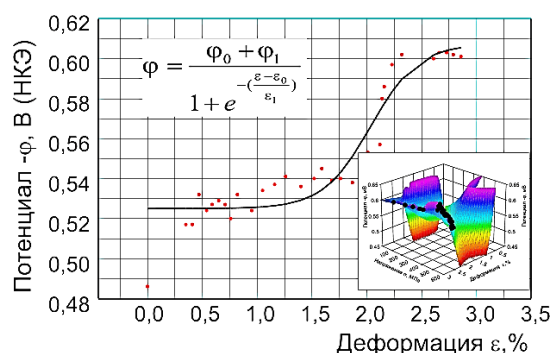


Рис. 18. Экспериментальные точки и подобранная функция

Как видно из представленного графика с повышением количества циклов нагружения происходит снижение термодинамической устойчивости металла в коррозионной среде, что, очевидно, связано с накоплением усталостных повреждений.

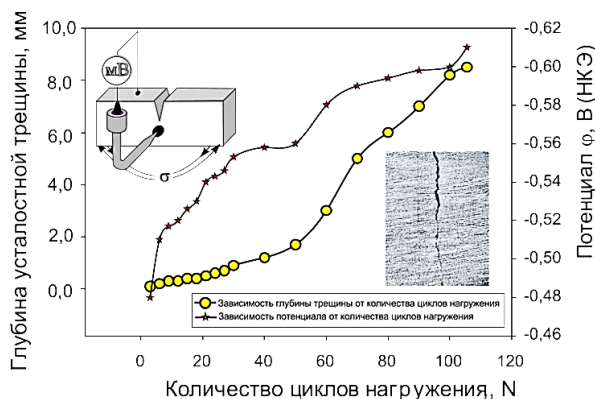


Рис. 19. Механохимическая активность стали X70 при циклическом нагружении

Для прогнозирования изменения термодинамической устойчивости металла в процессе циклического нагружения использовался нелинейный регрессионный анализ. При этом выбирались уравнения из класса

логарифмических функций. Наилучшие результаты имела трехпараметрическая логарифмическая функция. Коэффициент корреляции составил $r = 0,99$. Результаты расчета коэффициентов модели (по формуле 6) на уровне значимости нулевой гипотезы $\alpha < 0,0001$ приведены в табл. 3 и рис. 20.

Таблица 3. Результаты расчета параметров модели

| $\varphi = \varphi_0 + a \cdot \ln N - N_0 $, В (НКЭ) (6) | | | |
|------------------------------------------------------------|--------|------------|-------------------|
| Коэффициент | a, [В] | N0, [цикл] | φ_0 , [В] |
| Значение | 0,05 | -6,9 | 0,4 |
| Стандартная ошибка | 0,01 | 3,10 | 0,02 |

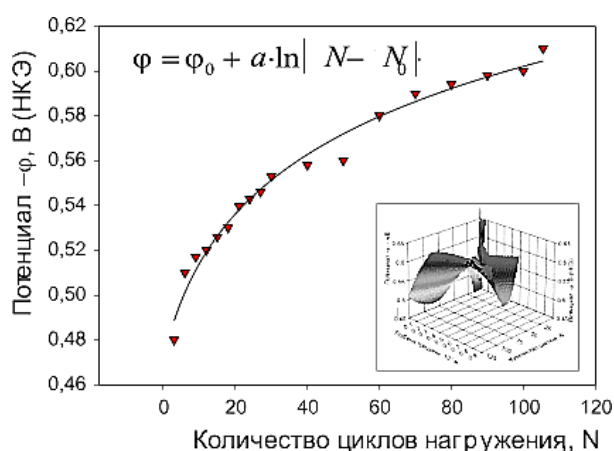


Рис 20. Экспериментальные точки и подобранная логарифмическая функция

Ниже рассмотрено вопросы, посвященные определению остаточного ресурса очага разрушения металла газопровода, имеющего колонию трещин, в условиях циклического нагружения. Актуальность исследований связана с тем, что при проведении стресс-теста металл подвергается нагрузкам, превышающих предел текучести стали в концентраторах напряжения, какими являются трещины, возникающие при КРН.

При обработке экспериментальных данных использовался аппарат механики разрушения, применимость которого обосновано хрупким характером развития усталостной трещины (рис. 19).

Как было показано работами УГНТУ, для аналитического описания кинетической диаграммы усталостного разрушения (КДУР) наиболее пригодными являются логарифмическая и параболическая функции. Для нахождения параметров этих зависимостей был проведен линейный регрессионный анализ, результаты которого приведены на рис. 20, 21 и в табл. 4.

