

Особенности коррозии нефтепроводных труб в условиях длительной эксплуатации в H_2S и CO_2 – содержащих средах

Ю.Н. Антипов, И.А. Шумакова, С.Ю. Платонов, В.А. Масляницын,
ЗАО «ВНИИТнефть»,

И.Г. Родионова, О.Н. Бакланова,
«ЦНИИЧермет им. И.П. Бардина»

Проведенное сравнительное исследование стойкости трубных сталей после 15 лет эксплуатации выявило существенное отличие в механизмах коррозионной повреждаемости. Основное отличие в химическом составе металла труб – в содержании марганца. Для определения остаточного ресурса были проведены испытания на стойкость к водородному растрескиванию (ВР), а также стойкости к локальной коррозии. Установлено, что снижение содержания марганца приводит к смене механизма развития коррозионного повреждения стали. Подтверждена твердая корреляция между сроком безаварийной эксплуатации труб и параметрами стойкости к локальной коррозии.

42

В последние годы все большую актуальность приобретает такое развитие направления в трубной металлургии, как разработка и производство труб из коррозионно-стойких марок сталей. Хотя правильнее было бы говорить о том, что данные стали являются материалами повышенной коррозионной стойкости, причем только к средам, содержащим сероводород. Для развития данного направления металлургии наиболее интересными являются материалы, полученные при эксплуатации трубных сталей, то есть

труб, которые эксплуатировались в реальных нефтепромысловых средах. В данной работе представлены результаты, полученные при анализе двух труб, которые эксплуатировались на одном месторождении примерно в одних и тех же условиях. Различие заключается в том, что время эксплуатации одной трубы составило 23 года, а второй – 15 лет. Трубы использовались в составе магистрального нефтепровода, транспортирующего очищенную нефть, в составе которой тем не менее содержалось небольшое количество водной фазы и

Таблица 1. Объекты исследования

№ П/П	РАЗМЕР ТРУБ, ММ	ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТА	ВРЕМЯ ЭКСПЛУАТАЦИИ, ГОДЫ
1	530x10	Язвенная коррозия внутренней поверхности	23
2	530x10	Множественные расслоения основного металла	15

Таблица 2. Химический состав

№ П/П	МАРКИРОВКА ОБРАЗЦА	СОДЕРЖАНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ, %								
		С	Мп	Si	S	P	Cr	Ni	Cu	Mo
1	1	0,16	0,79	0,20	0,032	0,014	0,11	0,07	0,22	0,01
2	2	0,15	1,25	0,57	0,028	0,019	0,04	0,02	0,06	0,01

таких компонентов, как сероводород (H₂S) и углекислый газ (CO₂).

Следует отметить, что коррозионные повреждения труб происходят как раз под действием водной фазы транспортируемой среды. В подавляющем большинстве случаев это процесс имеет локальный характер, что вызывает значительное увеличение скорости коррозии в отдельных объемах.

Локализация коррозии происходит под влиянием факторов, большинство которых являются внешними по отношению к трубам (наличие растворенных газов в водной фазе и застойных зон в потоке). Эти факторы провоцируют неоднородное состояние рабочей поверхности трубопровода, приводящее к локализации коррозии в результате формирования гальванического элемента – анода и катода. Повышенная скорость коррозии имеет место при малой площади анода (т.е. металла) относительно площади катода. А именно такие условия чаще всего и имеются в трубах. При этом катодный процесс затрагивает всю поверхность металла, а анодное растворение сосредоточено на малых участках, благодаря чему плотность анодного тока, а значит, и скорость коррозии на этих участках очень велика.

Для нефтепромысловых и в ряде случаев для трубопроводов товарной нефти одним из основных, и наиболее опасных, коррозионных процессов является



Рис. 1. Внешний вид (а, в) и характерные коррозионные повреждения (б, г) труб после 23 лет (а, б) и 15 лет эксплуатации (в, г)

водородное растрескивание. Особенно это актуально для электросварных труб, изготовленных из листового или рулонного проката и характеризующихся наличием осевой ликвации.

В подавляющем большинстве случаев образование и распространение водородных трещин происходит по области

осевой ликвации. Длина водородных трещин при этом может достигать десятков миллиметров при незначительной толщине в 10–50 микрон.

