

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
образования

«Тольяттинский государственный университет»

На правах рукописи

ФЕДОТОВА АННА ВЛАДИМИРОВНА

**КОРРОЗИОННО – МЕХАНИЧЕСКОЕ РАЗРУШЕНИЕ
СОЕДИНИТЕЛЬНЫХ ДЕТАЛЕЙ НЕФТЕПРОМЫСЛОВЫХ
ТРУБОПРОВОДОВ**

Специальность 2.16.17 - Материаловедение

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических
наук, профессор
Выбойщик Михаил Александрович

Тольятти – 2023

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
Актуальность работы.....	5
Задачи исследования.....	6
ГЛАВА 1.....	11
ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЙ И АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ ВОПРОСА.....	11
1.1 Структура и развитие трубопроводного транспорта.....	11
1.2 Механизмы и кинетика разрушения металлических труб в нефтегазопромысловых средах высокой агрессивности.....	13
1.2.1 Механическое и коррозионное разрушение металла в H ₂ S- содержащих средах.....	18
1.2.2 Углекислотная коррозия.....	20
1.2.3 Микробиологическая коррозия.....	31
1.3 Накопление повреждений и развитие разрушения соединительных деталей трубопроводов (далее СДТ) в процессе эксплуатации нефтепромысловых трубопроводных систем.....	34
1.4 Повышение эксплуатационных свойств СДТ.....	40
1.4.1. Увеличение толщины стенки СДТ.....	41
1.4.2. Применение биметаллов (плакированных сталей) для производства труб и СДТ.....	42
1.4.3. Нанесение на внутреннюю поверхность СДТ защитных покрытий.....	43
1.4.4. Использование сталей повышенной прочности и коррозионной стойкости для изготовления СДТ.....	46
1.5. Технологии изготовления, обеспечивающие высокие эксплуатационные свойства СДТ.....	49
Выводы по главе 1.....	52
ГЛАВА 2.....	54
МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИСПЫТАНИЙ.....	54
2.1. Объекты исследований.....	54
2.2. Методы исследований.....	54
2.2.1 Химический анализ.....	55
2.2.2 Металлографический анализ.....	55
2.2.3 Рентгеноструктурный анализ.....	56
2.2.4 Механические свойства.....	56

2.2.4.1 Испытания на одноосное растяжение.....	56
2.2.4.2 Измерение ударной вязкости.....	57
2.2.4.3 Измерение твердости.....	57
2.2.5 Коррозионные испытания	58
2.2.5.1 Углекислотная коррозия	58
2.2.5.2 Водородное охрупчивание.....	61
2.2.5.3 Биологическая коррозия.....	68
2.2.6 Промысловые испытания труб и отводов	69
2.2.6.1 Промысловые испытания электросварных труб	71
2.2.6.2 Промысловые испытания СДТ и труб	74
2.2.7. Обработка экспериментальных данных	77
ГЛАВА 3.....	79
ИЗГОТОВЛЕНИЕ И ПРОМЫСЛОВЫЕ ИСПЫТАНИЯ СДТ ПОВЫШЕННОЙ ПРОЧНОСТИ И КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ ИЗ СТАЛИ 13ХФА	79
3.1 Технология изготовления СДТ из низкоуглеродистых, низколегированных сталей, повышенной коррозионной стойкостью	80
3.1.1 Структурное состояние соединительных деталей.....	85
Выводы по разделу 3.1.....	88
3.2 Изменение свойств и коррозионное разрушение СДТ в процессе эксплуатации в углекислотных средах с бактериальной зараженностью	88
3.2.1 Изменение механических и коррозионных свойств стали 13ХФА при эксплуатации.....	88
3.2.2 Геометрия и интенсивность коррозионно-механического разрушения соединительных деталей	90
3.2.2.1 Общая и локальная коррозия.....	90
3.2.2.2 Микробиологическая коррозия	94
3.2.3 Механизм и последовательность развития коррозионного разрушения. Состав и строение продуктов коррозии.....	96
Основные результаты и выводы по главе 3.....	104
ГЛАВА 4.....	106
ПРОИЗВОДСТВО СДТ ПОВЫШЕННОЙ ПРОЧНОСТИ И КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ ИЗ СВАРНОЙ ТРУБЫ.....	106
4.1 Коррозионная стойкость электросварных труб в нефтепромысловых средах с высокой агрессивностью	107

4.1.1	Общая и локальная коррозия	109
4.1.2	Строение и состав продуктов коррозии.....	113
4.1.3	Микробиологические исследования	116
	Выводы по разделу 4.1.....	118
4.2	Выбор стали и производство СДТ из сварной трубы заготовки.....	118
4.2.1	Формообразование отводов из стали 05ХГБ	119
4.2.2	Структура и механические свойства отводов после формообразования..	122
	Выводы по главе 4.....	126
	ГЛАВА 5.....	128
	СТРУКТУРНОЕ СОСТОЯНИЕ СТАЛИ 05ХГБ, ОБЕСПЕЧИВАЮЩЕЕ СОЧЕТАНИЕ ВЫСОКИХ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И СТОЙКОСТИ СДТ В УГЛЕКИСЛЫХ НЕФТЕПРОМЫСЛОВЫХ СРЕДАХ.....	128
5.1	Режимы термообработки. Структурное состояние и свойства стали 05ХГБ после закалки в воду с разных температур.....	129
5.2	Изменение структуры и свойств металла отводов из стали 05ХГБ с ростом температуры отпуска	137
5.3	Последовательность трансформации структуры и изменение механических свойств низкоуглеродистого речного бескарбидного бейнита в процессе отпуска	144
	Основные результаты и выводы по главе 5.....	150
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	152
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	154
	ПРИЛОЖЕНИЕ 1	170

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы Тенденция к увеличению трубопроводного транспорта становится все более устойчивой в связи с мировым техническим развитием. Основными отраслями, которые доминируют, являются нефте- и газодобывающие, обладающие развитыми системами добычи, сбора, переработки и доставки продукции потребителям. Одним из главных требований к трубопроводным системам является высокая надежность, долговечность и работоспособность. Самым острым вопросом является обеспечение необходимого уровня эксплуатационной надежности нефтепромысловых трубопроводов, так как добыча нефти постоянно растет, а добываемый флюид становится все более агрессивными. Состав флюида большинства добывающих скважин содержит агрессивные компоненты, такие как: сероводород, подтоварную воду, углекислый газ, а также бактерии, что приводит к коррозии нефтепромыслового и нефтегазотранспортирующего оборудования, а именно сульфидное и водородное растрескивание, углекислотную и бактериальную коррозию. В Российской Федерации эксплуатируется более 250 тыс. км промысловых нефте и газопроводов, на которых каждый год происходят тысячи аварий, часто сопровождающихся разливом транспортируемых средств [1-3]. Развитие нефте- и газодобывающих отраслей в экономике Российской Федерации позволило сохранить научный и технический потенциал производства и обеспечить дальнейшее развитие работ по повышению качества производимого нефтепромыслового и транспортирующего оборудования. Были разработаны и внедрены несколько поколений низкоуглеродистых низколегированных трубных сталей с бейнитной закаливаемостью [4-9], что дало возможность значительно повысить прочность и коррозионную стойкость нефтегазопроводных труб - основного элемента трубопроводов.

Трубопроводные системы состоят из прямолинейных участков, выполненных из труб и соединительных деталей (тройники, заглушки, переходы, отводы). Соединительные детали трубопроводов (фасонные), подвержены более

интенсивному коррозионно-механическому разрушению, по сравнению с линейными участками, что связано с более высокими гидравлическими нагрузками. В соединительных деталях трубопровода (далее по тексту СДТ) меняется направление потока транспортируемой среды и образуются зоны турбулентности и застоя, что приводит к более серьезному коррозионно-механическому разрушению. Не смотря на более жёсткие условия эксплуатации, СДТ продолжают изготавливать из обычных углеродистых сталей: 20, 20Ф, 20ПС, 17Г2, 09Г2С с низким уровнем механических и коррозионных свойств. Высокую работоспособность и низкую аварийность пытаются обеспечить за счёт повышения металлоёмкости, обычно увеличивая толщину стенки соединительных деталей.

Очевидно, что эксплуатационные свойства СДТ должны быть на уровне или выше, чем свойства линейных участков трубопроводов. Решение этого вопроса, возможно на основе создания специализированного производства СДТ из сталей, обладающих более высокими коррозионной стойкостью в нефтепромысловых средах. Соответственно необходимы надёжные представления об особенностях коррозионно-механического разрушения соединительных деталей в составе действующих трубопроводов, что требует проведения ряда лабораторных и промысловых испытаний.

Цель работы: Повышение механических свойств и коррозионной стойкости соединительных деталей нефтепромысловых трубопроводов на основе определения их химического состава и строения структуры. Цель может быть реализована при выполнении следующих задач:

Задачи исследования

1. Провести промысловые испытания нефтегазопроводных труб, изготовленных из наиболее перспективных низкоуглеродистых низколегированных сталей. Выбрать сталь, с сочетанием наиболее высоких характеристик коррозионной стойкости и механической прочности в агрессивных нефтепромысловых средах, в качестве базовой для изготовления СДТ.

2. Собрать из труб и опытных образцов СДТ трубопроводную систему и провести её длительное промысловое испытание. Изучить закономерности и

особенности зарождения и развития коррозионно-механического разрушения каждого вида СДТ. Выяснить различие механизмов и кинетик разрушения линейных участков трубопроводов и соединительных деталей.

3. Оценить возможность использования для изготовления СДТ сварных труб вместо бесшовных. Уточнить состав базовой стали и требования по структуре и свойствам к трубной заготовке для изготовления СДТ.

4. Отработать технологии формообразования и термической обработки производства СДТ из выбранной стали и получить опытную партию отводов. Провести их лабораторные испытания и передать отводы для промышленной эксплуатации.

На защиту выносятся:

1. Методика исследования строения, состава и структуры коррозионных отложений на внутренней поверхности СДТ после длительных промышленных испытаний или эксплуатации.

2. Технология производства СДТ из низкоуглеродистой низколегированной стали 13ХФА повышенной коррозионной стойкости в нефтепромысловых средах.

3. Результаты исследования изменений свойств и коррозионного разрушения СДТ в процессе эксплуатации в углекислотных средах с бактериальной зараженностью.

4. Результаты сравнительного анализа скорости коррозии и бактериальной зараженности соединительных деталей и линейных участков нефтепромысловых трубопроводов.

5. Последовательность эволюции структуры и изменение механических свойств и коррозионной стойкости низкоуглеродистого речного бескарбидного бейнита в стали 05ХГБ.

6. Структурное состояние стали 05ХГБ, обеспечивающее рациональное соотношение высоких прочностных и коррозионных свойств при эксплуатации СДТ в нефтепромысловых средах, и режимы его образования.

7. Технология массового производства из стали 05ХГБ СДТ повышенной прочности и коррозионной стойкости.

Научная новизна:

1. Показано сходство и отличия коррозионно-механического разрушения соединительных деталей и линейных участков нефтепромысловых трубопроводов.

2. Установлены особенности и последовательность формирования продуктов коррозии под действием углекислоты на поверхности сталей, покрытой плотным слоем высокотемпературной окалины.

3. Для каждого из видов СДТ указаны места наиболее интенсивного коррозионного разрушения.

4. Показано, что в СДТ осаждающие карбонаты в продуктах коррозии имеют слоистое строение и резко отличаются от карбонатов на линейных участках трубопроводов.

5. Отмечено, что в застойных зонах СДТ, биологическая коррозия является преобладающим видом разрушения.

6. Впервые для каждого вида СДТ получены результаты изменения скорости коррозии со временем эксплуатации.

7. Представлена последовательность трансформации структуры и изменение механических и коррозионных свойств низкоуглеродистого речного бескарбидного бейнита в стали 05ХГБ с увеличением температуры отпуска.

8. Для сталей со структурой низкоуглеродистого речного, бескарбидного бейнита отпуск в диапазоне от 200 до 600°С мало влияет на коррозионные свойства.

Практическая значимость работы

1. Предложена методика исследования состава и структуры продуктов коррозии, позволяющая установить связь морфологии продуктов коррозии с составами транспортируемой среды и корродирующего металла.

2. Из цельнотянутой трубы стали 13ХФА и предложенной термической обработкой (двухкратная закалка + высокий отпуск) получена опытная партия СДТ

(отводы, переходы, тройники) повышенной коррозионной стойкости. Их эксплуатация 3,5 года не вызвала значительных коррозионных повреждений.

3. Результаты сравнительного анализа скорости коррозионно-механического разрушения линейных участков и СДТ позволяют делать оценки надёжности и работоспособности нефтепромысловых трубопроводных систем.

4. Разработана новая упрощенная технология производства СДТ повышенной прочности и коррозионной стойкости из сварной трубы-заготовки стали 05ХГБ, и изготовлена промышленная партия отводов. Сокращение цикла термообработки (закалка + средний отпуск) и переход от цельнотянутой на сварную трубу-заготовку позволили на четверть уменьшить стоимость производства отводов.

5. Промышленная партия отводов, выполненная по разработанной технологии из сварной трубы, эксплуатируется на месторождении ООО «Газпром Нефть» расположенных в Западной Сибири безаварийно уже более 2х лет.

Апробация работы. Результаты исследований и выводы по диссертационной работе были презентованы и рассматривались на 3, 4, 5 и 6-й Международной конференции «Коррозия в нефтяной и газовой промышленности» (Самара 2019, 2020, 2021, 2022 гг.) и на Международной конференции «Актуальные проблемы прочности» (АПП-2019, 2021) на Научно-технической конференции «Трубопроводы» (Волгоград, 2022), Научно-техническом семинаре «Добыча и транспорт нефти и газа Новые технологии и решения» (Уфа, 2022), на XII Международной конференции «Фазовые превращения и прочность кристаллов» (Черноголовка, 2022г.), на XII Научно-практической конференции «Прочность неоднородных структур» - ПРОСТ 2023 (Москва, 2023 г.), на 7-й Научно-технической конференции «Коррозия и управление рисками в нефтяной и газовой промышленности» (Самара, 2023 г.).

Публикации. По теме научной работы опубликовано 9 статей, в т.ч. 6 работ в рецензируемых изданиях из перечня ВАК РФ, 3 статьи в изданиях, индексируемых в международной базе данных SCOPUS.

Связь работы с научными программами и производством

Исследования выполнялись на договорной основе с ОАО «Трубодеталь» и ОАО «ВМЗ» крупные производственные предприятия, входящие в состав Объединенной металлургической компании. Промысловые испытания проводились на месторождениях ПАО «НК «Роснефть».

ГЛАВА 1

ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЙ И АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ ВОПРОСА

В представленной главе описываются и анализируются механизмы зарождения и кинетика коррозионно-механического разрушения СДТ при транспортировке нефтепромысловых сред высокой агрессивности и возможные пути повышения эксплуатационной надёжности СДТ. Для рассмотрения нами выделены следующие узловые вопросы:

- структура и развитие трубопроводного транспорта;
- механизмы и кинетика разрушения металлических труб (прямолинейных участков трубопроводов) в нефтегазопромысловых средах высокой агрессивности;
- накопление повреждений, зарождение и развитие разрушения СДТ в процессе эксплуатации в нефтепромысловых трубопроводных системах;
- способы повышения эксплуатационных свойств СДТ;
- технологии изготовления СДТ;
- структурное состояние, обеспечивающее высокие эксплуатационные свойства СДТ.

1.1 Структура и развитие трубопроводного транспорта

Интенсивное строительство трубопроводных систем, транспортирующих нефть и газ – наглядный индикатор технологического прогресса и развития экономики. Трубопроводы представляют собой основные рабочие «артерии» в нефтегазовой промышленности. Системы трубопроводов критически важны для экономики многих стран мира. Российская Федерация с её сырьевой экономикой имеет огромный километраж внутрипромысловых и магистральных, трубопроводных систем. Работоспособность и надёжность этих систем существенно влияют на прибыльность и стабильность добывающей и перерабатывающей отраслей промышленности [10].

Трубопроводные системы имеют долгую историю. Их использовали для транспортировки жидкостей и газов на протяжении многих столетий и тысячелетий. Еще в 400 г. до н.э. китайцы использовали бамбуковые трубки для передачи природного газа, который освещал их столицу Пекин.

Трубопроводы используются в настоящее время для перекачки нефти и газа на большие расстояния и дальнейшего их превращения в продукты переработки или в формы энергии, такие как бензин или электричество. Во второй половине прошлого века нефть и природный газ стали основными источниками энергии, которые необходимо доставить потребителю. И промышленные трубопроводы созданы для удовлетворения потребностей всего человечества в энергии.

Часто трубопроводы транспортируют взрывоопасные продукты нефтедобычи под высоким давлением. Они проектируются, изготавливаются и используются в соответствии с едиными стандартами безопасности. Магистральные трубопроводы также должны соответствовать нормам безопасности стран, где они проходят. Единые нормы, стандарты и правила обеспечивают безопасную и стабильную работу трубопроводов.

Каждая система трубопровода состоит не только из труб, но и из множества узлов. Прямые горизонтальные и вертикальные участки трубопровода соединяются, разветвляются, поворачиваются и подсоединяются к различным приборам с помощью соединительных (фасонных) деталей, называемых фитингами. СДТ выполняют следующие функции: изменение диаметра, изменение направления трубопровода, ответвление одной или двух линий от трубопровода того же или меньшего диаметра [11]. Угол поворота трубопровода делается плавным на участках, где трубопровод изменяет направление, чтобы избежать резкого повышения давления. Отводы называют крутоизогнутыми при углах поворота трубопровода от 45 до 90 градусов. Крутоизогнутые отводы, переходы и тройники позволяют собрать трубопровод из набора отдельных труб разного диаметра.

Нефтепроводы и газопроводы представляют серьезную угрозу для окружающей природы и человека. Негативные последствия повреждения участка

нефтепровода связаны со значительными затратами, включающими: ремонтные работы на разрушенном участке нефтепровода, очищение от нефти прилегающих территорий, выплату штрафов и компенсаций пострадавшим, выплату неустоек потребителям, за срыв сроков поставки установленных объемов нефти. Поэтому, к качеству изделий, входящих в состав трубопроводов (отводов, переходов, тройников, заглушек), предъявляют повышенные требования, регламентированные в нормативно-технической документации (ГОСТ и ТУ производителей). Правила расчёта и проектирования нефтепроводов приведены в [12, 13]. Высокие механические и коррозионные свойства СДТ во многом обеспечивают работоспособность и надежность трубопроводных систем.

1.2 Механизмы и кинетика разрушения металлических труб в нефтегазопромысловых средах высокой агрессивности

Ситуация с коррозией труб в нефтяной промышленности Российской Федерации значительно ухудшилась за последние 35 лет. Ранее, коррозионное разрушение происходило по сульфидному или кислородному механизму, но с разработкой глубоких газоконденсатных месторождений, добывающая промышленность столкнулась с новым вызовом коррозионной активности сред, обусловленным высоким содержанием углекислого газа и наличием коррозионно опасных микроорганизмов. В таких условиях, углеродистые стали (традиционные), такие как сталь 20, 17Г1С и аналоги, уже не могут выдерживать длительную эксплуатацию при перекачке нефтепродуктов с агрессивными компонентами. Аварийные ситуации на нефтесборных коллекторах и выкидных линиях приводят к значительным потерям металла и наносят большой экологический ущерб [10].

Пример коррозионного разрушения отводов из стали 20 и 09Г2С после эксплуатации представлен на рис. 1.1.

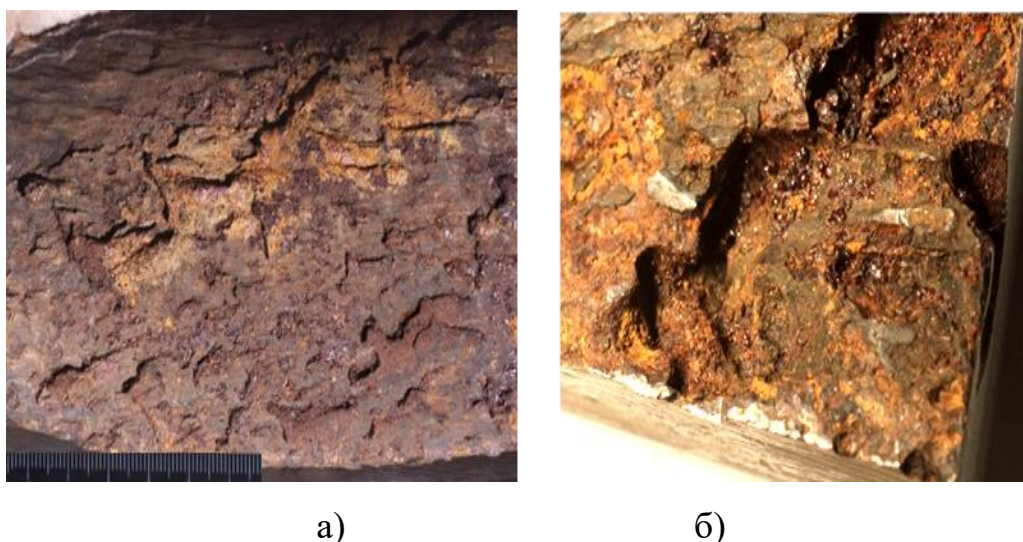


Рис.1.1 – Поверхность крутоизогнутых отводов после эксплуатации:
а - сталь 20; б - сталь 09Г2С

Коррозия – процесс растворения или разрушение металлов в результате электрохимического или химического воздействия окружающей среды, это окислительно-восстановительный процесс, происходящий на поверхности раздела фаз металла [14].

По виду разрушения различают следующие виды проявления коррозии:

1. Равномерную (общую) коррозию, т.е. равномерно расположенную по поверхности металла.

2. Местную (локальную) коррозию, т.е. расположенную на отдельных участках поверхности. Локальная коррозия бывает различных видов:

- пятна – неглубокие поражения занимающие сравнительно не большие участки поверхности;

- язвы – глубокие поражения локализуются на отдельных участках поверхности;

- точки (питтинги) - размеры еще меньше язвенных повреждений.

Примеры таких коррозионных разрушений представлены на рис. 1.2.

3. Межкристаллитную коррозию – разрушение происходит по границам кристаллитов (зерен металла). Процесс протекает с большой скоростью, глубоко пронизывает стенку изделия и приводит к катастрофическому разрушению.

4. Избирательную коррозию – выборочно разрушению подвергается несколько или один из элементов сплава, в результате такого разрушения остается пористый остаток, который сохраняет свою первоначальную форму и кажется неповрежденным.

5. Растрескивание - процесс зарождение и роста трещин.

Советское месторождение



Нижне-Вартовское месторождение



Стрежевское месторождение



Первомайское месторождение

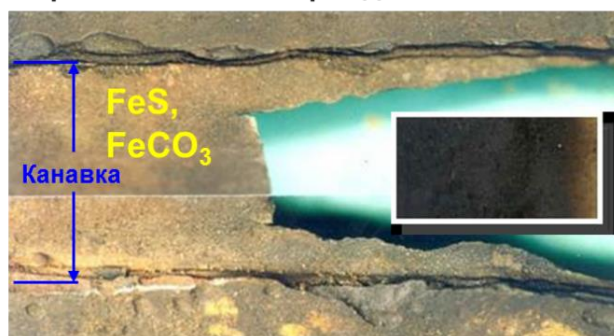


Рис. 1.2 – Виды коррозионных разрушений нефтегазопроводных труб

По механизму воздействия различают электрохимическую и химическую коррозию.

Коррозия трубных сталей в агрессивных нефтепромысловых средах происходит вследствие электрохимических реакций, т.е. реакций, под воздействием течения электрического тока по металлу. Суть электрохимической

коррозии заключается в том, что металл взаимодействует с окружающей средой в результате чего происходит его растворение и разрушение.

Сталь - это сплав железа с углеродом, в металлической матрице (твердом растворе) которого, всегда присутствуют посторонние элементы (избыточные фазы и неметаллические включения). Избыточными фазам являются: силициды, карбиды, бориды. Неметаллические включения — это оксиды, сульфиды, нитриды и др., которые зарождаются в результате взаимодействия примесей и легирующих элементов сталей и имеют отличие от металлической матрицы химическим составом, электрохимическими характеристиками и кристаллической структурой. Избыточные посторонние фазы, содержащиеся даже в микроскопическом количестве, вносят свой вклад в скорость катодного и анодного процессов и влияют на скорость растворения металла. Воздействие этих фаз на коррозионную стойкость сталей определяется тем, что при заданном потенциале свободной коррозии $E_{кор}$ электрохимические характеристики посторонней фазы и металлической матрицы различаются. Если, например, при определенном потенциале ($E_{кор}$) скорость растворения одной фазы оказывается ниже, чем твердого раствора, то со временем именно эта фаза накапливается на поверхности изделия, что приводит к снижению общей скорости растворения за счет сокращения площади растворяющейся поверхности и затруднения процессов диффузии, притока компонентов участников электрохимической реакции. Однако, работает и другой механизм, если при определенном значении потенциала ($E_{кор}$) скорость реакции отдельной фазы больше скорости растворения металлической матрицы, то происходит ее выборочное разрушение, что приводит к зарождению локальных язвенных поражений участка.

При повышении кислотности среды и в присутствии блуждающих электрических токов электрохимическая коррозия усиливается. Внутреннее разрушение (коррозия) стенок изделий почти всегда возникает в результате контакта с жидкостями, имеющими щелочные или кислые составы[15].

В настоящее время процессы электрохимической коррозии, протекающие в трубопроводах нефти и газа, классифицируют по преобладающему коррозионному

агенту. В нефтепромысловой практике отмечают три основных механизма коррозии оборудования, обусловленных влиянием растворенного в воде газа: CO_2 - (углекислотная), H_2S - (сероводородная) и O_2 - (кислородная) коррозии [16].

Кислород попадает в нефтеносный пласт вместе с пресной водой, которая насыщается из атмосферы, однако за счет своей химической активности он быстро образует оксиды и прочие соединения. По этой причине, в пластовых водах нефтяных месторождений он обычно отсутствует в свободной форме, встречаясь лишь в зонах активного водообмена [17]. Поэтому если кислород не содержится в нефтяных пластах, то его наличие как коррозионного соединения всегда является редко встречающейся аномалией. Главный источник кислорода - вода из наземных водоемов, которую регулярно используют для закачки в пласт и обезвоживании нефти, такая вода содержит до 7 мг/л растворенного O_2 [18]. Известно, что кислородная коррозия, является более интенсивной, нежели углекислотная коррозия. При этом необходимо отметить, что присутствие в транспортируемой среде кислорода значительно снижает эффективность использования ингибиторов коррозии. В государственном нормативном документе РД 39-0147103-362-86 регламентировано, что содержание кислорода во флюиде не должно превышать 0,1 мг/л. В настоящее время, кислородная коррозия нефтегазотранспортирующего и добывающего оборудования встречается крайне редко, поскольку вызывающий ее агент находится в пластовой воде только в исключительных случаях. Все обнаруженные аварии, причинами которых стала кислородная коррозия безусловно, вызваны нарушением технологии добычи нефти и требуют незамедлительного устранения и недопущения повторения данных инцидентов. Во всех нормативных документах присутствует требования, что все системы сбора нефти, а также водоводы должны быть герметичными и попадание в них кислорода из воздуха недопустимо. Поэтому, коррозия по кислородному механизму, является нетипичным случаем. С такой коррозией необходимо бороться на технологическом уровне, в первую очередь обеспечением необходимого уровня герметичности, исключая попадание воздуха в транспортируемую среду. При этом в мировой практике известны методы борьбы с кислородной коррозией с помощью так

называемых поглотителей кислорода, которые связывают растворенный в среде кислород и не допускают возникновения аварийных ситуаций по кислородному механизму, что является одним из видов ингибирования коррозии.

1.2.1 Механическое и коррозионное разрушение металла в H₂S-содержащих средах

В зависимости от геологических особенностей расположения нефтяных месторождений, добываемый нефтяной флюид может содержать в различных концентрациях сероводород, контактирует с металлом очень активно, насыщая его водородом, что может привести к трем типам агрессивного разрушения: водородное растрескивание (ВР), общую коррозию и сульфидное коррозионное растрескивание под напряжением (СКРН). Механизм и кинетика этих процессов описаны в технической литературе [19-28]. Наводораживание, приводит к росту в сечении металла внутренних трещин ВР и СКРН. На поверхности металла детали, эксплуатируемой в сероводородсодержащих средах, могут протекать общая и язвенная коррозии [24], которые происходят с водородной деполяризацией.

Процесс протекания водородного охрупчивания основан на известных принципах контактирования водорода с металлом. Сначала водород мигрирует в зоны максимального трехосного напряжения и деформации ферритной матрицы. Затем образуется высокая концентрация водорода в кристаллической решетке непосредственно перед вершиной развивающейся трещины. Это содействует деформации металла. Далее на ювенальной поверхности растущей трещины поглощение водорода упрощается, что способствует охрупчиванию металла.

Водородное растрескивание металла деталей из углеродистых и низколегированных сталей происходит с образованием транскристаллитных трещин. Неметаллические включения, входящие в состав, стали играют главную роль в зарождении и развитии трещин. В диссертации Иоффе А. В. [3] подробно представлено описание механизмов разрушения трубных сталей в сероводородсодержащей среде. В частности, было обозначено, что стадии

разрушения исследованных образцов металла в среде с высокой концентрацией сероводорода развиваются в следующей последовательности:

- 1) появлением вблизи инородных включений микрообъемов пластической деформации, служащих ловушками водорода;
- 2) разрастанием хрупких мелких трещин в пределах пластических зон;
- 3) увеличением групп локальных участков разрушения с их последующим слиянием и образованием квазискола и кластеров скола;
- 4) аккумуляцией и последующим распространением образованных кластеров микротрещин до образования магистральной трещины.

В научной работе Иоффе А. В. рассмотрены примеры реализации такого механизма, на образцах их стали содержащей удлиненные сульфиды, а также на стали модифицированной кальцием продемонстрировано, уменьшение размеров неметаллических включений и их распределение по объему металлической матрицы тормозят процесс зарождения и развития водородных микротрещин.

Особое влияние на предрасположенность к водородному растрескиванию оказывает микроструктура стали, стоит отметить что наиболее подвержены водородному растрескиванию стали с мартенситной структурой. Стали с ферритной микроструктурой характеризуется максимальной значением внутренних напряжений, при которых возможно растрескивание. В современном научном сообществе большинство ученых утверждают, что химический состав стали не так значительно, чем структура, влияет на ее предрасположенность к растрескиванию в сероводородсодержащих средах. Однако, химический состав материала безусловно оказывает воздействие на общую коррозионную стойкость металла детали, напрямую или косвенно, через микроструктуру и прочность. Например, Э. М. Гутман считает, что изменение схемы легирования может определить более технологичный путь воздействия на структуру стали, чем термическая обработка [29].

В открытых интернет ресурсах и технической литературе уже детально рассмотрены влияния основных примесей и легирующих элементов стали на стойкость ее к водородному растрескиванию, но при этом вопросы комплексного

легирования и микролегирования еще изучены недостаточно полно. Наиболее эффективное воздействие при минимальном содержании ($<0,1\%$) оказывают ванадий и ниобий. Такая техника микролегирования позволяет получить в металле субмикродисперсные карбиды с геометрическими размерами от 10 до 100 нм. Карбонитриды $V(C,N)$, расположенные по всему объему образца металла, как и ранее обозначенные сульфиды, достаточно эффективно служат ловушками водорода. Благодаря равномерности распределения, большим количеством и мелкодисперсности, получаемые ловушки могут снижать скорость диффузии водорода и способствовать снижению концентрации вблизи более опасных водородных ловушек, таких как сульфиды. Схема легирования сочетанием элементов ванадия (V) и ниобия (Nb) позволяет сократить общее количество трещин и их длину, затрудняет процесс образования, и процесс слияния водородных трещин. Дополнительно, микролегирование ванадием повышает стойкость стали к растрескиванию под действием наводораживания, за счет наличия в структуре удлиненных сульфидов.

Проведение лабораторных испытаний и исследований результатов по стандартам NACE TM 0284 и NACE TM 0177 дают надежную информацию о их стойкости к ВР и СКРН и введены в техническую документацию, что позволяет исключить использование сталей, не соответствующих принятому уровню стойкости. За последнее время ряд эффективных мероприятий, проведенных металлургами (снижение вредных примесей и загрязненности, специальное легирование и микролегирование модифицирование и др.) обеспечили более высокое качество трубных сталей и разрушение труб по механизмам ВР и СКРН крайне редким.

1.2.2 Углекислотная коррозия

До 60х годов прошлого века углекислый газ (CO_2) присутствующий при добыче газа не оказывал существенного воздействия в качестве коррозионного элемента среды если сравнивать с уже всем широко известным сероводородом

(H₂S). Но, с началом разработки залежей газового конденсата в Ставропольском и Краснодарском краях в 1970 гг., которые характеризовались глубоко залегающим пластом (температура флюида при добыче составляла свыше 80 °С, а давление в скважине свыше 30 МПа) содержание CO₂ в добываемом газе составило более 1 % об., что представило проблему углекислотной коррозии более насущной.

Аварии и катастрофические разрушения от воздействия CO₂ на трубопроводах отмечены в 1978-1980 годах на крупных нефтяных месторождениях Западной Сибири, в том числе и на Самотлорском месторождении. Глубина локальных коррозионных язв погружного оборудования составляла 7-8 мм/год, а надземные трубопроводы имели цепочку язв по нижней образующей глубиной до 3-5 мм/год. Удивительно то, что содержание углекислого газа в транспортируемом продукте (нефти и попутном газе) было достаточно низким 0,08-2,0%, но при этом скорость коррозии составляла 3-4 мм/год, а иногда достигала 6-8 мм/год [33]. Такие разрушения и экстремальные показатели скорости коррозии от воздействия CO₂ на трубопроводы стали значительным вызовом для инженеров и экспертов в области нефтегазовой промышленности.

Глубина серьезности угрозы углекислотной (карбонатной) коррозии и ее места в общей классификации известных механизмов протекания коррозионных процессов нефтепромыслового оборудования была окончательно сформулирована в 1984 году. С этого года и позже стали выходить международные научные публикации описывающие механизмы и процессы карбонатной коррозии и ее влияние на сроки эксплуатации. Особо следует отметить научные статьи французской [34-36] и японской [37,38] коррозионных школ, возглавляемых Кроле и Икедой соответственно, в их работах были представлены первые систематизированные исследования по изучению протекания процессов карбонатной коррозии. Несколько позже к этим исследованиям подключились специалисты испытательных центров Норвегии [40] и аргентинские исследователи [41,42], которые сегодня являются авторитетными экспертами в вопросах CO₂ - коррозии.

Сегодня над проблемой улучшения свойств трубных сталей к влиянию CO_2 -содержащей среде работают лаборатории ведущих мировых металлургических предприятий таких как: Sumitomo [43,44,45,46], Valurec [47], Nippon steel [48] и многие другие так же данным вопросом озадачены и нефтедобывающих компаний. Работают над проблемой углекислотной коррозии и российские трубные металлургические компании, такие как ПАО «ОМК» и ПАО «ТМК», путем модернизации химического состава труб нефтяного сортамента. В РФ одной из наиболее успешных организаций решающей вопросы повышения стойкости трубных сталей к карбонатной коррозии является ООО «ИТ-Сервис».

В нефтепромысловых средах, содержащих воду и растворенный углекислый газ, металлические трубы взаимодействуют с транспортируемой средой через электрохимические процессы. Растворенная в нефтяной эмульсии углекислота снижает уровень pH, тем самым запуская процесс коррозионного разрушения (растворения) металла стенок труб [49]. Этот процесс может развиваться в широком диапазоне уровня кислотности среды от 4 до 8 pH. Замечено, что при более низком pH водной фазы транспортируемой нефтяной эмульсии скорость коррозии значительно повышается. Кислотность водной фазы нефтяной эмульсии напрямую связана с парциальным давлением CO_2 в газовой фазе транспортируемого флюида, а степень коррозионной агрессивности среды напрямую зависит от кислотности [50].

Таким образом имеем следующий механизм: при увеличении парциального давления CO_2 скорость разрушения металла возрастает, особенно при высокой влажности, где парциальное давление превышает 2 МПа. Соответственно: в средах с низким парциальным давлением CO_2 (менее 0,02 МПа) процессы коррозии незначительны. Если в транспортируемой среде парциальное давление газа превышает 2 МПа, то возникает интенсивная углекислотная (карбонатная) коррозия. Таким образом, определены граничные значения что при парциальном давлении CO_2 менее 0,05 МПа вероятность углекислотной коррозии стремится у нулю [51].

Описанные в работах Кузнецова В.П. и Popperling R. Лабораторные эксперименты наглядно показывают, что при протекании процесса углекислотной коррозии металла труб в условиях агрессивных сред нефтяных месторождений, ионы железа соединяются с ионами гидрокарбоната, которые как известно содержатся в водной фазе транспортируемой среды. В результате химической реакции образуется карбонат железа (FeCO_3), который выпадает в виде осадка на поверхности стали [33, 52]. Согласно литературным данным [33], при низких парциальных давлениях $p\text{CO}_2$, слой FeCO_3 становится пористым и неустойчивым, что может привести к полному растворению его в виде гидрокарбоната.

При повышенных значениях парциального давления $p\text{CO}_2$ образуются те же химические элементы (карбонаты железа), но они являются более плотными и обладают защитными свойствами. Согласно лабораторному эксперименту, представленному в [55], в начальный период испытаний при низких значениях кислотности среды (pH), большая часть слоя продуктов коррозии, прилегающая к поверхности металла, состоит из рыхлого пористого слоя, включающего Fe_3C и отдельные кристаллы FeCO_3 . При этом, приповерхностный слой продуктов коррозии, образовавшийся при более высокой кислотности (pH), образует плотную пленку, в основном состоящую из FeCO_3 .

В научных статьях [51, 57] описано, что разрушение деталей, труб и другого нефтегазового оборудования по механизму углекислотной коррозии может развиваться как в виде равномерного растворения контактирующей с транспортируемой средой поверхности – общей коррозии, так и в виде появления локальных повреждений, таких как язвы, пятна и канавки.

Однако гораздо чаще углекислотная коррозия протекает в виде образования локальных очагов повреждения, имеющих круглую форму и различные размеры. Из исследований, представленных в работах Grobner P.J. и Гоника А.А. очевидно, что скорость локальной коррозии может достигать значительных показателей, вплоть до нескольких десятков миллиметров в год [57].

Углекислотная коррозия возникает при воздействии поверхности металла с угольной кислотой (H_2CO_3), которая образуется при растворении CO_2 в воде по суммарной реакции (1.1).



Коррозионное разрушение стали по обозначенному механизму развивается только в средах, содержащих воду. Процесс можно описать тремя химическими реакциями: катодными (1.2 а, б, в) и одной анодной(1.3):



В результате представленных химических реакций на поверхности стали появляется слой продуктов коррозии, состоящий в основном из карбонатов железа FeCO_3 .

Сталь, используемая для производства труб и СДТ – представляет собой многофазный сплав, состоящий, как минимум, из железа (феррита) и карбида железа Fe_3C (цементита). Цементит химически более стабильный элемент структуры, нежели феррит, и поэтому не растворяется под действием углекислоты. Поэтому, при структурном исследовании в продуктах карбонатной коррозии стали, присутствуют включения цементита, что как раз и является определяющим фактором в обозначении механизма коррозионного разрушения (Рис. 1.3).

Известный исследователь Кермані М.В. [53] в своих научных трудах представил основные факторы, оказывающие существенное воздействие на интенсивность протекания процессов углекислотной коррозии:

– гидродинамические условия эксплуатации (скорость потока, режим потока у поверхности металла, контактирующей со средой, положение этой поверхности по отношению к образующей трубы);

- режим работы трубопровода, в частности его технологические параметры (температура, объем смачиваемости поверхности детали, контактирующей со средой, давление, % содержания воды, соотношение фаз);
- физико-химические свойства транспортируемого флюида (уровень кислотности ионный pH, состав водной фазы, содержание органических кислот);
- компонентный состав углеводородной фазы;
- присутствие асфальтено-смоло-парафиновых отложений (АСПО);
- изменения степени обводненности;
- наличие кислорода в среде;
- химический состав и микроструктура стали.
- значение парциального давления H_2S и CO_2 ;
- тип ингибиторной защиты от коррозии, и ингибитора солеотложения.

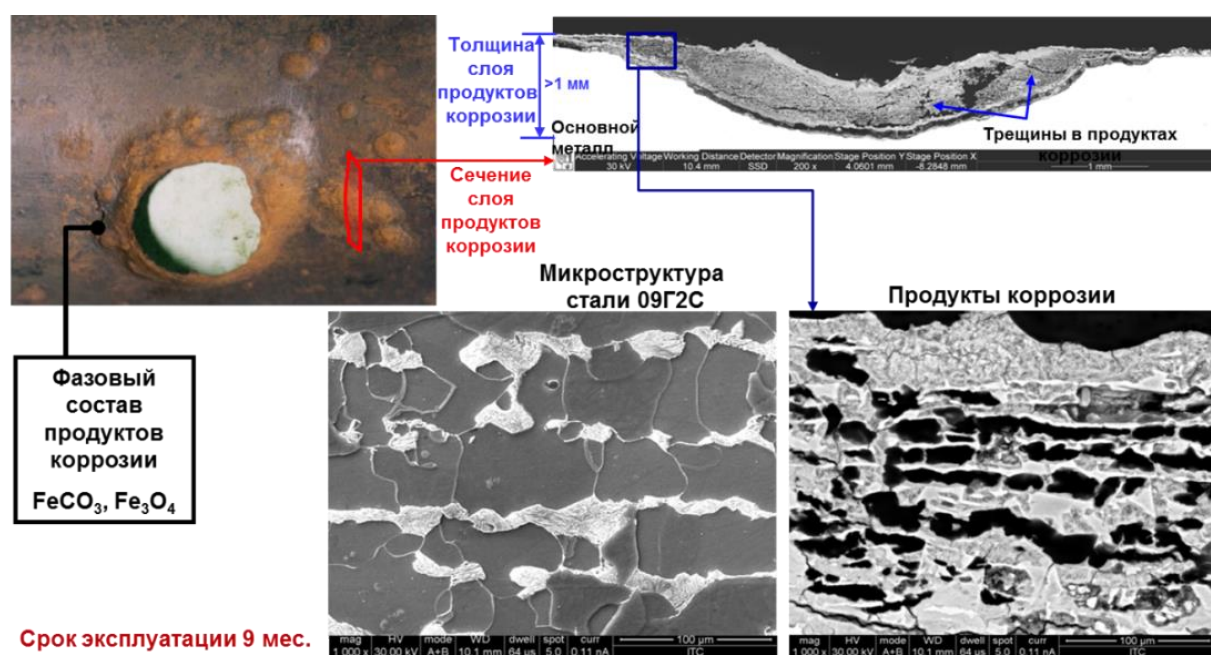


Рис. 1.3 – Типичный вид язвенного коррозионного разрушения в среде с повышенным содержанием CO_2 на стали 09Г2С

Согласно исследованиям, наиболее важными свойствами продуктов коррозии, образующихся в результате взаимодействия стали с CO_2 -содержащей средой, являются их плотность и степень адгезии к металлу. Крепко прикрепленные к поверхности продукты углекислотной коррозии могут защищать

сталь от дальнейшего разрушения. При этом, ломкие, пористые и рыхлые продукты коррозии, плохо закрепленные на металле детали, могут способствовать локальной коррозии, включая возникновения мейза-коррозии.

Мейза-коррозия (*mesa corrosion*) - это процесс коррозионного разрушения, который можно описать как распространение очага разрушения в глубину и по плоскости металла. В результате такого процесса поврежденная поверхность детали приобретает характерный ступенчатый или ребристый вид. Кроме того, такой явление часто сопровождается развитием разрушения из одной язвы в другую, что называется «язвами в язвах». Пример мейза-коррозии на внутренней поверхности отводов после эксплуатации представлен на Рис. 1.4.



Рис. 1.4 – Вид разрушения отвода из стали 20 в промышленных средах, содержащих CO_2

Скорость ступенчатой коррозии (мейза-коррозии) в стенке СДТ может достигать более 10 мм в год. Этот процесс представляется чередованием разрушенных и неповрежденных участков поверхности с ярко выраженными язвами, имеющими острые края. Электрохимический процесс, в котором катодом выступает участок, сплошь покрытый продуктами коррозии, а анодом выступает участок поверхности с нарушенной целостностью продуктов коррозии, служит основной причиной реализации подобного механизма коррозии. Учитывая, что цементит, благодаря своей химической устойчивости, всегда остается в составе продуктов углекислотной коррозии, что позволяет при исследованиях идентифицировать данный механизм.

Лабораторные исследования Yamakawa Kohji и J. L. Crolet [37,39] рассказывают нам, о том, что защитные свойства сформированных на поверхности металла, продуктов коррозии зависят от равномерности распределения цементита в них. Если цементит присутствующий в продуктах коррозии соприкасается с поверхностью металла изделия, то такие продукты коррозии не способствуют защите, а если смесь цементита и карбоната железа (FeCO_3), соприкасается с металлом, то продукты коррозии оказывают защитные свойства. Это характеризует то, что форма и способ распределение цементитной фазы в стали, которые напрямую зависят от выполненной термической обработки, могут влиять на стойкость детали к углекислотной коррозии.

В литературе отмечается, что структура мартенсита с высоким содержанием углерода является более предпочтительной, чем бейнитная структура [14]. Согласно исследованиям [58, 59], феррито-перлитная микроструктура стали может увеличить полезные защищающие свойства продуктов коррозии в сравнении с мартенситной структурой, которую обычно получают в результате закалки и отпуска. Однако, для трубных сталей с высоким содержанием хрома до 7%, эта закономерность не является определяющей, как говорят те же источники.

Углекислотная коррозия в средах, содержащих H_2S

Чаще всего при разработке месторождений в добываемом флюиде помимо CO_2 присутствует и H_2S . Углекислотная коррозия трубных углеродистых сталей в

присутствии агрессивного компонента H_2S неизбежно приводит к образованию отложений FeS , которые приводят к запуску механизмов и оказывают влияние на интенсивность коррозионных процессов [77-83].

В общем виде разрушение железа в присутствии сероводорода может быть определена следующей химической реакцией:



В следствии химического взаимодействия на поверхности стали образуется твердый раствор сульфида железа, известный как максинавит. Даже при очень низкой концентрации H_2S , этот слой максинавита наблюдается на поверхности стали. Данный слой (толщиной даже менее 1 мкм) обладает отличной адгезией к металлу и является эффективным барьером, предотвращающим непосредственный контакт металла с коррозионно-активной транспортируемой средой.

