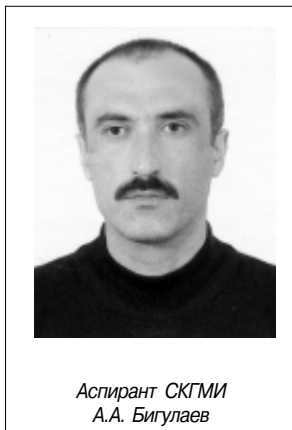


Механо-коррозионные процессы в грунтах и стресс-коррозия в магистральных нефтегазопроводах

К.Д. Басиев, А.А. Бигулаев, М.Ю. Кодзаев



Д.т.н., проректор СКГМИ
К.Д. Басиев



Аспирант СКГМИ
А.А. Бигулаев



Аспирант СКГМИ
М.Ю. Кодзаев

В настоящее время одной из наиболее важных проблем является коррозионное разрушение магистрального транспорта нефти и газа, наносящее значительный экономический и экологический ущерб. В данной проблеме важная роль отводится вопросам, связанным с безопасной эксплуатацией нефтегазопроводов. Последние относятся к сооружениям повышенного риска, и их техническая безопасность зависит от процессов, происходящих вследствие старения и коррозии металла с течением времени.

В настоящее время в России эксплуатируется 227,4 тыс. км магистральных систем, из которых:

газопроводы	— 157 тыс. км;
нефтепроводы	— 47 тыс. км;
нефтепродуктопроводы и	
конденсатопроводы	— 22 тыс. км;
аммиакопроводы	— 1,42 тыс. км.

Системы магистральных трубопроводов включают более 1100 насосных и компрессорных станций различного назначения, 3506 газораспределительных станций, 581 резервуарный парк общей вместимостью 18 млн м³.

Магистральные нефтегазопроductопроводы пересекают все природно-климатические зоны России (35 % ее территории), где проживает около 60% населения страны.

Значительная часть эксплуатируемых трубопроводов в России проложена в районах с экстремально низкими температурами, в многолет-

ней мерзлоте, заболоченной местности, на подтапливаемых территориях с агрессивными грунтовыми водами, по территориям, подверженным карсту, овражно-балочной эрозии и другим неблагоприятным экзогенным геологическим процессам.

Только от газовых месторождений Тюменской области действует система из 20 трубопроводов диаметром 1420 мм. По газопроводам «технических коридоров» транспортируется до 250 млрд м³ газа в год, а на отдельных участках — до 340 млрд м³ газа в год.

По оценкам экспертов, большая часть нефтегазопроводов выработала плановый ресурс на 60–70%, что представляет огромную экологическую опасность. На территории России примерно 34 % газопроводов, 46 % нефтепроводов эксплуатируются свыше 20 лет. Из них: 15 % газопроводов, 25 % нефтепроводов, 34 % продуктопроводов построены более 30 лет тому назад (условно нормативный срок службы), в том числе 3,5 % газопроводов — более 40 лет. Через 20–25 лет эксплуатации число аварий стабильно растет вследствие того, что образовавшиеся дефекты в стенке трубы и циклические нагрузки оказывают отрицательное воздействие на прочностные характеристики металла и сварных соединений.

Анализ причин аварий на нефтегазопроводах, зафиксированных в актах технического расследования, свидетельствует о преобладающем влиянии кор-

розионного фактора. Особую опасность представляет разрушение конструкций по причине коррозионного растрескивания под напряжением (КРН), при этом на газопроводах диаметром 1220, 1420 мм за последние три года – более половины общего числа отказов. Выход из строя такой конструкции во время ее эксплуатации может приводить к большому материальному ущербу, загрязнению окружающей среды, человеческим жертвам, так как зона распространения разрушения может простираться на расстояния от нескольких сот метров до нескольких километров. Поэтому решение вопроса обеспечения технической и экологической безопасности нефтегазопроводов является актуальной задачей.

Наиболее опасным видом коррозионного разрушения является коррозионное растрескивание под напряжением (самопроизвольное разрушение металла в результате одновременного воздействия агрессивной среды и статического механического напряжения). КРН характерно для трубопроводов большого диаметра с высоким уровнем внутреннего давления.

