

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
"Самарский государственный технический университет"

На правах рукописи

Маслякова Анастасия Алексеевна

**ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ И ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА
ПРОЧНОСТЬ И КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ СТАЛЕЙ Fe-Mn-Si В
СО₂-СОДЕРЖАЩИХ НЕФТЕПРОМЫСЛОВЫХ СРЕДАХ**

Специальность 2.6.17. Материаловедение

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель
доктор физико-математических
наук, профессор
Амосов Александр Петрович

Самара - 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	5
Глава 1 Проблемы стойкости трубных сталей в условиях нефтепромысловых сред.....	11
1.1 Коррозионное разрушения металла нефтепромысловых труб.....	12
1.1.1 Сульфидное коррозионное растрескивание под напряжением (СКРН).....	15
1.1.2 Углекислотная коррозия.....	17
1.1.3 Бактериальная коррозия.....	19
1.2 Методы борьбы с коррозионным разрушением.....	22
1.2.1 Метод защиты с применением ингибиторов коррозии.....	24
1.2.2 Защитные покрытия.....	26
1.2.3 Применение коррозионностойких сталей.....	28
1.2.3.1 Материалы для производства бесшовных нефтепромысловых труб.....	29
1.2.3.2 Анализ литературных данных по влиянию легирующих элементов на стойкость стали к CO ₂ - коррозии.....	31
Выводы по главе 1.....	42
Глава 2 Исследуемые материалы и методы исследования.....	44
2.1 Характеристика исследуемых материалов.....	44
2.2 Методы исследования.....	44
2.2.1 Металлографический анализ.....	45
2.2.2 Измерение механических свойств.....	46
2.2.3 Определение фазового и локального химического состава продуктов коррозии.....	46
2.2.4 Испытание на стойкость к углекислотной коррозии.....	48
Выводы по главе 2.....	51
Глава 3 Анализ нормативно-технической документации и материалов, применяемых в настоящее время нефтяными компаниями для производства бесшовных нефтепромысловых труб.....	52
3.1 Ранжирование уровня агрессивности транспортируемых сред.....	54

3.1.1 Ранжирование транспортируемых сред согласно ТТТ-01.02.04-01 ПАО «Газ-пром нефть».....	54
3.1.2 Ранжирование транспортируемых сред согласно методическим указаниям №П4-06 М-0111 ПАО «НК «Роснефть».....	55
3.1.3 Ранжирование транспортируемых сред согласно ТУ 14-3Р-124-2012 и ТУ 14-159-361-2017.....	56
3.1.4 Спецификация API 5L.....	57
3.2 Химический состав металла труб.....	59
3.3 Требования по механическим свойствам.....	64
Выводы по главе 3.....	67
Глава 4 Разрушение нефтепромысловых труб в CO ₂ -содержащих средах.....	68
Выводы по главе 4.....	78
5 Предложения по повышению долговечности нефтепромысловых труб системы легирования «Fe – Mn - Si», работающих в агрессивных CO ₂ -содержащих средах.....	79
5.1 Влияние режимов термической обработки на стойкость стали нефтепромысловых труб в средах с повышенным значением CO ₂	80
5.2 Влияние легирующих элементов на свойства стали 09Г2С.....	82
5.2.1 Обоснование выбора химического состава.....	83
5.2.2 Обоснование экономической эффективности.....	88
5.3 Выплавка и результаты исследования экспериментальной марки стали.....	90
5.3.1 Выплавка стали.....	90
5.3.2 Результаты исследований стали на прокаливаемость.....	91
5.3.3 Исследование влияния термической обработки на прочностные свойства экспериментальной стали.....	93
5.3.4 Исследование влияния термической обработки, включающей закалку в раствор полимера, на прочностные свойства экспериментальной стали.....	95
5.3.5 Исследование влияния термической обработки, включающей закалку в воду, на прочностные свойства экспериментальной стали.....	97

5.3.6 Результаты механических испытаний после различных режимов термической обработки.....	98
5.3.7 Сравнительный анализ коррозионной стойкости сталей 13ХФА и экспериментальной стали в CO ₂ -содержащей среде.....	100
Выводы по главе 5.....	104
Заключение.....	107
Список использованных источников.....	109
Приложение А.....	124

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы: Большинство нефтяных месторождений России (Западная, Восточная Сибирь, Поволжье, Урал и др.) характеризуются высокой коррозионной активностью добываемых нефтепромысловых сред. Высокая агрессивность сред связана с повышенной концентрацией в них CO_2 , H_2S , хлоридов, а также биозараженностью. В связи с этим, актуальной является проблема разработки и выбора материалов для производства труб, обладающих достаточной коррозионной стойкостью. Следует отметить, что ввиду большой протяженности трубопроводов, использование нержавеющей сталей, как правило, экономически не оправдано, поэтому для изготовления нефтепроводных труб используются низколегированные стали.