Объяснение данному явлению достаточно известно, а именно в силу особенностей технологии большая часть неметаллических включений, вредных

Таблица 3. Механические характеристики

№ П/П	МАРКИРОВКА ОБРАЗЦА	НА ОДНООСНОЕ РАСТЯЖЕНИЕ				На ударный изгиб, KCV, кгс/см ² , при температуре	
		Временное сопротивление σ_b , МПа	Предел текучести σ_T , МПа	Относительное удлинение, δ_5 , %	Отнош. σ_T / σ_b	+20 ⁰ С	-40 ⁰ С
1	1	583,7	435,8	26,1	0,81	10,1	2,5
2	2	626,0	419,3	21,7	0,67	11,3	10,5

Таблица 4. Металлографический анализ

№ П/П	МАРКИРОВКА ОБРАЗЦА	СУЛЬФИДЫ		ОКСИДЫ ТОЧЕЧНЫЕ		ОКСИДЫ СТРОЧЕЧНЫЕ		ПОЛОСЧАТОСТЬ (МАКС.)	БАЛЛ ЗЕРНА
		макс.	сред.	макс.	сред.	макс.	сред.		
1	1	3	2,5	1,5	1	0	0	0	7–8
2	2	2,5	2	2	1,5	2,5	2	2,5	9–10

Таблица 5. Коррозионные характеристики

№ П/П	МАРКИРОВКА ОБРАЗЦА	ВОДОРОДНОЕ РАСТРЕСКИВАНИЕ (ВР)	
		CLR, %	CTR, %
1	1	1,2	0,2
2	2	23,6	1,4

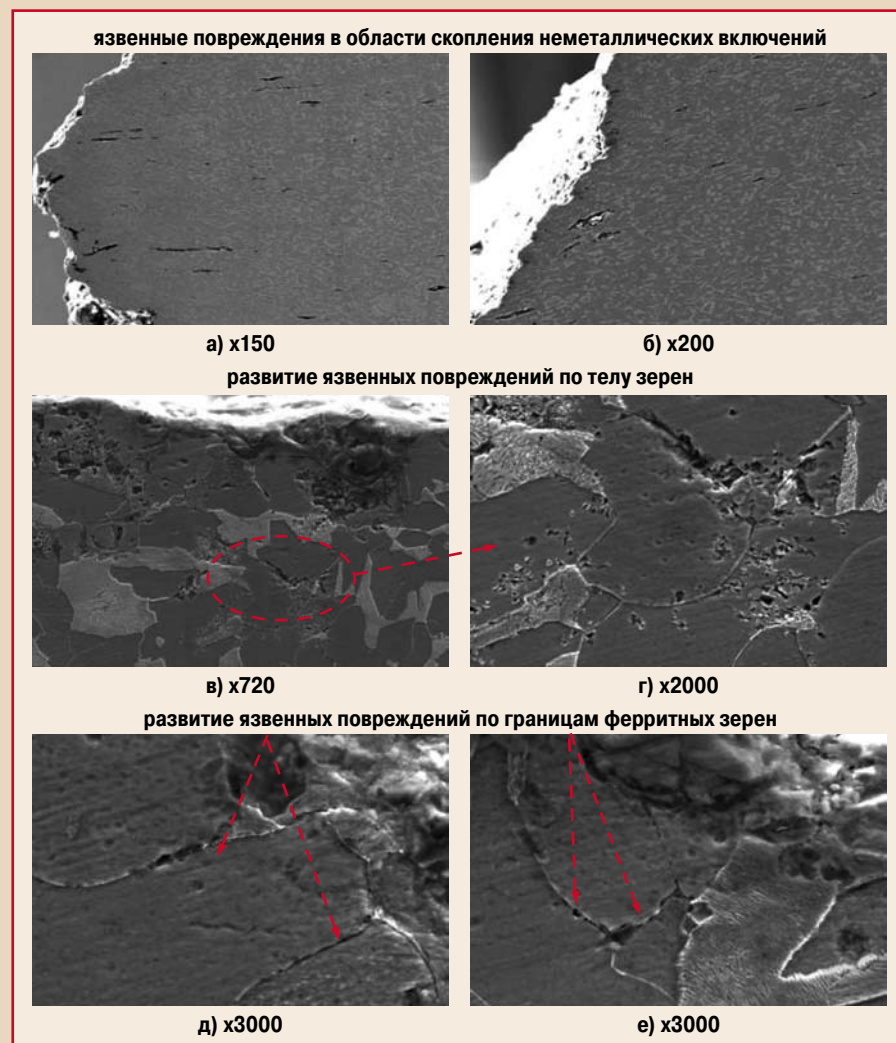


Рис. 2. Развитие коррозионных повреждений в металле трубы №1

примесей и ряда легирующих элементов (Mn) концентрируется в центральной части слэба, затем в прокате. При этом данная особенность проката не выявляется ни на стадии прокатки, ни в дальнейшем при производстве электросварных труб.