Эксперименты демонстрируют, что при наличие даже малого количества растворенного в воде сероводорода, фиксируется существенное влияние на скорость протекания углекислотной коррозии. При высоком содержании H_2S в транспортируемом флюиде на внутренних станках деталей может образовываться слой продуктов коррозии, состоящий из смеси таких элементов как: сульфиды и карбонаты железа. Этот слой становится дополнительным диффузионным барьером, но более рыхлым и имеющим слабую адгезию к металлу. В результате под механическим воздействием транспортируемой среды (изменение потока или скорости) он может рассыпаться и отслаиваться от поверхности, что приводит к образованию местных турбулентных потоков (завихрений) и развития язвенной коррозии. В связи с этим, возрастает интерес к проблеме и ее решению.

В журнале NACE Corrosion Journal с 2016 года было опубликовано 10 статей [84-92], посвященных исследованию процессов коррозионного разрушения по смешанному механизму CO_2/H_2S . Многие исследователи пришли к выводу, что температура окружающей среды является фактором, способствующему переходу от общей коррозии к язвенной, так как она оказывает воздействие на фазовый состав, плотность и кинетику образования продуктов коррозии. Более низкие температуры (40 и 60 °C) способствуют образованию более рыхлых продуктов

коррозии, чем при 80 °С. Это, в свою очередь, значительно повышает риск развития язвенной коррозии.

Для повышения стойкости металла трубных сталей к углекислотной коррозии необходимо использование легирующих и микролегирующих элементов, таких как ванадий. Продукты коррозии, образующиеся на металле, насыщаются хромом благодаря незначительной растворимости соединений хрома по сравнению с карбонатами железа. Затем, продукты коррозии насыщаются другими элементами, входящими в химический состав, стали. Рентгеноструктурный анализ и фотоэлектронной спектроскопия, проведенные на дифрактометре, демонстрируют, что продукты коррозии стали с 1% и 4% хрома содержат карбонаты железа, а также гидроокись хрома и карбиды хрома [59, 60].

Система микролегирования стали и соотношение элементов влияет на изменения химического состава карбидов, входящих в твердый раствор. Например, трубные стали, содержащие более 3% хрома, не содержат карбидов железа. Вместо них возникают соединения карбидов хрома, такие как изовит ($\text{Cr}_2\text{3C}_6$) и классических карбидов хрома. Полное и поэтапное изучение зависимости соотношения содержания хрома в стали и продуктах углекислотной коррозии, а также влияния состава и строения продуктов коррозии на скорость растворения металла в средах с высоким содержанием CO_2 проведено в работах [61-71].

Общей тенденцией, изложенной в литературе, является рекомендация, что наиболее подходящими материалами для труб нефтяного сортамента при эксплуатации в условиях высокого содержания CO_2 , являются хромсодержащие стали. При этом, следует учитывать следующие моменты:

- Хром как легирующий элемент стоит достаточно дорого. Согласно данным в источнике [72], увеличение концентрации содержания хрома в твердом расплаве на 1% приводит к увеличению стоимости выплавки стали примерно на 10%. Экономно легированные стали обычно содержат не более 3-5% хрома.

- Легирование хромом может снизить стойкость стали к коррозионному растрескиванию в средах, содержащих сероводород.

Повышение свойств хромосодержащей стали по отношению к коррозионному повреждению рекомендуется выполнять специальной термической обработкой и дополнительным введением в состав легирующих элементов ванадия и молибдена. Особо этому следует уделить при выборе материала для сварных нефтегазопроводных труб, поскольку концентрация хрома оказывает влияние на свариваемость стали ($S_{экв}$ и $R_{см}$). Если концентрация хрома превышает 0,8%, то сварка такой стали со стандартным содержанием углерода (до 0,2%) потребует применения особых технологий и сварочного оборудования.

Для повышения концентрации хрома в составе стали до 2% необходимо снизить уровень углерода до 0,05%, что делает изготовление такой стали относительно сложным процессом. Однако, стойкость стали к CO_2 -коррозии, а также к локальной мейза-коррозии, зависит от защитных функций (например, плотности, адгезии, электропроводности) коррозионных отложений, на которые влияют микроструктура и компонентный состав стали.

Хром, повышает защитные свойства продуктов коррозии присутствуя в составе даже в небольших количествах (более 0,5%). Достаточно часто содержание хрома в продуктах коррозии превышает его содержание в стали, причем на порядок и более.

На основании наших собственных исследований и данных представленных в научных статьях, для изготовления труб с повышенной стойкостью к карбонатной коррозии, мы рекомендуем использовать марки стали с содержанием хрома до 5%, и с пониженным содержанием углерода и марганца, а также использовать легирование ванадием и молибденом.

Однако, следует учитывать, что хром является дорогим легирующим элементом, и повышение его концентрации увеличивает как коррозионную стойкость стали, так и ее цену трубы. Поэтому, при выборе оптимальной концентрации хрома необходимо учитывать эти обстоятельства.

При осуществлении выбора оптимального материала для нефтегазопроводных труб необходимо учитывать влияние хрома расчетные значения $S_{экв}$ и $R_{см}$ так называемую на свариваемость стали. Сварка труб из стали

с содержанием хрома более 1,5-2% требует разработки специальных технологических процессов и оборудования.

С целью, обеспечения и получения комплекса прочностных, вязкопластических и коррозионных свойств, включая стойкость к коррозионному растрескиванию, трубные изделия должны пройти специальную термическую обработку, включающую закалку и отпуск.

Если хромосодержащие марки стали используются на ответственных объектах, необходимо применить ингибиторную защиту. Однако, расход ингибитора будет значительно ниже, чем при использовании обычной углеродистой стали.

Для повышения долговечности труб нефтяного сортамента в условиях высокого содержания CO_2 (за исключением микролегирования хромом) рекомендуется использовать следующие подходы:

- изменение правил эксплуатации, таких как уменьшение содержания воды в транспортируемом продукте (снижение обводненности), изменение температуры среды и режима течения жидкости.

- изменение концентраций компонентного состава транспортируемого флюида, в том числе исключение попадания кислорода, уменьшение парциального давления CO_2 и повышение pH.

- применение защитных лакокрасочных покрытий на основе эпоксидных смол покрытий, биметаллических труб, футеровки, (включая плакированные нержавеющей сталью) и неметаллических труб.

Для предотвращения коррозии так же рекомендуется использовать ингибиторы, подобранные в соответствии с маркой используемой, стали.

1.2.3 Микробиологическая коррозия

Статистика исследований аварийных зон трубопроводов нефтяных месторождений России демонстрирует, что консорциум микроорганизмов является одним из главных факторов коррозии труб. Этот живой компонент нефтяного

микробоценоза формируется на внутренних стенках трубопроводов в процессе эксплуатации и может оказывать негативное воздействие на их работу. Основными группами бактерий нефтяного микробоценоза являются углеводородокисляющие, сульфатвосстанавливающие, сероокисляющие (или тионовые) и железокисляющие.

Нефтяные бактерии, как правило прикрепляются к внутренней поверхности детали в местах с высокой шероховатостью или на поверхностных дефектах металла, и могут вызывать процессы биокоррозии. В процессе жизнедеятельности они выделяют агрессивные вещества, такие как сероводород, углекислота и другие, что приводит к возникновению или ускоренному росту уже образовавшегося локального коррозионного повреждения [73]. Данные микроорганизмы, в свою очередь, могут вызвать процессы биокоррозии в широком интервале относительной влажности в диапазоне от 20 до 100 % [74].

Применение технологии заводнения нефтяных пластов озерной или речной водой на начальных стадиях разработки месторождений может спровоцировать активное развитие микробиологических процессов. Начало формирования микроорганизмов обычно происходит в зоне нагнетательных скважин. Здесь для бактерий создается оптимальная температура и подходящий химический состав воды, а также присутствует растворенный кислород и остаточное содержание нефти, что благоприятно влияет на условия для жизнедеятельности микроорганизмов. В дальнейшем, попадая в по надземным коммуникациям в оборудование с застойными зонами, такими как отстойники или резервуары, а также участки трубопроводов с малыми скоростями потоков жидкости (~0,4-2,5 м/с), микроорганизмы интенсивно размножаются и могут вызвать бактериальную коррозию оборудования.

Исследование литературных данных показали, что в Западно-Сибирском регионе бактериологическая коррозия является причиной около половины потерь транспортируемой среды через трубопроводы. Биокоррозия - это биологический процесс, который осуществляется при участии продуктов, выделяемых микроорганизмами или в результате жизнедеятельности. Жизнедеятельность

микробов возможна только в средах с высокой влажностью. Микроорганизмы могут быть причиной появления коррозии путем непосредственного влияния на кинетику электродных реакций. [75]

Биологическая коррозия может быть вызвана несколькими видами бактерий, которые усиливают свое количество и активность в зависимости от окружающих условий. Эти бактерии могут продуцировать вещества, вызывающие коррозию, и создавать на поверхности металла условия, которые обуславливают появление концентрированных электрохимических элементов [75]. Из-за этого, существует классификация микробиологической коррозии, основанная на вариантах взаимодействия четырех групп коррозионно-опасных бактерий: СВБ, ТБ, ЖБ и УОБ. На рис. 1.5 показан типичный вид поверхности стали 20 с очагами коррозионных повреждений, вызванных бактериальным биоценозом. Научно доказано, что биокоррозия не может быть вызвана только одним видом бактерий, а представляет собой группу процессов, в котором ключевыми агентами могут быть несколько видов.

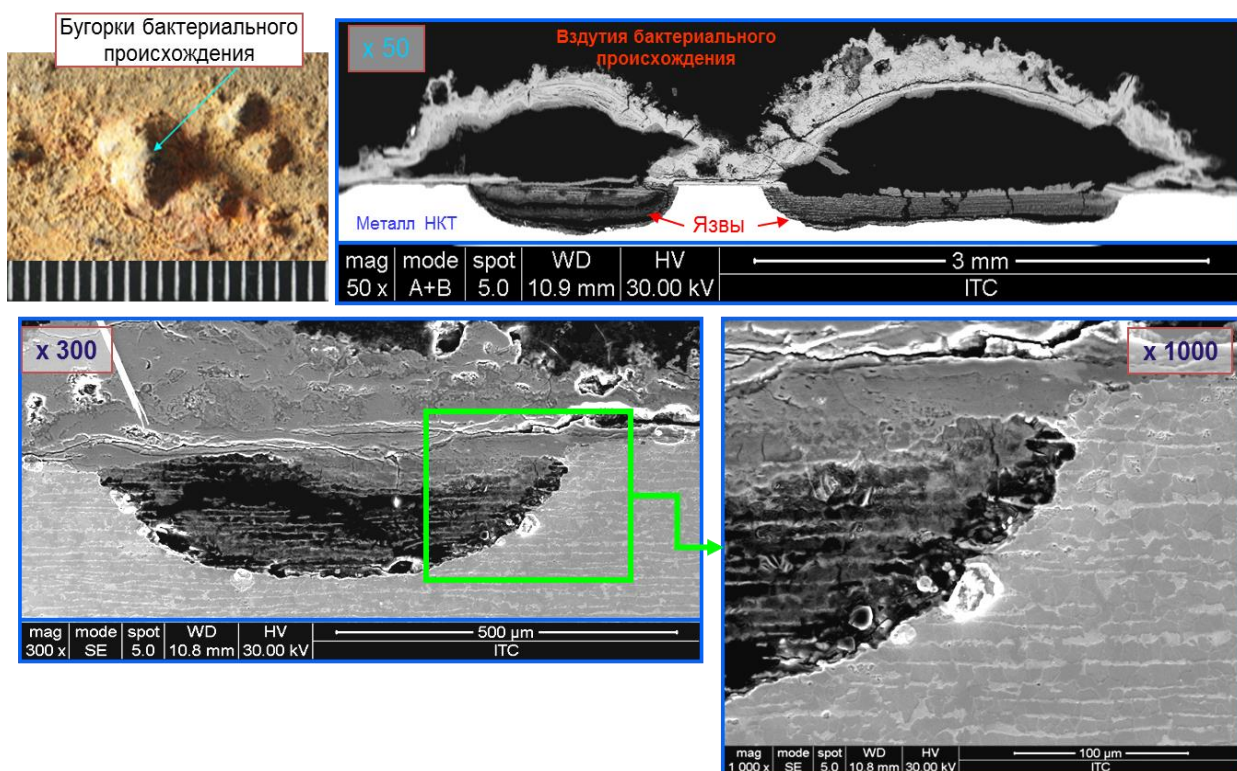


Рис. 1.5 – Коррозионное разрушение нефтегазопроводных труб под действием активного бактериального биоценоза

Для повышения активности микроорганизмов в нефтеносном пласте необходимо наличие следующих основных условий: достаточное количество пресной воды, воздуха, а также минеральных соединений таких как фосфор и азот. В первую очередь в такой благоприятной среде начинают активно размножаться аэробные и факультативно анаэробные бактерии, которые окисляют остаточную нефть, и выбрасывают в среду продукты своей жизнедеятельности - различные метаболиты. Когда кислород в питательной среде заканчивается на оставшихся метаболитах начинают развиваться анаэробные микроорганизмы.

К сожалению, биокоррозия является причиной большинства (до 80%) аварийных случаев в нефтяной и газовой промышленности, что наносит серьезный ущерб экономике и окружающей среде.

Распространенный метод борьбы с биокоррозией, основанный на применении бактерицидов, оказывается недостаточно эффективным, так как вредоносные микроорганизмы прочно прикрепляются к поверхности металла и образуют биопленки, покрытые шламом и продуктами коррозии. Несмотря на то, что некоторые исследования подтверждают зависимость стойкости стали к биокоррозии от ее химического состава, эта тема до сих пор остается малоизученной. Однако известно, что отдельные легирующие элементы могут значительно улучшать стойкость стали к бактериальной коррозии, в то время как другие элементы, которые служат источниками для жизнедеятельности бактерий, могут усиливать процесс биокоррозии [76].

1.3 Накопление повреждений и развитие разрушения соединительных деталей трубопроводов (далее СДТ) в процессе эксплуатации нефтепромысловых трубопроводных систем

Коррозионно-механическое разрушение СДТ происходит чаще, чем на прямолинейных участках трубопроводов, в связи с более высокими гидравлическими нагрузками, изменениями направления потока, образованием

застойных зон и другими особенностями течения транспортируемой среды. Для более удобного изучения сложного процесса разрушения СДТ мы его условно делим на две составляющие: разрушение, характерное для прямолинейных участков трубопроводов (описанное в предыдущем разделе 1.2), и коррозионно-механическое разрушение.

В процессе эксплуатации, трубопроводная система подвергается различным воздействиям, таким как механические нагрузки, температурные и атмосферные изменения, коррозия и эрозия. Кроме того, режим движения потока жидкости по трубопроводу играет существенную роль на срок его эксплуатации. Различные изменения характера и направления транспортируемого потока, особенно в соединительных деталях, таких как отводы, переходы, тройники и др., могут привести к дополнительным повреждениям и разрушениям. Все потоки в трубопроводах, как напорные, так и безнапорные, имеют два типа режимов движения [93].

- ламинарный, то есть спокойный, параллельно струйный, при малых скоростях;

- турбулентный, то есть бурлящий, вихреобразный, с водоворотами, при больших скоростях.

Турбулентность - это сложное состояние сплошной среды, такой как газ, жидкость или их смесь, которое характеризуется хаотическими колебаниями мгновенных значений давления, скорости, температуры и плотности относительно некоторых средних значений. Это происходит из-за появления, взаимодействия и исчезновения вихревых движений различных масштабов, а также линейных и нелинейных волн, солитонов и струй. Турбулентность может возникать как в результате нелинейного вихревого взаимодействия, так и при нарушении сплошности среды, например, при кавитации и кипении. Важно отметить, что турбулентность распространяется в пространстве и времени, что делает ее изучение сложным, но не менее важным для понимания физических процессов в различных системах.

Ламинарное течение представляет собой способ движения жидкости или газа, при котором они перемещаются слоями без какого-либо перемешивания и пульсаций. При таком течении скорость приосевых слоев жидкости выше, чем у пристенных слоев. Однако, при увеличении скорости течения, рабочая жидкость перестает перемещаться упорядоченными слоями, начиная с критической скорости.

Одна из особенностей ламинарного течения заключается в том, что при пусках, остановках и переходных режимах в трубопроводной системе, когда имеются резкие переходы сечений, могут возникать циклические напряжения. Поэтому необходимо учитывать этот фактор при проектировании системы и выборе материалов для ее изготовления.

При резких изменениях температуры внутренней поверхности трубопровода возникают температурные напряжения, которые могут привести к появлению местных напряжений в стенках трубы. Для того чтобы избежать опасности образования трещин, металл СДТ должен иметь высокие пластические свойства и способность нивелировать пиковые напряжения.

Кроме того, гидродинамические процессы, происходящие при изменении направления течения потока, оказывают существенное влияние на несущую способность СДТ. Характер изменения стационарного потока жидкости при прохождении каждого из видов СДТ (тройник, переход, отвод) можно увидеть на рис.1.6. В зонах турбулентности и стагнации происходит непредсказуемое развитие коррозионно-механического разрушения.

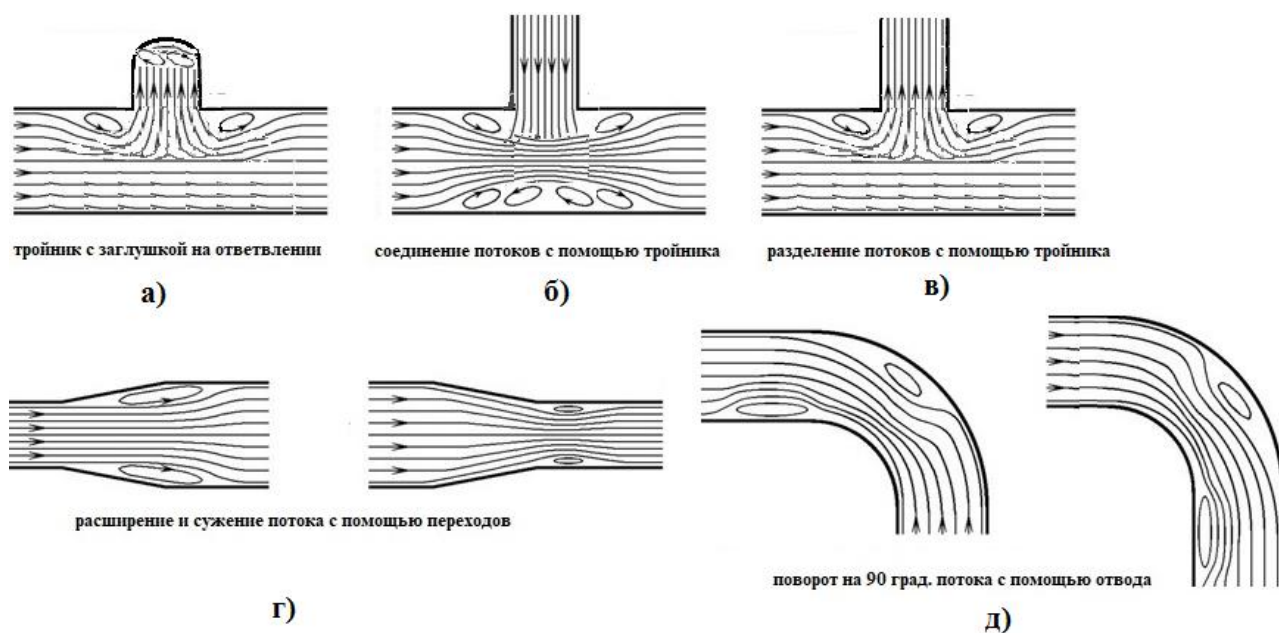
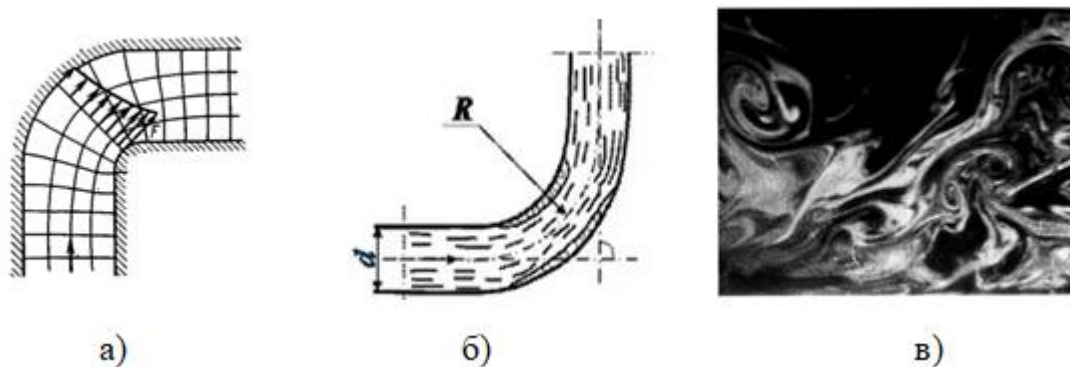


Рис. 1.6 – Изменение стационарного потока жидкости в СДТ

Отводы являются наиболее распространёнными и востребованными СДТ. В них меняется направление и характер течения транспортируемого потока, что, как правило, вызывает в отводах более интенсивное разрушение по сравнению с другими видами СДТ, и тем более с линейными участками трубопроводов. Поэтому рассмотрение и анализ происходящих явлений зарождения и развития разрушения СДТ в дальнейшем проводится преимущественно на отводах.

Особенностью работы отводов в системе трубопровода является в первую очередь наличие более жестких по сравнению с линейной частью трубопровода гидродинамических нагрузок, обусловленных конструкцией изделия. Особенности движения потока жидкости в отводах трубопроводной системы [96] показаны на рис.1.7.



- а- схема двумерного течения жидкости в отводе при повороте на 90° ,
 б- зоны образования вихревых потоков жидкости в отводе при повороте на 90° ,
 в- типичный турбулентный вихорь жидкости в пограничном слое.

Рис. 1.7 – Движение потока жидкости в отводе

Видно, (Рис. 1.7а) скорость потока жидкости по внутренней образующей отвода значительно выше, чем по наружной. Застойные зоны при движении потока в отводах, отсутствуют. Центробежные силы, возникающие при повороте потока, способствуют отрыву частиц жидкости от стенки трубы [94]. Вихревые зоны расположены по наружному радиусу и внутреннего радиусу (Рис. 1.7б). Соответственно, наиболее подверженными износу поверхностями отводов являются внутренний и наружный радиусы.

Износ отводов в системе трубопроводов происходит по двум основным сценариям: эрозионно-механический и коррозионно-механический. Рассмотрим причины возникновения эрозионно-механического износа в таких системах. Этот тип износа обычно происходит в трубопроводах, которые переносят среднеабразивные и малоабразивные среды, содержащие как газообразную, так и жидкую фазу [97]. Эрозия - это процесс разрушения поверхностного слоя металла, вызванный ударяющимися в него твердыми частицами (абразивами), каплями или потоками жидкости, а также потоками пара.

Коррозионно-эрозионный процесс, вызванный эрозией в воде и влажном паре, представляет собой сложную проблему. При ударе потока или капель влаги оксидная пленка разрушается, что может привести к кавитационному разрушению при резком торможении быстро движущегося потока жидкости и газа. Кавитация

возникает в результате образования и быстрого исчезновения пузырьков паров жидкости вследствие локального изменения давления в потоке жидкости [98].

Особенно важно учитывать этот процесс при работе нефтепромысловых трубопроводов, поскольку наиболее частым механизмом разрушения СДТ является коррозионно-механическое разрушение. Это напрямую связано с составом транспортируемой среды и требует особого внимания.

Нефтяной флюид по большей части состоит из широких фракций углеводородов различного строения, включающих как углеводороды нормального строения, так и большое количество изомеров, ароматических соединений, парафинов, асфальтенов, которые занимают до 95% ее общего объема. Кроме вышеперечисленных соединений, в состав нефтяного флюида входят пластовая вода в виде эмульсии, сера-, азото-, кислородосодержащие и хлорорганические соединения, а также соединения металлов, такие как кальций, магний, ванадий, железо, алюминий, натрий [99].

В технологии нефтедобычи может присутствовать высокая обводненность (80-90%), а также природный газ и большое количество сероводорода, углекислого газа, хлоридов и бактериальной зараженности. Эти факторы делают добываемую нефтепромысловую среду коррозионно-активной и агрессивной, что зависит от ее состава.

Внутренняя поверхность СДТ, работающих в системе трубопровода, подвержена всем видам коррозионного разрушения, описанным в разделе 1.2. Особенности конструкции отводов способствуют возникновению локальной коррозии на внутреннем радиусе, в то время как коррозионное растрескивание более характерно для наружного радиуса. Особое внимание следует уделить наружному радиусу отвода, так как именно там может возникнуть неблагоприятное напряженно-деформированное состояние металла.

1.4 Повышение эксплуатационных свойств СДТ

Одним из главных условий преждевременного выхода из строя промысловых нефтепроводов является высокая агрессивность продукции скважин. Максимально агрессивными считаются высокообводненная нефть и сточные воды, используемые для создания необходимого пластового давления. Например, трубопроводы, предназначенные поддержания пластового давления (водоводы ППД), в некоторых случаях служат всего 1,5 года вместо запланированных 10 лет. Промысловые трубопроводы являются весьма сложными техническими сооружениями, проблема их противокоррозионной защиты является очень актуальной. [98-102]

Одним из наиболее уязвимых мест в трубопроводных системах являются соединительные детали, которые часто подвергаются разрушениям. Для повышения надежности и долговечности СДТ существует несколько методов, которые можно условно разделить на две части.

Первая группа - это активная защита, включающая катодную, протекторную и дренажную защиту трубопровода, а также использование ингибиторов коррозии для защиты от воздействия агрессивной среды.

Вторая группа - это пассивная защита, которая также имеет несколько направлений. Она может включать в себя изменение конструкции соединительных деталей, использование материалов с повышенной стойкостью к коррозии, а также контроль качества монтажных работ.

Каждый метод имеет свои достоинства и недостатки, поэтому для повышения надежности трубопроводных систем необходимо выбирать оптимальный подход, учитывая конкретные условия эксплуатации и требования безопасности.

Для повышения качества трубопроводов и увеличения их срока службы применяется ряд методов активной защиты, таких как увеличение толщины стенки СДТ, использование припуска на коррозию, применение двухслойных сталей и нанесение защитных покрытий на внутреннюю поверхность труб. Также существует возможность разработки новых или использования уже существующих

сталей с высокими коррозионными свойствами для изготовления трубопроводов. В свою очередь, методы пассивной защиты выбираются и закладываются еще на этапе проектирования трубопровода, и касаются технологии его производства.

1.4.1. Увеличение толщины стенки СДТ

Наиболее простой способ повысить эксплуатационную надёжность СДТ это заложить при проектировании дополнительную толщину стенки отвода используя припуски на коррозионный износ. Расчёт трубопроводов на прочность, устойчивость, а также определение толщин стенок труб и соединительных деталей включает в себя поправки на неблагоприятные сочетания нагрузок и воздействий [12]. В расчётные формулы вводятся коэффициенты γ_f - надёжности по нагрузке; и η - коэффициент несущей способности, их значения выбирают по таблице. В случае расчёта трубопровода, работающего в сероводородсодержащей среде, дополнительно учитывают коэффициенты: γ_c - коэффициент условий работы трубопровода; γ_m - коэффициент надёжности по материалу труб и соединительных деталей; γ_n - коэффициент надёжности по назначению трубопровода; γ_s - коэффициент условий работы трубопроводов, транспортирующих сероводородсодержащие продукты.

Таким образом, с учетом всех коэффициентов расчётная (номинальная) стенка СДТ значительно увеличивается относительно толщины стенки линейной части трубы. Существенным недостатком данного метода является заведомое увеличение металлоёмкости, а значит и увеличения себестоимости изделий. Кроме того, различие толщин стенки СДТ и присоединяемой трубы влечёт за собой необходимость применения специальной механической обработки кромок. Для качественного соединения отвода с трубой применяют кромки с внутренней проточкой различного типа [103].

1.4.2. Применение биметаллов (плакированных сталей) для производства труб и СДТ

Биметалл - это металлоизделие, состоящее из двух разнородных металлов или сплавов, прочно соединенных между собой. Как правило основной слой биметаллического изделия обеспечивает конструктивную прочность, а другой слой выполняет специальные функции, такие как коррозионная стойкость и другие.

В 2000 году ФГУП ЦНИИчермет представил технические условия ТУ 14-1-5406-2000 "Детали соединительные промышленных трубопроводов из биметаллических бесшовных и сварных труб (опытная партия)". С тех пор некоторые заводы в Советском Союзе занялись освоением производства соединительных деталей промышленных трубопроводов из биметалла.

После распада Советского Союза многие заводы, занимавшиеся производством соединительных деталей трубопроводов, прекратили свою деятельность. В связи с этим, работы по данному направлению были приостановлены. Однако в период с 2010 по 2012 год на ОАО «Трубодеталь» была предпринята попытка возобновить производство и освоить технологию изготовления соединительных деталей трубопроводов из биметаллической заготовки. Автор данного текста принимал непосредственное участие в данной работе. При выполнении НИОКР были получены первые опытные изделия уникальной продукции из биметаллического листа X70+316L, такие как отвод крутоизогнутый штамповочной диаметром 720 мм, тройник штамповочной неравнопроходной с диаметрами 530x219 и тройник штамповочной равнопроходной наружным диаметром 530x530.

Для определения механических и коррозионных свойств металлов изготовленных образцов были подвергнуты испытаниям. В результате лабораторных испытаний было установлено, что фасонные изделия, изготовленные по специальной технологии ОАО «Трубодеталь» из проката X70+316L, могут быть

использованы в практически любых агрессивных средах нефтяных промыслов. Благодаря наличию надежного лакирующего слоя биметалла, изделия могут эксплуатироваться без ограничений по температуре, наличию абразивных частиц, в присутствии высоких концентраций сероводорода и других факторов, критичных для нефтепромысловых трубопроводов. Поэтому, использование данных изделий является оптимальным решением для нефтяных компаний, которые хотят обеспечить свои трубопроводы максимальной надежностью и долговечностью.

Результаты данного исследования подробно описаны в работе [106, 107]. В настоящее время нефтегазодобывающие компании нашей страны столкнулись с отсутствием нормативно-технической документации, регламентирующей процесс сварки деталей трубопроводов из биметаллических сплавов с трубами. Поэтому, без разработки соответствующей технологии и ее аттестации в установленном порядке, использование деталей и труб, изготовленных из биметаллических сплавов при строительстве нефтегазопроводов, невозможно.

1.4.3. Нанесение на внутреннюю поверхность СДТ защитных покрытий

Промысловые трубопроводы с нанесенным внутренним защитным покрытием имеют ряд преимуществ по сравнению с трубопроводами без ВАКП. Применение такой защиты особенно актуально при следующих условиях: высокая обводненности добывающих скважин, наличие коррозионно-активной воды, углекислого газа, сероводорода, солей, и повышенной температуры. Эти факторы способствуют быстрому развитию коррозии на внутренней поверхности деталей и труб с общей скоростью, порой достигающей 0,01-0,4 мм/год, местами, протекает и локальная коррозия, скорость которой достигает рекордных показателей и составляет 6 мм/год. Резюмируя выше перечисленные плюсы, можно с уверенностью говорить о том что, промышленные трубопроводы с внутренним покрытием обеспечивают более надежную защиту от коррозии, что позволяет увеличить срок их эксплуатации и снизить расходы на ремонт и замену.

Промысловые трубопроводы изготовленные из обычной трубной стали без внутреннего защитного покрытия имеют срок службы не более 3 лет, при этом на некоторых месторождениях с повышенным содержанием агрессивных компонентов, развитие коррозионных разрушений может начаться уже через несколько месяцев после ввода в эксплуатацию. Но, использование эффективных полимерным защитных антикоррозионных покрытий внутренней поверхности трубопровода может увеличить срок службы всего лишь 8-10 раз по самым оптимальным прогнозам.

Применение трубопроводов с внутренним полимерным защитным покрытием существенно снижает прямые и косвенные потери за счет: увеличения сроков службы, снижения затрат на ремонт и диагностику, уменьшения мощности электрооборудования на перекачивание флюида, уменьшения потерь при порывах трубопроводов и улучшению экологической обстановки в местах нефтегазодобычи.

Дополнительно известно, что использование внутренних покрытий для трубопроводов может значительно улучшить их надежность и работоспособность: до 5% на больших диаметрах и до 25% на меньших, благодаря улучшению гидравлических условий и предотвращению осаждения АСПО. Одновременно с этим, затраты на прочистку трубопроводов в процессе добычи снижаются на 75-90% [112].

Так же, что немаловажно, трубопроводы с внутренним изоляционным покрытием снижают металлоемкость трубы, что за счет уменьшения расчетной толщины стенки путем исключения коэффициента поправки на коррозию.

Для защиты деталей и трубопроводов, используемых для перекачивания агрессивных сред, для борьбы с коррозией, применяются полимерные покрытия, которые имеют химическую стойкость к агрессивным компонентам нефтяного флюида, за счет содержания в составе различных смол, таких как хлорвиниловые, фурановые, винилхлоридные, новолачные фенолформальдегидные, полиэфирные, полиуретановые, эпоксидные и модифицированные различными группами эпоксидные смолы. В настоящее время, для нефтепромыслов наиболее широко

используются покрытия на основе эпоксидных смол. Порошковые материалы на основе эпоксидных смол обладают повышенной адгезией, механической прочностью и химической стойкостью в растворах таких агрессивных компонентов, как: щелочи, слабые растворы кислот, органические растворители, ароматические углеводороды и высокоминерализованные воды. Этот набор свойств делают их незаменимыми для антикоррозионной защиты оборудования в агрессивных средах.

Эпоксидные порошковые покрытия могут наноситься на детали из всевозможных металлов без предварительного нанесения адгезионного грунтовочного слоя, однако они имеют недостаток в относительно малой деформационной стойкости, данную проблему решают путем добавления в состав специальных пластификаторов [113]. Существенным преимуществом порошковой технологии является возможность нанесения защитного покрытия детали самых малых диаметров, начиная от 57 мм. Учитывая то что, диаметр труб с внутренним защитным покрытием на основе жидких красок обычно составляет не менее 120 мм. В настоящий момент времени, на Российском рынке присутствует большой выбор как отечественных, так и экспортируемых из других стран лакокрасочных материалов, предназначенных для нанесения на трубы и детали внутренних защитных покрытий.

Для внутренней изоляции СДТ и узлов трубопроводов сложной конфигурации на заводах широко применяют системы покрытий на основе порошковые эпоксидных красок, таких как «ТК-34Р» и «ТК-216» от ЗАО «Тьюбоскоп Ветка Москоу», «П-ЭП 585» от ООО НПК «Пигмент» из Санкт-Петербурга и многие другие. Российские производственные предприятия, такие как ООО «Химик», ООО «Гамма» производят жидкие двухкомпонентные эпоксидные краски для внутреннего защитного покрытия труб. Проведенные испытания показали, что полученные на основе жидких эпоксидных красок защитные покрытия, например, «Amercoat 391» имеют хорошие эксплуатационные характеристики.

Однако при использовании защитных покрытий для антикоррозионной защиты СДТ существует существенный недостаток - необходимость приварки удлинительных колец к соединительным деталям. Прямые участки фасонных изделий, включая отводы, имеют небольшой размер - обычно не более 20-30 мм от торца, что делает невозможным применение втулки для защиты неизолированного сварного стыка. Защитное покрытие наносится уже на СДТ с катушками. Очевидно, приварка удлинительных колец усложняет процесс производства, добавляя дополнительные технологические операции и контроль качества сварного шва, а также увеличивает металлоемкость.

1.4.4. Использование сталей повышенной прочности и коррозионной стойкости для изготовления СДТ

Сталь несет в себе не только углерод, но и множество других химических элементов, которые вводятся специально для придания металлу необходимых свойств или неизбежно попадают в него из рудных материалов. Такие элементы называются легирующими и примесными соответственно. Для создания трубопроводных систем наиболее распространены углеродистые низколегированные стали, которые отличаются доступной ценой по сравнению с нержавеющей аналогами. В соответствии с ГОСТ 17380 СДТ, даже крутоизогнутые отводы могут быть изготовлены из бесшовных труб углеродистой стали, таких как Ст 10, Ст.3.

В качестве материалов для конструкций могут использоваться стали марок 20, 09Г2С, 17Г1СУ, а также другие углеродистые низколегированные стали, согласованные с заказчиком. Для повышения коррозионной стойкости материалов широко применяется противокоррозионное легирование.

Предложенная в работе [3] методология предусматривает обоснование целесообразности разработки, а также установление основных причин разрушения оборудования и его высокой металлоемкости, прежде чем приступать к выбору состава легирующих элементов.

При изготовлении труб нефтяного сортамента возможны такие проблемы, как водородное и сульфидное коррозионное растрескивание под напряжением, а также углекислотная и бактериальная коррозии. Кроме того, может наблюдаться недостаточный уровень прочности, пластичности, хладостойкости и трещиностойкости материала. Чтобы получить сталь с необходимыми потребительскими свойствами, необходим комплексный подход и поэтапный план действий при выборе стали и контроле ее свойств. В этом помогут рекомендации, изложенные в работах [3 и 116]. Для достижения высоких характеристик трубных сталей, таких как прочность, пластичность, трещиностойкость и хладостойкость, необходимо отказаться от использования феррито-перлитных структур. Эти структуры имеют ограничения в сочетании свойств, таких как прочность и пластичность, а также по пределу текучести, который не превышает 500 МПа. Более дисперсные структуры, такие как бейнит, отпускаемый мартенсит и отпускаемый бейнит, обеспечивают сочетание высоких прочностных свойств с высоким сопротивлением хрупкому разрушению. [116]

Бейнитные структуры являются более прочными и устойчивыми к хрупкому разрушению, чем структуры отпускаемого мартенсита. Более того, их можно получить без дополнительной термической обработки и соответствующих затрат. Для создания бейнитных структур в широком диапазоне скоростей охлаждения необходимо содержание низкого уровня углерода и дополнительное легирование. Это позволяет сдвинуть кривые диаграмм термокинетического распада аустенита вправо и обеспечить бейнитную закалку при охлаждении на воздухе или в воде.

В настоящее время разработано и освоено новое поколение хромсодержащих сталей (13ХФА, 13ХФЧА, 08ХМФА, 08ХМФБЧА, 15Х5МФБЧ), предназначенных для производства нефтегазопроводных и насосно-компрессорных труб повышенной прочности и коррозионной стойкости. Эти стали могут использоваться как заготовки для изготовления СДТ с более высокими эксплуатационными свойствами.

Кроме того, сравнительно недавно была разработана еще одна перспективная низкоуглеродистая микролегированная сталь - 05ХГБ [117]. Она отличается повышенным содержанием марганца (до 1%) по сравнению с 09ГСФ и 13ХФА.

Для повышения свариваемости стали без ущерба для ее стойкости к водородному растрескиванию и для обеспечения стабильного уровня механических свойств при более низком содержании углерода используется благоприятное соотношение $[Mn]/[Si]$ в стали 05ХГБ. Это способствует образованию более легкоплавких окислов при сварке ТВЧ, а увеличение содержания хрома до 1% не влияет на качество сварного соединения.

Сталь 13ХФА содержит ванадий как один из основных микролегирующих элементов. Такая система микролегирования обеспечивает высокую прочность и вязкость стали после термической обработки по режиму «закалка + отпуск». Однако, для получения необходимых физико-механических свойств стали 05ХГБ при контролируемой прокатке, легирующий элемент ванадий был заменен на аналогичный карбидообразующий элемент – ниобий.

1.5. Технологии изготовления, обеспечивающие высокие эксплуатационные свойства СДТ

Изготовление отводов является наиболее сложным процессом среди всех видов сварных деталей. Он проводится в горячем состоянии с неравномерной пластической деформацией и требует сложной термической обработки для получения необходимых свойств.

Традиционным способом серийного производства крутоизогнутых отводов является горячая протяжка по рогаобразному сердечнику [118]. Для этого заготовку, вырезанную из трубы, надевают на оправку горизонтального прессы, нагревают и проталкивают по инструменту - рогаобразному сердечнику. Этот процесс сопровождается одновременной раздачей заготовки по диаметру и изгиб (см. Рис. 1.8).

В процессе выполнения протяжки трубной заготовки по рогаобразному сердечнику, она проходит через несколько участков. Сначала заготовка проходит по направляющему участку I инструмента, затем попадает на изогнутую часть II сердечника, диаметр которой постоянно увеличивается. В конце процесса протяжки изделие проходит калибрующий участок III с постоянным диаметром, который соответствует внутреннему диаметру получаемого отвода.

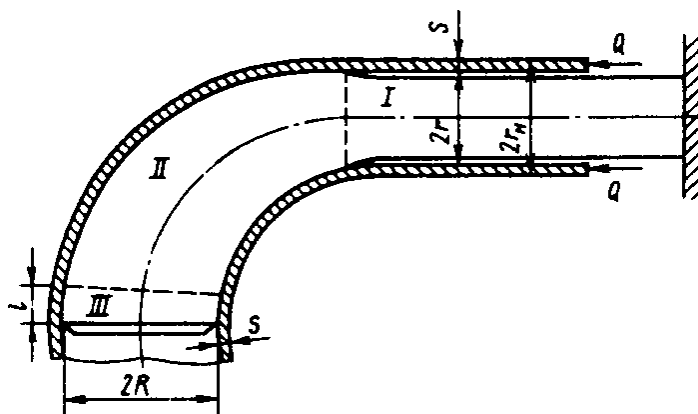
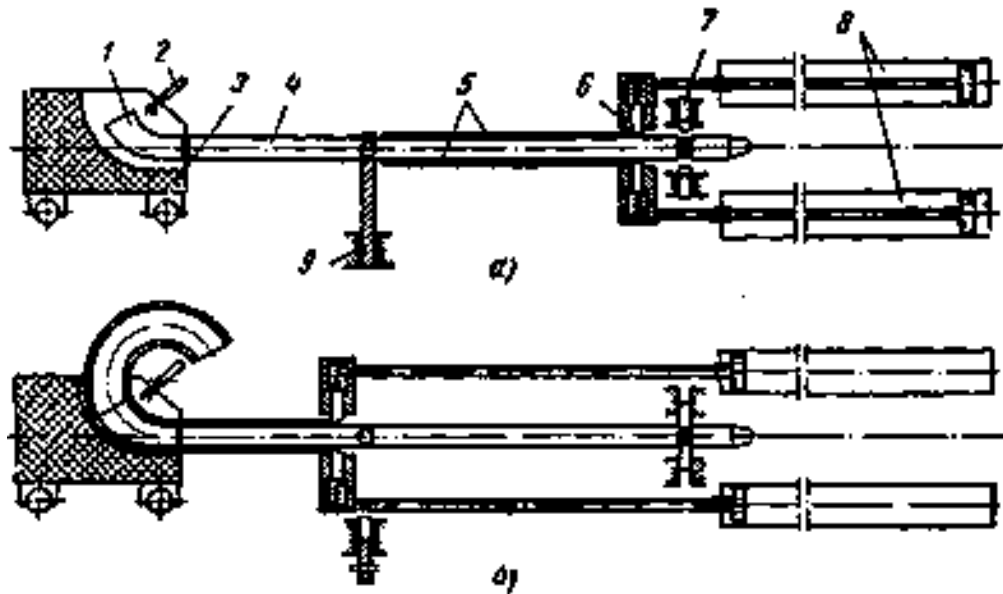


Рис.1.8 – Процесс получения отвода из трубной заготовки протяжкой по рогаобразному сердечнику

Такой способ производства отводов относится к числу высокопроизводительных. Он применяется для изготовления крутоизогнутых отводов условным диаметром прохода (D_y) от 80 до 500 мм, и радиусом изгиба $R = (1,0 \dots 1,5)D_y$ при сохранении относительной толщиной стенки $s/D_y = 0,016 \dots 0,10$. Отличительной чертой этого способа является возможность изготовления крутоизогнутых отводов практически с одинаковой толщиной стенки по сечению независимо от радиусагиба. Технологический процесс производства отводов методом горячей протяжки по рогообразному сердечнику состоит из следующих операций:

1. Резка трубы на мерные заготовки;
2. Протяжка заготовки по рогообразному сердечнику;
3. Калибровка диаметра готовых отводов;
4. Механическая обработка кромок;
5. Термическая обработка
6. Контроль размеров и проведение испытаний.

Обозначенный технологический процесс производства выполняют на специальных горизонтально-гидравлических прессах [118]. Принципиальная схема работы пресса и описание процесса протяжки представлена на рисунке 1.9. Для начала процесса, трубные заготовки заданной длины 5 помещают на штангу 4 гидравлического пресса. На переднем конце штанги установлен основной инструмент – рогообразный сердечник 1. Штанга зафиксирована от продольного смещения поочередно открывающимися захватами: силовым 7 и несиловым 9. В процессе перемещения трубных заготовок силовой захват 7 открыт, а несиловой захват 9 закрыт. При рабочем ходе, наоборот, силовой захват закрыт, а несиловой захват 9 открыт. Для управления захватами применяются гидроцилиндры. В процессе работы пресса захваты с помощью заднего торца последней заготовки упираются в нее, а передний торец толкает предыдущие заготовки по сердечнику. Протяжка происходит в специальной камерной печи, оборудованной газовыми горелками для местного нагрева заготовки.



а - положение прессы при загрузке труб-заготовок

б - положение прессы при рабочем ходе

1- сердечник, 2 -газовая горелка, 3 - печь, 4 - штанга, 5 - трубы-заготовки, 6 - захват, 7 - силовой замок 8 - гидроцилиндры прессы, 9 - не силовой замок

Рис. 1.9 – Схема работы гидравлического прессы при изготовлении отводов методом горячей протяжки по сердечнику

При протяжке по сердечнику труба-заготовка подвергается значительным и неравномерным деформациям. При радиусе изгиба отвода, равном условному диаметру ($R=D$), происходит изменение диаметра трубы-заготовки на 50%, а при радиусе изгиба, равном 1,5 условного прохода - на 33%. Неоднородность температуры и деформаций при горячей обработке давлением нередко приводит в углеродистых сталях к возникновению крупнозернистости и видманшеттовых структур [119], и соответственно к резкому снижению механических свойств. Неровная поверхность торца заготовки способствует образованию разрывов заготовок при протягивании их через сердечник. Особенно часто это наблюдается при изготовлении отводов с радиусомгиба, равным диаметру условного прохода. Так как требования к точности размеров и качеству изготовления отводов непрерывно повышаются, а объем производства, и номенклатура отводов с каждым

годом увеличиваются, необходимо дальнейшее совершенствование технологического процесса изготовления отводов протяжкой.