Существенный вклад в изучение коррозионного разрушения конструкционных сталей различных систем легирования в нефтепромысловых средах внесли В. И. Астафьев, Л. Р. Ботвина, Д.Е. Бугай, М.А. Выбойщик, А.Г. Гареев, П. В. Гельд, А. Дугстад, Е.Е. Зорин, А. Икеде, А.В. Иоффе, Г. В. Карпенко, А.Н.Коваленко, Ж. Кроле, И.Р. Кузеев, В. И. Кушнарченко, О.Р. Латыпов, И.С. Лось, А. Н. Маркин, С. Нешич, И. Робертсон, Р.Г. Ризванов, А.Е. Розен, Л. С. Саакян, О. И. Стеклов, Т. В. Тетюева, А. В. Шрейдер, Л. И. Эфрон, У. Эванс и другие отечественные и зарубежные ученые, которые обобщили богатый научный и практический материал и определили направление проводимых исследований.

Так как одним из основных преобладающих механизмов разрушения нефтепромысловых труб является углекислотная коррозия, вопрос корректного подбора марки стали и режимов ее термической обработки для повышения долговечности нефтедобывающего оборудования в средах, содержащих CO_2 , является актуальным.

Одним из подходов решения проблемы повышения работоспособности оборудования является разработка и создание новых сталей повышенной стойкости к коррозионно-механическому разрушению в нефтепромысловых CO_2 -содержащих средах. При этом химический состав, механические и специальные свойства разрабатываемых марок сталей для производства нефтяных труб должны

соответствовать требованиям действующей нормативно-технической документации, как нефтяных компаний, так и заводов – изготовителей.

В настоящее время одной из широко используемых марок сталей для производства бесшовных нефтепромысловых труб, является сталь 09Г2С с системой легирования «Fe - Mn - Si», основными преимуществами которой являются повышенные параметры хладостойкости и прочности, а также низкая себестоимость, по сравнению с легированными хромсодержащими марками стали. К основным недостаткам стали 09Г2С стоит отнести ее низкую коррозионную стойкость в CO₂-содержащих средах.

Поскольку в настоящее время ПАО «НК «Роснефть» является лидером Российской нефтедобывающей отрасли, актуальным является разработка перспективного химического состава, соответствующего требованиям действующих методических указаний № П4-06 М-0111 этой компании, для производства бесшовных нефтепромысловых труб, стойких в CO₂-содержащих средах. Очевидно, наименее затратный путь решения проблемы разрушения нефтяных труб в CO₂-содержащих средах состоит в повышении коррозионной стойкости широко применяемой марки стали 09Г2С системы легирования «Fe - Mn - Si» путем усовершенствования ее химического состава и последующей термической обработки.

Основная цель работы: Повышение коррозионной стойкости бесшовных нефтепромысловых труб из широко применяемой марки стали 09Г2С системы легирования «Fe - Mn - Si» в CO₂-содержащих средах путем усовершенствования ее химического состава и последующей термической обработки.

Для достижения этой цели в диссертационной работе решались следующие **основные задачи:**

1. Анализ нормативно-технической документации на наличие требований к материалу бесшовных нефтепромысловых труб, работающих в агрессивных средах.

2. Поиск информации о химическом составе сталей, стойких в средах с повышенной концентрацией CO₂, а также о методиках оценки стойкости стали в CO₂-содержащей среде.

3. Анализ влияния легирующих элементов и режимов термической обработки стали системы «Fe-Mn-Si» на прочностные характеристики и на ее коррозионную стойкость в CO₂-содержащей среде.

