Министерство образования и науки Российской Федерации ФГБОУ ВО «Тольяттинский государственный университет»

На правах рукописи

Sforth

Зырянов Андрей Олегович

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННОГО РАЗРУШЕНИЯ НАСОСНО-КОМПРЕССОРНЫХ ТРУБ ИЗ СТАЛИ 15Х5МФБЧ В ВЫСОКО АГРЕССИВНЫХ НЕФТЕПРОМЫСЛОВЫХ СРЕДАХ И УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ЭТИХ ТРУБ

Специальность 05.16.09 – Материаловедение (машиностроение)

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:

доктор физ.-мат. наук, профессор Выбойщик М.А.

Тольятти – 2018 г.

введение	3
1. АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ ВОПРОСА И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ	8
1.1. Углекислотная коррозия	8
1.2. CO ₂ коррозия в присутствии H ₂ S	. 16
1.3. Коррозионное растрескивание в присутствии H ₂ S	. 21
1.4. Бактериальная коррозия	. 27
1.5. Структурное обеспечение сочетания высоких прочностных и пластических	
свойств	. 29
1.6. Выводы по главе 1	. 33
2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	. 35
2.1. Объекты исследования	. 35
2.2. Методы исследований	. 35
2.3. Выводы по главе 2	. 48
3. ВЫБОР СОСТАВА И СТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЯ, ОБЕСПЕЧИВАЮЩИХ	
ВЫСОКУЮ СТОЙКОСТЬ РАЗРАБАТЫВАЕМОЙ СТАЛИ В СО2 СОДЕРЖАЩИХ	
СРЕДАХ	. 49
3.1. Исследование влияния легирующих элементов на стойкость к углекислотной	
коррозии	. 49
3.2. Оценка влияния структуры стали на стойкость к СО ₂ коррозии	. 58
3.3. Оценка влияния модифицирования стали РЗМ на стойкость к бактериальной	
коррозии	. 69
3.4. Доработка состава стали для производства НКТ, повышенной коррозионной	
стойкости и разработка ТУ на производство НКТ из этой стали	. 72
3.5. Выводы по главе 3	. 74
4. РАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ И ТЕРМИЧЕСКОЙ	
ОБРАБОТКИ НКТ ИЗ ДОРАБОТАННОЙ СТАЛИ 15Х5МФБЧ	. 76
4.1 Прокатка трубных заготовок из стали 15Х5МФБЧ	. 76
4.2 Влияние режимов прокатки на структуру и свойства НКТ	. 79
4.3 Исследование влияния термической обработки на структуру и свойства НКТ и	3
стали 15Х5МФБЧ	. 82
4.4 Сравнение свойств и технологичности сталей 15Х5М и доработанной стали	
15Х5МФБЧ	105
4.5 Выводы по главе 4	108
5. ПРОМЫСЛОВЫЕ ИСПЫТАНИЯ НАСОСНО-КОМПРЕССОРНЫХ ТРУБ 1	109
5.1. Испытания НКТ из доработанной стали 15Х5МФБЧ на месторождениях	
ООО «ЛУКОЙЛ-Коми»	109
5.2. Испытания НКТ из стали 15Х5МФБЧ на месторождениях 1	140
5.3. ОАО «Томскнефть» ВНК 1	140
5.4. Выводы по главе 5	149
ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ	150
Список литературы	151
Приложение А. Методика промысловых испытаний	160
Приложение Б. ТУ 14-158-24 изм. 2	162
Приложение В. Акты использования результатов работы.	170
Приложение Г. Расчет экономической эффективности	177

3 введение

Проблема коррозии насосно-компрессорных труб (HKT) на нефтяных месторождениях с высоким содержанием углекислого газа (CO₂) и сероводорода (H₂S), а так же зараженных бактериями, возникла сравнительно давно, но в последнее время стала более острой из-за резкого увеличения удельной частоты отказов добывающего оборудования. Увеличение добычи сырой нефти закачкой углекислого газа и повышение нефтеотдачи термической стимуляцией паром усугубляет коррозионные проблемы. Высокое содержание H_2S и CO₂, высокая обводненность и минерализация, а также наличие других коррозионно-активных компонентов ускоряет и локализует процессы коррозионного разрушения труб и приводит к совместному проявлению нескольких видов разрушений, что усложняет проблемы выбора материалов.

Изучению коррозионного разрушения конструкционных сталей в нефтепромысловых средах посвящён ряд фундаментальных работ, выполненных Астафьевым В.И., Ботвиной Л.Р., Икеде А., Иоффе А.В., Карпенко Г.В., Кушнаренко В.И., Маркиным А.Н., Нешич С., Робертсоном И., Саакян Л.С., Стекловым О.И., Тетюевой Т.В., Эвансом У. и др., который позволил обобщить богатый научный материал и определить направление проводимых исследований. Над вопросами разработки и производства трубных сталей со специальными свойствами работают отечественные и зарубежные фирмы в странах-разработчиках месторождений и странах, производящих трубы. Решены вопросы обеспечения стойкости при ОДНОМ преобладающем механизме коррозионного разрушения, включая сульфидное коррозионное растрескивание под напряжением (СКРН). Однако для сред с высоким содержанием нескольких коррозионно-агрессивных компонентов, когда одновременно с высокой интенсивностью происходят несколько видов коррозионного разрушения, приемлемых решений не найдено.

Предложена базовая сталь 15Х5М [1] и сталь 15Х5МФБЧ с широкими интервалами легирования и микролегирования. Обе стали показали повышенную стойкость к углекислотной коррозии, однако нестабильность их механических и коррозионных свойств, сложность технологии термической обработки и неопределенность по работоспособности на месторождениях с высокой агрессивностью сред ограничили использование этих сталей только производством опытных партий НКТ. Требуется значительная доработка стали 15Х5МФБЧ как по выбору рационального химического состава, так и по выбору структурного состояния, обеспечивающего сочетание высоких механических свойств с высокой коррозионной стойкостью в агрессивных нефтепромысловых средах.

Необходимы значительные исследования для получения надёжных представлений о механизмах, кинетике и взаимодействии происходящих коррозионных процессов, а также для

выяснения причин локализации и ускорения разрушения. Вопрос осложняется тем, что результаты лабораторных испытаний на стойкость к углекислотной коррозии в значительной степени зависят от особенностей используемой методики и не всегда дают сопоставимые значения с результатами других лабораторий и с натурными испытаниями. Это требует расширения объёма промысловых испытаний, на которых целесообразно базировать основные выводы и принимаемые решения.

Со временем коррозионная агрессивность добываемых нефтяных сред и эксплуатационные нагрузки на оборудование только возрастают, что и обуславливает актуальность работы.

На основании проведенного анализа поставлена цель работы: повышение эксплуатационных свойств НКТ в средах с высоким содержанием CO₂, H₂S и бактериальной зараженностью на основе доработки состава и структурного состояния стали 15Х5МФБЧ.

Указанная цель может быть достигнута при решении следующих задач:

- Провести анализ накопления повреждаемости и развития коррозионно-механического разрушения НКТ в процессе эксплуатации в нефтепромысловых средах с высоким содержанием CO₂ и в средах, с высоким содержанием CO₂ и H₂S и бактериальной зараженностью.
- 2. Усовершенствовать существующую методику лабораторных испытаний на стойкость к углекислотной коррозии.
- Разработать методику промысловых испытаний НКТ в действующих скважинах с образцами сравнения в одной лифтовой колонне или сменой лифтовых колонн в одной скважине.
- Исследовать влияние содержания хрома, ванадия и модифицирования редко-земельными металлами (P3M) на механизм и кинетику развития углекислотной и многофакторной коррозии.
- 5. Уточнить состав стали 15Х5МФБЧ, разработать технические условия и изготовить опытную партию НКТ.
- Исследовать влияние термической и термомеханической обработок на механические и коррозионные свойства стали 15Х5МФБЧ и предложить рациональные режимы термообработки НКТ.
- Провести полный комплекс промысловых испытаний НКТ из стали 15Х5МФБЧ на месторождениях и в скважинах с высокой агрессивностью добываемых сред, провести сравнительный анализ с обычно используемыми НКТ.

На защиту выносятся:

- 1. Методики промысловых испытаний и результаты исследования изменения состояния НКТ в процессе эксплуатации в лифтовых колоннах.
- 2. Результаты исследований влияния состава и структурного состояния стали на формирование состава слоев продуктов коррозии и стойкость к СО₂-коррозии.
- 3. Результаты лабораторных исследований влияния модифицирования стали редкоземельными металлами на стойкость к бактериальной коррозии.
- Результаты промысловых сравнительных испытаний повреждаемости и работоспособности НКТ из доработанной стали 15Х5МФБЧ и НКТ из традиционных сталей.
- 5. Особенности формирования продуктов коррозии и защитных пленок в средах, насыщенных CO₂ и H₂S.
- Состав стали и технология термической обработки НКТ из стали 15Х5МФБЧ, обеспечившие повышенную работоспособность труб в месторождениях с высокой агрессивностью добываемых нефтяных сред.

Научная новизна (п.п. 1,3,6,9 паспорта специальности):

- Впервые обнаружено, что при длительном пребывании в CO₂-содержащих средах на поверхности стали с 5% Сг под продуктами углекислотной коррозии образуется защитная пассивирующая плёнка, прерывающая контакт металла с агрессивной средой.
- Показано, что добавление в сталь ванадия обогащает им продукты углекислотной коррозии (на порядок выше содержания в стали) и повышает стойкость стали к углекислотной коррозии.
- Экспериментально установлено, что при близких механических свойствах, бейнитные стали после нормализации и отпуска обеспечивают более высокую стойкость к углекислотной коррозии по сравнению с закалкой и отпуском.
- 4. Впервые показаны особенности развития коррозионного разрушения в процессе эксплуатации НКТ в скважинах с высоким содержанием CO₂, H₂S и бактериальной заражённостью, что выражается в образовании в продуктах углекислотной коррозии прослоек и включений сульфидов железа. Включения нарушают сплошность и снижают защитные свойства слоя.

Практическая значимость работы:

 Совершенствование методики лабораторных испытаний на стойкость к углекислотной коррозии (измерение концентрации ионов Fe²⁺ в коррозионной среде, периодичная замена среды и дополнительная оценка скорости коррозии по толщине слоя продуктов коррозии), позволило повысить точность измерений.

- Разработана методика промысловых испытаний НКТ, позволившая в составе одной лифтовой колонны или последовательной эксплуатацией колонн в одной скважине получить сравнительные результаты повреждаемости и работоспособности НКТ из разных марок сталей или с разным структурным состоянием.
- 3. Уточнен состав стали 15Х5МФБЧ и разработаны технические условия на производство НКТ, по которым получены опытные партии и налажено серийное производство.
- Для уточненной по составу стали 15Х5МФБЧ построена термокинетическая диаграмма распада переохлажденного аустенита, что позволяет целенаправленно выбрать и получить структурное состояние и режимы её термической и термомеханической обработки.
- 5. Предложены режимы термической обработки стали 15Х5МФБЧ, обеспечившие сочетание высоких механических свойств с высокой коррозионной стойкостью в агрессивных нефтепромысловых средах.
- 6. Промысловые испытания НКТ из доработанной стали 15Х5МФБЧ показали:
 - наработка на отказ (по усредненным показателям пяти скважин ОАО «Томскнефть» ВНК) в средах с высоким содержанием СО₂ в 16 раз выше, чем для НКТ из традиционных сталей;
 - наработка на отказ в средах с высоким содержанием CO₂ и H₂S и бактериальной зараженностью, при комплексном воздействии углекислотной, сульфидной и бактериальной коррозии в 4,8 раза выше, чем для НКТ из традиционно используемых сталей.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы были представлены и обсуждались на: XVIII международной научно-практической конференции "Трубы-2010" (Челябинск, 2010 г.); Международном научном симпозиуме «Актуальные проблемы прочности» (г. Витебск 2010, 2012 гг.); Международной конференции «Физика прочности и пластичности» (Самара 2012 г.); Международной конференции «Фазовые превращения и прочность кристаллов» (Черноголовка, 2012 г.); VIII Евразийской научно-практической конференции «Прочность неоднородных структур ПРОСТ 2016» (Москва, 2016 г.), VIII Международной школе с элементами научной школы для молодежи (Тольятти, 2017 г.); Международной конференции «Коррозия в нефтяной и газовой промышленности» (Самара 2016, 2017 гг.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 20 научных работы в т.ч. 6 статей в рецензируемых изданиях из перечня ВАК РФ, 3 статьи в изданиях, индексируемых в международной базе данных SCOPUS.

Связь работы с научными программами и производством

Работы выполнялась на основе хозяйственных договоров с нефтедобывающей компанией ОАО «ЛУКОЙЛ-Коми» и производителем труб нефтяного сортамента ОАО «ПНТЗ», а также при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, государственное задание №16.2314.2017/ПЧ

8

1. АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ ВОПРОСА И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ

1.1. Углекислотная коррозия

Проблема углекислотной коррозии нефтяного оборудования известна уже более 60 лет. С ростом агрессивности добываемых сред увеличивается и острота проблемы. Это обусловлено введением технологий, способствующих повышению нефтеотдачи и началом разработки глубоко залегающих газоконденсатных месторождений с пластовыми температурами свыше 80°C, давлением до 35 МПа и содержанием CO₂ в газовой фазе до 5% [2].

В начале 80-х годов проявилась интенсивная углекислотная коррозия в трубопроводах систем сбора нефти на месторождениях Западной Сибири, где интенсивность локальной коррозии достигала 7-8 мм/год. В настоящее время именно CO₂ коррозия является одной из наиболее распространенных причин преждевременного выхода из строя нефте- и газодобывающего оборудования.

С середины 80-х годов крупными зарубежными металлургическими (Sumitomo [3-6], Valurec [7], Nippon steel [8] и др.) и нефтедобывающими предприятиями (Elf [9], BP [8], Statoil [4,6] и др.) ведутся работы по повышению стойкости трубных сталей в CO₂-насыщенных средах.

Углекислотная коррозия возникает при взаимодействии поверхности металла с угольной кислотной (H₂CO₃), образующейся при растворении CO₂ в воде по следующей суммарной реакции:

$$CO_{2(ra3)} + H_2O_{(жидк)} \leftrightarrow H_2CO_{3(жидк.)}$$
(1.1)

Следовательно, наличие CO₂ и воды в нефтедобываемых средах является необходимым условием протекания карбонатной коррозии. Основной коррозионный процесс описывается катодными (1.2-1.4) и анодными (1.5-1.6) реакциями:

$$2H_2CO_3 + 2e^- \rightarrow H_2 + 2HCO_3^-$$
(1.2)

$$2\text{HCO}_3 + 2e^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{CO}_3^{2-} \tag{1.3}$$

$$2\mathrm{H}^{+} + 2\mathrm{e}^{-} \to \mathrm{H}_{2} \tag{1.4}$$

$$Fe \to Fe^{2+} + 2e^{-} \tag{1.5}$$

$$Fe + H2CO3 \leftrightarrow FeCO3 \downarrow + H2 (g) \uparrow$$
(1.6)

В результате этих реакций на поверхности корродирующей стали образуются отложения продуктов коррозии – карбоната железа FeCO₃. Очевидно, что образование отложений на поверхности стали будет оказывать влияние на развитие коррозионных процессов.

Углекислотная коррозия – сложный процесс, на который оказывает влияние целый ряд различных факторов [2], которые можно разделить на внешние (условия эксплуатации) и внутренние (свойства стали):

Внешние факторы

- условия эксплуатации: давление, температура, обводнённость, соотношение транспортируемых фаз;
- гидродинамика потока: скорость потока, режим потока у стенки трубы, положение по периметру (верхняя-нижняя образующая);
- состав транспортируемой среды: состав воды, pH in-situ (при фактических условиях эксплуатации), содержание органических кислот;
- фракционный состав углеводородной фазы;
- наличие асфальто-смоло-парафиновых отложений (АСПО);
- парциальное давление H_2S и CO_2 ;
- эффективность ингибитора коррозии;
- химический состав и микроструктура стали;
- буферизующие pH свойства подтоварной воды;
- наличие в средах кислорода и других веществ, активирующих коррозию.

Внутренние факторы:

- химический состав стали;
- структурное состояние и вид термической обработки;
- внутренние напряжения;
- загрязненность неметаллическими включениями;
- состояние поверхности (прокатная окалина и поверхностные дефекты).

Значительную роль в развитии процессов углекислотной коррозии играют отложения, образующиеся на поверхности стали. В общем случае они представляют собой смесь продуктов коррозии (карбонат железа, оксиды и метагидроксиды железа и некоторых легирующих элементов), образующихся при контакте стали со средой, минеральных отложений, осаждающихся окружающей среды структурных составляющих ИЗ И стали, не взаимодействующих со средой. Как правило, слабо или совсем не взаимодействуют с СО2насыщенной средой карбидная составляющая стали (цементит и карбиды) и некоторые виды неметаллических включений.

Принято считать, что скорость углекислотной коррозии зависит от свойств (состава, морфологии, динамики образования) продуктов коррозии. При этом сами свойства продуктов коррозии определяются химическим составом и структурным состоянием стали, а также условиями эксплуатации и составом окружающей среды. В зависимости от внешних условий и свойств стали продукты коррозии могут как обладать защитными свойствами, так и, наоборот, усиливать интенсивность разрушения стали. Помимо этого есть и другие факторы, оказывающие влияние на интенсивность коррозионных процессов.

1.1.2 Образование и кинетика кристаллизации карбоната железа

В соответствии с реакциями 1.1-1.6 карбонат железа является основным продуктов коррозии, образующимся при контакте углеродистой стали с CO₂-насыщенной средой. Формирование слоя продуктов коррозии оказывает решающее влияние на кинетику коррозионного разрушения стали [24,56,58]. Кристаллы FeCO₃ способны препятствовать развитию коррозионных процессов за счет блокирования контакта стали со средой. Таким образом, слой кристаллического FeCO₃ может служить диффузионным барьером [56]. Защитные свойства слоя определяются внешними факторами, такими как температура, pH, парциальное давление CO₂ и др. [56].

Процесс образования слоя продуктов коррозии зависит от термодинамики и кинетики процесса осаждения FeCO₃. Таким образом, пересыщение раствора является наиболее важным параметром, определяющим процесс роста и морфологию слоя [56, 58]. Константа термодинамического равновесия (Ksp) для реакции из приведенного выше уравнения (4.26) обычно определяется как;

$$K_{sp} = [Fe^{2+}] [CO_3^2]$$
 (1.7)

где К_{sp} - предел растворимости для образования FeCO₃.

Движущей силой образования $FeCO_3$ является пересыщение раствора (S) [58]. Существует две стадии образования $FeCO_3$ при достижении необходимой степени насыщения.: зарождение частиц и их рост [58,51]. Предполагается, что обе эти стадии связаны с относительным пересыщением (S_R):

$$S_R = (Q - Qeq)/Qeq = S - 1 \tag{1.8}$$

где Q - концентрация растворенного вещества, Qeq - равновесная растворимость.

Предполагается, что скорость, как зарождения, так и роста частиц связана с относительным пересыщение (S_R). Считается, что скорость зарождения увеличивается экспоненциально с увеличением относительного пересыщения (S_R), в то время как рост частиц изменяется линейно [58]. Следовательно, ожидается, что рост частиц FeCO₃ должен происходить при низком относительном пересыщении. Однако, когда степень относительного пересыщения высока, экспоненциально возрастает скорость зарождения. При этом она будет значительно превышать линейно возрастающую скорость роста частиц, тем самым предотвращая их роста и приводить к образованию нанокристаллических или даже некристаллических (аморфных) форм FeCO₃ [51].

Также известно, что если зарождение FeCO₃ возможно при S> 1, то скорость его роста значительно возрастает только при превышении критического пересыщения Sc [51]. Как показано в работе Guo и др. [51] это критическое пересыщение Sc и, следовательно, склонность к образованию кристаллической формы FeCO₃ должны сильно зависеть от pH раствора. Guo и

др. [51] пришел к выводу, что некристаллический FeCO3 образуется, если pH снижается, и что существует

критическое значение pH, выше которого интенсивное образование зародышей, в результате которого формироуется аморфный FeCO₃, будет подавлено ростом крупных кристаллов FeCO₃. На рисунке 1.1 схематически показано влияние морфологии FeCO₃ на коррозионные свойства стали в CO₂-насыщенной среде.



Рисунок 1.1. Схематическое изображение механизма CO₂ коррозии для сталей с малым содержанием хрома [51]

Влияние хрома в стали заключается в уменьшении pH раствора вблизи поверхности стали и последующем увеличении сверхкритического насыщения, необходимого для осаждения сидерита [62]. Предполагается, чтобы повышение коррозионной стойкости достигается за счет образования аморфного слоя FeCO₃ и Cr(OH)₃.

Результаты работы [62] приводят к следующей интерпретации механизма влияния хрома: присутствие Cr^{3+} в растворе уменьшает критическое перенасыщение, необходимое для осаждения сидерита, следовательно, изменяет кинетику зарождения и роста поверхностного слоя и изменяет его морфологию. Этот механизм подтверждается тем, что Cr^{3+} находящийся в растворе оказывает эффект независимо от того, был ли оно непосредственно добавлен в раствор или образовался вблизи поверхности в результате растворения стали.

1.1.3 Влияние условий эксплуатации и состава среды

Влияние рассматриваемых факторов в целом обусловлено их воздействием на кинетику образования/разрушения и морфологию продуктов коррозии, образующихся на поверхности стали.

Концентрация СО2

С увеличением концентрации CO₂ в попутной воде и газовой фазе увеличивается и агрессивность нефтедобываемых сред. Повышенная концентрация углекислого газа интенсифицирует осаждение на поверхности металла карбонатов ионов Ca^{2+} , Fe^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} и других ионов, входящих в состав водной фазы нефтяных скважин. Увеличение парциального

давления CO₂ приводит к повышению растворимости угольной кислоты, и, как следствие, понижению pH среды [10-17].

рН среды

Снижение pH приводит к увеличению скорости коррозии в CO₂-насыщенных средах, что обусловлено не только более интенсивным растворением стали но и увеличением растворимости продуктов коррозии и снижением их защитных свойств [10-14 и 18-21].

Поток

Увеличение скорости потока может приводить к увеличению скорости коррозии за счет затруднения образования продуктов коррозии и создания гальванопар вследствие локального повреждения уже образовавшихся пленок.

К образованию стабильных гальванопар также могут приводить и другие причины: турбулентность, вибрация, неметаллические включения, дефекты поверхности и др. [14, 18, 22-24].

Температура среды

Температура один из основных факторов, влияющих на развитие процессов углекислотной коррозии. В целом, температура оказывает значительное влияние на скорость образования продуктов коррозии. При низких температурах (ниже 60° C) карбонат железа обладает высокой растворимостью, поэтому образующиеся на поверхности стали продукты коррозии рыхлые и несплошные. Они не обладают защитными свойствами. С повышением температуры растворимость FeCO₃ снижается, слои продуктов коррозии становятся более плотными, твердыми, увеличивается их адгезия к поверхности металла. Это приводит к повышению их защитных свойств за счет создания барьера, препятствующего контакту металла с агрессивной средой, и как следствие к снижению скорости коррозии при температурах 80° C и выше [25, 28].

С другой стороны, в случае локального повреждения плотного слоя FeCO₃ возрастает вероятность развития локальной язвенной. Этим объясняется тот факт, что расчитаная по существующим моделям [29-37] скорость углекислотной коррозии в 2-7 раз ниже, чем измеренная в реальных условиях [38].

1.1.4. Влияние состава и структурного состояния стали

Наибольшая опасность углекислотной коррозии заключается в развитии локальных повреждений – язвенная (питтинговая) и мейза-коррозия. Максимальная скорость локальной коррозии оборудования нефтедобывающих скважин может достигать десятков миллиметров в год [39-41]. Именно локальная углекислотная коррозия является основным видом повреждения лифтовых колонн в месторождениях с высоким содержанием CO₂.

Механизм возникновения локальной формы является следствием периодического возникновения и удаления продуктов коррозии на отдельных участках корродирующего металла. Участки металла, свободные от продуктов коррозии, становятся анодами, а катодом являются сохранившиеся продукты коррозии. На поверхности металла образуются активные коррозионные макропары, приводящие к растворению анодов с высокими скоростями [45-46].

Основные факторы, определяющие переход от общей к локальной форме коррозии и скорость развития мейза-коррозии, приведены и описаны в работах [41-45, 2]:

- химический состав среды и морфология минеральных осадков, образующихся на поверхности металла в результате коррозии;
- скорость газожидкостного потока;
- химический состав водной фазы;
- химический состав стали, микроструктура и вид термообработки.

Перечисленные факторы, влияющие на форму проявления коррозии, кроме свойств металла, характеризуют месторождение и технологию добычи, Повлиять на указанные факторы достаточно трудно. Наиболее доступными для изменения являются химический состав и микроструктура сталей, используемых для изготовления нефтедобывающего оборудования, поэтому далее рассмотрены вопросы влияния состава, структуры и свойств сталей на стойкость к углекислотной коррозии.

Влияние химического состава стали

Легирующие элементы, входящие в состав стали, могут оказывать существенное влияние на стойкость стали к углекислотной коррозии. М.Кермани и др. [7] показали, что введение небольшого количества легирующих элементов, увеличивающих стоимость стали не более чем в 1,5 раза, позволяет в 3-10 раз повысить стойкость к CO₂ коррозии. В работе [7] было изучено влияние содержания легирующих и микролегирующих добавок в стали на скорость CO₂-коррозии. Полученная зависимость схематически представлена на рисунке 1.2. Как показали исследования ванадий и хром оказывают наиболее выраженное положительное влияние на стойкость стали к CO₂ коррозии оказывают. В работе [7] хром вводили в количестве 3% совместно с микролегирующими элементами (V,Ti,Mo и Nb) [7], что по мнению авторов позволило сохранить хром в твёрдом растворе и не расходовать на образование карбидов. Показано, что добавка 3% Сг и микродобавки Мо,V и Си в низкоуглеродистую сталь обеспечили более чем пятикратное увеличение коррозионной.



(Микро) легирующая добавка

Рисунок 1.2. Схематическая зависимость скорости углекислотной коррозии углеродистой стали от легирующих и микролегирующих добавок [7].

В работе [46] провели эксперименты по оценке влияния содержания хрома (0,0;0,5;1,0;3,0 и 5,0%Сr) на стойкость стали к углекислотной коррозии как в неподвижной среде, так и в потоке. Показано, что увеличение содержания хрома до 5% приводит к падению скорости CO₂-коррозии в 4-5 раз. Авторы связывают этот эффект с образованием продуктов коррозии, обогащенных хромом. Положительное влияние хрома на стойкость к углекислотной коррозии отмечается в большинстве работ по данной тематике [47-68].

Повышение стойкости хромсодержащих сталей связано с воздействием хрома на механизм и кинетику образования продуктов коррозии.

Фазовый, локальный химический анализы и фотоэлектронная спектроскопия показали, что хром присутствует в продуктах коррозии в виде аморфной фазы $Cr(OH)_3$ [51-65]. В образовании этого соединения участвует только хром, находящийся в стали в виде твёрдого раствора. Карбиды хрома, железа (цементит) и других элементов, не подвергаются растворению при контакте с CO_2 -насыщенными средами, вследствие чего сохраняя своё распределение переходят в продукты коррозии по мере растворения железной матрицы стали. Механизм образования продуктов коррозии на хромсодержащих сталях под воздействием CO_2 насыщенных сред приведен в работах [51,58,62]. Считается, что в процессе растворения (анодная реакция) происходит переход железа и хрома из матрицы в раствор в виде ионов Fe^{2+} и Cr^{3+} . При достижении определённой концентрации этих ионов в растворе образуются кристаллический карбонат железа (FeCO₃) и аморфный гидроксид хрома (Cr(OH)₃). Вследствие меньшей растворимости $Cr(OH)_3$ в среде пересыщение раствора ионами Cr^{3+} происходит сущесттвенно быстрее, чем ионами железа. По этой причине образование $Cr(OH)_3$ происходит непосредственно на границе раздела металл/среда без существенного выхода ионов Cr³⁺ в раствор [51]. Растворимость Cr(OH)₃ существенно меньше, чем растворимость FeCO₃ поэтому данная фаза является более стойкой к воздействию коррозионно-активной среды. Аморфная фаза обеспечивает защиту металла, сокращая или прерывая контакт с CO₂-насыщенной средой.

Влияние структуры стали.

При общем мнении о значительности влияния структуры на коррозионные свойства сталей, механизм влияния структуры остаётся не ясным. Принято считать, что структура в первую очередь определяет силу сцепления продуктов коррозии с поверхностью металла. Идея заключается в том, что карбидная фаза может упрочнить плёнку и более сильно прикрепить (прицепить) плёнку к поверхности стали. Соответственно становятся очень важными размер и распределение карбидных включений [69-71]. Было установлено, что наличие пластинчатого цементита в продуктах коррозии может стать причиной повышения скорости коррозии для сталей с феррито-перлитной структурой [72-74]. И.Кролет и др. [73] считают, что первичное зарождение слоя Fe₃C без наличия плёнки FeCO₃ способствует внутреннему окислению и значительно уменьшает адгезию продуктов коррозии. Наиболее высокой коррозионной стойкости соответствует быстрое образование сплошной плёнки FeCO₃, в которую затем врастает карбидная фаза металла [73].

На данный момент отсутствует единая точка мнения о механизме влияния структуры и термической обработки на кинетику формирования и прочностные и адгезионные свойства продуктов углекислотной коррозии (FeCO₃). В работе [69] показано, что обычная сталь с ферритно-перлитной структурой имеет коррозионную стойкость несколько выше закалённой и подвергнутой термической обработке легированной стали. Д.Стегман [75] считает, что игольчатая структура карбидных выделений способствует лучшей адгезии карбоната железа, однако при сравнении двух образцов с ферритно-перлитной и мартенсито-бейнитной структурами они не нашли значительных различий в скорости коррозии. В работе [76] к трубе с ферритно-перлитной структурой прикрепляли образец с мартенситной структурой. Испытания проводили в скважине при температуре 80°С; давлении забоя 3140 psi; 2,6 H₂S% и 6,5% CO₂; соотношение газа/нефти 103 м³/м³ и 36% воды. Показано, что труба коррозии не подвергалась, когда прикреплённый образец сильно прокорродировал, что объяснили различием структур. В работе [77] изучали коррозионную стойкость сталей N80 APJ с мартенситной и ферритноперлитной структурами и холоднокатаной UNSG 10180 сталью с ферритно-перлитной структурой, в лабораторных условиях при 71°С, парциальном давлении углекислого газа – 10 атм и 4% растворе NaCl в качестве электролита. Авторы отметили, что в процессе коррозионного разрушения стали образуются два вида слоев продуктов коррозии: «основной» слой, образующийся на месте растворившегося металла, он состоит из крупных кристаллов сидерита и «вторичный» слой, образующийся поверх основного. Образование «вторичного» слоя происходит когда весь раствор достигает насыщения критической степени насыщения карбонатом железа. Отмечено, что «основной» слой из FeCO₃, образовавшийся на образцах сталей с ферритно-перлитной структурой, более толстый и менее пористый, он лучше прикреплен, чем слой на образцах стали N80 с мартенситной структурой. Вторичный слой для обеих типов структур имеет более близкие характеристики. Авторы [76] считают, что разветвлённая структура цементита помогает прикрепить и удержать плёнку.

Приведённый обзор свидетельствует об отсутствии чётких представлений о влиянии состава и структуры сталей на механизм и кинетику процессов развития углекислотной коррозии в нефтедобываемых средах. В первую очередь это касается следующих вопросов, необходимых для разработки коррозионностойких сталей:

 отсутствуют чёткие представления о связи состава и строения продуктов коррозии с их защитными свойствами;

не определены зависимости и связи содержания хрома в стали и в продуктах коррозии,
не рассматривается возможность образования в продуктах коррозии пассивирующих защитных
плёнок из оксидов хрома;

Таким образом, основным способом снижения интенсивности всех форм проявления углекислотной коррозии является обеспечение образования продуктов коррозии, которые обладают высокими когезионными и адгезионными свойствами и затрудняют или прерывают доступ агрессивной среды к металлу. Процесс формирования защитных слоёв из продуктов коррозии в первую очередь определяется составом среды и химическим составом стали, а также структурой и свойствами стали.

1.2. СО2 коррозия в присутствии Н2S

На многих месторождениях помимо CO_2 присутствует и H_2S . Его парциальное давление может варьироваться от тысячных долей до десятков атмосфер. Особенности коррозионных процессов, обусловленные наличием H_2S , представляют большой интерес [78-84]. Коррозия углеродистой стали в присутствии H_2S почти всегда приводит к образованию отложений сульфида железа, которые являются основным фактором, оказывающим решающее влияние на развитие коррозионных процессов.

Растворенный в воде H₂S образует слабую кислоту, поэтому может считаться дополнительным источником ионов водорода. Также нужно иметь в виду возможность прямого восстановления H₂S. В общем случае коррозия железа в присутствии H₂S может быть записана следующим образом:

$$Fe_{(s)} + H_2S \rightarrow FeS_{(s)} + H_2$$

Важным является то, что указанная реакция почти всегда приводит к образованию твердого сульфида железа (как правило, макинавита), который можно наблюдать на поверхности корродирующей стали даже в присутствии очень малого количества сероводорода. Образование осадка возможно даже при концентрации сероводорода ниже термодинамического предела растворимости.

Образующийся в результате коррозионных реакций слой макинавита очень плотный, тонкий (менее 1мкм), имеет хорошую адгезию к поверхности металла. Он является эффективным барьером, препятствующим контакту металла с коррозионно-активной средой. Таким образом, данный слой оказывает значительное влияние на скорость смешанной CO₂/H₂S коррозии.