При КРН детали и конструкции разрушаются вследствие зарождения на их поверхности и последующего углубления в материал трещин. Само разрушение происходит практически мгновенно в результате долома по месту наиболее глубокой трещины. Трещины при этом обычно направлены перпендикулярно к действию растягивающих напряжений. Трещины могут иметь как транскристаллитный, так и межкристаллитный характер. Видимые на поверхности материала трещины появляются не сразу, их появлению предшествует скрытый (инкубационный) период. В развитии трещин КРН можно выделить три этапа: зарождение трещины, собственно развитие трещины и мгновенное разрушение металла. Продолжительностью первого и второго этапов, учитывая, что третий протекает мгновенно, и определяем долговечность деталей и конструкций.

Коррозионное растрескивание наносит огромный экономический ущерб народному хозяйству, вызывая повреждения деталей транспортных средств, газо- и нефтедобывающего оборудования, подземных трубопроводов, теплоэнергетического оборудования, турбин, насосов и др. Растрескиванию преимущественно подвержены высокопрочные стали, аустенитные нержавеющие стали, а также титановые, алюминиевые и магниевые сплавы. По данным американской «Дю пант компании» 21,6 % общего количества зарегистрированных случаев коррозионных повреждений оборудования приходится на долю КРН.

КРН в значительной мере определяется структурой материала. Так, эксперименты с монокристаллами железа и реальными сталями показали, что только поликристаллические материалы склонны к КРН. Известно, что даже незначительные загрязнения границ зерен металла, повышение концентраций дислокаций в металле и другие подобные явления понижают стойкость материала к растрескиванию.

Для создания эффективных методов защиты против стресс-коррозионного растрескивания, а также для создания новых марок трубных сталей, стойких к этому виду разрушения, необходимо создание модели, позволяющей объяснить механизмы процессов, протекающих в материалах такого оборудования. На основании такой модели возможно разработать методики и научно обосновать необходимые объемы контроля материала оборудования и пути эффективной защиты. Объяснение механизма стресс-коррозионного растрескивания позволит решить проблему продления ресурса работы трубопроводной конструкции, так как заключение о продлении ресурса работы должно приниматься на основании анализа фактического состояния основного металла и сварных соединений оборудования после длительного срока службы.

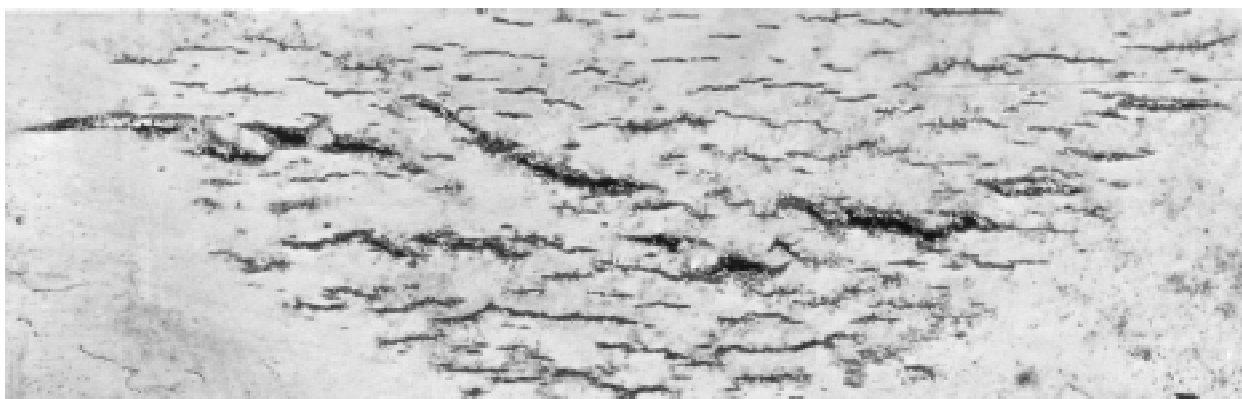


Рис. 1. Стресс-коррозионные трещины, полученные в лабораторных условиях.

На протяжении ряда лет в СКГМИ ведутся работы по исследованию факторов, влияющих на зарождение и развитие КРН. В лабораторных условиях были получены стресс-коррозионные трещины, идентичные наблюдающимся в реальных условиях эксплуатации (рис. 1).