4. Разработка усовершенствованного химического состава стали 09Г2С, в соответствии с требованиями действующих методических указаний № П4-06 М-0111 ПАО «НК «Роснефть», и режимов термической обработки для производства бесшовных нефтепромысловых труб, с повышенной стойкостью в CO₂-содержащей среде.

Научная новизна:

1. Установлено, что причиной развития язвенных поражений трубной стали системы легирования «Fe-Mn-Si» является углекислотная коррозия даже при низком парциальном значении CO₂.

2. Предложено использовать комплексное легирование стали, которое за счет синергетического эффекта позволяет заменить дорогостоящие легирующие элементы, снизить себестоимость стали, повысить механические и коррозионные свойства.

3. Установлено, что незначительные добавки хрома (0,4 масс %) и циркония (0,02 масс %), а также снижение концентрации углерода (до 0,06 масс %) и марганца (до 0,4 масс %) для сталей системы легирования «Fe-Mn-Si» позволяют получить материалы со стойкостью к общей коррозии в CO₂-содержащей среде на уровне материалов с содержанием Cr ~ 1% (системы легирования «Fe-Cr-V»). На основе этих результатов обоснован усовершенствованный марочный состав стали 09Г2С с повышенной коррозионной стойкостью в CO₂-содержащей среде.

4. Показано, что стойкость к общей коррозии в CO₂-содержащей среде зависит также от вида термической обработки трубной стали. Осуществлен выбор оптимального вида термической обработки стали усовершенствованного марочного состава, обеспечивающего сталь необходимыми прочностными и коррозионными характеристиками.

Практическая значимость:

1. На основании результатов проведенных исследований предложен усовершенствованный марочный состав стали 09Г2С, соответствующий требованиям действующих методических указаний №П4-06 М-0111 ПАО «НК «Роснефть», для производства бесшовных нефтепромысловых труб с повышенной стойкостью в CO₂-содержащих средах.

2. Для предложенного усовершенствованного марочного состава стали рассмотрены варианты режимов термической обработки и выбран оптимальный режим для производства бесшовных нефтепромысловых труб с повышенной стойкостью в CO₂-содержащей среде.

Практическая значимость подтверждается наличием акта использования результатов диссертационной работы (приложение А).

Объект исследования: Стали систем легирования «Fe-Mn-Si» и «Fe-Cr-V» нефтепромысловых бесшовных труб, эксплуатирующихся в CO₂-содержащих средах.

Предмет исследования: Коррозионная стойкость и прочностные свойства трубных сталей, эксплуатирующихся в CO₂-содержащих средах, зависимость свойств от химического состава и термической обработки стали.

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты сравнительного анализа причин и механизма разрушения нефтепромысловых труб из сталей систем легирования «Fe-Mn-Si» и «Fe-Cr-V» после эксплуатации в CO₂-содержащих средах.

2. Результаты обоснования и экспериментального подтверждения влияния легирования при усовершенствовании химического состава базовой стали 09Г2С системы «Fe-Mn-Si» на прочностные характеристики и коррозионную стойкость в CO₂-содержащей среде.

3. Выбор оптимального режима термической обработки усовершенствованного марочного состава стали 09Г2С с повышенной стойкостью в CO₂-содержащих средах.

Соответствие паспорту заявленной специальности:

Содержание диссертационной работы соответствует паспорту научной специальности 2.6.17. Материаловедение (05.16.09 - Материаловедение (машиностроение) по пунктам: 1. Теоретические и экспериментальные исследования фундаментальных связей состава и структуры материалов с комплексом физико-механических и эксплуатационных свойств с целью обеспечения надежности и долговечности материалов и изделий. 9. Разработка способов повышения коррозионной стойкости материалов в различных условиях эксплуатации.