Эксперименты показывают, что даже незначительное количество растворенного в воде сероводорода влияют на скорость углекислотной коррозии. При наличии большого количества H_2S может образовываться внешний слой отложений, состоящий из смеси сульфидов и карбонатов железа, который так же является дополнительным диффузионным барьером. Тем не менее, этот внешний слой более пористый, и имеет слабую адгезию к металлу. Он может разрушаться и отслаиваться от поверхности под механическим воздействием среды, что в свою очередь приводит к образованию турбулентных потоков вблизи поверхности стали.

С течением времени макинавит может трансформироваться в другие формы (менее растворимые и более стабильные) сульфида железа: пиротит и троилит. При очень высоких концентрациях H₂S образуются пирит и элементарная сера. Тем не менее, четкой взаимосвязи между типом образующихся сульфидов железа и интенсивностью коррозионных процессов не выявлено.

Изучением влияния очень малых концентраций H_2S на интенсивность процесса углекислотной коррозии занимались многие ученые. В работе [85] было показано, что при концентрации H_2S от 10 до 350ppm скорость коррозии снижается в 5-10 раз (рисунок 1.3). Эксперименты проводились на стали X65 при pH 5, давлении 1 бар и температуре 20°С. Аналогичные результаты были получены после большого количества экспериментов, проведнных в различных условиях: давление от 1 до 7бар и температурах среды 20, 60 и 80°С (рисунок 1.4). Во всех случаях снижение скорости коррозии было обусловлено образованием тонких пленок макинавита и подавлением анодной реакции. Авторы предполагают, что этот эффект является универсальным и зависит только от концентрации H_2S .



Рисунок 1.3. Влияние концентрации H₂S на скорость коррозии углеродистой стали X65 в CO₂ насыщенном растворе с pH 5, при давлении 1 бар, температуре 80°C и частоте вращения образца 1000об/мин [85]



Рисунок 1.4. Скорость коррозии, полученная при испытаниях в различных средах: pH<5, P 1-7бар, T 20-80 °C, частота вращения от 0 до 3м/с [85]

Аналогичные результаты были получены в работе [86]. Эксперименты проводились на низкоуглеродистой стали 1018 при рН 3 и рН 4, концентрации H₂S 100ppm, температуре 25 °C и атмосферном давлении.



Рисунок 1.5. Скорость коррозии углеродистой стали при рН 3 и рН 4 [86]

Интересные результаты по влиянию концентрации сероводорода на процессы углекислотной коррозии были получены в работе [87]. Исследования проводились на стали X60 в следующих условиях: концентрация CO_2 10ммоль/л, концентрация H_2S от 0 до 4ммоль/л, температура 65 °C. Скорость чистой углекислотной коррозии (в отсутствии H_2S) составила 0,34мм/год. Добавление H_2S в количестве от 0,05 до 2 ммоль/л привело к снижению скорости коррозии до 0,25мм/год. Дальнейшее повышение концентрации сероводорода привело к росту скорости коррозии с 0,25 до 0,28мм/год (рисунок 1.6).



Рисунок 1.6. Зависимость скорости общей коррозии стали от концентрации H₂S [87]

Исследование образующихся продуктов коррозии с помощью электронного микроскопа показало, что в отсутствии H₂S продукты коррозии рыхлые, поэтому не оказывают защитного действия. Добавление 0,05-2ммоль/л H₂S приводит к образованию плотного слоя сульфида железа (макинавита), подавляющего диффузионные процессы. Это приводит к снижению скорости коррозии. Увеличение концентрации сероводорода до 4ммоль/л приводит к снижению рН раствора, что в свою очередь повышает скорость анодного растворения. За счет этого на отдельных участках происходит разрыхление и отделение слоя продуктов коррозии. Авторы приходят к выводу, что повышение концентрации (от 4ммоль/л и выше) сероводорода создает условия для развития язвенной коррозии.

В работе [88] проведено исследование влияния pH на защитные свойства сульфидов железа, образующихся в процессе CO₂/H₂S коррозии. По результатам проведенной работы установлено, что наименьшими защитными свойствами обладают продукты коррозии, образующиеся в диапазоне pH от 6,5 до 8,8 (рисунок 1.7). Авторы связывают этот эффект с фазовым составом: в указанном диапазоне pH единственной фазой в составе продуктов коррозии был макинавит. В остальных случаях в состав помимо макинавита входили пирит и троилит.



Рисунок 1.7. Зависимость обратной функции защитных свойств (1/Р) продуктов коррозии от pH при концентрации H₂S равной 2,00 psia. Общая площадь образца 29,04 см² [88]

Lichti и др. в работе [89] проанализировали опыт использования геотермальных скважин в Новой Зеландии, среды которых содержат CO_2 и H_2S . Они пришли к выводу, что даже тончайшие сульфидные пленки способствуют снижению скорости коррозии Тем не менее на большинстве исследуемых объектов скважинного оборудования были обнаружены язвенные повреждения, вне зависимости от фазового состава сульфидных пленок. В случаях, когда сульфидные пленки обладали хорошей адгезией к поверхности металла, скорость язвенной коррозии могла в 10 и более раз превышать скорость общей коррозии. В 2006 году вышла обзорная статья Stephen N. Smith [83] по проблеме углекислотной коррозии в присутствии H_2S , охватывающая литературные данные за 60 лет. В статье приведены выдержки из более чем ста работ, посвященных данной тематике. Примечателен тот факт, что ни в одной статье не рассматриваются особенности CO_2/H_2S коррозии сталей, легированных хромом. И хром, содержащийся в стали и сероводород, растворенный в водной среде оказывают значительное влияние на кинетику формирования и состав продуктов коррозии. Вопрос совместного влияния двух этих факторов на развитие коррозионных процессов остается открытым.

В последнее время возрастает интерес к данной проблеме. В журнале NACE Corrosion Journal только за 2016 год вышло порядка 10 статей [90-98], посвященных изучению процессов коррозионного по смешанному CO_2/H_2S механизму. Многие авторы сходятся в том, что фактором, определяющим переход от общей коррозии к язвенной, является температура среды, так как она влияет на фазовый состав, плотность и кинетику образования продуктов коррозии. Продукты коррозии, образующиеся при 40 и 60°C более рыхлые, чем образующиеся при 80°C. Образование рыхлых продуктов коррозии увеличивает риск развития язвенной коррозии.

В работе [94] рассмотрено влияние хрома и концентрации сероводорода на коррозионное разрушение стали с 3% хрома в в CO_2 -H₂S насыщенной среде и проведены сравнительные лабораторные коррозионные испытания с углеродистой сталью X60. Исследования показали, что хром снижает скорость общей коррозии стали в среде, содержащей одновременно CO_2 и H₂S (от 0 до 100кПа). При этом на стали с хромом образовался двойной слой продуктов коррозии, состоящий из внутренней прослойки, представленной аморфной хромсодержащей фазой (Cr(OH)₃) и внешней прослойки, представленной сульфидом железа (FeS). Процессы язвенной коррозии в данной работе не моделировали.

1.3. Коррозионное растрескивание в присутствии H₂S

1.3.1. Агрессивные среды

Оборудование нефтепромыслов претерпевает воздействие сырой нефти, представляющей собой эмульсию углеводородов и пластовой воды, в которых растворены S-, N-, Cl-, и О-содержащие органические соединения, H₂S, CO₂, O₂ и др.

Углеводороды в отсутствие водной фазы сами по себе неагрессивны и могут защищать металл от коррозии за счет гидрофобизации и, возможно, адсорбции азотсодержащих соединений. Агрессивность углеводородов обусловлена водной фазой, содержащей CO₂, H₂S, хлориды и др. Обводненность нефти может достигать 98%. Агрессивность водной фазы возникает при содержании в сырой нефти пластовой воды от 10%.

Наиболее агрессивны хлоркальциевые пластовые воды, минерализация которых (CaCl₂, NaCl, MgCl₂ и др.) доходит до 15%, а в отдельных случаях и до 25%. В некоторых пластовых водах отмечается так же содержание сульфидов, бромидов, иодидов, боратов.

Элементарная сера по отношению к черным металлам практически неагрессивна при температуре ниже 120°. Из всех сернистых соединений по отношению к сталям наиболее агрессивен сероводород. Агрессивность остальных сернистых соединений главным образом обусловлена их способностью образовывать H₂S в результате распада (термическая диссоциация, гидролиз и т.д.). Другим источником сероводорода в пластовых водах могут быть сернистые бактерии. [99].

1.3.2. Растрескивание стали

Наиболее опасна своим последствиям форма по водородного разрушения, проявляющаяся растрескивании стали вследствие возникающего результате В В наводороживания серьезного ухудшения механических свойств металла. Сюда относится и разрушение вследствие водородной усталости под действием циклических нагрузок. Для водородного растрескивания достаточно сравнительно небольших содержаний водорода в стали.

Представления о механизме водородного растрескивания строятся на известных особенностях взаимодействия водорода с насыщенным металлом – преимущественной миграцией его в участки повышенного трехосного напряжения и деформация ферритной матрицы в результате растворения в ней водорода. Считается, что достаточно высокий по концентрации раствор водорода образуется в кристаллической решетке непосредственно впереди острия развивающейся трещины. Это способствует деформации металла. Такая деформация имеет микроразмеры и может быть обнаружена только с помощью электронного микроскопа. Предполагается, что на образующейся при росте трещины ювенальной поверхности облегчается абсорбция кристаллической решеткой частиц водорода, способствующих растрескиванию.

Кинетика развития трещин включает стадии:

1) инкубационного периода;

2) зарождение трещины;

3) медленного её роста;

4) быстрого её прохождения по неповрежденному сечению металла.

Инкубационный период рассматривается как время, необходимое для создания критической локальной концентрации водорода в точке перед возникающей трещиной. Этим объясняется уменьшение инкубационного периода с ростом напряжений, содержанием

водорода в стали, облегчением диффузии водорода в металле (за счет варьирования химического состава, структуры). Переход от стадии медленного развития трещины к стадии быстрого разрушения связывается с приближением напряжения $\sigma_{\text{внеш}}$ (от внешней нагрузки) к величине σ_{непов} вследствие уменьшения толщины неповрежденной стенки металла. Одним из важных практических проявлений инкубационного периода водородной хрупкости является то, что проведение испытаний металла, наводороженного в течение времени, не достигающего продолжительности инкубационного периода, не позволяет выявить падения пластичности и других характеристик, ухудшаемых В результате наводороживания. Водородное растрескивание углеродистых и низколегированных сталей сопровождается образованием транскристаллитных трещин [99].

Значительную роль в зарождении и развитии трещин в стали играют неметаллические включения. В работе Иоффе А.В. [100] проведено исследование механизма разрушения трубных сталей (на примере стали L80) в сероводородсодержащей среде. Было установлено, что стадийность множественного разрушения исследованных материалов в среде сероводорода характеризуется: 1) развитием вблизи неметаллических включений зон пластической деформации, служащих ловушками водорода; 2) образованием хрупких микротрещин в пределах пластических зон; 3) ростом числа локальных участков разрушения и их слиянием с образованием кластеров скола и квазискола; 4) накоплением и развитием кластеров до образования магистральной трещины. На примере стали, содержащей удлиненные сульфиды и стали, модифицированной кальцием показано, что глобуляризация включений и уменьшение их размеров замедляют процесс зарождения и развития водородных микротрещин.

1.3.3. Факторы, влияющие на стойкость стали к СКРН

Структура стали оказывает существенное влияние на склонность к водородному растрескиванию – наиболее подвержены стали с мартенситной структурой. Максимальная величина внутренних напряжений, при которой становится возможным растрескивание, отмечается для сталей с ферритной структурой. Стойкость к водородному растрескиванию для сталей с мартенситной структурой не зависит от химического состава. Отмечается локализация разрушений в зонах скопления мартенсита, глее твердость значительно выше, чем на соседних участках металла. Никель и марганец увеличивают склонность к водородному растрескиванию, а стойкость к водородному охрупчиванию повышается добавкой кремния. Однако присутствие мартенсита не является необходимым условием растрескивания. Его влияние сказывается в усилении склонности к растрескиванию вследствие создания дополнительных внутренних напряжений в Водородное растрескивание металле. поражает углеродистые И низколегированные стали и с полным отсутствием мартенсита в структуре. Высокопрочные

низколегированные стали, как правило, в большей степени подвержены хрупкому водородному разрушению, чем менее прочные углеродистые стали. Это явление отражает общую закономерность возрастания склонности к водородному растрескиванию стали при повышении её прочности и твердости.

Снижение предела прочности стали на растяжение в результате наводороживания в сероводородных растворах происходит тем сильнее, чем выше исходная прочность металла. Вместе с пределом прочности на растяжение при выдержке в сероводородных растворах, как правило, уменьшается относительное удлинение и поперечное сужение, что так же наблюдается в большей степени у более прочных сталей. Существует представление о критической величине твердости, ниже которой сталь практически не подвергается растрескиванию при наводороживании независимо от величины напряжений. Считается, что эта величина снижается в результате предварительной пластической деформации. Широко применяемые для изготовления нефтегазодобывающего оборудования высокопрочные стали обладают относительно более высокой склонностью к сероводородному растрескиванию. Так, чем выше исходная твердость стали, тем больше её склонность к сероводородному растрескиванию.

1.3.4. Влияние химического состава на прочность и коррозионную стойкость сталей в сероводородсодержащих средах

В настоящее время многие исследователи считают, что химический состав в меньшей степени, чем структура, влияет на стойкость сталей к растрескиванию в сероводородсодержащих средах. Однако химический состав может влиять напрямую на коррозионную стойкость или косвенно – через структуру и прочность. В связи с этим Э.М. Гутман считает, что изменение схемы легирования может оказаться более технологичным способом воздействия на структуру стали, чем термообработка [101].

К настоящему времени в литературе хорошо разработаны вопросы влияния основных примесей и легирующих элементов стали; вопросы комплексного легирования и микролегирования изучены в меньшей степени.

Сера, фосфор, олово и сурьма, а также соединения этих элементов затрудняют рекомбинацию атомов водорода, т.е. являются стимуляторами наводороживания. Эти же элементы вызывают отпускную хрупкость стали.

Повышенное содержание серы опасно главным образом из-за образования сульфидов, являющихся коллекторами молизующегося водорода.

Указанные элементы (особенно фосфор) усиленно сегрегируют на границах зерен, охрупчивая металл. Сегрегации S и P на границах зерен могут способствовать диффузии водорода вглубь металла.

Таким образом, в стали, стойкой против водородного охрупчивания, содержание данных элементов должно быть минимальным (не более 0,015% P, 0,01% S, 0,01% Sb, 0,01% Sn).

Сегрегация азота, не связанного в нитриды и карбонитриды, приводит к снижению взаимной адгезии зерен и, следовательно, к охрупчиванию металла. Определяющее значение имеет тип образующихся в стали нитридов.

Углерод является основным элементом в стали. Повышение его концентрации от 0,04 до 0,45% в сталях, термообработанных на одинаковый предел текучести, снижает коррозионную стойкость почти в 2 раза; впрочем, такой подход критикуется. При повышении содержания С до 0,9% увеличивается количество поглощенного водорода; в связи с этой зависимостью допускается возможность взаимодействия водорода с некоторыми атомами углерода в твердом растворе. Хотя авторы обзорных работ подчеркивают недостаточную изученность влияния С, в целом при водородном охрупчивании углерод характеризуется как вредная примесь. Рекомендуется ограничивать его содержание концентрацией 0,25%.

Традиционное присутствие в трубных сталях марганца связано с его положительным влиянием на механические характеристики стали, прежде всего, на температуру вязко-хрупкого перехода. Влияние Mn на стойкость сталей в H₂S-содержащих средах оценивается неоднозначно (рисунок 1.7).

По-видимому, влияние Mn связано с образованием включений MnS [102]. Так, наблюдалось увеличение скорости роста трещин в трубных сталях API X52, X60, X70 (типа 08XГН), легированных марганцем. В то же время Mn положительно влиял на стойкость сталей API X52, X65 с низким содержанием серы и добавками P3M и кальция.

Большие концентрации Mn (более 2%) нежелательны из-за появления в стали бейнитной составляющей. Отмечается, что вредное влияние Mn зависит от содержания углерода в стали (безопасная концентрация Mn снижается при повышении концентрации C).

Таким образом, присутствие марганца в сталях, предназначенных для эксплуатации в H₂S-средах, как правило, нежелательно. Следует использовать стали с содержанием Mn не более 1,5%.

Влияние марганца и хрома сказывается на физико-химические процессы, протекающие на границе сталь - среда. Обнаружено повышение концентрации этих элементов в продуктах сульфидной коррозии, что обусловило их ускоряющие (марганец) и тормозящие (хром) влияние на продолжительность выявленных стадий развития коррозии. Легирование стали хромом (до 1%) способствует образованию хромсодержащих оксидов, прочно связанных с металлом и обладающих повышенным защитным эффектом. В сталях содержащих марганец более 1%, установлено образование наряду с сульфидами железа сульфидов марганца. Существенное

различие размеров кристаллической решетки сульфидов ускоряет разрыхление, отслаивание продуктов коррозии и наводороживание металла.

Присутствие никеля в стали приводит к снижению диффузионной подвижности водорода (т.е. к повышению его критической концентрации). Содержание Ni до 0,04% не влияет на диффузию водорода, однако увеличение концентрации до 0,1% понижает коэффициент диффузии более чем в 3 раза. Содержание Ni более 1% уменьшает сопротивление водородному охрупчиванию даже низкопрочных сталей, что связывают с образованием в структуре стали неотпущенного мартенсита. Отмечается, что при содержании Ni более 30% сталь становится стойкой к сульфидному растрескиванию даже при наличии мартенсита, однако такое легирование экономически неэффективно.

Микролегирование карбонитридообразующими элементами способствует измельчению зерна и упрочнению стали дисперсными частицами, а также образованию стабильных нитридов. Оптимальное содержание этих элементов: 1,0...1,5% Cr, 0,4...0,5% Mo, 0,02...0,06% Nb, 0,05% Ti, 0,1% V. Карбидообразующие элементы положительно влияют на стойкость к сульфидному растрескиванию, однако их концентрация зависит от содержания углерода и не должна превышать 0,8%.

Микролегирование стали ванадием позволяет получить в металле субмикродисперсные карбонитриды размером 10-100 нм. Равномерно распределенные по объему карбонитриды V(C,N), как и сульфиды, служат ловушками водорода. Однако благодаря их мелкодисперсности, многочисленности и равномерности распределения по объему, такие ловушки могут снижать диффузионную подвижность водорода и препятствовать накоплению его предельной концентрации вблизи более опасных водородных ловушек, таких как сульфиды.

Микролегирование ванадием действительно сокращает, как общее количество трещин, так и их длину. Таким образом, затруднен как процесс образования, так и процесс слияния водородных трещин, поскольку расстояния между первичными микротрещинами велики.

Результаты количественного металлографического анализа подтверждаются данными фрактографического анализа. В случае применения микролегирования ванадием, охрупченные участки на изломах обнаружены только вблизи отдельных сульфидов. Механизм разрушения в остальных участках – вязкий ямочный.

Микролегирование ванадием позволяет дополнительно повысить стойкость стали, содержащей удлиненные сульфиды, к растрескиванию под воздействием наводороживания. Сталь 20Ф, содержащая серу в количестве 0,016% и удлиненные сульфиды, имеет пороговое напряжение СКРН 80% от минимально гарантированного предела текучести. Это является высоким показателем для относительно дешевой стали, выплавленной мартеновским способом.



Рисунок 1.8. Влияние легирующих элементов на предел текучести и пороговые напряжения при сульфидном растрескивании низколегированных сталей [102]

1.4. Бактериальная коррозия

В последние годы коррозия металлических и неметаллических материалов стала объектом исследования микробиологов. Роль биологического фактора в коррозии металлов и повреждениях различных неметаллических материалов трудно преувеличить. Микробному разрушению практически подвергается все, что нас окружает: металл, бетон, стекло, камень, резина, кожа, асфальт, текстиль, пластмассы, смазки и др. По данным Booth (1964), более 50% коррозионных повреждений трубопроводов может быть отнесено за счет деятельности

микроорганизмов, a Butlin и Postgate (1954) приписывают микроорганизмам 3/4 всех потерь от коррозии [103].

Booth (1971) считает, что участие микробов в процессе коррозии двояко: 1) путем создания агрессивных сред, образующихся в результате накопления таких продуктов жизнедеятельности, как кислоты, щелочи, сульфиды и другие агрессивные ионы; 2) путем непосредственного участия в одной или более электрохимических реакциях на поверхности корродируемого субстрата, что способствует началу или усилению электродных реакций

В нефтедобывающей промышленности 80% коррозионных разрушений осуществляется сульфатредуцирующими бактериями (Lichtenstein, 1968 а). В зависимости от экологических условий в коррозионном процессе принимают участие различные группы микроорганизмов. Наиболее активными коррозионными агентами являются тионовые и нитрифицирующие бактерии, создающие кислые агрессивные среды, сульфатредуцирующие бактерии — основной агент анаэробной биокоррозии, гетеротрофные микроорганизмы, образующие коррозионно активные метаболиты (NH₃, CO₂, H₂S, органические кислоты).

Одним из важнейших факторов, обусловливающих развитие микроорганизмов в нефтяном месторождении, является органическое вещество самой нефти. В настоящее время известно, что все органические вещества разрушаются микроорганизмами при благоприятных условиях более или менее быстро.

Сырые нефти по своему составу весьма различны, но качественно состоят из углеводородов и гетероциклических соединений, содержащих кислород, серу, азот и микроэлементы. Кроме того, в нефти обнаруживаются сероводород и элементарная сера. Источником серы по всей вероятности, служит сероводород, образовавшийся за счет деятельности сульфатредуцирующих бактерий в сырой нефти.

Механизмы анаэробной коррозии

Этот вид коррозии наблюдается в анаэробных нейтральных условиях. На практике анаэробная коррозия часто носит местный характер и определяется по наличию продуктов коррозии черного цвета и запаха сероводорода. Продукты коррозии легко отделяются от поверхности металла, причем под ним зачастую образуется питтинг [104].

Голландские исследователи первыми обратили внимание на тот факт, что среда, в которой имеет место анаэробная коррозия железа и стали, содержит значительное количество сульфатредуцирующих бактерий из рода Desulfovibrio. Условия, в которых этот феномен имел место, точно соответствовали условиям, необходимым для роста именно этой группы бактерий. Они предположили, что бактерии используют поляризованный водород с поверхности металла для своих диссимиляторных процессов, т.е. сульфатредукции. В условиях анаэробиоза сульфатредуцирующие бактерии действуют как заместитель кислорода в деполяризационной

реакции, позволяя таким образом протекать коррозии. На основании этих наблюдений сделан вывод о том, что: коррозия стимулируется удалением водорода с катодной зоны поверхности металла; водород используется для бактериями для восстановления сульфатов до сульфидов, в отсутствии активных сульфатредуцирующих бактерий катод поляризуется и коррозия прекращается.

В дальнейших работах было показано, что гидрогеназоположительные штаммы сульфатредуцирующих бактерий являются причиной более высокой скорости коррозии по сравнению с коррозией, вызываемой штаммами не обладающими этим ферментом (Booth, Wormwell, 1962). Активность гидрогеназы определялась с помощью манометрического метода Варбурга по величине коэффициента поглощения водорода, которая показывает способность гидрогеназной системы использовать элементарный водород для восстановления сульфатов.

Ассоциации анаэробных бактерий образуют слизь, такой механизм является своеобразной защитой от химического и механического воздействия для сульфатредуцирующих бактерий.

Добавка церия в низколегированную сталь подавляет негативное влияние серы на коррозионную стойкость в присутствии сульфатвосстанавливающих бактерий. Церий существенно уменьшает длину сульфидных включений и их вытянутость независимо от других элементов, входящих в состав стали. В стали модифицированной церием не обнаружена локализация микробов вокруг неметаллических включений. Плотность коррозионных язвенных поражений, глубина и объем язв в стали, содержащей церий, существенно меньше.

1.5. Структурное обеспечение сочетания высоких прочностных и пластических

свойств

Необходимые характеристики трубных сталей по прочности, вязкости, трещиностойкости, хладостойкости, свариваемости, а тем более по коррозионной стойкости для труб нефтяного сортамента, не могут быть получены на основе ферритно-перлитных структур, которые имеют ограничения по совмещению свойств (прочность-пластичность), а также по пределу текучести (<500 МПа). Необходимо переходить от ферритно-перлитных структур к более дисперсным структурам, обеспечивающим сочетание высокой прочности с высоким сопротивлением хрупкому разрушению.

Такие структуры углеродистых сталей формируются при улучшении (закалка+высокий отпуск) или в результате промежуточного (бейнитного) превращения переохлаждённого аустенита. Бейнитные структуры по сравнению со структурами отпущенного мартенсита как правило, обладают более высоким сопротивлением к хрупкому разрушению и могут быть

получены при охлаждении с прокатного нагрева, т.е. без дополнительной термической обработки. Примеры освоения термомеханической обработки описаны в работах [105-110].

1.5.1. Морфология и свойства низкоуглеродистых бейнитных структур

Попытки разработать трубные стали с бейнитной структурой при содержании углерода, соответствующем стали с ферритно-перлитной структурой окончились неудачей из-за узости температурного интервала получения нижнего бейнита, и соответственно технологических трудностей проведения специальной изотермической закалки труб.

Более рациональным способом получения бейнитных структур является снижение содержание углерода ниже 0,1% и изменение композиции легирования. Сочетание высоких механических свойств обеспечивают дисперсные бейнитные структуры, включающие минимальное количество мартенсита и допустимое содержание продуктов диффузионного превращения, которые образуются в технологическом интервале непрерывного охлаждения. Бейнитные структуры такого типа можно получить в углеродистых сталях, реализуя следующие технологические решения:

- применение специальной системы легирования (Mo-Ni-Cu-Cr, с микролегирующими добавками Nb,Ti,V,B) для расширения области промежуточного превращения диаграмм термокинетического распада аустенита, что обеспечивает получение бейнитных структур одного вида в широком интервале скоростей охлаждения, включающем и охлаждение на воздухе. Микролегирующие добавки замедляют рост аустенитного зерна и тормозят процессы рекристаллизации, что определяет эффективность термомеханического упрочнения при прокатке и обеспечивают существенное упрочнение за счёт дисперсионного твердения;

- использование ускоренного охлаждения с прокатного нагрева, что позволяет для некоторых схем легирования получить необходимые бейнитные структуры;

- применение термомеханической обработки (контролируемая прокатка) с деформацией формообразования горячекатаных труб и листового проката при температурах ниже температур рекристаллизации или в области происходящих γ-α превращений, что обеспечивает получение мелкого зерна и дисперсных бейнитных структур с высоким сопротивлением разрушению.

1.5.2. Механизм и кинетика бейнитного превращения

Бейнитное (промежуточное) превращение аустенита протекает в температурной области между перлитным и мартенситным превращениями.

Соответственно, кинетика этого превращения и получаемые структуры имеют черты кинетик и структур диффузионного перлитного и бездиффузионного мартенситного превращений. Бейнитное превращение в сталях происходит при температурах ниже порога рекристаллизации (500-450 °C), т.е. при температурах когда полностью подавлено

диффузионное перемещение атомов основного компонента – железа и образование перлита путем неупорядоченной γ-α перестройки становится невозможным. В то же время выше 200-250 °C ещё достаточно активно происходит диффузия углерода, которая перераспределяет углерод и делает возможным выделение карбидов из аустенита и феррита [111].

Бейнитное превращение было открыто более 80 лет назад. Некоторое обобщение имеющихся представлений сделано Н.К. Бхадешиа [112] в 2001 году, однако механизм превращения всё еще остается дискуссионным. Наиболее часто используется схема промежуточного превращения, предложенная Р.И. Энтиным [113]. В ней показана последовательность элементарных процессов, происходящих при бейнитном распаде аустенита. Р.И. Энтин считает, что в переохлажденном аустените в температурном интервале промежуточного превращения (от 500 до 200 °C) происходит диффузионное перераспределение углерода и аустенит разделяется на участки, обеднённые и обогащённые углеродом. С уменьшением концентрации углерода снижается температура начала мартенситного превращения. Из образовавшегося пересыщенного α -раствора (мартенсита) при температурах промежуточного превращения начинается выделение карбида (цементита или є-карбида).

Для низколегированных углеродистых сталей в процессе бейнитного превращения в зависимости от развития диффузионных процессов также происходит выделение избыточных и карбидных фаз, что меняет концентрацию углерода и других легирующих элементов и определяет фазовые и структурные особенности образующихся продуктов распада аустенита. Кроме того, неопределёнными являются и места предпочтительного образования зародышей бейнита (границы зёрен аустенита, внутризёренное зарождение, неметаллические включения, карбидные выделения и границы образовавшихся фаз), реализация которых зависит от скорости охлаждения и может меняться в процессе превращения.

Скорость охлаждения оказывает наибольшее влияние на вид бейнитных структур. Увеличение скорости охлаждения повышает термодинамическую движущую силу образования центров зарождения, увеличивает количество и снижает размер зародышей. Таким образом, вид, количество, распределение и форма фаз, образующихся при бейнитном превращении определяется скоростью охлаждения.

Традиционно бейнитные структуры углеродистых сталей разделяют на верхний и нижний бейниты, в соответствии с их образованием в верхней или нижней части температурного интервала промежуточного превращения. Основное различие связано с характером распределения карбидной фазы. В верхнем бейните карбидные частицы в основном расположены по границам между рейками (кристаллами) феррита, а в нижнем бейните

карбидные включения преимущественно находятся внутри пластин α-фазы. Это обуславливает резкое отличие механических свойств этих видов бейнита.

Верхний бейнит обладает низкими пластичностью и ударной вязкостью, что обусловлено наличием в структуре грубых карбидных выделений, расположенных по границам ферритных кристаллов. При динамическом нагружении разрушение сталей со структурой верхнего бейнита происходит транскристаллическим путем.

Нижний бейнит в отличие от верхнего, несмотря на более высокую прочность, имеет более высокие значения пластичности и ударной вязкости. При переходе от верхнего бейнита к нижнему, наблюдается более вязкий характер развития трещин. Для нижнего бейнита характерна низкая чувствительность к надрезу, повышенные характеристики вязкости разрушения и циклической выносливости. Эти свойства особенно ценны с учетом специфики условий эксплуатации насосно-компрессорных труб.

Высокая вязкость нижнего бейнита обусловлена расположением карбидных выделений внутри пластин α-фазы и наличием остаточного аустенита, находящегося в виде тонких непрерывных прослоек между пластинами α-фазы и являющегося препятствием на пути распространения трещин.

Карбидной фазой в углеродистых нелегированных сталях в большинстве случаев является обычный цементит Fe₃C. В нижнем бейните при переохлаждении ниже 350 °C можно также обнаружить метастабильный є-карбид. Скорость его зарождения больше, чем у цементита, так как є -карбид ближе по структуре к аустениту и для образования его зародыша требуется меньше энергии. При нагреве стали со структурой нижнего бейнита выше температур 350 °C метастабильный є -карбид заменяется цементитом [111,115].

В низкоуглеродистых сталях при бейнитном превращении аустенит распадается на реечный (пакетный) мартенсит, неравновесный феррит, карбидные выделения и остаточный (нераспавшийся) аустенит. Карбиды при превращении могут выделяться как из аустенита, так из образовавшихся фаз (феррита и мартенсита). Количественное соотношение и структурные особенности образующихся фаз определяет скорость охлаждения, обуславливающую механизм и кинетику процессов превращения.

1.5.5. Формирование карбидной фазы при отпуске мартенситных и бейнитных структур

Отпуск бейнитных структур обеспечивает снятие остаточных напряжений, прохождение процессов полигонизации и рекристаллизации; выделение новых и изменение состава и формы существующих карбидов; распад и трансформацию структур остаточного аустенита. Состав и морфология второй фазы во многом определяет механические и коррозионные свойства сталей с дисперсными выделениями. Под морфологией выделений понимается форма, размер, характер взаимного расположения частиц второй фаз и их ориентировка относительно кристаллографических осей матрицы. Формирование карбидной фазы при отпуске неравновесных структур (мартенсита и бейнита) включает следующие процессы: образование новых карбидов железа; изменение структуры и состава существующих карбидов; изменение формы карбидных частиц (коалесценция и сфероидизация) и образование специальных карбидов. Появление первых карбидов, начиная от ε-карбида и цементита, имеющих наибольшее сродство к α-железу и кончая NbC, происходит внутри кристаллов на дислокациях. Зарождение в матрице на скоплениях вакансий возможно только при крайне большом пересыщении и низкой диффузионной подвижности.

Формирование карбидной фазы при отпуске мартенситных структур хромомолибденовых сталей с микролегированием Nb и V достаточно полно описано в работах [116,117-119]. Известны два механизма образования специальных карбидов. Один из них связан с карбидным превращением, другой – с зарождением частиц новой фазы. При реализации первого механизма цементит постепенно обогащается легирующими элементами за счёт их диффузии из твёрдого раствора, пока не будет достигнут предел их растворимости в цементите, после чего решётка цементита трансформируется в решётку специального карбида. По такому механизму в хромистых сталях образуются карбиды хрома M₇C₃ или (Fe,Cr)₇C₃. В сталях, легированных другими, более сильными карбидообразующими элементами, также наблюдается некоторое увеличение легированности цементита.

В цементите Fe₃C (Me₃C) марганец растворяется неограниченно, хром в количестве до 20%, молибден -до 2%, вольфрам –до 0,5%, ванадий в десятых долях %. Таким образом, практически все карбидные фазы в легированных сталях будут переменного состава.