Выводы по главе 1

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

1. Преобладающими причинами разрушения нефтепромыслового оборудования и труб служит углекислотная и микробиологическая коррозия.
2. Относительно высокой стойкостью в условиях углекислотной коррозии обладают хромсодержащие стали, не значительно превышающие по стоимости традиционные трубные стали.
3. Система легирования Fe-Cr-Mo-V(Nb) наиболее эффективна и позволяет достигнуть оптимального сочетания необходимых механических свойств и коррозионной стойкости.
4. В системе трубопровода СДТ испытывают более жесткие по сравнению с линейной частью гидродинамические нагрузки, что обусловлено особенностями течения транспортируемой среды.
5. Коррозионные процессы в СДТ могут протекать с большей интенсивностью чем, в линейной части трубопровода. В особенности это касается локальной коррозии, усиленной микробиологическим фактором.
6. Специальное легирование низкоуглеродистых сталей, используемых для изготовления труб и СДТ является наиболее рациональным способом повышения эксплуатационных свойств нефтегазопроводных систем.
7. Низкоуглеродистые, низколегированные стали 13ХФА, 08ХМФА и 05ХГБ, повышенной прочности и коррозионной стойкости могут быть использованы в качестве базовых для изготовления СДТ.
8. Используемая технология изготовления отводов методом горячей протяжки допускает большую неоднородность нагрева и деформации, что часто приводит к структурной неоднородности и падению прочностных характеристик металла отвода, особенно из легированных сталей.

9. Для получения требуемых механических свойств и коррозионной стойкости отводов требуется отработка процессов формообразования подбор режима термической обработки. Режимы специальной термической обработки подбираются для каждой марки стали индивидуально.

ГЛАВА 2

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИСПЫТАНИЙ

2.1. Объекты исследований

Объектами исследований данной научной работы являются углеродистые стали 05ХГБ, 09ГСФ, 20-кcx, 08ХМФЧА, 13ХФА электросварные и бесшовные трубы, а также СДТ изготовленные из этих сталей. 09ГСФ, 20-кcx – традиционные стали используемые для производства СДТ. 05ХГБ, 08ХМФЧА, 13ХФА – лучшие из нового поколения низкоуглеродистых низколегированных сталей с бейнитной закаливаемостью используемых для производства нефтегазопроводных труб. Эти стали рассматриваются как базовые для производства соединительных деталей нефтегазопроводных трубных систем. Химический состав исследуемых объектов представлен в Таблице 2.1.

Таблица 2.1 - Химический состав объектов исследований

Марка стали	Массовая доля элементов, %														
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Al	Cu	N	Nb	Ti	V	Ca
08ХМФЧА	0,07	0,34	0,53	0,005	0,001	0,66	0,131	0,16	0,38	0,14	0,03	0,029	0,003	0,063	0,002
13ХФА	0,09	0,35	0,54	0,010	0,002	0,58	0,002	0,02	0,34	0,03	0,04	0,018	0,004	0,046	0,001
09ГСФ	0,10	0,57	0,56	0,015	0,003	0,05	0,002	0,01	0,38	0,02	0,05	0,033	0,004	0,053	0,002
20-кcx	0,21	0,26	0,55	0,010	0,006	0,02	0,003	0,03	0,25	0,05	0,07	0,040	0,002	0,001	<0,0005
05ХГБ	0,05	0,22	0,71	0,006	0,001	0,62	0,01	0,08	0,013	0,18	0,006	0,029	0,001	0,003	-

Субъект исследования:

Связь структурного состояния СДТ со свойствами.

2.2. Методы исследований

В работе имеет большое значение выбор методов исследований, которые обеспечат получение полной и достоверной информации о влиянии состава и структурного состояния сталей на эксплуатационные свойства отводов. Это необходимо для решения задачи по выбору оптимального состава и структуры,

которые обеспечат высокие коррозионно-механические свойства фасонных деталей трубопроводов.

Механизм и кинетика развития коррозионных разрушений во многом зависят от образования и свойств продуктов коррозии. Поэтому необходимо провести дополнительные исследования, чтобы изучить влияние состава и структуры корродируемого металла на состав, строение и защитные свойства продуктов коррозии.

Для достижения поставленной цели были применены методы исследований, наиболее полно описывающие структурное состояние и эксплуатационные свойства, соответствующие данному состоянию. Каждый параметр оценивался несколькими методами исследований для достижения максимальной точности и достоверности результатов.

2.2.1 Химический анализ

Определение химического состава сталей производили по ГОСТ12344-2003, ГОСТ12345-2001, ГОСТ18895-97 на атомно-эмиссионном спектрометре «SA 2000» с использованием анализатора углерода «CS-200» фирмы «Leco».

2.2.2 Металлографический анализ

Выполнялся в комплексе, включающем световую микроскопию, растровую электронную микроскопию и электронную микроскопию на просвет.

Исследования с использованием световой микроскопии выполняли на продольных и поперечных металлографических образцах. Анализ проводили с помощью оптического микроскопа «ME-2278» фирмы “UNION” при увеличении до 10000 крат.

Исследовали микроструктуру металла включая оценку размер зерна по ГОСТ 5639, определяли балл полосчатости по ГОСТ 5640, и наличие неметаллических включения по ГОСТ 1778.

Детальные исследования структуры стали проводили на растровом электронном микроскопе XL-30 фирмы «Philips», оснащенным микродисперсным

анализатором EDAX, с его помощью проводили локальный химический анализ продуктов коррозии.

Углубленное изучение типов микроструктуры и фазового состава структурных составляющих выполнялось на просвечивающем электронном микроскопе ЭМВ-100Л методом тонких фольг. Подготовку образцов для исследования производили в несколько этапов: металлические заготовки толщиной 0,2-0,3 мм вырезали поперек оси детали; затем пластины утонялись до толщины 0,09 мм на абразивной бумаге (алмазной пасте) и химической полировкой доводились до толщины 30-40 мкм. Электролитическую полировку проводили в электролите состава ортофосфорная кислота (H_3PO_4) – 400 мл, хромовый ангидрид (CrO_3) – 60 мл при плотности тока – 2,5-3 А/см², напряжении 15-20 В и температуре 20-60°С до появления отверстия.

2.2.3 Рентгеноструктурный анализ

Использовали для объёмного определения фазового состава и напряжённого состояния исследуемых сталей (остаточные напряжения 2го и 3го рода и плотность дислокаций). Выполняли на дифрактометре Shimadzu Maxima XRD-7000S (излучение $CuK\alpha$, мощность на трубке 1,6 кВт) в диапазоне углов 40-100 deg по 2theta. Кристаллические фазы идентифицировали по базе данных Shimadzu PDF2. Полнопрофильный анализ дифрактограмм выполнялся методами ЛеБея и Ритвельда по программе Jana2006. Для определения фазового состава продуктов коррозии на поверхности образцов использовали рентгеновский дифрактометр ДРОН-3.

2.2.4 Механические свойства

2.2.4.1 Испытания на одноосное растяжение

Проводили на разрывной машине Tinius Olsen H50КТ на стандартных цилиндрических пятикратных образцах диаметром 5 мм и рабочей длиной 30 мм, испытания выполнялись по ГОСТ 1497-84 со скоростью движения захватов $10^{-3}c^{-1}$. Величину нагрузки измеряли с помощью тензометрического датчика с

максимальным усилием 50000 Н. При испытаниях отводов отбор образцов производился из растянутой и сжатой области по внутреннему и наружному радиусу отвода. Определяли значения σ_b , $\sigma_{0,2}$ и δ . Погрешность измерений при испытаниях составляла ± 5 МПа.

2.2.4.2 Измерение ударной вязкости

Испытания на ударный изгиб выполнялись на маятниковом копре МК-30 по методике согласно ГОСТ 9454-78 в температурных диапазонах от 20 до -60°C на образцах с V-образным надрезом.

Образцы перед установкой на копер были охлаждены (при температуре испытания ниже комнатной) для чего использовался термостат, обеспечивающий равномерное охлаждение, отсутствие агрессивного воздействия окружающей среды на образцы и возможность контроля температуры.

Охлаждающим агентом являлась смесь жидкого азота с этиловым спиртом. Степень переохлаждения способствует обеспечению требуемой температуры испытания. Выдержка образцов в термостате при заданной температуре (с учетом необходимого переохлаждения или перегрева) составляла 20 мин.

2.2.4.3 Измерение твердости

Измерение твердости проводили путем вдавливания стального шарика в поверхность образца оценку результата проводили методом Роквелла по ГОСТ 9013-59. Значением твердости определялась величина, обратная глубине вдавливания (h) под нагрузкой $P=100$ кг (шкала В) и $P=60$ кг (шкала А). Если твердость образца получалась больше 100 ед. HRB, измерения проводили по Роквеллу путем вдавливания алмазного конуса с углом при вершине 120° при нагрузке $P=150$ кг (шкала С).

Итоговое значение твердости определялось как среднеарифметическое из пяти измерений. Погрешность измерений при этом составляла не более ± 1 ед. HRB.

2.2.5 Коррозионные испытания

2.2.5.1 Углекислотная коррозия

Скорость углекислотной коррозии стали определяли в специальной модельной CO₂-содержащей среде. На испытания изготавливали образцы одинаковой формы и размеров, выполненные одним и тем же способом, с одинаковой чистотой обработки и со снятым наклепанным слоем.

Условия проведения испытаний.

Прибор для исследования стойкости металла образцов к CO₂-коррозии состоит из герметичной емкости, помещенной в термостат, снабженной выводами для входа/выхода газовых смесей и комбинированным электродом для измерения pH, а также газовой запорной арматуры. Температура эксперимента поддерживается в термостате при помощи терморегулятора, а давление в системе контролируется при помощи манометра.

Для анализа поверхности и определения вида и состава продуктов коррозии образцы (размером 10x40x4мм) подвергались плоской шлифовке на шлифовальном станке. Шероховатость поверхности готового образца Ra составляла 3,2 мкм по ГОСТ 2789. Затем образцы обезжиривали ацетоном, взвешивали на аналитических весах с точностью 0,0001г и помещали в емкость. Емкость герметично закрывали и продували азотом. В качестве модельной среды использовали 3% раствор хлорида натрия в дистиллированной воде буферизированный гидрокарбонатом натрия (0,02 вес. %). После заполнения емкости модельной средой помещали герметичную испытательную емкость. Емкость с образцами продували азотом для удаления воздуха в течение 1 часа.

Приготовленный в отдельной емкости коррозионный раствор перекачивали с помощью азота в испытательную ёмкость.

Давление в испытательной емкости устанавливали равным 1,0 атм, температуру для разных экспериментов варьировали от 50 до 80°C. После достижения заданной температуры производили насыщение раствора углекислым газом.

Для ускорения коррозионных процессов в ходе ряда экспериментов производили периодическую смену модельного раствора.

Продолжительность испытаний варьировалась от 24 до 500 ч. После окончания испытаний образцы извлекаются из испытательных емкостей, промываются последовательно в дистиллированной воде, в спирте, затем в ацетоне, и взвешены на аналитических весах.

Затем выполняется удаление продуктов коррозии с поверхности образцов и повторное взвешивание.

Обработка результатов испытаний.

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

Способ №1.

Потери массы образца от воздействия среды в г/м^2 вычисляют по формуле (2.1):

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

где: m_0 - масса образца до проведения испытаний, г;

m – масса образца после удаления продуктов коррозии, г;

S - площадь поверхности образца до испытаний, м^2

Скорость коррозии K (г/м^2 час) вычисляется по формуле (2.2):

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

где K – показатель скорости коррозии, г/м^2 час;

m_0 – масса образца до проведения испытаний, г;

m – Масса образца после удаления продуктов коррозии, г;

S – Площадь поверхности образца, м^2 .

t – Время испытаний, час;

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

$$m_K = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n K_i, \quad (2.3)$$

где K_i – скорость коррозии для i -го образца,
 n – количество образцов.

Существенным недостатком этого способа является затруднения в полной очистки образца от продуктов коррозии в случае если они обладают высокой адгезии к поверхности металла или развитой границей раздела металл/продукты коррозии. Также при развитой поверхности раздела возможно удаление металла вместе с продуктами коррозии.

Способ №2.

Для определения скорости коррозии по способу 2 изготавливаются металлографические шлифы выборочно от трех образцов (из 6) после испытаний. При помощи электронного микроскопа выполняется съемка сечения слоя продуктов коррозии по периметру образцов.

Обработка снимков выполняется на компьютере. Использовали специальную программу, позволяющей рассчитывать площадь основного слоя продуктов коррозии в $\mu\text{м}^2$ (рис.2.1). В итоге среднюю толщину слоя получаем путем деления площади на ширину кадра в $\mu\text{м}$. Исходя из полученной величины высчитывается средняя (общая) скорость коррозии.

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

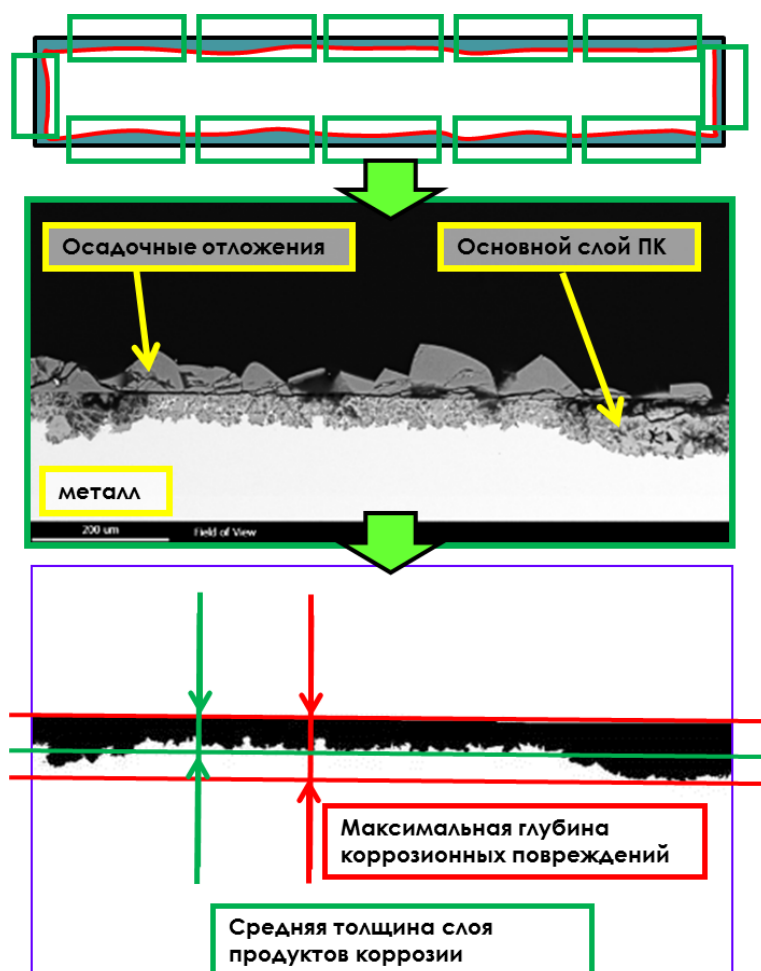


Рис.2.1 – Оценка толщины слоя продуктов коррозии

2.2.5.2 Водородное охрупчивание

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

Испытания на СКРН проводили на стандартных цилиндрических образцах в модельной среде А при постоянной нагрузке [31].

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

Испытания проводили на фирменных установках «Cortest» (рис. 2.2), в состав которых входят ячейка для установки образца, источник сероводорода, вспомогательное оборудование и контролирующие приборы. Источник

сероводорода постоянно обеспечивает получение насыщенного раствора в течение всего времени испытания.

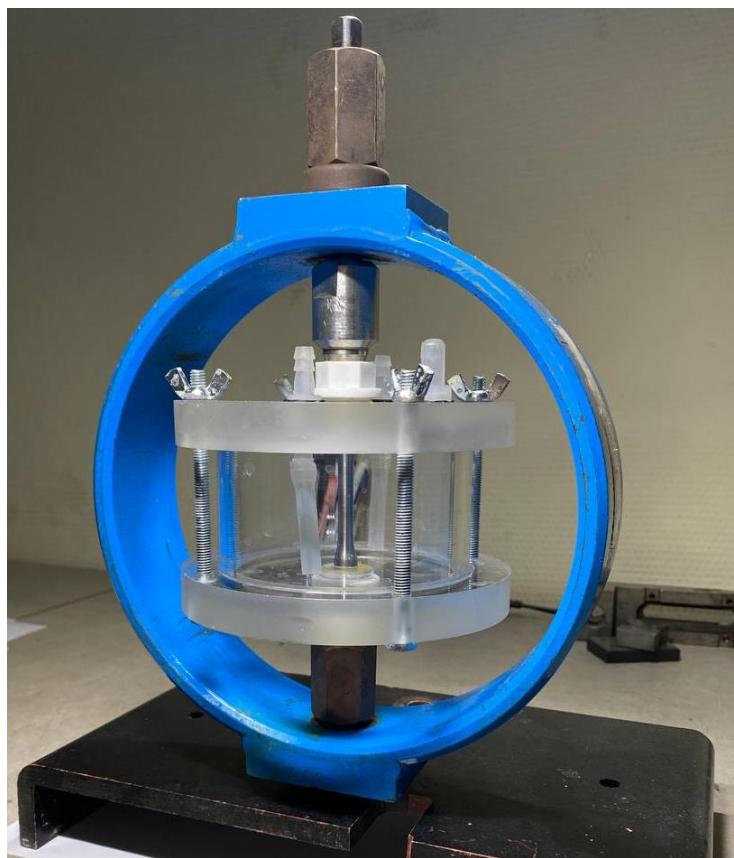


Рис. 2.2 – Установка «Cortest» для проведения испытаний на стойкость к СКРН по стандарту NACE TM0177, метод А

Модельная среда для испытаний 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 раствор обескислороживается продувкой газообразным азотом.

Испытания выполняли на цилиндрических образцах с диаметром рабочей части 6,35 мм. Перед испытанием фиксировали исходные механические характеристики металла образцов.

Проведение испытаний включает подготовку модельного раствора, установку образца в испытательной ячейке и заполнение ее коррозионной средой,

проверку контроль состава коррозионной среды (рН, концентрация сероводорода), нагружение образцов, регистрация результатов испытаний.

После монтажа сборки образцов в ячейке, ее продували инертным газом и заполняли раствором. Концентрация сероводорода поддерживается постоянной подачей H_2S через ячейку. На нагружающем устройстве задают испытательную нагрузку, рассчитанную по формуле 2.4:

$$P = \sigma_{0,2} S \sigma_{th}, \quad (2.4)$$

где: P - нагрузка на образец, кгс;

S - площадь рабочего сечения образца, $мм^2$;

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

σ_{th} - коэффициент пороговой нагрузки.

Продолжительность испытаний – 720 час.

В случае разрушения образца до истечения базового времени (720 часов), испытания прекращали и фиксировали время до разрушения образца. Результаты испытаний не учитывают разрывы образцов в захватах при нагружении, а также при разрыве образца при выявлении по недопустимого дефекта металлургического производства. В качестве коэффициента пороговой нагрузки выбирали максимальное значение σ_{th} , при котором не произошло разрушение образца за базовое время испытания – 720 час.

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

В механике разрушения установлены условия, если коэффициент интенсивности напряжений K_I возле дефекта меньше K_{Ic} , то такой дефект не будет распространяться в виде трещины. Особенность разрушения в коррозионной среде заключается в том, что параметр K_{Ic} уже не играет столь значительной роли, которая отводится ему при разрушениях в обычных условиях. В коррозионно-активной среде насыщенной сероводородом трещина может медленно прирастать и при значениях $K_I < K_{Ic}$. Поэтому показатель K_{Ic} переходит к пороговому коэффициенту интенсивности напряжений в вершине коррозионной трещины K_{Ith} , который для СКРН обозначается как K_{Issc} . Возникает условие если $K_I < K_{Issc}$, то

трещина в образце, находящемся в модельной среде сероводорода, не развивается; если $K_{Issc} < KI < K_{Ic}$, то трещина медленно увеличивается с некоторой скоростью V , зависящей от величины KI , и если $KI > K_{Ic}$, то происходит быстрое динамическое распространение трещины, приводящее к полному разрушению образца.

По стандарту NACE TM0177 определение значения величины K_{Issc} осуществляют на образцах в виде двухконсольной балки (ДКБ – образцы) (рис. 2.3), нагруженный специальным клином.

Выбор ДКБ - образца объясняется простотой его изготовления и простотой проведения и обработки эксперимента, а также наличием определенной количественной характеристики K_{Issc} , являющейся прямым критерием оценки металла сопротивляться росту в нем трещин СКРН.

TM0177 определяет следующую последовательность действий при проведении эксперимента :

- нанесение на ДКБ - образце начальной усталостной трещины;
- нагружение ДКБ - образца клином заданной толщины на заданную в стандарте глубину;
- выдержка нагруженных образцов в среде NACE в течение 14 дней для низколегированных сталей или 30 дней для нержавеющей сталей, никелевых и др. сплавов;
- очистка извлеченных из среды образцов от продуктов коррозии, нагружение их на разрывной машине и удаление клина, с записью диаграммы нагружения;
- определение величины K_{Issc} по формуле:

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

где:

a - длина выросшей и остановившейся трещины;

P - равновесная нагрузка в образце с подросшей трещиной;

$2h, B$ - высота и толщина образца;

B_n - толщина образца в ослабленном выточками нетто-сечении.

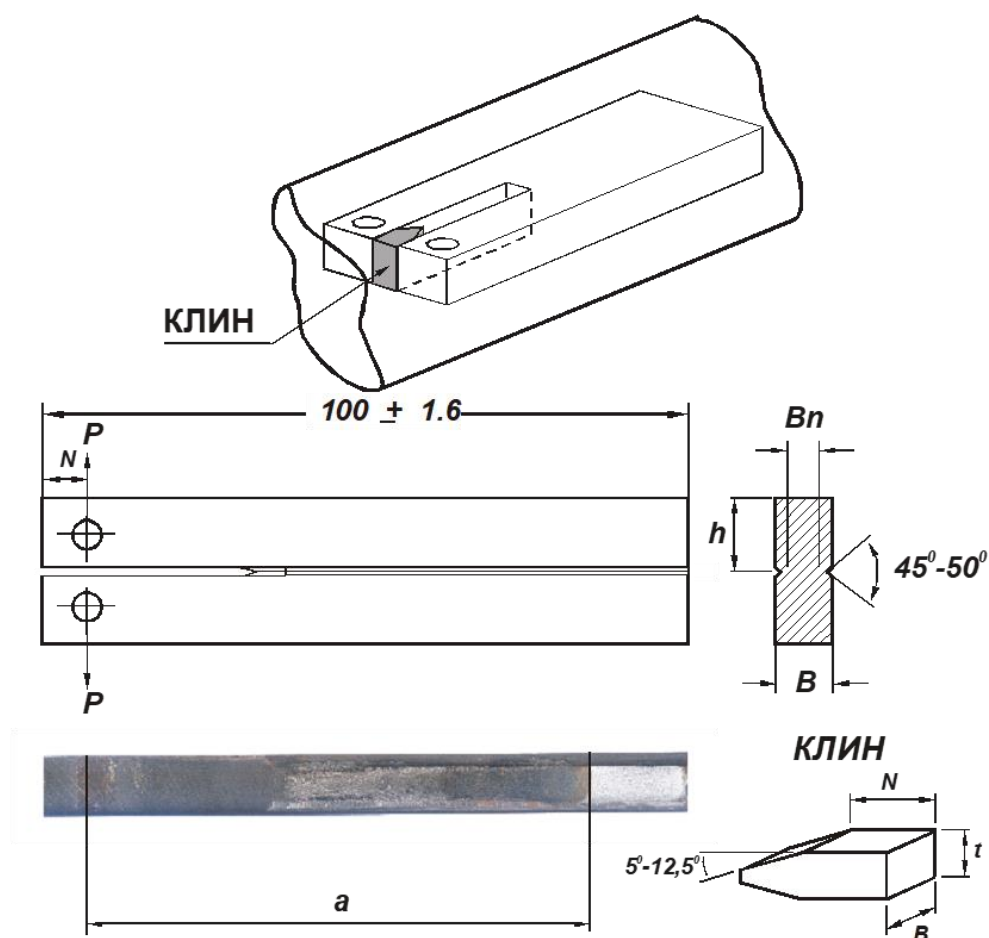


Рис. 2.3 – Схема вырезки и вид ДКБ-образца

Испытание металла на стойкость к водородному растрескиванию (ВР) по стандарту NACE TM0284.

Испытания выполняют для выяснения стойкости металла к коррозионному растрескиванию, происходящему от воздействия водорода в сероводородсодержащей среде. Методика испытаний включает в себя определение коэффициентов длины и толщины водородных трещин. Испытание предусматривает выдержку специальных образцов без приложения внешних нагрузок в растворе заданного химического состава, насыщенном сероводородом при комнатной температуре и нормальном атмосферном давлении. Испытания проводят модельной среде тип А согласно стандарту, NACE TM0284.

Для проведения испытаний в зависимости от количества объектов готовится необходимый объем водного коррозионного раствора в составе: 5 вес. % хлорида натрия и 0,5 вес. % ледяной уксусной кислоты. Отношение объема раствора к общей площади поверхности образцов в ходе эксперимента должно быть в диапазоне 3-6 мл/см². рН раствора должен составлять от 2,6 до 2,8. Готовый раствор перед испытанием должен быть очищен от воздуха. Удаление из раствора воздуха проводится в герметичной емкости, соединенной с поглотительной склянкой. Инертный газ пропускают через раствор со скоростью подачи 0,1л/мин на 1л раствора в течение 1-2 часа.

Образцы размером (длина 100±1 мм, ширина 20±1 мм) помещают в испытательной емкости таким образом, чтобы широкие поверхности были в вертикальном положении и удалены от стенок сосуда; образцы раскладывают на стержнях из стекла или другого неметаллического материала толщиной не менее 6 мм. После продувки азотом раствор барботируется сероводородом до достижения требуемой концентрации и поддержания нужного насыщения в герметичной емкости, соединенной с поглотительной склянкой. Скорость перемешивания раствора должна быть не менее 0,2 л/мин на 1л раствора в течение первых 60 минут.

Контроль параметров испытательной среды

Концентрация сероводорода в растворе сразу после насыщения должна быть не более 3200ppm. В ходе испытаний концентрация сероводорода в растворе может уменьшаться, но не должна быть менее 2300ppm, концентрацию поддерживают при периодическом насыщении раствора сероводородом. Значение рН измеряется один раз в сутки. В начале испытания сразу после насыщения сероводородом рН не должно превышать 3,3. рН раствора в конце испытания не должно превышать 4.0. Температура раствора должна составлять 25 ±3°С.

Длительность испытаний 96ч. Время отсчета начинается с конца первоначального периода насыщения сероводородом, которое длится 60 мин.

Окончание испытаний оценка результатов

Образцы извлекают из модельного раствора, промывают водой от продуктов коррозии. При очистке образцов могут быть использованы детергенты и

проволочные щетки. Не допускается очищение образцов кислотой или другими реагентами, которые могут способствовать абсорбции водорода. При завершении испытаний каждый образец трубы разрезается на сегменты. Поверхности сегментов подвергаются металлографической подготовке а затем производится осмотр поверхности с использованием оптического микроскопа. Если на поверхности присутствуют трещины их измеряют, как показано на рис. 2.4. При измерении толщины и длины трещин, разделенных менее чем 0,5мм, следует считать за одну трещину. Все различимые трещины, видимые при увеличении до 100 крат должны учитываться за исключением тех, которые полностью умещаются в слой глубиной 1,0 мм от внешней или внутренней поверхности образца для испытаний.

Коэффициенты, показанные в уравнениях (2.5), (2.6), (2.7) должны быть вычислены для каждого сечения, также должно быть указано среднее значение по каждому испытываемому образцу.

Коэффициент чувствительности трещины

$$CSR = \frac{\sum(a \times b)}{(W \times T)} \times 100\% \quad (2.5)$$

Коэффициент длины трещины

$$CLR = \frac{\sum a}{W} \times 100\% \quad (2.6)$$

Коэффициент толщины трещины

$$CTR = \frac{\sum b}{T} \times 100\% \quad (2.7),$$

где a -длина трещины, b -толщина трещины, W -ширина сечения, T -толщина образца для испытания.

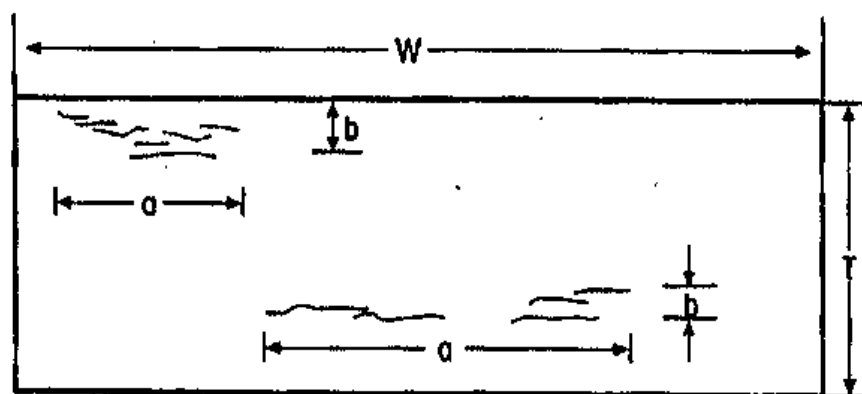


Рис. 2.4 – Образец после испытаний и параметры трещин

2.2.5.3 Биологическая коррозия

Испытания на бактериальную коррозию образцов проводили по методике № 003-10 [120]. Методика предназначена для определения стойкости к бактериальной коррозии деталей и труб из различных марок сталей, применяемых для строительства трубопроводов.

Изготавливали образцы размером 40x10x4мм, с отверстием, выполняли шлифовку, обезжировали ацетоном, затем сушили в эксикаторе, после чего взвешивали на аналитических весах с точностью до 10^{-5} г.

Для определения влияния СВБ на склонность к коррозии выбранных сталей были проведены испытания в питательной водно-солевой среде Постгейта. Подготовленные образцы подвешены на леске в стеклянных сосудах, объемом 100мл, которые затем продуваются инертным газом (азотом) для удаления кислорода и стерилизуются в автоклаве. Далее в сосуд была внесена питательная среда, инокулированная 3-ех суточной смешанной ассоциацией музейных культур СВБ (10% от объема среды). Флаконы были закрыты герметичными пробками и металлическими колпачками.

Определяли начальный титр бактериальных клеток в 1 мл инокулята. Затем флаконы помещались в термостат при температуре 30°C на 6 недель, параллельно устанавливая контрольные пробы без инокулята. Ежедневно визуально оценивали изменение цвета модельной среды и образцов, а также за образованием черного осадка, позволяющего судить о развитии сульфатредукции.

В процессе инкубации ежедневно контролировали рост культуры и определяли количество бактериальных клеток в модельной среде (планктонные формы), отбор пробы выполняли при помощи шприца. Контроль и подсчет клеток выполняли с помощью микроскопа, оборудованного фазово-контрастным устройством, а также прямым счетом в камере Горяева при увеличении $10\times 1,25\times 40$.

Исследование степени адгезии клеток СВБ к поверхности металла является эффективным способом определения фаз развития биообразований, а также определения плотности и характера заселения колоний. Для определения

количества адгезированных клеток, проводят сканирование 10 полей зрения под электронным микроскопом. После 2-х суток инкубации, извлекают 2 образца из флаконов и удаляют биопленку. В полученной бактериальной суспензии проводят измерение массовой концентрации белка, что позволяет количественно оценить рост клеток СВБ. Кроме того, измеряют дегидрогеназную активность СВБ, которая не только является мерой активности обменных процессов в клетках бактерий, но и характеризует уровень интенсивности коррозионных процессов.

2.2.6 Промысловые испытания труб и отводов

Моделирование реальных условий эксплуатации в лабораторных испытаниях является сложной задачей, так как нефтепромысловые среды содержат множество компонентов, а температура и давление изменяются на всей протяженности трубопровода. Для оценки коррозионной стойкости проводятся промышленные испытания непосредственно на действующих участках трубопровода. Это позволяет сравнить стойкость труб и СДТ из разных марок стали при последовательной или совместной эксплуатации и решить следующие задачи:

Для сравнения полученных результатов рекомендуется использовать данные лабораторных коррозионных испытаний. При выполнении промышленных испытаний необходимо выбирать участки трубопровода из коррозионного фонда, которые обладают повышенной коррозионной агрессивностью транспортируемых сред и, как следствие, имеют малый срок наработки на отказ. Перед началом испытаний необходимо провести оценку условий эксплуатации, включая степень обводненности добываемой среды, состав и физико-химические характеристики попутной воды (ионный состав, рН, общая минерализация, содержание растворенных газов, таких как CO_2 , H_2S , O_2).

При проведении промышленных испытаний необходимо учитывать ряд технологических параметров работы, таких как температура и давление в трубопроводе, объем добываемой жидкости, а также наличие механических примесей в среде и другие факторы. Также важным аспектом является анализ биоценоза, включающего планктонные и прикрепленные формы бактерий

нефтяного биоценоза, а также мероприятия по повышению нефтеотдачи пластов, такие как солянокислотные обработки, закачка пара и другие.

Для обеспечения стабильной работы оборудования необходимо также проводить мероприятия по защите от коррозии. Кроме того, большую роль при проведении промысловых испытаний играет анализ истории эксплуатации труб и СДТ на выбранном участке трубопровода, включая исполнение (марка стали, группа прочности, нормативная документация, наличие/отсутствие внутреннего покрытия) и состояние объектов исследования.

Для проведения промысловых испытаний наиболее рационально использовать трубы и СДТ в обычном исполнении, изготовленные из стали 09Г2С или ст. 20. Это обусловлено тем, что они не обладают стойкостью к основным видам коррозионного разрушения в нефтепромысловых средах, таким как общая и язвенная коррозия, коррозионное растрескивание под напряжением, вызванные наличием CO_2 , H_2S и бактерий нефтяного биоценоза.

Оценка условий эксплуатации, анализ механических свойств и продуктов коррозии сформировавшихся на внутренней поверхности труб и СДТ – объектов сравнения после эксплуатации на выбранном участке – позволяет установить преобладающий механизм коррозионного повреждения. Для этого необходимо проанализировать состояние образцов сравнения после эксплуатации, включающее в себя все необходимые методы [121-122]:

Перед началом промысловых испытаний, все трубные патрубки и СДТ проходят тщательную оценку на соответствие требованиям нормативных документов. Оценка включает в себя проверку геометрических размеров, состояния внутренней поверхности, химического состава, механических и коррозионных свойств, структурного состояния и загрязненности неметаллическими включениями.

Кроме того, проводятся исследования, направленные на оценку скорости локальной и язвенной коррозии стали, а также изменения скорости в случае, если отборы образцов проводились от этой же линии ранее. Изучается морфология, фазовый и химический состав образующихся в реальных условиях продуктов

коррозии и осадочных отложений. Также оценивается зараженность продуктов коррозии бактериями нефтяного биоценоза.

После запуска в эксплуатацию байпасной ветки или экспериментального участка, объекты исследования работает до ближайшей остановки. После остановки трубопровода на ремонт опытную сборку извлекали и проводили визуальную ревизию ее состояния. Отбор образцов для проведения исследований производится в том случае, если срок эксплуатации превышает 12 месяцев, либо если при визуальном осмотре обнаружены значительные коррозионные повреждения.

По окончании промысловых испытаний оценивали состояние внутренней поверхности и свойств опытных образцов по сравнению с объектами сравнения – трубами и СДТ обычного исполнения.

2.2.6.1 Промысловые испытания электросварных труб

Использовали байпасные опытно-промысловые испытания, как максимально приближенные к условиям эксплуатации. Параллельно нефтесборному коллектору к.43А на месторождение Мамонтовское в Западной Сибири ООО «РН-Юганскнефтегаз» создана байпасная линия, состоящая из патрубков длиной 500мм, Ø219×8 мм, вырезанных из испытываемых труб (рис. 2.5).



Рис. 2.5 – Байпасная линия испытания труб на нефтесборном коллекторе к.34А
Мамонтовское месторождение ООО «РН-Юганскнефтегаз» и катушки,
вырезанные из труб

Высокая минерализация, обводнённость и повышенное содержание растворённых газов: H_2S , CO_2 , (табл.2.2) определяют высокую агрессивность нефтепромысловых сред Мамонтовского месторождения и обеспечивают жёсткие условия проводимых испытаний, что обусловило выбор этого месторождения местом испытаний. Испытания проводили в два этапа: 240 и 420 суток, что, по нашему мнению, вполне достаточно для установления равновесия между происходящими коррозионными процессами, позволяет оценить работоспособность труб и характер изменения интенсивности коррозионного разрушения от времени эксплуатации.

Таблица 2.2 – Параметры эксплуатации и физико-химические характеристики транспортируемой жидкости на участке нефтесборного коллектора $\varnothing 219 \times 8 \text{ мм}$

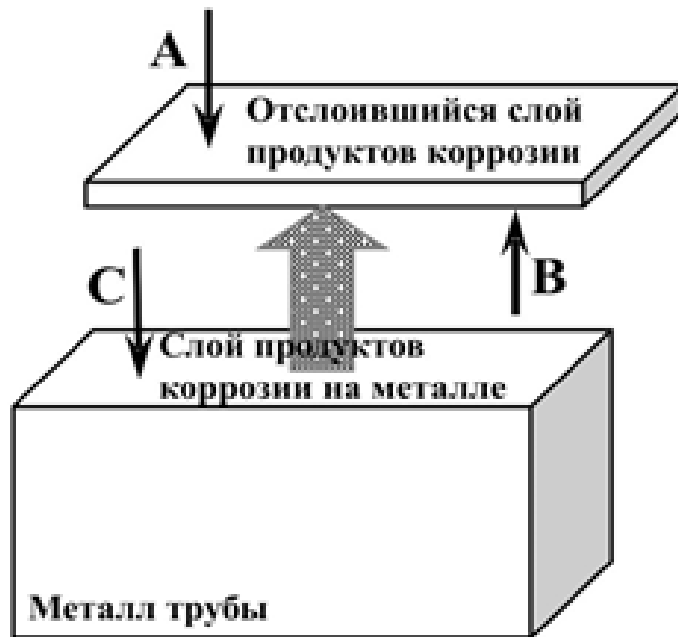
ООО «РН-Юганскнефтегаз»

Объем перекачиваемой жидкости, м ³ /сут		1028
Обводненность, %		93
Расчетная скорость смеси, м/с		0.3-0.5
Расчетная скорость смеси, м/с		60
Давление, МПа		1,8
рН		7,5
Содержание компонентов, мг/дм ³	Cl-	6035,0
	HCO ₃ -	512,4
	Ca ₂ +	144,3
	Mg ₂ +	9,7
	K++Na+	3970,3
	Общая минерализация	10 671,7
	CO ₂	69
	H ₂ S	28

После завершения испытаний байпасную линию демонтировали, разобрали на патрубки, разрезали на характерные участки, очистили от нефтепродуктов и подготовили образцы. Исследования образцов после промысловых испытаний выполняли согласно методике ООО «ИТ-Сервис» Методика «Проведение промысловых испытаний соединительных деталей нефтегазопроводов в условиях реальных нефтепроводов».

Исследование продуктов коррозии проводили по следующей методике. Высохшие продукты коррозии хрупкие, и их верхний слой легко отслаивается от основного металла. Для систематизации проводимых исследований и накопленной информации, оценку строения и состава продуктов коррозии проводили по трём естественно возникающим поверхностям, показанным на рис.2.6: А-наружная поверхность отслоившихся продуктов коррозии; В-внутренняя поверхность отслоившихся продуктов коррозии; С-слой продуктов коррозии, оставшийся на

металле. Такая схема наиболее полезна при изучении локальных мест интенсивной коррозии.



А - наружная поверхность отслоившихся продуктов коррозии;

В - внутренняя поверхность отслоившихся продуктов коррозии;

С - слой продуктов коррозии оставшихся на металле

Рис.2.6 – Схема проведения исследований состава и строения продуктов коррозий после промышленных испытаний

2.2.6.2 Промысловые испытания СДТ и труб

Как и для сварных труб использовали байпасные испытания, которые наиболее соответствуют реальным условиям работы определённого трубопровода и месторождения. Для этого на участке нефтесборного коллектора Ø219 Куст43А Мамонтовское месторождение, ООО «РН-Юганскнефтегаз» был создан опытный стенд. В одну байпасную линию включены линейные участки (трубы) и основные виды СДТ (отводы, переходы тройники разного диаметра), что позволило в идентичных условиях эксплуатации оценить интенсивность коррозионно-механического разрушения всех составляющих трубопроводных систем. Общий вид байпасной линии и схема соединения деталей показано на рис.2.7. Испытываемые детали (отвод, переход и тройники) соединяли электродуговой сваркой в три трубопроводных узла (рис.2.8), которые испытывали в составе

байпасной линии. На рис. 2.5 детали трубопроводного узла показаны более тёмным цветом. После испытаний в течении 19 месяцев (первый этап) вместо трубопроводного узла №1 был поставлен узел №3. После дальнейших испытаний в течении 23 месяцев (второй этап) байпасную линию демонтировали. Соответственно, длительность опытно-промышленных испытаний составила: узел №1-19 месяцев (588 суток); узел №3-23 месяца (701 сутки); узел №2 19+23=42 месяца (1289 суток).



а)



б)

а- общий вид, б- схема установки соединительных деталей (вид сверху)

Рис. 2.7 – Байпасная линия нефтесборного коллектора Ø219 “к. 34А-НП4”
Мамонтовского месторождения ООО “РН-Югансктефтегаз”



а)

б)

Рис. 2.8 –Трубный узел до и после испытаний

а - общий вид перед установкой в байпасную линию;

б – трубный узел после испытаний, разрезанный на составляющие детали для дальнейших исследований.

За период испытаний дважды с интервалом в 21 месяц измеряли характеристики движения и состав транспортируемой среды. (табл.3 и 4). За время испытаний технологические параметры работы нефтесборочного коллектора изменились незначительно (табл.2.3). В то же время физико-химические характеристики трансформируемой среды сместились в сторону повышения коррозионной агрессивности (табл. 2.4): увеличилась общая минерализация и содержание ионов хлора, кальция и магния; повысилась концентрация растворённых газов (H_2S и CO_2).

Таблица 2.3 – Технологические параметры работы нефтесборочного коллектора
Ø 219 мм

№	Параметр	I этап ОПИ	II этап ОПИ
1	Объем перекачиваемой жидкости, м ³ /сут	1028	870
2	Обводненность, %	93	94
4	Расчетная скорость смеси, м/с	0,3-0,5	0,4
5	Температура смеси, °С	60	76
6	Давление, Мпа	1,8	1,6

Таблица 2.4 – Физико-химические характеристики транспортируемой продукции на участке нефтесборочного коллектора Ø 219 мм

Дата отбора	pH	Содержание компонентов, мг/дм ³							
		Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺⁺ Na ⁺	Общая минерализация	CO ₂	H ₂ S
13.12.2014	7,5	6035,0	512,4	144,3	9,7	3970,3	10 671,7	69	28
12.09.2016	7,6	10383,8	658,8	593,2	38,9	6302,7	17 977,4	73	49

Примечание. Метод анализа жидкости по содержанию растворенных газов не исключает дегазацию, следовательно, реальное содержание этих компонентов в действующем трубопроводе может превышать указанные величины.

Среди месторождений Западной Сибири, Мамонтовское месторождение характеризуется повышенным содержанием растворённого углекислого газа, сероводорода и ионов хлора, что обеспечивает достаточно жёсткие условия испытаний.

2.2.7. Обработка экспериментальных данных

Все полученные экспериментальные данные обрабатывали в соответствии с ГОСТ Р 50.2.038-2004. 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 8.563-96.

Выводы по главе 2

1. Оценка изменения скорости коррозии в зависимости от времени проведения лабораторных и промысловых (байпасных) испытаний дает наиболее полную информацию об особенностях коррозионного разрушения линейных участков и соединительных деталей трубопроводов.

2. Предложена методика исследования коррозионного разрушения внутренней поверхности труб и СДТ после длительных промысловых испытаний или эксплуатации. Исследование трех характерных поверхностей продуктов

коррозии, позволяет систематизировать информацию по закономерности и особенностям строения продуктов коррозии стальных образцов в нефтепромысловых средах.

ГЛАВА 3

ИЗГОТОВЛЕНИЕ И ПРОМЫСЛОВЫЕ ИСПЫТАНИЯ СДТ ПОВЫШЕННОЙ ПРОЧНОСТИ И КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ ИЗ СТАЛИ 13ХФА

Трубопроводные системы состоят из труб (прямолинейные участки) и соединительных деталей (отводы, переходы, тройники и др.). Соединительные (фасонные) детали трубопроводов, как правило, подвержены более интенсивному коррозионно-механическому разрушению, так как в них меняются параметры, а часто и направление потока транспортируемой среды. Несмотря на более жесткие условия эксплуатации соединительные детали трубопроводов продолжают изготавливать из традиционных сталей 20, 20Ф, 20ПС, 17Г2, 09Г2С с более низким уровнем механических и коррозионных свойств. Кроме того, технологии изготовления СДТ не отвечает уровню современного производства, используют методы минимальных энергозатрат на формообразование без учета получения требуемых свойств. Необходимые свойства деталей пытаются получить сложными методами окончательной термической обработки. Таким образом, производимые СДТ по своим прочностным и коррозионным свойствам значительно уступают трубам. Работоспособность и снижение аварийности нефтепромысловых трубопроводных систем пытаются обеспечить за счет повышения металлоемкости (толщины стенки) СДТ.

В последнее время разработаны и успешно используются для производства труб нефтепромыслового сортамента низкоуглеродистые, низколегированные стали 13ХФА, 13ХФМА, 08ХМФБЧА, 05ХГБ и др. с бейнитной закаливаемостью. Это позволило обеспечить производство нефтегазопроводных труб повышенной прочности и коррозионной стойкости в агрессивных нефтепромысловых средах [1,5]. Совершенно очевидно, что и СДТ по эксплуатационным свойствам должны быть на уровне используемых труб. В трубопроводных системах трубы и СДТ желательно выполнять из одной марки стали, что исключит или снизит эффект

гальванических пар. Заготовкой для производства СДТ обычно служит труба, соответственно вопрос выбора материалов для трубопроводных систем решается индивидуально для каждого трубопровода. Целесообразность производства соединительных деталей из более качественных сталей определяется экономическими соображениями и экологическими требованиями.

