



Korrosion af fleksible rør

**Jonas Gudme,
Steen Inselmann, Adam Rubin, Steen Overby**

**Dansk Metallurgisk Selskab
Vintermøde 2006
Sorø Storkro**

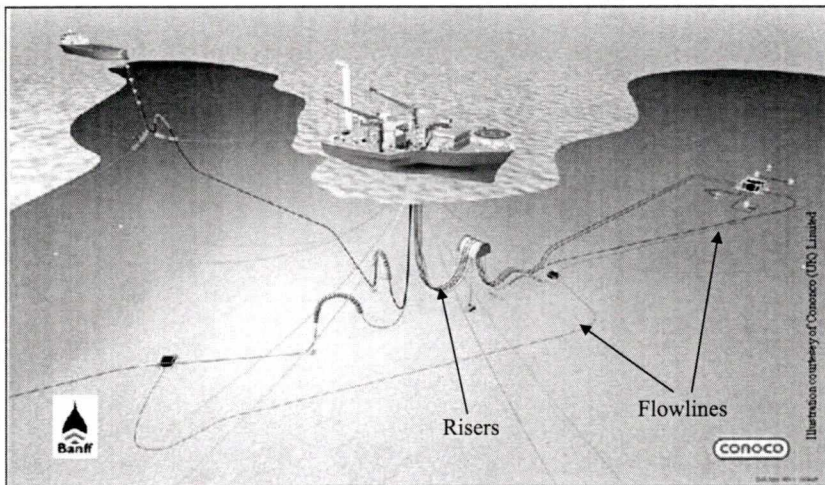
Abstract

Flexible pipes are used more and more in the offshore industry. Their unique ability to obtain large deflections during service or laying operations give the operators a series of advantages which often outweigh the higher cost of these pipes compared with traditional rigid pipes. In this paper the function of the flexible pipe are described and the corrosion challenges associated with these pipes. The corrosion of steel in the annulus is investigated in detail with focus on the very low water volume available in the annulus compared with the available corrosion area on the steel wires present in annulus. Corrosion rate measurements are presented for long term tests in typical environment expected for flexible annuli in service.

Introduktion

Fleksible rør anvendes i stigende grad i offshoreindustrien.

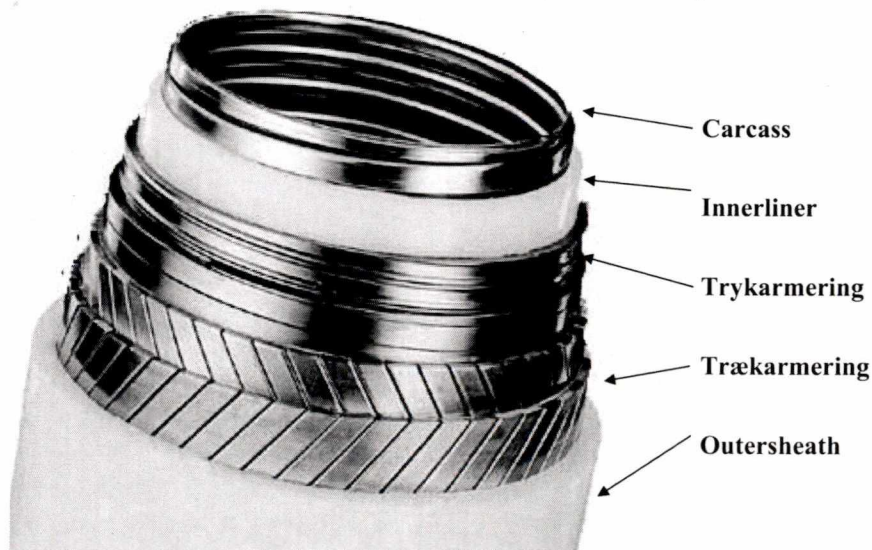
Fleksible rør anvendes først og fremmest som *risers*, hvor røret forbinder en flydende installation som en *FPSO* (Floating, Production, Storage and Offloading) med olie brønde og andre supportstrukturer på havbunden. I denne konfiguration optages alle FPSO'ens bevægelser i bølgerne i det fleksible rør og overføres ikke til træk i de faste strukturer på bunden af havet. En anden udbredt brug af fleksible rør er til *flowlines* hvor rørenes fleksibilitet anvendes til meget hurtigt installation. Med dagens høje oliepriser er tiden til *first oil* af utrolig værdi for olieselskaberne, hvorfor en hurtigere løsning oftere og oftere foretrækkes frem for en billigere løsning med fuldsvejste rørledninger.