Полученные экспериментальные данные позволяют сделать выводы о причинах, вызывающих КРН, и объяснить механизм зарождения и развития коррозионных трещин.

Механизм коррозионного растрескивания под напряжением (стресс-коррозия) инициируется и развивается с наружной поверхности трубы в условиях применения изоляционных покрытий и катодной защиты, и разрушение распространяется в плоскости, нормальной направлению главных напряжений. КРН проходит при многообразии факторов, влияющих как на зарождение трещин, так и на их развитие. Рассматривая условия возникновения трещин, обусловленных стресс-коррозионным растрескиванием, необходимо отметить, что коррозионная среда должна иметь слабокислый или кислый характер.

Повреждение и последующее разрушение трубопровода высокого давления вследствие стресс-коррозии происходит преимущественно в нижней части трубы. Коррозионные повреждения возникают также и в средней части трубопровода, в зависимости от состояния изоляции, наличия пригрузов, залесенности трубопровода и т.д. 70 % аварий трубопроводов высокого давления происходит вблизи компрессорных станций со стороны нагнетания, что связано с вибрациями трубы.

Среди факторов структурного состояния стали, влияющих на развитие КРН, наиболее важный – их металлургическое качество, проявляющееся как в общем содержании вредных примесей (сера, фосфор), так и в их распределении (величина, форма и состав неметаллических включений, концентрация примесей по границам зерен и др.). Влияние вредных примесей и включений на вязкость разрушения стали подробно описано в [1]. Таким образом, структура материала оказывает определяющее влияние на развитие процессов коррозионного растрескивания под напряжением.

Наиболее резкое падение запасов надежности и долговечности трубопровода, а также увеличение вероятности зарождения стресс-коррозионных трещин отмечается при одновременном воздействии

нескольких факторов: циклическое воздействие, деформационное воздействие, коррозионное воздействие. В результате таких воздействий в металле трубы происходит протекание фазовых или структурных превращений, коррозионных и сегрегационных процессов. Поэтому очевидно, что процесс КРН является многостадийным процессом.

На **первой стадии** происходит нарушение адгезии (сплошности) изоляционного покрытия, при котором коррозионная среда проникает к телу трубы (рис. 2). Состояние изоляции – один из факторов, влияющих на зарождение коррозионных трещин. Отслоившиеся покрытия действуют как барьер для защитного тока, а также под отслоениями формируется специфичная среда, которая может интенсифицировать процесс коррозионного растрескивания. Электролит под отслоениями отличается от почвенного по многим параметрам: pH, температуре, химическому составу. Кроме того, в процессе коррозионных реакций концентрация кислорода в нем падает и меняется значение pH.

В месте контакта грунтового электролита и под отслоениями изоляции происходит подкисление pH до слабокислых и возможно кислых значений. При этом разрушается пассивная оксидная пленка на поверхности металла.

На **второй стадии** происходит адсорбция поверхностно-активных элементов коррозионной среды (адсорбентов) на поверхности металла трубы (рис. 3). При этом понижается поверхностная энергия металла и облегчается разрушение (эффект Ребиндера) [2]. Особенностью адсорбционного понижения прочности является быстрое действие. Наиболее активными элементами грунтовых электролитов, понижающими энергию связи атомов кристаллической решетки металла, считаются галогидный ион хлора Cl^- и адсорбированный водород $H_{адс}$.

Ухудшение физико-механических свойств поверхностного слоя металла в присутствии поверхностно-активных элементов – проявление сложного

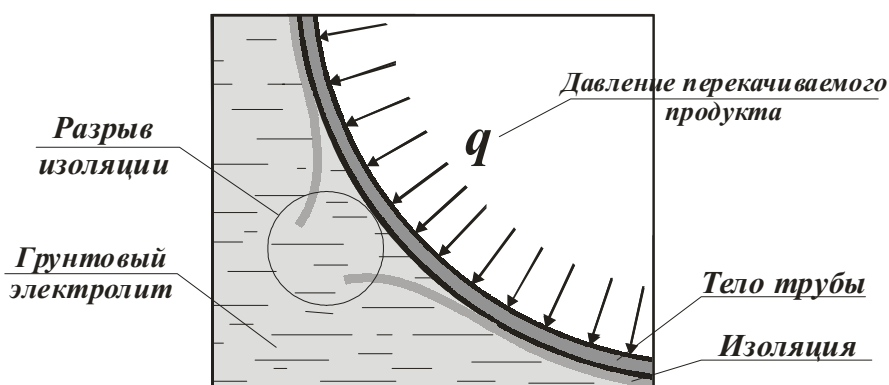


Рис. 2. Нарушение адгезии изоляционного покрытия трубопровода.