3.1 Технология изготовления СДТ из низкоуглеродистых, низколегированных сталей, повышенной коррозионной стойкостью

Изготовления опытной партии соединительных деталей выполнено из выбранной нами стали 13ХФА. Это одна из первых и наиболее распространенных сталей с бейнитной закаливаемостью. Трубы нефтяного сортамента, изготовленные из этой стали показали высокую работоспособность в нефтепромысловых средах, насыщенных CO_2 и H_2S [123-126]. Соответственно, использование стали 13ХФА также должно обеспечить высокую устойчивость к коррозионно-механическому разрушению СДТ.

Заготовкой для производства СДТ служит труба. Эксплуатационные свойства во многом определяются составом, структурой и свойствами исходной заготовки и формируются технологиями формообразования и завершающей термической обработкой.

Дополнительно была поставлена задача: определить возможность использования для производства СДТ бесшовную трубу в коррозионностойком исполнении без термообработки и коррозионных испытаний, но с регламентированным химическим составом, что позволило бы снизить стоимость производства СДТ, за счет исключения дорогостоящей операции термической обработки трубы заготовки и сокращения расходов на проведения коррозионных испытаний металла трубы. Для изготовления опытной партий СДТ были использованы трубы из стали 13ХФА производства ОАО «ПНТЗ» и ОАО «Интерпайп НТЗ». Изменение структуры по толщине стенки трубы показано на рисунке 3.1. Размер зерна соответствует 9 баллу ГОСТ 5639. Присутствуют

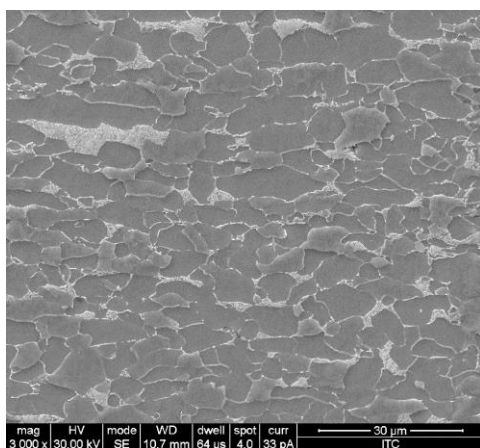
отдельные крупные зерна феррита ($\approx 30-40$ мкм). Структура феррито-перлитная, полосчатость отсутствует, цементит пластинчатой формы.

СДТ такие как тройники и переходы в основном изготавливаются холодной штамповкой из бесшовных труб. Их формообразование не приводит к значительному изменению структуры, которая наследуется от заготовки. В этом случае можно ограничиться рекристаллизационным отжигом для усреднения размера зерна и снятия остаточных напряжений.

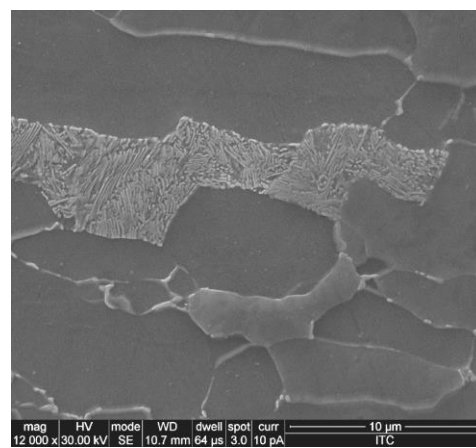
Технология изготовления крутоизогнутых отводов подробно описана в разделе 1.5. Изготовление крутоизогнутых отводов, в отличие от других видов СДТ, проводится при высоких температурах в аустенитном состоянии. Следует отметить, что при формообразовании происходит значительное изменение диаметра, так, например, из трубы заготовки $\text{Ø}168$ мм получают отводы с диаметром $\text{Ø}219$ мм. В процессе изготовления отводов дважды происходит перекристаллизация и образуется структура, значительно отличающаяся от структуры исходной заготовки. После завершения формообразования, требуется специальная термообработка для получения структурного состояния, обеспечивающая необходимые свойства отводов. Учитывая эти особенности производства и наибольшую востребованность отводов среди СДТ, нами уделено основное внимание рассмотрению технологии изготовления и обеспечения высоких эксплуатационных свойств отводов.

Огромное влияние на процесс формоизменения трубы-заготовки и формирования определенного структурного состояния при протяжке по роогообразному сердечнику оказывает температурный режим деформации, который может находиться в пределах от 1200 до 800°C . Наиболее высокую температуру протягиваемая заготовка имеет на внешнем радиусе конуса раздачи и постепенно уменьшается по направлению к прямолинейному участку изгибаемой трубы. Перепад температур между от начала до конца очага деформации при протяжке отводов может достигать до 250°C . Вогнутая поверхность деформируемого отвода, где находится зона максимальных деформаций, нагревается до более высокой температуры, чем выпуклая.

Разность температур в двух противоположных стенках отвода, расположенных в одной плоскости, может варьироваться от 60 до 80 °С. При этом температура трубы-заготовки со стороны боковых образующих инструмента-сердечника должна быть строго одинаковой, в противном случае деформация при разных температурах приводит к образованию спиральности отвода, т.е. к отклонению геометрической оси отвода от плоскости изгиба. Постоянство температурного режима нагрева труб-заготовок при протяжке отводов требует строгого контроля и может быть обеспечена автоматическим регулированием. В результате протяжки по рогу в металле растянутой области отвода размер зерна не изменился и соответствует 9 баллу по шкале ГОСТ 5639 (рисунок 3.2). Ферритные зерна преимущественно имеют округлую форму. Наряду с мелким зерном выявлены конгломераты крупных ферритных зерен (~40мкм). Структурная полосчатость в центральных слоях растянутой области отвода соответствует 2 баллу по ГОСТ 5640. В структуре металла сжатой области размер ферритного зерна увеличился (~30мкм), но по-прежнему соответствует 8 баллу по ГОСТ 5639. Увеличение размера ферритного зерна обусловлено высокой температурой нагрева трубы перед деформацией.

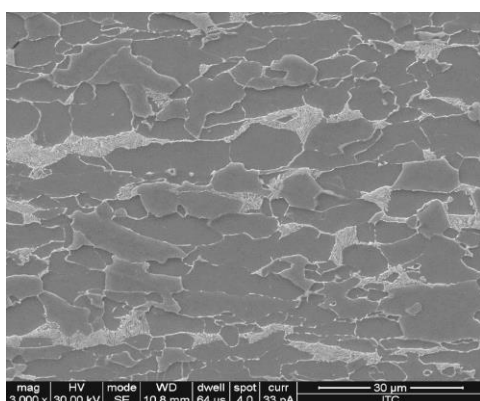


x 1000

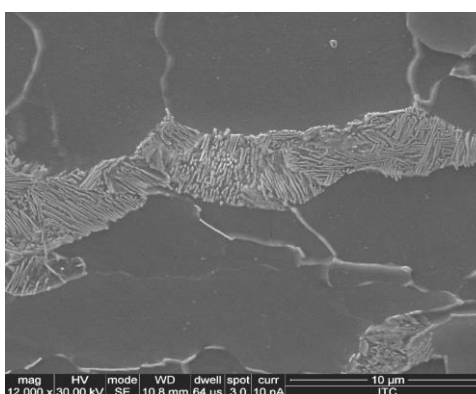


x 4000

а)

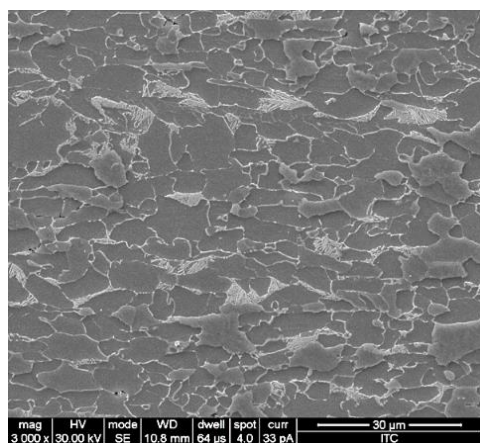


x 1000

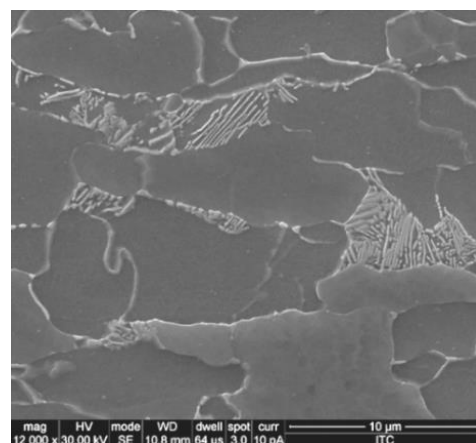


x 4000

б)



x 1000

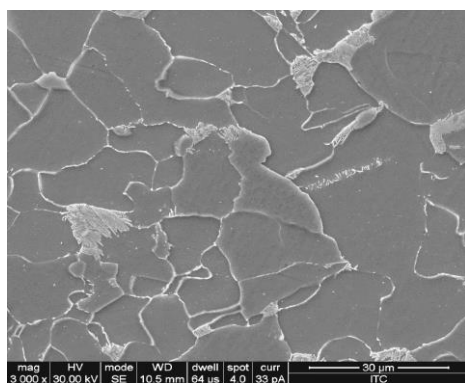


x 4000

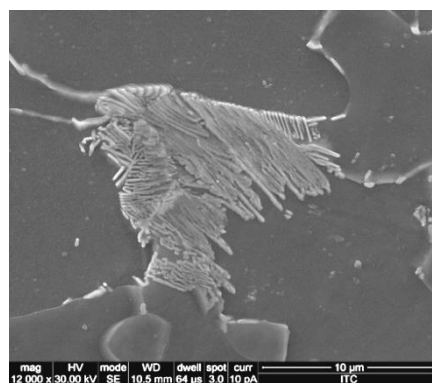
в)

а) - наружная поверхность; б) – центр; в) - внутренняя поверхность

Рис. 3.1 – Изменение микроструктуры по толщине стенки трубы $\varnothing 168 \times 14$ из стали 13ХФА

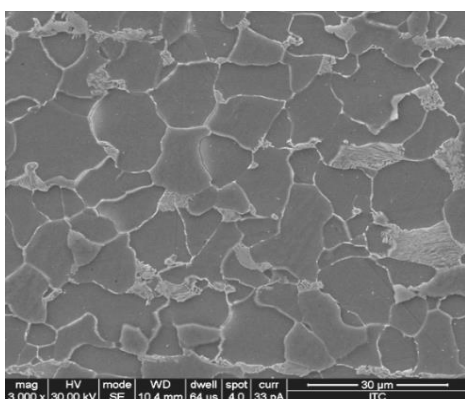


x 1000

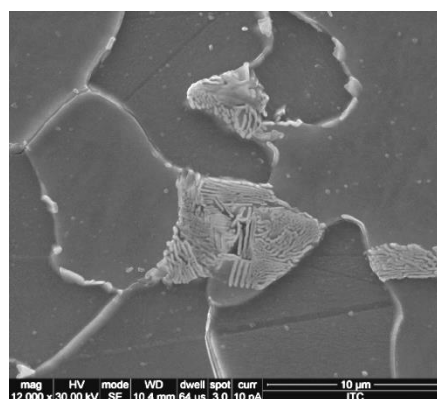


x 4000

а)

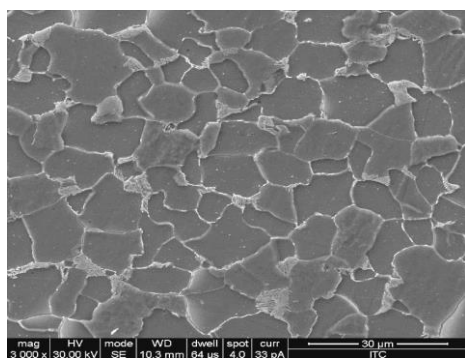


x 1000

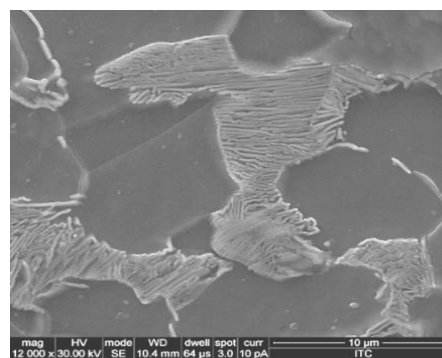


x 4000

б)



x 1000



x 4000

в)

а) - наружная поверхность; б) – центр; в) - внутренняя поверхность

Рис. 3.2 – Изменение микроструктуры по толщине стенки отвода $\varnothing 219 \times 14$ (растянутая область) из стали 13ХФА (до термообработки)

Для получения необходимых свойств использовали эффективную, но сложную термическую обработку: двойная закалка + высокий отпуск. Она обеспечивала получение однородной мелкозернистой структуры с высокими

характеристиками пластичности и ударной вязкости. Для стали 13ХФА подобраны следующие режимы термической обработки:

Первая закалка: нагрев 916-920 °С; время выдержки 10-15 мин; охлаждение в воду ($T_{воды} = 20-25$ °С) в течение 300 сек.

Вторая закалка: нагрев 780-790 °С; время выдержки 10-15 мин; охлаждение в воду ($T_{воды} = 20-25$ °С).

Высокий отпуск: нагрев $T = 650-670$ °С; время выдержки 60-65 мин; охлаждение на спокойном воздухе.

3.1.1 Структурное состояние соединительных деталей

Соединительные детали получали из бесшовной трубы марки стали 13ХФА. Химический состав деталей приведен в таблице 3.1. Тройники и переходы изготавливались методом холодной штамповки, отводы – протяжкой горячей заготовки по рогообразному сердечнику согласно описанной в разделе 1.5 технологии. Полученные изделия после формообразования подвергали специальной термической обработке по следующим режимам: тройники и отводы – двойной закалке и отпуску ($930^{\circ}\text{C} + 780^{\circ}\text{C} + 580^{\circ}\text{C}$); переходы - закалке из аустенитной области и последующему отпуску ($940^{\circ}\text{C} + 580^{\circ}\text{C}$).

Термическая обработка деталей вызвала измельчение зерна металла, однако одновременно произошло образование окалины и поверхностного обезуглероженного слоя с более крупным зерном. Бал зерна и характеристики поверхности деталей приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.1 – Химический состав металла образцов соединительных деталей из стали 13ХФА

Наименование детали	Сортамент, мм	Массовая концентрация, %												
		C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Al	Cu	V	Ti	Nb
Отвод	Ø 219×6	0,151	0,23	0,39	0,016	0,009	0,55	0,008	0,06	0,029	0,104	0,055	0,006	0,015
Тройник	Ø 219×8	0,133	0,27	0,38	0,011	0,010	0,50	0,016	0,07	0,029	0,133	0,052	0,005	0,014
Переход	Ø 273×10-219×8	0,121	0,38	0,42	0,008	0,011	0,58	0,020	0,05	0,046	0,060	0,054	0,003	0,006
Тройник	Ø 273×10-219×8	0,126	0,28	0,38	0,010	0,013	0,60	0,010	0,06	0,035	0,058	0,058	0,002	0,006

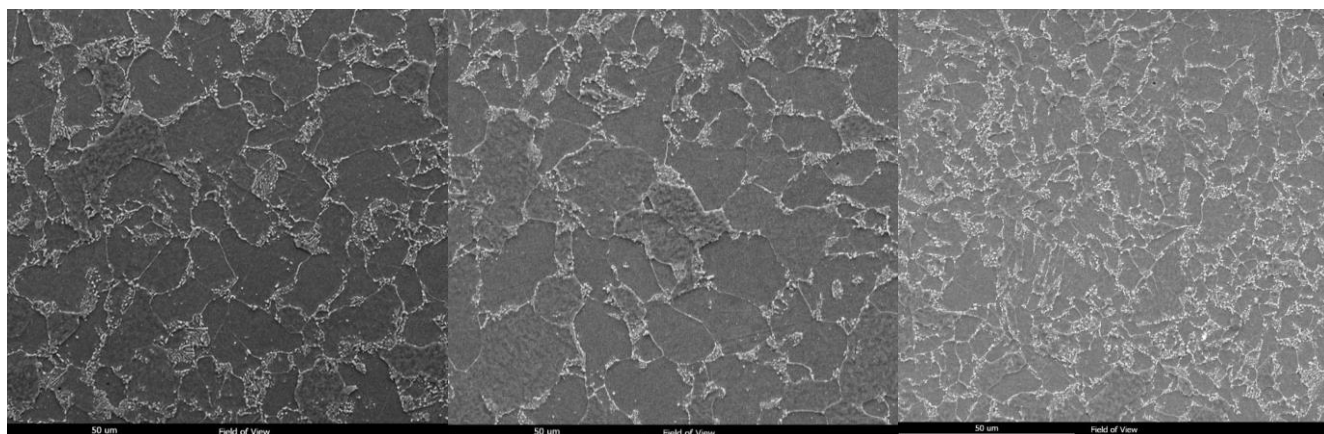
Таблица 3.2 – Структурные особенности соединительных деталей из стали 13ХФА

Наименование детали	Баллы зерна основного металла	Баллы зерна обезуглероженного слоя по ГОСТ 5639, балл	Средняя глубина обезуглероженного слоя, мкм	Средняя толщина окалины, мкм
Отвод Ø 219×6	10; 9	7; 6	160	210
Тройник Ø 219×8	10; 9	8; 7	220	180
Переход Ø 273×10-219×8	10; 9	10; 9	200	220
Тройник Ø 273×10-219×8	10; 9	8; 7	230	250

Микроструктура металла всех соединительных деталей из стали 13ХФА идентична и представлена зёрнами феррита и зёрнами ферритно-карбидной смеси с округлой формой карбидных частиц. При двойной закалке часть феррита выделяются при нагреве из МКИ, а часть в процессе отпуска при распаде бейнитных структур. При закалке из аустенитной области (переходы) ферритные зёрна образуются только при распаде бейнитных структур в процессе высокого отпуска.

Микроструктура металла тройника Ø 219×8 после термической обработки по режиму двойная закалка + отпуск в заводских условиях ОАО «Трубодеталь» (рис. 3.3а) неоднородна по толщине стенки изделия. Структура металла вблизи наружной поверхности и в центральных объемах стенки тройника представлена отдельными равноосными зёрнами доэвтектоидного феррита и зёрнами с феррито-карбидной смесью. Размер зерен феррита составляет 20-35 мкм. Внутри зерен с феррито-карбидной смесью наблюдаются малая доля пластинчатого перлита. Структура металла тройника вблизи внутренней поверхности более мелкозернистая с меньшей долей доэвтектоидного феррита. Размер зерен феррита не превышает 15 мкм (9 номер по ГОСТ 5639). Выявленная неоднородность может быть связана с неоднородным охлаждением металла в процессе закалки, а также наследоваться от передельной трубы. Структурная полосчатость не наблюдается. Структура металла перехода Ø 273×10-219×8 после термической обработки по

режиму двойная закалка + отпуск (рис. 3.3 б) аналогична вышеописанной. Вблизи внутренней поверхности карбидная составляющая структуры имеет более крупную форму выделений и ее доля в структуре больше, чем в центре и у наружной поверхности. Данная структурная неоднородность связана с ликвационной неоднородностью в передельной трубе, которая наследуется от трубной заготовки. Размер зерен феррита составляет 15-20 мкм, что соответствует 9 номеру по ГОСТ 5639. Доля феррита в структуре достигает 36%.

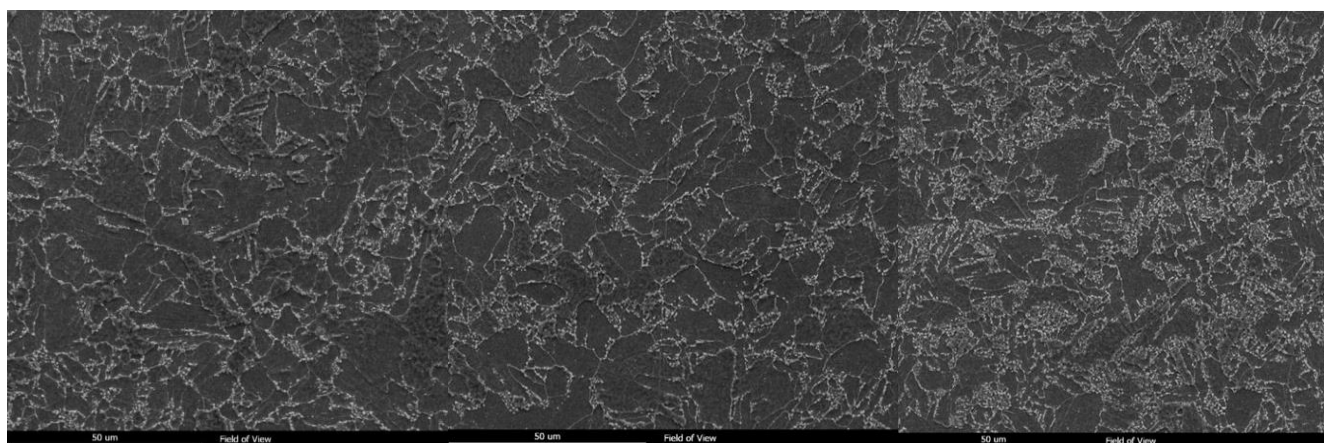


х 1000 (наружная поверхность)

х 1000 (середина стенки)

х 1000 (внутренняя
поверхность)

а) Микроструктура тройника $\text{Ø } 219 \times 8$ по толщине стенки



х 1000 (наружная поверхность)

х 1000 (середина стенки)

х 1000 (внутренняя
поверхность)

б) Микроструктура перехода $\text{Ø } 273 \times 10 - 219 \times 8$ по толщине стенки

Рис. 3.3 –Изменение микроструктуры по толщине стенки СДТ из стали 13ХФА после термической обработки

Выводы по разделу 3.1

1. Разработанна технология производства СДТ из низкоуглеродистой низколегированной стали 13ХФА повышенной коррозионной стойкости в нефтепромысловых средах.

2. Для изготовления СДТ можно использовать заготовку из цельнотянутой трубы без термической обработки (охлаждение с прокатного нагрева) и коррозионных испытаний, с контролем химического состава.

3. Предложенные режимы термической обработки (Закалка 930°С+ Закалка 780°С+ Отпуск 580°С) обеспечивают гомогенную структуру и высокую пластичность СДТ из стали 13ХФА.

3.2 Изменение свойств и коррозионное разрушение СДТ в процессе эксплуатации в углекислотных средах с бактериальной зараженностью

3.2.1 Изменение механических и коррозионных свойств стали 13ХФА при эксплуатации

В процессе длительной эксплуатации оборудования металл подвергается не только коррозионному разрушению, но и старению. Происходит естественный переход к более равновесному состоянию и накопление дефектов, вызванных особенностями эксплуатации (наводораживание, вибрация, циклическая деформация и другие). Процессы старения могут привести к снижению пластичности, коррозионной стойкости и ускорить интенсивность происходящего коррозионно-механического разрушения.

Для оценки происходящих изменений были проведены опытные промышленные испытания (методика описана в главе 2) и сравнительные измерения свойств стали всех исследуемых деталей, до и после испытаний (19, 23 и 42 месяца).

Определяли механические свойства (испытания на твердость, растяжение и ударную вязкость до -70°С), а также на коррозионную стойкость: к водородному растрескиванию и сульфидному коррозионному растрескиванию под напряжением (таблицы 3.3 и 3.4).

Таблица 3.3 – Механические свойства металла соединительных деталей из стали марки 13ХФА до и после испытаний

Деталь	Термообработка	Этап исследований	σ_B , кгс/мм ²	$\sigma_{0,2}$, кгс/мм ²	δ , %	σ_T/σ_B	Ударная вязкость, (кгс·м/см ²) и доля вязкой составляющей (%)			
							–40°С		–70°С	
							KCV	ДВС	KCV	ДВС
Отвод	Двойная закалка+ отпуск	До ОПИ	53,3	40,1	32,4	0,75	26,6	100	25,7	100
		После 19 мес. ОПИ	52,7	40,7	32,3	0,77	28,1	100	26,5	100
		После 23 мес. ОПИ	52,6	36,9	31,4	0,70	-	-	-	-
		После 42 мес. ОПИ	53,2	39,3	33,1	0,74	-	-	-	-
Тройник Ø219	Двойная закалка+ отпуск	До ОПИ	53,6	40,4	33,8	0,75	32,3	100	29,4	100
		После 19 мес. ОПИ	53,7	40,7	33,7	0,76	29,4	100	26,9	100
		После 23 мес. ОПИ	56,8	42,8	30,7	0,75	-	-	-	-
		После 42 мес. ОПИ	55,2	41,7	30,5	0,76	-	-	-	-
Тройник Ø273-219	Двойная закалка+ отпуск	До ОПИ	52,3	40,2	34,8	0,77	32,7	100	30,5	100
		После 19 мес. ОПИ	53,0	40,3	35,0	0,76	32,9	100	30,2	100
		После 23 мес. ОПИ	52,9	37,2	31,3	0,70	-	-	-	-
		После 42 мес. ОПИ	53,3	37,9	34,4	0,71	-	-	-	-
Переход	Закалка+ отпуск	До ОПИ	54,3	40,0	34,8	0,74	33,9	100	32,2	100
		После 19 мес. ОПИ	54,3	40,3	34,3	0,74	33,3	100	32,5	100
		После 23 мес. ОПИ	55,2	40,3	31,7	0,73	-	-	-	-
		После 42 мес. ОПИ	54,3	39,2	35,9	0,72	-	-	-	-

Видно, что прочностные, вязкопластические свойства (табл.3.3), и коррозионная стойкость к основным видам коррозионного разрушения практически не изменились в процессе промышленных испытаний и все детали соответствуют требованиям ТУ 1469-032-04834179-2012 к группе прочности К52.

Стабильность свойств при длительной эксплуатации позволяют рекомендовать сталь 13ХФА и предложенные режимы термообработки для производства соединительных деталей трубопроводов.

Таблица 3.4 – Коррозионная стойкость металла соединительных деталей из стали марки 13ХФА до и после испытаний

Деталь	Термообработка	Этап исследований	Пороговое напряжение СКРН относительно предела текучести NACE TM0177 (метод А)	Коэффициент интенсивности напряжений в вершине трещины. NACE TM0177 (метод D)	Длина и толщина трещин водородного растрескивания NACE TM0284	
			% от $\sigma_{0,2}$	K_{Issc} , МПа·м ^{1/2}	CLR, %	CLR, %
Отвод	Двойная закалка+ отпуск	До ОПИ	75	43,1	0	0
		После 19 мес. ОПИ	75	42,5	0	0
		После 23 мес. ОПИ	75	40,2	0	0
		После 42 мес. ОПИ	75	42,2	0	0
Тройник Ø219	Двойная закалка+ отпуск	До ОПИ	75	49,9	0	0
		После 19 мес. ОПИ	75	49,1	0	0
		После 23 мес. ОПИ	75	46,1	0	0
		После 42 мес. ОПИ	75	47,3	0	0
Тройник Ø273-219	Двойная закалка+ отпуск	До ОПИ	75	45,8	0	0
		После 19 мес. ОПИ	75	46,0	0	0
		После 23 мес. ОПИ	75	43,6	0	0
		После 42 мес. ОПИ	75	42,3	0	0
Переход	Закалка+ отпуск	До ОПИ	75	46,8	0,22	1,47
		После 19 мес. ОПИ	75	45,4	0	0
		После 23 мес. ОПИ	75	45,5	0	0
		После 42 мес. ОПИ	75	46,6	0	0

3.2.2 Геометрия и интенсивность коррозионно-механического разрушения соединительных деталей

3.2.2.1 Общая и локальная коррозия

Коррозионные разрушения каждого вида СДТ носят индивидуальный характер. На рисунке 3.4 показано изменение скорости и направления потока в байпасной линии, которые дают представление о реальных условиях эксплуатации каждого из СДТ.

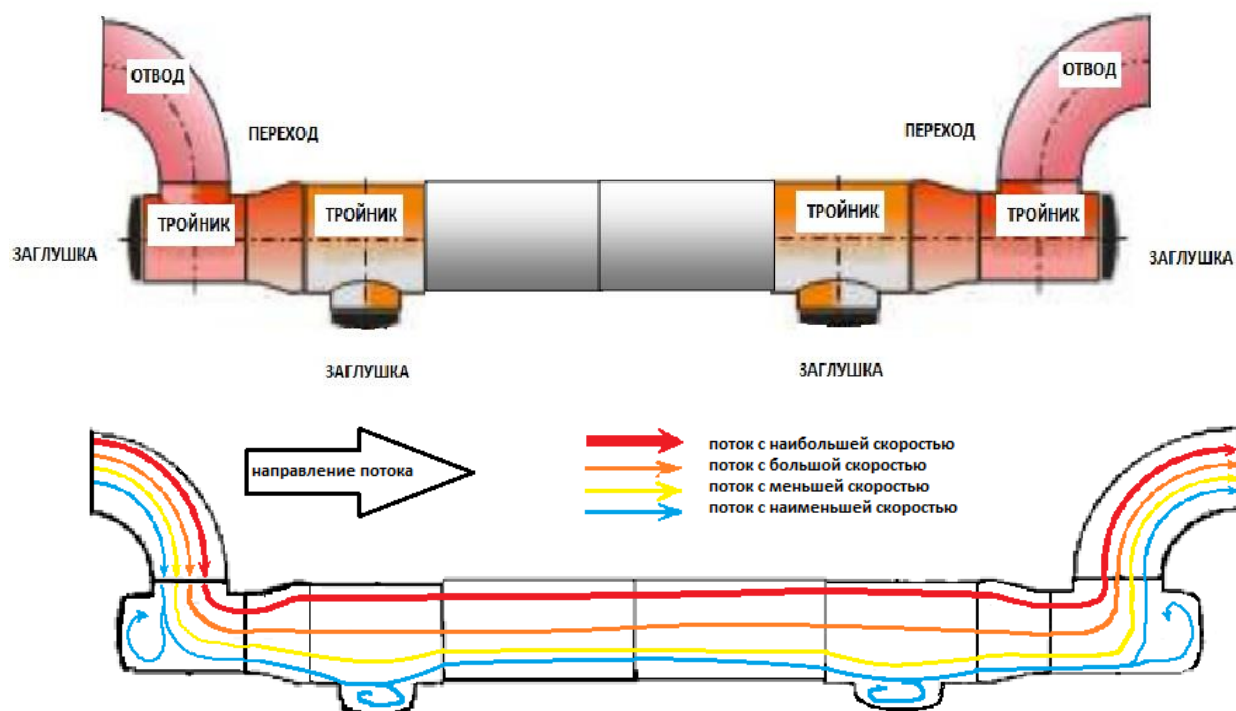


Рис. 3.4 – Общий вид байпасной испытательной линии и изменение направления и скорости потока в каждой из составляющих линии

Общая коррозия

Значения средней и максимальной скоростей общей коррозии соединительных деталей и графическое сравнение их изменений за время испытаний 19, 23 и 42 месяца представлены на рис. 3.5. Для всех деталей из стали 13ХФА характерна высокая стойкость к общей коррозии. Средняя скорость коррозии составляет от 0,08 до 0,13 мм/год, а максимальной – от 0,12-до 0,23 мм/год. Интересно, что более высокая скорость общей коррозии отмечена на переходах, 273×10 - 219×8 мм и тройниках 273×10 - 219×8 мм, работающих на проход (горловина тройника закрыта заглушкой из стали 09Г2С), т.е. на деталях, в которых не меняется направление потока.

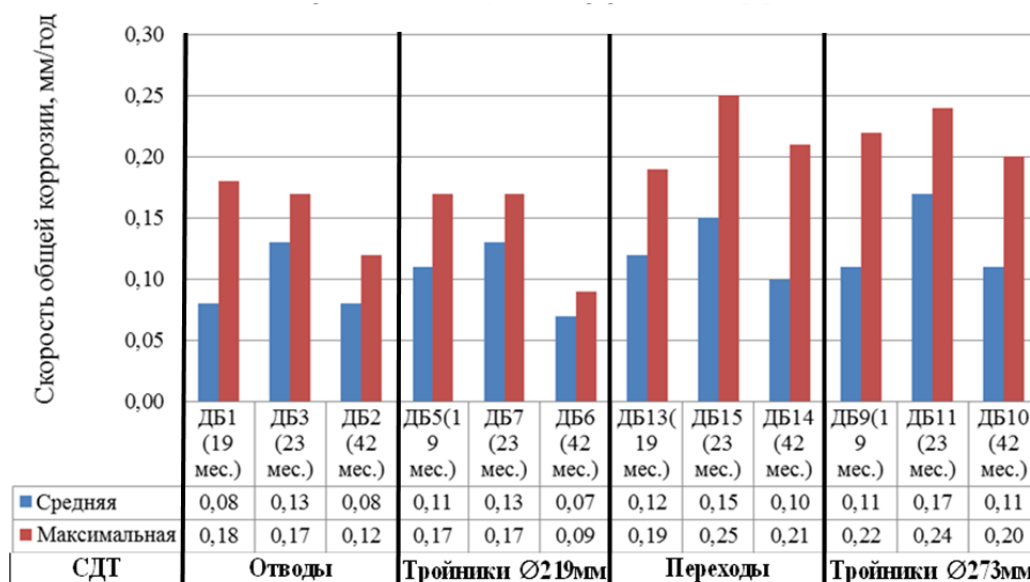


Рис. 3.5 – Средняя и максимальная скорости общей коррозии соединительных деталей за время испытаний 19, 23 и 42 месяца

Локальная коррозия

В соединительных деталях трубопроводов меняются режимы, а часто и направление потока движения транспортируемой среды, что вызывает неравномерность коррозионно-механического разрушения. Участки более интенсивного разрушения представляют собой места более плотного сосредоточения язвенной коррозии. Для линейных участков промышленных нефтепроводов, это, как правило, нижняя образующая трубы. Для соединительных деталей расположение мест интенсивного разрушения более сложное и в литературе не описано.

Как показали проведённые исследования, после 42 месяцев эксплуатации у каждого вида соединительных деталей имеются характерные места преобладающего коррозионного разрушения:

- Отвод (ДБ-2), Ø219×6 мм: нижняя часть отвода (5-7 часов), область растяжения (3 часа) на входе потока; область сжатия (8-11 часов) по всей длине детали;

- Тройник (ДБ-6), $\text{Ø}219 \times 8$ мм; нижняя (5-6 часов) и верхняя часть у входа потока в горловину, боковая поверхность (8-10 часов) в месте поворота потока перекачиваемой жидкости;

- Переход (ДБ-14), $\text{Ø}219 \times 8 - \text{Ø}273 \times 10$ мм; язвенные повреждения расположены равномерно по окружности с небольшим преобладанием в нижней части перехода;

- Тройник (ДБ-10), $\text{Ø}273 \times 10 - 219 \times 8$ мм; множественные язвенные повреждения боковой поверхности тройника напротив заглушенной горловины (1-5 часов).

Локальную повреждаемость оценивали по изменениям диаметра и глубины язв. Скорость локальной коррозии по толщине стенки определяли, как отношение глубины язвенных повреждений к времени эксплуатации. Изменения максимальной скорости локальной коррозии каждого вида исследуемых деталей с ростом времени испытаний (19, 23, 42 месяца) представлены на рис.3.6.

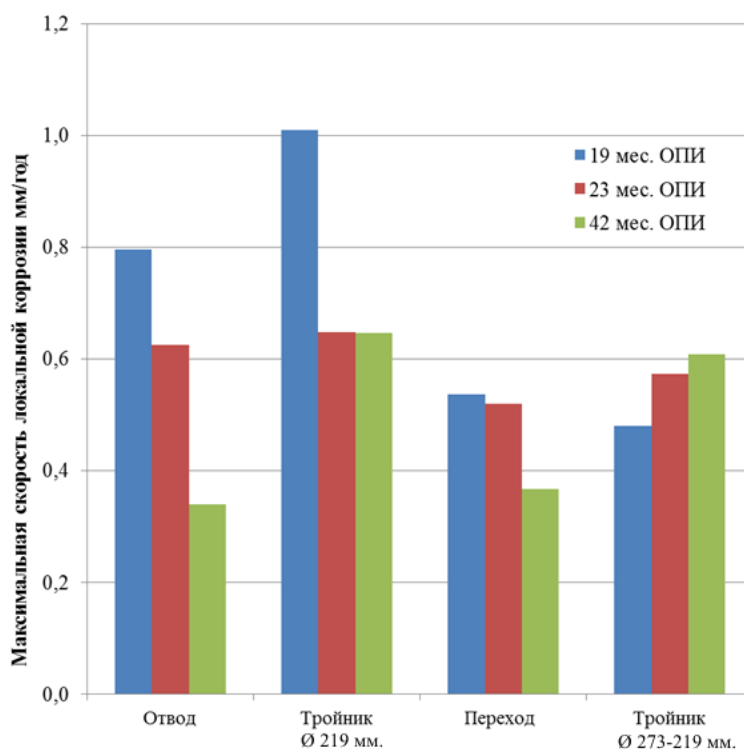


Рис. 3.6 – Изменение скорости локальной коррозии СДТ в процессе эксплуатации:
19, 23 и 42 месяца

Интенсивность язвенного коррозионного разрушения соединительных деталей, в которых направление потока меняется на 90° (отвод, тройник $\text{Ø}219$)

более высокая. Однако, определённой связи с видами соединительных деталей, а тем более идентичности в зависимости изменения скорости коррозии от времени эксплуатации, не наблюдается. Для отводов, переходов и равнопроходных тройников ($\text{Ø}219$ мм) максимальная скорость локальной коррозии падает со временем, а для неравнопроходных тройников ($\text{Ø}273\text{-}\text{Ø}219$ мм) – возрастает (рис.3.6). Скорость общей коррозии соединительных деталей (рис.3.5) также не проявляет определённой тенденции изменения со временем эксплуатации.

Литературные данные [52,123-126] и опыт эксплуатации нефтепромысловых трубопроводов свидетельствуют, что, в углекислотных средах скорость коррозионного разрушения с увеличением времени эксплуатации значительно снижается. Для хромосодержащих сталей затухание коррозии со временем выражено наиболее ярко. Такая закономерность обусловлена тем, что в условиях установившегося термодинамического равновесия рост защитных свойств продуктов коррозии превышает скорость коррозионного разрушения и происходит пассивация металла. Пассивация поверхности деталей в условиях эксплуатации является одним из наиболее благоприятных явлений, определяющих работоспособность и надёжность нефтепромыслового оборудования. Отсутствие пассивации и соответственно постоянство или ускорение со временем скорости коррозионного разрушения может быть связано с удалением продуктов коррозии (эрозионный износ) и/или с наличием дополнительного вида коррозионного разрушения, возрастающего со временем эксплуатации. Таким дополнительным источником разрушения может быть бактериальная коррозия, которая в соединительных деталях развивается более интенсивно, чем в линейных участках трубопроводов.

3.2.2.2 Микробиологическая коррозия

Микробиологические исследования на наличие прикреплённых форм бактерий нефтяного биоценоза выполнялись на образцах после 19, 23 и 42 месяцев эксплуатации. После 19 месяцев эксплуатации образовался биоценоз, состоявший из трёх групп бактерий: тионовые (сероокисляющие), сульфатвосстанавливающие

и железooksисляющие. Начиная с 23 месяцев эксплуатации, к этой группе биоценоза добавился четвёртый вид-углеводородooksисляющие бактерии. Действие обнаруженных биоценозов ведёт к растворению поверхности металла в результате того, что бактерии выделяют такие коррозионные агенты как: сероводород (сульфатовосстанавливающие бактерии), серная кислота (тионовые бактерии), углекислый газ, органические кислоты (углеводородooksисляющие бактерии), оксиды и гидроксиды железа (железooksисляющие бактерии). Для всех соединительных деталей количество и индекс активности этих четырёх групп нефтяного коррозионно-опасного биоценоза значительно повышается от времени эксплуатации.

Следовательно, и интенсивность биологической коррозии в пределах, исследованных 3,5 лет эксплуатации только возрастает. В табл. 3.5 приведены результаты микробиологических исследований после 42 месяцев эксплуатации. Видно, что для всех видов исследуемых деталей показатель количества и активность клеток весьма высокие. Существенных отличий характеристик в зависимости от вида соединительных деталей не обнаружены.

Таблица 3.5 – Результаты микробиологических исследований соединительных деталей после 42 месяцев испытаний

Деталь	Физиологическая группа микроорганизмов	Сульфатовосстанавливающие бактерии, (СВБ)	Сероooksисляющие (тионовые) бактерии, (ТБ)	Углеводородooksисляющие бактерии, (УОБ)	Железooksисляющие бактерии, (ЖБ)
	Микроскопия	Desulfotomaculum sp.	Thiobacillus sp.	Arthrobacter sp.	Thiobacillus sp.
Отвод	Количество клеток в 1г.	103	102	102	103
	Индекс активности, %	100	100	100	100
	Микроскопия	Desulfotomaculum sp.	Paracoccus sp.	Arthrobacter sp.	Sulfobacillus sp.
Тройник Ø 219	Количество клеток в 1г.	102	102	103	103
	Индекс активности, %	100	100	100	100
	Микроскопия	Desulfotomaculum sp.	Paracoccus sp.	Arthrobacter sp.	Sulfobacillus sp.

Переход	Количество клеток в 1г.	102	102	103	103
	Индекс активности, %	50	100	100	100
	Микроскопия	Desulfotococcus sp.	Thiobacillus sp.	Rhodococcus sp.	Siderococcus sp.
Тройник Ø 273-219	Количество клеток в 1г.	102	103	104	103
	Индекс активности, %	50	100	100	100
	Микроскопия	Desulfotomaculum sp.	Thiobacillus sp.	Rhodococcus sp.	Thiobacillus sp.

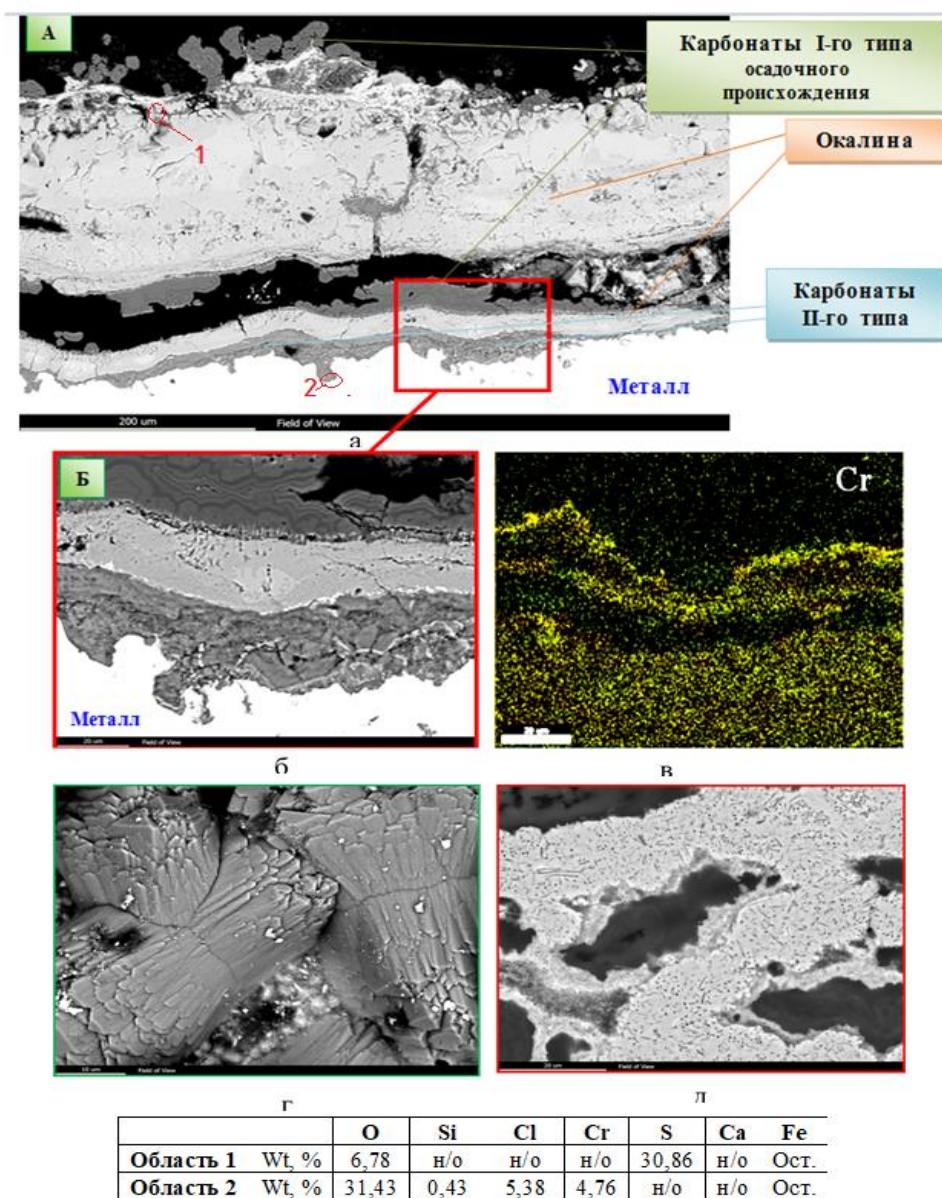
Проведенные на этом нефтесборном коллекторе к.43А Мамонтовском месторождения испытания труб из стали 13ХФА (табл. 4.4) показали, что за близкие по времени периоды эксплуатации (14 и 19 месяцев) на линейных участках, интенсивность биологической коррозии значительно ниже (по количеству клеток – на порядок, а по биологической активности – в пять раз), чем в соединительных деталях трубопроводов.

3.2.3 Механизм и последовательность развития коррозионного разрушения. Состав и строение продуктов коррозии

После каждого этапа испытаний (19, 23 и 42 месяцев) проводили полный комплекс исследований изменений внутренней поверхности соединительных деталей (строение, состав и структура). Для исследуемых деталей качественный состав продуктов коррозии и механизм протекающих процессов коррозионного разрушения практически идентичны. Тем не менее, в системе одного нефтепровода кинетика разрушения каждого вида соединительных деталей индивидуальна и определяется геометрией детали и происходящими в ней изменениями параметров потока транспортируемой среды.