Figur 1. Eksempler på typiske riser og flowline placeringer.

Fleksible rør bliver designet individuelt fra projekt til projekt, da alle lagtykkelser kan ændres uafhængig af hinanden, hvorved specielle egenskaber kan opnås. Et typisk rør til Nordsøen vil typisk være designet til 350 bar kontinuert tryk og et sprængnings tryk omkring 750 bar. Rørene er designet til at transportere enhver blanding af olie, gas og vand ved temperaturer mellem -20°C og 130°C . Et typisk Nordsørør vejer mellem 80 kg og 300 kg per meter afhængig af diameter og ønskede egenskaber.

Et fleksibelt rør er opbygget som en sandwich konstruktion af mange lag der hver for sig giver røret en speciel egenskab. Inderst ligger en *carcass* lavet af spiralformet rustfrit stål bånd, på samme måde som bruselanger. Carcass giver røret modstand mod kollaps fra havvandets tryk (på 1000m vand er trykket 100bar), samt beskytter *innerliner*en fra slid af partikler, der føres med det transporterede medie. Innerlineren er et 4-12mm tykt ekstruderet polymerlag der udgør den egentlige tætte del af røret. *Trykarmingen* ligger uden på innerlineren og bærer trykket af det transporterede medie. Trykarmingen er typisk opbygget af C-profilformede stålwire på risers og af 4-8 lag stålband på flowlines. *Trækarmingen* bærer vægten af røret på risers og endebundstrykket på flowlines. Trækarming består af 2 lag rektangulære stålwire, der er snoet hver sin vej om røret for at sikre stabilitet mod vridning af røret. Trækarmingen er på risers udsat for høje udmattelseslaster, og etablering af udmattelsesdata i luft og korrosive miljøer er et vigtigt forskningsområde. Yderste lag (*outersheath*) er endnu et ekstruderet polymerlag, der beskytter stålarmingen mod havvand.



Figur 2. Skematisk opbygning af fleksibelt rør.

Wiretyper

Stålwirerne der anvendes til armering, er lavet af koldvalset kulstof-mangan stål. Wirerne, der anvendes, er typisk 3-5mm tykke og 10-22mm bredde. Forskellige typer wire er udviklet til brug under varierende mængder H₂S. H₂S giver anledning til brintskørhed og omtales ofte *sour service* i forbindelse med offshore produktion. Forskellen mellem de forskellige typer wire ligger i mængden af kulstof, varmebehandlingen efter valsetrinet og grænseværdierne for urenheder.

Tabel 1a. Ofte anvendte wiretyper; kemisk sammensætning.

Wiretype	C	Si	Mn	P	S	Al
Basic	0.34	0.25	0.80	0.10	0.030	-
Sour	0.34	0.25	0.80	0.01	0.007	0.04
Sour-800	0.60	0.25	0.70	0.01	0.003	0.04

Tabel 1b. Ofte anvendte wiretyper; egenskaber.

Wiretype	Flydespænd. plain [MPa]	Flydespænd. svejst [MPa]	Trækstyrke plain [MPa]	Trækstyrke svejst [MPa]	Hårdhed [HV ₁₀]	Sour service modstand
Basic	740	680	840	760	280	Lav
Sour	640	515	730	660	240	Høj
Sour-800	800	640	900	720	260	Middel

Annulus miljø

Som det fremgår af Figur 2 er de anvendte stålwirere beskyttet mellem to lag polymer. Innerlinerens beskytter mod korrosion fra CO₂ og H₂S, der typisk er til stede i det transporterede medie, mens outersheath beskytter mod korrosion fra iltet havvand. Stålwirerne ligger i det, der betegnes som *Annulus*, hvilket er mellemrummet mellem innerlinerens og outersheath. I annulus er der ud over stålwirere også forskellige hjælpematerialer som anti-slidlag og isolering.