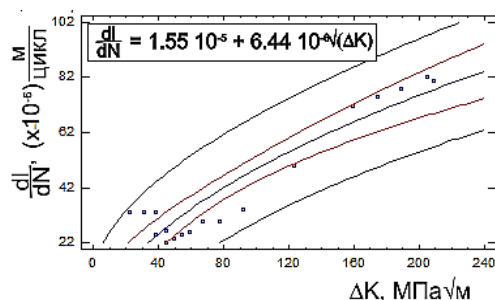


Рис. 20. Параболическая модель развития трещины

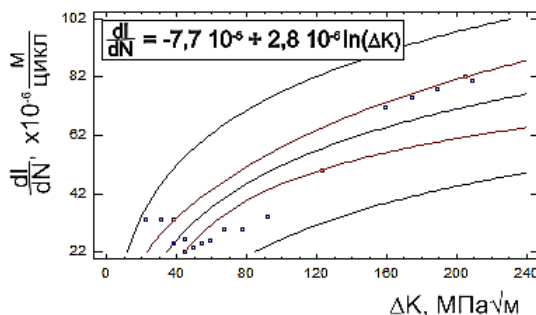


Рис. 21. Логарифмическая модель развития трещины

Таблица 4. Параметры параболической модели

| $\frac{dl}{dN} = a + b \cdot \sqrt{\Delta K}$ (7) | | | | | | | |
|---------------------------------------------------|----------------------|----------------------------------|------------------------|---------------------------------------|--------------------------|-----------------------------------------|------------------------------------|
| Параметр | Значение | Стандартная ошибка коэффициентов | t-статистика Стьюдента | Уровень значимости и нулевой гипотезы | Коэффициент корреляции r | Коэффициент детерминации R ² | Стандартная ошибка прогнозирования |
| a | $-1,6 \cdot 10^{-5}$ | $6,4 \cdot 10^{-6}$ | -2,4 | 0,03 | 0,93 | 85,7 | $8,8 \cdot 10^{-6}$ |
| b | $6,4 \cdot 10^{-6}$ | $6,6 \cdot 10^{-7}$ | 9,8 | 0 | | | |

Дисперсионный анализ показал, что F – отношение Фишера равно 96,0. Это соответствовало уровню значимости нулевой гипотезы близкому к нулю.

Параметры логарифмической модели приведены на рис. 21 и табл. 5.

Таблица 6. Параметры логарифмической модели

| $\frac{dl}{dN} = a + b \cdot \ln(\Delta K)$ (8) | | | | | | | |
|-------------------------------------------------|----------------------|---------------------------------|----------------------|-------------------------------------|--------------------------|-----------------------------------------|------------------------|
| Параметр | Значение | Абсолютная ошибка коэффициентов | Статистика Стьюдента | Уровень значимости нулевой гипотезы | Коэффициент корреляции r | Коэффициент детерминации R ² | Ошибка прогнозирования |
| a | $-7,7 \cdot 10^{-5}$ | $1,7 \cdot 10^{-5}$ | -4,5 | $4 \cdot 10^{-4}$ | 0,87 | 75,6 | $1,1 \cdot 10^{-5}$ |
| b | $2,3 \cdot 10^{-5}$ | $3,9 \cdot 10^{-6}$ | 7,0 | 0 | | | |

Дисперсионный анализ показал, что F – отношение Фишера равно 49,7. Это соответствовало уровню значимости нулевой гипотезы, близкому к нулю.

Проведенный анализ показал, что обе модели адекватно описывают развитие усталостных трещин. Они статистически значимы. Однако наибольший коэффициент корреляции и детерминации имеется у параболической модели.

Поэтому для описания процесса разрушения металла, имеющего колонию трещин, наиболее предпочтительно использование параболической модели.

Для определения остаточного ресурса трубопровода при воздействии циклических нагрузок было произведено интегрирование дифференциального уравнения

$$\frac{dl}{dN} = f(\Delta K) \quad (9)$$

где f – найденная в работе функция;

ΔK – коэффициент интенсивности напряжения для равномерного растяжения плоскости с одной и тремя параллельными трещинами равной длины по нормали к линиям трещин.