Механизм и кинетика процесса зарождения и развития коррозионно-механического разрушения труб (прямолинейного участка) из хромосодержащих сталей в углекислотных нефтепромысловых средах изучена и описана в работах [5,123,124]. Для исследуемых соединительных деталей характерно наличие на поверхности деталей плотного слоя окалина (≈ 200 мкм), большая турбулентность

потока транспортируемой среды и высокая интенсивность бактериальной коррозии, что во многом определило механизмы и кинетику происходящих процессов. Последовательность и особенности развития коррозионного разрушения соединительных деталей подробно рассмотрена для отводов $\text{Ø}219 \times 6 \text{ мм}$ (рис. 3.7 и 3.8). После 19 месяцев эксплуатации на внутренней поверхности отвода образовались крупные карбонаты железа и плёнки сульфидов железа (рис. 3.7). Карбонаты железа (FeCO_3) и сульфиды железа (FeS и Fe_3S_4) по механизму их образования можно разделить на два типа: I-ый тип – осадочное происхождение, II-ой - образуется при коррозионном взаимодействии металла с агрессивной средой. Слоистое строение осадочных карбонатов I-го типа показаны на рис. 3.7г. Транспортируемая среда разрушает поверхностный слой окарины и через образовавшиеся трещины и микротрещины проникает к основному металлу, что приводит к образованию слоя карбонатов железа II-го типа, параллельно поверхности металла происходит расслоение окарины на две части (рис. 3.7а). В зоне расслоения на границе продуктов коррозии и основного металла наблюдается повышенное содержание ионов хлора, ускоряющего коррозионные процессы. Увеличение объёма транспортируемой среды, проникающей в зону расслоения, вызывает рост толщины слоя карбидов II-го типа, развитие коррозионных повреждений и образование мелких язв. Под слоем сульфидов и карбонатов осадочного происхождения наблюдаются вздутия, характерные для бактериальной коррозии, содержащие клетки коррозионно-опасных микроорганизмов (рис. 3.7д).



а-общий вид; б-слой карбонатов железа II типа и язвенные повреждения; в-распределения Cr в продуктах коррозии рис.5б; г-карбонаты железа I-го типа; д-отпечатки клеток коррозионно-опасных микроорганизмов

Рис. 3.7 – Продукты коррозии на внутренней поверхности отвода П90° Ø219×6мм после 19 месяцев эксплуатации

Повышение времени эксплуатации отвода до 42 месяцев привело к разрушению и растворению слоя окалина (рис.3.8а). Транспортируемая среда свободно контактирует с основным металлом. Образуются толстые слои (до 50 мкм) карбонатов железа (рис. 3.8а и в) и сульфидов железа, которые подвержены коррозионному разрушению (рис. 3.8г). На границе раздела металл-окалина

располагаются области повышенного содержания Cr и наиболее высокой концентрации микроорганизмов. В металле имеются многочисленные, но не глубокие (до 1мм) язвенные повреждения (рис. 3.8д), которые заполнены продуктами коррозии: (карбонаты, сульфиды, хлориды железа и хром, содержащая фаза. По данным работы [5,131], обобщающей ряд исследований, это аморфная фаза гидроксида хрома $Cr(OH)_3$. Содержание хрома в локальных областях продуктов коррозии достигает 9%.

Для всех видов соединительных деталей с плотным слоем окалины, процесс коррозионного разрушения при эксплуатации идентичен и развивается в следующей последовательности:

- на внутренней поверхности детали, покрытой окалиной, происходит выпадение осадков, (I-ый тип), представленных сульфидами, карбонатами и оксидами железа. Под осадками развиваются коррозионно-опасные микроорганизмы;

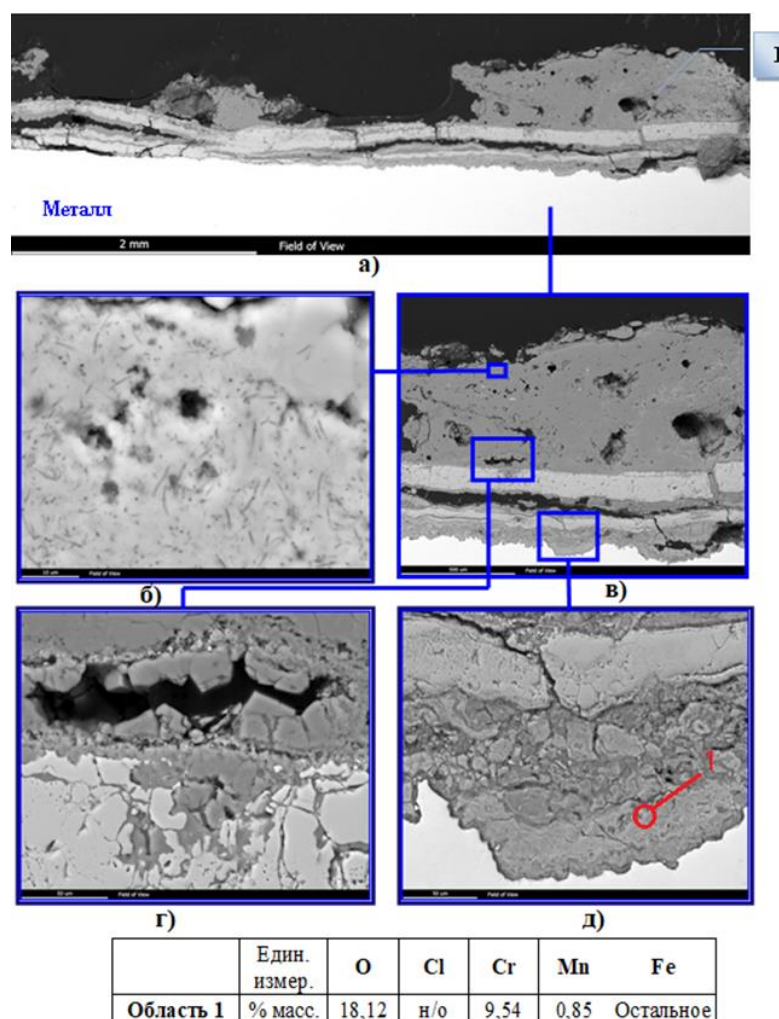
- через дефекты окалины среда, содержащая CO_2 , H_2S и бактерии, проникает к поверхности металла. Под окалиной происходят процессы коррозионного разрушения, обусловленные составом транспортируемой среды, т.е. углекислотной, сульфидной и бактериальной коррозиями;

- образуются сплошные слои карбонатов железа (II-ой тип) и другие фазовые составляющие продуктов коррозии;

- под воздействием среды, роста продуктов коррозии и микроорганизмов происходит отслоение и разрушение слоя окалины, что увеличивает контакт металла со средой;

- в местах дефектов поверхности металла происходит зарождение язвенных повреждений, развитию которых способствует образование гальванических пар (катод-окалина и анод-поверхность металла без окалины);

- устанавливается термодинамическое равновесие между ростом защитных свойств продуктов коррозии и интенсивностью коррозионного разрушения.



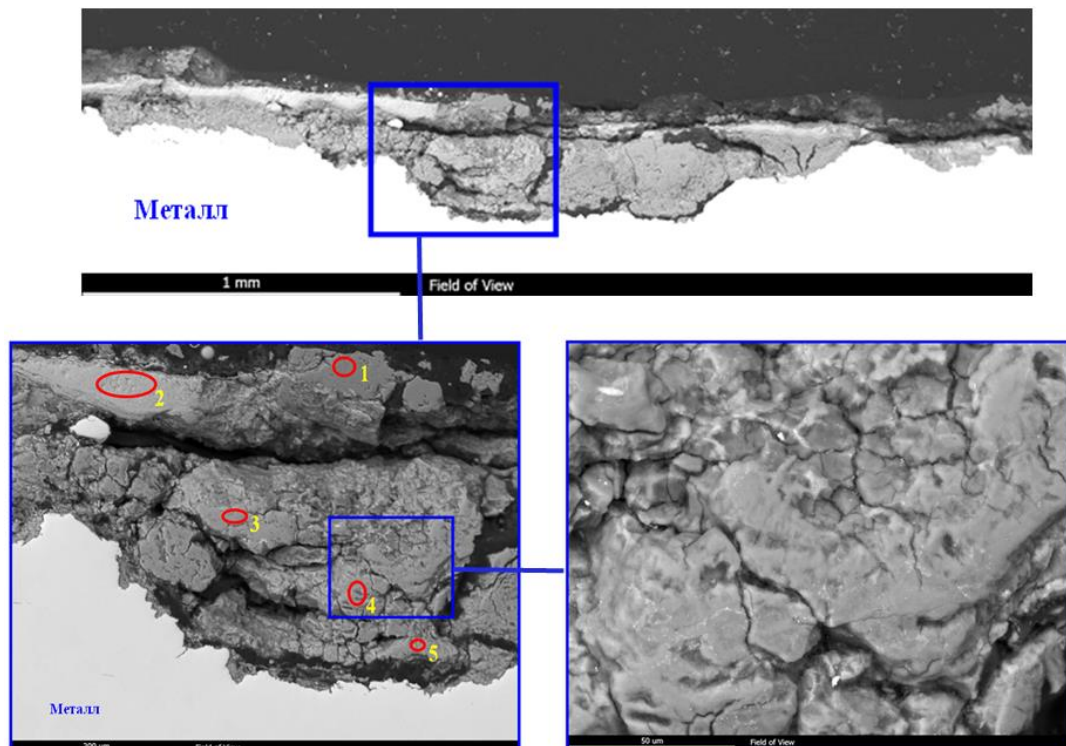
а.-общий вид; б.-отпечатки клеток коррозионно-опасных микроорганизмов; в.- участок 1 с сохранившимся слоем окалины; г.-разрушение окалины и слоя карбонатов железа; д.- язвенные повреждения

Рис. 3.8 – Продукты коррозии на внутренней поверхности отвода П90°Ø219×6мм (поперечное сечение) после 42 месяцев эксплуатации

Язвенная коррозия

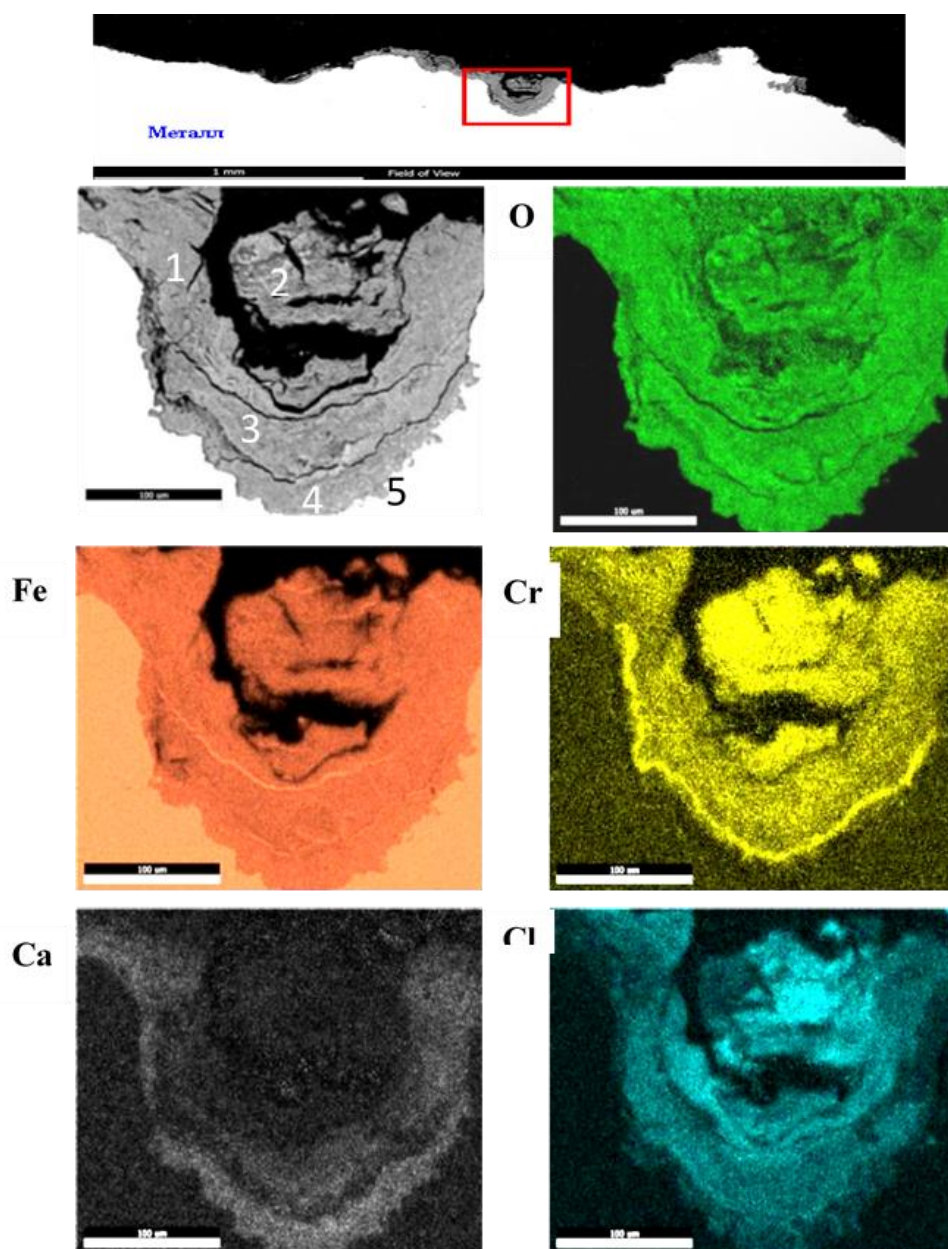
Наиболее интенсивное разрушение металла происходит при локальной углекислотной коррозии, что обуславливает повышенное внимание к вопросу развития язвенных повреждений. Геометрия повреждений, строение и состав продуктов коррозии в язвах, образовавшихся на внутренней поверхности тройника Ø273-Ø219 мм после 42 месяцев эксплуатации показаны на рис.3.9 и 3.10. Для

сравнения представлены области с широким язвенным повреждением чашеобразной формы (рис. 3.9) и более узконаправленной язвой (рис. 3.10). Химический состав продуктов коррозии показан, как по содержанию элементов в отдельных областях (таблицы на рис. 3.9 и 3.10, так и в виде распределения (характеристическое рентгеновское излучение). Видно, что слоистость строения и состав продуктов коррозии не зависят от типа язв. В продуктах коррозии преобладают карбонаты железа, имеется повышенное содержание Ca, S и Cl, концентрация хрома достигает 6%.



	Един. измер.	O	Si	S	Cl	Ca	Cr	Mn	Fe
Область 1	% масс.	31,43	-	0,50	-	0,41	-	-	Остальное
Область 2		22,29	0,39	0,23	-	-	0,27	-	Остальное
Область 3		30,92	1,25	0,50	1,78	-	1,80	-	Остальное
Область 4		26,32	1,65	0,81	2,10	-	2,22	0,30	Остальное
Область 5		28,93	1,39	0,82	1,33	-	2,27	0,39	Остальное

Рис.3.9 – Продукты коррозии на внутренней поверхности тройника Ø273-Ø219мм (поперечное сечение) и химический состав после 42 месяцев эксплуатации



	Един. измер.	O	Mg	Si	S	Cl	Ca	Cr	Mn	Fe
Область 1	% масс.	25,37	-	2,00	0,47	0,96	0,79	2,30	0,54	Остальное
Область 2		18,89	-	3,93	0,61	1,07	-	5,93	1,10	Остальное
Область 3		24,67	-	2,41	0,60	2,33	0,71	3,40	0,49	Остальное
Область 4		24,44	0,83	0,82	0,52	1,07	1,57	0,99	0,45	Остальное
Область 5		17,93	-	0,56	0,62	0,56	0,96	0,60	0,70	Остальное

Рис. 3.10 – Продукты коррозии на внутренней поверхности тройника Ø273-Ø219 мм (поперечное сечение) и химический состав (таблица и характеристическое рентгеновское излучение) после 42 месяцев эксплуатации

Кальций в виде карбонатов и сера в виде сульфидов железа несколько замедляют или практически не влияют на скорость коррозии. Хлор при свободном

доступе на границу раздела продукты коррозии-металл ускоряет процессы углекислотной коррозии. Основную роль играет легирование стали 13ХФА хромом (0,6%), который концентрируется в продуктах коррозии, образуя аморфную фазу гидроксида хрома $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Толщина и сплошность слоя (рис.3.10) хромсодержащих продуктов коррозии со временем испытаний увеличивается, что затрудняет проникновение транспортируемой среды к дну язв. Как и для общей коррозии, тенденция затухания локальной углекислотной коррозии со временем эксплуатации сохраняется.

Скорость коррозии и её изменение со времени эксплуатации относятся к числу основных факторов, определяющих работоспособность нефтепромыслового оборудования. Для углекислотной коррозии хромсодержащих сталей, в частности сталь 13ХФА, накопленный опыт промысловых испытаний позволяет отнести снижение скорости коррозии с ростом времени эксплуатации к разряду закономерностей. Для бактериальной коррозии, после закрепления бактерий нефтяного биоценоза на поверхности соединительных деталей, количество и активность бактерий с ростом времени испытаний (3,5 года) только увеличивались. Таким образом, в условиях Мамонтовского месторождения Западной Сибири интенсивность коррозионно-механического разрушения соединительных деталей трубопроводов и её изменение в процессе эксплуатации определяется суперпозицией происходящих процессов углекислотной и бактериальной коррозий.

Основные результаты и выводы по разделу 3.2

1. Соединительные детали трубопроводов (отводы, переходы, тройники) из стали 13ХФА при длительных промысловых испытаниях (19, 23 и 42 месяца) показали высокую коррозионную стойкость в нефтепромысловых агрессивных средах. Максимальные скорости общей коррозии: составляют от 0,09 до 0,25 мм/год и локальной коррозии – от 0,34 до 1,0 мм/год.

2. Стабильность механических и коррозионных свойств при длительной эксплуатации и коррозионная стойкость в нефтепромысловых средах позволяют

рекомендовать сталь 13ХФА для изготовления соединительных деталей нефтепромысловых трубопроводов месторождений Западной Сибири.

3. Показана последовательность процессов зарождения и развития коррозионно-механического разрушения соединительных деталей. Кинетика разрушения детали определяется величиной происходящих в ней изменений параметров потока. Для соединительных деталей установлены места наиболее интенсивного локального разрушения.

4. Скорость коррозионного разрушения соединительных деталей трубопроводов и её изменение со временем эксплуатации определяется суперпозицией двух переменных во времени процессов: углекислотной и бактериальной коррозий.

5. В соединительных деталях общая и локальная (язвенная) формы углекислотной коррозии и бактериальная коррозия зарождается и развивается более интенсивно, чем в прямолинейных участках трубопровода.

Основные результаты и выводы по главе 3

1. Освоение производства соединительных деталей трубопроводов из низкоуглеродистых, низколегированных сталей с бейнитной закаливаемостью диктуется экономическими и экологическими требованиями, подготовлено научной проработкой данного вопроса и практикой.

2. Опытная партия соединительных деталей трубопроводов (отводы, переходы, тройники) из стали 13ХФА при длительных промысловых испытаниях (3,5 года) показала высокую коррозионную стойкость и стабильность механических свойств в нефтепромысловых агрессивных средах.

3. Геометрия, кинетика и интенсивность развития коррозионного разрушения индивидуальны для каждого вида СДТ и зависят от происходящих в нём изменений параметров потока.

4. В СДТ общая и локальная (язвенная) формы углекислотной коррозии и бактериальная коррозия зарождается и развивается более интенсивно, чем в прямолинейных участках трубопровода.

5. Скорость коррозионного разрушения соединительных деталей трубопроводов и её изменение со временем эксплуатации определяется суперпозицией двух переменных во времени процессов: углекислотной и бактериальной коррозий.

6. Показаны особенности и последовательность формирования продуктов углекислотной коррозии на поверхности сталей с плотным слоем высокотемпературной окалины.

ГЛАВА 4

ПРОИЗВОДСТВО СДТ ПОВЫШЕННОЙ ПРОЧНОСТИ И КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ ИЗ СВАРНОЙ ТРУБЫ

Организация массового производства СДТ, повышенной прочности и коррозионной стойкости связано с решением двух ключевых вопросов:

- освоение новых низколегированных сталей с бейнитной закаливаемостью, используемых для производства нефтегазопроводных труб, для изготовления СДТ;
- замена цельнотянутой трубы-заготовки при производстве СДТ на сварную трубу.

Первая из этих задач решена на основе стали 13ХФА и описана в 3 главе. Решение второй задачи по использованию сварной трубы-заготовки вместо цельнотянутой требует последовательного проведения следующих работ:

- провести промышленные испытания коррозионной стойкости электросварных труб в агрессивных непромысловых средах;
- выбрать для производства СДТ сталь с рациональным сочетание эксплуатационных свойств и свариваемости;
- отработать технологию формообразования СДТ (отводов) из выбранной стали;

Сварные нефтегазопроводные трубы, изготовленные из листовой стали по сравнению с цельнотянутыми имеют следующие преимущества: низкая себестоимость, размерная стабильность и более высокая коррозионная стойкость внутренней поверхности трубы (зона ликвации расположена в средней части листа) Однако более низкие коррозионные свойства и возможные дефекты сварных соединений часто ограничивают применение сварных труб. Определяющим фактором является технология и качество производимых труб [134]. При технологии сварки, обеспечивающей близкие механические и коррозионные свойства основного металла и сварного соединения использование сварных труб предпочтительно.

Контроль механических свойств основного металла и сварных соединений обычно заложен в ТУ на производство сварных труб, при этом сравнительная оценка коррозионной стойкости этих областей не проводится. Кроме того, обычные лабораторные испытания не дают информации о локальных коррозионных разрушениях поэтому требуются длительные промышленные испытания.

4.1 Коррозионная стойкость электросварных труб в нефтепромысловых средах с высокой агрессивностью

К нефтепромысловым средам высокой агрессивности обычно относят среды, содержащие растворённые газы (CO_2 , H_2S), ионы Cl и бактериальную заражённость, вызывающие несколько видов интенсивного коррозионного разрушения. Цель исследования: получить информацию о механизмах и кинетике коррозионно-механического разрушения и работоспособности электросварных труб из разных марок стали в условиях месторождений Западной Сибири (высокая агрессивность нефтепромысловых сред).

Испытания проводили на электросварных трубах $\text{Ø}219 \times 8$ мм, изготовленных из сталей 08ХМФЧА, 13ХФА, 09ГСФ и 20-КСХ. Выбраны наиболее распространённые стали, используемые для производства нефтегазопроводных труб, которые представляют традиционные (09ГСФ и 20-КСХ) и относительно новые (08ХМФЧА и 13ХФА) группы сталей. Сталь 08ХМФЧА дополнительно обрабатывали модификатором, содержащим церий, для повышения стойкости к общей и бактериальной коррозии [135-137]. Химический состав стали представлен в таблице 1 глава 2, а результаты сравнительных испытаний механических свойств основного металла и сварных соединений приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Механические свойства основного металла и сварных соединений труб из исследуемых сталей

Марка стали	Место вырезки образцов	Одноосное растяжение			Ударный изгиб (KCV), Дж/см ² при температуре испытаний (доля вязкой сост. в изломе, %)				σ_T/σ_B
		σ_B , МПа	σ_T , МПа	δ_5 , %	-40°C	-50°C	-60°C	-70°C	
08ХМФЧА	Сварной шов	593	–	–	–	290	–	–	–
	Основной металл	609	506	27,7	260 (100)	259 (100)	250 (100)	240 (100)	88,1
13ХФА	Сварной шов	532	–	–	288	–	–	–	–
	Основной металл	592	489	30,0	247 (100)	178 (85)	145 (48)	145 (48)	0,83
09ГСФ	Сварной шов	551	–	–	–	205	–	–	–
	Основной металл	545	458	25	217 (100)	218 (100)	212 (100)	201 (100)	82,0
Сталь 20-КСХ	Сварной шов	587	–	–	32	–	–	–	–
	Основной металл	629	529	22,5	54 (0)	44 (0)	49 (0)	33 (0)	0,84

Трубы изготовлены на Выксунском металлургическом заводе по обычной технологии с локальной термической обработкой сварного шва и последующей объёмной термической обработкой. Металл исследуемых труб представлен однородной по толщине стенки ферритно-перлитной структурой. Цементит в перлите имеет тонкопластинчатую форму.

Промысловые (байпасные) испытания труб данного сортамента подробно описано в разделе 2.2.6.1. Для получения представлений о механизме и кинетике развития коррозионной повреждаемости в процессе испытаний периодически оценивались следующие параметры:

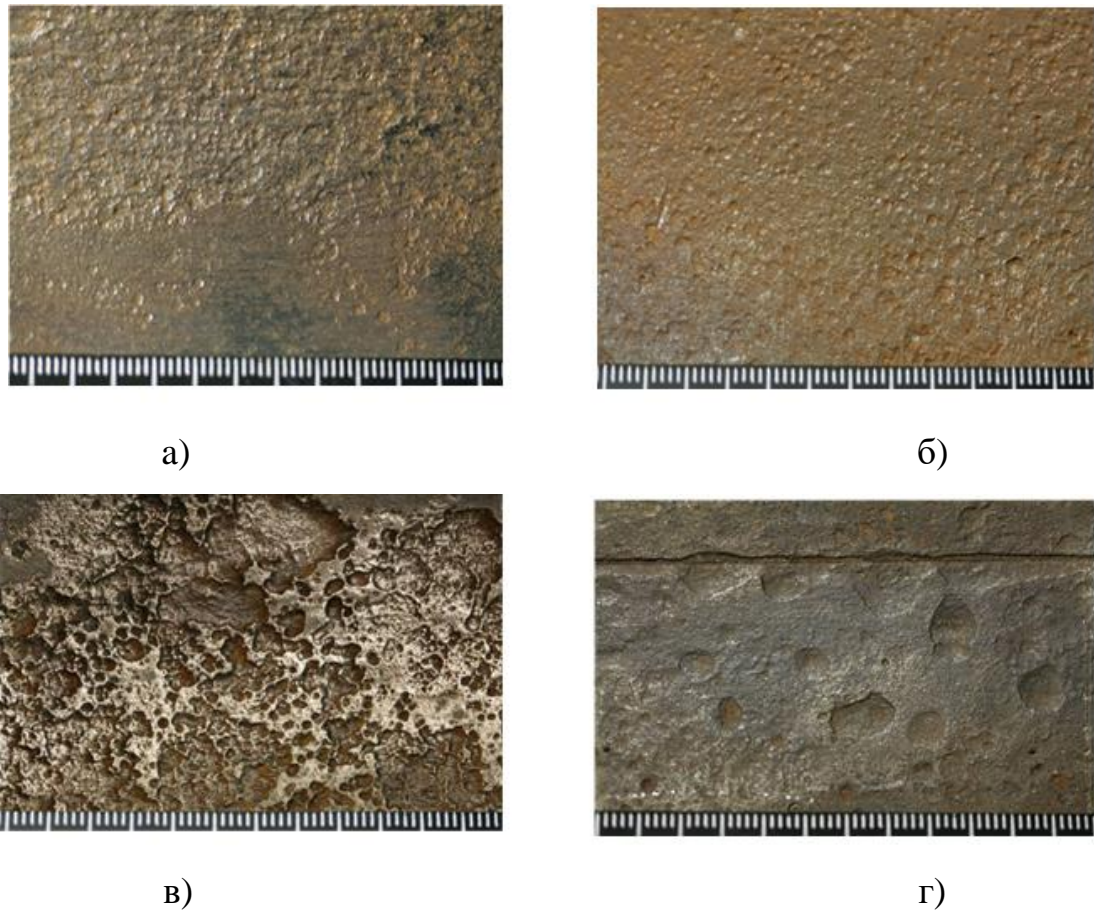
- состояние и повреждение внутренней поверхности труб;
- интенсивность коррозионного разрушения оценивали по скорости общей коррозии по утонению стенки трубы, по скорости локальной коррозии (глубине

язвенных повреждений) по развитию биологической коррозии (специальные методики);

- строение, структура, фазовый и химический составы продуктов коррозии;
- изменение свойств основного металла и сварных соединений за время испытаний.

4.1.1 Общая и локальная коррозия

Внутренняя поверхность труб после испытаний 240 и 420 суток покрыта слоем отложений чёрного цвета и продуктов коррозии коричневого цвета. Продукты коррозии на трубах из сталей 08ХМФЧА и 13ХФА относительно плотные, а на сталях 09ГСФ и 20-кcx – более рыхлые. Область нижней образующей трубы наиболее подвержена коррозионному разрушению, в ней также проявляется более интенсивно локальная (язвенная) коррозия (рис.4.1). Стали 09ГСФ и 20-кcx наиболее склонны к язвенной коррозии (рис. 4.1 б и г). Необходимо отметить, что на первом этапе испытаний (240 суток) проявление язвенной коррозии более интенсивное. В дальнейшем с увеличением срока эксплуатации до 420 часов (второй этап испытаний) для сталей 08ХМФЧА, 13ХФА и 09ГСФ глубина имеющихся язвенных повреждений существенно не изменилась, что связано с пассивацией поверхности металла в полости язв продуктами коррозии. Скорость коррозии определяли после каждого этапа испытаний.



а- сталь 08ХМФЧА; б- сталь 13ХФА; в- сталь 09ГСФ; г- сталь 20-кcx

Рис. 4.1 – Внутренняя поверхность по нижней образующей труб, очищенная от продуктов коррозии после 420 суток испытаний

Общую коррозию оценивали по утонению стенки трубы и усреднённые значения по толщине стенки и областей сварного соединения и нижней образующей трубы приведены в табл. 4.2. Скорость локальной коррозии определяли по глубине и диаметру поверхности язв (табл. 4.2, рис.4.2). Графическое сравнение значений этих видов коррозии каждой из исследуемых сталей для наглядности показано на рис. 4.3. Видно, что сталь 08ХМФЧА по всем показателям скорости коррозии (стенка, сварное соединение, нижняя образующая трубы, язвенная коррозия) имеет наиболее высокую коррозионную стойкость. По мере снижения коррозионной стойкости, исследуемые стали располагаются в следующей последовательности: 08ХМФЧА-13ХФА-09ГСФ-20-кcx.

Таблица 4.2 – Скорость общей и локальной коррозий исследуемых сталей за 240 и 420 суток испытаний

Марка Стали	Скорость общей коррозии, мм/год									Скорость язвенной коррозии, мм/год			
	Стенка трубы			Сварной шов			Нижняя образующая трубы			По толщине стенки			
	За 240 сут	За 420 сут	К _Л	За 240 сут	За 420 сут	К _Л	За 240 сут	За 420 сут	К _Л	Глубина язв, мм	За 240 сут	За 420 сут	К _Л
08ХМФЧА	0,2	0,09	-0,7	0,2	0,08	-0,8	0,4	0,24	-0,5	0,41	0,62	0,35	-0,5
13ХФА	0,25	0,15	-0,5	0,26	0,13	-0,7	0,5	0,44	-0,1	0,5	0,76	0,43	-0,5
09ГСФ	0,33	0,13	-0,8	0,47	0,24	-0,6	0,5	0,5	0,0	1,0	1,5	0,86	-0,5
20-кcx	-	0,16	-	-	0,32	-	-	0,91	-	1,2	-	1,04	-

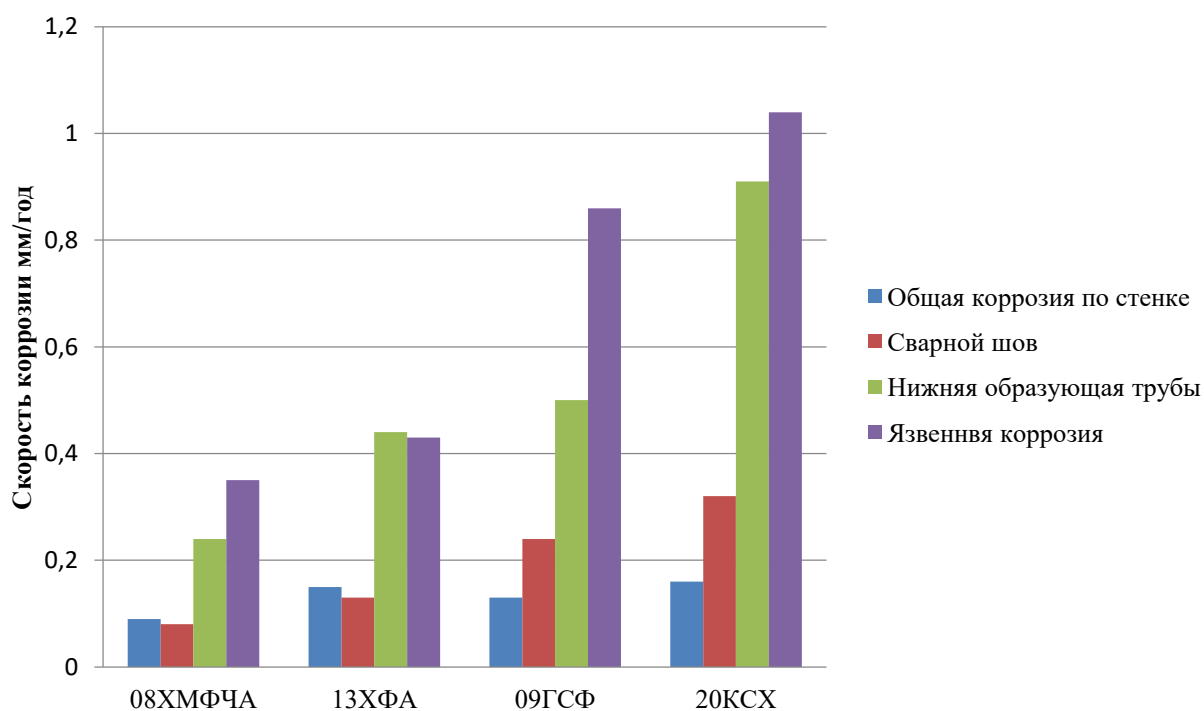


Рис. 4.2 – Скорости коррозии труб из сталей 08ХМФЧА, 13ХФА, 09ГСФ и 20-кcx при эксплуатации 420 суток

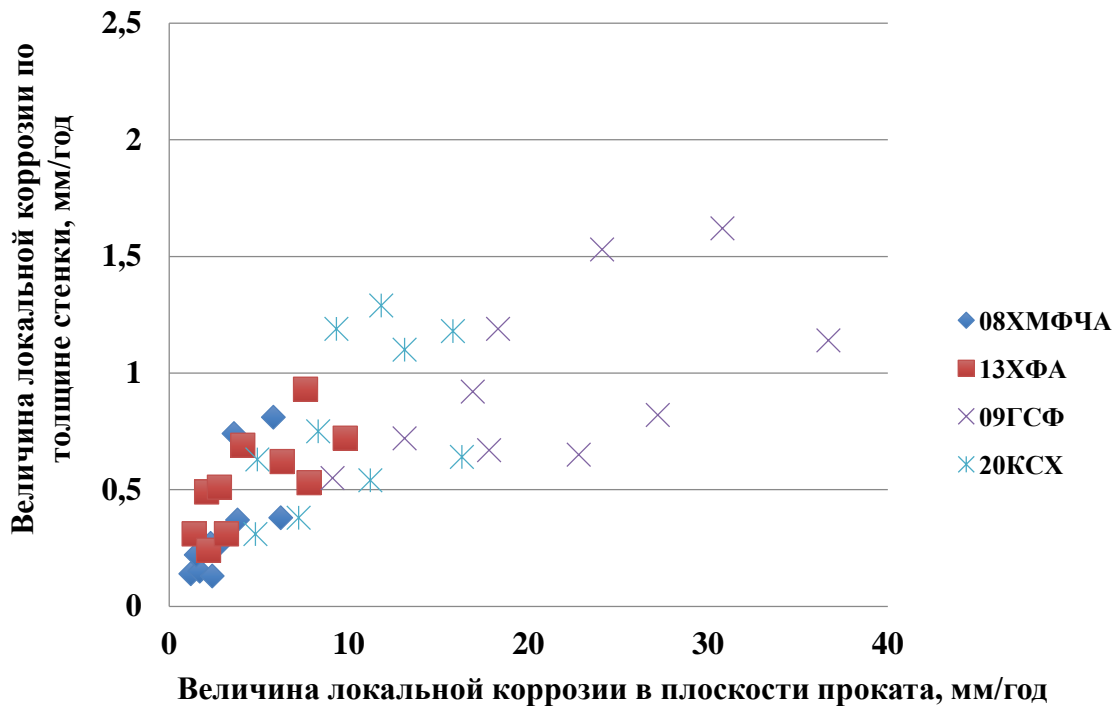


Рис. 4.3 – Скорость локальной коррозии по толщине стенки и в плоскости прокатки труб из сталей 08ХМФЧА, 13ХФА, 09ГСФ и 20-кcx при эксплуатации 420 суток

В литературе можно найти зависимости изменения скорости коррозии от времени при лабораторных [138] и стендовых испытаниях [139], но отсутствуют надёжные описания при эксплуатации в промышленных условиях. Два срока испытаний (240 и 420 суток) позволяют получить некоторые представления об изменении скорости коррозии со временем эксплуатации, и соответственно о происходящих процессах самопассивации. Для условной оценки изменения интенсивности коррозионного разрушения со времени эксплуатации нами предлагается использовать коэффициент пассивации K_{II} (4.1), представляющий относительное изменение скорости коррозии за относительное изменение времени эксплуатации:

$$K_{II} = \frac{K_V}{K_T}, \quad (4.1)$$

где $K_V = \frac{V_n - V_1}{V_1}$;

$$K_t = \frac{t_n - t_1}{t_1}. \quad (4.2)$$

V_1 и V_n – скорости коррозии на первом и n^{om} этапах испытаний и соответственно t_1 и t_n – время первого и $n^{го}$ этапов испытаний.

Отрицательное значение K_{II} свидетельствует о затухании процессов коррозии со временем эксплуатации и пассивации металла.

Значения K_{II} (табл.4.2) для всех видов и мест коррозии кроме области нижней образующей трубы находится в пределах от $-0,5$ до $-0,8$, что свидетельствует более чем о двухкратном уменьшении скорости коррозии. Соответственно при установившемся термодинамическом равновесии рост защитных свойств продуктов коррозии снижает скорость коррозионного разрушения.

В области нижней образующей трубы основным фактором разрушения является эрозионный износ. Продукты коррозии удаляются и не защищают поверхность металла. Соответственно K_{II} близок к нулю. Положительные значения K_{II} свидетельствуют об ускорении коррозионного разрушения со временем эксплуатации.

4.1.2 Строение и состав продуктов коррозии

Показано, что продукты коррозии многофазны и состоят из оксидов, гидроксидов, карбонатов, хлоридов, сульфидов и механических смесей этих фаз. Такой состав продуктов коррозии типичен для сталей, работающих в нефтепромысловых углекислых средах с повышенным содержанием H_2S и Cl^- . Анализ состава и структуры трёх характерных продольных поверхностей A , B и C (глава 2 рис. 2.4) и поперечного сечения продуктов коррозии позволил выявить особенности строения продуктов коррозии на внутренней поверхности труб из исследуемых сталей.

Вид поверхностей A , B и C и их химический состав (усреднённый по десяти точкам измерений) для продуктов коррозии, образовавшихся на внутренней поверхности труб из стали 13ХФА после 420 суток эксплуатации показаны на рис. 4.4 и в таблице 4.3. Необходимо отметить, что в хромосодержащих сталях 13ХФА

и 08ХМФЧА продукты коррозии имеют близкое строение и следующие особенности:

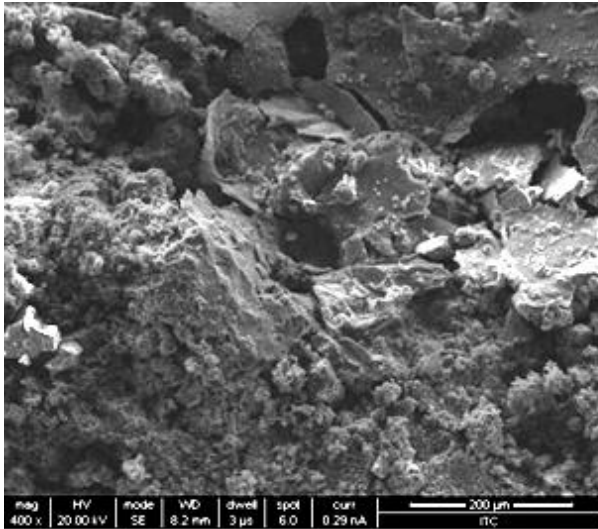
- Наружная поверхность продуктов коррозии (поверхность *A*) рыхлая, многофазная и состоит из оксидов, сульфидов, карбонатов и их механической смеси; имеются отдельные участки тонких сульфидов и участки с повышенным содержанием хлоридов.

- Внутренняя поверхность отслоившихся продуктов коррозии (поверхность *B*) имеют два подслоя: верхний рыхлый, представляющий скопления кристаллов карбонатов осадочного происхождения и нижний более гладкий и плотный с более высоким содержанием хрома и хлорсодержащих фаз, присутствуют отдельные островки сульфидов железа.

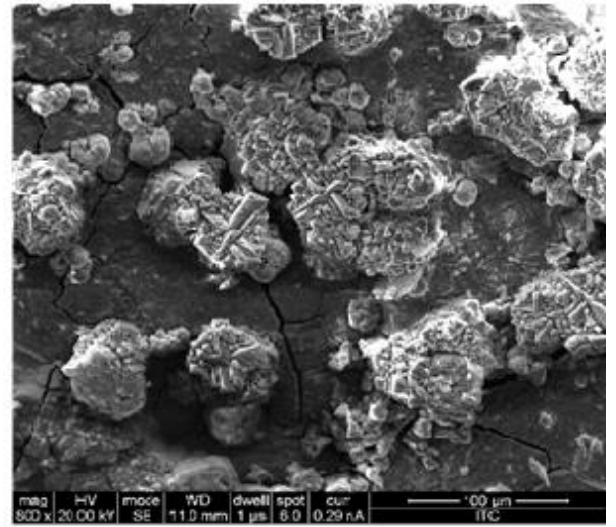
- Слой продуктов коррозии, оставшихся на металле (поверхность *C*) - относительно ровный содержит карбонаты и гидроксиды, - имеет повышенное содержание хрома (до 5,5 мас. %) и повышенное содержание хлоридов (более 5 мас.%).

Таблица 4.3 – Химический состав исследуемых поверхностей *A*, *B* и *C* продуктов коррозии на трубах из стали 13ХФА после 420 суток испытаний

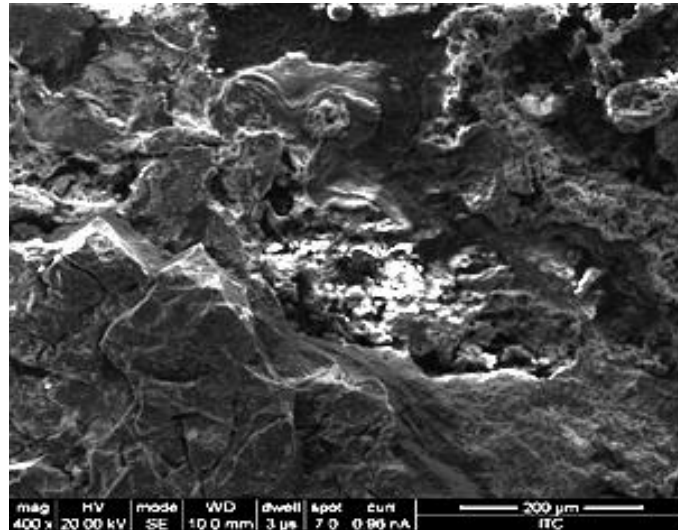
Химический состав исследуемой поверхности, % массы	O	Si	S	Cl	Ca	Cr	Fe
поверхность <i>A</i>	37,5	0,5	12,0	0,8	0,3	0,15	ост.
поверхность <i>B</i>	28,0	0,56	0,8	2,06	0,57	1,4	ост.
поверхность <i>C</i>	27,3	0,6	0,38	5,6	0,32	1,4	ост.



а



б



в

*а – поверхность А, б - поверхность В, в - поверхность С
продуктов коррозии труб из стали 13ХФА после 420 суток испытаний.
(расположение поверхностей глава 2 рис.2.6)*

Рис. 4.4 – Строение состав трех характерных плоскостей

Для сталей 13ХФА и 08ХМФЧА чётко выражено двухслойное строение продуктов коррозии, подробно описанное в работе [128]:

- верхний слой рыхлый со многими продольными и поперечными трещинами и следами разрушения, в составе преобладают сульфиды и карбонаты осадочного происхождения;

- нижний плотный слой, обогащённый хромом состоит из карбонатов железа, оксидов и гидроксидов, образовавшихся при взаимодействии металла с агрессивной углекислотной средой, насыщенной H_2S и ионами хлора.

В зависимости от плотности и сплошности слоя карбонатов железа и хромосодержащей фазы, ионы хлора концентрируются перед слоем карбонатов железа или проникают через слой на границу раздела продуктов коррозии и металла.

Из доступных легирующих элементов хром оказывает наиболее существенное влияние на изменение механических и коррозионных свойств. Он обогащает продукты коррозии, образует аморфную фазу $Cr(OH)_3$, которая пассивирует металл и значительно повышает стойкость сталей к общей и язвенной углекислотной коррозии [123,124,141]. По механизму влияния хромосодержащей фазы на коррозионную стойкость существуют два мнения: сама фаза образует сплошной слой, препятствующий контакту агрессивной среды с поверхностью металла [142, 143], фаза $Cr(OH)_3$ повышает сплошность слоя карбоната железа $FeCO_3$, основного продукта углекислотной коррозии, «залечивая» образующиеся в нём трещины и другие несплошности [144].

4.1.3 Микробиологические исследования

Соскобы отложений отбирали после 420 суток эксплуатации с внутренней поверхности в районе нижней образующей труб из исследуемых сталей. Для оценки количества бактерий нефтяного биоценоза и их активности соскобы посеяли на селективные питательные среды на 28 дней при $30^\circ C$.

Получены значения показателей микробиологической активности, приведенные в табл. 4.4.

Таблица 4.4 – Результаты микробиологических исследований продуктов коррозии на внутренней поверхности труб после 420 суток эксплуатации

№ п/п	Марка стали (точка отбора)	Кол-во клеток СВБ*, кл/г соскоба	Индекс активности, %	Кол-во клеток (ТБ**), кл/г соскоба	Индекс активности, %	Кол-во (ЖБ***), кл/г соскоба	Индекс активности, %
		Результаты идентификации		Результаты идентификации		Результаты идентификации	
1	08ХМФЧА	10 ²	17	10 ¹	17	10 ²	17
		Desulfovibrio sp., Desulfotomaculum sp., Desulfonema sp.		Thiovulum majus, Thiobacillus thiooxidans		Thiobacillus ferrooxidans, Siderococcus limoniticus	
2	13ХФА	10 ²	20	10 ²	17	10 ²	17
		Desulfovibrio sp., Desulfotomaculum sp.		Thiovulum majus, Thiobacillus thiooxidans		Thiobacillus ferrooxidans, Leptospirillum ferrooxidans	
3	09ГСФ	10 ⁴	100	10 ²	17	10 ²	17
		Desulfovibrio sp., Desulfotomaculum sp.		Thiovulum majus, Thiobacillus thiooxidans		Siderococcus limoniticus, Leptothrix sp.	
4	20-кcx	10 ⁴	100	10 ²	17	10 ²	17
		Desulfovibrio sp., Desulfotomaculum sp., Desulfobacter sp.		Thiovulum majus, Thiobacillus thiooxidans		Thiobacillus ferrooxidans, Siderococcus limoniticus	

Примечание: *СВБ – сульфат-восстанавливающие бактерии
 **ТБ – тионовые бактерии
 ***ЖБ – железобактерии.