Достоверность научных результатов работы. Достоверность полученных результатов диссертационной работы подтверждается использованием в экспериментальных исследованиях современных методов и аттестованных методик, современного сертифицированного оборудования, а также наличием достаточного количества полученных результатов испытаний с высокой сходимостью с результатами теоретических, аналитических и экспериментальных исследований других авторов.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на международных и всероссийских конференциях: 3-я Международная научно-техническая конференция «Коррозия в нефтяной и газовой промышленности» 5-7 сентября 2018 г. (г. Самара); 4-ая Международная научно-техническая конференция «Коррозия в нефтяной и газовой промышленности» 4-6 сентября 2019 г. (г. Самара); 4-ая Международная научная конференция студентов и молодых ученых «Молодежь и системная модернизация страны» 21-22 мая 2019 г. (г. Курск), 4-ая Международная научно-практическая конференция «Современные материалы, техника и технологии» 30 октября 2020 г. (г. Курск); 2-я Всероссийская (национальная) научно-практическая конференция «Современные проблемы материаловедения» 18 февраля 2021 г. (г. Липецк); 16-я Международная научно-техническая конференция «Современные инструментальные системы, информационные технологии и инновации» 18-19 марта 2021 год (г. Курск); Международная научно-техническая конференция «International conference on Industrial Engineering» 17-21 мая 2021 г. (г. Сочи).

Личный вклад автора в диссертационную работу состоит в постановке целей и задач, разработке методологии исследования, интерпретации результатов и формулировке всех основных положений, определяющих научную новизну и практическую значимость работы. Основные эксперименты автор выполнил в творческих коллективах, что отражено в составе авторов опубликованных работ.

Публикации. Результаты диссертации опубликованы в 7 работах, из них 1 статья в журнале, входящем в базы данных Scopus, 2 статьи в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК РФ.

Благодарность. Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю, заведующему кафедрой «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы» Самарского государственного технического университета, доктору физико-математических наук, профессору Амосову Александру Петровичу за своевременное и грамотное руководство, а также всестороннюю помощь при написании диссертационной работы.

Автор выражает признательность всему коллективу лаборатории ООО «ИТ-Сервис», особенно руководителю департамента специального металловедения, д.т.н. Иоффе Андрею Владиславовичу, а также директору по науке, к.х.н. Ревякину Виктору Анатольевичу, за предоставленную возможность проведения научной работы на базе лаборатории, за помощь и участие в проведении и обсуждении теоретических и экспериментальных исследований и подготовки работы в целом.

Автор выражает искреннюю благодарность ведущему инженеру-химику лаборатории коррозионных испытаний ООО «ИТ-Сервис», Казадаеву Дмитрию Сергеевичу за планирование и проведение совместных экспериментальных исследований, результаты которых отражены в данной работе.

Автор выражает особую благодарность своему учителю и наставнику, к.т.н. Тетюевой Тамаре Викторовне за научную, теоретическую, практическую помощь, координацию всех этапов исследования, за ценные замечания и советы при написании данной диссертационной работы.

ГЛАВА 1 ПРОБЛЕМЫ СТОЙКОСТИ ТРУБНЫХ СТАЛЕЙ В УСЛОВИЯХ НЕФТЕПРОМЫСЛОВЫХ СРЕД

В условиях постоянного развития нефте- и газодобывающей отрасли увеличиваются объемы потребления и производства трубопроводного транспорта. Стальные трубы являются основными элементами трубопроводов, от качества которых зависят надёжность и долговечность добывающей и транспортирующей системы.

Среды современных нефтяных и газовых месторождений характеризуются наличием значительного количества агрессивных компонентов, таких как углекислый газ (CO_2), сероводород (H_2S), хлориды (Cl^-), вода, бактериальная заражённость и др. Их наличие может служить причиной коррозионно-механического разрушения металла, что осложняет процесс эксплуатации нефтепромыслового оборудования.

Коррозия металлических изделий в нефтегазодобывающей отрасли является основной причиной (почти в $\approx 70\%$ случаев) выхода из строя металлоконструкций и наносит значительные экономический ущерб из-за потери до 30% драгоценного металла, простаивания оборудования, расходов на проведение ремонтных работ и устранения неблагоприятных экологических последствий коррозионных повреждений [1].

Известно, что по ущербу вследствие коррозии нефтегазодобывающая отрасль занимает одно из первых мест среди всех отраслей промышленности. Применение в последние годы интенсивных методов добычи нефти и газа приводит к дальнейшему усилению режимов эксплуатации скважинного оборудования, в том числе, трубных колонн и нефтепромысловых труб, в результате чего средний срок службы труб составляет менее 3 лет, а в ряде случаев трубы выходят из строя через несколько месяцев с начала эксплуатации [1-3].