РАССМОТРИМ ТЕПЕРЬ ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Труба с условным номером 1 эксплуатировалась в течение 23 лет и была

выведена из эксплуатации по причине утонения стенки, которая была выявлена при проведении мониторинга трубопровода.

Труба с условным номером 2 эксплуатировалась в течение 15 лет и была отбракована по причине появления многочисленных расслоений, также выявленных при проведении мониторинга.

В таблице 1 приведены идентификационные данные объектов исследования.

Таблица 6. Результаты электрохимических испытаний

№ П/П	МАРКИРОВКА ОБРАЗЦА	ПАРАМЕТР СТОЙКОСТИ, i_{-300} , мА/см ²	КЛАСС СТОЙКОСТИ	Класс стойкости, для i_{-300} , мА/см ²		
				1 стойкие	2 удовлетв. стойкие	3 нестойкие
1	1	0,07	1	< 2	2–5	> 5
2	2	2,7	2			

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для анализа указанных объектов была использована комплексная методика, включающая анализ химического состава металла, оценку механических, металлографических, коррозионных характеристик, а также применяемую с недавнего времени методику оценки стойкости металла к локальной коррозии и другие.

Визуальный анализ внутренней поверхности труб показал значительное различие вида коррозионного повреждения, что, по-видимому, является следствием различного механизма коррозии.

Труба №1 характеризуется язвенными повреждениями внутренней поверхности (рис. 1 а, б). Размеры язв от 1 до 15 мм, при глубине до 3 мм.

Труба №2 характеризуется множественными расслоениями металла (рис. 1 в, г). При этом размеры расслоений, которые выявляются как вздутия поверхности, достигают площади 200 x 200мм.

Для детального исследования механизмов коррозии и причин повреждений из различных участков исследуемых фрагментов были изготовлены испытательные образцы и металлографические шлифы.

Химический состав металла труб приведен в таблице 2.

Механические характеристики металла обеих труб находятся на близком уровне (табл. 3). Основным отличием является склонность металла трубы №1 к охрупчиванию при понижении температуры. Если величины ударной вязкости и доля вязкой составляющей после испытаний на ударный изгиб при температуре +20 °С идентичны, то понижение температуры испытаний до -40 °С приводит к резкому (в несколько раз) падению вязкости.

Результаты анализа структурных параметров и загрязненности металла неметаллическими включениями показали, что по размеру зерен и структурной

полосчатости отличия весьма значительные, а по степени загрязненности включениями металл сравниваемых труб аналогичен, за исключением наличия во 2-й трубе строчек оксидов (талб. 4).

Микроструктура металла обеих труб однородная по всему сечению стенки и представляет собой феррито-перлитную структуру, отличающуюся как размером зерен, так и степенью дисперсности перлитной фазы. Основным видом неметаллических включений в металле обеих труб являются удлиненные сульфиды и точечные оксиды, а также строчечные оксиды в металле трубы №2.

Поскольку для металла нефтепроводных и особенно электросварных труб главным узким местом при контакте со средами, содержащими сероводород, является наводороживание, то при оценке коррозионных характеристик в первую очередь испытывали стойкость металла к водородному растрескиванию (ВР), результаты которых приведены в таблице 5.

Испытания показали существенное отличие в стойкости металла труб. В трубе №1 образовавшиеся водородные трещины не превышают в длину 1,2%, в то время как в металле трубы №2 они достигают 23,6%.

В металле трубы №2 большая часть трещин располагается преимущественно по области осевой ликвации, т.е. по середине стенки. Данный факт хорошо согласуется с эксплуатационными повреждениями трубы, которые представляют собой именно водородное растрескивание под действием сероводорода.

Состав продуктов коррозии на внутренней поверхности трубы №1 представлен следующими фазами: Fe_2O_3 (оксид железа); $FeOOH$ (гидрооксид железа).

Состав продуктов коррозии на внутренней поверхности трубы №2 представлен: Fe_9S_8 (сульфид железа), Fe_2O_3 (оксид железа); $FeOOH$ (гидрооксид железа).

МЕТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ УЧАСТКОВ ПОВРЕЖДЕНИЯ

Из выбранных фрагментов труб были изготовлены продольные металлографические шлифы, содержащие участки, непосредственно проходящие через области коррозионных повреждений.

Анализ структуры металла в области повреждений трубы №1 показал (рис. 2):

- распространение язвенных повреждений происходит по нескольким составляющим;

• одним из наиболее благоприятных мест является распространение язв по скоплениям неметаллических включений, а именно по удлиненным сульфидам (рис. 2 а, б);

• присутствуют многочисленные участки, на которых развитие язв представляет собой разрыхление металла перед фронтом основной язвы, и, таким образом, формирование фронта распространения язвы (рис. 2 в, г);

• другим благоприятным местом является распространение язв по границам зерен (рис. 2 д, е);

• распространение микроязв значительно облегчается присутствием вблизи внутренней поверхности скоплений неметаллических включений.

Анализ структуры металла в области повреждений трубы №2 (рис. 3):

• основным видом коррозионного повреждения является расслоение, или водородное растрескивание (рис. 3 а);

• преимущественная область распространения расслоений (или водородных трещин) – область осевой ликвации по средней части основного металла труб (рис. 3 в, г);

• в данной области находится значительная часть таких неметаллических

ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ

КОПЕЙСКИЙ ЗАВОД ИЗОЛЯЦИИ ТРУБ

НАНЕСЕНИЕ АНТИКОРРОЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ (ДВУХ- И ТРЁХСЛОЙНЫХ) НА ОСНОВЕ ЭКСТРУДИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА НА НАРУЖНУЮ ПОВЕРХНОСТЬ СТАЛЬНЫХ ТРУБ ДИАМЕТРОМ ОТ 159 ДО 1420ММ.

НАНЕСЕНИЕ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ НА НАРУЖНУЮ И ВНУТРЕННЮЮ ПОВЕРХНОСТЬ СТАЛЬНЫХ ТРУБ ДИАМЕТРОМ ОТ 159 ДО 1420ММ. ДЛЯ ПОДЗЕМНЫХ И НАЗЕМНЫХ ТРУБОПРОВОДОВ В СООТВЕТСТВИИ С ПРОЕКТОМ ИЛИ ТРЕБОВАНИЯМИ ЗАКАЗЧИКА.

ИЗГОТОВЛЕНИЕ ГНУТЫХ ОТВОДОВ МЕТОДОМ ХОЛОДНОГО ГНУТЬЯ ИЗ СТАЛЬНЫХ ТРУБ ДИАМЕТРОМ ОТ 219 ДО 1420ММ

ОСВИДЕТЕЛЬСТВОВАНИЕ ТРУБ В СОБСТВЕННОЙ ЛАБОРАТОРИИ ПУТЕМ ПРОВЕДЕНИЯ:

- НЕРАЗРУШАЮЩЕГО УЗК И РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ПРОКАТА;
- СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА МЕТАЛЛА;
- МЕХАНИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ;
- ГИДРОИСПЫТАНИЙ ТРУБ ДИАМЕТРОМ 720 И 1020 ММ.

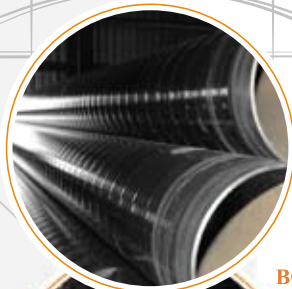
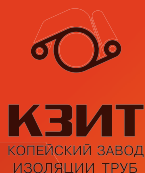
ВОССТАНОВЛЕНИЕ ТРУБ ВКЛЮЧАЕТ В СЕБЯ:

- ОЧИСТКА ОТ НАРУЖНОЙ ИЗОЛЯЦИИ ТРУБ Б/У ГИДРОКЛИНЕРОМ;
- ВНУТРЕННЯЯ ОЧИСТКА ТРУБ Б/У;
- ВИЗУАЛЬНО-ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЙ КОНТРОЛЬ;
- МЕХАНИЧЕСКАЯ И ОГНЕВАЯ ТОРЦОВКА КОНЦОВ ТРУБ;
- РЕМОНТ КОРРОЗИОННЫХ ДЕФЕКТОВ;
- НЕРАЗРУШАЮЩИЙ КОНТРОЛЬ;
- ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ.