Как было показано выше распределение напряженно-деформированного состояния зависит от расположения трещин и их глубины. Для проведения стресс-теста необходимо выбирать эти параметры применительно к конкретной колонии трещин. На практике это практически невыполнимо. Поэтому в статье расчет остаточного ресурса проводился только для магистральных газопроводов, со следующими параметрами: диаметр 1420 мм, толщина стенки 17 мм, сталь X70, предел текучести 564 МПа. Его результаты приведены на рис. 22.

Как видно из приведенных графиков, остаточный ресурс труб, изготовленных из стали X70 с колонией из 3-х трещин одинаковой глубины, выше, чем с одиночной трещиной. То есть колония трещин в очаге КРН менее подвержена чисто механическому воздействию по сравнению с одиночной трещиной. Для выявления таких дефектов требуется большее давление испытаний или необходимость проведения повторных переиспытаний. Обнаруженная особенность объясняет механизм разрушения газопроводов, подверженных КРН, после проведения стресс-теста.

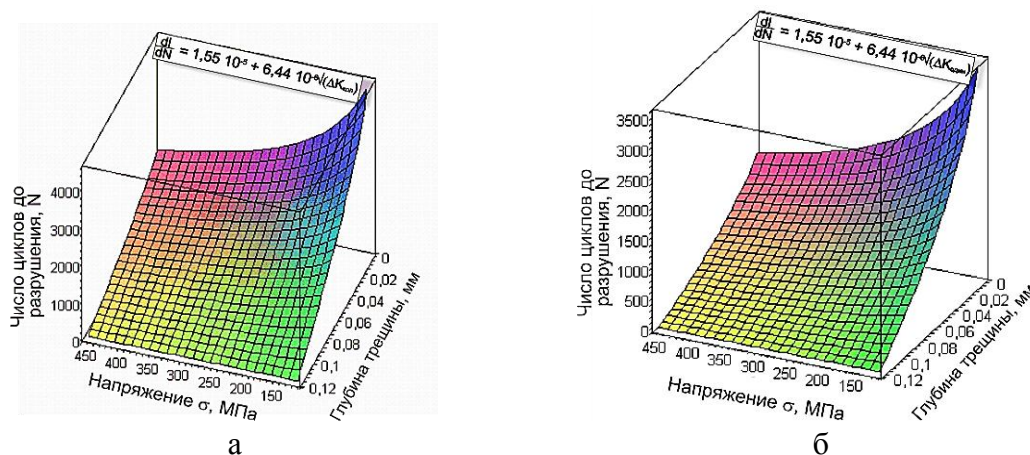


Рис. 22 Остаточный ресурс трубопровода, рассчитанный для параболической модели (а - колония из трех трещин; б - одиночная трещина)

По результатам плановой внутритрубной дефектоскопии на нефтепроводе «Нижневартовск-Курган-Куйбышев» (НКК) были выявлены ранее не идентифицированные дефекты. Протяженность участков с такими дефектами составила более 2 км. Контрольная шурфовка показала, что в местах отслоения изоляции, имеется сетка трещин длиной до 150 мм, ранее не наблюдаемая в системе «Транснефть».

Исследования с применением магнитной и ультразвуковой дефектоскопии позволило предварительно идентифицировать их как дефекты стресс - коррозионного происхождения. Дополнительные диагностические признаки (напряжения от внутреннего давления, переменная влажность, отслоения пленочной изоляции и т.п.) подтверждают, что на исследуемом участке существуют условия для возникновения и развития стресс-коррозионных дефектов. Наружная дефектоскопия не выявила дополнительных дефектов к обнаруженным методом внутритрубной диагностики. Для полной идентификации дефекта были проведены лабораторные исследования вышеупомянутых дефектов.

Визуальным осмотром образцов, вырезанных из дефектной зоны, установлено, что на внешней поверхности трубы имеется сетка трещин глубиной до 1,5 мм, расположенных вдоль оси трубы. На наружной поверхности трубы в области трещин практически отсутствуют следы общей и язвенной коррозии. Глубина трещин до 2 мм, что соответствует данным внутритрубной дефектоскопии.

Микроструктурный анализ проводился для выявления возможных металлургических дефектов структуры металла трубы, а также изучения ее изменения в зоне трещин. В результате его проведения отклонений от нормативных параметров не обнаружено. Топография обнаруженных трещин представлена на рис. 23.