Для Мамонтовского месторождения характерно большое родовидовое разнообразие бактерий. Подтоварные воды Мамонтовского месторождения также заражены планктонными формами коррозионноопасных микроорганизмов ($10^2 \div 10^5$ кл/мл). За время эксплуатации (420 суток) на внутренней поверхности труб сформировался биоценоз коррозионно-опасных бактерий: сульфатовосстанавливающих, сероокисляющих (тионовых) и железокисляющих. Углеводородокисляющие бактерии не обнаружены. Можно отметить, что для сталей 08ХМФЧА и 13ХФА количество клеток каждой группы микроорганизмов нефтяного биоценоза не превышает 10^2 кл/г и активность не более 20%, что находится в рамках средних показателей. Стойкость к бактериальной коррозии хромосодержащих сталей повышает модифицирование РЗМ.

Выводы по разделу 4.1

1. Существенного различия механических свойств и коррозионной стойкости основного металла и сварного соединения труб исследованных марок сталей не обнаружено.

2. Преобладающим фактором коррозионно-механического разрушения труб является углекислотная коррозия, ускоренная ионами хлора. Бактериальная коррозия не приводит к значительной интенсификации процессов разрушения.

3. Наиболее интенсивное коррозионное разрушение, сопоставимое по значению с максимальной скоростью язвенной коррозии, происходит в области нижней образующей трубы и вызвано абразивным износом. Хромосодержащие стали 08ХМФЧА и 13ХФА по показателям скорости общей ($<0,15$ мм/год) и локальной ($<0,43$ мм/год) коррозий более стойкие к коррозионно-механическому разрушению.

4. Стали 08ХМФЧА и 13ХФА пассивируются продуктами коррозии, содержащими аморфную фазу $\text{Cr}(\text{OH})_3$, что вызывает снижение скорости общей и язвенной коррозий в 2-2,5 раза при увеличении времени эксплуатации с 240 до 420 суток.

4.2 Выбор стали и производство СДТ из сварной трубы заготовки

Основным выводом проведенных исследований (раздел 4.1) является то что сварные соединения труб из хромосодержащих сталей 08ХМФЧА и 13ХФА по коррозионной стойкости при длительной эксплуатации не уступают основному металлу. Соответственно трубопроводные системы, созданные из сварных труб и соединительных деталей, изготовленных из сварных труб, могут обеспечить требования по эксплуатационной надежности.

Необходимо отметить что сварка хромосодержащих сталей сопряжена с технологическими трудностями. На кромках труб, свариваемых ТВЧ, образуются тонкие пленки тугоплавких окислов хрома, которые трудно удаляются в грат. Это значительно уменьшает температурно-временной интервал проведения сварки и повышает вероятность наличия в зоне сплавления тонких оксидных пленок,

которые практически не обнаруживаются методами неразрушающего контроля в прокатной линии.

В последнее время для производства нефтегазопроводных труб широко используется сталь 05ХГБ. По коррозионной стойкости в углекислотных нефтепромысловых средах она несколько уступает стали 08ХМФЧА и превосходит сталь 13ХФА [117,139,145,146], но имеет более высокую свариваемость ТВЧ. Последнее обусловлено более низким содержанием углерода и благоприятным соотношением Mn/Si, что снижает температуру плавления окислов и способствует более полному их удалению в грат. Дополнительное легирование ниобием обеспечивает высокие механические свойства. Приведенные факторы определили использование сварной трубы из стали 05ХГБ в качестве заготовки для производства СДТ.

Изготовление первых партий опытных СДТ из стали 13ХФА описано в главе 3. Заготовкой служила цельнотянутая труба Ø168 мм. Отводы после формовки подвергали сложной термической обработке (двойная закалка +высокий отпуск), что обеспечивало свойства, позволяющие снизить скорость коррозии в 2-3 раза по сравнению с отводами, изготовленными из стали 09Г2С. При разработке технологии массового производства нами дополнительно поставлены две задачи:

- получить механические свойства СДТ не ниже группы прочности К52;
- обеспечить коррозионную стойкость на уровне СДТ изготовленных из цельнотянутых труб стали 13ХФА, без сложной термической обработки, связанной с двойной закалкой.

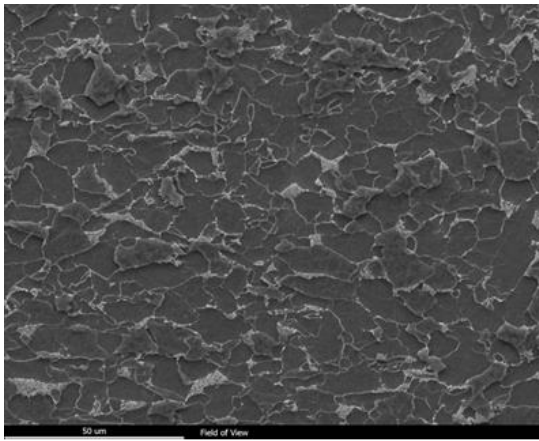
4.2.1 Формообразование отводов из стали 05ХГБ

В качестве заготовки для производства крутоизогнутых отводов использовали трубу Ø168x8 мм, сваренную ТВЧ, с локальной термической обработкой сварного соединения. Лист под сварку получен контролируемой прокаткой. Микроструктура трубы из стали 05ХГБ представлена зёрнами пластинчатого перлита и полигонального феррита (рис.4.5). Структура и свойства сварного соединения соответствует основному металлу. Механические свойства

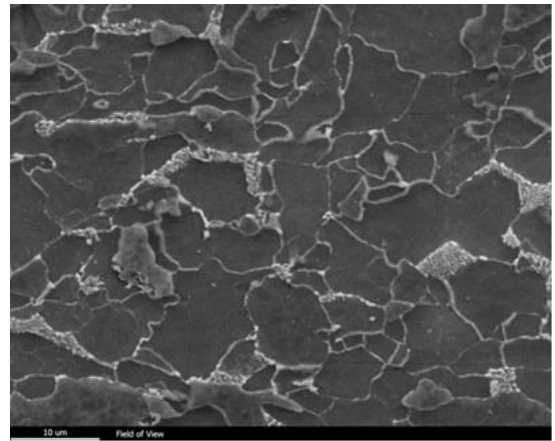
трубы, предназначенной для изготовления отводов приведены в таблице 4.5. Видно, что предел текучести σ_T и отношение σ_T/σ_B превышают допустимые значения для группы прочности K52.

Таблица 4.5 – Механические свойства трубы заготовки из стали 05ХГБ

Основной металл				Сварное соединение			
Временное сопротивление разрыву, σ_B , МПа	Предел текучести, σ_T , МПа	Отношение σ_T/σ_B	δ , %	Ударная вязкость, КСU ₋₆₀ , Дж/см ²	Ударная вязкость, КСV ₋₂₀ , Дж/см ²	Ударная вязкость, КСU ₋₆₀ , Дж/см ²	Временное сопротивление разрыву σ_B , МПа
570	565	0,99	24,0	286	307	296	570
573	564	0,98	24,0	287	320	269	569
				298	322	306	
Требования НД для группы прочности K52							
≥510	353-510	≤0,87	≥23				

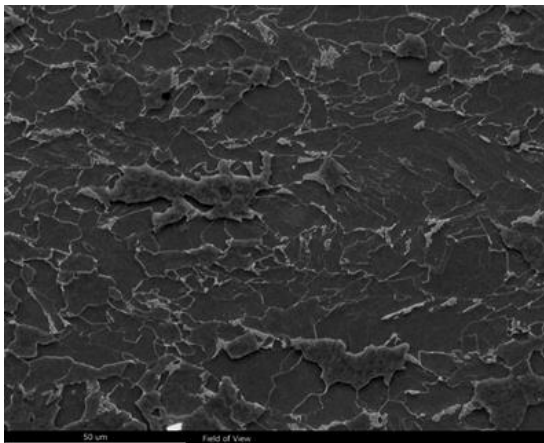


x 1000

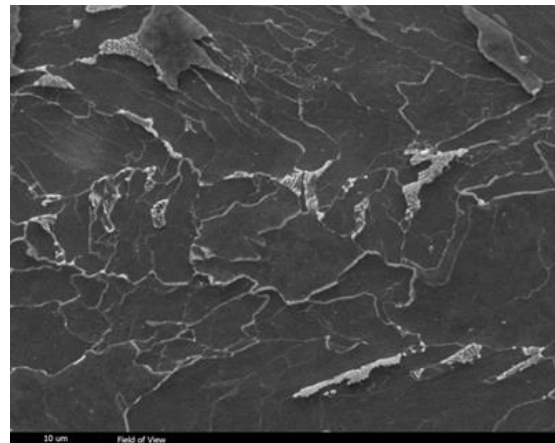


x 4000

а) Наружная поверхность

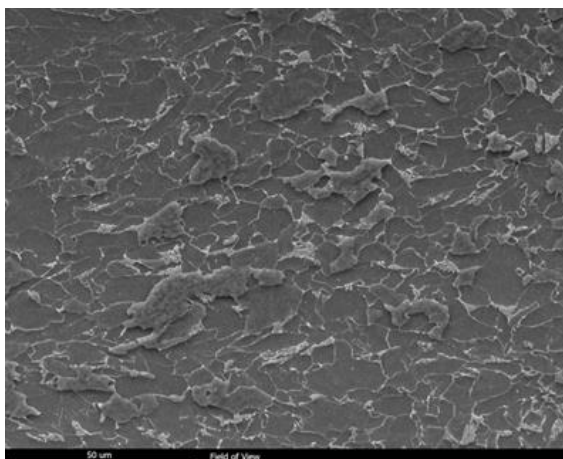


x 1000

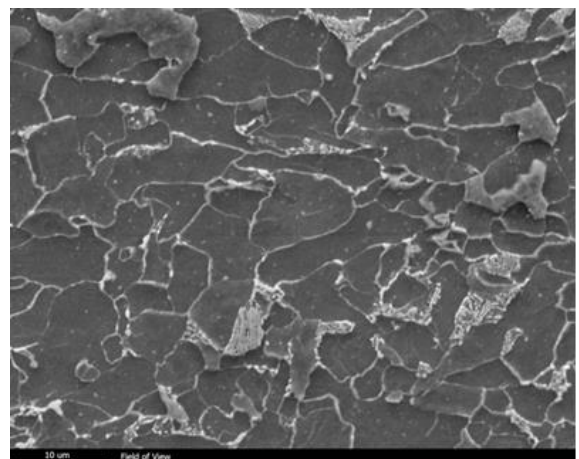


x 4000

б) Центр



x 1000



x 4000

в) Внутренняя поверхность

Рис. 4.5 – Микроструктура металла трубы-заготовки из стали 05ХГБ
по толщине стенки

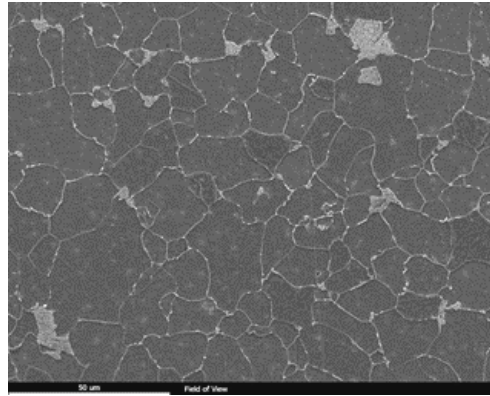
4.2.2 Структура и механические свойства отводов после формообразования

Формовку отводов проводили методом горячей протяжки по рогообразному сердечнику по следующей схеме: нагрев заготовки до $\sim 1000^{\circ}\text{C}$, протяжка с последующим охлаждением на воздухе. Структура отводов показана на рисунке 4.6 – 4.7.

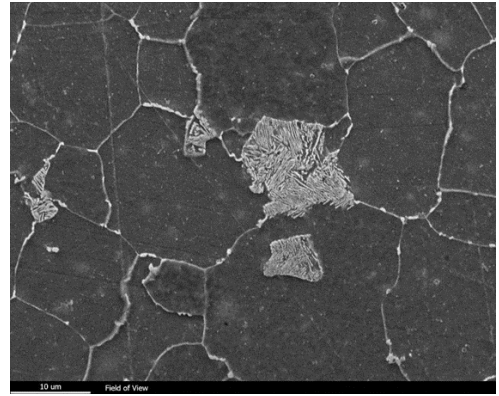
Механические свойства металла отводов представлены в таблице 4.6 изменение твердости по периметру и толщине стенки отвода показано на рисунке 4.10. В области сжатия (рис. 4.6) ферритные и перлитные зёрна более мелкие (в среднем на 30%), чем в области растяжения (рис.4.7). В области сварного шва (рис.4.9) структура соответствует основному металлу и характерна для металла подвергнутого нормализации.

После формовки отводы имеют прочность ниже требований НД, по группе прочности К52 и обладают высокой пластичностью - удлинение более 40%. Для оценки твердости металла СДТ после формовки были вырезаны кольца из средней части отвода. Измерения проводили по толщине стенки по всему периметру, разделенному на три зоны, замеры выполняли в 19 точках. (рис. 4.10).

Твердость металла отвода в растянутой и сжатой областях практически одинаковая и составляет 66,5-71 и 67,5-72 HRB соответственно. Такие же значения твердости сварного соединения. По толщине стенки твердость металла также имеет одинаковые значения.

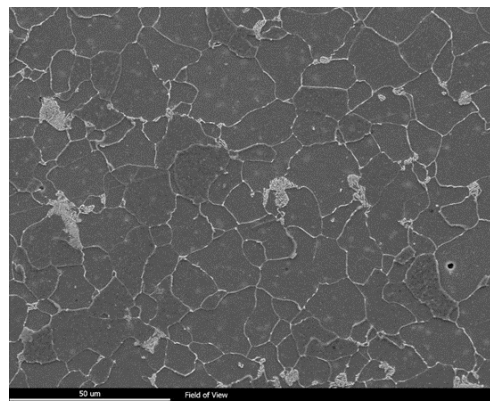


x 1000

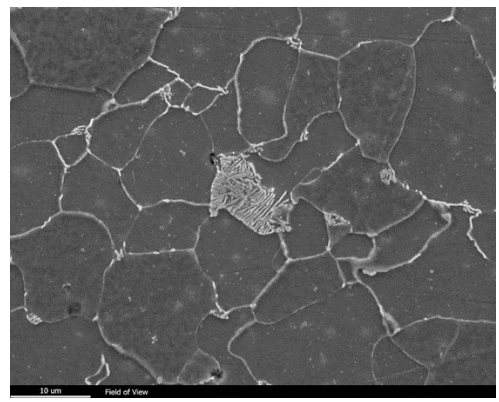


x 4000

а) Наружная поверхность

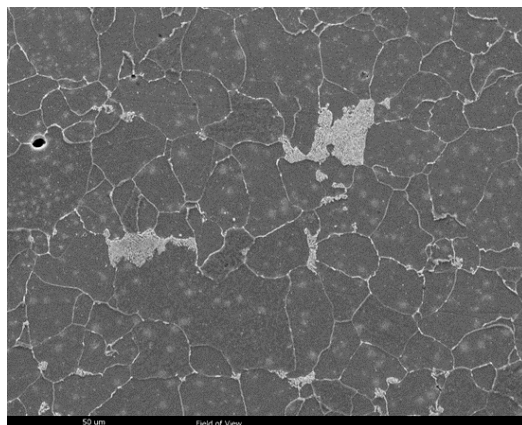


x 1000

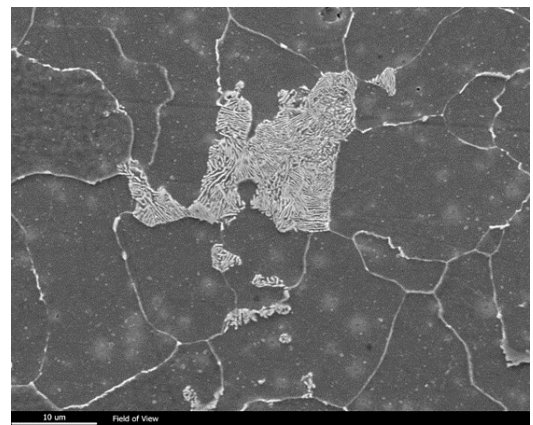


x 4000

б) Центр



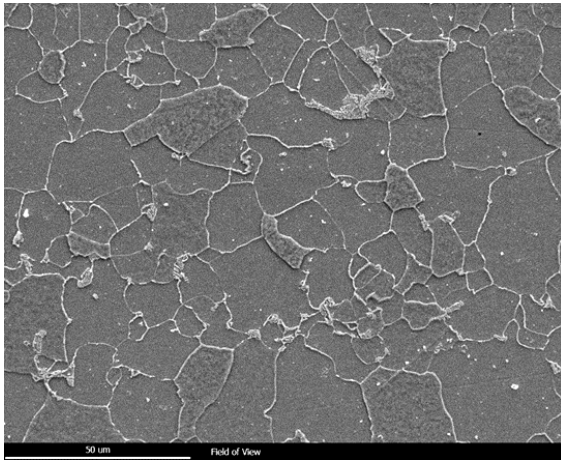
x 1000



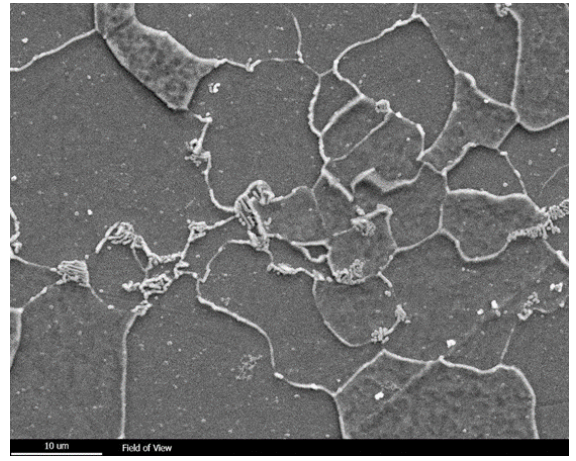
x 4000

в) Внутренняя поверхность

Рис. 4.6 – Микроструктура металла отвода из стали марки 05ХГБ по толщине стенки. Область сжатия

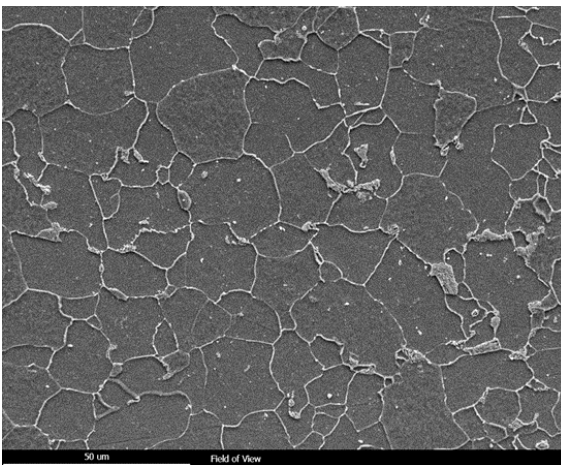


x 1000

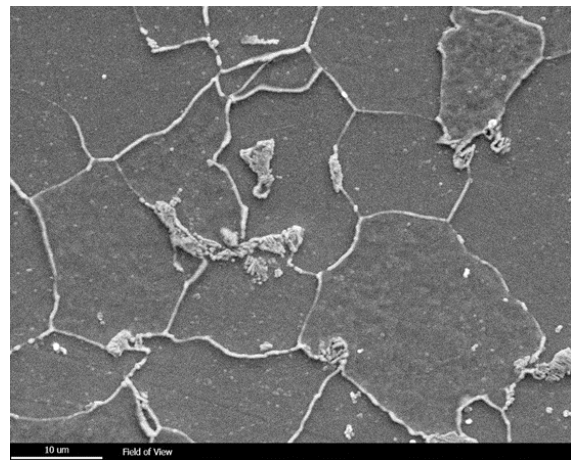


x 4000

а) Наружная поверхность

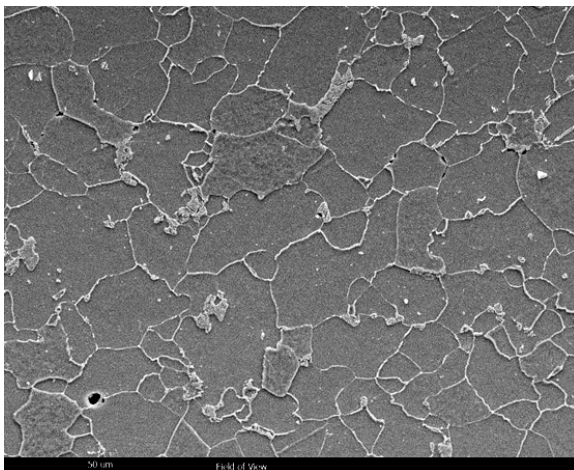


x 1000

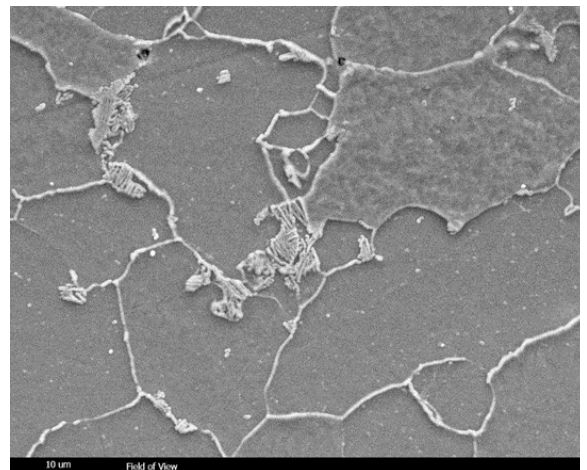


x 4000

б) Центр



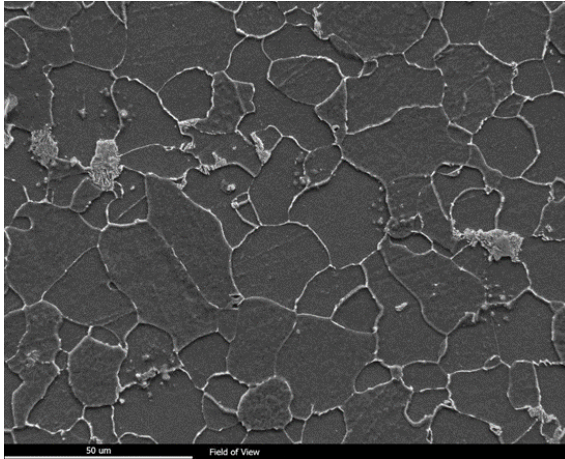
x 1000



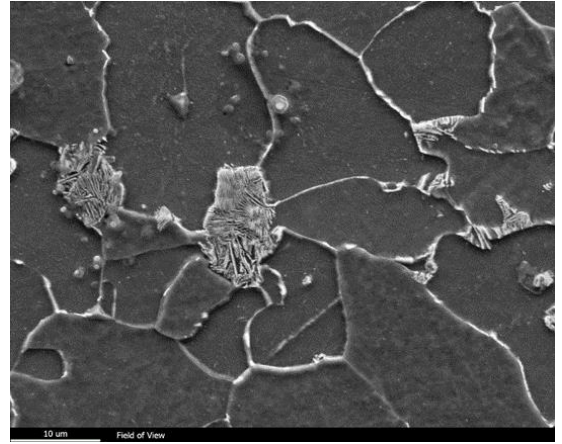
x 4000

в) Внутренняя поверхность

Рис. 4.7 Микроструктура металла отвода из стали марки 05ХГБ по толщине стенки. Область растяжения.

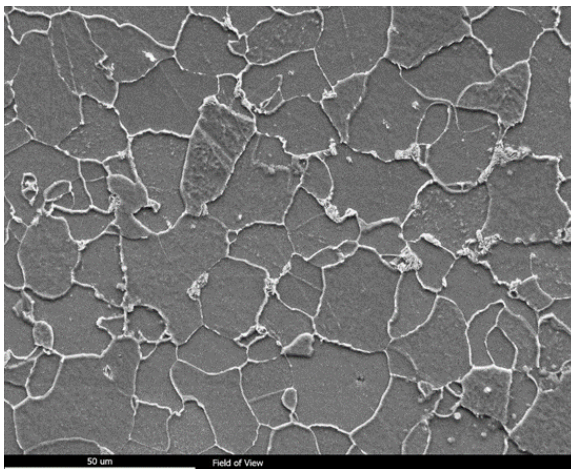


x 1000

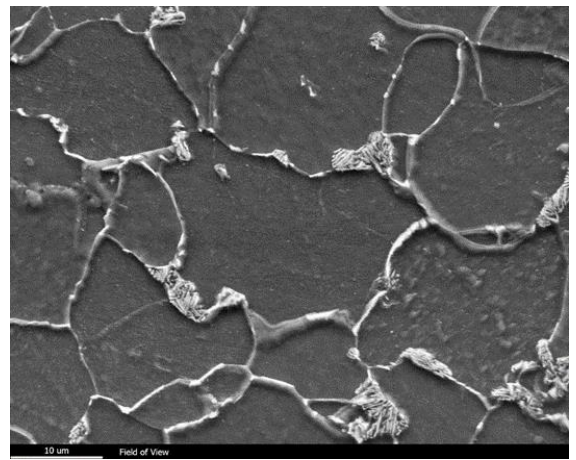


x 4000

а) Наружная поверхность

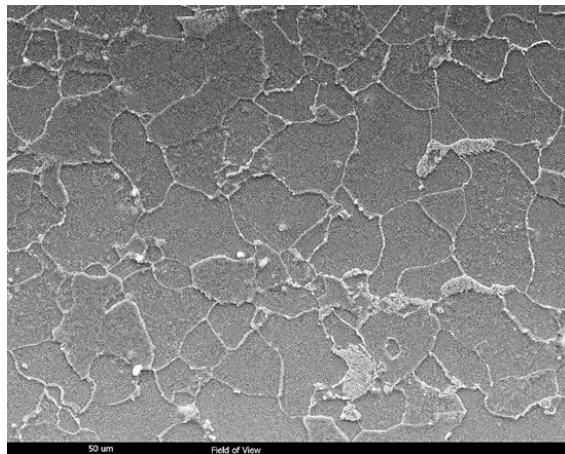


x 1000

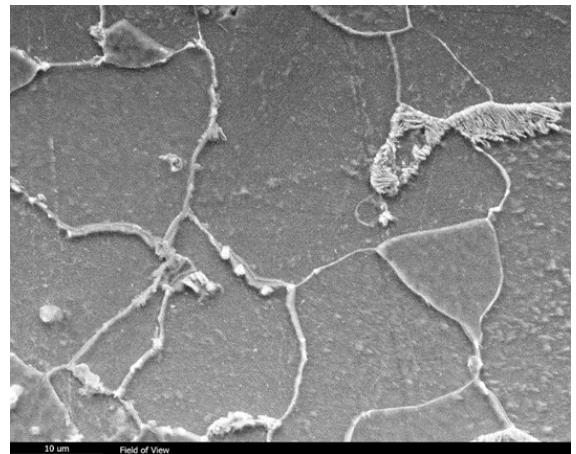


x 4000

б) Центр



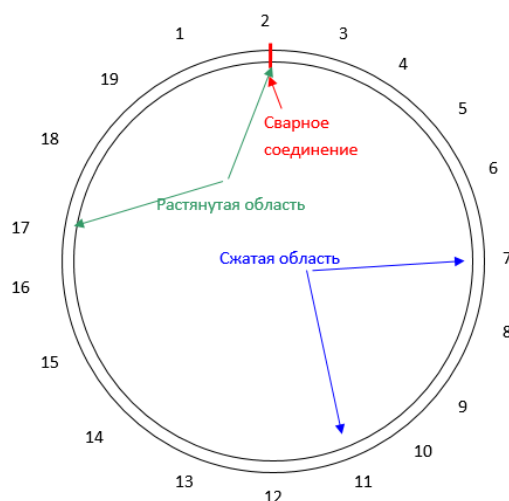
x 1000



x 4000

в) Внутренняя поверхность

Рис. 4.8 – Микроструктура металла отвода из стали марки 05ХГБ по толщине стенки. Область сварного соединения



Значения твердости металла отвода

Маркировка	Область замера	Точка замера/ Значение твердости HRB																		
		1	2 шов	3	4	5	6	7	8	9 сж.	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19 раст.
Отвод	Наружная стенка	69,0	66,5	68,0	68,5	72,0	72,0	69,5	71,0	69,0	72,5	72,0	71,0	70,5	71,5	72,0	69,5	69,5	69,5	67,5
	Центральная область	71,0	70,5	70,5	69,0	72,0	72,0	70,0	71,5	69,5	71,0	71,5	69,0	72,0	73,0	71,5	70,0	69,5	69,0	69,5
	Внутренняя стенка	70,0	70,0	69,5	70,5	70,0	69,5	69,0	71,0	67,5	69,5	71,0	69,0	71,0	71,5	68,0	67,5	69,5	67,5	69,0

Рис. 4.9 – Измерение твердости по периметру и толщине стенки металла отвода

Таблица 4.6 – Механические свойства отводов из стали 05ХГБ без термической обработки

Основной металл						Сварное соединение. Ударная вязкость, КСУ-60, Дж/см ²
Временное сопротивление разрыву, σ_B , МПа	Предел текучести, σ_T , МПа	Отношение σ_T/σ_B	δ , %	Ударная вязкость, КСУ-60, Дж/см ²	Ударная вязкость, КСV-20, Дж/см ²	
451	353	0,78	40,5	326	367	356
452	358	0,79	43	347	353	332
				343	353	334
Требования НД для группы прочности К52						
≥ 510	353-510	$\leq 0,87$	≥ 23			

Выводы по главе 4

1. Технология формообразования отводов из сварной трубы - заготовки 05ХГБ обеспечивает идентичность структуры и свойств по толщине стенки и разных областей отводов:

- твердость металла отвода относительно однородна по периметру и толщине стенки и составляет 66,5-72,5HRB;

- структура металла отвода феррито-перлитная, идентичная по строению для областей растяжения, сжатия, а также сварного соединения и характерна для металла, подвергнутого нормализации.

2. Для получения высоких эксплуатационных свойств необходимо разработать режим термической обработки отводов из стали 05ХГБ.

ГЛАВА 5

СТРУКТУРНОЕ СОСТОЯНИЕ СТАЛИ 05ХГБ, ОБЕСПЕЧИВАЮЩЕЕ СОЧЕТАНИЕ ВЫСОКИХ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И СТОЙКОСТИ СДТ В УГЛЕКИСЛЫХ НЕФТЕПРОМЫСЛОВЫХ СРЕДАХ

За последнее время разработаны и успешно применяются новые низкоуглеродистые стали с бейнитной закаливаемостью 13ХФА, 13ХФЧА, 05ХГБ, 08ХМА, 06ХГФБ, 08ХМФБЧА, 15Х5МФБЧ. Это позволило значительно повысить механические свойства трубной продукции и несколько увеличить стойкость к углекислотной коррозии (легирование хромом 0,5-1,0 %) нефтепромысловых труб.

Однако, вопросы обеспечения необходимого уровня работоспособности и надёжности нефтепромысловых трубопроводных систем еще требуют своего решения. Не вызывает сомнений, что бейнитные структуры, обладающие уникальным сочетанием высоких прочностных и пластических свойств ещё долгое время, будут базовыми для трубных сталей. Формированию бейнитных структур и связи их морфологии с механическими свойствами в литературе уделено большое внимание [147-153]. В то же время исследования по коррозионной стойкости бейнитных структур практически отсутствуют. Нет представлений о сопротивлении коррозионно-механическому разрушению низкоуглеродистых карбидных и бескарбидных бейнитов в нефтепромысловых средах. Необходимы исследования коррозионной стойкости бейнитных структур, на основе которых можно решать вопросы выбора состава и структурного состояния сталей для изготовления нефтепромысловых трубопроводных систем. Все перечисленные трубные стали после закалки в воду имеют структуру, речного бескарбидного бейнита, что позволяет ставить вопрос о коррозионной стойкости этого вида бейнитных структур.

5.1 Режимы термообработки. Структурное состояние и свойства стали 05ХГБ после закалки в воду с разных температур

Для получения представлений о связи морфологии низкоуглеродистого бейнита с его прочностью и коррозионной стойкостью исследовали несколько разновидностей бейнитных структур, полученных при закалке с разных температур, и последующем отпуске. Были выбраны четыре температуры закалки: 960, 920, 880 и 840 °С. Критические точки стали 05ХГБ $A_{c1}=751^{\circ}\text{C}$ и $A_{c3}=892^{\circ}\text{C}$ (рис. 5.1). При 960 и 920 °С закалка происходит из аустенитной области, при 880 и 840 °С из верхнего и среднего интервала межкритических температур. Более высокие механические свойства (выше группы прочности К52) обеспечивают только два режима закалки: 920 и 880 °С на которых проводили дальнейшие исследования. Структурное состояние металла отводов из стали 05ХГБ после закалки от температур 920 °С и 880 °С показано на рис. 5.2-5.8 а механические и коррозионные свойства в таблице 5.1.

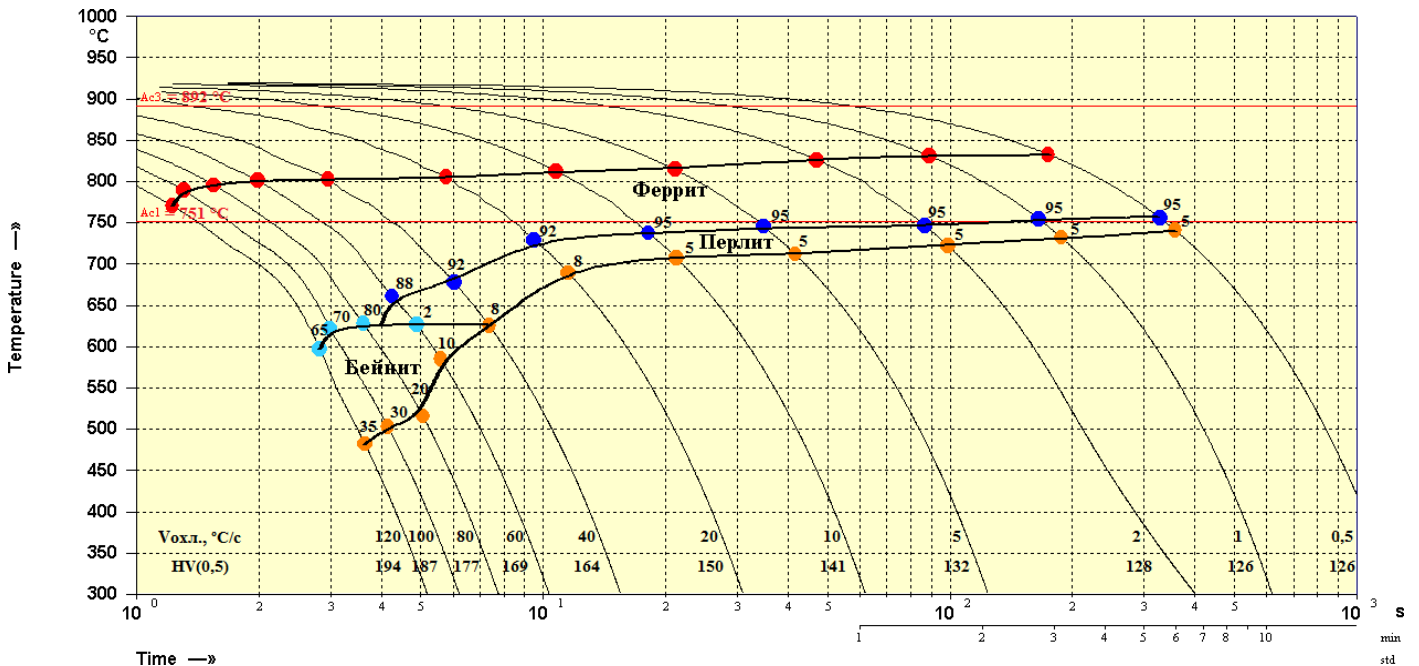
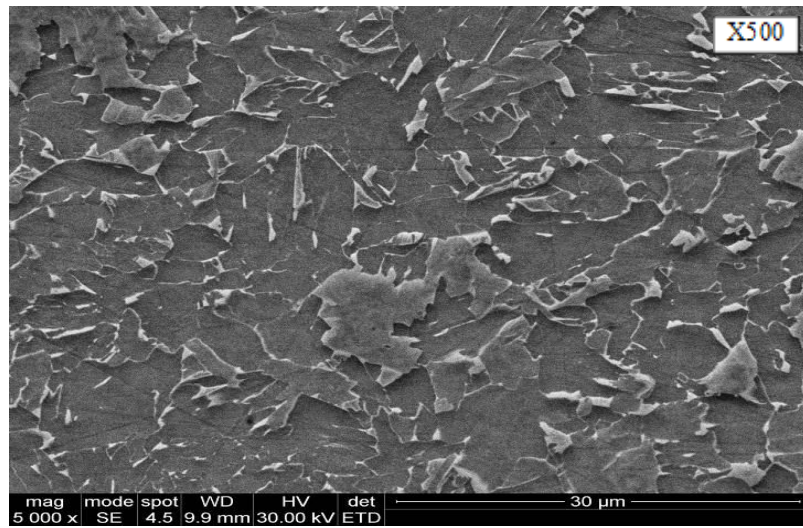
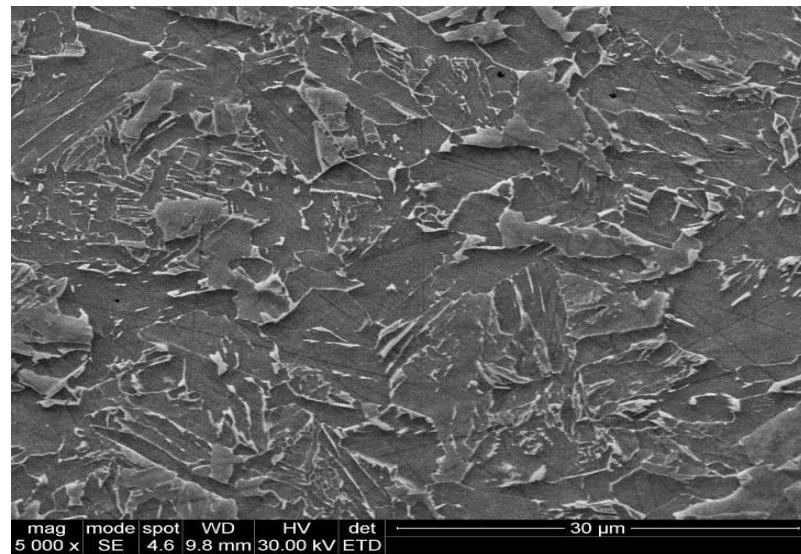


Рис. 5.1 – Термокинетическая диаграмма распада переохлажденного аустенита стали 05ХГБ (данные АО «ВМЗ»)

Наружная
поверхность



Центр
сечения



Внутренняя
поверхность

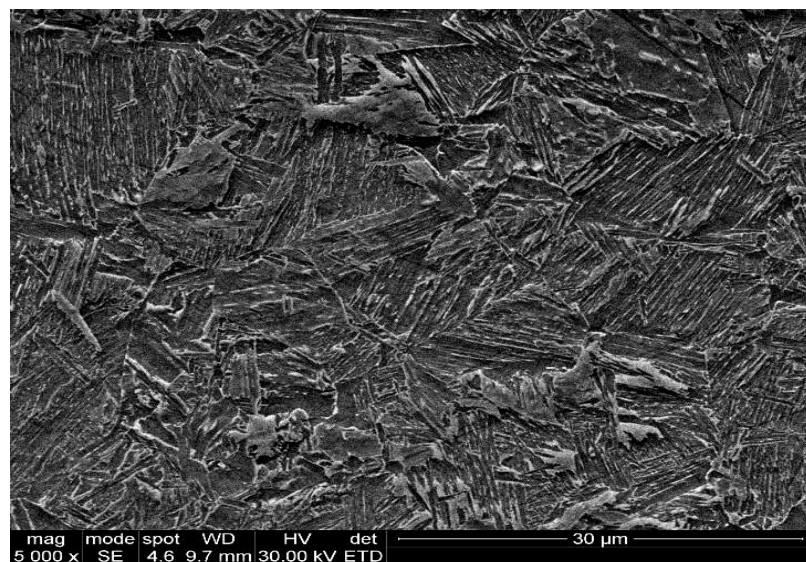
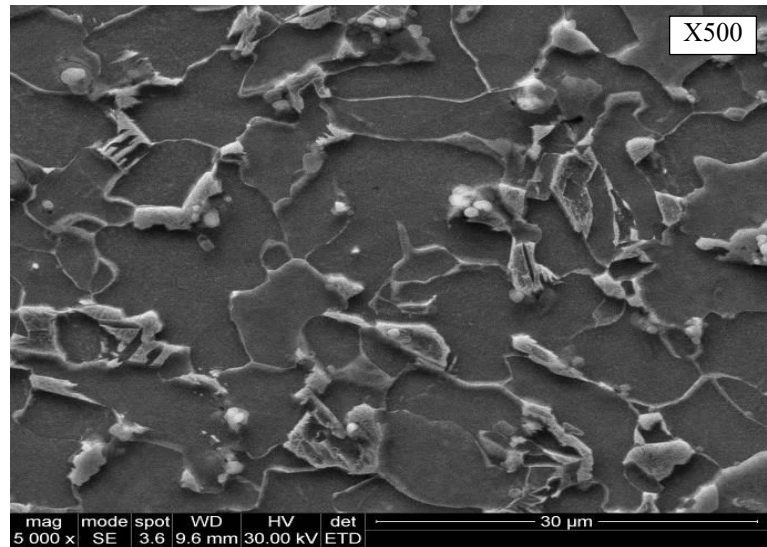


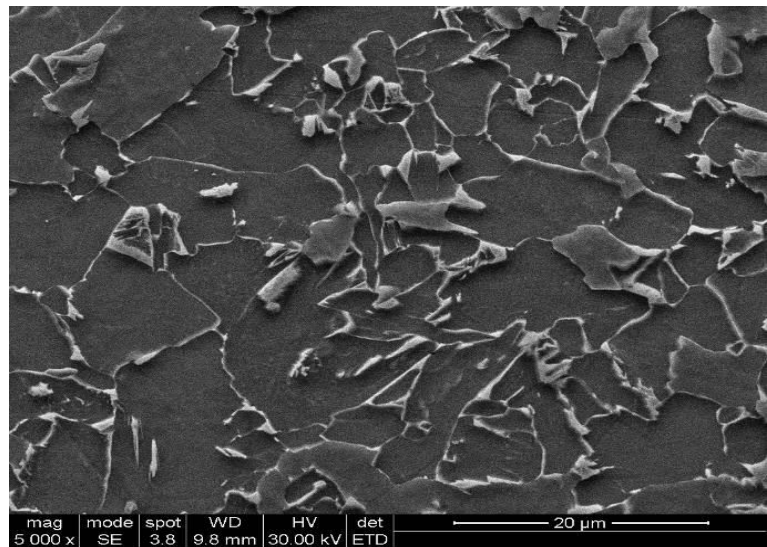
Рис. 5.2 – Структура металла отводов из стали 05ХГБ, после закалки 960°C.

Область сжатия

Наружная
поверхность



Центр
сечения



Внутренняя
поверхность

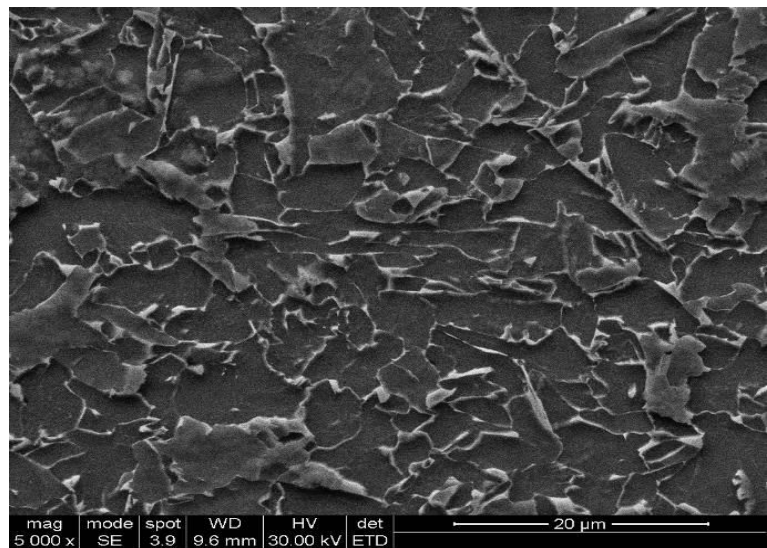


Рис. 5.3 – Структура металла отводов из стали 05ХГБ, после закалки 920°C.