ИЗГОТОВЛЕНИЕ СВАЙ ИЗ ТРУБЫ ДИАМЕТРОМ 159-1420 ММ, ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ ЖИЛЫХ И НЕЖИЛЫХ ПОМЕЩЕНИЙ, ДОРОЖНЫХ И ПОРТОВЫХ СООРУЖЕНИЙ, А ТАКЖЕ В КАЧЕСТВЕ ОПОР ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ, КАК В ГРУНТЕ, ТАК И В ПРИБРЕЖНОЙ ЗОНЕ С ПОГРУЖЕНИЕМ В ВОДУ.

ВСЯ ПРОДУКЦИЯ ООО «КОПЕЙСКИЙ ЗАВОД ИЗОЛЯЦИИ ТРУБ» СЕРТИФИЦИРОВАНА В СООТВЕТСТВИИ С ГОСТ Р ИСО 9001-2001 И СТО ГАЗПРОМ 9001-2001. ПРЕДПРИЯТИЕ ИМЕЕТ СЕРТИФИКАТ «ТРАНССЕРТ». ПРОИЗВОДСТВО НА ООО «КОПЕЙСКИЙ ЗАВОД ИЗОЛЯЦИИ ТРУБ» ОСУЩЕСТВЛЯЕТСЯ НА ОСНОВании ТУ, СОГЛАСОВАННЫХ ОАО «ВНИИСТ» И ООО «ВНИИГАЗ».

ЧЕЛЯБИНСКАЯ ОБЛ., Г. КОПЕЙСК, УЛ. МЕЧНИКОВА, 1
ТЕЛЕФОН/ФАКС: (35139) 20-981, (35139) 20-982
E-MAIL: KZIT@KZIT.RU WWW.KZIT.RU



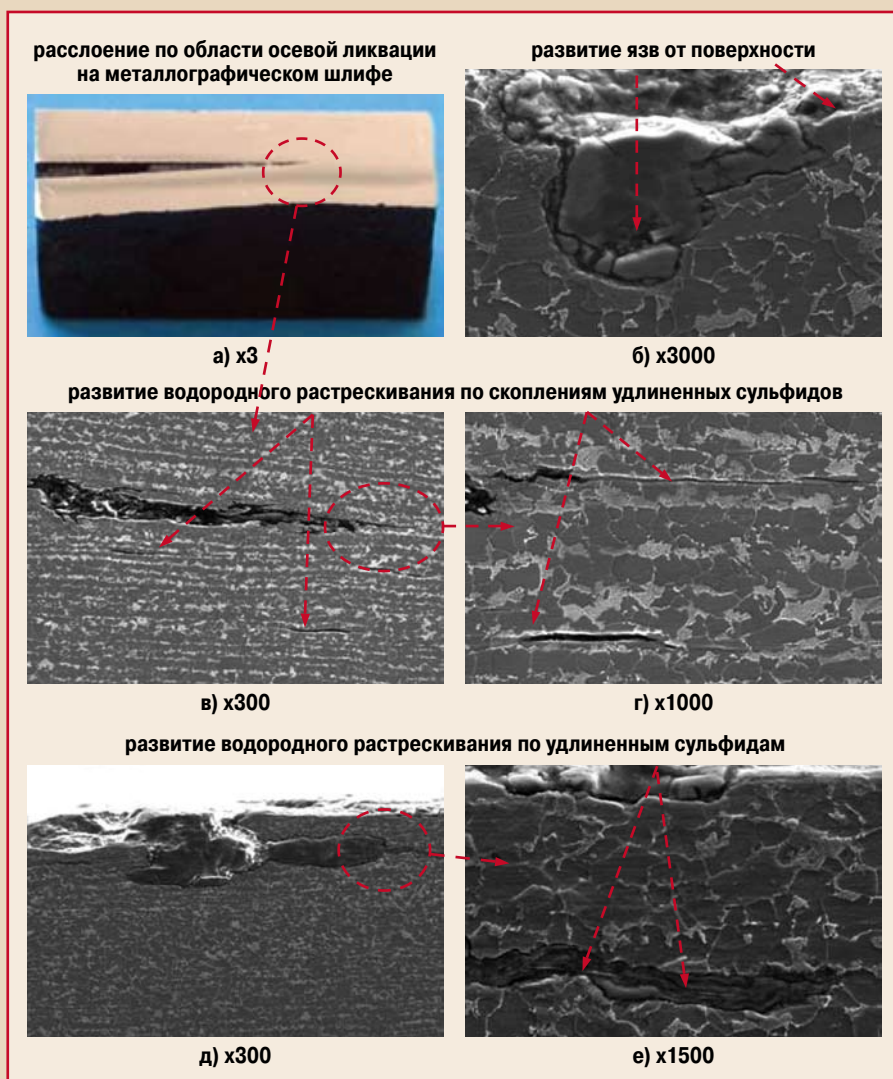


Рис. 3. Развитие коррозионных повреждений в металле трубы №2

включений, как удлиненные сульфиды (рис. 3 г);