1.6. Выводы по главе 1

В результате изучения и анализа используемых источников можно сделать следующие выводы:

1. Основными видами коррозионного разрушения металла насосно-компрессорных труб (НКТ) являются: углекислотная коррозия, сульфидное коррозионное растрескивание под напряжением (СКРН) и бактериальная коррозия. В зависимости от преобладания того или иного вида можно наблюдать общую коррозию (относительно равномерное утонение металла), локальную язвенную коррозию (образование глубоких язв на фоне практически не поврежденной оставшейся поверхности), хрупкое разрушение металла (обрыв НКТ) по механизму СКРН.

2. Механизм коррозионного разрушения сталей в CO₂-содержащих средах в первую очередь определяется химическим составом стали и свойствами, образующихся продуктов коррозии.

3. Широко используемые для производства НКТ [120, 121] марганцовистые стали (30Г2, 35Г2С и др.) подвержены СКРН и углекислотной язвенной коррозии, хромомолибденовые стали (30ХМА, 26ХМФА) при содержании 1% Сг стойкие к СКРН, но подвержены язвенной коррозии. Таким образом, рациональное решение пока не найдено.

4. Актуальной является разработка новых сталей повышенной коррозионной стойкости к водородному растрескиванию, язвенной углекислотной и бактериальной коррозии.

5. Наиболее перспективным для производства стальных труб, эксплуатирующихся в CO₂-насыщенных средах, являются хромосодержащие стали. При разработке НКТ на их основе нужно учитывать следующие обстоятельства:

- хром относительно дорогой легирующий элемент, по данным [71] увеличение содержание хрома в стали на 1% приводит к ее удорожанию примерно на 10%. Экономнолегированные стали, как правило, содержат до 3-5% хрома;

- высокое содержание хрома в стали может понизить её стойкость стали к СКРН;

- повышение стойкости хромосодержащих сталей к СКРН может быть достигнуто за счет использования правильно подобранной термообработки и микролегирования V и Nb;

- необходимо получить высокие коррозионные, прочностные и вязкопластические свойства стали.

2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Объекты исследования

Объектами исследований являются стали и трубы нефтяного сортамента, на которых в лабораторных и промысловых испытаниях изучали развитие коррозионно-механических повреждений. В состав объектов исследования входят: стали, используемые в настоящее время для производства НКТ (объекты сравнения); стали, отличающиеся по содержанию хрома и ванадия; базовая сталь и рабочие варианты разрабатываемой стали, отличающиеся по составу и структурному состоянию.

Химический состав объектов исследования приведён в Таблица 1.

Выбранный состав сталей, используемых для объектов исследований позволил дополнительно изучить влияние хрома, и легирования молибденом и ванадием, а также модифицирования РЗМ на изменение коррозионных свойств трубных сталей.

Марка стали	Содержание элементов, % (масс.)									
	С	Si	Mn	Cr	Mo	V	Nb	Al	S	Р
20	0,22	0,27	0,69	0,08	-	0,04	-	0,031	0,010	0,013
20Ф	0,21	0,29	0,73	0,09	-	0,08	-	0,035	0,017	0,013
35Г2С	0,35	0,48	1,41	0,02	-	0,02	-	0,018	0,031	0,020
32Г2Ф	0,34	0,20	0,84	1,05	0,01	0,15	-	0,028	0,014	0,012
32ХГ	0,32	0,25	0,68	1,01	0,02	0,01	-	0,032	0,013	0,010
40X	0,39	0,32	0,66	0,97	-	-	-	0,027	0,008	0,014
26ХМФА	0,26	0,18	0,54	0,87	0,52	0,04	-	0,035	0,006	0,009
18XM	0,17	0,29	0,55	0,96	0,16	0,09	0,045	0,036	0,008	0,011
20X3M	0,18	0,25	0,47	3,07	0,17	0,04	-	0,030	0,008	0,014
20X3M	0,19	0,31	0,60	2,61	0,20	0,07	0,04	0,027	0,002	0,011
15X5M	0,14	0,38	0,39	4,62	0,46	0,04	-	0,020	0,006	0,011
15Х5МФБЧ	0,14	0,38	0,70	4,52	0,44	0,08	0,06	0,05	0,007	0,007

Таблица 1. Химический состав исследуемых трубных сталей

Предмет исследования: связи состава и структуры сталей с механическими свойствами и коррозионной стойкостью в нефтепромысловых средах.

2.2. Методы исследований

Выбор методов исследований обусловлен необходимостью получить полную и надежную информацию о влиянии состава и структурного состояния сталей на эксплуатационные свойства НКТ, что необходимо для решения поставленной в работе задачи по разработке и создания новой стали с более высокими механическими свойствами и коррозионной стойкостью.

Механизм и кинетика развития коррозионных разрушений во многом определяется образованием и свойствами продуктов коррозии. Поэтому необходимо дополнительно

исследовать влияние состава и структуры на состав, строение и защитные свойства продуктов коррозии.

Наиболее полную информацию о работоспособности труб дают промысловые испытания, которым в работе уделено значительное внимание.

2.2.1. Хим. анализ стали

Определение химического состава материала НКТ производилось на атомно-эмиссионном спектрометре «SA 2000» и на анализаторе углерода «CS-200» фирмы «Leco» по ГОСТ12344, ГОСТ12345, ГОСТ18895.

2.2.2. Металлографический анализ

Световая микроскопия

Исследование структуры металла труб (тип структуры, размер зерна по ГОСТ 5639, балл полосчатости по ГОСТ 5640, неметаллические включения по ГОСТ 1778) выполняли на продольных и поперечных металлографических образцах. Анализ проводили с помощью оптического микроскопа ME-2278 фирмы UNION и GX51 фирмы Olympus при увеличении до 500 крат.

Растровая электронная микроскопия

Более подробные металлографические исследования структуры сталей проводили на растровом электронном микроскопе фирмы FEI, модели INSPECT S.

Электронная микроскопия основана на применении пучка электронных лучей с длиной волны около 0,005мкм. Это увеличивает разрешающую способность микроскопических устройств до 2-5Å.

Просмотр под электронным микроскопом подготовленных образцов проводили в следующей последовательности:

- 1. Образцы устанавливали внутри микроскопа.
- 2. Создавали высокий вакуум внутри микроскопа.
- 3. Включали электронные пушки.
- 4. Производили фокусирование объекта.

5. Просматривали препарат на флюоресцирующем экране и выбирают объекты для съемки.

6. Подбирали соответствующее увеличение объекта.

7. Для исследования биологических объектов под электронным микроскопом обычно используют увеличение в 10000-50000раз. Если необходимо, дальнейшее увеличение производили при фотоувеличении с электронных негативов.
2.2.3. Механические испытания

Испытания на растяжение

Испытания образцов на растяжение проводили со скоростью 10⁻³ с⁻¹ на разрывной машине Tinius Olsen H50KT на стандартных цилиндрических пятикратных образцах диаметром 5 мм и рабочей длиной 30 мм. Величину нагрузки измеряли с помощью тензодатчика. Погрешность измерений составляла ±5 МПа. Оценивали значения σ_в, σ_{0,2} и δ.

Измерение ударной вязкости

Испытания на ударный изгиб проводили по ГОСТ 9454 на маятниковом копре МК-30 при температурах от 20 до -70°С на образцах с V-образным надрезом. Рабочее сечение в месте надреза для труб 73×5,5мм составляло 8×5 мм.

Для переохлаждения образцов использовался термостат, обеспечивающий равномерное охлаждение, отсутствие агрессивного воздействия окружающей среды на образцы и возможность контроля температуры.

Охлаждающей средой являлась смесь жидкого азота с этиловым спиртом. Степень переохлаждения обеспечивала требуемую температуру испытания. Выдержка образцов в термостате при заданной температуре (с учетом необходимого переохлаждения или перегрева) составляла 20 мин.

Измерение твердости

Измерение твердости проводили методом Роквелла по ГОСТ 9013 путем вдавливания стального шарика. Значением твердости являлась величина, обратная глубине вдавливания (h) под нагрузкой P=100 кг (шкала B) и P=60 кг (шкала A). Если твердость образца составляла больше 100 ед. HRB, измерения проводили по Роквеллу путем вдавливания алмазного конуса с углом при вершине 120° при нагрузке P=150 кг (шкала C).

Значение твёрдости определялось как среднее из пяти измерений. Погрешность измерений при этом не превышала ±1 ед. HRB.

2.2.4. Коррозионные испытания

2.2.4.1. Углекислотная коррозия

Скорость углекислотной коррозии стали определяли в CO₂-насыщенной среде. Испытанию подвергали образцы одинакового размера и формы и с одинаковым состоянием и качеством поверхности.

Используемая лабораторная установка состояла из герметичной термостатированной емкости, имеющей разъемы для входа и выхода газа и испытательной среды, а также для отбора проб испытательной среды. Контроль давления в испытательной емкости осуществляли при помощи манометра. Температуру среды в ходе эксперимента поддерживали терморегулятором.

Испытательные образцы (размер 10х40х4мм) подвергали шлифовке. Шероховатость поверхности готового образца Ra не превышала 3,2мкм по ГОСТ 2789. После шлифовки образцы обезжиривали ацетоном, затем, взвешивали на аналитических весах с точностью 0,0001г и помещали в емкость. Емкость герметизировали, продували азотом для удаления воздуха и заполняли модельной средой. В качестве модельной среды использовали 3% раствор NaCl в дистиллированной воде буферизированный гидрокарбонатом натрия (0,02 вес. %).

Рабочее давление в испытательной емкости выставляли на уровне 2,5атм, температуру для разных экспериментов варьировали от 40 до 80°С. После достижения заданной температуры производили насыщение раствора углекислым газом.

Показателем концентрации CO₂ в растворе является уровень кислотности среды, измеряемый pH-метром. Общее и парциальное давление в системе составляло 2,5 атм., что соответствует концентрации CO₂ 600мг/л, pH при данном парциальном давлении CO₂ достигает 4,3.

В процессе выдержки образцов в испытательной среде происходит растворение стали и выход ионов железа в раствор. Из-за ограниченного объема испытательных емкостей довольно быстро происходит насыщение раствора ионами железа и, как следствие, снижение pH и скорости коррозии. Для интенсификации коррозионных процессов в ходе некоторых экспериментов производили периодическую смену коррозионного раствора. Заранее подготовленный СО₂-насыщенный раствор передавливали в испытательную емкость, вытесняя испытательную среду, насыщенную ионами железа.

Продолжительность испытаний составляла от 24 до 1500 ч. После окончания испытаний образцы были извлекали из испытательных емкостей, промывали последовательно в дистиллированной воде, в спирте, затем в ацетоне, и взвешивали на аналитических весах. Далее механическим или химическим методом удаляли продукты коррозии с поверхности образцов и снова взвешивали для оценки потери массы.

Обработка результатов испытаний.

Расчет скорости коррозии осуществлялся двумя способами. Первый основан на измерении потери массы образцы, второй на измерении толщины слоя продуктов коррозии, образовавшихся на месте растворенного металла.

Способ №1.

Коррозионные потери массы образца в г/м² вычисляют по формуле (2.1):

$$\Delta m = (m_0 - m) / S, \qquad (2.1)$$

где: m₀- масса образца до проведения испытаний, г;

т – масса образца после удаления продуктов коррозии, г;

S- площадь поверхности образца до испытаний, м²

39

Скорость коррозии К (г/м² час) вычисляется по формуле (2.2):

$$K = (m_0 - m) / S \cdot t, \qquad (2.2)$$

где К – показатель скорости коррозии, г/м² час;

то – масса образца до проведения испытаний, г;

m – Масса образца после удаления продуктов коррозии, г;

S - Площадь поверхности образца, м².

t – Время испытаний, час;

Среднее значение скорости общей коррозии тк определяется по формуле (2.3):

$$m_{K} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} K_{i} \quad , \tag{2.3}$$

где K_i – скорость коррозии для i-го образца,

n - количество образцов.

Недостатком этого способа является невозможность полной очистки образца от продуктов коррозии в случае их высокой адгезии к поверхности металла и/или развитой (неровной) границы раздела металл/продукты коррозии. Также при развитой поверхности раздела возможно удаление металла вместе с продуктами коррозии.

Способ №2.

Для оценки скорости коррозии по второму способу изготавливаются металлографические шлифы от трех образцов (из 6) после испытаний. При помощи электронного микроскопа производится съемка сечения слоя продуктов коррозии по периметру образцов.

Снимки обрабатываются на компьютере. С использованием специальной программы рассчитывается площадь основного слоя продуктов коррозии в мкм² (рисунок 2.1). Среднюю толщину слоя получаем делением площади на ширину кадра в мкм. Исходя из средней толщины слоя высчитывается средняя (общая) скорость коррозии.

Максимальная скорость коррозии рассчитывается по результатам измерений максимальной толщины основного слоя продуктов коррозии.



Рисунок 2.1. Оценка толщины слоя продуктов коррозии

2.2.4.2. Испытание металла труб на стойкость против сульфидного коррозионного растрескивания под напряжением (СКРН) по стандарту NACE TM0177 (метод A)

Испытания на СКРН проводили на цилиндрических образцах в среде NACE при постоянной нагрузке [20]. По стандарту NACE металл считается склонным к СКРН, если пороговое напряжение σ_{th} (максимальное напряжение, при котором образец под постоянной нагрузкой не разрушается в среде NACE за 720 час.) меньше 80% от предела текучести $\sigma_{0,2}$ ($\sigma_{th} < 0.8 \sigma_{0,2}$);

Испытание заключается в определении времени до разрушения образцов металла под действием одноосного растягивающего напряжения заданного уровня в сероводородсодержащей среде.

Оборудование, коррозионная среда, образцы.

Испытания проводили на специальных установках «Cortest» (рисунок 2.2), в состав которых входят ячейка для размещения образцов, источник сероводорода, вспомогательное оборудование и контролирующие приборы. Источник сероводорода должен обеспечивать получение насыщенного раствора в течение всего времени испытания.



Рисунок 2.2. Установка «Cortest» для проведения испытаний на стойкость к СКРН по стандарту NACE TM0177, метод А

Испытательная среда представляет собой насыщенный сероводородом раствор, содержащий 5% NaCl, 0,5% раствор уксусной кислоты, pH раствора 3,4, концентрация сероводорода не менее 2400 мг/л. Перед насыщением сероводородом испытательный раствор обескислороживается газообразным азотом.

Испытания проводили на цилиндрических образцах с диаметром рабочей части 5мм. Перед испытанием определяли исходные механические характеристики металла образцов. Для испытания на определение порогового напряжения использовали не менее 3-х образцов каждого уровня напряжений.

Проведение испытаний.

Проведение испытаний включает подготовку коррозионной среды, установку образцов в испытательной ячейке и заполнение ее коррозионной средой, проверку состава коррозионной среды (pH, концентрация сероводорода), нагружение образцов, регистрация результатов испытаний.

После монтажа подготовленных образцов в ячейке, ее продували инертным газом и заполняли раствором. Постоянство концентрации сероводорода поддерживается барботированием H₂S через ячейку. На нагружающем устройстве устанавливают испытательную нагрузку, рассчитанную по формуле 2.3:

 $P = \sigma_{0,2} S \sigma_{th}, (2.3)$

где: Р - нагрузка на образец, кгс;

S - площадь рабочего сечения образца, MM^2 ;

 $\sigma_{0,2}$ - предел текучести, кгс/мм²,

σ_{th} - коэффициент пороговой нагрузки.

Продолжительность испытаний – 720 час.

В случае разрыва образцов до истечения базового времени (720 часов), испытания прекращали и фиксировали время до разрушения образца. Результаты испытаний не учитывают разрывы образцов в захватах нагружающего устройства, а также при разрыве образца по недопустимым дефектам металлургического производства.

Образцы после испытаний промывают дистиллированной водой и высушивают.

Оценка результатов испытаний.

В качестве коэффициента пороговой нагрузки выбирали максимальное значение σ_{th}, при котором не произошло разрушение образца за базовое время испытания – 720 час.

Таким образом, образцы, не разрушившиеся в результате испытаний за 720 часов, формально считаются прошедшими испытание при заданной нагрузке. Однако после испытаний металл может быть охрупчен и ослаблен, может содержать заметное количество достаточно крупных трещин. Для оценки количества и протяженности таких трещин проводили дополнительный анализ шлифов, изготовленных из образцов после испытаний на пороговое напряжение.

2.2.4.3. Оценка критического коэффициента интенсивности напряжений в вершине коррозионной трещины К_{Issc} по стандарту NACE ТМ0177 (метод Д)

Согласно стандарту NACE TM 01-77(90) [20] определение величины К_{Issc} производится на образцах в виде двухконсольной балки (ДКБ – образцы, рисунки 2.3 и 2.4), нагруженных клином (рисунок 2.3 и 2.4).







Рисунок 2.4. Образец ДКБ после испытания

Выбор ДКБ – образца обусловлен легкостью его изготовления и простотой проведения и обработки эксперимента, а также возможностью получения количественной характеристики К_{Issc}, являющейся прямым критерием способности металла сопротивляться росту в нем трещин СКРН.

Стандарт ТМ0177 [20] определяет следующую последовательность проведения эксперимента:

- нанесение на ДКБ – образце начальной эрозионной или усталостной трещины;

- нагружение ДКБ – образца клином заданной толщины на заданную в стандарте глубину;

- выдержка нагруженных образцов в среде NACE в течение 14 дней (низколегированные стали) или 30 дней (нержавеющие стали, никелевые, титановые и др. сплавы);

- очистка вынутых из среды образцов от продуктов коррозии, удаление клина и нагружение их на разрывной машине с записью диаграммы нагружения;

- определение величины К_{Issc} по формуле 2.5:

$$K_{Issc} = \frac{P \cdot a \left(2\sqrt{3} + 2,38\frac{h}{a} \right)}{B \cdot h^{3/2}} \cdot \left(\frac{B}{Bn} \right)^{1/\sqrt{3}}, (2.5)$$

где: *а* – длина подросшей и остановившейся трещины;

Р – равновесная нагрузка в образце с подросшей трещиной.

2h, B – высота и толщина образца;

Вп – толщина образца в ослабленном выточками нетто-сечении.

2.2.4.4. Методика испытания стали на стойкость в среде сульфатвосстанавливающих бактерий (СВБ)

Для проведения испытаний использовали образцы размером 40x10x4мм. Образцы подвергали шлифовке, обезжиривали ацетоном, сушили в эксикаторе, взвешивали на аналитических весах с точностью до 10⁻⁵г.

Влияние СВБ на коррозионное поведение сталей оценивали в питательной вводносолевой среде Постгейта.

Испытание образцов проводили в стеклянных флаконах, объемом 100мл, куда на леске подвешивали подготовленные образцы (по 2шт). Емкости продували инертным газом (азотом) для удаления кислорода и стерилизовали в автоклаве. Затем вносили питательную среду, которую инокулируют 3-ех суточной смешанной ассоциацией музейных культур СВБ (10% от объема среды). Флаконы закрывали резиновыми пробками и сверху металлическими колпачками. Предварительно определяли начальный, исходный титр бактериальных клеток в 1 мл инокулята. Флаконы выдерживали в термостате при температуре 30°С (3–6 недель). Параллельно испытуемому образцу ставили контрольные пробы (без инокулята). Ежедневно визуально наблюдали за изменением среды, образцов, образованием черного осадка, позволяющего судить о развитии сульфатредукции.

В процессе инкубации ежедневно осуществляли микроскопический контроль за развитием культуры, определяли количество бактериальных клеток в среде (планктонные формы). Отбор проб проводили с помощью шприца. Контроль и подсчет клеток осуществляли с помощью микроскопа, снабженного фазово–контрастным устройством, прямым счетом в камере Горяева (увеличение 10×1,25×40).

Метод фазовых контрастов использовали для исследования живых, неокрашенных микроорганизмов, что позволило получить контрастное изображение при наблюдении под микроскопом неокрашенных неконтрастных объектов. При этом темные и светлые места изображения соответствуют различной толщине или оптической плотности объектов в препарате.

Счетная камера представляет собой предметное стекло с ячейкой (камерой) для жидкости строго определенного объема на поверхности. К нижней части камеры приклеена тонкая стеклянная пластинка с начерченной квадратной сеткой. Камеру заполняют исследуемой суспензией и накрывают покровным стеклом, следя за тем, чтобы в ней не остались пузырьки воздуха. При известных площадях отдельных квадратов и глубине слоя жидкости легко определить число клеток в камере, пересчитать его на 1 мл суспензии.

Изготовление препаратов для получения электронно-микроскопических снимков бактериальных клеток.

Исследование адгезии клеток СВБ на поверхности металла проводили методом сканирующей электронной микроскопии, позволяющей определять фазы развития биообразований, а также оценить плотность и характер заселения колоний.

По завершению испытаний образцы стали быстро вынимали из флаконов (при этом флаконы вновь тщательно закрывали для последующего определения продуктов

жизнедеятельности бактерий, в частности, сероводорода) и помещали их в фиксирующий раствор.

В глутаральдегидном фиксаторе на фосфатном буфере выдерживали образцы с образовавшейся бактериальной биопленкой 10мин, а далее промывали в фосфатном буфере и дистиллированной стерильной воде. После промывания образцы обезвоживали, выдерживая их по 2мин в растворах этилового спирта возрастающей концентрации.

Напыление углерода проводили в вакуумном ионном посту. В результате на поверхности образца осаждался слой угля разной толщины. Напыление углеродом проводили на одной стороне испытуемого образца в течение примерно 5сек.

Из каждой испытываемой трубы отбирали четыре образца одинакового размера. Подготовленные образцы помещали в стерильные флаконы с питательной средой Постгейта, заражали музейной культурой сульфатвосстанавливающих бактерий и инкубировали в термостате. После инкубации в соответствие по истечении 1 суток 2 образцы стали вынимают из флаконов и переносят в стаканы с фиксирующим раствором, обезвоживают, напыляют углеродом. Просматривают под электронным микроскопом 10 полей зрения и подсчитывают количества адгезированных клеток. После 2-суточной инкубации оставшиеся 2 образца стали извлекают из флаконов и счищают с них биопленку. В полученной бактериальной суспензии определяют: 1) массовой концентрации белка для количественной оценки роста клеток СВБ; 2) дегидрогеназную активность СВБ, которая служит не только мерой активности обменных биологических процессов в самих клетках бактерий, но и характеризует уровень интенсивности коррозионных процессов.

Настоящая методика позволяет ранжировать стали широкой номенклатуры по стойкости к бактериальной коррозии: чем меньше, плотность бактериальной плёнки, массовая концентрация белка в бактериальной суспензии и дегидрогеназная активность адгезированных бактериальных клеток, тем выше стойкость стали к бактериальной коррозии.

2.2.5. Метод локального спектрального анализа

Оценку фазового и химического состава локальных участков продуктов коррозии проводили с применением энергодисперсионного микрорентгеноспектрального анализатора EDAX и растрового электронного микроскопа при ускоряющем напряжении 20кВ.

Принцип действия анализатора основан на возбуждении атомов пробы исследуемого вещества излучением рентгеновской трубки, возбуждающим флуоресценцию атомов элементов, содержащихся в образце. Флуоресцентное излучение от образца попадает в полупроводниковый детектор, где кванты различной энергии преобразуются в электрические импульсы, амплитуда которых пропорциональна энергии поглощенных квантов.

2.2.6. Промысловые испытания НКТ

В лабораторных испытаниях достаточно сложно смоделировать реальные условия эксплуатации НКТ, так как нефтепромысловые среды многокомпонентны, а такие параметры, как температура и давление изменяются по глубине скважины. Промысловые испытания заключаются в проведении эксперимента по оценке коррозионной стойкости НКТ непосредственно в условиях действующей скважины. Таким образом, они позволяют решить следующие задачи:

- сравнить коррозионную стойкость НКТ из различных марок сталей при последовательной или совместной эксплуатации в скважине;
- сравнить полученные результаты с данными лабораторных коррозионных испытаний.

Для проведения промысловых испытаний, как правило, выбираются скважины из коррозионного фонда, характеризующиеся повышенной коррозионной агрессивностью добываемых сред и, как следствие, малым сроком наработки НКТ на отказ. Перед началом промысловых испытаний необходимо оценить условия эксплуатации НКТ в скважине:

- степень обводненности добываемой среды;
- состав и физико-химические характеристики попутной воды (ионный состав, pH, общая минерализация, содержание растворенных газов CO₂, H₂S, O₂);
- технологические параметры работы (температура и давление по глубине скважины, глубина спуска колонны НКТ, объем добываемой жидкости, наличие механических примесей в среде и т.д.);
- наличие планктонных и прикрепленных форм бактерий нефтяного биоценоза;
- проводимые мероприятия по повышению нефтеотдачи пластов (солянокислотные обработки, закачка пара и т.д.);
- мероприятия по защите оборудования от коррозии

Большую роль при проведении промысловых испытаний играет анализ истории эксплуатации НКТ в выбранной скважине или группе скважин. При анализе истории необходимо учитывать: исполнение НКТ (марка стали, группа прочности, нормативная документация, наличие/отсутствие внутреннего покрытия), состояние НКТ на момент спуска (новые или после ремонта), средний межремонтный период, средняя наработка до выхода из строя, количество спуско-подъемных операций (СПО).

В качестве объектов сравнения в промысловых испытаниях наиболее рационально использовать НКТ в обычном исполнении (по ГОСТ 633), так как они не обладают стойкостью к основным видам коррозионного разрушению в нефтепромысловых средах: общая и язвенная

коррозия, коррозионное растрескивание под напряжением, обусловленные наличием CO_2 , H_2S и бактерий нефтяного биоценоза. Таким образом, наряду с оценкой условий эксплуатации, анализ HKT – объектов сравнения после эксплуатации в выбранной скважине позволяет определить преобладающий механизм коррозионного повреждения. Отбор образцов сравнения осуществляется по глубине скважины: одна HKT из верхней части (с 1 по 10 трубу от устья), одна HKT из средней части и одна из нижней (с 1 по 10 трубу от погружного насоса). Анализ состояния образцов сравнения после эксплуатации включает в себя:

- оценку скорости локальной и язвенной коррозии стали, а так же изменение скорости,
 в случае если проводились отборы образцов от этой же подвески ранее;
- изучение морфологии, фазового и химического состава образующихся в реальных условиях продуктов коррозии и осадочных отложений;
- оценку зараженности продуктов коррозии бактериями нефтяного биоценоза.

НКТ перед началом промысловых испытаний проходят оценку на соответствие требованиям нормативной документации по следующим параметрам: геометрические размеры, состояние внутренней поверхности, химический состав, механические свойства, коррозионные свойства, структурное состояние и загрязненность неметаллическими включениями.

После спуска в скважину исследуемых НКТ, подвеска работает до ближайшей остановки. После остановки скважины на ремонт опытную подвеску извлекали и проводили визуальную ревизию ее состояния. Отбор образцов для проведения исследований производится с том случае, если наработка НКТ до остановки скважины превышает 12 месяцев, либо если при визуальном осмотре обнаружены значительные коррозионные повреждения.

По окончанию промысловых испытаний оценивали изменение наработки опытных НКТ по сравнению с объектами сравнения – НКТ обычного исполнения.

2.2.7. Метод обработки экспериментальных данных

Все полученные экспериментальные данные обрабатывали в соответствии с ГОСТ P50.2.038.

Настоящий ГОСТ распространяется на нормативные, конструкторские, технические и другие документы, устанавливающие методики выполнения измерений (МВИ), и содержит методы оценки характеристик погрешности и неопределенности результатов прямых однократных измерений. Разрабатываемые МВИ должны соответствовали требованиям ГОСТ Р 8.563.

Методики выполнения измерений, включая методики количественного химического анализа (далее — МКХА) должны соответствовать ГОСТ Р 8.563.

2.3. Выводы по главе 2

- Для оценки коррозионных характеристик исследуемых сталей была доработана методика проведения лабораторных испытаний в CO₂-насыщенных средах. Применена технология периодической смены коррозионной среды для интенсификации коррозионных процессов.
- Предложена методика оценки скорости коррозии образцов после лабораторных испытаний путем измерения толщины слоя продуктов коррозии на продольных металлографических шлифах.
- Для сравнения коррозионной стойкости металла НКТ в реальных условиях нефтепромыслов предложена методика натурных (промысловых) испытаний включающая в себя анализ состояния труб из разных марок сталей при одновременной или последовательной эксплуатации в скважине.

3. ВЫБОР СОСТАВА И СТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЯ, ОБЕСПЕЧИВАЮЩИХ ВЫСОКУЮ СТОЙКОСТЬ РАЗРАБАТЫВАЕМОЙ СТАЛИ В СО₂ СОДЕРЖАЩИХ СРЕДАХ

3.1. Исследование влияния легирующих элементов на стойкость к углекислотной коррозии

3.1.1. Влияние содержания хрома

Для оценки влияния концентрации хрома на стойкость стали к углекислотной коррозии были проведены лабораторные испытания 4-х различных марок сталей: сталь с 1%Cr, сталь с 3%Cr, сталь с 5%Cr и сталь без хрома. Химический состав исследуемых сталей приведен в таблице 2. Также нуждается в проверке высказанное ранее предложение о перспективности использования стали 15Х5М в качестве основной (базовой) для разработки сталей для производства НКТ, обладающих повышенной стойкостью к углекислотной коррозии.

Стали 18XM, 20X3M и 15X5M подвергали улучшению (закалка + высокий отпуск), что обеспечило им близкое структурное состояние (смеси феррита с глобулярным цементитом). Сталь 37Г2Ф подвергали нормализации, поэтому она имеет феррито-перлитную структуру.

Таблица 2. Химический состав исследуемых трубных сталей и скорость углекислотной

Марка стали			Ma	Скорость коррозии,						
	С	Si	Mn	Cr	Al	V	Mo	Р	S	мм/год
37Γ2Φ	0,38	0,28	1,54	0,05	0,032	0,084	—	0,013	0,011	2,3
18XM	0,17	0,29	0,55	0,96	0,036	0,062	0,16	0,011	0,008	1,8
20X3M	0,19	0,31	0,61	2,61	0,027	0,063	0,20	0,011	0,002	1,4
15X5M	0,14	0,34	0,56	4,67	0,039	0,054	0,41	0,011	0,004	1,0

коррозии

Коррозионные процессы, протекающие в лабораторных условиях со статичной средой, имеют некоторые особенности. После нескольких суток выдержки в статичной испытательной среде при заданных условиях образцы из сталей без хрома покрываются слоем осадочных отложений (представлен кристаллами карбоната железа), препятствующих контакту металла с испытательной средой, что приводит к значительному торможению коррозионных процессов. Это происходит за счет активного растворения приповерхностного слоя металла на начальном этапе испытаний и, как следствие, быстрому перенасыщению испытательного раствора ионами железа вблизи поверхности образца.

Слой осадочных отложений на образцах из стали с 1% хрома не сплошной, поэтому не оказывает столь существенного влияния на механизм развития коррозионных процессов в ходе лабораторных испытаний. На образцах из сталей с 3 и 5% хрома слой осадочных отложений не образуется.

Этот факт говорит о том, что хром оказывает значительное влияние на динамику коррозионных процессов и состав продуктов коррозии.

Для минимизации влияния осадочных отложений продолжительность выдержки образцов в среде сокращена до 120 часов.

Испытания на стойкость к коррозии в CO₂-содержащей проводились при следующих условиях:

— Температура в ходе всего испытания поддерживалась равной 60±2°С.

 Парциальное давление CO₂ в газовой шапке испытательной емкости в ходе всего испытания поддерживалось равным 2,5±0,05атм.

— Длительность выдержки 120 часов.

Полученные значения скорости коррозии, усреднённые по шести образцам для каждой марки стали, приведены в таблице 3.

Рентгеноструктурный анализ фазового состава продуктов коррозии проводили на аппарате «ДРОН-2» в кобальтовом излучении. Объектами исследования являлись образцы после испытания в лабораторной СО₂ насыщенной среде в течении 120 часов.

На образцах хромсодержащих марок сталей 15Х5М, 20Х3М и 18ХМ данный анализ показал наличие фазы FeCO₃, а также гало, свидетельствующее о наличии рентгеноаморфной фазы в продуктах коррозии, образовавшихся на поверхности образцов. Нужно отметить, что интегральная интенсивность гало на образце из стали 18ХМ значительно меньше, чем на образцах из сталей с 5 и 3% хрома. На поверхности образца из стали 37Г2Ф была выявлена только фаза FeCO₃.

На образцах из стали $37\Gamma 2\Phi$ основной слой продуктов коррозии практически не виден изза осевших карбонатов железа (FeCO₃) (рисунок 3.1). Продукты коррозии на образце из стали марки $37\Gamma 2\Phi$ не обладают защитными свойствами. Происходит интенсивное растворение железа и быстрое насыщение испытательного раствора ионами железа, которые в дальнейшем оседают на поверхности в виде осадочных кристаллов FeCO₃.

Слой продуктов коррозии плотный, ровный. По толщине хорошо различимы две области (рисунок 3.16) Толщина верхней области составляет 15мкм, а нижней – до 55 мкм. Верхняя область представляет собой карбонаты железа, осевшие из испытательной среды, а нижняя – это карбонаты железа, образовавшиеся на месте растворившегося металла. В нижней области хорошо заметны пластины цементита, унаследованные продуктами коррозии от основного металла. Граница раздела металл-продукты коррозии неровная. Влияние структурных составляющих стали на развитие фронта коррозии не выявлено.





Массовая доля элементов Wt, %											
Элемент	0	V	Cr	Mn	Fe						
Область 1	8,44	0,81	0,48	4,57	OCT.						
Область 2	8,44	0,70	0,56	3,64	OCT.						
Область 3	41,24	I	I	1,39	OCT.						

a)

б)

Рисунок 3.1. Состав, поверхность и поперечное сечение продуктов коррозии на образце из стали 37Г2Ф после коррозионных испытаний в СО₂-насыщенной среде: а – поверхность; б – поперечное сечение

Поверхность образца из стали 18XM после выдержки 120 часов в модельной среде (рисунок 3.2) покрыта осадочными карбонатами железа FeCO₃, аналогично образцу из стали 37Г2Ф. Под осадочными карбонатами располагается слой продуктов коррозии, представляющий собой смесь FeCO₃, соединений Cr, Mn и Mo, сохранившейся карбидной составляющей и остатков непрокорродировавшего металла (рисунок 3.2б).