Область сжатия

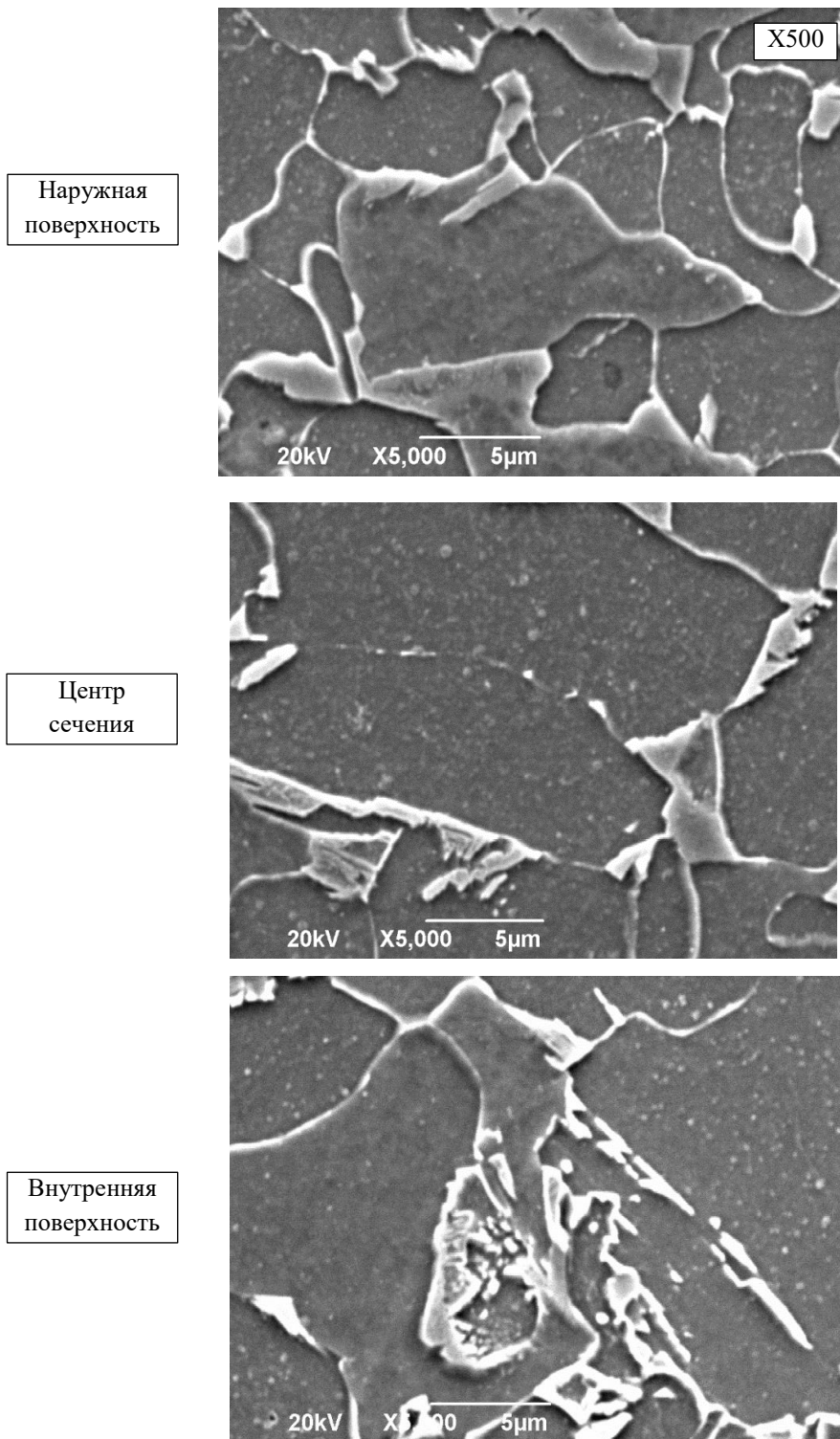


Рис. 5.4 – Структура металла отводов из стали 05ХГБ, после закалки 880°С.

Область сжатия

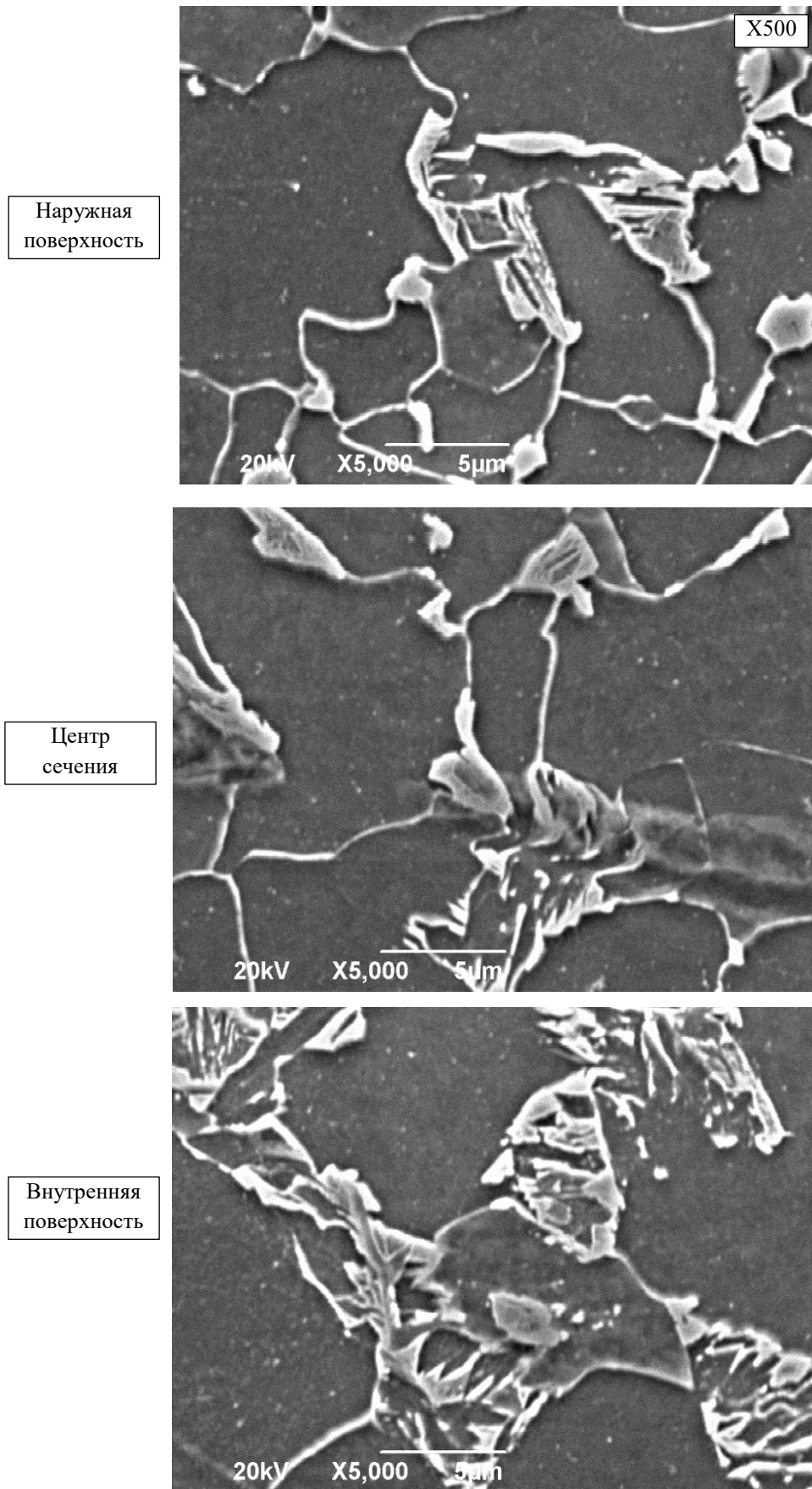


Рис. 5.5 – Структура металла отводов из стали 05ХГБ, после закалки 880°C.

Область растяжения

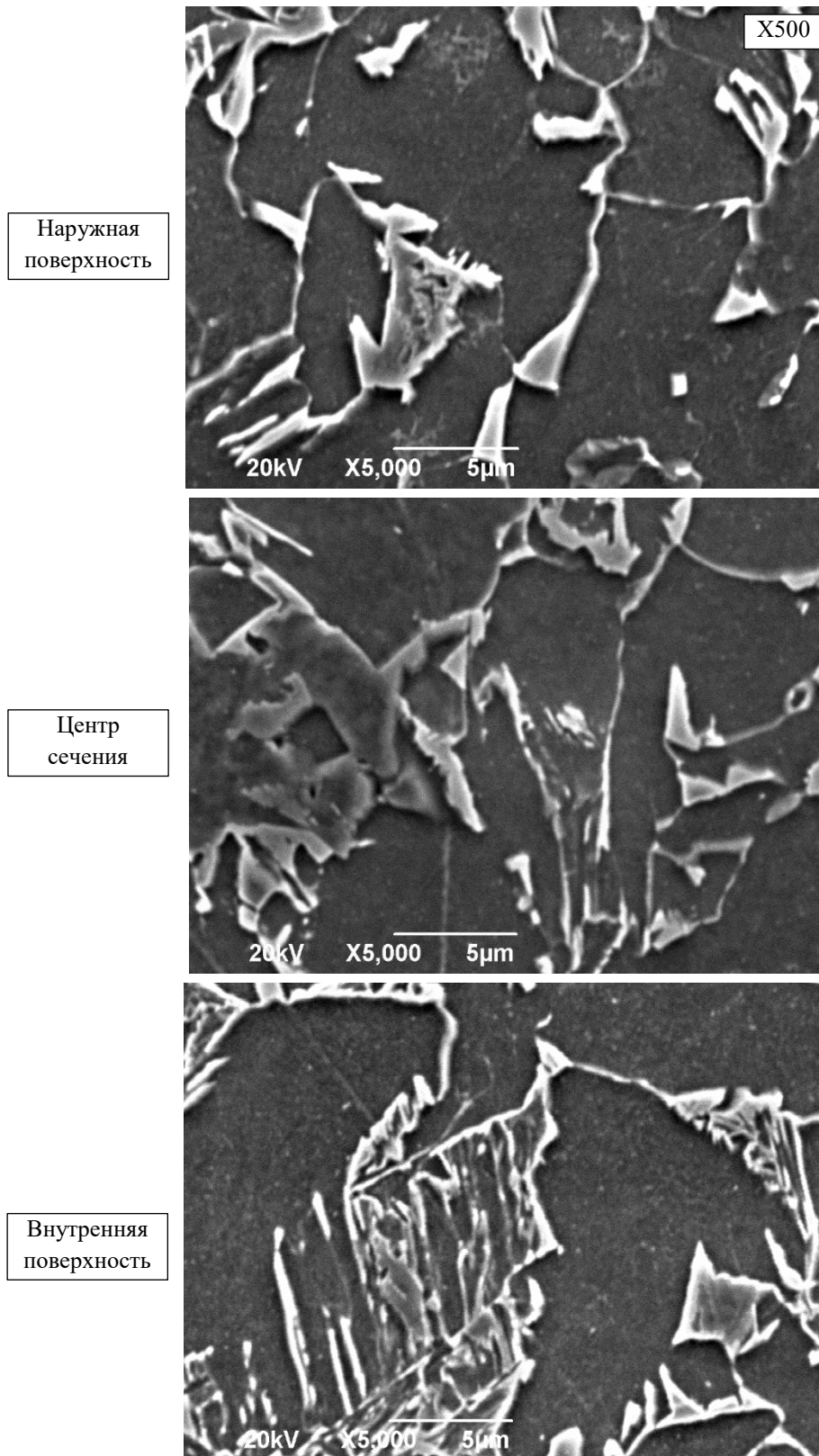
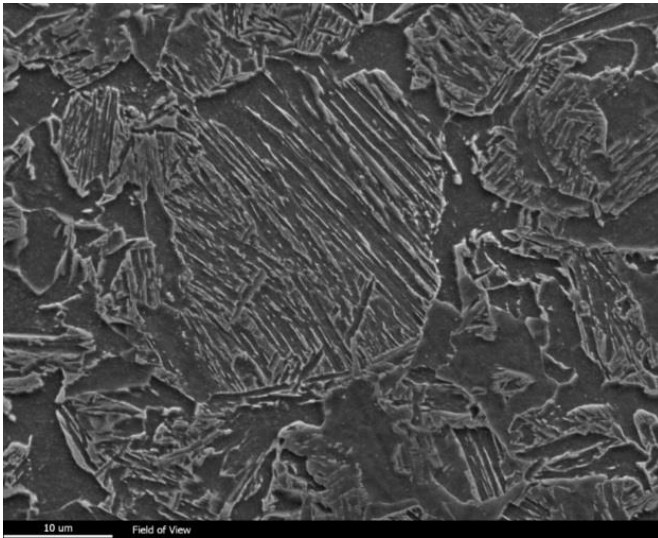


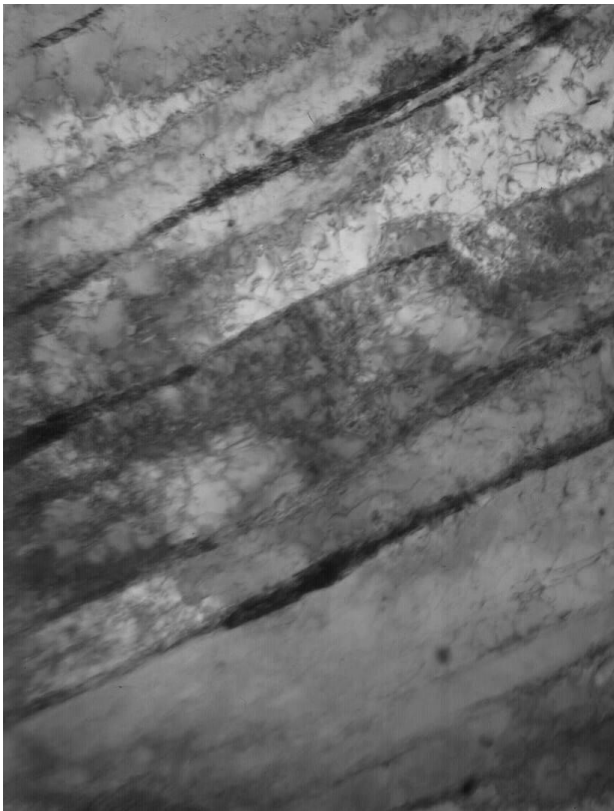
Рис. 5.6 – Структура металла отводов из стали 05XГБ, после закалки 880°C (Зона сварного соединения)



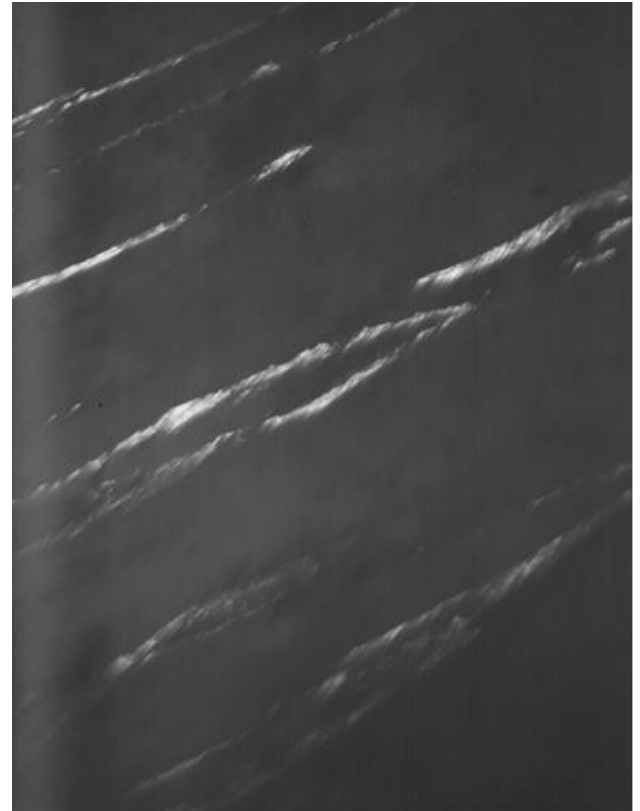
а)



б)



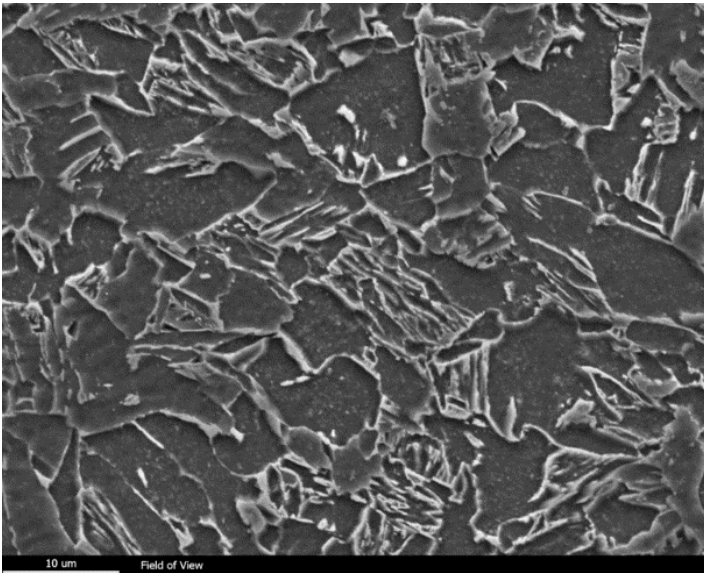
в) x 18000



г) x 18000

а - сканирующая электронная микроскопия; б - микродифракция ($\alpha\text{Fe} + \gamma\text{Fe}$); в - электронная микроскопия на просвет; г - электронная микроскопия на просвет (темнопольное изображение)

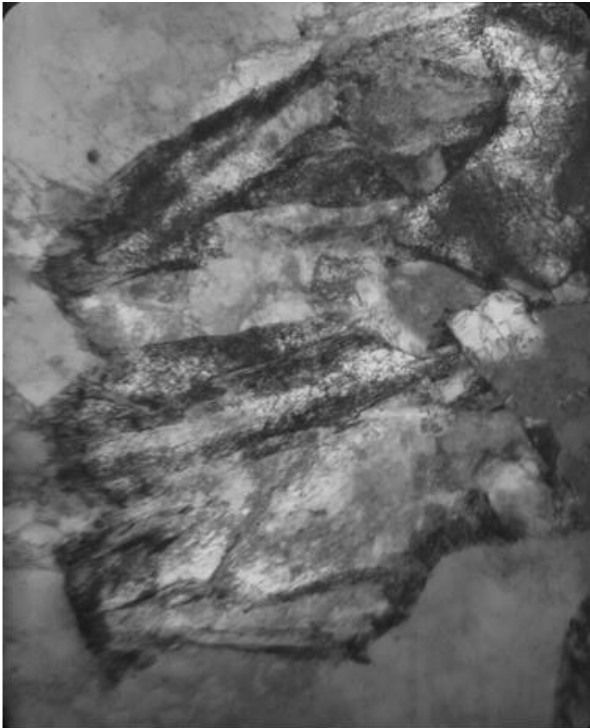
Рис. 5.7 – Микроструктура стали 05ХГБ после закалки в воду с 920°C



а)



б)



в) x 8000



г) x 18000

*а- сканирующая электронная микроскопия; б- микродифракция (α Fe+ γ Fe);
в-г электронная микроскопия на просвет*

Рис. 5.8 – Микроструктура стали 05ХГБ после закалки в воду с 880°C

Металл отводов относительно однородный существенных отличий структур (рис. 5.2-5.7) и механических свойств по толщине стенки и в характерных зонах отводов (сжатия, растяжение сварной шов) не наблюдали.

После закалки от 920 °С структура стали 05ХГБ состоит из бейнитных зёрен и избыточного феррита до 10% (рис.5.7). Бейнитные зёрна представлены колониями разнонаправленных реек бейнитного феррита, по границам реек располагаются тонкие прослойки остаточного аустенита. При закалке от 880°С (рис.5.8) количество избыточного феррита увеличивается до 20%. Бейнитные зёрна разнонаправлены и более мелкие. Остаточный аустенит встречается в виде тонких прослоек или микрообъёмов неправильной угловой формы.

5.2 Изменение структуры и свойств металла отводов из стали 05ХГБ с ростом температуры отпуска

Образцы, закаленные от температур 920 °С и 880 °С подвергали среднему и высокому отпуску при температурах 300, 400, 500 и 600 °С. В температурном интервале отпуска до 600 °С рекристаллизационные процессы не развиваются и сохраняются высокие прочностные свойства, полученные при закалке. В работе выбраны десять режимов термической обработки, для которых подробно исследовано структурное состояние (сканирующая электронная микроскопия на просвет) а также определены плотность дислокаций и напряжения 2^{го} и 3^{го} рода. Изучены механические и коррозионные свойства, соответствующие каждому структурному состоянию. Структуры представлены на рис.5.9 - 5.10, изменение механических и коррозионных свойств стали 05ХГБ от температуры отпуска приведено в табл.5.1 и на рис.5.11.

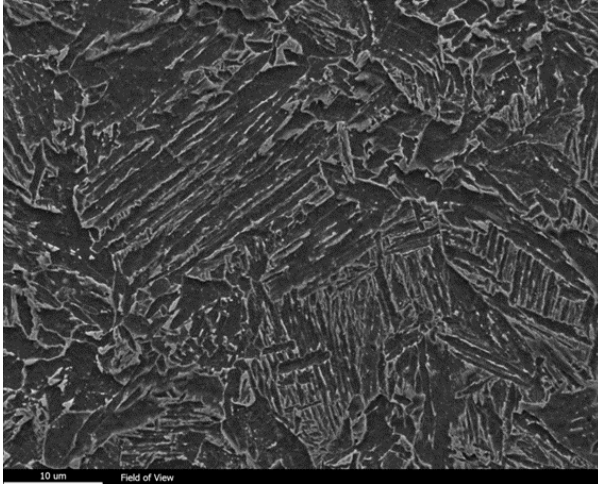
Характерным является то, что в интервале температур отпуска до 600 °С остаточные напряжения 2^{го} рода и плотность дислокаций практически не меняется. Напряжения 3^{го}— рода снижаются с ростом температуры отпуска, начиная с температур 400 °С более резко (табл.5.2).

Изменение механических свойств и коррозионной стойкости.

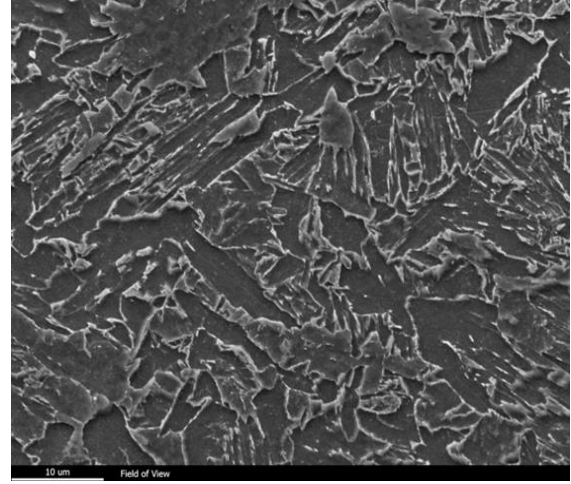
Изменение механических (HRB , σ_b , σ_t , δ , KCV^{50}) и коррозионных свойств (BP , $СКРН$, V_{CO_2}) для стали 05ХГБ приведены в табл.5.1 и для наглядности в графическом виде представлены на рис.5.11. Видно, что высокие прочностные свойства (σ_b , σ_t) сохраняются до температуры отпуска 400 °С. Пластичность (δ , KCV^{50}) после закалки и в температурном интервале отпуска до 600 °С имеет высокие значения. Интенсивность коррозионного разрушения (BP , $СКРН$, V_{CO_2}) мало изменяются с ростом температуры отпуска до 600 °С.

Таким образом, сочетание высоких значений прочностных, пластических свойств и сопротивления коррозионному разрушению в нефтепромысловых средах обеспечивают структуры речного, бескарбидного, низкоуглеродистого бейнита после среднего отпуска. Для деталей, работающих в менее агрессивных нефтепромысловых средах (низкие содержания CO_2 , H_2S и ионов Cl) отпуск бейнитных структур можно не проводить.

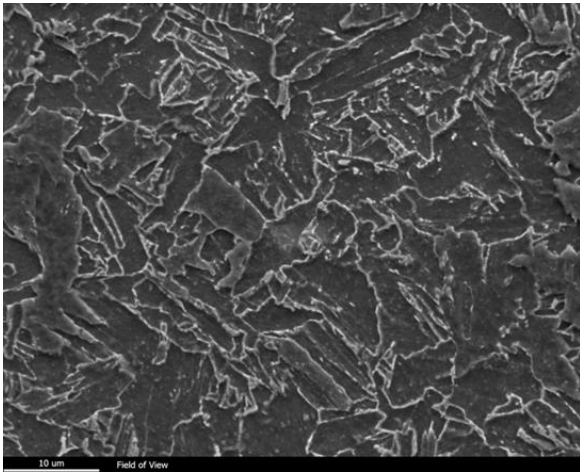
Проведённый комплекс исследований позволил описать последовательность трансформации структурного состояния и изменения свойств низкоуглеродистого речного бескарбидного бейнита в процессе отпуска.



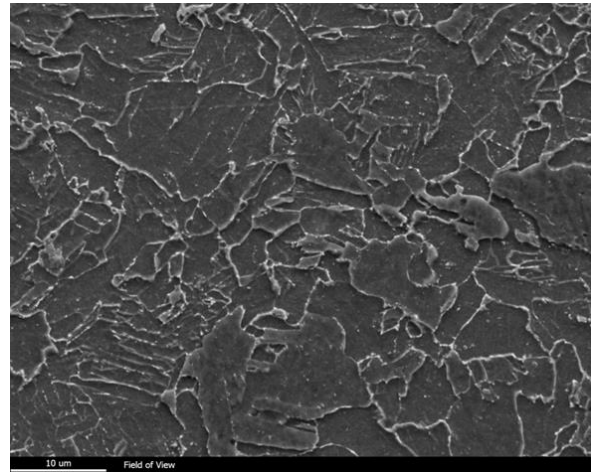
а)



б)

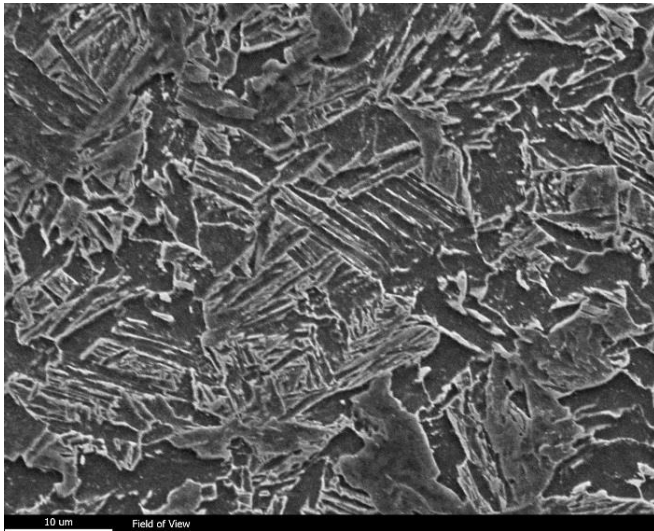


в)

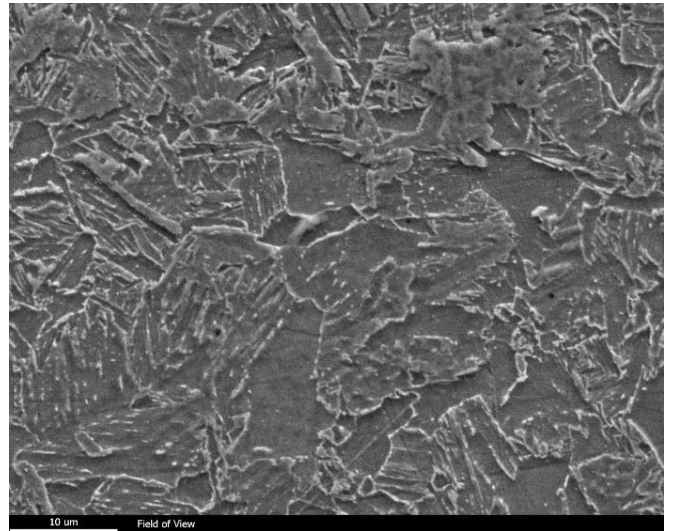


г)

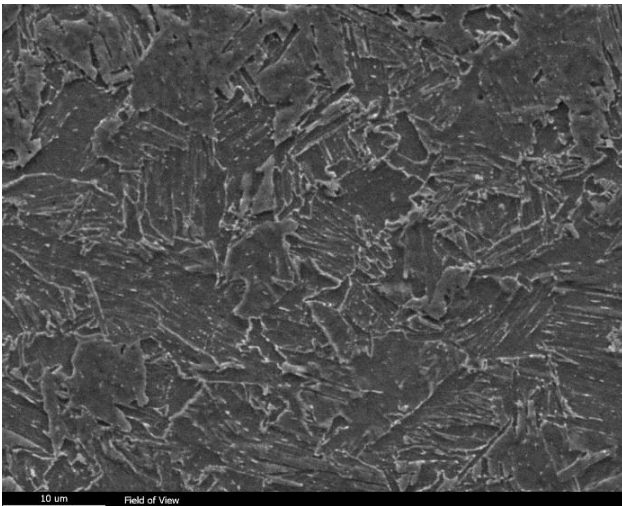
Рис.5.9 – Микроструктура стали 05ХГБ после закалки от 920 °С и отпуска при температурах: а- 300 °С, б- 400 °С, в- 500 °С, г- 600 °С



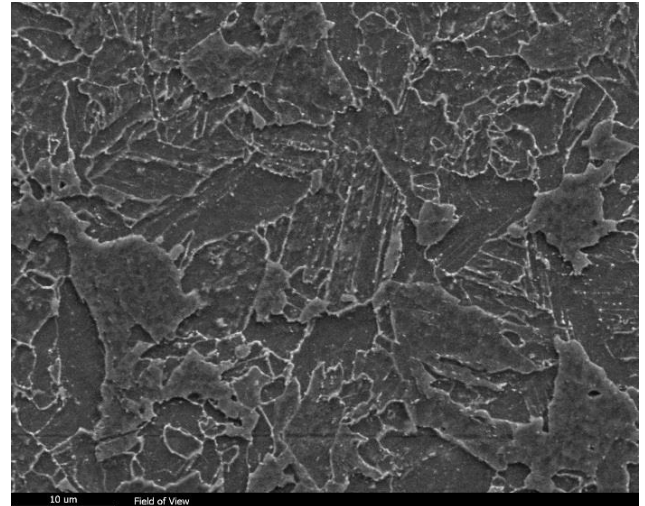
а)



б)



в)



г)

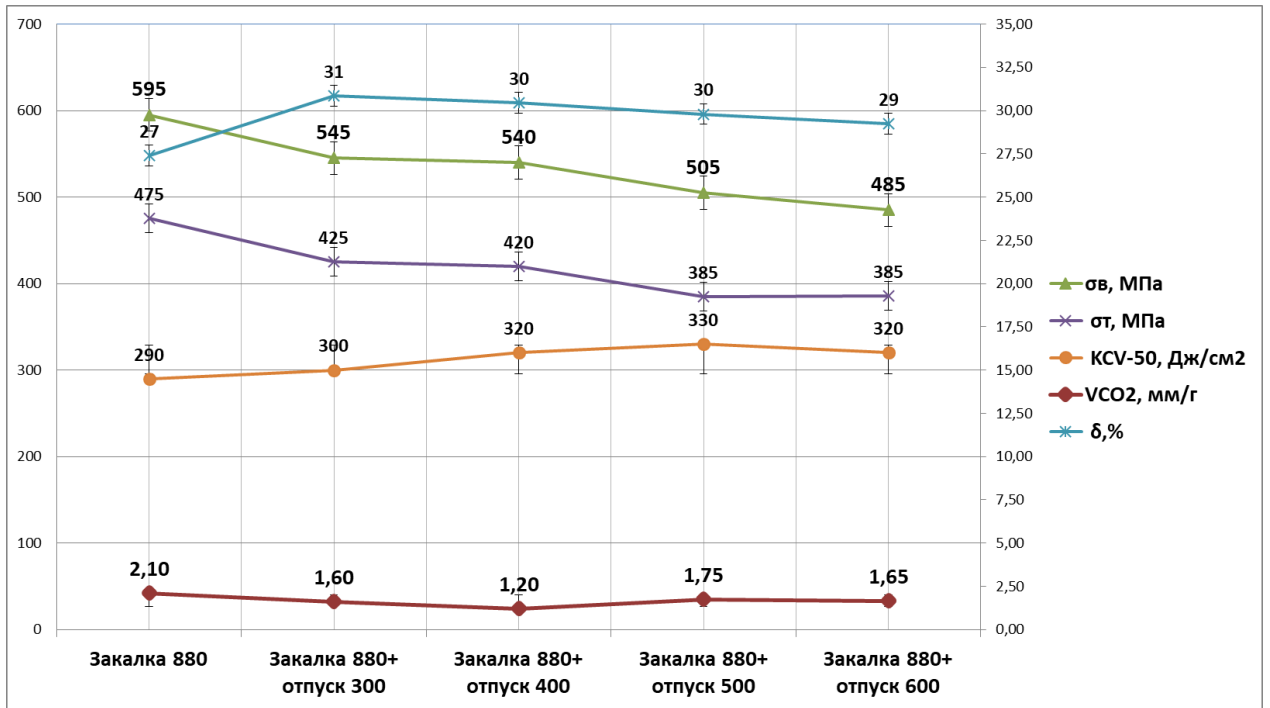
Рис.5.10. Микроструктура стали 05ХГБ после закалки от 880 °С и отпуска при температурах: а- 300 °С, б- 400 °С, в- 500 °С, г- 600 °С

Таблица 5.1 – Механические свойства и коррозионная стойкость стали 05ХГБ
после разных режимов термообработки

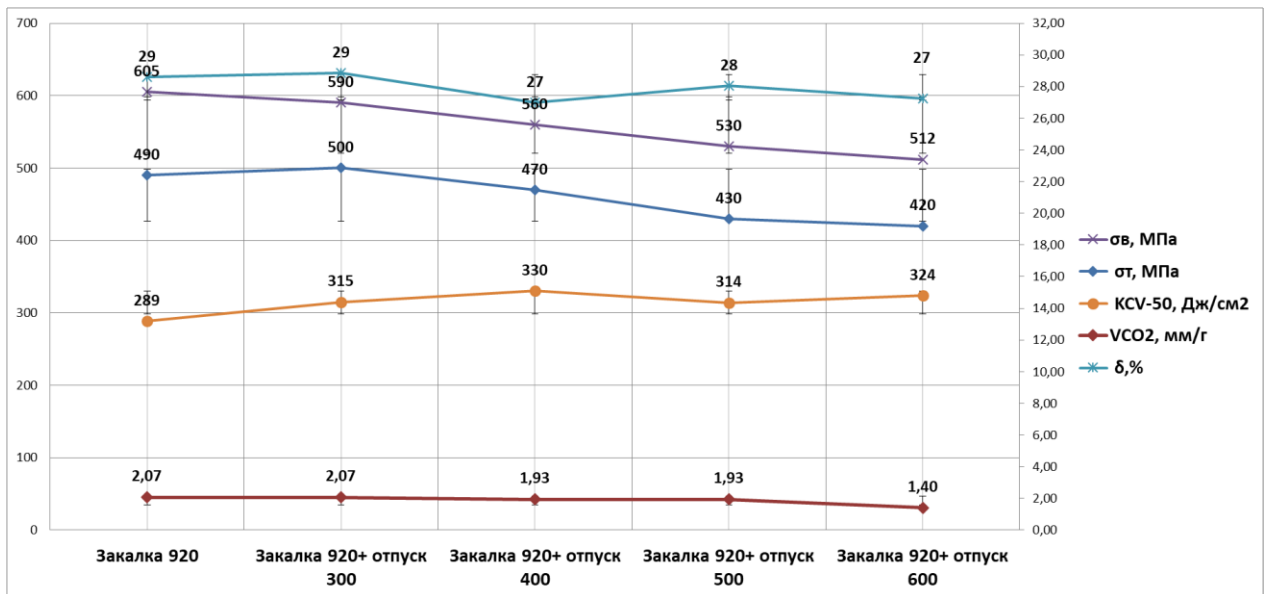
Режим ТО	Механические свойства					Коррозионные свойства			
	Твердость, HRB	Временное сопротивление σв, МПа	Предел текучести, σт, МПа	Относительное удлинение, δ, %	Ударная вязкость, KCV ⁻⁵⁰ , Дж/см ²	Скор. коррозии V _{CO₂} , мм/г	Водород-ное растрескивание		СКРН σ _{th} =%σ _τ
							CLR, %	CTR, %	
Закалка 920	98	605	490	29	289	2,07	0	0	70
Закалка 920+ отпуск 300	97	590	500	29	315	2,07	0	0	70
Закалка 920+ отпуск 400	94	560	470	27	330	1,93	0	0	70
Закалка 920+ отпуск 500	91	530	431	28	314	1,93	0	0	70
Закалка 920+ отпуск 600	90	512	418	27	324	1,40	0	0	70
Закалка 880	96	595	475	27	290	2,10	0	0	70
Закалка 880+ отпуск 300	96	545	425	31	300	1,60	0	0	70
Закалка 880+ отпуск 400	92	540	420	30	320	1,20	0	0	70
Закалка 880+ отпуск 500	90	505	385	30	330	1,75	0	0	70
Закалка 880+ отпуск 600	85	485	385	29	320	1,65	0	0	70
Группа прочности К52	≥92	510-630	≥353	≥20	≥58,8	-	≤6	≤3	-

Таблица 5.2 – Изменение остаточных напряжений 2^{го} рода, 3^{го} рода и плотности дислокаций с ростом температуры отпуска

№	Термообработка	Остаточные напряжения 2 ^{го} рода, МПа	Остаточные напряжения 3 ^{го} рода, МПа	Плотность дислокаций $\rho \cdot 10^{14}$, м ⁻²
1	Закалка 920	740	570	5,4
2	Закалка 920+ отпуск 300	690	460	4,88
3	Закалка 920+ отпуск 400	700	215	4,7
4	Закалка 920+ отпуск 500	705	90	4,5
5	Закалка 920+ отпуск 600	690	45	4,0
1	Закалка 880	740	170	5,6
2	Закалка 880+ отпуск 300	760	145	4,9
3	Закалка 880+ отпуск 400	690	110	5,8
4	Закалка 880+ отпуск 500	670	105	5,0
5	Закалка 880+ отпуск 600	650	95	4,6



а)



б)

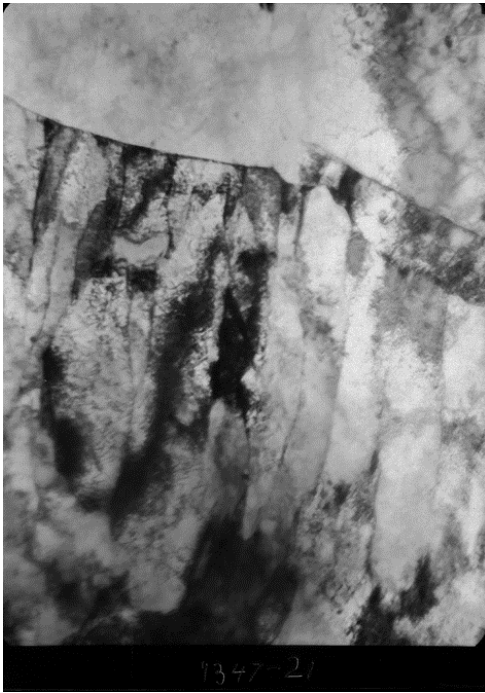
а) – закалка от 880°C; б) – закалка от 920°C

Рис. 5.11 – Изменение механических свойств и коррозионной стойкости стали 05XГБ от температуры отпуска

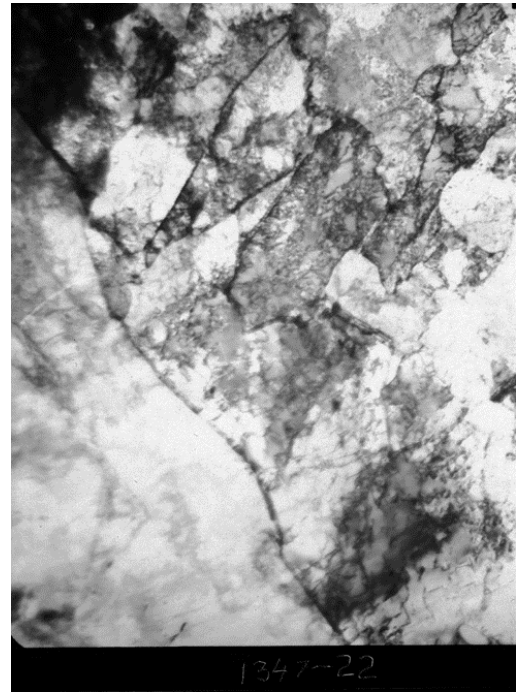
5.3 Последовательность трансформации структуры и изменение механических свойств низкоуглеродистого реечного бескарбидного бейнита в процессе отпуска

Бескарбидный реечный бейнит с ростом температуры отпуска претерпевает ряд последовательных изменений и превращается в смесь феррита со сферическими карбидными частицами.