процесса, интенсивность и закономерность развития которого зависят от разнообразных параметров (природы и структурного состояния металла, содержание в нем примесей, условий его деформации, концентрации адсорбента).

Эффект адсорбционного понижения прочности обусловлен прежде всего тем, что поверхностно-активные вещества понижают поверхностную энергию металлов, способствуют зарождению микропластических сдвигов, особо активно на металле в зонах повышенных остаточных напряжений и в зонах накопления атомов примесных элементов.

На **третьей стадии** происходит микропластическая деформация поверхностного слоя под действием водорода. Вопреки распространенному мнению о том, что в водородсодержащих средах происходит только процесс охрупчивания, в начальный период воздействия водорода при малых концентрациях происходит микропластификация локальных объемов.

Зарождение очагов разрушения в металле происходит за счет неоднородности пластического течения, т.е. вследствие локализации деформации.

Вероятно, что на поверхности металла ненапряженной трубы существуют активные участки, на которых в процессе нагружения протекают локальные микропластические деформации. Активность этих участков обусловлена наличием остаточных напряжений, а также сегрегацией химически активных элементов (углерода, азота, серы, фосфора). Исследования [3] также подтверждают, что микропластическое течение поверхностных слоев деформированного металла начинается при весьма малых напряжениях, намного меньших макроскопического предела текучести.

Под воздействием пластической деформации и поверхностно-активных элементов на локальных участках металла происходит увеличение внутренних напряжений, которые способствуют более интенсивному поглощению водорода металлом и, как следствие, зарождению микротрещин на этих участках.

Неравномерность микропластической деформации по поверхности металла является одним из основных факторов, показывающих склонность металла к зарождению стресс-коррозионных трещин. При этом протекание процесса микропластической микродеформации является одной из стадий, предшествующей зарождению и развитию трещин.

На **четвертой стадии** механизма КРН решающая роль отводится процессу электрохимической коррозии границ зерен, активированному напряжениями. Границы зерен имеют ряд особенностей,

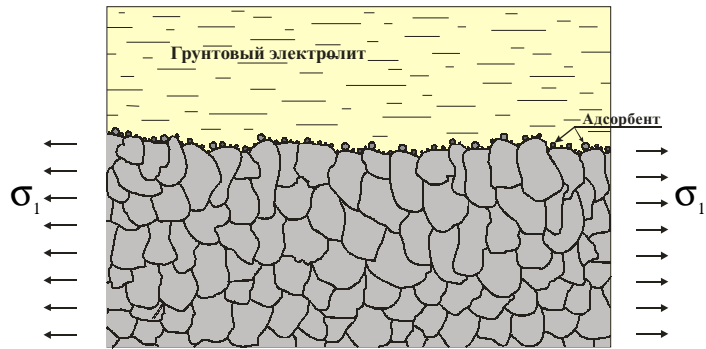


Рис. 3. Адсорбция поверхностно-активных элементов на поверхности металла.

которыми обусловлено их первоначальное растворение. Согласно данным [4], по границам зерен концентрируются главным образом чужеродные атомы примесей, в том числе углерод и «пустоты», создаются граничные сегрегации, т.е. в энергетическом отношении границы зерен – наиболее неустойчивые участки и при контакте с коррозионной средой растворяются в первую очередь. В границах зерен Fe – С сплавов накапливаются неравновесные зернограничные сегрегации примесных атомов, в первую очередь серы и фосфора. При этом число неметаллических слабых межатомных связей Пр – Пр и Пр – Ме (где Пр – атом примесного элемента, Ме – атом металла) увеличивается, число же металлических связей уменьшается. Такие изменения межатомных связей приводят к ослаблению когезионных сил в границах зерен, снижению энергии межатомных связей и изменению электрохимического состояния границ зерен.