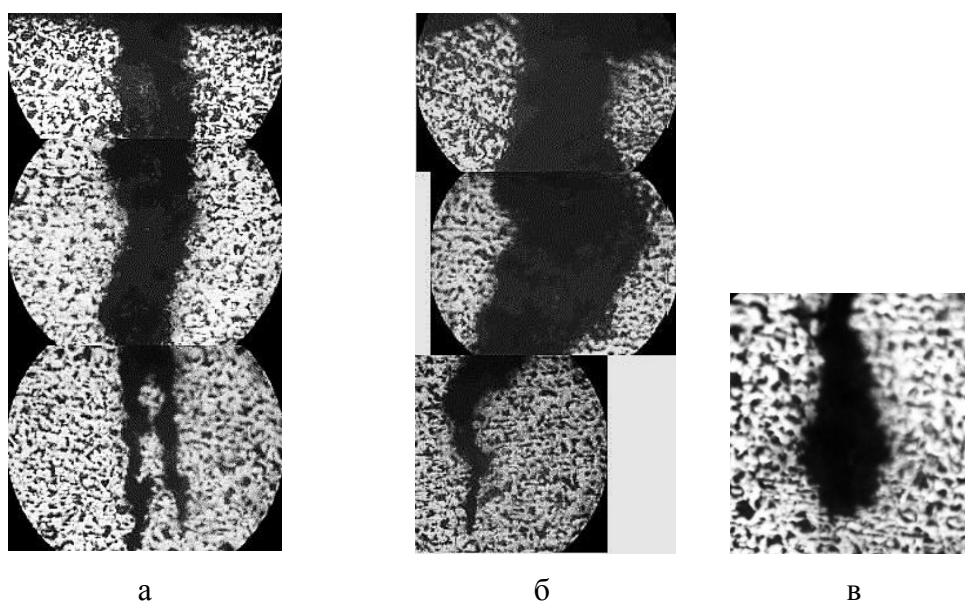


Рис. 23. Топография трещин (x200)

Микроструктурный анализ показал, что на первом этапе в вершине зародившейся трещины как остром концентраторе напряжений происходит интенсивное повышение напряженного состояния металла, которое вызывает электрохимическую активизацию трубной стали и, как следствие, ее интенсивное коррозионное разрушение. О последнем свидетельствуют обнаруженные в полости трещины продукты коррозии и «островки», обособившиеся от основного металла. Кроме того, наблюдается характерное ветвление трещины, вследствие попеременной смены активно-пассивных участков металла на берегах трещины в процессе ее развития в присутствии формирующейся на поверхности оголенной трубы карбонат-бикарбонатной среды. Наличие такой среды подтверждено результатами рентгенофазового анализа продуктов отложений взятых с поверхности трубы под отслоившейся изоляцией.

Природа этого разрушения может быть описана в рамках модели, основанной на специфическом воздействии на металл труб карбонат-бикарбонатной среды, образующейся при катодной поляризации трубопровода. При этом с одной стороны, в присутствии кислорода такая среда пассивирует поверхность стали, с другой, при определенных режимах катодной поляризации, вызывает возникновение анодного тока и протекание локальных коррозионных процессов, которые в сочетании с растягивающими напряжениями в стенке трубы вызывают ее коррозионное растрескивание. Испытания образцов стали в модельном растворе 1 н. Na_2CO_3 + 0,5 н. NaHCO_3 показали наличие пиков токов анодного растворения, ответственных за КРН.

Загрязненность стали сульфидными включениями определялась по методу Бауманна. Их количество соответствует 3 баллу по 5-ти бальной шкале ГОСТ 1778, что является допустимым, для данной марки стали.

Испытание на растяжение металла трубы, проводилось с целью изучения возможного изменения его основных механических свойств в процессе эксплуатации трубопровода. Определялись значения следующих характеристик: временного сопротивления (σ_B), условного предела текучести ($\sigma_{0.2}$), относительного удлинения (δ) и относительного сужения (ψ).

Исследования проводились на плоских образцах с галтелью типа I. Размеры образцов соответствуют номеру 23 по ГОСТ 1497-84. Значения механических характеристик основного металла трубы определялись на разрывной машине Р-5. Скорость перемещения подвижного захвата составляла 0,1 мм/мин.

Результаты исследований приведены в табл. 6. Значения механических характеристик соответствуют требованиям ГОСТ 19282-73 для данной марки стали, а также соблюдается принятое для трубных сталей отношение $\sigma_{0.2}/\sigma_B < 0,8$.