На поверхности образцов из стали 20ХЗМ (рисунок 3.3) виден ровный и однородный слой продуктов коррозии. Трещины и сколы образовались в процессе высыхания образца после испытания. При большем увеличении (рисунок 3.3б) в месте скола заметно наличие карбидной фазы в продуктах коррозии. Слой продуктов коррозии плотный, его толщина составляет 20-30мкм (рисунок 3.3в, г). Заметны две различимые области: светлые участки представляют собой непрокорродировавшие участки стали, и темные области – продукты коррозии, образовавшиеся на месте растворения стали.

Продукты коррозии представляют собой (по данным фазового рентгеноструктурного и локального энергодисперсионного анализов) смесь карбонатов железа FeCO₃ и аморфных соединений, содержащих Cr и Mo. Процентное содержание хрома в слое достигает ~20 масс. %,

молибдена ~2,2 масс.% (рисунок 3в), в то время как в основном металле трубы количество хрома 2,61 масс. %, а молибдена 0,2 масс. %. Содержание хрома и молибдена в продуктах коррозии почти на порядок выше.



Массовая доля элементов Wt, %										
Элемент	0	Mo	V	Cr	Mn	Fe				
Область 1	32,48	3,74	0,75	5,08	1,03	OCT.				
Область 2	44,02	-	-	0,17	0,64	OCT.				
a)										

Массовая доля элементов Wt, %											
Элемент	0	Cr	Mo	V	Mn	Fe					
Точка 1	53,11	1	1	I	-	OCT.					
Область 2	50,38	3,94	3,31	0,63	0,44	OCT.					
Точка 3	05,54	1,19	0,67	0,35	0,71	OCT.					
			б)								

Рисунок 3.2. Состав, поверхность и поперечное сечение продуктов коррозии на образце из стали 18XM после коррозионных испытаний в СО₂-насыщенной среде: а – поверхность; б – поперечное сечение

Хром и молибден равномерно распределены по толщине слоя продуктов коррозии за (рисунок 3.3 г). Увеличение содержания хрома в продуктах коррозии является одним из характерных свойств хромсодержащих сталей. В процессе карбонатной коррозии избыточные ионы железа, не участвующие в образовании карбоната железа уходят в раствор, а хром и молибден остаются, образуя аморфные соединения. Это приводит к формированию плотного слоя продуктов коррозии, которые является защитным для основного металла и замедляет коррозионные процессы.

На рисунке 3.4 представлены снимки поверхности и сечения продуктов коррозии на 15Х5М после выдержки в модельной среде в течение 120 часов. Сформировавшийся слой однородный и плотный, но без сколов, как на образцах из стали 20Х3М. Трещины в слое образовались в процессе высыхания образцов после испытаний. Толщина сформировавшегося слоя меньше, чем на образце из стали 20Х3М и составляет 10-15мкм. Областей с островками непрокорродировавшего металла значительно меньше, следовательно, процесс коррозии на образцах из стали 15Х5М протекал боле равномерно. График распределения хрома (рисунок

3.4г) не имеет резких скачков и представлен в виде плавной линии, сложившегося распределении хрома по толщине слоя, что свидетельствует об образовании состояния, устойчивого к воздействию СО₂-содержащей среды.

Полученные значения скорости коррозии, усредненные по шести образцам, для каждой из исследованных марок стали приведены в таблице 1. Увеличение содержания хрома в стали снижает скорость углекислотной коррозии, что обусловлено формированием защитных продуктов коррозии, обогащенных хромом.

Анализ состава и строения продуктов коррозии на исследуемых сталях показал, что коррозионные процессы, протекающие в лабораторных условиях со статичной средой, имеют определенные особенности. Кроме обычного слоя продуктов коррозии, образующихся на месте растворенного металла, может дополнительно образовываться слой осадочных отложений из кристаллов FeCO₃. В проведенных экспериментах после нескольких суток выдержки в статичной испытательной среде, образцы сталей, не содержащих хрома, покрывались слоем осадочных отложений (кристаллы карбоната железа), что препятствовало контакту металла с испытательной средой и тормозило коррозионные процессы. Образование слоя осадочных отложений из кристаллов FeCO₃ обусловлено интенсивным растворением приповерхностного слоя металла на начальном этапе испытаний, и как следствие быстрым пересыщением испытательной среде (рисунок 3.5) подтверждает описанный механизм образования слоя осадочных отложений кристаллов FeCO₃.

Наличие хрома в составе стали приводит к формированию продуктов коррозии обогащенных хромом. Рентгеноструктурный анализ фазового состава продуктов коррозии на хромсодержащих сталях 18XM, 20X3M и 15X5M показал, что кроме фазы FeCO₃, имеется рентгеноаморфная фаза, предположительно Cr(OH)₃. Об этом говорит гало, выявленное на рентгенограммах. Нужно отметить, что интегральная интенсивность гало возрастает с ростом концентрации хрома. При этом с увеличением концентрации хрома в стали многократно увеличивается его содержание в продуктах коррозии, а значит и доля аморфной составляющей. Образуются плотные защитные слои обогащенных хромом продуктов коррозии. Замедляется коррозионное разрушение металла и интенсивность насыщения испытательной среды ионами железа, что, соответственно, снижает вероятность образования осадочных отложений. Проведенные эксперименты наглядно отражают происходящие процессы: на образцах из стали 37Г2Ф (без хрома) образуется сплошной слой осадочных отложений (кристаллы FeCO₃); на стали 18XM (1% Cr) осадочные слой меньше по объему и не сплошной; на сталях 20X3M (3% Cr) и 15X5M (5% Cr) осадочные отложения не образуются.









7 000 x A+B 3.5 9.9 mm 15.00 kV

Массовая доля элементов Wt, %											
Элемент	0	Mo	V	Cr	Mn	Fe					
Точка 1	24,28	1,87	0,38	11,42	0,26	OCT.					
Точка 2	26,39	2,39	-	16,45	0,33	OCT.					
Точка 3	28,18	2,54	-	19,81	0,31	OCT.					
Область 4	31,73	3,80	0,61	21,46	0,20	OCT.					
Область 5	25,34	2,12	0,59	14,39	0,38	OCT.					
		в)									

7 000 x A+B 3.5 9.9 mm 15.00 kV

г)

Рисунок 3.3. Состав, поверхность и поперечное сечение продуктов коррозии на образце из стали 20ХЗМ после коррозионных испытаний в CO₂-насыщенной среде: а – поверхность; б – поверхность при большем увеличении; в – поперечное сечение и состав локальных областей; г – распределение хрома по толщине слоя



a)

б)



Массовая доля элементов Wt, %											
Элемент	0	Mo	Cr	V	Mn	Fe					
Область 1	42,38	2,25	31,22	0,73	0,13	ост.					
Область 2	44,13	2,24	17,22	0,68	0,25	OCT.					
Область 3	38,57	1,26	7,56	0,59	0,26	ост.					



B)

Рисунок 3.4. Состав, поверхность и поперечное сечение продуктов коррозии на образце из стали 15Х5М после коррозионных испытаний в CO₂-насыщенной среде: а – поверхность; б – поверхность при большем увеличении; в – поперечное сечение и состав локальных областей; г – распределение хрома по толщине слоя





3.1.2. Влияние содержания ванадия

Для оценки влияния содержания ванадия на стойкость к углекислотной коррозии были использованы образцы, вырезанные из труб из стали 20ФА с различным содержанием ванадия: 0,04% V и 0,08% V (таблица 4). Испытания на стойкость к коррозии в CO₂-содержащих средах, проводили при тех же условиях (давлении 2,5 атм, температуре 60°С и выдержке 120 часов) как и при изучении влияния хрома. Для снижения вероятности образования слоя осадочных отложений, проводили периодические обновления испытательного раствора с целью уменьшения концентрации ионов железа. Полученные значения скорости коррозии, усредненные по шести образцам, для каждой из исследованных марок стали приведены в таблице 4.

Таблица 3. Химический состав исследуемых трубных сталей и скорость углекислотной

коррозии

Марка стали			Macco	эвая д	Скорость коррозии,				
	С	Si	Mn	Cr	Al	V	Р	S	мм/год
20ФА 0,04%V	0,19	0,24	0,41	0,08	0,030	0,039	0,006	0,003	5,0
20ФА 0,08%V	0,20	0,26	0,39	0,09	0,035	0,081	0,010	0,006	3,0

Продукты коррозии на образцах из стали 20ФА с 0,04% V рыхлые с множеством пор и пустот (рисунок 3.6). Растворение феррита в коррозионной среде происходит неравномерно. В

составе продуктов коррозии имеются не прокорродировавшие «островки» металла, сохраняется карбидная составляющая стали и наблюдается повышенное содержание ванадия – $0,45\div0,65$ масс. %. Средняя глубина коррозионного поражения составляет приблизительно 80мкм. Максимальная глубина поражения достигает 110мкм. С учетом времени выдержки средняя скорость коррозии составила ~ 5 мм/год. Характер коррозионного разрушения в продуктах коррозии образцов из стали 20ФА с 0,08% V (рисунок 3.7) аналогичен тому, что наблюдается на стали с 0,04% V, однако глубина коррозионного поражения значительно меньше: среднее – 40мкм, а максимальное – 53мкм. Средняя скорость коррозии образцов из стали 20ФА с 0,08% V составила ~3 мм/год, содержание ванадия в продуктах коррозии составляет 0,8÷1,2 масс. %.

Результаты проведенных лабораторных испытаний показали положительное влияние ванадия на стойкость стали к углекислотной коррозии. Отмечено, что содержание ванадия в продуктах коррозии более чем на порядок превышает его содержание в корродирующей стали, однако сам механизм влияния ванадия остается не ясным.



М	Массовая доля элементов Wt, %											
Элемент	Ο	S	Cr	V	Cu	Mn	Fe					
Обл. №1	13,19	0,73	1,03	0,65	1,70	0,70	Ост.					
Обл. №2	22,42	0,45	0,68	0,52	-	0,80	Ост.					
Обл. №3	8,49	0,66	0,70	0,45	1,80	0,65	Ост.					
a)												

б)

Рисунок 3.6. Состав, поверхность и поперечное сечение продуктов коррозии на образцах из стали 20ФА с 0,04% V после коррозионных испытаний в CO₂-насыщенной среде: а – поверхность; б – поперечное сечение



Массовая доля элементов Wt, %											
Элемент	0	Al	Si	S	V	Cr	Mn	Fe			
Область 1	15,73	0,77	0,26	0,47	1,26	2,74	1,49	Ост.			
Область 2	26,76	0,42	0,04	0,26	1,13	2,55	1,20	Ост.			
Область 3	13,80	0,26	0,12	0,30	0,85	1,91	1,42	Ост.			
a)											

Рисунок 3.7. Состав, поверхность и поперечное сечение продуктов коррозии на образцах из стали 20Ф после коррозионных испытаний в СО₂-насыщенной среде: а – поверхность; б – поперечное сечение

3.2. Оценка влияния структуры стали на стойкость к СО₂ коррозии

б)

Оценку влияния структуры и термической обработки на стойкость к CO₂ коррозии проводили на образцах, вырезанных из насосно-компрессорных труб распространенных марок сталей в различном структурном состоянии (таблицы №4 и №5). Образцы в горячекатаном состоянии и после нормализации (рисунок 3.8 и 3.9) имеют ферритно-перлитную структуру и отличаются размером зерна. Микроструктура образцов после закалки (нормализации) и отпуска представлена смесью феррита с глобулярными карбидными частицами (рисунок 3.9-3.10) (за исключением стали 26ХМФА имеющей после нормализации и высокотемпературного отпуска структуру феррит+зернистый перлит+пластинчатый перлит).

Скорость коррозии определяли в модельной CO₂-содержащей среде – Р (CO₂)= 2,5атм., T= 80°C. Длительность выдержки образцов в испытательной среде – 240 часов.

Таблица 4. Состав, г	руппа прочности и вид термической обработки	исследуемых сталей

№ п/п	Марка стали	Вид термо- обработки	$\sigma_{\scriptscriptstyle B}$	σ	Массовая доля химических элементов, %						
		-	КГС	кгс/см2		Mn	Si	Cr	V	Mo	
1		г/к	83,0	49,0							
2	38Г2СФ	нормализация + высокий отпуск	75,5	5 50,0	0,38	1,35	0,51	0,04	0,10	0,01	
3	40X	Γ/κ	76,5	68,5	0.30	0.66	0.32	0.07	<0.005	<0.01	
4	40/	нормализация	89,0	61,0	0,37	0,00	0,32	0,77	0,005	0,01	
5	32ХГ	закалка + высокий отпуск	71,5	51,5	0,32	0,68	0,25	1,01	0,01	0,02	
6	Voestalpine*	Γ/K	88,0	61,0	0,34	0,84	0,20	1,05	0,15	0,01	
7	26YM#A	нормализация + высокий отпуск	72,0	66,0	0.26	0.54	0.18	0.87	0.04	0.52	
8	20ΑΜΦΑ	закалка + высокий отпуск	74,5	66,0	0,26	0,54	0,18	0,87	0,04	0,32	
9	202214	нормализация + высокий отпуск	75,0	65,0	0.19	0.47	0.25	2.07	0.04	0.17	
10 20X3M		закалка + высокий отпуск	74,5	64,0	0,18	0,47	0,25	3,07	0,04	0,17	
* - ста испол	ль австрийского ьзуемая для изг		Сокращения:								
по сос	таву – сталь 352	ΧΓΦ	1	г/к – горячекатаное состояние;							

Τ Γ Γ	0					U
	(TDVKTVDA	пазмер г	зерна и скої	рость корі	розии исспел	vемых сталеи
таолица э.	Cipyniypu,	pusmop	Jephia n eko		розни песлед	yombix cruston

<u>№</u> п/п	Марка стали	Режим обработки	Микроструктура	Размер зерна, мкм	Скорость локальной коррозии, мм/год	Скорость общей коррозии, мм/год
1	38Г2СФ	г/к	Феррит + перлит	60-80	1.7	1.4
2		нормализация + высокий отпуск	Феррит + перлит	15-25	1.1	0.8
3	40X	г/к	Феррит + перлит	70-90	1.8	0.9
4		нормализация	Феррит + перлит	30-70	2.1	0.9
5	32ХГ	закалка + высокий отпуск	Феррит + округл. карбиды	20-30	2.4	1.4
6	Voestalpine	г/к	Феррит + перлит	30-50	2,0	1.8
7	26ХМФА	нормализация + высокий отпуск	Феррит + зернистый перлит + пластинчатый перилт	10-20	2,0	1.5
8		закалка + высокий отпуск	Феррит + округл. карбиды	10-20	2.3	1.7
9	20X3M	нормализация + высокий отпуск	Феррит + округл.	10-20	1.3	1.2
10		закалка + высокий отпуск	карбиды	10-20	2.0	1.8



a)

б)

Рисунок 3.8. Микроструктура образцов из стали 38Г2СФ: а - горячекатаное состояние; б - после нормализации и отпуска







e)

Рисунок 3.9. Микроструктура образцов: а – сталь 40Х в горячекатаном состоянии; б – сталь 40Х после нормализации и отпуска; в – сталь З2ХГ после закалки и отпуска; г – сталь З5ХГФ в горячекатаном состоянии; д - сталь 26ХМФА после нормализации и отпуска е - сталь 26ХМФА после закалки и отпуска



Рисунок 3.10. Микроструктура образцов стали 20ХЗМ: а – после нормализации и отпуска; б – после закалки и отпуска

Особенности образования и состав продуктов коррозии при испытаниях в статичной среде

Для удобства анализа исследуемые образцы были условно разделены на группы по содержанию хрома в стали: образцы из стали без хрома (38Г2С), с ~1% хрома (32ХГ, 40Х, 26ХМФА-2 и Voestapline) и с 3% хрома (20ХЗМ). Коррозионные процессы, протекающие в лабораторных условиях со статичной средой, имеют существенные отличия для данных групп сталей. Различная кинетика коррозионных процессов (интенсивность растворения Fe в растворе) оказывает значительное влияет на формирование и состав слоев продуктов коррозии (раздел 3.1.1).

После нескольких суток выдержки в статичной испытательной среде при заданных условиях (Т - 80°С, Р – 2,5атм.) образцы из стали без хрома (З8Г2СФ) покрываются толстым сплошным слоем осадочных отложений, состоящих из мелких кристаллов карбоната железа (рисунок 3.11а). Наличие этого слоя препятствует контакту металла с испытательной средой и тормозит коррозионные процессы. Данное явление обусловлено активным растворением приповерхностного слоя металла на начальном этапе испытаний и, как следствие, пересыщением испытательного раствора ионами железа.

Добавление 1% хрома в сталь уменьшает интенсивность растворения стали и приводит к изменению строения слоя продуктов коррозии. На сталях 32ХГ, 40Х (рисунок 3.11б) и Voestalpine слой осадочных кристаллов меньше по толщине и представлен более крупными кристаллами карбоната железа.

Дополнительное введение молибдена в сталь так же оказывает влияние на строение продуктов коррозии. Слой осадочных отложений на образцах из стали 26ХМФА представлен еще большими кристаллами и уже не является сплошным, поэтому в лабораторных условиях не оказывает столь существенного влияния на механизм развития коррозионных процессов.

Увеличении содержания хрома в стали до 3 масс. % при наличии 0,2 масс.% молибдена на образцах из стали 20ХЗМ прекращают образование осадочных отложений.



a)

б)





Состав и морфология продуктов коррозии

Вид микроструктуры, размер зерна и скорость коррозии, полученная на основании измерения толщины слоя продуктов коррозии представлены в таблице 6.

Сталь З8Г2С

Продукты коррозии на образцах из стали 38Г2СФ в горячекатанном состоянии и после термической обработки (рисунок 3.12) отчетливо разделяются на два слоя: внешний – плотный осадочный, состоящий из кристаллов карбоната железа FeCO₃ и внутренний, представляющий продукты коррозионного взаимодействия поверхности образца со средой (FeCO₃ и пластины цементита, сохранившиеся от корродирующей стали). Граница раздела металл – продукты коррозии неровная, без выраженных проявлений язвенной коррозии. Фронт распространения коррозионных процессов, а так же расположение и размер кристаллов карбоната железа не зависят от структурных элементов стали(границ зерен, пластин цементита). Значительных отличий в строении слоя продуктов коррозии для горячекатаных и образцов после нормализации и отпуска не выявлено. Максимальная глубина коррозионных повреждений горячекатаного образца ~ 46мкм, образца после нормализации и отпуска ~ 30мкм. Средняя толщина слоя продуктов коррозии составляет 38 и 22мкм соответственно.



a)

б)

Рисунок 3.12. Поперечное сечение слоя продуктов коррозии на исследуемых образцах после выдержки в CO₂-насыщенной среде: а – 38Г2СФ в горячекатаном состоянии; б – 38Г2СФ в нормализованном состоянии

При близости вида структурного состояния (феррит+перлит) значительное снижение скорости коррозии образцов, подвергнутых нормализации и отпуску по сравнению с горячекатаным состоянием обусловлено значительным уменьшением размера зерна (от 60-

80мкм до 15-25мкм) и возможно дополнительным снятием остаточных напряжений при отпуске.

Сталь 40Х и 32ХГ

Объединение сталей 40Х и 32ХГ в одну группу позволяет, при близости их химических составов, проследить влияние более широкого набора структурных состояний: феррит + пластинчатый перлит (горячекатаное состояние); феррит + пластинчатый перлит (нормализованное состояние); смесь феррита с глобулярным цементитом (после закалки и отпуска) на стойкость к углекислотной коррозии.

Исследуемые образцы сталей 40Х и 32ХГ, так же как и образцы из стали 38Г2С покрыты плотным слоем осадочных карбонатов железа (рисунок3.13 и 3.14а). Под осадочным слоем располагается основной слой продуктов коррозии контактирующий с металлом, состоящий из карбоната железа и хромсодержащей фазы. В объеме этого слоя сохранилась карбидная составляющая исходной структуры металла – пластины цементита на образцах из стали 40Х и округлые карбиды на образце из стали 32ХГ.

Граница металл – продукты коррозии на стали 40Х в нормализованном состоянии неровная. При средней толщине слоя продуктов коррозии на образцах с разной термообработкой – 23-24мкм присутствуют более глубокие коррозионные повреждения. На горячекатаном образце глубина коррозионных повреждений достигает 45мкм, на образце после нормализации – 61мкм. Большие отличия между значениями средней толщины слоя и максимальной глубины коррозионных повреждений свидетельствует о склонности стали к язвенной коррозии.

На образцах из стали 32ХГ после закалки и отпуска язвенная коррозия проявляется более наглядно, чем на образцах из стали 40Х. Под тонким (5-10мкм) сплошным слоем продуктов коррозии наблюдаются язвенные повреждения, глубиной до 66мкм. Наиболее низкие значения скорости коррозии зафиксированы на образцах стали 40Х в горячекатаном состояния (феррит+пластинчатый перлит) и наиболее высокое на образце стали 32ХГ после закалки и отпуска (смесь феррита и глобулярного цементита).



Рисунок 3.13. Поперечное сечение слоя продуктов коррозии на исследуемых образцах после выдержки в CO₂-насыщенной среде: а – 40Х в горячекатаном состоянии; б – 40Х в нормализованном состоянии



Рисунок 3.14. Поперечное сечение слоя продуктов коррозии на исследуемых образцах после выдержки в CO₂-насыщенной среде: а – 32ХГ после закалки и отпуска; б – Voestalpine в горячекатаном состоянии

Сталь Voestalpine

Продукты коррозии на образцах из стали Voestalpine в горячекатаном состоянии состоят из прерывистого осадочного слоя и основного слоя коррозионного взаимодействия (рисунок 3.14б).

Основной слой продуктов коррозии относительно равномерный, состоит из карбоната железа и хромсодержащей фазы, в объеме которых сохранились пластинки цементита. Концентрация хрома в продуктах коррозии достигает 5-6% масс.

В отличие от образцов из стали 40Х и 32ХГ слой продуктов коррозии на поверхности образца из стали Voestalpine характеризуется низкой адгезией к поверхности металла. При незначительном механическом воздействии слой осыпается с образца.

Толщина слоя составляет 0,49-0,54мкм. Для данных условий лабораторных условий характерна высокая скорость коррозии и отсутствие выраженных язвенных повреждений.

Сталь 26ХМФА

Продукты коррозии на образцах стали 26ХМФА после нормализации и отпуск и после закалки и отпуска, как и в ранее рассмотренных сталях состоят из двух слоев (рисунок 3.15). Верхний – состоит из крупных отдельных осадочных кристаллов FeCO₃, не образуюет сплошного слоя, препятствующего контакту поверхности образца со средой. Основной слой – представлен карбонатом железа и хромсодержащей фазой. Концентрация хрома в продуктах коррозии образца после нормализации и отпуска достигает 6 масс. %, молибдена – 4 масс. %, а в образце после закалки и отпуска соответственно 4 и 3 масс. % масс. Фронт распространения коррозионных процессов в целом не зависит от структурных составляющих металла образца после нормализации и отпускы коррозии. Толщина слоя для образца после нормализации и отпуска колеблется от 20 до 54мкм, а для образца после закалки и отпуска толщина слоя колеблется от 25 до 63мкм.

По полученным данным можно сделать вывод, что образцы из стали 26ХМФА имеют склонность к язвенной коррозии в заданных условиях испытаний. После нормализации и отпуска сталь 26ХМФА обладает несколько более высокой стойкостью к углекислотной коррозии, чем после закалки и отпуска.



a)

Рисунок 3.15. Поперечное сечение слоя продуктов коррозии на исследуемых образцах после выдержки в CO₂-насыщенной среде: а – 26ХМФА после нормализации и отпуска; б – 26ХМФА после закалки и отпуска

б)

Сталь 20ХЗМ

На поверхности образцов из стали 20Х3М, вне зависимости от режима термической обработки, отсутствуют или имеются одиночные осадочные кристаллы карбоната железа (Рисунок 3.11г и 3.16). Слой продуктов коррозии в целом относительно равномерный, представлен карбонатами железа, обогащенными хромом, в объеме которых сохранилась карбидная составляющая исходной структуры металла. На образцах в независимости от термообработки обнаружены язвенные повреждения металла (рисунок 3.16).

Средняя толщина слоя для образца после нормализации и отпуска составила 31мкм, для образца после закалки и отпуска – 50мкм. Максимальная глубина язвенных повреждений соответственно 36 и 55мкм. Качественных отличий в строении слоя продуктов коррозии в зависимости от термической обработки не выявлено. Тем не менее, после нормализации и отпуска сталь 20ХЗМ обладает более высокой стойкостью к углекислотной коррозии, чем после закалки и отпуска.

Более высокая коррозионная стойкость сталей после нормализации и отпуска по сравнению с закалкой и отпуском, также отмечена в работе [1] для сталей 10Х2М и 15Х5М и по нашему мнению является характерной особенностью сталей с бейнитной закаливаемостью.



Рисунок 3.16. Поперечное сечение слоя продуктов коррозии на исследуемых образцах после выдержки в CO₂-насыщенной среде: а – 20ХЗМ после нормализации и отпуска; б – 20ХЗМ после закалки и отпуска

3.3. Оценка влияния модифицирования стали РЗМ на стойкость к бактериальной коррозии

Коррозионные процессы, обусловленные жизнедеятельностью бактерий, могут протекать весьма интенсивно и приводить за короткий период времени к значительному повреждению нефтепромыслового оборудования, вплоть до образования сквозных язв [111-114].

Учитывая, что нефтяные среды, как правило, заражены бактериями, одним из обязательных требований к разрабатываемым сталям должна быть их высокая стойкость к бактериальной коррозии. Необходимо исследовать влияние состава и модифицирования (микролегирования) на стойкость сталей к биокоррозии.

Проведенные нами исследования [115] влияния модифицирования РЗМ на коррозионную стойкость стали 13ХФА показали, что с ростом концентрации в стали церия и лантана возрастает стойкость к бактериальной коррозии (таблица 7 и рисунок 3.17)

Количество усвоенных РЗМ (Ce+La), ppm	Среднее количество клеток СВБ в биопленке по 10 полям зрения шт./10 ⁻³ мм ²	Массовая концентрация белка мкг/см ³	Дегидрогеназная активность мкг/см ³
—	47	26	5,3
62	19	20	2,4
119	4	17	1,1

Таблица 6. Зависимость стойкости к бактериальной коррозии стали 13ХФА от содержания РЗМ



Рисунок 3.17 Бактерии на поверхности образцов стали 13ХФА: а – без РЗМ, б – 62ppm Ce+La; в – 119ppm Ce+La

Полученные результаты наглядно показывают, что модифицирование низкоуглеродистых низколегированных сталей редкоземельными элементами существенно уменьшает количество бактерий и их биологическую активность на поверхности стали, что свидетельствует о бактерицидном воздействии церия и лантана. В дальнейшем было показано, что эффективное воздействие достигается уже при содержании (усвоении) церия ~30ppm.

Обнаруженный эффект повышения стойкости низкоуглеродистых низколегированных сталей к бактериальной коррозии за счет модифицирования РЗМ не может быть отнесен к общепринятому технологическому способу повышения качества всех трубных сталей нефтяного сортамента. Требуется дополнительное изучение влияния модифицирования РЗМ на стали с более высоким легированием, особенно такими элементами как хром и молибден, которые сами повышают коррозионную стойкость сталей в нефтепромысловых средах.

Для оценки влияния РЗМ были проведены сравнительные испытания образцов из стали 15Х5М и 15Х5МФБЧ. В качестве контрольного объекта использовали образцы из стали 17Г1С с заведомо низкой стойкостью к бактериальной коррозии, как содержащей марганец.

Сталь 15Х5МФБЧ была выплавлена на ОАО «Уральская сталь». Модифицирование РЗМ осуществляли путем введения РЗМ-содержащей проволоки в расплав на установке вакуумирования стали. Количество введенной проволоки составило 52кг на 120 т стали. После введения проволоки осуществлялась продувка аргоном. Содержание РЗМ (Ce+La) в стали составило ~70ррт.

Испытания сталей проводились с использованием 4 групп бактерий нефтяного биоценоза: сульфатвосстанавливающие бактерии; сероокисляющие, железоокисляющие и углеводородокисляющие (нефтеокисляющие) бактерии, выделенные с поверхности нефтепромыслового оборудования.

Образцы выдерживались в питательной среде, зараженной бактериями всех 4 групп одновременно, в течение длительного времени (429 суток), при температуре 55°С.

По окончании испытания определяли скорость коррозии образцов и биохимические показатели отложений (концентрация белка и количество дегидрогеназы), взятых с этих образцов.

Результаты испытаний приведены в таблице 7.

Марка	Биохимические показатели на поверхности образцов через 429 суток выдержки					
стали	Белок, мг/л	Дегидрогеназа, мкг/мл	Глубина коррозионных повреждений, мкм	Скорость коррозии, мм/год		
17F1C	1135	30	430	0,5		
15X5M	1006	3	170	0,2		
15Х5МФБЧ	721	2	80	0,1		

Таблица 7. Результаты микробиологических испытаний

Из полученных данных видна зависимость скорости баккоррозии от дегидрогеназной активности сульфатвосстанавливающих бактерий – чем больше количество дегидрогеназы, тем выше скорость коррозии.

Дегидрогеназная активность сульфатвосстанавливающих бактерий является основой образования язв на поверхности металла. Без этой активности сульфид железа деполяризуется и процесс катодной деполяризации железа прекращается. Энергия, получаемая при участии фермента дегидрогеназы в процессе восстановления сульфатов до сероводорода, необходима бактериям в частности и для построения белка. Соответственно количество белка зависит от количества дегидрогеназы, что и прослеживается в данной таблице - чем больше количество дегидрогеназы, тем больше количество белка и больше скорость коррозии

Минимальное значение биохимических показателей и, как следствие, минимальная скорость коррозии зафиксированы на образце из стали 15Х5МФБЧ. Скорость биокоррозии образцов из этой стали в два раза ниже, чем из стали 15Х5М и в пять раз ниже, чем на стали 17Г1С.

3.4. Доработка состава стали для производства НКТ, повышенной коррозионной стойкости и разработка ТУ на производство НКТ из этой стали

Проведенные лабораторные испытания (разделы 3.1-3.3 данной работы), опыт эксплуатации НКТ из разных марок сталей и литературные данные позволили для повышения коррозионной стойкости в H₂S и CO₂ насыщенных средах предложить и осуществить следующие мероприятия:

- за базовую для дальнейших разработок принять сталь 15Х5М и доработать более продвинутую сталь 15Х5МФБЧ, в которых, как показали наши исследования содержание хрома и молибдена является рациональным и обеспечивает высокую коррозионную стойкость в нефтепромысловых средах;
- установить количество дополнительного легирования ванадием и ниобием, которые оказывают положительное влияние, как на механические, так и на коррозионные свойства;
- доработанную сталь перед разливкой модифицировать РЗМ, для повышения стойкости стали к бактериальной коррозии (рисунок 3.17 и Таблица 7).

Микролегирование ниобием в количестве 0,02-0,04% и ванадием в количестве 0,05-0,10% приводит к следующим положительным эффектам:

- повышает предел прочности и текучести, ударную вязкость и смещает порога хладноломкости в сторону низких температур;
- способствует уменьшению величины зерна, устранению химической и структурной неоднородности, разнозернистости.
- связыванию углерод в карбиды, уменьшая выделение хрома и молибдена в структуре.
 Таким образом, повышается количество хрома и молибдена в твердом растворе, что должно оказать положительное влияние на стойкость к углекислотной коррозии.
- карбиды VC являются мощными «ловушками» атомарного водорода [116].
 Мелкодисперсные и равномерно распределенные по объему металла карбиды VC способствуют повышению стойкости к СКРН.

Введение редкоземельных металлов положительно сказывается на стойкости стали к сульфидной коррозии [117], так как они, связывая серу в оксисульфиды и гидриды, способствуют глобуляризации неметаллических включений.

Все перечисленные изменения по составу и модифицированию внесены в сталь 15Х5М, что обусловило создание новой перспективной стали 15Х5МФБЧ, предложенной производителям труб.
3.4.1. Технические условия на трубы из доработанной марки стали

Разработку технических условий на НКТ из стали 15Х5МФБЧ проводили совместно с ОАО «ПНТЗ». За основу были приняты уже существующие ТУ 14-158-124-2001 «Трубы стальные бесшовные горячедеформированные насосно-компрессорные с увеличенным ресурсом эксплуатации для газовых и нефтяных месторождений».

Использование этих ТУ обусловлено тем, что по ним на ОАО «ПНТЗ» изготавливали НКТ из сталей 30ФА, 30ХФА, 30ХМФА, 20ГФБ, 20ГМФБ групп прочности от Д до Л, предназначенные для эксплуатации в коррозионно-активных средах, насыщенных H₂S и CO₂, в условиях северной климатической зоны при температуре окружающей среды до минус 50°С. Поэтому ТУ 14-158-124-2001 предъявляют жесткие требования к содержанию серы, фосфора и азота в стали, полосчатости структуры, загрязненности неметаллическими включениями, стойкости к СКРН и ударной вязкости при пониженных температурах.

Для включения НКТ из стали 15Х5МФБЧ в ТУ были разработаны изменения №2, устанавливающие требования к химическому составу, механическим и коррозионным свойствам (таблица 8 и 9, приложение .Б). Также для обеспечения производства было разработано техническое соглашение (TC) на поставку трубной заготовки, дополняющее требования технических условий к химическому составу и целевой состав предложенной стали (таблица 10).