По границам зерен могут сегрегироваться самые разнообразные примесные элементы (P, S, C, Si, N, Mn и т.д.) [5]. Причем даже при малом содержании примесей в объеме металла их концентрация по границам зерен может быть в несколько раз выше [6]. Концентрация углерода на границах зерен ослабляет когезионную прочность границ и способствует снижению сопротивления, зарождению и распространению межзеренных трещин. Повышение концентрации углерода на границах зерен возможно также при воздействии на металл наводороживающих сред.

Вследствие локального анодного растворения границ зерен образуются протяженные дефекты острой формы (рис. 4). Металл на дне дефекта более отрицателен по сравнению с окружающим, поэтому происходит дальнейшее преимущественное растворение по границам зерен, что способствует углублению дефекта и появлению концентрации напряжений в вершине. Концентрация напряжений, в свою очередь, сдвигает потенциал металла на дне

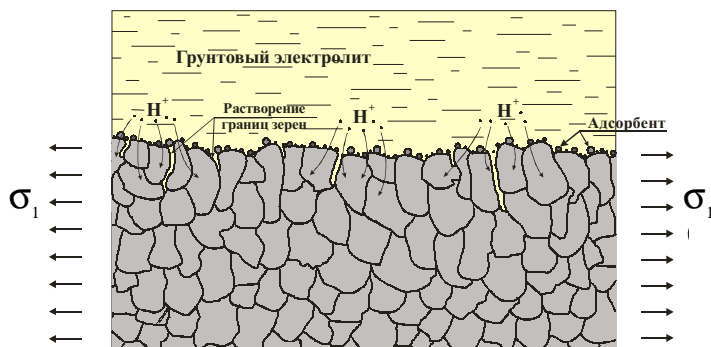
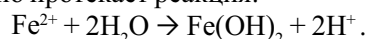


Рис. 4. Растворение границ зерен с образованием зародышей трещин.

дефекта в более отрицательную сторону, тем самым способствуя ускорению анодного растворения и увеличению концентрации напряжений до определенных критических значений.

По мере коррозионного углубления дефекта в ее вершине начинает реализовываться «щелевой» эффект, т.е. пойдет гидролиз продуктов коррозии, подкисление среды [7] и, как следствие, наводороживание металла. В дефекте из-за недостатка кислорода активно протекает реакция:



Ускорение реакции ионизации металла обусловлено тем, что вследствие снижения концентрации кислорода в щели и подобных ей дефектах происходит более интенсивное анодное растворение. Ионы железа образуются при растворении вершины трещины вследствие работы гальванопары.

На рис. 5 показана поверхность металла с растворенными границами зерен в месте наибольших пластических деформаций. Как видно, такие дефекты являются зародышами стресс-коррозионных трещин, возможно, на участках поверхности металла с наибольшей неравномерностью микродеформации.

Благодаря адсорбции специфических компонентов раствора на стенках углубившегося дефекта снижается поверхностная энергия, что облегчает разрыв межатомных связей атомов металла, находящихся под напряжением.

На **пятой стадии** происходит зарождение микротрещины, при этом основным внешним, по отношению к металлу, разрушающим агентом является водород. Он может развивать большое внутреннее давление, переходя в молекулярное состояние, а также может перераспределяться за счет диффузии в зону наибольших объемных напряжений, где со временем, достигая определенной критической концентрации, инициирует растрескивание (зарождение микротрещины). Водород может адсорбироваться на поверхностях трещиноподобного дефекта, снижая как элемент поверхностно-

активной среды критические напряжения, при которых может зарождаться и развиваться микротрещина. В разных случаях в зависимости от конкретных обстоятельств действуют различные механизмы воздействия водорода. Это говорит о наличии нескольких конкурирующих механизмов разрушения, которые доминируют или не проявляют себя в зависимости от влияния ряда факторов.

Находясь в стали в ионном виде, водород локализуется вперед вершиной дефекта, где, уменьшая подвижность дислокаций, уменьшает способность стали к пластической деформации. В слабокислых средах грунтовых электролитов растрескивание стали в значительной степени облегчается охрупчиванием металла в результате наводороживания.

Ионы водорода диффундируют в зону максимальных напряжений перед вершиной углубившегося дефекта, где вследствие захвата электронов возможно образование атомарного и молекулярного водорода (рис. 6 (а)). Одновременно с проникновением водорода в металл начинается обезуглероживание его поверхности.