Таблица 6. Механические свойства металла трубы из бездефектной зоны

| № образца | $\sigma_{0,2}$, МПа | σ_B , МПа | δ , % | ψ , % |
|-----------|----------------------|------------------|--------------|------------|
| 1 | 418 | 522 | 18 | 63 |
| 2 | 449 | 592 | 20 | 54 |
| 3 | 519 | 626 | 15 | 57 |
| Среднее | 462 | 580 | 18 | 58 |

Кроме того, проводились испытания на растяжение образцов, вырезанных из дефектной зоны трубы без механической обработки наружной и внутренней поверхности, на которой дефектоскопическими методами были обнаружены трещины. При испытании этих образцов под действием растягивающих напряжений произошло раскрытие, имеющихся на поверхности трубы трещин. Инициатором разрушения явилась одна из них (рис. 24).



Рис. 24. Внешний вид поверхности образца после испытаний на растяжение

Средние значения механических характеристик металла в дефектной зоне (с учетом влияния дефекта) приведены в табл. 7.

Таблица 7. Средние значения механических характеристик металла трубы из дефектного участка

| $\sigma_{0,2}$, МПа | σ_B , МПа | δ , % |
|----------------------|------------------|--------------|
| 447,5 | 552,5 | 14,5 |

Результаты испытаний показали, что пластичность металла из дефектного участка не соответствует требованиям ГОСТ 19282-73 на сталь 17Г1С.

Для определения изменения свойств металла в зоне трещин проведено измерение микротвердости металла на расстоянии 5 мкм от границы трещины и вдали от нее. Микротвердость измерялась на приборе ПМТ-3 при нагрузке на индентор 100 г (ГОСТ 9450-76).

Для определения изменения свойств металла в зоне трещин проведено измерение микротвердости металла на расстоянии 5 мкм от границы трещины и вдали от нее. Микротвердость измерялась на приборе ПМТ-3 при нагрузке на индентор 100 г (ГОСТ 9450-76). Микротвердость в вершине трещины выше, чем в устье. Такое явление часто наблюдается при КРН.

Динамические испытания образцов на ударный изгиб вырезанных вблизи дефектной зоны проводили при температуре 20 °С в соответствии с ГОСТ 9454-78

на образцах типа 13 с V-образным надрезом. Значения ударной вязкости соответствует значениям, приведенным в СНиП 2.05.06-85*.

Усталостные испытания проводились на установке, позволяющей осуществлять чистый изгиб образцов с частотой нагружения 50 циклов/мин ($\varepsilon = 0,23$). Образцы прямоугольного сечения 440x40x12 (без обработки наружной и внутренней поверхностей) были взяты из дефектного участка и из основного металла трубы. Образец с трещинами разрушился после 10800 циклов нагружения. Образец без трещин выдержал более 50000 циклов. Таким образом, находящиеся на поверхности трубы трещины являются концентраторами напряжения, снижающими усталостную долговечность почти в 5 раз.

Для проведения рентгеновского фазового анализа были отобраны образцы отложений в зоне дефекта трубы под отслоившейся изоляцией. Исследовались две группы образцов, отобранных с разных труб (составы №1 и №2).

Рентгеновский фазовый анализ был проведён для двух отобранных порошков: «тёмно-рыжего» (№ 1) и «бурого» цвета (№ 2).

Обнаружено, что состав № 1 состоит из оксидов железа Fe_2O_3 на 50-60% и карбонатов железа $FeCO_3$ на 40-50%. Основную долю оксидов железа составляют различные кристаллографические модификации оксида Fe_2O_3 (alpha, beta, eta). Содержание оксидов NaO_2 и карбоната Na_2CO_3 на уровне 5-10%.

Состав №2 преимущественно состоит из карбонатов железа $FeCO_3$. Их доля составляет приблизительно 90-95%. На оставшуюся долю приходится, по видимому, также оксиды железа Fe_2O_3 .

На рис. 25 приведены рентгенограммы составов №1 и №2 наложенных друг на друга. Тёмным фоном обозначена рентгенограмма №1. Сравнительный анализ показывает, что доля карбоната железа резко возрастает у состава №2, о чём свидетельствует увеличение интенсивности основных пиков.

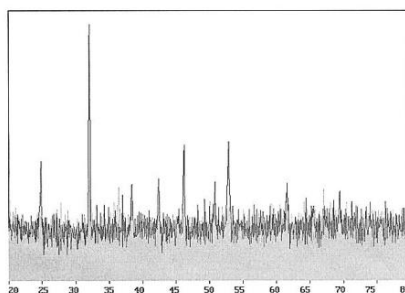


Рис. 52. Совмещенные рентгенограммы порошков

На основании проведенного анализа выяснено, что отложения состоят в основном из карбонатов и оксидов железа. Их образование связано с протеканием реакции с участием карбонат – ионов. Наличие таких отложений характерно для КРН трубопроводов. Отсутствие сульфидов свидетельствует о невозможности протекания процесса сульфидного растрескивания на данном участке

трубопровода. Об этом же свидетельствует анализ воды из верхового болота, в котором и находился дефектный участок.