Аварии, причиной которых послужило коррозионное разрушение труб нефтепромыслового сортамента, приводят к высокому финансовому ущербу, связанному со следующими их последствиями [1, 2]:

1. Частая замена трубной продукции;

2. Простаивание оборудования при ремонтах;
3. Потеря и недобор добываемой продукции,
4. Загрязнение окружающей природной среды нефтью, солеными высокоминерализованными пластовыми и сточными водами и нуждающимися в значительных затратах на ликвидацию неблагоприятных экологических последствий.

В работе [4] отмечается, что активному коррозионному разрушению также подвергаются и установки первичной переработки нефти. Среди наиболее опасных компонентов в углеводородном сырье выделяют сероводород, хлористые соли кальция и магния, находящиеся в глобулах сопутствующей нефти пластовой воды, а также углекислый газ.

К наиболее распространенным видами коррозионного разрушения нефтепромышленного оборудования относятся [1]:

- Язвенная коррозия, обусловленная действием хлорид-, нитрат- и сульфат-ионов;
- Углекислотная коррозия, обусловленная повышенным содержанием в водной фазе растворенного углекислого газа, кислорода и бикарбонатных ионов;
- Водородное и сульфидное коррозионное растрескивание, происходящее в средах, содержащих сероводород.
- Бактериальная коррозия.

Именно поэтому в настоящее время коррозионное разрушение нефтепромышленного оборудования разделяют на виды, зависящие от состава транспортируемой среды: CO_2 , H_2S , O_2 и микробиологическую коррозии [5].

1.1 Коррозионное разрушения металла нефтепромышленных труб

К важнейшим факторам, влияющим на износ нефтяных трубопроводов, относится коррозия, приводящая к аварийным отказам инфраструктуры, снижению общей системной надежности и выходу оборудования из строя.

Коррозия металлов - самопроизвольное разрушение металлических материалов вследствие их физико-химического взаимодействия с окружающей средой [6].

Со вступлением месторождения на завершающую стадию, коррозия нефтепромысловых труб усиливается по следующим причинам: увеличение обводненности, износ оборудования и др. В связи с этим повышается число отказов добывающих скважин.

К основным причинам отказов нефтепроводных труб можно отнести:

1. Внутренняя и наружная коррозия,
2. Дефекты сварки,
3. Заводской брак,
4. Механические повреждения,
5. Нарушение правил эксплуатации
6. Строительный брак.

При этом важно отметить, что около 70 % - это отказы, произошедшие по причине внутренней коррозии, возникновение которой всегда определяется свойствами коррозионно-активной среды, с которой контактирует внутренняя поверхность трубопровода [7].

Существуют эксплуатационные факторы, которые усугубляют коррозионный процесс. Одними из них являются:

1. Коррозионная усталость (при циклических нагрузках),
2. Фреттинг-коррозия (осложнение трением деталей, в результате чего скорость коррозии увеличивается),
3. Биокоррозия (воздействие жизнедеятельности микроорганизмов и бактерий),
4. Кавитация (схлопывание пузырьков газа при перепадах давлений) [8].

В работе [9] отмечается, что основными видами коррозионного разрушения металла нефтепромысловых труб являются:

1. Углекислотная коррозия,
2. Сульфидное коррозионное растрескивание под напряжением (СКРН)
3. Бактериальная коррозия.

Стоит отметить, что первопричиной коррозии является термодинамическая неустойчивость металла. Стабильность металла зависит от его положения в пери-

одической системе элементов. Однако некоторые химически активные металлы корродируют с малой скоростью за счет образования на их поверхности пассивной пленки [8]. При коррозии поверхность металла покрывается пленками различной природы, которые, в свою очередь, могут препятствовать процессу проникновения окислителя к поверхности металла и предотвращать дальнейшее коррозионное разрушение.

Защитные свойства оксидных пленок зависят от их сплошности [10]. Данный параметр оценивается по величине фактора Пиллинга – Бэдвордса (отношение объема образовавшегося оксида или другого какого-либо соединения к объему израсходованного на образование этого оксида металла). Значение данного фактора можно определить по формуле:

$$\alpha = V_{\text{ок}}/V_{\text{Ме}} = M_{\text{ок}} \cdot \rho_{\text{Ме}} / (n \cdot A_{\text{Ме}} \cdot \rho_{\text{ок}}) \quad (1)$$