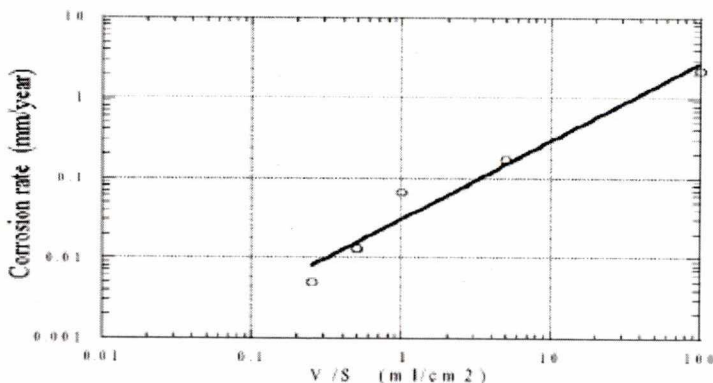
Imidlertid er selv 10mm innerliner ikke fuldstændigt tæt. Ved diffusion kan CO₂ og H₂S trænge gennem de anvendte liner materialer. Hvis der samtidig også er vand tilstede i annulus vil der opstå et surt, korrosivt miljø. Det er vigtigt at kunne forudsige korrosionshastigheden for stålet i disse miljøer for at kunne forudsige levetiden af røret.

Kommercielt tilgængelige korrosionsmodeller som Norsok M-506[1] og Cassandra[2] benyttes ofte i offshore industrien til at forudsige korrosion i CO₂ / H₂S miljøer. Modelerne anvender empiriske data til forudsigelse af korrosionshastigheden, mens der anvendes ligevægtskonstanter for opløselighed til at forudsige pH.

Ved normale korrosionstest anvendes små emner og store volumener af mediet for at udgå at mediet ændrer sig ved metalopløsningen under korrosionstesten. Disse forhold stemmer

rimelig overens med flow i rør, hvor der til stadighed tilføres nyt frisk korrosivt medie til overflade. I et fleksibelt rør er der ikke flow i væskefasen i annulus. Der tilføres løbende CO_2 fra diffusionsprocessen, men væskefasen vil meget hurtigt blive en mættet opløsning af FeCO_3 fra korrosionsprocessen. Mættede FeCO_3 opløsninger er normalt forekommende i offshore industrien, hvorfor korrosion i mættede FeCO_3 opløsninger er en standardberegning for Norsok M-506 og Cassandra.

Det har imidlertid vist sig, at disse forudsigelser afviger væsentlig fra virkeligheden på et fleksibelt rør. Det er foreslået [3], at forholdet mellem vandmængde(V) og overfladeareal(S) målt i $[\text{mL}/\text{cm}^2]$ kan forklare de observerede ændrede korrosionshastigheder. For et typisk fleksibelt rør er der så meget stål i forhold til mellemrum i annulus, at forholdet V/S er under $0.1\text{mL}/\text{cm}^2$ svarende til, at der i gennemsnit kun er en 1mm væskefilm uden på den korroderende overflade.



Figur 3. Sammenhæng mellem V/S forhold og korrosionshastighed. 23°C , 1 bar CO_2 [3]

Som det ser af overstående Figur 3 falder korrosionshastigheden kraftigt med et fald i V/S forholdet.

Annulus simulering

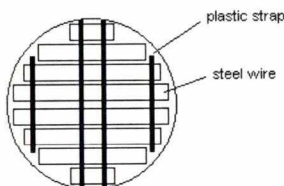
NKT har arbejdet på at beskrive indflydelsen af V/S forholdet på korrosion og pH i annulus af fleksible rør gennem en længere periode. Arbejdet er udført i to typer opstillinger:

- A. Opstillinger med ståluld
- B. Opstillinger med tæt pakkede wire emner

Ståluld er en billig metode at opnå en stor jernoverflade der kan komprimeres tilstrækkeligt til at få V/S forholdet i en opstilling ned på omkring $0.1\text{mL}/\text{cm}^2$. Ved disse forsøg afvejes en passende mængde ståluld med en veldefineret trådtykkelse og ud fra geometrien bestemmes V/S forholdet. Denne type testopstilling blev anvendt tidligt i projektet for at generer hurtige