Марка стали]	Массова	ая доля	химич	еских э.	лемен	тов, %	ов, %			
	С	Si	Mn	Al	V	Mo	Nb	Cr	Ni	Cu	Ν	S	Р
										Η	е б	олее	
15Х5МФБЧ	0,13-	0,30-	0,50-	0,02-	0,03-	0,40-	0.03-	4,5-	0,25	0,25	—	0,015	0,015
	0,16	0,40	0,70	0,05	0,06	0,60	0.06	5,0					
Примечание													
Трубы из стал	и марк	и 15Х5	МФБЧ	должнь	ы быть і	изготов	лены и	з стал	и, про	ошеди	пей	ſ	
гомогенизиру	гомогенизирующую продувку нейтральным газом и модфицирующую обработку												
комплексным	и церий	і́содерж	кащими	і модиф	ыкатор	ами							

Таблица 8. Требования технических условий к химическому составу стали 15Х5МФБЧ

7	4

Наименование показателя .		Группа прочности						
	<i>I</i>	Įc	Kc					
	Испол	пнение						
	A	Б						
Временное сопротивление								
$σ_{\rm B}$, H/MM ² (Krc/MM ²) не ме	нее 655 (66,8)	638 (65,0)	647 (66)					
Предел текучести от, Н/мм ²								
(кгс/мм ²)	379(38,7)	373 (38,0)	519 (53)					
не менее	552(56,2)	-	-					
не бо	лее							
Отношение от /ов не бо	лее 0,85	0,85	0,85					
Твердость, HRB не бо	лее 99	99	99					
Относительное удлинение δ_5 , %								
не ме	нее 14,3	18	16					
Ударная вязкость КСV, Дж/см ²								
(кгсм/см ²), при минус 50°С не ме	нее 98 (10)	98 (10)	98 (10)					
Доля вязкой составляющей при	0							
температуре испытаний минус 50	0°С,							
%	50	50	50					
не ме	нее							

Таблица 9. Требования к механическим свойствам НКТ из стали 15Х5МФБЧ 1 40/11144 24

Таблица 10. Требования ТУ, ТС и целевой химический состав стали 15Х5МФБЧ

	С	Si	Mn	Cr	Mo	V	Nb	Al	P3M	Р	S	Ν	Н	Ca/S
патент	<0.16	0,30-	0,50-	3,0-	0,40-	0,04-	0,04-	0,02-	0,005-	<0.01	<0.01			
№2371508	≥0,10	0,50	0,70	6,0	1,00	0,10	0,10	0,05	0,015	<u>≤0,01</u>	≤0,01	_	_	_
Требования ТУ 14-158- 124-2001	0,13- 0,16	0,30- 0,40	0,50- 0,70	4,5- 5,0	0,40- 0,60	0,03- 0,06	0,03- 0,06	0,02- 0,05	_	≤0,015	≤0,015	*	_	_
Требования ТС	0,13- 0,16	0,30- 0,40	0,50- 0,70	4,5- 5,0	0,40- 0,60	0,04- 0,06	0,03- 0,06	0,02- 0,05	**	≤0,015	≤0,003	≤0,009	≤0,002	≥1
15Х5МФБЧ Целевой состав	0,14	0,35	0,60	4,6	0,42	0,05	0,04	_	-	-	-	_	_	_
	20111414 Q	DOTO MO	$\Pi \Theta \Theta \Pi \Pi$	08%	Maccon	апоп ве	ת פוופת ו	11 ATT DI	onuunue	TOT				

при содержании азота менее 0,008% массовая доля ванадия не нормируется

** - сталь подвергают модифицирующей обработке РЗМ-содержащей порошковой проволокой из расчета введения 0,12-0,16кг РЗМ на тонну стали

3.5. Выводы по главе 3

- 1. Увеличение содержания хрома в стали способствует повышению её коррозионной стойкости за счет изменения морфологии, фазового и химического состава продуктов коррозии, а так же за счет изменения кинетики их образования;
- 2. Результаты проведенных лабораторных испытаний показали положительное влияние ванадия на стойкость стали к углекислотной коррозии. Отмечено, что содержание ванадия в продуктах коррозии более чем на порядок превышает его содержание в корродирующей стали, однако сам механизм влияния ванадия остается не ясным;
- 3. Модифицирование стали РЗМ повышает стойкость стали к бактериальной коррозии. Скорость биокоррозии образцов из стали 15Х5МФБЧ в лабораторных условиях в два раза ниже, чем на образцах из стали 15Х5М и в пять раз ниже, чем на стали 17Г1С;

- 4. Для сталей с бейнитной закаливаемостью замена термической обработки закалка + отпуск на нормализацию + отпуск, без изменения механических свойств, увеличивает стойкость сталей к углекислотной коррозии;
- Проведенные лабораторные испытания доказали перспективность выбора в качестве базовой – стали 15Х5М и доработки стали 15Х5МФБЧ для повышения коррозионной стойкости;
- Для доработанной стали 15Х5МФБЧ разработаны технические условия (изменения №2 к ТУ 14-158-124-2001).

4. РАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ И ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НКТ ИЗ ДОРАБОТАННОЙ СТАЛИ 15Х5МФБЧ

Эксплуатационные свойства труб определяются не только химическим составом, но и структурным состоянием стали, которое формируется при формообразовании (прокатке) труб и последующей, или совмещенной с формообразованием, термической обработке. Структура металла труб обуславливает механические свойства и значения коррозионной стойкости в нефтепромысловых средах, т.е. основные показатели работоспособности и надежности НКТ. Соответственно определению и получению структурного состояния, обеспечивающего сочетание высоких значений прочностных свойств и коррозионной стойкости, уделяется большое внимание.

4.1 Прокатка трубных заготовок из стали 15Х5МФБЧ

Работы проводили на ОАО «ПНТЗ», где были произведены раскрой, нагрев, прошивка и прокатка трубных заготовок из стали 15Х5МФБЧ производства ОАО «Уральская сталь». Нагрев заготовки под прошивку производили в методической печи до температур 1180-1190°С.

Для получения представлений о температурных интервалах фазовых превращений и направленного выбора режимов прокатки и термообработки нами на основе дюрометрического, дилатометрического и металлографического методов исследований была построена термокинетическая диаграмма распада переохлажденного аустенита уточненной по составу стали 15Х5МФБЧ (рисунок 4.1). Критические точки Ac1 = 800°C, Ac3 = 820°C и MH = 480°C. Из термокинетической диаграммы видно, что сталь 15Х5МФБЧ обладает повышенной устойчивостью переохлажденного аустенита и соответственно бейнитной закаливаемостью при скоростях охлаждения $\geq 1,0°C/c$.

Изготовление опытной партии насосно-компрессорных труб группы прочности Кс из стали 15Х5МФБЧ осуществляли по двум режимам прокатки, отличающимся температурой редуцирования:

Режим №1 – штатная технология прокатки ОАО «ПНТЗ»: температура труб на выходе из подогревательной печи перед редуцированием 850÷900°С;

Режим №2 – опытная технология: температура труб на выходе из подогревательной печи перед редуцированием 700÷730°С.

Штатная технология прокатки включает в себя прокат на автоматическом стане при температуре 1050-900°С. После выхода из последней клети автоматического подкат охлаждают на воздухе с температуры 900-950°С до 700-750°С. Затем следует подогрев в печи до температур 890-910°С и последующая прокатка в редукционном стане. Температура трубы на выходе из редукционного стана 800-820°С, затем следует охлаждение на воздухе. Характерной

особенностью этой распространенной технологии с деформацией в области устойчивого аустенита вблизи границы фазового перехода, является использование перекристаллизации металла трубной заготовки при переходе от автоматического в редукционный стан (охлаждение до 700°C с последующим нагревом до 900 °C). Введение перекристаллизации (нормализации) приводит к измельчению аустенитного зерна и большей однородности деформированного аустенита.

Опытная технология или исключает нагрев трубной заготовки перед редуцированием (температура редуцирования 650°С) или предусматривает небольшой нагрев до 800°С. В любом случае деформация происходит в области низких температур, где замедлены релаксационные процессы. Неустойчивый аустенит наклепывается и в состоянии повышенной дефектности претерпевает структурные превращения.

Опытная технология прокатки была создана с учетом особенностей кинетики превращений переохлажденного аустенита в стали 15Х5МФБЧ (рисунок 4.1.). Целью создания новой технологии являются следующие пожелания:

- получить более однородную структуру, исключить или уменьшить выделение сплошной карбидной сетки по границам бывшего аустенитного зерна;
- снизить трудоемкость производства НКТ за счет исключения нагрева заготовки между автоматическим и редукционным станами и при окончательной термической обработке труб, предусматривающей нормализацию + отпуск, исключить нормализацию и оставить только отпуск.

Каждая партия заготовок для прокатки по двум различным режимам, отличающимся температурой редуцирования составляла 5 тонн.

Трубы первой партии подверглись редуцированию при температуре 870-900°С. При прокатке по штатному режиму нагрузка на валках последней клети редукционного стана составила 50-60А. Это электрический эквивалент нагрузки, дающий при сложившейся технологии прокатки четкие представления о давлении на валки и их износе.

Для прокатки второй партии труб по опытной технологии была произведена перенастройка подогревательной индукционной печи перед редукционным станом. Температура в печи установлена в диапазоне 820-830°C. Температура труб перед входом в подогревательную печь составляла 660°C, а на выходе из печи 740-750°C. Температура труб на выходе из редукционного стана находилась в диапазоне 660-670°C.



Рисунок 4.1. Термокинетическая диаграмма превращений в стали 15Х5МФБЧ

Так как редуцирование труб происходило при более низкой температуре, нагрузка на валки увеличилась и составила 75-80А на последней клети стана. В процессе прокатки по опытной технологии на внешней поверхности труб зафиксировано наличие дефектов в виде «елочки», что свидетельствует о повышенной нагрузке на валки и их ускоренном износе. Так же на некоторых трубах зафиксировано отклонение от требований нормативной документации – внешний диаметр труб (73,9) превысил максимально допустимый (73,8).

Для исключения вероятности повреждения валков редукционного стана было принято решение об остановке прокатки опытной при пониженной температуре. Оставшиеся трубы из второй партии прокатаны по штатной технологии.

Охлаждение труб после выхода из редукционного стана происходило на воздухе. Для металлографических исследований был произведен отбор патрубков после прокатки по двум режимам.

4.2 Влияние режимов прокатки на структуру и свойства НКТ

Микроструктура НКТ после прокатки по штатной технологии (режим №1) и прокатки с редуцированием при пониженной температуре (режим №2) приведены на рисунках 4.2 и 4.3. Для обоих режимов выявлена структурная полосчатость на внутренней стенке образцов (Таблица 11). Ближе к внешней стенке образцов структурная полосчатость отсутствует.

В структуре стали (режим №1) просматриваются границы бывшего аустенитного зерна, размеры которого составляли 20-30 мкм (рисунок 4.2). От границ аустенитного зерна сдвиговым путем сформировались колонии верхнего и нижнего бейнита. По границам бывших аустенитных зерен образовались зерна (размером не более 5-7 мкм) избыточного феррита.

Прокатка по режиму №2, включающему редуцирование при пониженной температуре, существенно повлияла на структурные составляющие (рисунок 4.3). Структура металла равномерна по толщине стенки, но более разнородна по структурным составляющим по сравнению с металлом, прокатанным по штатной технологии.

Структура металла НКТ представлена бейнито-мартенситной смесью с большим количеством аусто-мартенсита. Зерна избыточного феррита не наблюдаются. Бейнитная составляющая структуры представлена колониями верхнего и нижнего бейнита. Размер бывшего аустенитного зерна составляет 20-30 мкм.

Температура редуцирования	Место съемки	Номер зерна	Балл полосчатости
900	Внутренняя стенка	10	3
(режим прокатки №1)	Наружная стенка	10	0
730	Виутренияя стенка	0	3
730	внутренняя стенка	7	5
(режим прокатки №2)	Наружная стенка	9	0

Таблица 11. Балл зерна и полосчатости металла НКТ из стали 15Х5МФБЧ









Металл образцов НКТ из стали 15Х5МФБЧ после прокатки по штатному и опытному режиму характеризуется высоким значением твердости, составляющем 71,0-72,5 HRA (Таблица 12). Близкие по величине значения твердости, по нашему мнению, не характеризуют наблюдаемые значительные отличия в структуре.

Таблица 12. Твердость металла НКТ из стали 15Х5МФБЧ после различных режимов редуцирования

Температура редуцирования, °С			тверд	ость, І	łRA			ср. знач.	ср. знач.	ов по ASTM E140, кгс/см ²
900 (December 1900)	нар	72.0	72.0	71.5	72.0	72.5	71.5	72.0	71.5	
	центр	71.0	71.5	71.5	72.0	71.5	71.5	71.5	(1.3)	136,5
(гежим прокатки лет)	внутр	71.0	71.5	71.0	71.5	72.5	71.0	71.5	(4211KC)	
720	нар	72.5	72	72.5	72	72.5	72.5	72.5	72.0	
750 (Режим прокатки №2)	центр	71.5	71.5	72	72	72.5	71.5	72.0	(12.0)	141,5
	внутр	71.5	71.5	72	71.5	72	72	72.0	(4311KC)	

4.3 Исследование влияния термической обработки на структуру и свойства НКТ из стали 15Х5МФБЧ

По результатам оценки влияния структурного состояния и режима термической обработки на стойкость стали к углекислотной коррозии, в качестве базового принят режим нормализация + отпуск.

С целью подбора оптимального температурного режима отпуска труб после нормализации, обеспечивающего получение механических свойств группы прочности «Кс» и коррозионной стойкости металла НКТ в лабораторных печах была произведена термическая обработка образцов труб, прокатанных по режимам №1 и №2

Образцы, вырезанные с НКТ, прокатанных по режиму №1, подвергали нормализации с 900°С (выдержка 1 час) и последующему отпуску 1 час при температурах 700, 710, 720, 730, 740 и 750°С. Образцы НКТ, прокатанных по режиму №2, подвергали только отпуску при температурах 730, 740, 750 и 760°С. Режимы термической обработки представлены в таблице 13, полученные структуры приведены на рисунках 4.4-4.14

Температура нормализации, °С	Температура отпуска, °С	Время изотермической выдержки	
H	ІКТ, прокатанные по режи	му №1	
900	700		
900	710		
900	720	1 1 1 1 2 2	
900	730	Гчас	
900	740		
900	750		
H	ІКТ, прокатанные по режи	му №2	
_	730		
_	740	1 1 1 1 1 1	
_	750	1 440	
_	760		

Таблица 13. Режимы термической обработки патрубков НКТ в лабораторных печах

4.3.1 Влияние термической обработки на структуру НКТ из стали 15Х5МФБЧ, прокатанных по режиму №1

Нормализация 900°С (1час), рисунок 4.4

В структуре стали хорошо просматриваются границы бывшего аустенитного зерна, размер зерен не превышает 15-20мкм. Структура металла однородна по толщине стенки и представлена смесью низкотемпературных продуктов распада аустенита: верхним и нижним бейнитом, избыточным ферритом, а также микрообъемами остаточного аустенита (аусто-мартенсита). Микрообъемы остаточного аустенита или аусто-мартенсита сформировались преимущественно вблизи границ бывшего аустенитного зерна или в виде прослоек между бейнитными колониями. Размер зерен избыточного феррита составляет <5 мкм.

Нормализация $900^{\circ}C(1 \, \text{vac}) + \text{отпуск } 700^{\circ}C(1 \, \text{vac}), \text{ рисунок } 4.5$

Микроструктура металла равномерна и однородна по толщине стенки трубы. В результате отпуска произошел распад бейнитной структуры на феррито-карбидную смесь. Размер ферритных зерен составляет 10-15 мкм.

Карбидная фаза распределена относительно равномерно по всему объему и выделилась как по границам ферритных зерен, так и внутри них. Карбиды, сформировавшиеся на границах, более крупные, чем в теле зерна, что объясняется большей скоростью диффузии по границам зерен. Форма карбидов преимущественно округлая, размер до 0,3 мкм. В областях, где были бейнитные колонии после нормализации, наблюдаются ориентированные столбчатые карбиды. На границах бывших аустенитных зерен идет процесс зарождения новых рекристаллизованных зерен и дальнейший их рост вглубь бывшего аустенитного зерна.

Нормализация $900^{\circ}C(1 + ac) + omnyck 710^{\circ}C(1 + ac)$, рисунок 4.6

В результате повышения температуры отпуска до 710°С микроструктура стали изменилась не значительно, также представлена однородной мелкозернистой феррито-

карбидной смесью. При сравнении данной микроструктуры со структурой после 700°C установлено снижение общего количества (доли) карбидной фазы. При отпуске 710°C карбиды представлены преимущественно отдельными округлыми карбидами, а также ориентированными вдоль бывших бейнитных колоний столбчатых карбидов. Наблюдаемые ранее при 700°C мелкодисперсные карбиды, вероятно, при 710°C начали растворяться. Учитывая сложный химический состав стали, невозможно определить тип и состав карбидов без применения электронной микроскопии на просвет.

За счет развития процессов перестройки карбидной фазы в структуре стали значительно ускорился процесс рекристаллизации феррита.

Нормализация $900^{\circ}C(1 + ac) + omnyck 720^{\circ}C(1 + ac)$, рисунок 4.7

Дальнейшее повышение температуры отпуска до 720°С также приводит к трансформации карбидной фазы. Мелкие карбиды не наблюдаются. Заметно крупнее отдельных карбидов, следовательно, в металле началась коалесценция карбидных выделений. Размер карбидов по границам зерен составляет 0,2-0,4 мкм, а в теле зерна 0,1-0,2 мкм.

Нормализация $900^{\circ}C(1 \vee ac) + omnyck 730^{\circ}C(1 \vee ac)$, рисунок 4.8

В результате нагрева металла труб на температуру 730° С количество карбидных частиц еще сократилось. Наблюдается коалесценция выделений, как на границах зерен, так и внутри них. В соответствии с существующими представлениями о хромо-молибденовых сталях, можно сделать предположение, что это карбиды типа Me₂₃C₆. Внутри ферритных зерен наблюдаются небольшие скопления дисперсных карбидов, вероятно, это карбиды Me₇C₃. Подтвердить стехиометрию карбидной составляющей структуры можно при использовании просвечивающей электронной микроскопии.

Снижение общего количества выделений в стали стимулирует развитие рекристаллизационных процессов.

Нормализация $900^{\circ}C(1 + ac) + omnyck 740^{\circ}C(1 + ac)$, рисунок 4.9

Структура металла также однородна по толщине стенки, как и при более низких температурах отпуска. Увеличилась доля рекристаллизованного феррита. Также повысилось количество крупных карбидов округлой формы. При этом внутри зерен сохраняется небольшое количество мелких карбидов размеро 0,1-0,2 мкм.

Нормализация 900°С(1час) + отпуск 750°С (1час), рисунок 4.10

При повышении температуры отпуска до 750 градусов существенно увеличилась доля рекриталлизованного феррита в стали. Границы зерен бывшего аустенита практически не просматриваются.

4.3.2 Влияние термической обработки на структуру НКТ из стали 15Х5МФБЧ, прокатанных по режиму №2

Отпуск 730°С (1час), рисунок 4.11

Структура металла после прокатки при пониженной температуре редуцирования, и последующего отпуска при температуре 730°С однородна по толщине образца и представлена феррито-карбидной смесью. В структуре стали хорошо просматриваются границы бывшего аустенитного зерна. Размер зерен аустенита превышал 30 мкм, вероятно, столько крупное зерно было сформировано в результате собирательной рекристаллизации в процессе отпуска. Карбидная составляющая структуры мелкодисперсна. Форма карбидов преимущественно округлая, а размер не превышает 0,1 мкм. Процессы коалесценции и сфероидизации карбидов не наблюдаются.

В структуре сильно развилась рекристаллизация феррита. Преобладающее направление развития рекристаллизации феррита – это направление бейнитных колоний. Границы рекристаллизованных зерен закреплены мелкими округлыми карбидами.

Отпуск 740°С (1час), рисунок 4.12

Повышение температуры отпуска на 10°С до 740°С не привело к существенному изменению микроструктуры металла стали 15Х5МФБЧ. Карбидная составляющая также представлена мелкими округлыми выделениями, образовавшимися как на границах зерен, так и внутри них. Наиболее крупные карбиды наблюдаются по границам бывшего аустенитного зерна, что обусловлено более высокой скоростью диффузии по границам зерен.

Степень рекристаллизации феррита практически не отличается от структуры после отпуска 730°С.

Отпуск 750°С (1час), рисунок 4.13 и отпуск 760°С (1час) рисунок 4.14

Структура металла однородна по толщине стенки и представлена феррито-карбидной смесью. Повышение температуры отпуска привело к снижению количества карбидных выделений. Карбиды округлые, размером менее 0,1 мкм. По видимому это обусловлено растворением цементитных частиц и образованию более сложных карбидов типа Me_7C_3 , а затем и $Me_{23}C_6$.

Результаты металлографического анализа при больших увеличениях показали, что карбидные выделения начинают объединяться в небольшие скопления и коагулировать.

Протекание карбидных превращений в металле стимулирует развитие рекристаллизации феррита.



Рисунок 4.4 Структура металла НКТ из стали 15Х5МФБЧ после нормализации 900°С



Рисунок 4.5 Структура металла НКТ из стали 15Х5МФБЧ после нормализации 900°С и отпуска $700\,^{\rm o}{\rm C}$



Рисунок 4.6 Структура металла НКТ из стали 15Х5МФБЧ после нормализации 900°С и отпуска $710\,^{\rm o}{\rm C}$



Рисунок 4.7 Структура металла НКТ из стали 15Х5МФБЧ после нормализации 900°С и отпуска



Рисунок 4.8 Структура металла НКТ из стали 15Х5МФБЧ после нормализации 900°С и отпуска 730 °C



Рисунок 4.9 Структура металла НКТ из стали 15Х5МФБЧ после нормализации 900°С и отпуска



Рисунок 4.10 Структура металла НКТ из стали 15Х5МФБЧ после нормализации 900°С и отпуска 750 °С



Рисунок 4.11 Структура металла НКТ из стали 15Х5МФБЧ прокатанных по режиму №2 после отпуска при 730 °С



Рисунок 4.12 Структура металла НКТ из стали 15Х5МФБЧ прокатанных по режиму №2 после отпуска при 740 °С



Рисунок 4.13 Структура металла НКТ из стали 15Х5МФБЧ прокатанных по режиму №2 после отпуска при 750 °С



Рисунок 4.14 Структура металла НКТ из стали 15Х5МФБЧ прокатанных по режиму №2 после отпуска при 760 °С

4.3.3 Влияние температуры отпуска на механические и коррозионные свойства НКТ

Для оценки механических свойств металла НКТ после различных режимов термической обработки были проведены испытания на твердость, на одноосное растяжение, ударный изгиб, а также коррозионные испытания на стойкость к CO₂ и CKPH (метод C и по NACE TM0177). Испытания по методу C проводились при напряжении 75% от минимального гарантированного предела текучести. В процессе испытаний контролировали разрушение образцов и возникновение трещин на поверхности C-колец Результаты всех испытаний приведены в таблицах 14-17.

Анализ механических свойств (одноосное растяжение, твердость, ударная вязкость) показывает, что все исследуемые образцы, прокатанные по режиму №1, после термической обработки по режимам: нормализация + отпуск от 700 до 750°С соответствуют требованиям ТУ 14-158-124-2002 изм. №2 для группы прочности К_с (рисунок 4.15 и 4.17). Для всех проведенных испытаний характерен незначительный разброс полученных значений, что свидетельствует о высокой стабильности механических свойств металла.

Повышение температуры отпуска от 700°С до 750°С приводит к закономерному снижению прочностных и росту пластических свойств металла. Снижение прочностных характеристик происходит по причине уменьшения плотности дефектов в ферритной матрице, увеличения доли микрообъемов, в которых прошел процесс рекристаллизации. При повышении температуры отпуска в структуре металла также проходит ряд карбидных превращений, оказывающих существенную роль на прочностные и вязко-пластические характеристики металла.

В интервале температур 710 – 730°С зафиксировано наиболее выраженное изменение прочностных и пластических свойств металла, которое, по всей видимости, вызвано особенностями карбидных превращений в структуре стали. Падение значений предела прочности достигает 8 кгс/мм², а предела текучести достигает 9-10 кгс/мм². Таким образом, большое значение имеет строгое соблюдение температурного режима при проведении термической обработки. Отклонение на 10 и более градусов от заданного режима может вызвать существенное изменение прочностных свойств стали 15Х5МФБЧ.

Металл, прокатанный по экспериментальному режиму (редуцирование при температуре 730°С) подвергался отпуску в лабораторных печах при температурах от 730 до 760°С без предварительной нормализации. Во всем диапазоне температур отпуска металл показал высокие значения предела прочности и предела текучести (таблица 15).

После отпуска при температурах 730 и 740°С металл не соответствует требования нормативной документации – превышен максимальный порог твердости. Металл НКТ после отпуска при 750°С градусах соответствует требованиям нормативной документации. Металл

после отпуска при 760°С показал нестабильные свойства: по трем образцам предел текучести варьируется от 51,7 до 58,6 кгс/мм².

По результатам испытаний на ударную вязкость, (рисунок 4.16 и 4.18) металл НКТ прокатанный по режиму №2 соответствует требованиям нормативной документации после отпуска по всем режимам.

Образцы НКТ, прокатанных по экспериментальному режиму (режим №2, температура редуцирования 730°С), после всех температур отпуска (730, 740, 750, 760°С) разрушились при испытаниях на стойкость к СКРН (Таблица 17).

Низкая стойкость НКТ, прокатанных по режиму №2, является следствием крупного зерна (>30мкм), образовавшегося при этой обработке. Больший размер зерна по сравнению с штатной технологией обусловлен следующими причинами:

- дважды из технологического процесса исключалась нормализация (при прокатке между автоматическим и редукционным станами и при окончательной термообработке), приводящая к измельчению зерна;
- более неравновесные структуры (остаточный аустенит, реечный мартенсит и нижний бейнит), полученные из сильно деформированного аустенита, имеют более низкие температуры рекристаллизации и склонность к собирательной рекристаллизации.

Температура отпуска, °С	<i>σ</i> в, кгс/мм ²	σт, кгс/мм ²	στ/ σβ	δ ₅ , %	Твердость, НRВ	
	79,5	65,0	0,82	20,0		
700	79,0	66,5	0,84	19,5	99,0	
	79,5	66,5	0,84	22,5		
	78,5	65,0	0,83	18,0		
710	79,5	67,0	0,85	19,0	98,5	
	78,5	65,0	0,83	19,5		
	75,5	62,0	0,82	18,8		
720	77,0	63,5	0,83	18,3	97,0	
	76,5	64,0	0,84	20,5		
	72,5	58,0	0,80	20,7		
730	73,0	57,0	0,78	21,7	95,0	
	71,5	56,5	0,79	22,5		
	70,5	56,0	0,79	10,0		
740	70,5	55,5	0,79	22,0	94,5	
	71,0	55,0	0,77	22,5		
	69,0	54,5	0,79	23,0		
750	68,5	54,5	0,79	22,2	94,0	
	69,0	54,5	0,79	22,6		
Треборания	He	He	Не более	Не менее	Не более	
треоования TV 14-158-124-01 изм. 2	менее	менее	0.85	16 0	99	
15 17-150-124-01 N3M. 2	66,0	53,0	0,05	10,0		

Таблица 14. Механические свойства металла НКТ из стали 15Х5МФБЧ, прокатанных по режиму №1, после нормализации 900°С и отпуска при разных температурах

Таблица 15. Механические свойства металла НКТ из стали 15Х5МФБЧ, прокатанных по режиму №2, после отпуска при разных температурах

Температура отпуска, °С	σв, кгс/мм ²	σт, кгс/мм ²	στ/ σβ	δ ₅ , %	Твердость, HRA	
	83,5	74,0	0.89	15.80		
730	83,5	73,0	0.87	15.50	62.1	
	83,0	74,5	0.90	15.00		
	78,5	64,5	0.82	18.20		
740	78,0	66,0	0.85	17.20	61.1	
	78,0	63,5	0.82	16.00		
	75,0	63,5	0.85	17.50		
750	73,0	62,5	0.85	17.50	59.5	
	73,5	63,0	0.85	18.20		
	69,5	56,0	0.80	20.50		
760	70,0	58,5	0.84	19.50	58.3	
	69,5	51,5	0.74	18.30	1	
Трабарания	He	He	На балаа		Не более	
треоования TV 14 158 124 01 иом 2	менее	менее		16 0	99 HRB	
ту 14-130-124-01 изм. 2	66,0	53,0	0,05	10,0	(60,9HRA)	







Рисунок 4.15. Зависимость механических свойств металла НКТ из стали 15Х5МФБЧ от температуры отпуска. Прокатка по режиму №1: нормализация 900°С + отпуск: а) предел прочности и текучести, б) удлинение



a)



Рисунок 4.16. Зависимость механических свойств металла НКТ из стали 15Х5МФБЧ от температуры отпуска. Прокатка по режиму №2: а) предел прочности и текучести, б) удлинение

Температура отпуска, °С	КСV -50, кгс∙м/см ²	ДВС, %	ср. знач. КСV ⁻⁵⁰ , кгс · м/см ²	ср. знач. ДВС, %	Метод С Nace TM0177	K_{1ssc} , ΜΠα· $m^{1/2}$	
	14,8	60					
700	17,4	78	15,7	67	неуд	12,7	
	15,1	63					
	23,4	100					
710	18,3	84 18,8 81	81	неуд	27,3		
	14,7	60					
	24,3	100					
720	18,3	90	23,1	97	неуд	26,5	
	26,6	100					
	25,0	100			Образец не		
730	24,5	100	25,1	100		31,5	
	25,8	100			разрушился		
	26,4	100			0500000 40		
740	25,6	100	26,0	100	роринноя	28,5	
	25,9	100			разрушился		
	26,1	100			0500000		
750	24,7	100	25,5	100	роринноя	30,1	
	25,7	100			разрушился		
Требования ТУ 14-158-124-01 изм. 2	Не менее 10	Не менее 50	Не менее 10	Не менее 50			

Таблица 16. Ударная вязкость металла НКТ из стали 15Х5МФБЧ, прокатанных по режиму №1,

после нормализации и отпуска при различных температурах

Таблица 17. Ударная вязкость металла НКТ из стали 15Х5МФБЧ, прокатанных по режиму №2,

после отпуска при различных температурах

Температура отпуска, °С	КСV -50, кгс∙м/см ²	ДВС, %	ср. знач. КСV ⁻⁵⁰ , кгс∙м/см ²	ср. знач. ДВС, %	Метод С Nace TM0177, oth 75%	
	22.4	100				
730	25.2	100	21.5	87.67	неуд	
	16.8	63				
	25.5	100				
740	20.6	70	22.5	80.00	неуд	
	21.5	70				
	26.4	100				
750	26.7	100	26.9	100.00	неуд	
	27.7	100				
	26.7	100				
760	27.1	100	27.3	100.00	неуд	
	28.2	100				
Требования ТУ 14-158- 124-01 изм. 2	Не менее 10	Не менее 50	Не менее 10	Не менее 50	Не менее 75 %	





б)

Рисунок 4.17. Зависимость механических свойств металла НКТ из стали 15Х5МФБЧ от температуры отпуска. Прокатка по режиму №1, нормализация 900°С + отпуск: а) ударная вязкость, б) доля вязкой составляющей







б)

Рисунок 4.18. Зависимость механических свойств металла НКТ из стали 15Х5МФБЧ от температуры отпуска. Прокатка по режиму №2: а) ударная вязкость, б) доля вязкой составляющей

4.4 Сравнение свойств и технологичности сталей 15Х5М и доработанной стали 15Х5МФБЧ

Для сравнения и оценки эффективности перехода от стали 15Х5М к стали 15Х5МФБЧ в таблице 18 приведены значения механических и коррозионных свойств этих сталей после режимов термообработки, принятых как наиболее рациональные. На рисунках 4.19 и 4.20 также показаны зависимости механических и коррозионных свойств от температуры отпуска. Видно, что (δ , KCV, σ_{th} и K_{1ssc}) для стали 15Х5МФБЧ более высокие, а (σ_{B} и $\sigma_{0,2}$) идентичны по значениям стали 15Х5М. Температурные зависимости исследуемых характеристик для стали 15Х5МФБЧ, близких к линейным и в отличие от стали 15Х5М не имеют значительных аномалий.

Марка стали	Термическая обработка	σ _в , МПа	σ _{0,2} , МПа	δ, %	КСV ⁻⁵⁰ , МДж/м ²	K_{1ssc} , M $\Pi a \cdot M^{\frac{1}{2}}$	σ _{th} ,% от σ _{0,2}
15Х5МФБЧ	Нормализация + отпуск 730°С	720	605	20,5	2,45	31,5	80
15X5M	Нормализация + отпуск 730°С	745	645	20,0	1,37	20,0	60
15X5M	Нормализация + отпуск 790°С + отпуск 670°С	720	585	20,5	2,1	31,2	80

Таблица 18. Механические и коррозионные свойства сталей 15Х5М и 15Х5МФБЧ

Таким образом, заданные требования к доработанной стали 15Х5МФБЧ по механическим свойствам и водородной стойкости (ВР, СКРН) выполнены полностью со значительным превышением установленных значений.



a)







в)

Рисунок 4.19. Зависимость механических свойств сталей 15Х5М и 15Х5МФБЧ от температур

отпуска: $a - \sigma_B$; $\delta - \sigma_{0,2}$; в - δ_5



б)

Рисунок 4.20. Зависимость стойкости к СКРН и $\sigma_{0,2}$ сталей 15Х5М и 15Х5МФБЧ от температур отпуска: а – KCV⁻⁵⁰; б - K_{1ssc}

108 4.5 Выводы по главе 4

- Изменение температуры отпуска в интервале 700 до 750°С оказывает существенное влияние на механические свойства, стойкость к сульфидному коррозионному растрескиванию и структурные превращения стали 15Х5МФБЧ.
- Термическая обработка по режиму нормализация 900°С (1 час) + отпуск при температуре 730°С (1 час) обеспечивает получение для НКТ из доработанной стали 15Х5МФБЧ необходимых значений прочностных, вязкопластических и коррозионных свойств в соответствии с ТУ 14-158-124-01 изм. 2. Эти режимы приняты нами, как наиболее рациональные для изготовления НКТ из стали 15Х5МФБЧ.