где $V_{\text{ок}}$ - объем образовавшегося оксида, $V_{\text{Ме}}$ - объем металла, израсходованный на образование оксида, $M_{\text{ок}}$ - молярная масса образовавшегося оксида, $\rho_{\text{Ме}}$ - плотность металла, n – число атомов металла, $A_{\text{Ме}}$ - атомная масса металла, $\rho_{\text{ок}}$ - плотность образовавшегося оксида

Оксидные пленки, у которых значение фактора $\alpha < 1$, не являются сплошными. В данном случае пленки не защищают металл от коррозии, поскольку кислород легко проникает через них к поверхности металла. Такой вид пленок образуются при окислении кислородом щелочных и щелочно-земельных металлов (исключая бериллий).

При значении критерия $1 < \alpha < 2,5$, оксидные пленки являются сплошными и способны защитить металл от коррозионного разрушения.

При значениях критерия $\alpha > 2,5$ условие сплошности оксидной пленки не соблюдается, вследствие чего металл подвергается коррозионному разрушению.

В работе [10] отмечается, что легирующие элементы как хром, алюминий и кремний сильно замедляют окисление железа. Данный факт связан с образованием на поверхности металла защитных окисных пленок.

Далее в работе подробно рассматриваются основные виды коррозионного разрушения металла нефтепромысловых труб в процессе эксплуатации.

1.1.1 Сульфидное коррозионное растрескивание под напряжением (СКРН)

К опасным факторам, оказывающим сильное влияние на процесс коррозионного разрушения металла труб, относится сероводород, находящийся в транспортируемой среде. Наличие H_2S приводит к образованию сульфидов железа на поверхности металла нефтепромыслового оборудования в процессе эксплуатации [11]. Кумулятивное воздействие на трубную сталь сероводорода и растягивающего напряжения служит основной причиной ее сульфидного коррозионного растрескивания (СКРН).

В работах [12–14] отмечается, что данный вид разрушения относится к частным случаям коррозионного растрескивания под напряжением. К основным факторам, оказывающим влияние на процесс СКРН, относят:

– Значение парциального давления сероводорода в транспортируемой среде [15]. При повышении данного параметра от 0 до 0,2 МПа приводит к ускоренному росту трещин в металле труб.

-Наличие в металле труб неметаллических включений различного типа [16].

С точки зрения электрохимии процесс СКРН инициируется продуктами катодного восстановления ионов водорода.

На первой стадии протоны ассимилируют электроны, поступающие от реализации сопряженного анодного процесса, по реакции Фольмера:



Затем адсорбированный на поверхности трубной стали атомарный водород ($H_{адс}$) диффундирует вглубь материала (абсорбция), где он молизуется по механизмам электрохимической десорбции (реакция Гейровского):



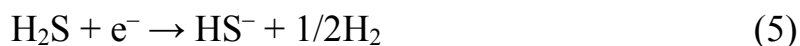
либо химической рекомбинации (реакция Тафеля):



Скопление молизованного водорода в ловушках кристаллической решетки, а также на границе неметаллических включений вызывает рост внутренних напря-

жений в стали и, как следствие, провоцирует образование в ней трещин и ее последующее разрушение.

В кислых средах, содержащих H_2S , указанные выше реакции стимулируются его диссоциацией, в то время как в более нейтральных электролитах ускорение катодного процесса возможно и при реализации реакции непосредственного восстановления самого H_2S , адсорбированного на стальной поверхности:



На анодных участках поверхности осуществляется многостадийный процесс окисления железа. Вначале формируется нестехиометричный сульфид железа – макинавит (FeS_{1-x}), который вследствие неполноты протекающего окисления имеет дефицит атомов серы в структуре кристаллической решетки. По мере протекания коррозии макинавит стабилизируется за счет восполнения его структуры атомами серы: формируется стехиометричный троилит (FeS).

Образование указанных форм сульфида отчетливо фиксируется в растворах температурой до $60\text{ }^\circ\text{C}$ [17]. Отмечено, что скорость коррозии в начальные моменты образования сульфидных пленок высока, что определяется слабыми защитными свойствами макинавита и троилита [18]. При температурах, превышающих $120\text{ }^\circ\text{C}$, основными продуктами коррозии уже являются сульфиды с высоким содержанием серы – пирротин (FeS_{1+x}) и пирит (FeS_2) [17]. Такие поверхностные пленки характеризуются хорошими пассивационными свойствами, о чем свидетельствует анализ спектров электрохимического импеданса корродирующей стали [18].