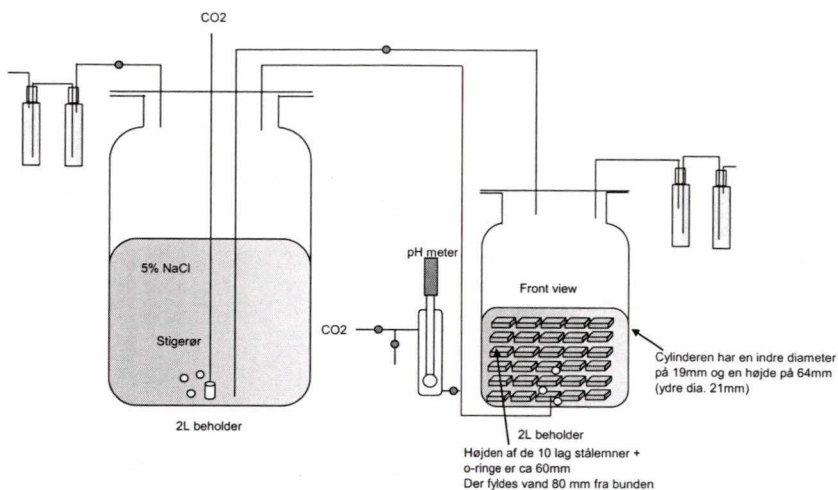
resultater. Problemet med ståluld er imidlertid, at korrosionshastighed udelukkende kan bestemmes ud fra væggtab af den samlede mængde ståluld, hvilket er upræcist, da stålulden falder fra hinanden under forsøgene med deraf følgende problemer i vejeprocessen efter forsøget.

Hovedvægtet af projektet har derfor omhandlet forsøg med små stykker armering der pakkes så tæt som muligt. Der benyttes 4 forskellige længder af wire for at udfylde en cylindrisk glascelle mest muligt. Testemnerne stables i 10 lag for at opnå et passende V/S forhold. Alle testemner er galvanisk isolerede fra hinanden ved hjælp af polymer afstandsstykker. Afstandsstykkerne medfører en ensartet væskefilmykkelse omkring alle testemner. Da alle emner er galvanisk isolerede fra hinanden, kan korrosionshastigheden bestemmes for hvert enkelt emne. Testemnerne afrenses og vejes inden forsøget. Efter eksponering renses emnerne i inhiberet syre, og korrosionshastigheden bestemmes ud fra væggtab for hvert emne. Ved nedenstående type opstilling kan der opnås et V/S forhold på omkring $0.22\text{mL}/\text{cm}^2$, hvilket er vurderet at være tilstrækkelig lavt.



Figur 4. Placering af testemner i cylinderglass

For at mindske usikkerhederne af-iltet testopstillingen og væsken separat inden eksponeringen ved gennembobling med CO_2 . Ved at tryksætte opstillingen kan en lille mængde væske overføres til et pH meter, der er placeret i et separat kammer. pH metret er placeret eksternt, da det skal kalibreres inden hver måling, og dette kan ikke gøres i selve opstillingen uden fare for forurening med ilt.



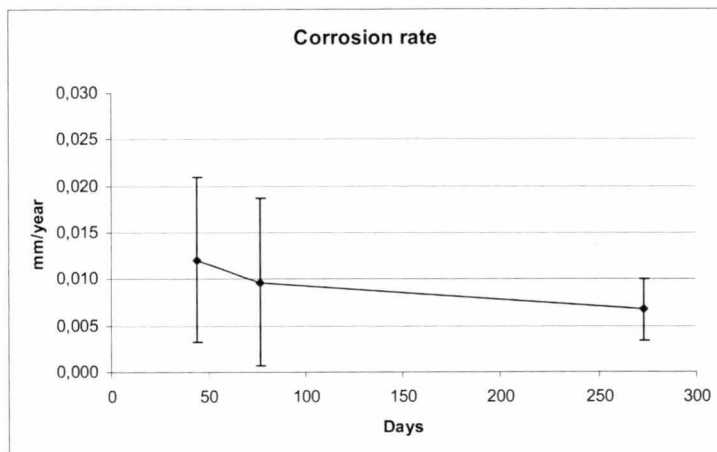
Figur 5. Testopstilling med lavt V/S forhold.

Da der ikke er plads til pumper i opstillingen, blev det undersøgt hvorvidt der er tilstrækkelig homogen blanding af CO₂ i hele væskefasen. Hvis ikke CO₂ fordeles jævnt ved diffusion / konvektion, er det forventet, at korrosionshastigheden i de forskellige lag afviger kraftigt fra hinanden. Som det ses af nedenstående tabel, er forskellen i bestemmelsen af korrosionshastigheden mellem de enkelte lag (standardafvigelsen) tilfredsstillende lav, hvorfor det er konkluderet, at der opnås et homogent korrosionsmiljø i hele testopstillingen.