В результате микропластической деформации локальных перенапряженных участков поверхностного слоя происходит дестабилизация внутреннего энергетического состояния и возрастает чувствительность к концентраторам напряжений под действием водорода. При этом рост напряжений сопровождается понижением пластичности деформируемого металла, что повышает склонность к коррозионному растрескиванию при воздействии водородсодержащих сред. В этом случае реализуется процесс водородного охрупчивания наиболее напряженных участков поверхностного слоя металла.

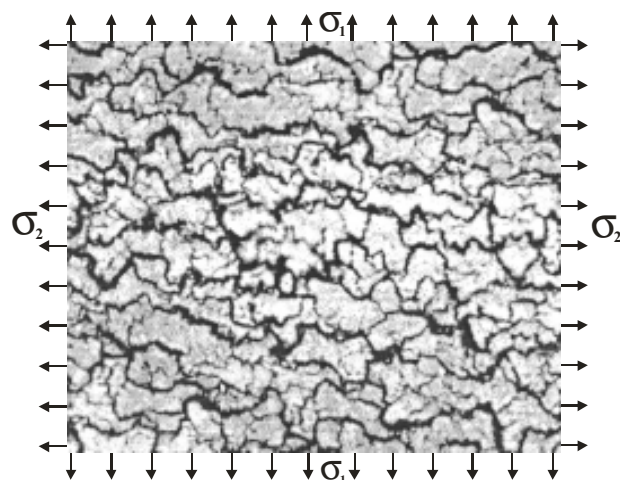


Рис. 5. Поверхность металла с растворенными границами зерен после пластической деформации.

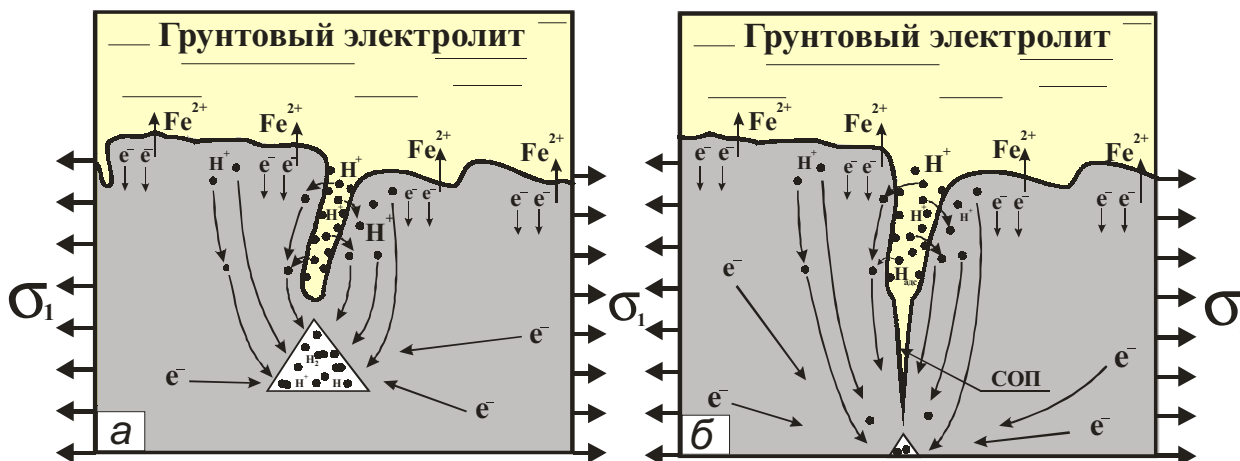
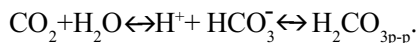
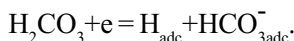


Рис. 6. Зарождение микротрещины: а – диффузия ионов водорода в зону максимальных напряжений, б – образование микротрещины.