Следует отметить, что в интервале температур от 710 до 730°C в стали 15Х5МФБЧ происходит комплекс сложных карбидных превращений, что в сумме с процессами рекристаллизации приводит к существенному изменению механических свойств. При повышении температуры отпуска от 710 до 730°C отмечено снижение предела прочности и текучести стали на 8-10кгс/мм².

Образцы НКТ, которые подверглись отпуску при температурах 720°С и ниже облают высокими прочностными свойствами, однако не обеспечивают стойкость к сульфидному коррозионному растрескиванию под напряжением.

- Для получения необходимого комплекса механических и коррозионных свойств стали 15Х5МФБЧ требуется строгое соблюдение температурного режима при проведении термической обработки. Отклонение на 10 и более градусов от оптимального режима существенно изменяет коррозионные и прочностные свойства.
- 4. Металл НКТ прокатанный по режиму №2 (редуцирование при пониженной температуре) после отпуска при 750°С соответствует требованиям нормативной документации по механическим свойствам. Отпуск при более низких температурах позволил получить более высокие прочностные свойства при сохранении приемлемых значений удлинения и ударной вязкости. После отпуска в выбранном диапазоне температур (730-760°С) металл НКТ не удовлетворяет требованиям нормативной документации по стойкости к СКРН. Такая, менее затратная (исключающая нормализацию) технология получения более высоких групп прочности, может быть использована при изготовлении НКТ, предназначенных для эксплуатации в средах с малым содержанием H₂S.
5. ПРОМЫСЛОВЫЕ ИСПЫТАНИЯ НАСОСНО-КОМПРЕССОРНЫХ ТРУБ

По разработанной методике (глава 2, раздел 2.13) используются действующие скважины для проведения периодического мониторинга состояния НКТ в реальных условиях эксплуатации. Это позволяет провести сравнительную оценку коррозионной стойкости труб из различных марок сталей, или труб с различным структурным состоянием в идентичных условиях эксплуатации. Промысловые испытания также предусматривают анализ данных по срокам эксплуатации и причинам выхода труб из строя, анализ влияния физико-химических свойств добываемых сред, периодический контроль состояния труб в процессе эксплуатации.

Комплекс работ по оценке состояния НКТ включает в себя: визуальный контроль и оценку скорости коррозии, фазовый анализ отложений, определение химического состава и анализ морфологии продуктов коррозии, а также оценку зараженности продуктов коррозии бактериями нефтяного биоценоза.

5.1. Испытания НКТ из доработанной стали 15Х5МФБЧ на месторождениях ООО «ЛУКОЙЛ-Коми»

Для проведения промысловых испытаний НКТ из стали 15Х5МФБЧ были выбраны скважины коррозионного фонда Возейского (скв. №1177) и Усинского (скв. №4266) месторождений ООО «ЛУКОЙЛ-Коми», характеризующиеся высокой агрессивностью извлекаемого флюида. Физико-химические характеристики извлекаемого флюида по данным филиала ООО «ЛУКОЙЛ-Инжиниринг» ПечорНИПИнефть представлены в Таблица 19. Скважина №1177 характеризуется повышенным содержанием СО₂ при незначительном содержании H₂S, а так же высокой степенью зараженности коррозионно-активными микроорганизмами. Скважина №4266 отличается повышенным содержанием H₂S при среднем содержании СО₂. Среды обеих скважин заражены коррозионно-активными бактериями нефтяного биоценоза. В указанные скважины были спущены подвески из опытных партий НКТ.

Таблица 19. Физико-химические характеристики извлекаемого флюида Усинского м/р ТПП «ЛУКОЙЛ-Усинскнефтегаз»

N⁰		Обвод-	Плотность	CO.	И Минера		Ионный состав, мг/л					
л <u>∘</u> скважины	pН	ненность, %	при 20°С, г/см ³	СО ₂ , мг/л	112 5, мг/л	лизация, г/л	SO4 ²⁻	Cl-	HCO ₃ ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ +K ⁺
4266	6,5	98	1,018	89,0	90,1	33,9	300	21518	320	2000	730	9050
1177	6,7	96	1,038	202,4	30,8	51,9	332	30926	525	2400	720	16960

По ходу промысловых испытаний производили отбор образцов НКТ для исследования состояния металла и изучения закономерностей протекающих коррозионных процессов. Отбор

109

образцов со скважины №1177 осуществляли после 540 суток, со скважины №4266 после 1088 суток эксплуатации.

В качестве образцов сравнения для скважины №1177 выступили НКТ из стали 35Г2С. Они были спущены в эту скважину ранее и вышли из строя по причине сквозной язвенной коррозии через 129 суток. Образцами сравнения в скважине №4266 выступили НКТ из стали 32Г2Ф, установленные в верхней части скважины в одной подвеске с НКТ из стали 15Х5МФБЧ. Срок наработки НКТ из стали 32Г2Ф составил 760 суток.

Общая наработка НКТ из стали 15Х5МФБЧ в скважине №1177 составила 855 суток (4 спускоподъемные операции), в скважине 4266 – 1100 суток (приложение Б), при этом средняя наработка на отказ НКТ обычного исполнения (по ГОСТ 633, стали типа 30Г2, 35Г2С, 40 и т.д.) составляет 395 и 230 суток соответственно.

Средняя наработка на отказ опытных подвесок НКТ из доработанной стали 15Х5МФБЧ превышает среднюю наработку НКТ из традиционных сталей (30Г2, 35Г2С, 32Г2Ф и т.д.) в 3,7 раза (для скважины №1177 Возейского месторождения в 2,2 раза, для скважины №4266 Усинского месторождения в 4,8 раза). С учетом этого рассчитана экономическая эффективность применения НКТ из стали 15Х5МФБЧ. Расчет приведен в приложении Г. Экономический эффект от замены одной подвески обычных НКТ на трубы из стали 15Х5МФБЧ дает возможность сэкономить от 2 до 3,5 млн.

5.1.1. Коррозия и разрушение НКТ в скважине №1177

Анализ состояния НКТ проводили после 540 суток эксплуатации. Для проведения исследований внутренней поверхности образцы НКТ были разрезаны вдоль на 2 половины. Вид внутренней поверхности образцов после очистки от слоя нефтепродуктов показан на рисунке 5.1. В результате визуального осмотра внутренней поверхности НКТ и муфт выявлено следующее:

- поверхность НКТ, эксплуатировавшейся у устья скважины неровная, с пологими впадинами, глубина которых не превышает 0,5мм. Местами видна блестящая поверхность, внешне похожая на оголенный металл с незначительным рельефом в виде продольных и поперечных полосок. Присутствуют незначительные отложения продуктов коррозии коричневого цвета. Измерения толщины стенки свидетельствуют о незначительном утонении НКТ. Скорость коррозии не превышает 0,35мм/год;
- поверхности НКТ, эксплуатировавшихся в средней и нижней частях скважины, сходны с поверхностью НКТ из верхней части скважины. Однако при этом поверхность более ровная и блестящие области занимают большую часть внутренней поверхности. Остальная поверхность покрыта тонким слоем продуктов коррозии коричневого цвета;

Для оценки наличия сульфидов на поверхности образцов был проведен анализ по методу Баумана (Таблица 20). На отпечатках с внутренней поверхности НКТ отсутствуют потемнения, что говорит об отсутствии или низком содержании соединений серы.

Местоположение НКТ в	N⁰	Внутренняя	Наружная
скважине	скважины	поверхность	поверхность
Bepx			
Середина	1177		
Низ			1 Gener

Таблица 20. Результаты анализа поверхности на наличие сульфидов по методу Баумана

Рентгеноструктурный анализ фазового состава продуктов коррозии с внутренней поверхности стенки исследуемых образцов проводили с применением аппарата «ДРОН-2» в кобальтовом излучении.

По результатам рентгеноструктурного анализа на поверхности труб в продуктах коррозии имеются следующие соединения: оксиды (Fe₂O₃) и гидроксиды (FeO(OH)) железа. На образцах из средней и нижней части скважины дополнительно в небольших количествах присутствует сульфид железа (Fe₉S₈).

На рентгенограммах образцов НКТ на всех трех образцов обнаружено гало (большеугловое рассеяние), что говорит о наличии рентгеноаморфной фазы в составе продуктов коррозии. Как показано ранее это фаза – Cr(OH)₃.



Рисунок 5.1 – Внутренняя поверхность НКТ из стали 15Х5МФБЧ после 540 суток эксплуатации в скважине № 1177 ООО «ЛУКОЙЛ-Коми»

Сечение слоя продуктов коррозии на НКТ из средней части скважины представлено на рисунке 5.2 и 5.3. Слой состоит из плотных однородных продуктов коррозии, толщина его составляет 200-300мкм. При помощи локального химического анализа установлено, что продукты коррозии содержат в своем составе железо, кислород, хром и молибден, а также в небольшом количестве серу, натрий, кремний, алюминий, и марганец. Концентрация хрома в продуктах коррозии достигает 27-30%.

Известно, что хромосодержащие продукты углекислотной коррозии препятствуют проникновению коррозионно-активных соединений к поверхности металла и способствуют снижению скорости коррозии. Тем не менее, имеет место утонение металла в результате коррозионного воздействия транспортируемой среды. Частичное растворение металла на начальной стадии развития коррозионного процесса является неотъемлемой частью защиты/пассивации поверхности, так как без растворения приповерхностного слоя металла невозможно образование защитных слоев продуктов коррозии.

В процессе эксплуатации НКТ, внутренняя поверхность неизбежно подвергается коррозионному и механическому воздействиям со стороны транспортируемой среды. Это приводит к повреждению – образованию трещин и расслоений в слое продуктов коррозии. Среда проникает к поверхности металла, происходит частичное растворение и образование нового слоя защитных продуктов коррозии. Следует учитывать, что трещины продуктов коррозии, которые видны на снимках, могли появиться в процессе изготовления металлографических шлифов.

Продукты коррозии на внутренней поверхности НКТ, эксплуатирующихся в верхней и средней частях скважины идентичны по структуре, фазовому и химическому составу. Единственным отличием является меньшая площадь блестящих участков покрытых пассивирующей оксидной пленкой, что свидетельствует о меньшей степени развития коррозионного воздействия транспортируемой среды.

Внутренняя поверхность НКТ, эксплуатировавшейся в нижней части скважины сходна с таковой для НКТ из средней части скважины. Отличие заключается в более толстом слое осадочных отложений. Это связано с повышенной температурой среды на глубине 1км, а так же с более активной деятельностью коррозионноактивных микроорганизмов, присутствующих в среде.

На рисунках 5.4-5.6 показан вид внутренней поверхности НКТ с характерными блестящими участками. Темные участки на снимке являются хромсодержащими продуктами коррозии. Остальная часть имеет вид подтравленного металла, с явно выделяющейся микроструктурой. Такой вид поверхности позволяет предположить, что металл покрыт очень

113

тонкой (менее 1мкм) пленкой, (прозрачной для электронного микроскопа), которая пассивирует поверхность.

Анализу этой пленки было уделено особое внимание. Изучение состава тонких поверхностных слоев было проведено с использованием рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

В качестве образца сравнения был подготовлен образец из стали 15Х5МФБЧ, предварительно обработанный наждачной бумагой и отшлифованный на алмазной пасте. Полученные фотоэлектронные спектры Fe2p и Cr2p с разложением на компоненты представлены на рисунке 5.7. Элементный состав приведен в таблице 21. По результатам анализа видно, что на блестящей поверхности хром и железо находятся преимущественно в окисленном состоянии. Так, например отношение содержания Cr-O к Cr на участке блестящей поверхности в 25 раз превышает их отношение на отшлифованном металле. Образование такой пассивирующей пленки по-видимому является основным фактором, определяющим стойкость металла к углекислотной коррозии в условиях рассматриваемой нефтяной скважины.

В условиях углекислотной коррозии, сталь 15Х5МФБЧ покрывается защитным слоем продуктов коррозии, обогащенных хромом и молибденом. На границе раздела металл-продукты коррозии создаются условия для образования тонкой (менее 1мкм) пассивирующей пленки оксидов хрома и железа.

		Cr/Fe	Cr-O/Cr	Fe-O/Fe
Образец срав	нения	0,05	0,8	0
Образец	НКТ после	0.114	20.1	16
эксплуатации	[0,114	20,1	1,0

Таблица 21. Результаты исследований поверхностных пленок с применением XPS

Общая наработка опытных НКТ из стали 15Х5МФБЧ в скважине №1177 составила 855 суток, что более чем в два раза превышает среднюю наработку НКТ обычного исполнения (по ГОСТ 633) до выхода из строя – 395 суток.

Как уже указывалось, находящаяся ранее в этой скважине лифтовая колонна НКТ из стали 35Г2С после 129 суток эксплуатации была демонтирована по причине сквозной язвенной коррозии. С учетом толщины стенки 5,5 мм скорость коррозии составляет более 15 мм/год. Состояние поверхности и характер повреждаемости показан на образцах, вырезанных из средней части лифтовой колонны (рисунок 5.8)

Внутренняя поверхность НКТ покрыта толстым слоем отложений с множественными вздутиями, под которыми располагаются коррозионные язвы. Продукты коррозии представлены преимущественно карбонатом железа, в котором сохранились пластинки цементита. Помимо карбоната, в состав продуктов коррозии входят оксиды (Fe₂O₃) и гидроксиды (FeO(OH)) железа. В объеме продуктов коррозии обнаружены отпечатки клеточных стенок бактерий (рисунок 5.9).

Проведенные микробиологические исследования соскобов (Таблица 22) показали, что в продуктах коррозии с внутренней поверхности НКТ из стали $35\Gamma 2C$ присутствуют все четыре группы коррозионно-активных бактерий нефтяного биоценоза в большом количестве (до 10^6) и с высоким индексом активности. Это позволяет предположить, что деятельность бактерий внесла вклад в развитие коррозионных процессов. Таким образом, ведущим механизмом разрушения является углекислотная коррозия, усиленная деятельностью бактерий нефтяного биоценоза.

Аналогичный анализ, проведенный для НКТ из стали 15Х5МФБЧ показал, что в продуктах коррозии присутствуют только две группы бактерий в малом количестве (до 10³) и с низким индексом активности. Так как трубы эксплуатировались в одинаковых условиях можно сделать вывод, что сталь 15Х5МФБЧ обладает угнетающим действием на бактерии нефтяного биоценоза. Это подтверждают результаты лабораторных микробиологических испытаний.

Объект	Физиологическая группа микроорганизмов	СВБ	ТБ	УОБ	ЖБ
НКТ из стали	Количество клеток в 1г.	10 ³	0	0	10 ²
15Х5МФБЧ	Индекс активности, %	50	_	_	17
ИКТ на отоли 25ГЭС	Количество клеток в 1г.	10^{6}	10^{4}	10^{4}	10^{3}
пкт из стали 551 2С	Индекс активности, %	100	25	25	100

Таблица 22. Результаты микробиологических исследований

115





inag inouc	opor			· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	100 pill							
1 000 x A+B	5.0 9.	3 mm	30.00	kV	ITC							
Массовая доля элементов, %												
O Na Al Si Mo S V Ca Cr Mn Fe												
Точка 1	21,19	0,78	-	1,48	4,08	20,02	-	-	7,18	0,20	Ост.	
Точка 2	21,04	0,78	0,74	1,48	-	21,95	-	0,83	7,19	-	Ост.	
Область 3	39,05	1,51	4,78	5,67	-	5,03	0,35	1,57	14,70	-	Ост.	
Точка 4	37,98	0,78	1,95	5,47	1,20	-	0,51	1,79	16,18	-	Ост.	
Область 5	41,01	0,92	0,33	1,30	-	2,56	0,47	1,12	21,38	-	Ост.	

Рисунок 5.2 – Сечение и состав продуктов коррозии на стали 15Х5МФБЧ, после 540 суток эксплуатации в средней части скважины №1177



Рисунок 5.3 – Сечение и состав продуктов коррозии на стали 15Х5МФБЧ, после 540 суток

эксплуатации в средней части скважины №1177



Рисунок 5.4 – Внутренняя поверхность НКТ из стали 15Х5МБЧ после 540 суток эксплуатации в скважине №1177



Рисунок 5.5 – Продукты коррозии на поверхности НКТ из стали 15Х5МФБЧ, после 540 суток эксплуатации в скважине №1177



	Массовая доля элементов, %												
O Na S Si Mo Cl Cr Mn Fe													
Точка 1	1,96	-	-	-	-	-	14,52	0,88	Ост.				
Точка 2	2,05	-	-	0,27	0,90	0,25	15,13	1,00	Ост				
Точка 3	1,83	-	-	-	0,54	-	14,46	0,77	Ост				
Точка 4	1,90	-	-	-	0,50	-	14,80	1,04	Ост				
Область 5	33,06	2,79	3,53	1,31	2,09	-	15,32	-	Ост				
Область 6	15,66	1,86	1,27	0,63	1,17	0,25	18,06	0,71	Ост				

Рисунок 5.6 – Продукты коррозии на поверхности НКТ из стали марки 15Х5МФБЧ, после 540 суток эксплуатации в скважине №1177



Рисунок 5.7 – Фотоэлектронные спектры Fe2p и Cr2p с разложением на компоненты: а – образец сравнения; б – образец НКТ с участком «блестящей» поверхности



Рисунок 5.8 –Продукты коррозии на поверхности образца НКТ из стали 35Г2С, после 129 суток эксплуатации в скважине №1177



Рисунок 5.9 – Продольное сечение продуктов коррозии на поверхности образца НКТ из стали 35Г2С, после 129 суток эксплуатации в скважине №1177

5.1.2. Коррозия и разрушение НКТ в скважине №4266

Извлекаемый флюид скважины №4266 характеризуется высокой степенью обводненности, повышенным содержанием H₂S и относительно невысоким содержанием CO₂, а также зараженностью четырьмя основными группами бактерий нефтяного биоценоза. Средняя наработка на отказ НКТ из сталей без хрома составляла 230 суток.

Через год эксплуатации в верхнюю часть подвески опытных НКТ из стали 15Х5МФБЧ были добавлены трубы из стали 32Г2Ф. На момент отбора образцов для проведения исследований наработка НКТ из стали 15Х5МФБЧ составила 1100 суток, а НКТ из стали 32Г2Ф 767 суток.

После завершения испытаний были отобраны образцы НКТ: из стали 32Г2Ф и 15Х5МФБЧ из верхней (пятая и седьмая НКТ от устья) части скважины, из стали 15Х5МФБЧ из средней и нижней частей (50 и 95 НКТ от устья).

Вид внутренней поверхности исследуемых образцов НКТ до и после очистки от слоя нефтепродуктов приведен на рисунке 5.10-5.12. В результате осмотра установлено следующее:

- Внутренняя поверхность НКТ №5 (сталь 32Г2Ф), эксплуатировавшейся у устья скважины, покрыта тонким слоем продуктов коррозии коричневого и серого цвета. Коррозионные повреждения представлены отдельными плоскими язвами диаметром до 14мм и глубиной до 3мм (рисунок 5.10). Продукты коррозии на дне язв отсутствуют, что говорит об их низкой адгезии к поверхности металла. Такое расположение продуктов коррозии способствует образованию локальных гальванических пар и развитию язвенной коррозии. Максимальная расчетная скорость коррозии составляет 1,5мм/год;
- Внутренняя поверхность НКТ №7 и №50 (сталь 15Х5МФБЧ), эксплуатировавшихся в верхней и средней частях скважины, ровная без видимых коррозионных повреждений (рисунок 5.11 и 5.12). Практически на всей поверхности сохранилась прокатная окалина;
- На внутренней поверхности НКТ №95 (сталь 15Х5МФБЧ), эксплуатировавшейся в низу колонны, обнаружены язвы диаметром до 4мм и глубиной до 1мм. Расположение язв не равномерно по поверхности, что вероятно связано с кривизной ствола скважины, в результате чего коррозионное воздействие среды было сосредоточено на небольшом участке поверхности, вдоль образующей (рисунок 5.13). Максимальная расчетная скорость коррозии составляет 0,33мм/год, что соответствует результатам, полученным в ходе лабораторных испытаний. Все язвы на поверхности НКТ из стали 15Х5МФБЧ заполнены плотными продуктами коррозии черного цвета. На поверхности, свободной от язв сохранилась прокатная окалина..

В результате визуального осмотра внутренней поверхности исследуемых образцов обнаружены следы коррозионного воздействия транспортируемой среды, а так же различная степень повреждения металла НКТ в зависимости от расположения трубы в скважине. Наиболее выраженное коррозионное воздействие отмечено на НКТ из стали 32Г2Ф, не смотря на то, что она находилась в эксплуатации в верхней части скважины и срок её эксплуатации меньше чем у НКТ из стали 15Х5МФБЧ. Среди НКТ из стали 15Х5МФБЧ наибольшие повреждения соответствуют трубе, находившейся в эксплуатации в нижней части скважины, где повышенная температура и давление способствуют развитию коррозионных процессов.

На наружной поверхности тела всех исследуемых образцов НКТ следов коррозионных поражений не выявлено.



Рисунок 5.10 – Внутренняя поверхность НКТ из стали 32Г2Ф после 767 суток эксплуатации в верхнем уровне скважины № 4266 ТПП «ЛУКОЙЛ-Усинскнефтегаз»



Рисунок 5.11 – Внутренняя поверхность НКТ из стали 15Х5МФБЧ после 1100 суток эксплуатации в верхнем уровне скважины № 4266 ТПП «ЛУКОЙЛ-Усинскнефтегаз»





Рисунок 5.12 – Внутренняя поверхность НКТ из стали 15Х5МФБЧ после 1100 суток эксплуатации в средней части скважины № 4266 ТПП «ЛУКОЙЛ-Усинскнефтегаз»





Рисунок 5.13 – Внутренняя поверхность НКТ из стали 15Х5МФБЧ после 1100суток эксплуатации в нижней части скважины № 4266 ТПП «ЛУКОЙЛ-Усинскнефтегаз»

Строение и состав продуктов коррозии

Анализ поверхности на наличие сульфидов по методу Бауману (интенсивное затемнение серных отпечатков (Таблица 23)) показал наличие соединений серы на внутренней поверхности НКТ на всех уровнях скважины.

Отсутствие потемнения отпечатка, а значит, отсутствие сульфидов на внешней стороне НКТ из стали 32Г2Ф косвенно свидетельствует о том, что труба эксплуатировалась в верхней части скважины и находилась выше динамического уровня жидкости в затрубном пространстве.

Объект исследования	Внутренняя поверхность	Наружная поверхность
Труба №5 (32Г2Ф)		
Труба №50 (15Х5МФБЧ)		
Труба №95 (15Х5МФБЧ)		

Таблица 23 Результаты анализа поверхности на наличие сульфидов по методу Баумана

Рентгеноструктурный анализ фазового состава продуктов коррозии на внутренней поверхности всех исследуемых НКТ обнаружены сульфиды (Fe_xS_{x-1}) и в небольшом количестве оксиды железа. Карбонаты железа (FeCO₃) обнаружил на трубе №5 из стали 32Г2Ф. На рентгенограммах от образцов НКТ из стали 15Х5МФБЧ обнаружено гало (большеугловое рассеяние), что указывает на наличие в составе продуктов коррозии рентгеноаморфной фазы (Cr(OH)₃). Полученные результаты свидетельствуют о воздействии комплексного механизма углекислотной и сульфидной коррозии.

НКТ №50 (15Х5МФБЧ, середина скважины)

В сечении образца НКТ (рисунок 5.13) видно, что на большей части поверхности сохранилась прокатная окалина (толщина 5-10мкм). При повреждении слоя прокатной окалины происходит контакт металла со средой. Коррозионные отложения представлены двумя слоями: внешний – серосодержащие отложения (содержание серы до 27%); слой, приближенный к металлу – обогащенные хромом продукты коррозии (содержание хрома до10%).

НКТ №95 (15Х5МФБЧ, низ скважины)

С увеличением глубины скважины повышается температура среды и давление, что приводит к интенсификации коррозионных процессов. Соответственно, степень повреждения внутренней поверхности НКТ №95, эксплуатировавшейся в нижней части скважины выше, чем НКТ №50. При визуальном осмотре поверхности НКТ №95 обнаружены отдельные язвы диаметром до 4мм, глубиной до 1мм. Максимальная скорость коррозии составляет 0,33 мм/год.

На свободной от язв поверхности трубы сохранилась прокатная окалина. Видно, что в трещинах находятся продукты коррозии, содержащие до 14% хрома (рисунок 5.15, области 1 и 2). Это говорит о начале распространения коррозионного фронта вглубь металла.

Характерный вид язв представлен на рисунок 5.16. Продукты коррозии (карбонаты железа) заполняют практически весь объем язвы и сверху покрыты слоем осадочных серосодержащих отложений. Вид сечения язвы в характеристическом рентгеновском излучении показан на рисунок 5.17.

Отличительной особенностью продуктов коррозии, образующихся на стали с 5% хрома в насыщенной CO₂ и H₂S среде является их слоистое строение: объем карбонатов железа пронизан тонкими прослойками сульфида железа (рисунок 5.18). Такое строение возникает в результате действия комплексного механизма сульфидной и углекислотной коррозии. Так же к образованию слоистой структуры карбонатов и сульфидов железа может приводить активная деятельность бактерий нефтяного биоценоза. Известно, что энергия образования сульфида железа ниже, чем карбоната железа. Вследствие этого трещины и несплошности, образующиеся в объеме карбонатов будут заполняться сульфидом железа. видно, как по вертикальным трещинам произошло проникновение среды с образованием сульфидов.

Типичным для процесса карбонатной коррозии, является то, что в объеме карбонатов железа сохраняется карбидная структура исходного металла трубы. Защитные свойства продукты коррозии приобретают в результате увеличения массовой концентрации хрома, которая по данным локального химического анализа, достигает 27%. Предположительно, фазой содержащей хром, является гидроксид хрома (Cr(OH)₃). Из литературных данных известно, что данное соединения обладает ионной селективностью, за счет чего препятствует проникновению коррозионно-активных веществ к поверхности металла.

130



Рисунок 5.14 – Продольное сечение и химический состав продуктов коррозии на внутренней поверхности НКТ из стали 15Х5МФБЧ после 1100 суток эксплуатации в средней части

скважины № 4266





	Массовая доля элементов, %												
	0	Si	Mo	S	Cl	V	Ca	Cr	Mn	Fe			
Обл. 1	18,32	0,46	1,22	0,13	0,19	0,20	0,28	7,27	1,02	Ост.			
Обл. 2	32,74	1,61	0,67	0,29	0,32	0,35	0,19	14,01	1,93	Ост.			
Обл. 3	13,14	0,35	5,60	19,14	0,13	0,05	0,12	1,91	0,22	Ост.			
Обл. 4	22,11	0,34	3,20	13,44	0,05	0,08	0,13	3,49	0,32	Ост.			

Рисунок 5.15 – Сечение и химический состав продуктов коррозии на внутренней поверхности НКТ №95 из стали 15Х5МФБЧ после 1100 суток эксплуатации в нижней части

скважины № 4266



Рисунок 5.16 – Сечение продуктов коррозии на внутренней поверхности НКТ №95 из стали 15Х5МФБЧ после 1100 суток эксплуатации в нижней части скважины № 4266



Рисунок 5.17 – Сечение коррозионной язвы в характеристическом рентгеновском излучении. НКТ №95 из стали 15Х5МФБЧ после 1100 суток эксплуатации в нижней части скважины № 4266.



Массовая доля элементов, %												
O Si P S V Cr Mn Fe												
Точка 1	46,24	00,55	00,11	04,31	00,38	26,45	00,22	Ост.				
Точка 2	Точка 2 03,92 00,10 00,12 29,86 Ост.											

Рисунок 5.18 – Сечение и состав продуктов коррозии на внутренней поверхности НКТ №95 из стали 15Х5МФБЧ после 1100 суток эксплуатации в нижней части скважины № 4266

НКТ №5 (32Г2Ф, верх скважины)

Условия эксплуатации НКТ в верхней части скважины (ближе к устью) более благоприятные: ниже температура и давление. В данных условиях коррозионные процессы протекают менее интенсивно, по сравнению со средней и нижней частью скважины. Тем не менее, коррозионные повреждения внутренней поверхности НКТ №5 из стали 32Г2Ф – существенные.

Продукты коррозии сохранились только на участках трубы без язв. Сечение одного из таких участков приведено на рисунке 5.19. Как видно на снимках (рисунок 5.19-5.21), продукты коррозии пористые, содержат большое количество полостей и расслоений. Пористость и низкая адгезия слоя к поверхности металла не препятствуют контакту коррозионно-активной среды с металлом.

При помощи локального химического анализа установлено, что основной фазой в продуктах коррозии представлены смесью карбоната и сульфиды железа. Помимо этого обнаружены хлорсодержащие соединения (рисунок 5.20 – вид сечения продуктов коррозии в характеристическом рентгеновском излучении). В объеме карбонатов железа находятся карбиды железа, однако их расположение не соответствует исходной структуре металла, что свидетельствует о деструктивных процессах в слое продуктов коррозии. В осадочных отложениях обнаружены следы деятельности бактерий нефтяного биоценоза в виде отпечатков клеточных стенок (рисунок 5.21).



Рисунок 5.19 – Сечение продуктов коррозии на НКТ из стали 32Г2Ф, после 767 суток эксплуатации в верхней части скважины №4266



Рисунок 5.20 – Сечение продуктов коррозии на НКТ из стали 32Г2Ф, после 767 суток эксплуатации в верхней части скважины №4266





	Массовая доля элементов, %												
	0	Al	Si	Р	S	Cl	V	Cr	Mn	Fe			
Обл. 1	23.91	0.09	0.25	0.16	2.83	0.21	0.82	0.35	2.23	Ост.			
Обл. 2	49.24	0.11	0.29	0.05	0.58	0.17	0.20	0.12	0.77	Ост.			
Обл. 3	46.19	0.11	0.26	0.07	0.58	0.25	0.28	0.21	0.83	Ост.			
Обл. 4	51.57	0.04	0.11	0.05	0.16	0.22	0.03	0.09	0.32	Ост.			

Рисунок 5.21 – Сечение продуктов коррозии на НКТ из стали 32Г2Ф, после 767 суток эксплуатации в верхней части скважины №4266

5.2. Испытания НКТ из стали 15Х5МФБЧ на месторождениях

5.3. ОАО «Томскнефть» ВНК

Для спуска опытных НКТ были выбраны пять скважин коррозионного фонда. Данные о наработке опытных и обычных НКТ, а также информации о наличии коррозионных агентов в добываемой среде приведены в таблице 24.

Среды скважин, в которых проводились промысловые испытания характеризуются повышенным содержанием CO₂ и низким содержанием H₂S. По составу коррозионные среды близки к среде скважины №1177 Возейского месторождения ТПП «ЛУКОЙЛ-Усинскнефтегаз», что позволяет предположить и близкий характер коррозионного воздействия.

По результатам промысловых испытаний наработка НКТ из стали 15Х5МФБЧ существенно (в 8-27 раз) превосходит наработку НКТ из сталей обычного исполнения в условиях месторождений ОАО "Томскнефть" ВНК.

Таблица 24. Состав сред и результаты промысловых испытаний на месторождениях ОАО «Томскнефть» ВНК

Месторождение	№ скв.	Cl-, г/л	СО ₂ в воде, мг/л	Н ₂ S в воде, мг/л	Мине- рали- зация, г/л	Наработка опытных НКТ, сут	Средняя наработка НКТ обычного исполнения*, сут	Изменение наработки относительно обычных НКТ
Западно- Полуденное	427	12,9	160	0,0	22,0	1107	122	9,1
Северное	254	9,9	980	0,3	16,5	1411**	98	14,4
Северное	506		нет Д	даннь	IX	790	101	7,8
Ростонии и Рах	824	20,0	350	0,1	32,8	2083	77	27,1
восточный вах	879	20,0	410	0,0	33,0	1687	111	15,2

* - наработка по трем последним подвескам

** – после эксплуатации в скважине №254 подвеска НКТ спущена в скважину №506, где она проработала еще 372 дня. Общая наработка подвески составила 1411 суток.

Состояние внутренней поверхности НКТ из скважины №824 Восточно-Вахского месторождения после 419 суток эксплуатации представлено на рисунках 5.22 и 5.23. Поверхность трубы ровная, без язвенных повреждений, покрыта однородным слоем продуктов коррозии черного цвета, над которым располагается тонкий слой отложений коричневого и оранжевого цвета.

На отдельных небольших участках основной слой продуктов коррозии (отложения черного цвета) отслоился. Под ним видны блестящие участки металла, аналогичные тем, что были обнаружены на НКТ из скважины №1177 Возейского месторождения ООО "ЛУКОЙЛ-

Коми". Это говорит о схожести механизма коррозионного воздействия в рассматриваемых скважинах.

Сечение слоя продуктов коррозии представлено на рисунке 5.24. Толщина слоя не превышает 150мкм. Скорость общей коррозии НКТ из стали 15Х5МФБЧ составляет 0,13мм/год.