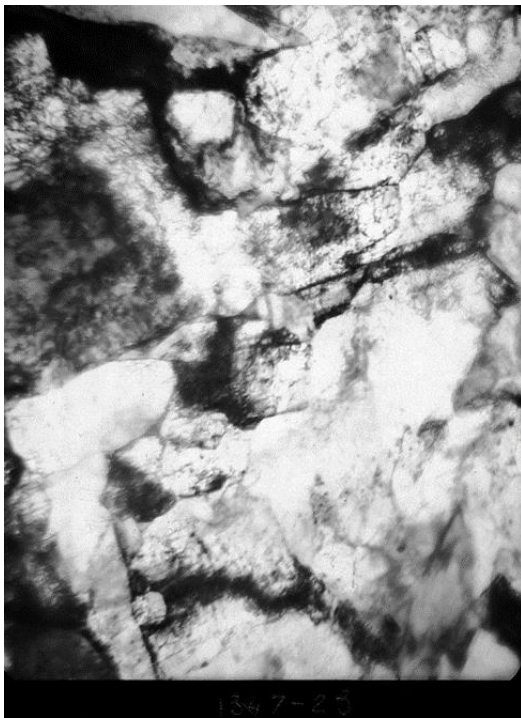
Температурная стабильность непревращенного аустенита в бейнитных структурах рассмотрены в работах [152-154]. Преобладает мнение, что частицы АМ – фазы размером 1-3 мкм, составляющие 2-7% в объеме структуры, распадаются в температурном интервале отпуска 300-400 °С. В реечном бейните стали 05ХГБ непревращенный аустенит располагается по границам реек в виде тонких прослоек $\approx 0,1$ мкм и его распад можно ожидать при более низких температурах. Ранее проведенные исследования для сталей 08ХФА и 08ХМФА с аналогичной структурой реечного низкоуглеродистого бескарбидного бейнита показали, что остаточный аустенит распадается при нагреве на 200 °С. Дополнительные эксперименты для стали 05ХГБ также показали, что прослойки непревращенного аустенита исчезают после отпуска при 200 °С (рис.5.12). При отпуске 300 °С в избыточном феррите появляются карбидные выделения (рис.5.13). Повышение температуры отпуска до 400 °С вызывает развитие процессов полигонизации (рис.5.14), при этом общая плотность дислокаций практически не изменяется. Отпуск при 500 °С приводит к появлению карбидных частиц на границе реек бейнитного феррита и увеличения их количества в избыточном феррите (рис.5.15). Выделение карбидных частиц в избыточном феррите при более низких температурах отпуска по сравнению с бейнитным ферритом обусловлено большей плотностью и развитостью дислокационных структур в бейнитном феррите, которые закрепляют и уменьшают подвижность атомов углерода. Повышение температуры отпуска до 600 °С (рис.5.16) вызывает развитие процессов рекристаллизации, карбидные частицы сфероидизуются и увеличиваются в размерах.



x18000



x18000



x18000

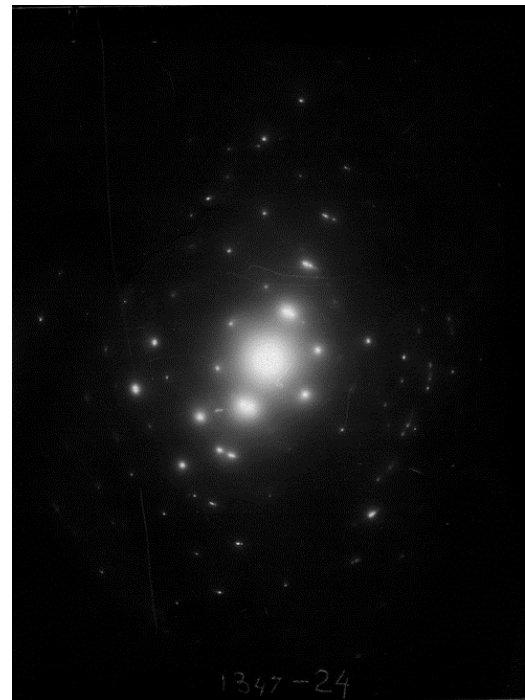
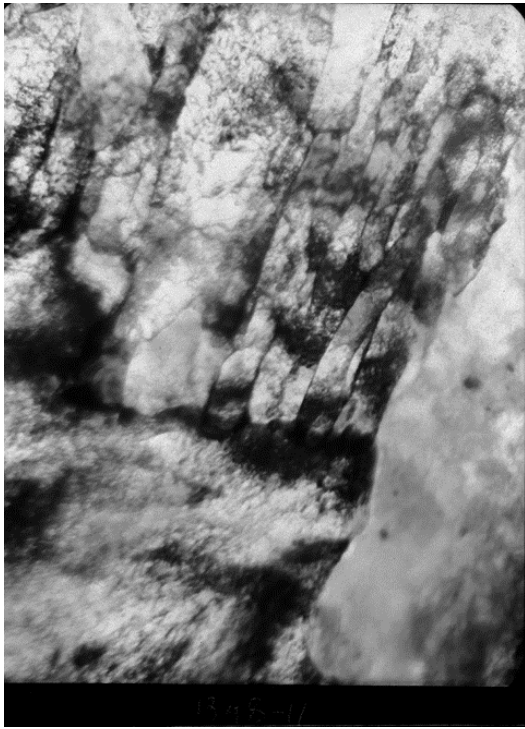
микродифракция ($\alpha\text{Fe} + \gamma\text{Fe}$)

Рис. 5.12 – Микроструктура отводов из стали 05ХГБ. Закалка 920 + отп. 200°C (Электронная микроскопия на просвет)



x18000



x15000



x13000

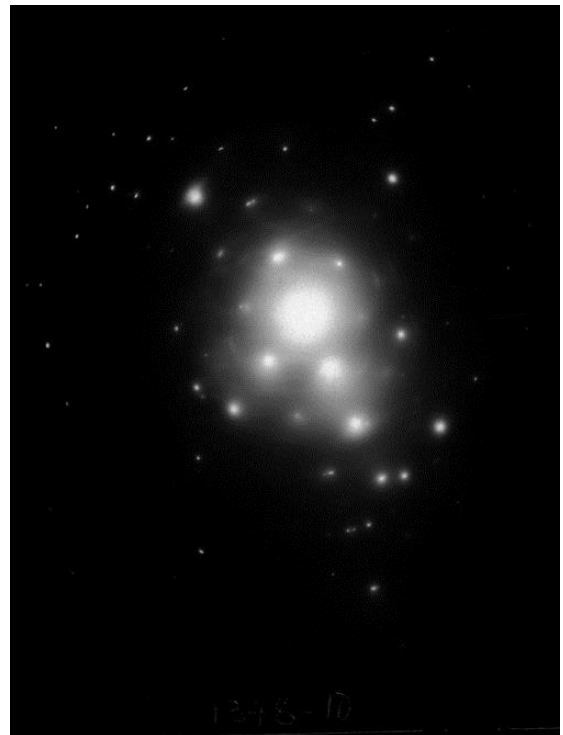
микродифракция ($\alpha\text{Fe} + \gamma\text{Fe}$)

Рис. 5.13 – Микроструктура отводов из стали 05ХГБ. Закалка 920 +
отп.300°C (Электронная микроскопия на просвет)



x9000



x9000



x18000

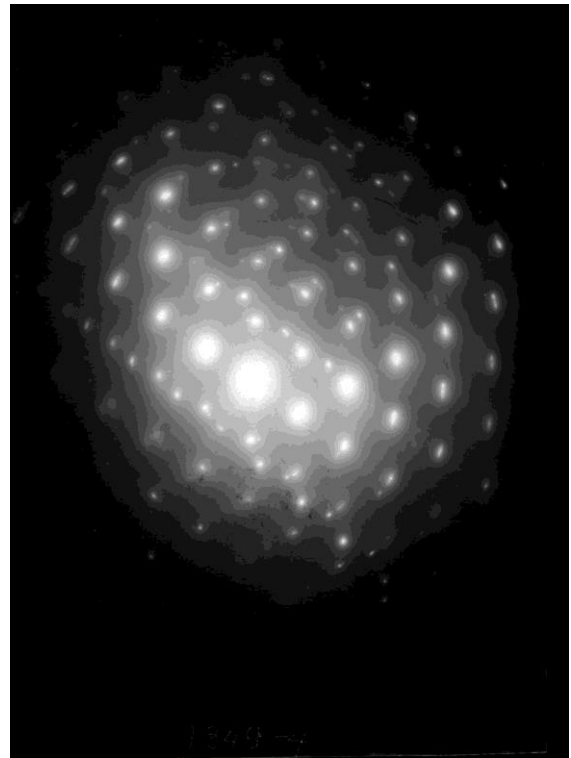
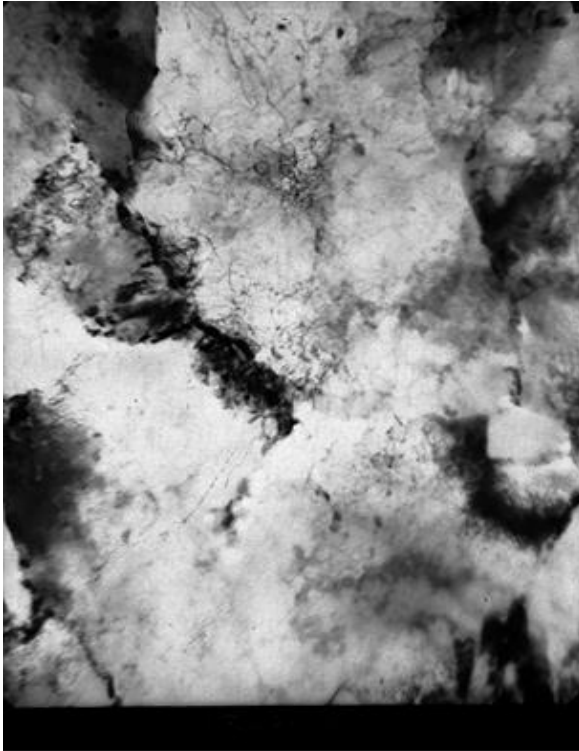
микродифракция ($\alpha\text{Fe} + \gamma\text{Fe}$)

Рис. 5.14 – Микроструктура отводов из стали 05ХГБ. Закалка 920 + отп.400°C
(Электронная микроскопия на просвет)



x14000

x13000 граница бывших γ/γ зерен

x18000

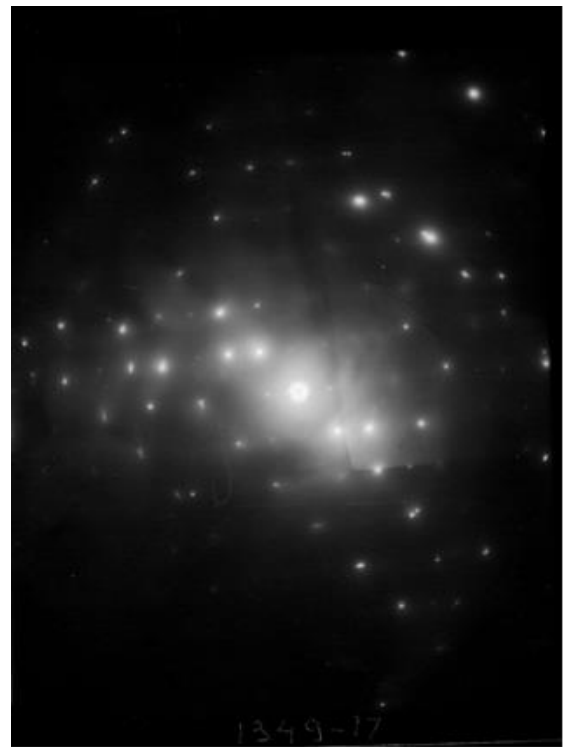
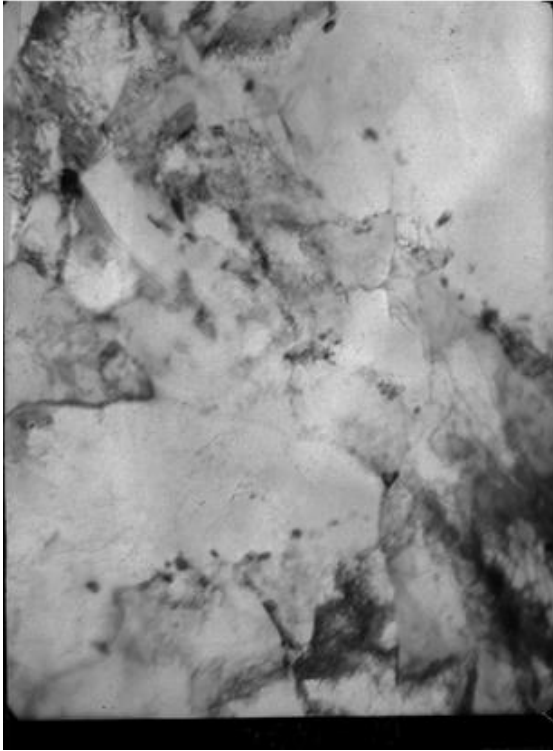
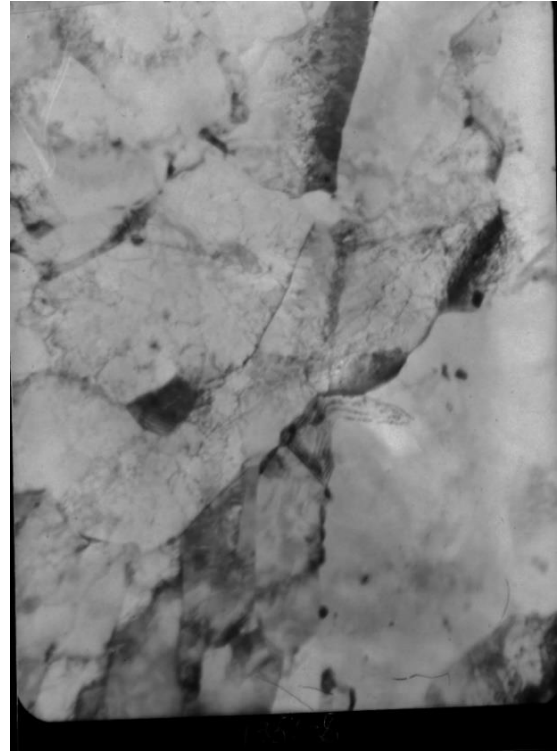
микродифракция ($\alpha\text{Fe} + \gamma\text{Fe}$)

Рис. 5.15 – Микроструктура отводов из стали 05XГБ. Закалка 920 + отп. 500°C.

(Электронная микроскопия на просвет)



x18000



x18000



x18000

микродифракция ($\alpha\text{Fe} + \gamma\text{Fe}$)

Рис. 5.16 – Микроструктура отводов из стали 05XГБ. Закалка 920 + отп. 600°C
(Электронная микроскопия на просвет)

Как показали проведенные исследования, сочетания механических свойств (выше группы прочности K52 и высокой коррозионной стойкости) обеспечивают 2 режима термической обработки: закалка от 920 °С и отпуск 400°С и закалка от 880 °С и отпуск 400°С (табл. 5.2). Структура стали 05ХГБ для каждого из этих режимов после закалки и отпуска показаны на рисунке 5.9 и 5.10. Закалка 920 °С обеспечивает более высокие прочностные свойства, а закалка 880 °С - более высокую коррозионную стойкость. Характерно, что у обоих рекомендованных режимов термообработки структурное состояние бейнитов идентичное и соответствует стадии начала рекристаллизации и резкому снижению остаточных напряжений. Для оценки коррозионной стойкости бейнитных структур были проведены сравнительные испытания отводов, изготовленных из традиционных сталей. Получены значения скорости коррозии: для стали 20 – 3.5 мм/год, и для стали 09Г2С – 2.9 мм/год, что в 2,5-3 раза выше чем для отводов из 05ХГБ.

По отработанной технологии формообразования из сварной трубы- заготовки по предложенным режимам термообработки для стали 05ХГБ (закалка с 920 °С в воду и отпуск при 400°С) была изготовлена промышленная партия отводов. С середины 2020 года она эксплуатируется в условиях месторождений Западной Сибири (ООО «Газпром Нефть»), за прошедшее время случаев коррозионного разрушения (отказов) отводов не отмечено.

Основные результаты и выводы по главе 5

1. Проведенные исследования последовательности эволюции структуры и изменения механических и коррозионных свойств низкоуглеродистого речного бескарбидного бейнита с ростом температуры отпуска позволяет выбирать режимы термообработки и структурное состояние, обеспечивающее необходимые эксплуатационные свойства.

2. Высокую работоспособность СДТ из стали 05ХГБ в нефтепромысловых средах обеспечивает закалка на речный бейнит и средний отпуск.

3. Отводы из стали 05ХГБ, полученные из электросварной трубы-заготовки (закалка + средний отпуск) по эксплуатационным свойствам, не уступают отводам из стали 13ХФА, изготовленным из цельнотянутых труб (двухкратная закалка + высокий отпуск).

4. Сталь 05ХГБ и предложенная технология термической обработки обеспечивают в условиях массового производства получение отводов повышенной прочности и коррозионной стойкости. Скорость коррозии в 2,5-3 раза ниже чем при использовании отводов, изготовленных из сталей 20 и 09Г2С.

5. Промышленная партия отводов, выполненная по разработанной технологии из сварной трубы, стали 05ХГБ безаварийно эксплуатируется на месторождениях ООО «Газпром Нефть» в Западной Сибири с середины 2020 г.

6. Структура речного бескарбидного бейнита обеспечивает сочетание высоких значений прочностных, пластических свойств и сопротивления коррозионному разрушению в нефтепромысловых средах.

7. Для речного бескарбидного низкоуглеродистого бейнита стали 05ХГБ во всем интервале температур отпуска стойкость к углекислотной коррозии практически не меняется, а прочность до отпуска 400°С снижается незначительно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Предложенная методика исследования состава и структуры продуктов коррозии позволила систематизировать информацию по их строению и развитию коррозионного разрушения сталей в нефтепромысловых средах.

2. Разработана технология и изготовлена опытная партия СДТ, повышенной прочности и коррозионной стойкости, из стали 13ХФА. Длительные промышленные испытания (3,5 года) показали её высокую коррозионную стойкость и стабильность механических свойств в нефтепромысловых агрессивных средах.

3. Геометрия, кинетика и интенсивность развития коррозионного разрушения индивидуальны для каждого вида СДТ и зависят от происходящих в нём изменений параметров потока.

4. В СДТ общая и локальная (язвенная) формы углекислотной коррозии и бактериальная коррозия зарождается и развивается более интенсивно, чем в прямолинейных участках трубопровода.

5. Скорость коррозионного разрушения соединительных деталей трубопроводов и её изменение со временем эксплуатации определяется суперпозицией двух переменных во времени процессов: углекислотной и бактериальной коррозий.

6. Структура речного бескарбидного бейнита обеспечивает сочетание высоких значений прочностных, пластических свойств и сопротивления коррозионному разрушению в нефтепромысловых средах.

7. Для речного бескарбидного низкоуглеродистого бейнита стали 05ХГБ во всем интервале температур отпуска стойкость к углекислотной коррозии практически не меняется, а прочность до 400 °С снижается незначительно.

8. Высокую работоспособность СДТ из стали 05ХГБ в нефтепромысловых средах обеспечивает закалка на речный бейнит и средний отпуск.

9. Отводы из стали 05ХГБ, полученные из электросварной трубы-заготовки (закалка + средний отпуск) по эксплуатационным свойствам, не уступают отводам

из стали 13ХФА, изготовленным из цельнотянутых труб (двухкратная закалка + высокий отпуск).

10. Сталь 05ХГБ и предложенная технология термической обработки обеспечивают в условиях массового производства получение отводов повышенной прочности и коррозионной стойкости. Скорость коррозии в 2,5-3 раза ниже чем отводов из сталей 20 и 09Г2С.

11. Промышленная партия отводов, выполненная по разработанной технологии из сварной трубы, стали 05ХГБ безаварийно эксплуатируется на месторождениях ООО «Газпром Нефть» в Западной Сибири с середины 2020 года. (Письмо – Приложение 1)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Завьялов В.В. Проблемы эксплуатационной надежности трубопроводов на поздней стадии разработки месторождений. М.: ВНИИОЭНГ, 2005. – 322 с.
2. Материалы по реализации «Программы повышения надежности трубопроводов» ОАО НК «Роснефть», 2012. – 122с.
3. Иоффе А. В. Научные основы разработки сталей повышенной прочности и коррозионной стойкости для производства нефтепромысловых труб/: дис. доктора техн. наук // - Пенза, 2018. – 314с.
4. Эфрон Л. И. Металловедение в «большой» металлургии. Трубные стали. М.: Металлургиздат, 2012, 696 с.
5. Выбойщик М. А., Иоффе А. В. Разработка стали, стойкой к углекислотной коррозии в нефтедобываемых средах / Перспективные материалы. Т. VII. Тольятти: Изд-во ТГУ, 2017. С. 115-160.
6. Пат. 2368836 С1 Российская Федерация. Высокопрочная труба для нефтяных скважин /Денисова Т. В., Иоффе А. В., Тетюева Т. В. и др. – Заявл. 06.05.2008; Оpubл. 27.09.2009.
7. Счастливец В. М., Табачников Т. И., Яковлева И. Л., Влияние температуры распада аустенита на морфологию бейнита и свойства низкоуглеродистой стали после термомеханической обработки. //ФММ. 2013. Т114. №5. с.457-467.
8. Колбасников Н. Г., Зотов О. Г., Шамшурин А. И. и др. Исследование бейнита речной морфологии в высокопрочной трубной стали. //МиТОМ.2013 №6. С. 3-9.
9. Рудской А. И. Научные основы управления структурой и свойствами сталей в процессе термомеханической обработки. – М.: РАН, 2019. – 276 с.
10. Ячевский М.Н. Расчет экономического ущерба от коррозии / Профессиональная покраска. – 2011. - №5 (46). – С. 45-49

11. ГОСТ 17380-2001 Детали трубопроводов бесшовные приварные из углеродистой и низколегированной стали. Общие технические условия. – М.: Стандартин-форм, 2001. – 47 с.
12. СП 284.1325800.2016 Трубопроводы промышленные для нефти и газа. Правила проектирования и производства работ.– М.: Стандартин-форм, 2016. – 208 с.
13. РД 153-39.4-113-01 Нормы технологического проектирования магистральных нефтепроводов. 2002. – 44с.
14. ГОСТ 5272-68 Коррозия металлов. Термины. – Введ. 1969 – 01 – 01. – М.: Изд-во стандартов, 1999. – 15 с.
15. Даминов А.А. Мониторинг коррозионной агрессивности технологических жидкостей и химических реагентов, применяемых в нефтедобыче / А.А. Даминов, В.В. Рагулин, М.М. Везирова // Коррозия Территории НефтеГаз. – 2010. - №2 (16). С. 48-55
16. Борисенкова Е. А. Разработка и применение методов исследования влияния состава и структуры материалов стальных труб на коррозионную стойкость в нефтяных средах/: дис. кандидата. техн. наук. // - Пенза, 2016.- 198 с.
17. Сухнат Ю.В. Предотвращение кислородной коррозии трубопроводов систем поддержания пластового давления и утилизации сточных вод / Ю.В. Сухнат, С.В. Бочаров и др. // Нефтяное хозяйство. 2008. №9. С. 45-52
18. РД 39-0147103-362-86 Руководство по применению антикоррозионных мероприятий при составлении проектов обустройства и реконструкции объектов нефтяных месторождений.1987. — 110с.
19. Ботвина Л. Р. Кинетика разрушения конструкционных материалов. - М., Наука, 1989. – 230 с.
20. Василенко И.И., Мелехов Р.К. Коррозионное растрескивание сталей. К.: Наук, думка, 1977. – 265с.
21. Стеклов О.И., Бодрихин Н. Г. и др. Испытание сталей и сварных соединений в наводороживающих средах. М.: Металлургия, 1992. — 128с.

22. Саакян Л.С., Ефремов А.П. Защита нефтегазового оборудования от коррозии. - М.: Недра, 1982. - 206 с.
23. Структура и коррозия металлов и сплавов: атлас : справочник/ под ред. Е. А. Ульянина. - М.: Metallurgy, 1989. - 399 с.
24. Шрейдер А. В. Водород в металлах / А. В. Шрейдер. - М. : Знание, 1979. - 64 с.
25. Арчаков Ю. И. Водородная коррозия стали.- М.: Metallurgy, 1985. – 192 с.
26. Колачев Б. А. Водородная хрупкость металлов. – М.: Metallurgy, 1985. – 217 с.
27. Штремель, М. А. Разрушение. В 2 кн. Кн. 2. Разрушение структур. – М.: МИСиС, 1997. – 527 с.
28. Мерсон Е. Д. Исследование механизма разрушения и природы акустической эмиссии при водородной хрупкости низкоуглеродистых сталей: дис. Канд. Физ.-мат. Наук/ 2016 – 157 с.
29. Гутман Э. М., Гетманский М. Д., Клапчук О. В., Кригман Л. Е. Защита газопроводов нефтяных промыслов от сероводородной коррозии - М.: НЕДРА, 1988. – 200 с.
30. NACE Standard TM0284-2003 Item No. 21215 Standard Test Method Evaluation of Pipeline and Pressure Vessel Steels for Resistance to Hydrogen-Induced Cracking.
31. ANSI/NACE Standard TM0177-96 Item No. 21212 Standard Test Method Laboratory Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking and Stress Corrosion Cracking in H₂S Environments.
32. NACE Standard TM 0194-2004 Item No. 5523 Practice for Analysis of Oilfield Waters.
33. Кузнецов, В.П. Механизм углекислотной коррозии газопромыслового оборудования / В.П. Кузнецов // РНТС «Коррозия и защита в нефтегазовой промышленности». 1976. №11. С.6-10 (ВНИИОЭНГ).
34. Astafiev V.I., Artomoshkin S.V., Tetjueva T.V. Estimation of sulfide stress

cracking resistance of low alloy steels based on fracture mechanics approach. - Recent Advances in Experimental Mechanics. Proc. 10th Int. Conf. Lisbon, 1994. - Rotterdam: A.A. Balkema, 1994. V. 1. P. 861-864.

35. Astafiev V.I., Artamoshkin S.V., Tetjueva N.V. Microstructural, effects on sulfide corrosion cracking in low-alloy tubular steels. - Structural Integrity: Experiments, Models., Applications. - Proc. 10th Europ. Conf. on Fract. (ECFIO). Berlin. 1994. - Warley: EMAS, 1994. V. 1. P. 689-694.

36. Astafiev V.I., Kazakov V.A., Tetjueva T.V. Estimation of sulfide stress corrosion cracking of oil country tubular steels based on fracture mechanics approach. - Proc. 8 Simp. Brasileiro Sobre Tubulacoes e Vasos de Pressao. Gramado (Brazil). 1994. V.1. P. 338-347.

37. Yamakawa Kohji, Maeta Hiroshi, Hydrogen migration in cold worked Pd around 50K // Scr. met. et mater., 1995, Vol. 32, N7, pp. 967 - 970.

38. 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.

39. Crolet J. L. Role of Conductive Corrosion Products on the Protectiveness of Corrosion Layers // CORROSION 96 – 1996 – paper 4.

40. 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 / Halvorsnand A, Sontvedt T. // «Corrosion 1999».- 1999, Houston, TX. NACE International. p. 42.

41. Srinivasan S. Prediction of corrosivity of CO₂ and H₂S production environments / Srinivasan S, Kane R. // «Corrosion 1996». -1996. Houston, TX: NACE International. p. 11.

42. Gartland P A pipeline integrity management strategy based on multiphase fluid flow and corrosion modeling / Gartland P, Salomonsen J. // «Corrosion 1999».- 1999. Houston, TX: NACE International. p. 622.

43. 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. Paolinelli, T. Perez, S.N. Simison // «Mater. Chem. Phys.».- 2011. № 126. p. 938-947.

44. Dugstad A. Fundamental aspects of CO₂ metal loss corrosion-part 1: mechanism / A. Dugstad // «Corrosion 2006».- 2006. NACE. Houston. TX p. 111.
45. 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. p. 2974-2986.
46. 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.
47. 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 // «Corros. Sci. 52».- 2010. p. 3052-3061.
48. 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. p. 84-90.
49. 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. NACE. Houston. TX. p. 113.
50. Paolinelli L.D. The incidence of chromium-rich corrosion products on the efficiency of an imidazoline-based inhibitor used for CO₂ corrosion prevention / LD. Paolinelli, T. Perez, S.N. Simison // «Mater. Chem. Phys.».- 2011. №126. p. 938-947.
51. Troger M. New alloying concepts for increased corrosion resistance of welded linepipe steels in CO₂ containing aqueous media
52. Bosch C., Poepperling R.K. Influence of Chromium Contents of 0.5 to 1.0 % on the Corrosion Behavior of Low Alloy Steel for Large Diameter Pipes in CO₂ Containing Aqueous Media. CORROSION 2003, 16-20 March 2003, San Diego, California. NACE International, 2003. N 03118 Paper № 18 p.1-19.
53. 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.

54. Nyborg R. Mesa corrosion attack in carbon steel and 0.5 % chromium steel / R. Nyborg, A. Dugstad / «Corrosion 1998».– 1998. p. 29.

55. Борисенкова, Е.А. Методика ранжирования стойкости различных трубных сталей к коррозии в CO₂-содержащей среде / Е.А. Борисенкова // В сб.: Высокие технологии в машиностроении. Тез. докл. Всероссийской науч.-тех. интернет - конф. с международным участием. – Самара. 2013. – С. 85-87.

56. Popperling, R., Untersuchungen zur H-induzierten Riskorrosion-Teil 2: Vergleichende Untersuchungen zur Wasserstoffpermeation und Spannungsriskorrosion / W. Schwen, R. Popperling // "Werkst und Korros", 1979, 30, N9, P. 612-619.

57. Гоник, А.А. Коррозия нефтепромыслового оборудования и меры ее предупреждения/ А.А. Гоник. - М. Недры, 1976. 192 с.

58. Борисенкова, Е. А. Закономерности и этапы формирования защитного слоя продуктов углекислотной коррозии на низколегированной трубной стали с 1 % хрома 13ХФА / Е. А. Борисенкова, А. Г. Веревкин, Т. А. Борисенкова // Научные технологии в машиностроении. – 2015. – № 4. – С. 8–13.

59. Выбойщик М. А., Иоффе А. В. Разработка стали, стойкой к углекислотной коррозии в нефтедобываемых средах / Перспективные материалы. Т. VII. Тольятти: Изд-во ТГУ, 2017. С. 115-160.

60. Выбойщик М. А., Зырянов А. О., Грузков И. В., Федотова А. В. Углекислотная коррозия нефтепромысловых труб в средах, насыщенных H₂S и Cl // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. 2019. № 2 (48). С. 6-17.

61. D.W. Shoesmith, P.Taylor, M.G. Bailey, and D.G. Owen, "The Formation of Ferrous Monosulfide Polymorphs During the Corrosion of Iron by Aqueous Hydrogen Sulfide at 21°C", J.Electrochem. Soc., 125, 1007-1015 (1980)

62. D.W. Shoesmith, "Formation, Transformation and Dissolution of Phases Formed on Surface", Lash Miller Award Address, Electrochemical Society Meeting, Ottawa, Nov, 27, 1981.

63. S.N. Smith, "A Proposed Mechanism for Corrosion in Slightly Sour Oil and Gas Production", Paper no.385, Twelfth International Corrosion Congress, Houston, TX, Sept. 19-24 1993.
64. S.N. Smith and E.J. Wright, "Prediction of Minimum H₂S Levels Required for Slightly Sour Corrosion", Paper no. 11, CORROSION/1994, NACE International, Houston, TX, 2006.
65. S.N. Smith and J.L. Pacheco, "Prediction of Corrosion in Slightly Sour Environments", Paper no. 02241, CORROSION/2002, NACE International, Houston, TX, 2002.
66. S.N. Smith and M.Joosten, "Corrosion of Carbon Steel by H₂S in CO₂ Containing Oilfield Environment", Paper no. 06115, CORROSION/2006, NACE International, Houston, TX, 2006.
67. M.Bonis, M.Girgis, K.Goerz, and R.MacDonald, "Weight Loss Corrosion with H₂S: Using Past Operations for Designing Future Facilities", Paper no. 06122, CORROSION/2006, NACE International, Houston, TX, 2006
68. Kun-Lin John Lee and Srdjan Nesic , "The Effect of Trace Amount of H₂S on CO₂ Corrosion Investigated by Using the EIS technique", Paper no. 05630, CORROSION/2005, NACE International, Houston, TX, 2005
69. Yoon-Seok Choi, Srdjan Nesic, Shiun Ling, "Effect of H₂S on the CO₂ corrosion of carbon steel in acidic solutions", *Electrochimica Acta* 56 (2011) 1752–1760
70. J.B. Sardisco, R.E. Pitts, *Corrosion* 21 (1965) – 245c.
71. Gulbrandsen E Effect of precorrosion on the performance of inhibitors for CO₂ corrosion of carbon steel / Gulbrandsen E., Nesic S., Stangeland A., Burchart T., Sundfaer B., Hesjevik S.M., Skjerve S. // «Corrosion 1998».- 1998. Houston, TX: NACE International. p. 3.
72. Розанова Е.П., Кузнецов С.И. Микрофлора нефтяных месторождений. – М.: Наука, 1994. – С. 197.
73. Назина, Т.Н. Биологическое и метаболическое разнообразие микроорганизмов нефтяных месторождений // Т.Н. Назина, С.С. Беляев // Труды

Института Микробиологии им. С.Н. Виноградского. – 2004. – Вып. XII. – С. 289. – С. 289-316

74. РД 39-3-973-83. Методика контроля микробиологической зараженности нефтепромысловых вод и оценки защитного и бактерицидного действия реагентов. ВНИИСПТ нефть, Уфа, 1984.

75. Мавлиев, А.Р. Исследование антикоррозионных свойств технологических жидкостей для скважинной добычи нефти/ А.Р. Малиев, М.К. Рогачев, Д.В. Мардашов, К.В. Стрижнев // Нефтегазовое дело. – 2011. - №3. - С. 462-471.

76. Стрижевский, И.В. Некоторые аспекты борьбы с микробиологической коррозией нефтепромыслового оборудования и трубопроводов / И.В. Стрижевский. - М.: ВНИИОЭНГ, 1979. – 56 с.

77. Nyborg R. Mesa corrosion attack in carbon steel and 0.5 % chromium steel / R. Nyborg, A. Dugstad / «Corrosion 1998».- 1998. p. 29.

78. Shaoqiang Guo Corrosion of alloy steels containing 2% chromium in CO₂ environments/ Shaoqiang Guo, Lining Xu, Lei Zhang, Wei Chang, Minxu Lu // «Corrosion Science 63».- 2012. p 258.

79. 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. p. 84-90.

80. 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.

81. 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 p 561-575.

82. 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.

83. Kermani M.B. Carbon dioxide corrosion in oil and gas production- a compendium / M.B. Kermani, A. Morshed // «Corrosion 59».- 2003. p. 659-683.
84. Paolineli L.D. The incidence of chromium-rich corrosion products on the efficiency of an imidazoline-based inhibitor used for CO₂ corrosion prevention / L.D. Paolineli, T. Perez, S.N. Simison // «Mater. Chem. Phys.».- 2011. № 126. p. 938-947.
85. Dugstad A. Fundamental aspects of CO₂ metal loss corrosion-part 1: mechanism / A. Dugstad // «Corrosion 2006».- 2006. NACE. Houston. TX p. 111.
86. 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. p. 2974-2986.
87. 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.
88. 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 // «Corros. Sci. 52».- 2010. p. 3052-3061.
89. 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. p. 84-90.
90. 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, NACE, Houston, TX.
91. Takabe H. Corrosion resistance of low Cr bearing steel in sweet and sour environments / H. Takabe, M. Ueda // «Corrosion 2002».- 2002. Paper No. 41. NACE, Houston. TX.
92. Pigliacampo L. Window of application and operational record of accomplishment of low carbon 3Cr steel tubular / L. Pigliacampo, J.C. Gonzales. G.L. Turconi, T. Perez, C. Morales, M.B. Kermani // «Corrosion 2006».- 2006. NACE. Houston. TX. p. 113.

93. Дж. Дейли, Д. Харлеман. Механика жидкостей. Перевод с английского под редакцией чл.-корр. АН СССР О. Ф. Васильева. М.: ЭНЕРГИЯ, 1971.
94. Поспелов Л.П. Гидравлика и основы гидропривода. – М.: Недра, 1989 – 56-60 с.
95. М.Ван-Дайк АЛЬБОМ ТЕЧЕНИЙ ЖИДКОСТИ И ГАЗА М.: Мир, 1986. –184 с.
96. Влияние газоабразивного изнашивания на отводы трубопроводной обвязки объектов магистральных газопроводов. И. Ю. Адеев НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ «ПРОБЛЕМЫ СБОРА, ПОДГОТОВКИ И ТРАНСПОРТА НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ» № 4 (2014)
97. Абразивное изнашивание газопромыслового оборудования / В.И. Бирюков, В.Н. Виноградов, М.М. Мартиросян, В.Н. Михайлычев. М.: Недра, 1977. – 206 с.
98. Юфин В. А. Трубопроводный транспорт нефти и газа.. – М. : Недра, 1976.
99. ГОСТ 9.905-82 Единая система защиты от коррозии и старения. Методы коррозионных испытаний. Общие требования [Текст]. – Введ. 1983 – 01 – 07. – М.: Изд-во стандартов, 1999. – 5 с.
100. ГОСТ 9.907-2007 Единая система защиты от коррозии и старения. Металлы, сплавы, покрытия металлические. Методы удаления продуктов коррозии после коррозионных испытаний [Текст]. – Введ. 1985 – 01 – 01. – М.: Изд-во стандартов, 2007. – 5 с.
101. ГОСТ 9.908 – 85 Единая система защиты от коррозии и старения. Металлы и сплавы. Методы определения показателей коррозии и коррозионной стойкости. – Введ. 1987 – 01 – 01. – М.: Изд-во стандартов, 1999. – 17 с.
102. ГОСТ 9.912 – 89 Единая система защиты от коррозии и старения. Стали и сплавы коррозионностойкие. Методы ускоренных испытаний на стойкость к питтинговой коррозии. [Текст]. – Введ. 1991 – 01 – 01. – М.: Изд-во стандартов, 1993. – 19 с.

103. П1-01.05 М-0067 Методические указания Технические требования к соединительным деталям промышленных трубопроводов.
104. Потапов И.Н. Слоистые металлические композиции // М.: Металлургия, 1986. – С. 90–150.
105. Голованенко С.А. Сварка прокаткой биметаллов М., «Металлургия», 1977. – 160 с.
106. Наумович, Н.В. Использование биметаллов в промышленности – эффективный путь экономии ресурсов /Н.В. Наумович, А.П. Корженевский, Р.В. Стефанович, Н.Ф. Клебанович. – Минск: БелНИИНТИ, 1988. – 32 с.
107. Бондарь, М.П. Сварка взрывом металла с нанокompозитом / М.П. Бондарь, Я.Л. Лукьянов // Известия Волгоградского государственного технического университета. – 2012. – № 14(101). – С. 91–98.
108. П.Е. Юдин., С.С. Петров., А.В. Федотова., Н.В. Елистратова, Ю.М. Марков Исследование возможности применения биметаллического листового проката Х70+316L для изготовления коррозионно - стойких фасонных изделий ТЭК. // ТРУБОПРОВОДНЫЙ ТРАНСПОРТ [теория и практика] – № 3-4 (43-44) 2014.
109. П.Е. Юдин., С.С. Петров., А.В. Федотова., Н.В. Елистратова Структурные превращения в биметалле Х70+316L при изготовлении фасонных изделий штамповарным методом. // ТРУБОПРОВОДНЫЙ ТРАНСПОРТ [теория и практика] • № 5-6 (45-46) 2014.
110. Чирков А. В., Выгузовам. М. А. Повышение надежности трубопроводов на нефтегазовых месторождениях / ФГБОУ ВО Удмуртский государственный университет, 2022.– 51 с.
111. Влияние остаточных напряжений в сварных соединениях двухслойных сталей на эксплуатационную надежность металлоконструкций. //Журнал Автоматическая сварка. № 12 (727) 2013 с. 31-34.
112. Амосов А.П., Юдин П.Е., Акулинин А.А. Современные методы антикоррозионной защиты оборудования в нефтехимическом машиностроении // Научно-технические технологии в машиностроении, 2014. - № 8. - С. 34-40.

113. Протасов, В.Н. Теория и практика применения полимерных покрытий в оборудовании и сооружениях нефтегазовой отрасли / В.Н. Протасов. - М.: Недра, 2007. - 374 с.

114. Подопригра А. А., Исследование коррозионного разрушения поверхностей нефтепроводов после длительной эксплуатации, 2011 г. Выпуск 4 (23). С. 105-112

115. Singh G., Samdal O.R. Использование внутренней изоляции в трубопроводах. "Oil and Gas J.", 1988, 86, N 14, 50-55. \\ ТЕРРИТОРИЯ НЕФТЕГАЗ \\ № 10 \\ октябрь \ 2009

116. Выбойщик М. А., Иоффе А. В. Научные основы разработки и методологии создания сталей для производства нефтепромысловых труб повышенной прочности и коррозионной стойкости. // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. 2019. № 1 (47). С. 13-21.

117. Кудашов Д.В., Семернин П.В., Пейганович И.В., Эфрон Л.И., Степанов П.П., Мокеров С.К. Современная высокотехнологичная сталь 05ХГБ, предназначенная для изготовления электросварных нефтегазопроводных труб повышенной эксплуатационной надежности. БУРЕНИЕ И НЕФТЬ №4 2016.

118. Тавастшерна Р.И. Процесс изготовления крутоизогнутых отводов горячей протяжкой по рогообразному сердечнику. - Кузнечно-штамповочное производство. 1988, № 4, с. 18-22

119. Пантюхова К.Н., Негров Д.А., Бургонова О.Ю., Путинцев В.Ю. Исследование причин снижения механических характеристик горячедеформированных отводов из стали 09Г2С. Омский научный вестник. 2019. № 1 (163). С. 11-16.

120. Методика № 003-10 (МИ МБЛ-04-003-2010) Оценка показателей бактериальной коррозии образцов стали. Методика измерений плотности бактериальной пленки, массовой концентрации сульфид-ионов и скорости коррозии. ООО «ИТ–Сервис», 2019. – 160 с.

121. Выбойщик М.А., Князькин С.А. Опытные промысловые испытания труб нефтяного сортамента // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. 2018. № 3 (45). С. 31-37.
122. Методика «Проведения промысловых испытаний соединительных деталей нефтепроводов в условиях реальных нефтепроводов» Самара: «ИТ-Сервис». 2012. 25 с.
123. Иоффе А. В., Тетюева Т.В, Ревякин В.А и др. Коррозионно-механическое разрушение трубных сталей в процессе эксплуатации // МиТОМ. 2012. № 10. С. 22–28.
124. Выбойщик М. А., Иоффе А. В., Борисенкова Е. А., Денисова Т. В., Сорокин А. В. Коррозионная повреждаемость нефтепроводных труб из хром-молибденсодержащих сталей в условиях высокой агрессивности добываемой среды // Металловедение и термическая обработка металлов. 2012. № 10. С. 29-33.
125. Зырянов А. О., Выбойщик М. А., Иоффе А. В. и др. Влияние микроструктуры и термической обработки на стойкость сталей к долговременной коррозии. // МиТОМ. 2019. № 2. С. 39–45.
126. Зырянов А. О., Выбойщик М. А., Иоффе А. В. Влияние легирования стали хромом и ванадием на интенсивность углекислотной коррозии. // МиТОМ. 2019. № 11. С. 57–63.
127. Смирнов М.А. Основы термической обработки стали / М.А. Смирнов, В.М. Счастливец, Л.Г. Журавлев. – М.: «Наука и технология», 2002. – 519 с.
128. Выбойщик М.А., Иоффе А.В., Кудашов Д.В., Федотова А.В., Миронова Ю.В. Коррозионно-механическое разрушение фасонных деталей трубопроводных систем в месторождениях с высоким содержанием CO₂ // Деформация и разрушение материалов. 2020. № 5 С. 27-32.
129. Выбойщик М.А., Иоффе А.В., Князькин С.А., Тетюева Т.А., Федотова А.В. Разрушение соединительных деталей нефтепромысловых трубопроводов в процессе эксплуатации. // Нефтяное хозяйство. 2022. №04. С. 90-96.

130. Выбойщик М.А., Зырянов А. О., Грузков И.В., Федотова А.В. Углекислотная коррозия нефтепромысловых труб в средах, насыщенных H_2S и Cl . // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. 2019. № 2(47). С. 6-17.
131. Sun J., Sun C., W. Lin X., Lui H. Effect of Chromium on Corrosion Behavior of P110 Steels in CO_2 - H_2S Environment with High Pressure and High Temperature. Lu // Materials.- 2016. Vol.9. №3. p. 237-246.
132. Выбойщик М.А., Кудашов Д.В., Федотова А.В. и др. Коррозионно-механическое разрушение электросварных труб в нефтепромысловых средах высокой агрессивности. // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. 2020. № 3 (45). С. 7-18.
133. Anna Fedotova, Mikhail Vyboisichik, Dmitry Kazdayev. Corrosionfracture kinetics in welded pipes in chlorine-saturated carbon dioxide oilfield media.// E3S Web of Conferences. 225. 01007. 2021. P.1-6.
134. Выбойщик Л.М., Лучкин Р.С., Платонов С.Ю. Структурный фактор коррозионно-механической прочности сварных соединений нефтепромысловых труб // Сварочное производство. - 2008. - №6. - С.12-16.
135. Голубцов В.А. Теория и практика введения добавок в сталь вне печи /-Челябинск, РосНИТИ. 2006 .423 с.
136. Беликов С.В., Сергеева К.И., Россина Н.Г., Попов А.А., Карабаналов М.С Изучение структуры неметаллических включений в стали марки 13ХФА и их влияния на инициирование процессов питтингообразования // Фундаментальные исследования, №11, Ч.2, 2012, с.367-372
137. Дуб В.С., Сафронов М.А., Мовчан М.А. и др. Влияние технологии внепечной обработки на типы образующихся неметаллических включений и коррозионной стойкости стали //Электрометаллургия . 2016. №5. С.3-15.
138. Борисенкова Е.А., Ионов М.К. Механизм образования защитного слоя продуктов углекислотной коррозии на низкоуглеродистых сталях с 1% хрома // Вестник Самарского государственного технического университета. Сер.: Технические науки. 2015. №3(47). С.195-201.

139. Кудашев Д.В. Испытание коррозионной стойкости труб из стали 05ХГБ // Защита от коррозии. 2015. №12. С.133-135.
140. Выбойщик М.А., Иоффе А.В, Тетюева Т.В. и др. Дegradация и разрушение нефтегазопроводных труб в средах с высоким содержанием углекислого газа и ионов хлора. // Деформация и разрушение материалов. 2020. №4. С.29-36.
141. Kermani B, Chevrot T, Recommended practice for corrosion management of pipelines in oil and gas2/ Published 2017 by CRC Press Third Avenue, New York, NY 10017.
142. Shaoqiang, G, Xu Lining, Corrosion of alloy steels containing 2% chromium in CO2 environments // Corrosion. 2012. Science 63. P.246-258.
143. W. Li, Y. Xiong, B. Brown, K.E. Kee, and S. Netic, “Measurement of Wall Shear Stress in Multiphase Flow and Its Effect on Protective FeCO₃ Corrosion Product Layer Removal”, CORROSION 2015, paper no. 5922 (Houston, TX: NACE, 2015).
144. Sun J., W.Liu., W.Chang.Z., Zhang.Z. Characteristics and formation mechanism of corrosion scales on low-chromium X65 steels in CO₂ environment // «Acta Metall».-2009.Sin.45.p.84-90.
145. Кудашов Д.В., Иоффе А. В., Науменко В.В., и др. Проблемы выбора стали для производства сварных НКТ группы прочности L80 // Сталь. 2021. № 1. С. 55 – 61.
146. Кудашов Д.В., Семернин Г.В. Пейганович И.В. и др. Исследование коррозионной стойкости сварных насосно-компрессорных труб группы прочности L80 различного химического состава // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2022. Т. 65. №3. С. 200 – 208.
147. Bhadeshia H.K.D.H. Bainite in Steels. Second Edition Cambridge Press. 2001. 479 p.
148. Иоффе А.В. Освоение бейнитных структур в производстве трубных сталей/ Перспективные материалы. Тольятти: ТГУ. 2017.Т.6. Гл.3.С. 153-196.

149. Счастливец В.М., Калетина Ю.В., Фокина Е.А., Калетин А.Ю. Влияние скорости охлаждения на количество остаточного аустенита при бейнитном превращении. //Физика металлов и металловедение.2014. Т. 115, №10. С. 1052-1063.

150. Мишестян А.Р., Шабалов И.П., Чевская О.Н., Филиппов Г.А. Исследование механизма изменения структурного состояния в процессе деформационного старения и его влияния на свойства трубной стали бейнитного типа. // Черная металлургия. Бюллетень. 2018. №9. С. 77-92.

151. Яковлева И.Л., Терещенко Н.А., Урцев Н.В. Наблюдение мартенситно-аустенитной составляющей в структуре низкоуглеродистой низколегированной трубной стали. //Физика металлов и металловедение. 2020. т. 121. №4. С. 396-402.

152. Колбасников Н.Г., Сахаров М.С., Кузин С.А., Тетерятников В.С. О стабильности непревращенного аустенита в М/А – фазе бейнитной структуры низкоуглеродистой стали. //Металловедение и термическая обработка металлов. 2021.№2.С.3-9

153. Колбасников Н.Г., Кузьмин С.А., Тетерников В.С. и др. О роли мартенситно-аустенитной составляющей бейнитной структуры в формировании свойств трубной стали.2. Деформационная и термическая стабильность аустенита. //Металловедение и термическая обработка металлов. 2022. №3. С 3-12.

154. Тетюева Т.В., Иоффе А.В., Денисова Т.В., Трифонова Е.А. Особенности формирования структуры в низкоуглеродистой стали 08ХМФБЧА при закалке и отпуске //Металловедение и термическая обработка металлов. 2012. №10. С. 34-38.



ООО «ИТ-Сервис» 443001, г. Самара,
ул. Ульяновская/Ярмарочная, д.52/55
7 (846) 212-00-39 sekr@its-samara.com
www.its-samara.com ИНН 6315562413
КПП 631501001 ОГРН 1026300962995

УТВЕРЖДАЮ
ТЕХНИЧЕСКИЙ ДИРЕКТОР
ООО «ИТ-СЕРВИС»
А. И. Усачев
2023 г.



Акт внедрения результатов диссертационной работы

Настоящим актом подтверждается, что результаты диссертационной работы Федотовой Анны Владимировны «Коррозионно – механическое разрушение соединительных деталей нефтепромысловых трубопроводов» были внедрены на АО «Трубодеталь» (письмо № 460182-И-78/23 от 05.04.2023) при выполнении проекта НИОКР «Исследование СДТ изготовленных из труб 05ХГБ АО «ВМЗ», предложенные режимы термической обработки СДТ позволили получить высокое качество продукции на уровне группы прочности К52 с сохранением требуемых коррозионных свойств.

Продукция по предложенной технологии поставлена на производство и середины 2020 года поставляется в адрес нефтяных компаний ПАО «НК» Роснефть», ООО «Газпром Нефть» и успешно эксплуатируется на месторождениях Западной Сибири.

Приложение к акту – письмо № 460182-И-78/23 от 05.04.2023 на 1л. в 1 экз.

Директор по науке



Ревякин В.А.



**ОБЪЕДИНЕННАЯ
МЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ
КОМПАНИЯ**



Совершенство
продуманных
решений

Акционерное общество
«Трубодеталь»

Россия, 454904, г. Челябинск,
ул. Челябинская, д. 23
тел.: +7 (495) 231-77-71,
8-800-200-8000
факс: +7 (351) 280-12-13
e-mail: info@trubodetal.ru
www.omk.ru

№ 460182-И-78/23 от 05.04.2023 г.
на № _____ от _____ г.

Директору по науке
ООО «ИТ-Сервис»
Ревякину В.А.

Ответ на исх. 1014-04/23 от
04.04.2023

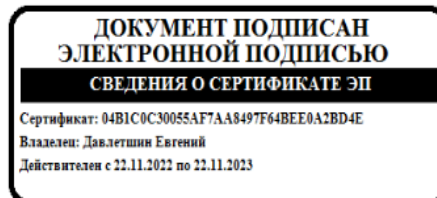
Уважаемый Виктор Анатольевич!

В ответ на Ваш запрос № 1014-04/23 сообщаем, что в рамках проекта НИОКР «Исследование СДТ изготовленных из труб 05ХГБ АО «ВМЗ» предложенные специалистами ООО «ИТ-Сервис» режимы термической обработки СДТ позволили получить высокое качество продукции на уровне группы прочности К52 с сохранением требуемых коррозионных свойств.

Продукция по предложенной технологии поставлена на производство и середины 2020 года поставляется в адрес нефтяных компаний ПАО «НК» Роснефть», ООО «Газпром Нефть» и успешно эксплуатируется на месторождениях Западной Сибири.

До настоящего времени рекламаций и других претензий по качеству СДТ из стали 05ХГБ не поступало.

Директор по технологиям
и сопровождению
производства



Е.В. Давлетшин

Ткаченко А.В.
Тел. 8-800-200-8000 (доб. 2660)