Выводы

В результате проведенных лабораторных исследований установлено.

Металлографические исследования показали, что структура металла трубы соответствует горячекатаному металлу данного сортамента труб. Топография трещин и распределение микротвердости типичны для КРН. Результаты проведенных механических испытаний металла из бездефектной зоны показали, что значения механических характеристик соответствуют требованиям ГОСТ на сталь 17Г1С. Механические характеристики металла из дефектной зоны не соответствуют ГОСТ на сталь 17Г1С в связи с наличием на поверхности металла сетки трещин.

Электрохимические исследования, проведенные в модельном электролите показали возможность протекания КРН данной стали.

Перечисленные признаки выявленных дефектов являются характерными для КРН и подтверждаются результатами многолетних исследований этого вида повреждения на объектах трубопроводного транспорта углеводородного сырья. Следует отметить, что обнаруженная сетка трещин была обнаружена впервые в мировой практике транспорта нефти. По нашему мнению первопричиной развития КРН явилось нарушение адгезии изоляционного покрытия вследствие старения. Такое старение и отслаивание характерно для пленочной изоляции. Учитывая вышеизложенное, в качестве одной из мер предотвращения подобных дефектов рекомендуется при строительстве нефтепроводов в условиях повышенной обводненности грунтов использовать покрытие усиленного типа заводского исполнения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коррозионно-механическая стойкость нефтегазовых трубопроводных систем /Абдуллин И.Г. и др. Уфа: Гилем, 1997. 177 с.
2. Повышение безопасности эксплуатации газонефтепроводов в условиях коррозионно-механических воздействий / Гареев А.Г. и др. СПб.: Недра, 2012. 220 с.
3. Кеше Г. Коррозия металлов. Физико-химические принципы и актуальные проблемы. М.: Металлургия, 1984. 400 с.

STUDY OF CORROSION CRACKING OF THE MAIN OIL & GAS PIPELINES

A.G. Gareyev, O. A. Nasibyllina, R. G. Rizvanov

FSBEI Ufa State Petroleum Technical University

e-mail: rifriz@mail.ru

Abstract. *The article describes results of researches of stress corrosion cracking (SCC) under operating conditions (Western Siberia, the Urals, the Ufa plateau), and also studying of physicochemical characteristics, steel microstructures and impurities by sulphidic inclusions of metal of refused oil and gas pipelines. Researches showed that physicochemical characteristics of metal corresponded to standard requirements to trumpet steels. The X-ray structure analysis of deposits showed that in their structure there are oxides and iron carbonates. Microhardness distribution near a colony of cracks similarly to distribution for single cracks. Computer modeling intense the metal deformed a condition for a single crack and their colony is carried out. It is revealed that the colony of cracks is less dangerous, than a single crack. However the loadings created at carrying out a stress dough, do not influence stable development of SCC for the smallest cracks in colony which at further operation of the gas pipeline can lead to its destruction. Analytical dependences of kinetics of destruction and their parameters, allowing to define a residual resource of the pipeline having single cracks or their colony are found. Examples of such calculation are given. Studying of electrochemical behavior of samples of steel from focal zones typically for SCC showed that at low temperatures for course of SCC it is necessary to break a bigger power barrier, than at high temperatures. Thermodynamic stability of X70 steel in the corrosion environment decreases with increase of mechanical tension or increase in number of cycles of loading. For the quantitative description of this process analytical dependences are found and their parameters are defined.*

Keywords: *Stress corrosion cracking, stress-test, three-electrode electrochemical cell, polarizing curves, stress strain behavior, mechanical-chemical activity.*

REFERENCES

1. Corrosion-mechanical strength and gas pipeline systems / I.G. Abdullin etc. Ufa Guillem, 1997. 177.
2. Increased security operation in oil pipelines corrosion and mechanical impacts / A.G. Gareev etc. St. Petersburg and others: Nedra, 2012. 220.
3. Keshu G. Corrosion of metals. Physico-chemical principles and current problems. Moscow: Metallurgy, 1984. 400 s.