Методом рентгеноструктурного фазового анализа установлено, что продукты коррозии представлены рентгеноаморфной фазой, а также оксидами (Fe₃O₄), метагидроксидами (FeO(OH)). В небольших количествах преимущественно на поверхности основного слоя продуктов коррозии обнаружены сульфиды железа (FeS). Концентрация хрома в продуктах коррозии достигает 27% масс. В составе продуктов коррозии сохранилась карбидная составляющая исходной структуры металла.

В скважинах месторождений Восточный Вах, Северное и Западно-Полуденное, как и для Возейского месторождения, под продуктами коррозии образовалась оксидная пленка, что обеспечило высокую работоспособность НКТ.

Пассивирующая оксидная пленка образуется на хромсодержащих сталях (~5%Сr). Основным условием формирования пленки из оксидов хрома является высокое содержание CO_2 в добываемых средах, которое вызывает в начальный период эксплуатации интенсивную углекислотную коррозию и соответственно образование продуктов коррозии, обогащенных хромом до ~30% (по другим данным до 40%). Хром присутствует в виде рентгеноаморфной фазы Cr(OH)₃. Плотные слои продуктов коррозии замедляют коррозионные процессы но, по нашему мнению не препятствуют пассивации поверхности металла. Характерно, что оксидная пленка на границе раздела металл-продукты коррозии образуется только при длительной выдержке в CO_2 -содержащих средах.

Для подтверждения сказанного выше, были проведены лабораторные испытания, с целью моделирования условий образования оксидной пленки. Длительность выдержки образцов в CO₂-насыщенной среде была увеличена со стандартных 120-240 часов до 1500 часов. Испытания проводили при температуре 60°C и парциальном давлении CO₂ 2,5атм. В процессе выдержки производили периодическую смену испытательного раствора для снижения концентрации ионов Fe²⁺ и интенсификации коррозионных процессов.

Внешний вид образцов после испытаний показан на рисунке 5.25. Тонкий слой продуктов коррозии на большей части поверхности легко отделяется и под ним видна блестящая поверхность металла. Наблюдаемая поверхность образцов после лабораторных испытаний (рисунок 5.26 и 5.27.) идентична тому, что было зафиксировано на внутренней поверхности НКТ после эксплуатации в скважине №1177 ООО «ЛУКОЙЛ-Коми» (рисунок 5.5 и 5.6) и скважине Восточно-Вахского месторождения ОАО «Томскнефть» ВНК (рисунок 5.23).

Продольное сечение лабораторных образцов показано на рисунках 5.28-5.29. Продукты коррозии однородны по строению, представлены рентгеноаморфной хромсодержащей фазой Cr(OH)₃. Концентрация хрома в них достигает 30%, концентрация молибдена 3%. В составе продуктов коррозии практически полностью сохранилась карбидная составляющая исходной структуры металла.



Рисунок 5.22 – Внутренняя поверхность НКТ из стали 15Х5МФБЧ после 419 суток эксплуатации в средней части скважины Восточно-Вахского месторождения ОАО «Томскнефть» ВНК



	Массовая доля элементов, %												
Element	0	Na	Al	Si	Mo	V	S	Cl	Cr	Mn	Fe		
Обл. 1	41.42	5.90	0.87	2.74	_	0.15	2.86	0.03	22.17	0.37	Ост.		
Обл. 2	59.18	_	_	3.85	2.88	0.20	1.19	_	13.63	0.16	Ост.		
Обл. 3	19.53	0.49	0.18	1.15	1.60	0.03	0.03	0.15	6.07	0.56	Ост.		

Рисунок 5.23 – Поверхность и состав продуктов коррозии на НКТ из стали 15Х5МФБЧ после 419 суток эксплуатации в средней части скважины Восточно-Вахского месторождения ОАО «Томскнефть» ВНК



Массовая доля элементов, %										
Element	0	Al	Si	V	Mo	S	Cl	Cr	Mn	Fe
Обл. 1	43.86	1.15	5.84	_	0.00	0.51	0.77	3.03	0.13	Ост.
Обл. 2	49.03	0.38	2.38	0.18	0.61	0.69	0.60	26.59	0.14	Ост.
Обл. 3	41.05	-	3.41	0.39	1.83	0.36	-	23.10	0.21	Ост.
Обл. 4	4.16	-	0.43	_	0.38	0.06	-	4.59	0.84	Ост.
Обл. 5	_	—	_	0.03	0.56	—	—	4.56	0.74	Ост.

Рисунок 5.24 – Сечение продуктов коррозии на НКТ из стали 15Х5МФБЧ после 419 суток эксплуатации в средней части скважины Восточно-Вахского месторождения ОАО «Томскнефть» ВНК


Рисунок 5.25. – Вид образцов НКТ из стали 15Х5МФБЧ после 1500 часов выдержки в СО₂-насыщенной среде



Рисунок 5.26. – Вид образцов НКТ из стали 15Х5МФБЧ после 1500 часов выдержки в СО₂-насыщенной среде



Рисунок 5.27. – Вид продуктов коррозии на поверхности образца НКТ из стали 15Х5МФБЧ после 1500 часов выдержки в СО₂-насыщенной среде



Рисунок 5.28. – Продольное сечение продуктов коррозии на образце НКТ из стали 15Х5МФБЧ после 1500 часов выдержки в СО₂-насыщенной среде



Массовая доля элементов, %									
O Si Mo V Cl Cr Mn Fe								Fe	
Область 1	42,14	0,45	3,25	0.56	0,32	28,14	0,37	Ост.	
Область 2	45,86	0,43	3,35	0.48	0,34	25,76	0,36	Ост.	
Область 3	36,88	0,62	3,27	0.48	0,21	31,92	0,38	Ост.	
Область 4	37,81	0,12	2,91	0.51	0,33	23,84	0,31	Ост.	

Рисунок 5.29. – Продольное сечение продуктов коррозии на образце НКТ из стали 15Х5МФБЧ после 1500 часов выдержки в СО₂-насыщенной среде

5.4. Выводы по главе 5

- Средняя наработка на отказ опытной подвески НКТ из доработанной стали 15Х5МФБЧ превышает среднюю наработку НКТ из традиционных сталей (30Г2, 35Г2С, 32Г2Ф и т.д.) для скважины №1177 Возейского месторождения в 2,2 раза, для скважины №4266 Усинского месторождения в 4,8 раза, и для пяти скважин месторождений ОАО «Томскнефть» ВНК в 8 - 27 раз.
- НКТ стали 35Г2С в скважине №1177 подвергаются совместному воздействию углекислотной и бактериальной коррозии, приводящему к ускоренному язвенному характеру разрушений.
- 3. В процессе длительной эксплуатации НКТ из сталей легированных хромом (~5% Cr) в CO₂-содержащих средах под продуктами углекислотной коррозии формируется блестящая на вид пленка из оксидов хрома. Образование такой пленки является наиболее эффективным способом самозащиты метала в CO₂-содержащих средах. По нашему мнению, именно изучение и использование этого является наиболее перспективным направлением повышения стойкости сталей к углекислотной коррозии.
- Для месторождений с высоким содержанием H₂S, CO₂ и бактериальной зараженностью интенсивность и механизм коррозионного разрушения зависят от уровня расположения НКТ в скважине. Для скважины №4266 наблюдали следующие особенности:
 - верхняя и средняя области скважины (сталь 15Х5МФБЧ, 1100 суток эксплуатации)
 коррозионные повреждения практически не наблюдаются;
 - нижняя область скважины (сталь 15ХЅМФБЧ, 1100 суток эксплуатации) наблюдается совместное действие углекислотной и сульфидной коррозии, что выражается в замедленной форме язвенного коррозионного разрушения с максимальной скоростью 0.33 мм/год
 - верхняя область скважины (сталь 32Г2Ф, 767 суток эксплуатации) имеется существенное коррозионное повреждение в язвенной форме с максимально скоростью 1,5 мм/год.
- 5. В промысловых средах с высоким содержанием CO₂ и H₂S и бактериальной зараженностью происходит комплексное действие углекислотной, сульфидной и бактериальной коррозии. В продуктах углекислотной коррозии образуются прослойки и включения сульфидов железа, что нарушает сплошность слоя, делает его более рыхлым и снижает защитные свойства.
- 6. Промысловые испытания НКТ из доработанной стали 15Х5МФБЧ показали

- в средах с высоким содержанием CO₂ наработка на отказ (по усредненным показателям пяти скважин ОАО «Томскнефть» ВНК) в 16 раз выше, чем НКТ из традиционных сталей;
- в средах с высоким содержанием CO₂ и H₂S и бактериальной зараженностью, при комплексном воздействии углекислотной, сульфидной и бактериальной коррозии наработка на отказ в 4,8 раза выше, чем для НКТ из традиционно используемых сталей.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

- Использование разработанной методики промысловых испытаний состояния НКТ в действующих скважинах позволило получить новые представления о механизме и кинетике коррозионного разрушения в высоко агрессивных нефтепромысловых средах;
- 2. Модифицирование стали 15Х5МФБЧ повышает стойкость к бактериальной коррозии;
- 3. Добавление в сталь ванадия обогащает продукты коррозии (на порядок выше содержания ванадия в стали), что способствует повышению стойкости стали к углекислотной коррозии;
- При длительной эксплуатации НКТ из стали с 5% Сг в средах с повышенным содержанием CO₂ и низким содержанием H₂S на границе раздела металл-продукты коррозии образуются пассивирующие оксидные пленки, резко снижающие интенсивность коррозионных процессов;
- 5. При эксплуатации НКТ из стали 15Х5МФБЧ в условиях с повышенных содержанием СО₂ и H₂S происходит смена механизма коррозионного разрушения с общей коррозии на локальную. Скорость локальной коррозии стали 15Х5МФБЧ остается низкой за счет формирования аморфных хромсодержащих соединений на дне язв;
- Уточнен состав стали 15Х5МФБЧ. Из неё изготовлены НКТ группы прочности К и повышенной коррозионной стойкости в средах с высоким содержанием H₂S, CO₂, и бактериальной зараженностью;
- 7. Промысловые испытания разработанных НКТ из стали 15Х5МФБЧ показали, что в средах насыщенных CO₂ и средах насыщенных CO₂ и H₂S наработка на отказ разработанных НКТ выше в 2,2-27 раза и 4,8 раза соответственно, чем традиционных НКТ;
- Сочетание высоких механических свойств и коррозионной стойкости НКТ из стали 15Х5МФБЧ обеспечило их использование в скважинах с высокой агрессивностью добываемых сред.

151 Список литературы

- Иоффе, А.В. Влияние химического состава и структуры на стойкость нефтепроводных труб к углекислотной коррозии / А.В.Иоффе, М.А. Выбойщик, Е.А.Трифонова, П.В. Суворов // МиТОМ. 2010. –№2. –С. 9-14.
- Маркин, А.Н. СО₂-коррозия нефтепромыслового оборудования / А. Н. Маркин, Р. Э. Низамов – М.: ОАО «ВНИИОЭНГ» 2003. – 188 С.
- Ikeda, A. CO₂ Behavior of Carbon and Cr Steels / A. Ikeda, M. Ueda, S. Mukai // «Advances in CO₂ Corrosion».-NACE. –1984. –Vol. 1. –P.39.
- 4. Nice, P.I. The development and implementation of a new alloyed steel for oil and gas production wells/ P.I. Nice, H. Takabe, M. Ueda // «Corrosion 2000».-2000. –P.154
- Ueda, M. Effect of microstructure and Cr content in steel on CO₂ corrosion / M. Ueda, A. Ikeda
 // «Corrosion 96». –1996. –P. 13.
- Nice, P.I. The effect of microstructure and chromium alloying content to the corrosion resistance of low-alloy steel well tubing in seawater injection service/ P.I. Nice, M. Ueda // «Corrosion 98». –1998. –P. 3.
- Kermani, M. B. Development of low carbon Cr-Mo steels with exceptional corrosion resistance for oilfield applications/ M. B. Kermani, J. C. Gonzales, C. Linne, M. Dougan, R. Cocharane // «Corrosion 2000-2001». –2000-2001. –P.65.
- Nose, K. Corrosion properties of 3% Cr steels in oil and gas environments/ K. Nose, H. Asahi, P.I. Nice, J. Martin // «Corrosion 2001». –2001. –P.82.
- Crolet, J. L. Role of Conductive Corrosion Products on the Protectiveness of Corrosion Layers/ J. L. Crolet // «Corrosion 96». –1996. –P.4.
- Videm, K. Corrosion of carbon steel in an aqueous carbon dioxide environment / Videm K., Dugstad A. // «Part I: Solut effects Mater Perform». –1989. –№ 28(3). –P.63-67.
- Murata, T. Factors Controlling Corrosion of Steels in CO₂-Saturated Environments / T. Murata, E. Sato, R. Matsuhashi // Advances in CO₂ Corrosion. –Vol. NACE. Houston. TX. – 1985, –pp. 64-71.
- Mishra, B. Development of a predictive model for activation-controlled corrosion of steel in solutions containing carbon dioxide / Mishra B., Al-Hassan S., Olson D.L., Salama M.M. // «Corrosion 1997». –1997. –№ 53(ll). –pp. 852-859.
- de Waard, C. Carbonic acid corrosion of steel / C. de Waard., D.E. Milliams // «Corrosion 1975». –1975. –№ 31(5). –pp.177—181.
- de Waard, C. Predictive model for CO₂ corrosion engineering in wet natural gas pipelines / C. de Waard, U. Lotz, D.E. Milliams // «Corrosion 1991». –1991. –№ 47(12). –pp. 976-985.
- Nesic, S. An electrochemical model for prediction of corrosion of mild steel in aqueous carbon dioxide solutions / S. Nesic, J. Postlethwaite, S. Olsen // «Corrosion 1996». –1996. –№ 52(4). – pp. 280-294.

- Lotz, U. CO₂ corrosion of carbon steel and 13Cr steel in particle-laden fluid / U.Lotz, T. Sydberger // «Corrosion 1998». –1998. –№ 44(ll). –pp. 800-809.
- Cardoso Filho, J.C. Application of a submerged impinging jet to investigate the influence of temperature, dissolved CO₂, and fluid velocity on corrosion of pipeline- grade steel in brine / J.C. Cardoso Filho., Orazem M.E. // «Corrosion 2001». –2001. Houston, TX: NACE International. –P.1058.
- Nesic, S. Carbon dioxide corrosion of carbon steel in two-phase flow / S. Nesic, L. Lunde // «Corrosion 1994». –1994. –№ 50(9). –pp. 717-727.
- 19. Videm, K. The influence of composition of carbon steels on anodic and cathodic reaction rate in CO₂ corrosion / Videm K. // «Corrosion 1998». ---1998. Houston, TX: NACE International. -P. 30.
- 20. Nesic, S. An electrochemical model for prediction of corrosion of mild steel in aqueous carbon dioxide solutions / S. Nesic, J. Postlethwaite, S. Olsen // «Corrosion 1996». –1996. –№ 52 (4). –pp. 280-294.
- Ueda, M. Effect of environmental factor and microstructure on morphology of corrosion products in CO₂ environments / M. Ueda, H. Takabe // «Corrosion 1999». –1999. Houston, TX: NACE International. –P.13.
- Palacios, C.A. CO₂ corrosion of N-80 steel at 71 °C in a two-phase flow system / Palacios C.A., Shadley J.R. // «Corrosion 1993». –1993. –№ 49(8). –pp. 686- 693.
- Heuer, J.K. Microstructure analysis of coupons exposed to carbon dioxide corrosion in multiphase flow / J.K. Heuer, J.F. Stubbins // «Corrosion 1998». –№54 (7). –p.566-575.
- Dugstad, A. Effect of steel microstructure upon corrosion rate and protective iron carbonate film formation / Dugstad A., Hemmer H., Seiersten M. // «Corrosion 2000». –2000. Houston, TX: NACE International. –P.24.
- Dugstad, A. Mechanism of Protective Film Formation During CO2 Corrosion of Carbon Steel / A. Dugstad // Corrosion/98, NACE: Houston, 1998, Paper no. 31.
- Johnson, M.L. Ferrous Carbonate Precipitation Kinetics and Its Impact on CO₂ Corrosion / M.
 L. Johnson, M. B. Tomson // Corroison/91, NACE: Houston, 1991, Paper no. 268.
- 27. Pots, B. CO₂ Corrosion under Scaling Conditions The Special Case of Top-of-Line Corrosion in Wet Gas Pipelines / B. Pots, E. L. J. A. Hendriksen // CORROSION/2000. –2000. Paper No. 31.
- Munoz, A. Mechanism of FeCO₃ formation on API X70 pipeline steel in brine solutions containing CO₂ / A. Munoz, J. Genesca, R. Duran, J. Mendoza // Corrosion/05, NACE: Houston, 2005, Paper no. 297.
- 29. Halvorsnand, A. CO₂ corrosion model for carbon steel including a wall shear stress model for multiphase flow and limits for production rate to avoid mesa attack / A. Halvorsnand, T. Sontvedt // «Corrosion 1999». –1999, Houston, TX. NACE International. –P. 42.

- 30. Crolet, J. Prediction of the risks of CO₂ corrosion oil and gas well / J. Crolet, M. Bonis. // «SPE Prod Eng». –1991. № 6(4). –P. 449.
- 31. Srinivasan, S. Prediction of corrosivity of CO₂ and H₂S production environments / S. Srinivasan, R. Kane // «Corrosion 1996». –1996. Houston, TX: NACE International. –P. 11.
- Gartland, P. A. pipeline integrity management strategy based on multiphase fluid flow and corrosion modeling / P. Gartland, J. Salomonsen // «Corrosion 1999». –1999. Houston, TX: NACE International. –P. 622.
- Adams, C. Computer modelling to predict corrosion rates in gas condensate wells containing CO₂ / C. Adams, J. Garber, R. Singh // «Corrosion 1996». –1996. Houston, TX: NACE International. –P. 31.
- Sundaram, M. Deterministic modelling of corrosion in down- hole environments / M. Sundaram // «Corrosion 1996». –1996, Houston, TX: NACE International. –P. 30.
- Nesic, S. A mechanistic model for CO₂ corrosion with protective iron carbonate films / S. Nesic, M. Nordsveen, R. Nyborg, A. Satageland // «Corrosion 2001». –2001. Houston, TX: NACE International. –P. 1040.
- Dayalan, E. CO₂ corrosion prediction in pipe flow under FeCO₃ scale-forming conditions / Dayalan E. // «Corrosion 1998». –1998, Houston, TX: NACE International. –P. 51.
- Pots, B. Mechanistic models for the prediction of CO₂ corrosion rates under multi-phase flow conditions / B. Pots // «Corrosion 1995». –1995, Houston, TX: NACE International. –P. 137.
- 38. Маркин, А.Н. Исследование углекислотной коррозии стали в условиях осаждения солей / А.Н. Маркин, Н.Е. Легезин // Защита металлов. 1993. –Том. 29. –№ 3. –С. 452-459
- Burke, P.A. Assessment of CO₂-Corrosion in the cotton valley Limestone trend / P.A. Burke,
 R.H. Hausler // Materials Perfomance. –1985. –V.24. –№8. –pp.26-35.
- 40. Houghton, C.J. Downhole Corrosion Mitigation in Okofisk (North Sea) Field / C.J. Houghton., R.W. Westermark //Material Perfomance. –1983. –V.22.№1. –pp.16-22.
- Маркин, А.Н. Коррозионные повреждения насосно-компрессорных труб на месторождениях Западной Сибири / А.Н. Маркин, А.Ю. Подкопай, Р.Э. Низамов // Нефтяное хозяйство. –1995. –№5, –с.30-33.
- 42. Dugstad, A. The importance of FeCO₃ Supersaturation on the CO₂ Corrosion of Carbon Steel /
 A. Dugstad // CORROSION/92. Paper No.14.
- 43. Cross D. Mesa-type CO₂ Corrosion and its Control / D. Cross // CORROSION/93. –1993.
 Paper No.118
- 44. Crolet, J.L. Influence of a Layer of Undissolved Cementite on the Rate of the CO₂ Corrosion of Carbon Steel / J.L. Crolet, S. Olsen, W. Wilhelmsen // CORROSION/94. –1994. Paper No.4.

- Schmitt, G. Fracture Mechanical Properties of CO₂ Corrosion Products Scales and Their Relation to Localized Corrosion / G. Schmitt, T. Gudde, E. Strobe-Effertz // CORROSION/96.
 –1996. Paper No.9.
- 46. Muraki, T. Development of 3% chromium linepipe steel / T. Muraki, K. Nose, H. Asahi // «Corrosion 2003». –2003. NACE. Houston. TX., –P. 117.
- Mao, X. Pitting corrosion of pipeline steel in dilute bicarbonate solution with chloride ions / X.
 Mao, X. Liu, R.W. Revie // «Corrosion 1994». –1994. V.50. –No.9. –pp.651-657.
- 48. Nice, P.I. The effect of microstructure and chromium alloying content to the corrosion resistance of low-alloy steel well tubing in seawater injection service / P.I. Nice, M. Ueda // «Corrosion 1998». –1998. Paper No. 3.
- 49. Nice, P.I. The development and implementation of a new alloyed steel for oil and gas production wells / P.I. Nice, H. Takabe, M. Ueda // «Corrosion 2000». –2000. –P. 154.
- Nyborg, R. Mesa corrosion attack in carbon steel and 0.5 % chromium steel / R. Nyborg, A. Dugstad / «Corrosion 1998». –1998. –P. 29.
- Guo, S. Corrosion of alloy steels containing 2% chromium in CO₂ environments/ S. Guo, L. Xu, L. Zhang, W. Chang, M. Lu // «Corrosion Science 63». –2012. –P. 258.
- Sun, J. Characteristics and formation mechanism of corrosion scales on low-chromium X65 steels in CO₂ environment / J. Sun. W. Liu, W. Chang. Z. Zhang. Z. Li, T. Yu. M. Lu // «Acta Metall Sin. 45». –2009. –pp. 84-90.
- 53. Nice, P.I. The development and implementation of a new alloyed steel for oil and gas production wells / P.I. Nice, H. Takabe, M. Ueda // «Corrosion 2000». –2000. NACE. Houston. TX. –P.154.
- 54. Lopez, D.A. The influence of microstructure and chemical composition of carbon and low alloy steels in CO₂ corrosion. A state-of-the-art appraisal/ D.A. Lopez, T. Perez, S.N. Simison // «Materials and Design». –2003. № 24 –pp. 561-575.
- 55. Ueda, H. The formation behavior of corrosion protective films of low Cr bearing steels in CO₂ environments / Ueda H. Takabe // «Corrosion 2001». –2001. NACE. Houston. TX. –P. 66.
- Kermani, M.B. Carbon dioxide corrosion in oil and gas production- a compendium / M.B. Kermani, A. Morshed // «Corrosion 59». –2003. –pp. 659-683.
- 57. Paolinelli, L.D. The incidence of chromium-rich corrosion products on the efficiency of an imidazoline-based inhibitor used for CO₂ corrosion prevention / L.D. Paolinelii, T. Perez, S.N. Simison // «Mater. Chem. Phys.». –2011. –№ 126.–pp. 938-947.
- 58. Dugstad, A. Fundamental aspects of CO₂ metal loss corrosion-part 1: mechanism / A. Dugstad
 // «Corrosion 2015». –2015. NACE. Houston. TX Paper №5826.
- 59. Carvalho, D.S. Corrosion rate of iron and iron-chromium alloys in CO₂ medium / D.S. Carvalho, C.J.B. Joia, O.R. Mattos // «Corrosion Science». –2005. –pp. 2974-2986.

- Muraki, T. Effects of chromium content up to 5% and dissolved oxygen on CO2 corrosion / T. Muraki, T. Hara, K. Nose, H. Asahi // «Corrosion 2002». –2002. NACE. Houston. TX. –P. 272.
- Ingham, B. In situ synchrotron X-ray diffraction study of surface scale formation during CO₂ corrosion of carbon steel at temperatures up to 90 °C / B. Ingham, M. Ko, G. Kear, P. Kappen, N. Laycock, J.A. Kimpton, D.E. Williams // «Corrosion. Science 52». –2010. –pp. 3052-3061.
- 62. Ko, M. In situ synchrotron X-ray diffraction study of the effect of chromium additions to the steel and solution on CO₂ corrosion of pipeline steels / M. Ko, B. Ingham, N. Laycock, D.E. Williams // Corrosion Science. Volume 80, March 2014, -pp. 237-246
- Sun, J. Characteristics and formation mechanism of corrosion scales on low-chromium X65 steels in CO₂ environment. / J. Sun. W. Liu, W. Chang. Z. Zhang. Z. Li, T. Yu. M. Lu // «Acta Metall». –2009. Sin. 45. –pp. 84-90.
- 64. Nice, P.I. The development and implementation of a new alloyed steel for oil and gas production wells / P.I. Nice, H. Takabe, M. Ueda // «Corrosion 2000». –2000. Paper No. 154.
- 65. Takabe, H. Corrosion resistance of low Cr bearing steel in sweet and sour environments / H. Takabe, M. Ueda // «Corrosion 2002». –2002. Paper No. 41.
- Pigliacampo, L. Window of application and operational track record of low carbon 3Cr steel tubular / L. Pigliacampo, J.C. Gonzales. G.L. Turconi, T. Perez, C. Morales, M.B. Kermani // «Corrosion 2006». –2006. –P. 113.
- 67. Paolinelli, L.D. The incidence of chromium-rich corrosion products on the efficiency of an imidazoline-based inhibitor used for CO₂ corrosion prevention / LD. Paolinelii, T. Perez, S.N. Simison // Mater. Chem. Phys. –2011. –№126. –pp. 938-947.
- 68. Carvalho, D.S. Corrosion rate of iron and iron-chromium alloys in CO₂ medium / D.S. Carvalho, C.J.B. Joia, O.R. Mattos // «Corrosion Science. –2005. –№472. –pp 974-986.
- Dugstad, A. Effect of steel microstructure upon corrosion rate and protective iron carbonate film formation / A. Dugstad., H. Hemmer, M. Seiersten // «Corrosion 2000». –2000. Paper No.24.
- 70. Lopez, D.A. The influence of carbon steel microstructure on corrosion layers An XPS and SEM characterization / D.A. Lopez, W.H. Schreiner, S.R. de Sanchez, S.N. Simison // «Appl Surf Sci 2003». –2003. –№ 207(1-4). –pp. 69-85.
- The influence of steel microstructure on CO₂ corrosion EIS studies on the inhibition efficiency of benzimidazole / D.A. Lopez, S.N. Simison, S.R. de Sanchez // «Electrochim Acta 2003». -2003. -№ 48(7). -pp. 845-854.
- Gulbrandsen, E. Effect of precorrosion on the performance of inhibitors for CO₂ corrosion of carbon steel / E. Gulbrandsen, S. Nesic, A. Stangeland, T. Burchart, B. Sundfaer, S.M. Hesjevik, S. Skjerve // «Corrosion 1998». –1998. –P. 3.

- 73. Mora-Mendoza, J.L. Fe₃C influence on the corrosion rate of mild steel in aqueous CO₂ systems under turbulent flow conditions / J.L. Mora-Mendoza , S. Turgoose // Corrosion Science. -2002. -№ 44. -pp. 1223-1246.
- 74. Crolet, J.L. The role of conductive corrosion products in the protectiveness of corrosion layers
 / J.L. Crolet, N. Thevenot, S. Nesic // «Corrosion 1998». –1998. –№ 54. –pp. 194-203.
- 75. Stegmann D.W. Laboratory studies on flow induced localized corrosion in CO₂/H₂S environments. Part I: Development of test methodology / D.W. Stegmann, R.H. Hausler, C.I. Cruz, H. Sutanto // «Corrosion 1990». –1990. –P. 5.
- 76. Chitwood, G. A case history analysis of using plain carbon alloy steel for completion equipment in CO₂ service / G. Chitwood, W. Coyle, R. Hilts // «Corrosion 1994». –1994. –P. 20.
- Palacios, C.A. Characteristics of corrosion scales on steels in a CO₂ saturated NaCl brine / C.A. Palacios, J.R. Shadley // «Corrosion 1991». –1991. –№ 47(2). –pp. 122 -127.
- 78. Shoesmith, D.W. The Formation of Ferrous Monosulfide Polymorphs During the Corrosion of Iron by Aqueous Hydrogen Sulfide at 21°C / D.W. Shoesmith, P.Taylor, M.G. Bailey, and D.G. Owen // J.Electrochem. Soc. 125, -1980. -pp. 1007-1015.
- Shoesmith, D.W. Formation, Transformation and Dissolution of Phases Formed on Surface / D.W. Shoesmith // Electrochemical Society Meeting, –Ottawa. –Nov, 27. –1981.
- Smith, S.N. A Proposed Mechanism for Corrosion in Slightly Sour Oil and Gas Production / S.N. Smith // Twelfth International Corrosion Congress. –1993. Paper no.385.
- Smith, S.N. Prediction of Minimum H₂S Levels Required for Slightly Sour Corrosion / S.N.
 Smith, E.J. Wright // CORROSION/1994. –2006. Paper no. 11.
- 82. Smith, S.N. Prediction of Corrosion in Slightly Sour Environments / S.N. Smith, J.L. Pacheco
 / CORROSION/2002. –2002. Paper no. 02241.
- Smith, S.N. Corrosion of Carbon Steel by H₂S in CO₂ Containing Oilfield Environment / S.N.
 Smith and M.Joosten // CORROSION/2006. –2006 Paper no. 06115.
- Bonis, M. Weight Loss Corrosion with H₂S: Using Past Operations for Designing Future Facilities / M. Bonis, M. Girgis, K. Goerz, R. MacDonald // CORROSION/2006. –2006. Paper no. 06122.
- 85. Kun-Lin, J.L. The Effect of Trace Amount of H₂S on CO₂ Corrosion Investigated by Using the EIS technique / J.L. Kun-Lin, S. Nesic, // CORROSION/2005. –2005. Paper no. 05630.
- 86. Choi, Y.S. Effect of H₂S on the CO₂ corrosion of carbon steel in acidic solutions / Y.S. Choi,
 S. Nesic, S. Ling // Electrochimica Acta 56. –2011. –pp. 1752–1760
- 87. Li, D.P. Effect of H₂S concentration on the corrosion behavior of pipeline steel under the coexistence of H₂S and CO₂ / D.P. Li et al. // International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials. –Volume 21. –Number 4. –April 2014. –P. 388

- Sardisco, J.B. Corrosion of Iron in an H₂S-CO₂-H₂O System Mechanism of Sulfide Film Formation and Kinetics of Corrosion Reaction / J.B. Sardisco, R.E. Pitts // Corrosion 21. – 1965. –P. 245.
- 89. Lichti, K.A. Geothermal Corrosion and Corrosion Products / K.A. Lichti, S. Soylemezoglu,
 K.D. Cunliffe // Proceeding of the New Zealand Geothermal Workshop. –1981, –pp.103-108.
- 90. Okonkwo, P.C. Corrosion Behavior of API X-80 Steel in Hydrogen Sulfide Environment at Different Temperatures / P.C. Okonkwo, R.A Shakoor, A. Soliman // Corrosion. –2016 . Paper №7149
- 91. Larsen, J. Investigation of Under Deposit Corrosion (UDC) in Halfdan Production Tubulars /
 J.Larsen, F.Fontenay, A.Andersen, L.R.Hilbert // Corrosion. –2016. Paper №7165
- 92. Kvarekvål, J. Effect of Iron Sulfide Deposits on Sour Corrosion of Carbon Steel / J. Kvarekvål, G. Svenningsen // Corrosion. –2016. Paper №7313
- 93. Qing-he, Z. Effect of W and Mo on the corrosion behavior of low alloy steels in O₂-H₂S-CO₂ humidity corrosion environment / Qing-he Zhao, Wei Liu, Yi-chun Zhu, Bin-li Zhang, Song-le Lu, Min-Xu Lu // Corrosion. –2016 . Paper №7319
- 94. Songle, L. Effects of chromium and H2S on corrosion performance of 3Cr steel under CO₂-H₂S environment / Songle Lu, Wei Liu*, Zichun Fang, Yuanyuan Guo, Xuemin Wang // Corrosion. –2016 . Paper №7362
- 95. Ning, J. The Role of Iron Sulfide Polymorphism in Localized H2S Corrosion of Mild Steel / J. Ning, Y. Zheng, B. Brown, D. Young, S. Nesic // Corrosion. –2016. Paper №7502
- 96. Mitzithra, M. E. Scaling investigation of API 5L X65 steel in a 'sweet' followed by a 'sour' environment / M. E. Mitzithra, S. Paul // Corrosion. –2016. Paper №7623
- 97. Pessu, F. An investigation of the overall corrosion behaviour of X65 (UNS K03014) carbon steel in different H₂S-CO₂-containing environments / F. Pessu, Y. Hua, R. Barker, A. Neville // Corrosion. –2016. Paper №7643
- 98. Feng, R. Effects of CO₂ and H₂S on Corrosion of Martensitic Steels in NaCl at Low Temperature / R. Feng, J. Beck, D.M. Hall, A. Buyuksagis, S.N. Lvov // Corrosion. –2016 . Paper №7659
- 99. Francis, R.A.. Stress Corrosion Cracking And Hydrogen Cracking: Differences Similarities And Confusion/ R.A. Francis // CAP. –2001. Paper No.052
- Иоффе, А.В. Механизм разрушения трубных сталей в сероводородсодержащей среде: дис. канд. техн. наук. / А.В.Иоффе. – Тольятти, – 2000. –134с.
- 101. Гутман, Э.М. Защита газопроводов нефтяных промыслов от сероводородной коррозии/
 Э.М. Гутман, М.Д. Гетманский, О.В. Клапчук, Л.Е. Кригман М.: Недра, –1988
- 102. Астафьев, В.И. Оценка склонности сталей к сульфидному коррозионному растрескиванию под напряжением / В.И. Астафьев, Д.Ю. Рагузин, Т.В. Тетюева, П.С. Шмелев // Зав. лаборатория. –1994. –№1. –С. 37-40

- 158
- 103. Заварзин, Г.А. Литотрофные микроорганизмы / Г.А. Заварзин. –М.: Наука, 1972, –160с.
- 104. Андреюк, Е.И. Литотрофные бактерии и микробиологическая коррозия / Е.И. Андреюк,
 И.А. Козлова –К.: Наукова думка. –1977. –157с.
- 105. Матросов, Ю.И. Сталь для магистральных газопроводов / Ю.И. Матросов, Д.А. Литвиненко, С.А. Голованенко М.: Металлургия, –1989. –288 с.
- 106. Гладштейн Л.И. Высокопрочная строительная сталь / Л.И. Гладштейн, Д.А. Литвиненко.– М.: Металлургия. –1972. –240 с.
- Большаков, В.И. Термическая обработка строительной стали повышенной прочности / В.И. Большаков, К.Ф. Стародубов, А.М. Тылкин/ –М.: Металлургия. –1977. –200с.
- 108. Жукова, С.Ю. Термомеханическая и термическая обработка труб из малоуглеродистых и низколегированных сталей: дис. ...канд. техн. наук / С.Ю. Жукова –Тольятти, –2002, – 131с.
- 109. Марченко, Л.Г. Термомеханическое упрочнение труб / Л.Г. Марченко, М.А. Выбойщик М: ИнтерМет., –2006. –240 с.
- 110. Williams, G.J. New Alloy Design Perspectives for High Strength Steels / G.J. Williams // Third International Conference on Thermomechanical Processing of Steels. Padua Italy, September 2008.
- 111. Новиков, И.И. Теория термической обработки металлов / И.И.Новиков М.: Металлургия. –1986. –408 с.
- Bhadeshia, H.K.D.H. Bainite in steels / H.K.D.H. Bhadeshia Second Edition. Cambridge University Press. –2001. – 479 p.
- 113. Энтин, Р.И. Превращение аустенита в стали / Р.И. Энтин М.: Металлургиздат. 1960. 252 с.
- 114. Попов, А.А. Теория превращений в твёрдом состоянии / А.А.Попов-Екатеринбург-ГОУ ВПО УГТУ-УПИ.– 200. –168 с.
- 115. Mostert, R., A. de Toledo, Condamin L. et al. Influence of chemistry on intercolumnar and surface cracking sensitivity of steel grades // 4th European Continuous Casting Conference. Birmingham, UK. –P. 192-201.
- 116. Гольдштейн, М. И. Дисперсионное упрочнение стали / М.И. Гольдштейн, В.М. Фарбер. –
 М.: Металлургия. –1979. 208с.
- 117. Гольдштейн, М.И. Специальные стали / М.И. Гольдштейн, С.В. Грачёв, Ю.Г. Векслер. –
 М.: Металлургия. –1985. –408 с.
- 118. Смирнов, М.А. Основы термической обработки стали / М.А. Смирнов, В.М. Счастливцев, Л.Г. Журавлев. М.: «Наука и технология». –2002. 519 с.
- 119. Голиков, И.Н. Ванадий в стали / И.Н. Голиков, М.И. Гольдштейн, И.И. Мурзин. –М.: Металлургия. –1968. –290 с.