Tabel 2. Korrosions hastighed ved forskellige eksponeringstider

Eksponering dage	Genn. Korrosion mm/år	Standardafvigelse
44	0.0121	0.0089
77	0.0097	0.0090
273	0.0067	0.0033

Som det fremgår af tabellen, mindskes korrosionshastigheden med eksponeringstiden. Samtidig mindskes usikkerheden ved bestemmelsen af korrosionshastigheden. Dette indikerer, at en overvejende del af den korrosion, vi måler, sker umiddelbart efter igangsætning af forsøgene. Herefter falder korrosionshastigheden til en meget lav værdi, og jo længere der måles over, jo mindre observerbar korrosion bestemmes. Denne tendens ses tydeligt på grafen herunder:



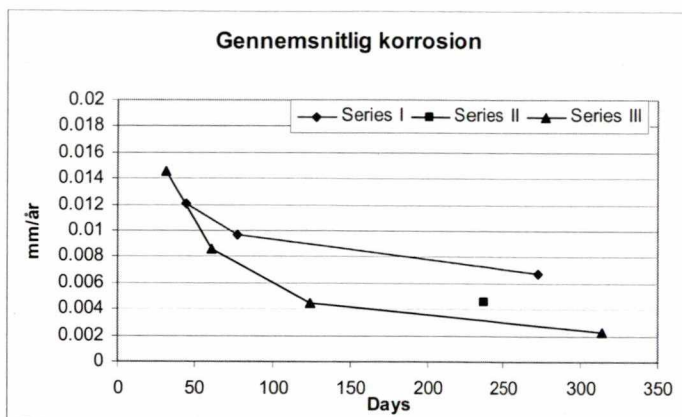
Figur 6. Korrosionshastighed som funktion af eksponeringstid ved 23°C og 1 bar CO₂.

De observerede korrosionshastigheder ligger generelt meget lavt. Ved tilsvarende forsøg med højt V/S forhold fås typisk en korrosionshastighed på 1-2mm/år.

Ved korrosion i CO₂ miljøer dannes FeCO₃, der udfældes på overfladen. Ved temperaturer over 60°C kan disse udfældninger danne et korrosionsbeskyttende lag, "scale", på samme måde som krom-oxider på rustfaste ståltyper. Scale kan virke meget nedsættende på korrosionshastigheden, men disse overfladelag er følsomme overfor ændringer i vandkemien. Vi har efterfølgende undersøgt, i hvilken grad klorid har indflydelse på korrosionshastigheden.

Tabel 3 Oversigt over undersøgte testmiljøer.

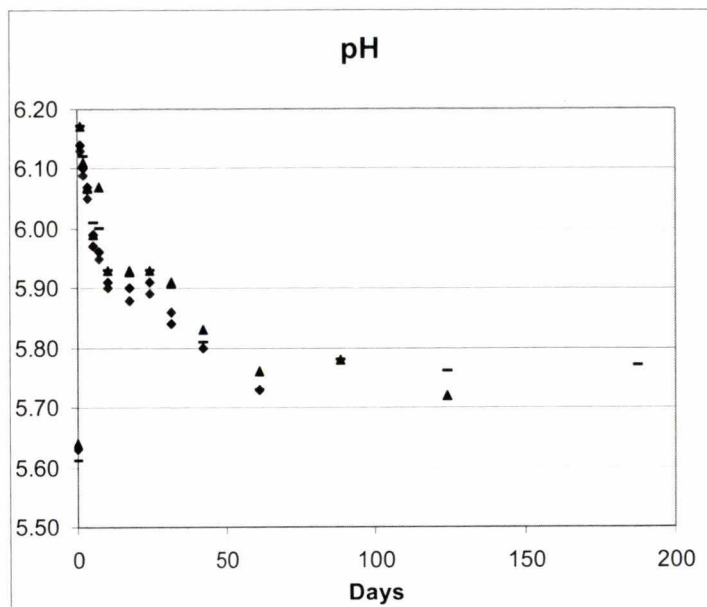
Test serie	Klorid %	Gas mix.	Eksponering dage
I	0	CO ₂	273
II	5.5	CO ₂	237
III	1.94	CO ₂	314
IV (i gang)	1.94	CO ₂ + 100 mbar H ₂ S	78+



Figur 7. Korrosionshastighed for alle tests

Som det fremgår af ovenstående figur, har klorid koncentrationen kun ringe effekt på korrosionshastigheden. Alle resultater falder inden for et meget snævert usikkerhedsbånd, hvilket tyder på en god reproducerbarhed. De opnåede data forudsiger med god sikkerhed en korrosionshastighed mellem 2 og 10 $\mu\text{m}/\text{år}$.