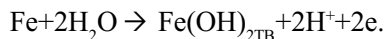
Коррозионная опасность водных сред, вызывающих КРН, в первую очередь связывается со снижением рН среды. Она зависит от концентрации растворенного в водной фазе диоксида углерода и определяется его парциальным давлением (P_{CO_2}), а также наличием водорода в различных состояниях. Общими для всех водных сред в рабочем диапазоне P_{CO_2} являются следующие реакции, протекающие как в растворе:



В водных средах с $pH < 5$ растворенный CO_2 существует в молекулярной форме – 99,5% H_2CO_3 ($t = 25^\circ C$) и адсорбированная угольная кислота в основном выступает в роли деполаризатора, а катодный процесс реализуется по уравнению:

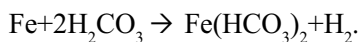


При протекании анодного процесса растворения границ зерен, тесно связанного с катодным, можно отметить следующее. Реакцией анодного растворения границ зерен стали в слабокислых водных бескислородных средах является:

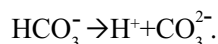
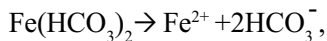


Ионы водорода, образовавшиеся в реакции, диффундируют в металл.

В углекислотных средах с $pH < 5$ конкурирующей реакцией является непосредственное взаимодействие железа с кислотой:



Образующиеся гидрокарбонаты неустойчивы и с течением времени распадаются в последовательности:



Такой механизм развития углекислотной коррозии характерен для всего класса углеродистых сталей.

Растягивающие напряжения, не изменяя механизма коррозии, облегчают протекание коррозионного процесса. Роль напряжений в основном сводится к раскрытию зародышевых микротрещин, разрушению твердых пленок продуктов коррозии и облегчению доступа свежего электролита к вершине дефектов.

При достижении критической комбинации «водород – напряжение» перед вершиной дефекта, когда металл не в состоянии выдержать усилие, происходит зарождение микротрещины (рис. 6 (б)).

На **шестой стадии** происходит развитие зародившейся микротрещины по глубине и по поверхности металла. В ее вершине имеют место сравнительно большие пластические деформации, что приводит к релаксации напряжений на локальном участке и, возможно, затуплению вершины микротрещины. Непосредственно к вершине прилегает область, свободная от дислокационных неоднородностей. При этом зона максимальной напряженности материала удаляется от вершины микротрещины, и соответственно становится меньшим градиент напряжений в зоне предразрушения. По-видимому, все это уменьшает сравнительную концентрацию водорода в зоне объемного напряженного состояния и затрудняет достижение критической концентрации водорода, необходимой для дальнейшего роста микротрещины вглубь металла, и тогда микротрещина начинает расти по поверхности. С увеличением длины микротрещины коэффициент интенсивности напряжений K_I в вершине микротрещины повышается. При повышении градиента напряжений содержание остаточного и диффузионно-подвижного водорода в металле растет и распределение остаточного и диффузионно-подвижного водорода в стенке трубы, в том числе и

с поверхностной трещиной, определяется направленной диффузией в поле напряжений. При зарождении микротрещины образуются свежесформированные поверхности (СОП), через которые водород вновь поступает в металл с большей скоростью, преимущественно диффундирует в зону объемного напряженного состояния перед вершиной трещины. При достижении в этой зоне критической (разрушающей) комбинации напряжение-водород реализуется скачок трещины из зоны перед вершиной, т.е. трещина скачкообразно подрастает на некоторую глубину (рис. 7). После скачка острый конец трещины вязнет в зоне упруго-пластических деформаций, затупляется и трещина растет по поверхности, IV т.е. цикл повторяется. Таким образом, рост трещины происходит последовательными скачками.

На заключительной, седьмой стадии в наиболее дефектной зоне последовательно расположенные трещины объединяются в одну магистральную трещину (коалесценция трещин). При этом, в связи с уменьшением живого сечения при достаточном запасе потенциальной энергии, механический фактор начинает преобладать над коррозионным, трещина развивается с высокой скоростью, близкой к скорости хрупкого разрушения без среды.