- вблизи поверхности также происходит формирование аналогичных повреждений, но уже с преобладанием язвенного механизма, то есть электрохимического растворения металла (рис. 3 б, д);
- развитие язв от поверхности не зависит от структурного состояния и распространяется единым фронтом (рис. 3 б);
- данный механизм дополняется растрескиванием, которое распространяется под поверхностью благодаря наличию удлиненных сульфидов, как показано на рис. 3 е.

Отличие в различных механизмах разрушений заключается в различной способности матрицы сопротивляться данному виду коррозии. Так, пониженное содержание марганца в металле трубы №1 приводит к относительно более легкому распространению микроязв по ферритной составляющей, приводящее к разрыхлению металла перед основным фронтом язвы.

И, наоборот, повышенное содержание марганца, помимо смены самого механизма коррозии, приводит к тому, что язвенные повреждения поверхности происходят независимо от фазового состояния структуры как по ферритной, так и по перлитной составляющей. Изложенное свидетельствует, что металл сравниваемых труб имеет разный механизм коррозионного повреждения. В первом случае имеет место механизм электрохимического растворения металла по структурным составляющим и дефектам металла, называемый язвенной коррозией (труба №1), во втором – отличный от первого классический механизм образования расслоений, или растрескивания за счет проникающего в область осевой ликвации водорода (труба №2). Таким образом, помимо неметаллических включений решающий вклад в сопротивление металла коррозии вносит матрица.

В таблице 6 представлены значения электрохимических параметров, полученные на исследуемых образцах,

позволяющие отнести сталь к какому-либо классу стойкости. Для упрощения приведен только один параметр – максимальная плотность тока при потенциале -300 мВ (i_{-300} , $\text{мА}/\text{см}^2$). Значения параметров стойкости к локальной коррозии свидетельствуют о том, что металл 1-й трубы относится к 1-му классу стойкости, т.е. является стойким, т.к. параметр класса стойкости находится ниже значения $2,0 \text{ мА}/\text{см}^2$.

В то же время параметр стойкости 2-й трубы немного превышает указанное значение, что позволяет отнести его только ко 2-му классу стойкости. Полученные данные хорошо согласуются с результатами эксплуатации труб. Особенно показателен параметр 1-й трубы, подтверждающий высокие характеристики металла по сопротивлению электрохимическому растворению металла, или локальной коррозии, в течение 23 лет эксплуатации.

Ранее проведенные практические исследования натуральных образцов показали, что для стойкости к локальной коррозии важное значение имеет ряд факторов. Например, кроме фактического процентного содержания химических элементов большую роль играет характер их распределение а также неметаллических включений в объеме металла.

Для относительно мелкозернистой структуры и практически полного отсутствия полосчатости скорость локальной коррозии может повышаться за счет повышенного количества неметаллических включений. И наоборот, при невысокой загрязненности включениями фактором, понижающим стойкость металла, является крупнозернистая структура.

ВЫВОДЫ

1. Механизм коррозионного повреждения труб, эксплуатирующихся на одном месторождении, зависит в значительной степени от химического состава и структурного состояния металла.
2. Одно из главных влияний на механизм разрушения оказывает матрица.
3. Изменение внутреннего состояния матрицы приводит к смене механизма коррозионного повреждения.
4. Металл труб с пониженным содержанием марганца и кремния более склонен к развитию локальной коррозии по ферритной составляющей.
5. Повреждения металла труб с повышенным содержанием марганца и кремния – водородное растрескивание, а дополняющая его язвенная коррозия не зависит от фазового состояния металла.



ЗАВОД ТЕПЛОГИДРОИЗОЛЯЦИИ ТРУБ
СИБПРОМКОМПЛЕКТ

www.sibpromkom.ru

e-mail: spk@zaospk.ru

(3452) 22-56-00



Теплогидроизоляция
трубопроводов в
полной комплектации

ДОЛГОВЕЧНОСТЬ НАДЕЖНОСТЬ ЭКОЛОГИЧНОСТЬ