- 120. Князькин, С.А. Особенности коррозионного разрушения насосно-компрессорных труб при эксплуатации в средах с повышенным содержанием углекислого газа / С.А. Князькин, А. В. Иоффе, М.А. Выбойщик, А.О. Зырянов // МиТОМ. –2012. –№ 10. –С. 10–14.
- 121. Иоффе, А.В. Коррозионно-механическое разрушение насосно-компрессорных труб углеродистых и легированных сталей при эксплуатации в средах, содержащих сероводород / А. В. Иоффе, Т.В. Тетюева, М.А. Выбойщик., С.А. Князькин, А.О. Зырянов // МиТОМ. –2012. –№ 10. –С. 4–9.
- 122. Гоник, А.А. Динамика и предупреждение нарастания коррозивности сульфатсодержащей пластовой жидкости в ходе разработки нефтяных месторождений / Гоник А.А. // «Защита металлов». –1998. т.34. –№ 6. –с. 656- 660.
- Розанова, Е.П. Микрофлора нефтяных месторождений / Розанова Е.П., Кузнецов С.И./ М. –1994. Наука. с. 197.
- 124. Андреюк, Е.И. Литотрофные бактерии и микробиологическая коррозия / Андреюк Е.И., Козлова И.А. «Наукова думка». –1977. –64с.
- 125. Стрижевский, И.В. Некоторые аспекты борьбы с микробиологической коррозией нефтепромыслового оборудования и трубопроводов / И.В. Стрижевский –М.: ВНИИОЭНГ, Серия «Коррозия и защита в нефтегазовой промышленности». –1979. –56с.
- 126. Зырянов, А.О. Влияние модифицирования редкоземельными металлами на механические и коррозионные свойства низколегированных сталей / Т. В. Денисова, А. В. Иоффе, А.О. Зырянов // Вектор Науки ТГУ. –2010. –№ 4. –С. 41– 46.
- Hirth, J. P. Effects of hydrogen on the properties of iron and steel // Metallurgical transactions A. –1980, –Vol. 11A, –pp. 861-890
- 128. Новиков, И.И. Теория термической обработки металлов: учебник для вузов. 4-е изд. / Новиков И.И. – «Металлургия». –1986. – 480 с.

Приложение А. Методика промысловых испытаний

Общество с ограниченной ответственностью "ИТ-Сервис"

443001, г. Самара, ул. Ульяновская/Ярмарочная, 52/55 тел. (846) 212-00-39, 212-00-46 факс: (846) 212-00-41, e-mail: sekr@its-samara.com

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор ООО «ИТ Сервис» the Петров 2014 г. Методика

«проведения промысловых испытаний и исследования патрубков НКТ после эксплуатации с целью определения степени их повреждаемости при эксплуатации и выявления ведущих механизмов коррозии»

Редакция №1

Разработано

Начальник отдела промысловых испытаний ООО/«ИТ-Сервис»

calla Князькин С.А. 2014 г » «

Ведущий инженер отдела материаловедения ООО «ИТ-Сервис»

Зырянов А.О. 2014 г >>

Самара 2014

Приложение Б. ТУ 14-158-24 изм. 2

ОКП 132700 Группа В62 **УТВЕРЖДАЮ** УТВЕРЖДАЮ **УТВЕРЖДАЮ** Генеральный директор Главный инженер Главный инженер 000)«Самарский ИТЦ» ООО «ЛУКОЙЛ-Коми» ОАО «ЧТПЗ» В.А.Ревякин ANTHHOR В.Н. Зузлов Я.В. Марков 2006 г. 2006 г. " WONKON 2006 г. ТРУБЫ СТАЛЬНЫЕ БЕСШОВНЫЕ ГОРЯЧЕДЕФОРМИРОВАННЫЕ НАСОСНО-КОМПРЕССОРНЫЕ С УВЕЛИЧЕННЫМ РЕСУРСОМ ЭКСЛУАТАЦИИ ДЛЯ ГАЗОВЫХ И НЕФТЯНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ Технические условия ТУ 14-158-124-2001 Изменение №2

Держатель подлинника: ОАО «ЧТПЗ»

Срок действия с

СОГЛАСОВАНО

Директор филиала ООО «ЛУКОЙЛ-Коми» «ПечорНИЛИнефть» ______ В.В. Шкандратов «<u>14</u>»_____ В.В. Шкандратов

РАЗРАБОТАНО

Начальни	клехнич	еского отдела
69	B	ОАО «ЧТПЗ» В.А. Головинов
« 27»	04	2006 г.

Hau	нальник ц	ентра специального
мет	алловеден	ия ООО «Самарский ИТЦ»
_	TA	А.В. Иоффе
«		2006 г.

2006

Изменение 2

ТУ 14-158-124-2001 с.2

1 Вводную часть изложить в новой редакции: «Настоящие технические условия распространяются на трубы насосно-компрессорные из стали марок 30ФА, 30ХФА, 30ХМФА, 15Х5МФБЧ, 20ГФБ, 20ГМФБ, предназначенные для эксплуатации в условиях северной климатической зоны при температуре окружающей среды до минус 50°С:

- для обустройства лифтовых колонн различных способов добычи (фонтанный, газлифтный, механизированный);
- для производства шелевой гидропескоструйной перфорации и гидравлического разрыва пластов;
- для промывки скважин и других технологических операций (разбуривания цементных пластов, фрезерования подземного оборудования, ловильных работ и т.д.).

Насосно-компрессорные трубы и муфты к ним из стали марок 30ФА, 30ХФА, 30ХМФА предназначены для использования в коррозионноактивных средах, содержащих H₂S и CO₂, при этом не отменяются требования по применению ингибиторной защиты. Трубы из стали марки 15Х5МФБЧ предназначены для использования в коррозионноактивных средах, содержащих H₂S и CO₂, а также для применения в условиях с повышенной бактериальной зараженностью. Трубы из стали марки 15Х5МФБЧ предназначены для использования в составе колонн, собранных с применением оцинкованных (в том числе термодиффузионным способом) муфт.

Трубы из стали марок 20ГФБ, 20ГМФБ предназначены для использования в . высококоррозионных средах и средах с высоким содержанием парафинов после нанесения эмалевых покрытий в составе колонн, собранных с применением оцинкованных (в том числе термодиффузионным способом) муфт.

Объем партии не менее 90000 тн.

Примеры условного обозначения:

Труба из стали 30ХФА группы прочности Кс, с условным диаметром 89мм, толщиной стенки 6,5мм без резьбы:

89 х 6,5 - 30ХФА - Кс - ТУ 14-158-124-2001 - гл.

Труба из стали 30ХФА группы прочности Кс, с условным диаметром 89мм, толщиной стенки 6,5мм с треугольной резьбой и муфтами:

89 x 6,5 - 30XΦA - Kc - TY 14-158-124-2001 - τp.

Труба из стали 30ХФА группы прочности Кс, с условным диаметром 89мм, толщиной стенки 6,5мм, с резьбой НКМ и муфты к ним:

89 x 6,5 - 30XΦA - Kc - TY 14-158-124-2001 - HKM.

2 Пункт 1.2. Таблица 1. Исключить группу прочности Лс для всех типов труб.

3 Пункт 2.1. Таблицу 2 изложить в новой редакции:

Таблица 2

Марка	Массовая доля химических элементов, %												
стали	C	Si	Mn	Al	V	Mo	Nb	Cr	Ni	Cu	N	S	P
		2						3			не боле	e	1.00
30ФА	0,27- 0,32	0,17- 0,37	0,50- 0,70	0,02- 0,05	0,05-0,10	•	•	н.б. 0,25	0,25	0,25	0,012	0,015	0,015
30ХФА	0,27- 0,32	0,17- 0,37	0,50- 0,70	0,02- 0,05	0,06-0,11	1	•	0,60- 0,90	0,25	0,25	0,012	0,015	0,015
30ХМФА	0,27- 0,32	0,17- 0,37	0,50- 0,70	0,02- 0,05	0,06-0,11	0,15-0,25	-	0,60-0,90	0,25	0,25	0,012	0,015	0,015
20ГФБ	0,17- 0,22	0,25- 0,45	1,30- 1,60	0,02- 0,05	0,06- 0,13	-	0,03- 0,06	н.б. 0,25	0,25	0,25	-	0,015	0,015
20ГМФБ	0,17- 0,22	0,25- 0,45	1,30- 1,60	0,02- 0,05	0,06- 0,13	0,10- 0,15	0,03-0,06	н.б. 0,25	0,25	0,25	•	0,015	0,015
15Х5МФБЧ	0,13- 0,16	0,30- 0,40	0,50- 0,70	0,02- 0,05	0,03- 0,06	0,40- 0,60	0,03- 0,06	4,5- 5,0	0,25	0,25	-	0,015	0,015

Примечания

1 Для сталей марок 30ФА, 30ХФА, 30ХМФА, 20ГФБ, 20ГМФБ в готовом прокате допускаются отклонения по химическому составу в соответствии с ГОСТ 19281.

2 Для стали марки 15Х5МФБЧ в готовом прокате допускаются отклонения по химическому составу: по сере +0,001%; по фосфору +0,005%, по алюминию +0,005%, по ниобию ±0,01%, по ванадию ±0,01%, по остальным элементам в соответствии с ГОСТ 4543-71.

3 Трубы из стали марок 30ФА, 30ХФА, 30ХМФА должны быть изготовлены из стали,

прошедшей гомогенизирующую продувку нейтральным газом и модифицирующую обработку кальцием или его сплавами.

4 Трубы из стали марки 15Х5МФБЧ должны быть изготовлены из стали, прошедшей гомогенизирующую продувку нейтральным газом и модифицирующую обработку комплексными церийсодержащими модификаторами.

5 Стали марок 30ФА, 30ХФА, 30ХМФА, 15Х5МФБЧ подвергается вакуумной дегазации.

6 В случае, если массовая доля азота в стали 15Х5МФБЧ менее 0,008%, то массовая доля ванадия не нормируется.

7 Для труб из стали марок 20ГФБ, 20ГМФБ, 15Х5МФБЧ допускается использование муфт из иных марок стали.

4 Пункт 2.3 изложить в новой редакции: «2.3 Механические свойства труб и муфт в состоянии поставки должны соответствовать требованиям, приведенным в таблице 3 для труб из стали марок 30ФА, 30ХФА, 30ХМФА, 20ГФБ, 20ГМФБ, и приведенным в таблице 3а для труб из стали марки 15Х5МФБЧ».

Изменение 2 ТУ 14-158-124-2001 с.4

Наименование показателя			Группа п	рочности	
		I	Įc	Kc	Ec
	1	Исполнение		кс Ес	8337
		A	Б	8	2
Временное сопротивление ов, Н/мм ² (кгс/мм ²)	не менее	655 (66,8)	638 (65,0)	647 (66)	657 (67)
Предел текучести о _т , Н/мм (кте/мм ²)	2 не менее не более	379(38,7) 552(56,2)	373 (38,0)	519 (53)	552 (56,2) 758 (77,3)
Отношение σ_T / σ_B	не более	-	-	0,85	0,85
Твердость,	не более	-		99 HRB	22 HRC
Относительное удлинение	δ ₅ , % не менее	14,3	18	16	16
Ударная вязкость КСV, Дж (кгсм/см ²), при минус 50 ⁶ С	/см ² не менее	39 (4)	39 (4)	98 (10)	98 (10)
Доля вязкой составляющей температуре испытаний ми %	при нус 50°С, пе менее	-	-	50	50

Таблица За

Таблица 3

Наименование показателя		Группа прочности				
		Д	c	Kc		
		Испол	нение			
		A	Б			
Временное сопротивле о _В , <u>H/мм²</u> (кгс/мм ²)	ние не менее	655 (66,8)	638 (65,0)	647 (66)		
Предел текучести о _т , Н (кгс/мм ²) не менсе	4/мм ² не более	379(38,7) 552(56,2)	373 (38,0)	519 (53)		
Отношение от /ов	не более	0,85	0,85	0,85		
Твердость, HRB	не более	99	99	99		
Относительное удлине	ние δ ₅ , % не менее	14,3	18	16		
Ударная вязкость КСV (кгем/см ²), при минус 5	, Дж/см ² 50 ⁰ С не менее	98 (10)	98 (10)	98 (10)		
Доля вязкой составляю температуре испытани. %	ошей при й минус 50°С, не менее	50	50	50		

5 Пункт 2.4 изложить в новой редакции: «2.4 Правка термообработанных труб и муфтовых заготовок из стали марок 30ФА, 30ХФА, 30ХМФА, а также правка труб из стали марки 15Х5МФБЧ должны производиться при температуре не ниже 550°С. В случае применения холодной правки трубы и муфтовые

Изменение 2

TY 14-158-124-2001 c.5

заготовки из указанных марок стали, за исключением муфтовых заготовок для муфт к трубам из стали марки 15Х5МФБЧ, должны быть подвергнуты последующему отпуску при температуре не ниже 550°С».

- 6 Пункт 2.6 изложить в новой редакции: «2.6 Загрязненность стали марок 30ФА, 30ХФА, 30ХМФА, 15Х5МФБЧ неметаллическими включениями (ОС, ОТ, СП, СХ, С) не должна превышать по среднему баллу 2,5».
- 7 Пункт 2.9 изложить в новой редакции: «2.9 Трубы и муфты к ним из стали марок 30ФА, 30ХФА, 30ХМФА, а также трубы из стали марки 15Х5МФБЧ должны выдерживать испытания на стойкость к сульфидному коррозионному растрескиванию под напряжением (СКРН).

Пороговое напряжение СКРН (σ_{th}) должно быть не менее 75% от минимально гарантируемого предела текучести материала.

Критическая интенсивность напряжений в вершине коррозионной трещины (K1ssc) должна быть не менее 25 МПа м^{1/2}».

- 8 Пункт 2.10 изложить в новой редакции: «2.10 Скорость общей коррозии металла труб и муфт из стали марок 30ФА, 30ХФА, 30ХМФА, а также скорость общей коррозии металла труб из стали марки 15Х5МФБЧ в модельной среде по NACE ТМ0177 не должны превышать 0,5 мм/год».
- 9 П.4.12. Название стандарта «NACE TM 01-77» заменить на «NACE TM0177».

10 Страницу 7 «Ссылочные нормативные документы» исключить.

11 Приложение А. В таблице ссылочных нормативных документов строку:

NACE TM 01-77-96			4.12			
заменит	ъ на					
NACE	TM0177-96	«Стандартные	2.10, 4.12			

илсе пиот//-90 «стандартные	2.10, 4.12
методы испытаний. Лабораторные	
испытания металла на сопротивление	
образованию особого вида трещин в	
средах, содержащих H ₂ S»	

Зарегистрировано:

Начальник бюро стандартизации

Н.А. Шугарова

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

к Изменению №2 к ТУ 14-158-124-2001 «Трубы стальные бесшовные горячедеформированные насосно-компрессорные с увеличенным ресурсом эксплуатации для газовых и нефтяных месторождений»

Настоящее изменение разработано в связи с потребностью предприятий ООО «Лукойл-Коми» в насосно-компрессорных трубах с увеличенным ресурсом эксплуатации из стали марки 15Х5МФБЧ.

Начальник технического отдела ОАО «ЧТПЗ»

В.А. Головинов 7 22 юч. гоод

общество с ограниченной ответственностью «самарский инженерно-технический центр» (ООО «Самарский ИТЦ») Почтовый/Юридический адрес: ул. Ярмарочная, 49, г. Самара, 443001, Российская Федерация Тел.: (846) 270–66–24 Факс: (846) 270–63–89 е-mail: sekr®samitc.ru ОКПО 48124013 ОГРН 1026300956197 ИНН/КПП 6315544654/631501001 Ot _____ №

на №_____ от____

СПРАВКА

С 2006 года Зырянов Андрей Олегович принимал участие в разработке изменений №2 к техническим условиям 14-158-124-2001 на изготовление труб из стали марки 15X5МФБЧ «Трубы стальные бесшовные горячедеформированные насосно-компрессорные с увеличенным ресурсом эксплуатации для газовых и нефтяных месторождений».

Управляющий

Ревори В.А.Ревякин

169

Приложение В. Акты использования результатов работы.

AKT

результитов проведения опытно-промысловых вепытаний насосно-компрессорных труб Ø73х5,5мм группы прочности Кс (сталь марки 15Х5МФБЧА) на скв.1177 Возейского м/р (Южная Средне-Девонская залежь), ЦДНГ-4

Мы, ниженоднисавшиеся, составили настоящий акт, утверждающий следующее. <u>28</u> ноября 2008 года был осуществлен техущий ремонт на скважине №1177 Возейского месторождения (Д2, Южная залежь) ЦДНГ-4 ТПП «ЛУКОЙЛ-Усинскиефтегаз». Скважина была останоалена по причине R=0. Из скважины была извлечена подвеска НКТ (220 шт.) производства ОАО «ПНГЗ» (ТУ14-158-124-2001) Ø73×5,5 мм (гладкая) группы прочности Кс из стали марки 15Х5МФБЧА.

Данные НКТ проходят промысловые испытания в соответствии с «Программой опытно-промышленных испытаний опытных НКТ по ТУ14-158-124 -2001 (сталь 15Х5МФБЧА) и НКТ по ТУ 1308-206-0147016-2002 (СинТЗ) на скваживах месторождений ТПП «ЛУКОЙЛ-Усинскиефтегаз».

Первый спуск данной подвески (начало испытаний) был осуществлен 8.03.2008 (приложение 1).

В процессе ремонта на скважине №1177 было выявлено нарушение изоляции. Ревизия колонны НКТ не выявила следов коррозни. Подвеска была вновь спущена для продолжения испытаний. Соответственно количество СПО – 2.

В настоящее время скважина находится в работе, испытания опытных НКТ продолжаются.

Подписа:

Big. Techanor Div TEA. Kusseran C. A. 1 Hav. Org. you unarober uco.i. 000, Come provi UNH " 1 Curacon S. H / In Torocor OSK 000 Therop the

AKM om & 03 2000 :.

АСП нитепортиниениение поставиние насточный якт в томе, что на сыватите л 1177 ЦДНГ-4 ТПП Марийл -Честекпертенај" пто прануведет открак опотток НКТ по ТУ 14-158-124-2001 \$73 * 5,5, лицарин стани 15 х5МФБЧА, пронуводето САС "ПНТЗ"

Сперек НКТ проводники эринадой мантера Линисорива Ю. И с применением конона с мантотеран и старий Р-402

Придыя стания в коминентове - 220 шл Средные вениченна менента свитинование - 64 кг. С

Unmener 1 raunauran DOD, CITU" - Marineo D.B. Hof 3ab unerportonon. Marco - price DOC, CITU" - Murineo D. D. 1. Productivento reporto 1111, DRC 11173" - Margangrob C. B. Ch. / Macrep. TPC. 2-1 Municipate "K. M. - JUNG *г. Усинск* Место составления акта 11. 26 2010 Дата составления акта

AKT

Результатов проведения опытно-промысловых испытаний насоснокомпрессорных труб Ø 73 × 55 мм группы прочности Кс (сталь марки 15Х5МФБЧА)

Мы, нижеподписавшиеся, составили настоящий акт, подтверждающий факт безаварийной эксплуатации насосно-компрессорных труб из стали марки 15Х5МФБЧА в условиях коррозионного фонда ТПП «ЛУКОЙЛ-Усинскнефтегаз» в соответствии со сроками, приведенными в **таблице 1** для каждой скважины. Данные НКТ проходят промысловые испытания по «Программе опытнопромышленных испытаний опытных НКТ по ТУ14 -158 – 124 – 2001 (сталь 15Х5МФБЧ) и НКТ по ТУ 1308-206-0147016-2002 на скважинах месторождений ТПП «ЛУКОЙЛ-Усинскнефтегаз».

\mathcal{N}_2	№ скв	Месторождение	ΗП	Тип НКТ, спущенных в скважину	Дата спуска НКТ	Срок эксплуатации на 08.06.2010г (сут)
1	4266	Усинское	1	73х5,5 КС 15Х5МФБЧА	21.07.2008	687
2	1177	Возейское	4	73х5,5 КС 15Х5МФБЧА	07.03.2008	823

Подписи: anagreene In encourse ФИО Подпись Должность ard per 616 Подпись ФНО Нолжность enes 120 10 ФИО Подпись Должность

ПИКАТИРИ И СОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ	КОЙЛ-УСИНСКСЕРВИС иятие производственного обслуживания				
AKT	r.№ 436				
ремонта	а подвески НКТ				
г. Усинск Д	Цата составления ан	та « <u>27</u> » <u>07</u> 2011 г			
Мы, нижеподписавшиеся, подтверждаем, поступившая со скв. № <u>4266</u> ЦДНГ- <u>1</u>	что подвеска НКТ _ прошла ремонт в	€ <u>73 х 5,5</u> мм, <u>15Х59</u> М ЦРТНС, Ш и ШН в период :			
27.07.2011 г . Скважина оста	новлена по причин	e: <u></u>			
Наработка НКТ <u>1100</u> суток, СПО <u>3</u>	количество шт	ук 99			
Скважина (не) относится (нужное подчеркнуть)	к КАФ ТПП "ЛУІ	<u>IF"</u>			
Труба в цеху отпрессована давлением 3	00 кг/см ² в течение	: 15 секунд. Выявлено следующее:			
 ИКТ не герметично: 					
 Сквозное отверстие (питтинговая коррозия) 	0 мм і	на расстоянии м. от муфты.			
Длина НКТ м. Ном	ер трубы				
• Сквозная трещина по телу трубы длиной	MM H	на расстояниим. от муфты.			
Длина НКТ м. Ном	ер трубы				
Описание трещины и прилегающей зоны	<u> </u>				
5. Состояние резьо нк г перед ремонтом (нали котозия	чие промывов, как топиов ниппеля НК	ах-лиоо мех. повреждении)			
		y			
После ремонта НКТ (толщинометрии, шаб. следующее:	понирования и деф	ектоскопии) установлено			
1. Годные:6 шт	53,39 r	IM TH.			
2. Брак: <u>92</u> шт. <u>8</u>	r83,04 r	(M TH.			
В том числе:	02	шт 883.04 пм			
а) Брак тела грубы (коррозия)	32				
в) Не прохожление шаблона		шт. пм			
 г) Пругие виды брака (сквозное отверстие) 		шт. ПМ			
Подписи комиссии:					
Начальник ЦРТНС, Ш и ШН	14-4	Просалов А.В.			
Работник УТК	Mari	Полищук О.В.			
Инженер ПДС ЦРТНС	man p-	Иманов А.Г.			

И ЛУКОЙЛ

Генеральному директору ООО «Самарский ИТЦ»

В.А. Ревякину

О возможности производства

HO NO

No 10-03-16761 Anna 03.10.20120

OT

Уважаемый Виктор Анатольевич!

ОАО «ЛУКОЙЛ», совместно ООО «Самарский ИТЦ», после длительных подборов и испытаний НКТ с повышенным ресурсом надежности, остановились на НКТ из марки стали 15Х5МФБЧ, содержащих до 5% хрома и модифицированных церием.

Результаты опытно-промысловых испытаний НКТ из марки стали 15Х5МФБЧ в осложненном фонде на объектах ООО «ЛУКОЙЛ-Коми» показали высокую эффективность их применения.

В настоящее время при производстве и поставке НКТ из марки стали 15Х5МФБЧ, заводы-изготовители трубной продукции столкнулись со сложностью получения проката с отечественных металлургических комбинатов.

Учитывая Ваш положительный опыт работы в области применения модифицированных сталей, прошу оказать содействие в решении вопросов о возможном производстве проката из марки стали 15Х5МФБЧ на металлургических комбинатах и направить в наш адрес перечень потенциальных заводов-поставщиков.

Начальник Департамента по обеспечению добычи нефти и газа

Chas А. Р. Хабибуллин

С.Г. Линцов (495) 627-44-63

> Россия 101000, Москва Сретенский бульвар, 11

Тел.: (495) 627-44-44 Факс: (495) 627-49-99

Телекс: 612553 Телетайл: 209055

175



ОТКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО «ТОМСКНЕФТЬ» ВОСТОЧНОЙ НЕФТЯНОЙ КОМПАНИИ (ОАО «ТОМСКНЕФТЬ» ВНК)

636780, Россия, Томская область, Стрежевой, ул. Буровиков, 23 Приемная: 6-95-03, Телефакс: 6-96-35, код города: 38-259 JSCTN@tn.rosneft.ru

Справка

по результатам опытно-промысловых испытаний и эксплуатации насосно-компрессорных труб Ø73×5,5мм группы прочности Кс на 01.01.2018

Настоящая Справка подтверждает факт эксплуатации насосно-компрессорных труб из стали марки 15Х5МФБ(Ч) на месторождениях ОАО «Томскнефть» в соответствии с Таблицей 1.

					Средняя нара-		Изменение
			Кол-		ботка НКТ обыч-	Наработка	наработки
Ma	Maamananana	№ скв./	BO	Дата	ного исполнения,	HKT	относительно
JNō	месторождение	куст	НКТ,	спуска	сут	15Х5МФБЧ,	НКТ обычно-
			шт.		(по трем послед-	сут*	го исполне-
					ним подвескам)		ния
1	Западно-	427/30	171	16 07 10	122	1107	9.0
1	Полуденное	421130	1/1	10.07.10	122	1107	>,0
2	Северное	254/2	75	08.08.10	98	1411**	14,4
3	Восточный-Вах	824/30	225	21.10.10	77	2083	27,0
4	Восточный-Вах	879/36	240	05.11.10	111	1687	15,2
5	Северное	506/1a	105	05.11.10	101	790	7,8

Таблица 1. Перечень скважин с НКТ из стали марки 15Х5МФБ(Ч)

* – наработка на 10.08.2017г.

** – после эксплуатации в скважине №254 подвеска НКТ спущена в скважину №506, где она проработала еще 372 дня. Общая наработка подвески составила 1411 суток.

Подписи:

Заместитель начальника УДНГ

Начальник БУД НКТ и штанг

Ведущий инженер ОРМФ

Д.А. Атрощенко Б.В. Савенко

А.А. Зубарев

Приложение Г. Расчет экономической эффективности

Расчет экономической эффективности применения НКТ из стали 15Х5МФБЧ

Расчет экономической эффективности применения НКТ из стали марки 15Х5МФБЧ (группа прочности Кс) производства ОАО «ПНТЗ», относительно широко применяемых НКТ из сталей системы легирования Fe-Mn-Si, изготовленных по ГОСТ 633.

Исходные данные:

Стоимость тонны нефти, тыс. руб. за тонну, $Cm \cdot m_{mu, nedmu} = 11$.

Стоимость НКТ из сталей системы легирования Fe-Mn-Si, изготовленных по ГОСТ 633, тыс. руб. за тонну, Ст. ть_{гост}=45.

Стоимость опытной партии НКТ из стали марки 15Х5МФБЧ (Кс),

тыс.руб за тонну,

 $Cm \cdot m_{KcO.II.} = 150.$

Стоимость промышленной партии НКТ из стали марки 15Х5МФБЧ (Кс),

тыс.руб за тонну,

$$Cm \cdot mb_{Kc\Pi,\Pi} = 83.$$

Затраты на периодический ремонт установки электроцентробежного насоса (УЭЦН), тыс.руб., ПРС_{уэцн} =385.

Затраты на текущий ремонт подвески НКТ, тыс.руб., ТРС_{нкт}=22,3.

Расчет:

Экономия числа подвесок от внедрения НКТ из 15Х5МФБЧ, ↓ поде:

$$\downarrow no\partial \theta = \frac{\text{Hapad}_{\text{Kc}}}{\text{Hapad}_{\text{FOCT}}} - 1 = \frac{855}{230} - 1 = 2,7.$$

Уменьшение количества текущих ремонтов скважины (TPC) из-за негерметичности (сквозной коррозии) колонны НКТ, $\downarrow TPC$:

$$\downarrow TPC = \frac{\text{Hapa6}_{\text{Kc}}}{\text{Hapa6}_{\text{FOCT}}} = \frac{855}{230} = 3.7;$$

Простой скважины при ТРС, ер. ТРС, сут. - 6сут.

Потеря нефти при простое скважины при ТРС, $He\phi \downarrow_{TPC}$, тонн (на 1 ТРС):

$$He\phi \downarrow_{TPC} = ep.TPC \times QH = 31,2;$$

Сокращение затрат на ТРС, $\downarrow TPC_{samp}$, тыс.руб.:

$$\downarrow TPC_{samp.} = \downarrow TPC \times (TPC_{HKT} + \Pi PC_{y \ni UH}) = 3,7 \times (22,3 + 385) = 1514,09;$$

Стоимость нефти, которая была бы добыта, если бы не остановка скважины на ТРС, Ст. ть ↑_{нефти}, тыс.руб.:

 $Cm \cdot m_{b} \uparrow_{nedmu} = \downarrow TPC \times Hed \downarrow_{TPC} \times Cm \cdot m_{b_{mu}, nedmu} = 3,7 \times 31,2 \times 11 = 1269,84.$

Экономия бюджета для возможности покупки новых НКТ из сталей системы легирования Fe-Mn-Si, изготовленных по ГОСТ633 $Cm \cdot m_b \uparrow cp \cdot e_{HKT, FOCT}$, тыс.руб.:

•

$$Cm \cdot mb \uparrow cp \cdot e_{HKT.FOCT} = \downarrow no\partial e \times m_{node} \times Cm \cdot mb_{FOCT} = 2,7 \times 20,3 \times 45 = 2478,23;$$

Суммарный экономический эффект, $\sum эк.э\phi$., тыс. руб.:
 $\sum эк.э\phi. = \downarrow TPC_{scamp.} + Cm \cdot mb \uparrow_{ne\phimu} + Cm \cdot mb \uparrow cp \cdot e_{HKT.FOCT} - m_{node} \times Cm \cdot mb_{Kc}$

 от применения опытной партии НКТ из стали марки 15Х5ФБЧ, ∑эк.эф._{ксо.п.}, тыс. руб.:

$$\sum \mathfrak{R}.\mathfrak{P}\phi_{\mathcal{K}cO,\Pi} = 1514,09 + 1269,84 + 2472,23 - 20,3 \times 150 = 2211,16;$$

 от применения промышленной партии НКТ из стали марки 15Х5ФБЧ, ∑эк.эф._{ксп.п.}, тыс. руб.:

$$\sum \Im \kappa \Im \phi_{\kappa_{CII,II}} = 1514,09 + 1269,84 + 2472,23 - 20,3 \times 83 = 3571,26.$$

Таким образом, применение насосно-компрессорных труб из стали марки 15Х5МФБЧ по ТУ14-158-124 в скважинах с высокой агрессивностью добываемых сред дает возможность сэкономить от 2 до 3,5 млн. руб.