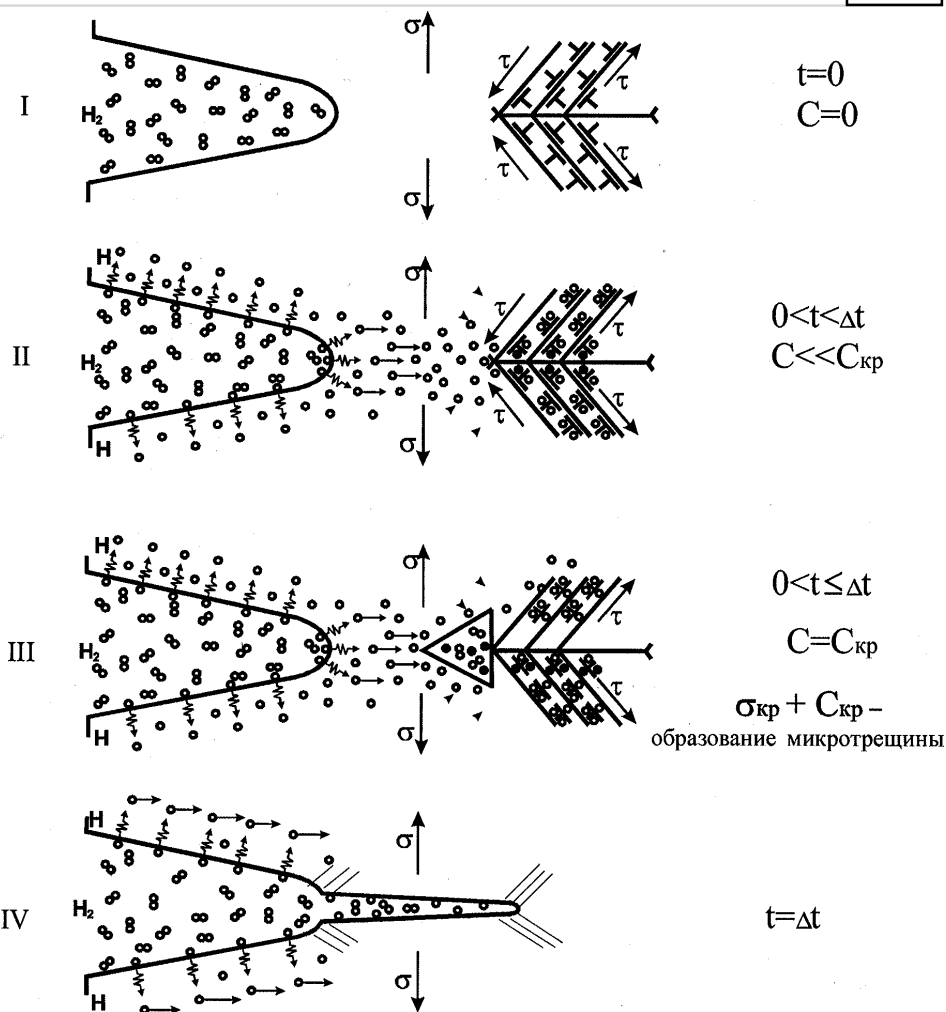


Рис. 7. Физико-механическая модель роста трещины:

○ - диффузия водорода; ● - сегрегация углерода; ⊥ - дислокации.

Следует отметить, что развитие микротрещин зависит от запаса упругой энергии металла. Чем больше значение ЗУЭ, тем легче проходит развитие коррозионного растрескивания.

Таким образом, для повышения технической надежности и обеспечения экологической безопасности магистральных нефтегазопроводов необходимо учитывать факторы, вызывающие зарождение и развитие КРН.

Литература

1. Бакштейн М.Л. Прочность стали. – М.: Металлургия, 1974. 223 с.
2. Лихтман В.И., Шукин Е.Д., Ребиндер П.А. Физико-химическая механика материалов. – М.: Изд-во АН СССР, 1962. 302 с.
3. Хоар Т. П. Анодное поведение металлов // В кн.: Новые проблемы современной электрохимии. Пер. с англ. – М.: ИЛ, 1962. С. 284–376.
4. Мак Лиин Д. Границы зерен в металлах. Пер. с англ. – М.: Металлургиздат, 1960. 332 с.
5. Арчаков Ю.И., Гребешкова И.Д. О природе водородного охрупчивания стали // Металловедение и термическая обработка металлов. №8, 1985. С. 2–7.
6. Каспарова О.В. О влиянии сегрегации примесей по границам зерен на межкристаллитную коррозию аустенитных нержавеющей сталей в сильноокислительных средах. Защита металлов. Том XXIV, № 6, 1988. С. 899–905.
7. Маричев В.А., Розенфельд И.Л. Современное состояние исследований в области коррозионного растрескивания // Коррозия и защита от коррозии. – М., 1978. С. 264.