Ved en designlevetid på 25 år, som er normalt for denne type rør, kan man derfor nøjes med et korrosionstillæg på 0.5mm (0.25mm fra hver side af wiren), hvilket ofte er tilladeligt. Denne type beregning benyttes dog ikke endnu til design af de fleksible rør, da der mangler data for høje temperaturer. I stedet benyttes en beregning baseret på diffusionsmodellen, hvor korrosionstillægget estimeres ud fra hastigheden hvormed CO_2 diffunderer ind i annulus. Ud fra en konservativ forestilling om, at alt CO_2 forbruges ved korrosionsprocessen i forholdet 1:1 med stålet (Fe) under dannelse af FeCO_3 , kan en korrosionshastighed beregnes i $\text{kg}/\text{år}$. Spredes denne korrosionsmængde ud over hele stålarealet fremkommer (ofte) en tilladelig korrosionshastighed. Denne beregning indeholder en del usikkerheder, som det er ønskeligt at fjerne, hvilket er baggrunden for forskningen i korrosion under de lave V/S forhold.



Figur 8. pH som funktion af eksponeringstid. Data fra alle test

Det viser sig imidlertid, at pH også ændres ved lave V/S forhold. Det er forventet (Norsok M-506) at pH ved 23°C og 1 bar CO₂ ligger omkring 3.9, men under de afviklede tests er der målt stærkt forhøjede værdier. Som det fremgår af Figur 8 observeres pH værdier ved forsøgenes start omkring 5.6, men straks efter, at forsøgene er startet øges pH til 6.1-6.2. Fra denne høje pH værdi falder pH jævnt over tid til omkring 5.7. Selv efter et års test er der ikke observeret yderligere signifikant fald i pH.

Det er overraskende, at det tager op imod 60 dage for systemets pH værdi at blive konstant. Den endelige årsag til dette kendes ikke. Forhøjet pH er også fundet i opstillinger, hvor der benyttes ståluld, men der er ikke tilstrækkelige data til at eftervise en faldende pH værdi i løbet af 60 dage. Det er derfor uvist hvorvidt denne tendens skyldes opstillingen eller er et udtryk for egentlige ændringer i vandkemien.

Uanset om pH er 6.2 eller 5.7 er det dog langt højere end forventet. Korrosionshastigheden ved pH 5.7 er forventeligt langt lavere end ved pH 3.9. Norsok M-506 estimerer en korrosionshastighed som er 5 gange mindre ved pH 5.7 end ved pH 3.9. Men da de observerede korrosionshastigheder er op til 100 gange mindre ved disse forsøg kan det ikke udelukkende være den høje pH værdi som er baggrunden for den meget lave korrosionshastighed. Der er sandsynligvis tale om et sammenspil mellem V/S forhold, pH og scale, som giver anledning til de meget lave korrosionshastigheder.

Konklusion

I vore undersøgelser af korrosion i stålarmring er det eftervist, at forholdet mellem vandmængde(V) og overfladeareal(S) målt i $[mL/cm^2]$ har stor indflydelse på korrosionshastigheden. Ved V/S forhold, som eksisterer i fleksible rør i annulus, observeres en korrosionshastighed, som er 100 gange mindre end korrosionshastigheden der normalt findes i CO₂ korrosionstests. Kloridindholdet i vandet under disse forsøg har ikke nogen signifikant effekt på resultaterne. pH er ved lave V/S forhold meget høj i forhold til det forventede. Der er fundet en konstant pH værdi i forsøgene omkring 5.7 efter 60 dages forsøg. Efter 60 dage er der ikke observeret nogen ændring i pH for forsøg op til 314 dage.

Der pågår for øjeblikket forsøg med en blanding af CO₂ og H₂S, og det forventes, at der startes forsøg med forhøjet temperatur i 2006.

Referencer

- [1] NORSOK M-506; CO₂ Corrosion rate calculation model; Rev 2 June 2005.
- [2] Cassandra; Corrosion Prediction with Cassandra. Version 1.1; S/UTG/013/03; Adam Petersen, Richard Chapman, Bill Hedges. Computer program with help files from BP.
- [3] High strength metallic materials for flexible pipes; Specific environments and corrosion behavior; paper 03113; Corrosion2003 (NACE conference).