Пирротин и пирит эффективно замедляют диффузию реагентов к поверхности стали и, как следствие, снижают скорость коррозии. В работе [18] отмечается, что в указанном случае именно повышенная температура стимулирует более глубокое протекание окислительного процесса.

Стоит отметить, что в настоящее время разработано достаточно большое количество марок сталей, стойких в H_2S – содержащих средах, а также существует общепринятый стандарт NACE TM 0177 для определения показателей стойкости к СКРН (a_{th} и K_{ISSC}) при проведении лабораторных испытаний этих сталей.

1.1.2 Углекислотная коррозия

Более подробные данные об особенностях протекания электрохимического процесса CO_2 - коррозии были приведены еще в прошлом веке в работах де Варда и Мильямса [19], а также Грейя и его коллег [20]. Отмечается [21, 22, 23], что в реальных условиях промышленной эксплуатации на процесс развития углекислотной коррозии может оказывать влияние множество различных факторов, а также их совокупность (рисунок 1).

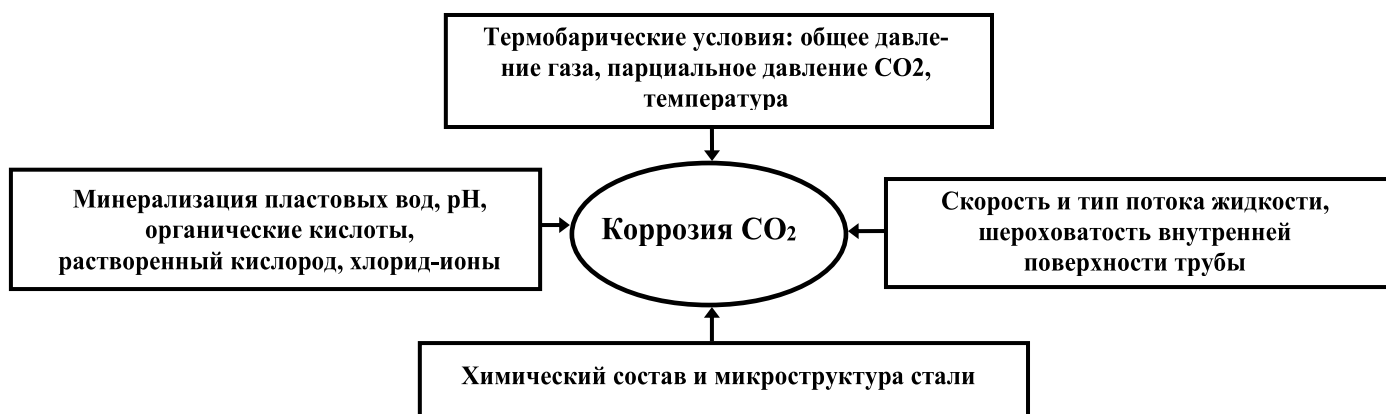


Рисунок 1 - Факторы процесса углекислотной коррозии

Углекислотная коррозия является сложным процессом, на который влияет большое количество параметров:

1. Свойства транспортируемой среды: химический состав, температура, скорость потока;

2. Физические и металлургические свойства стали: химический состав, термическая обработка, микроструктура, механические свойства и др.

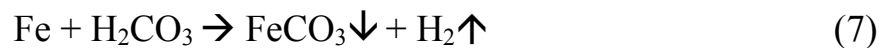
Особенностью CO_2 – коррозии является локальный характер разрушения, скорость роста язв и место их образования спрогнозировать сложно.

В добываемой нефти и газе часто присутствуют CO_2 и H_2S [24, 25]. Они ускоряют скорость общей коррозии и могут вызвать растрескивание под напряжением.

При растворении CO_2 водой образуется угольная кислота:



Угольная кислота вызывает коррозию железа с водородной деполяризацией по реакции:



Образующаяся пленка сидерита FeCO_3 защищает металл. Однако, при высоких концентрациях хлоридов этот защитный слой нарушается, и скорость коррозии возрастает.

В присутствии H_2S коррозионное поведение усложняется. Скорость коррозии может или уменьшаться благодаря образованию защитного слоя FeS , или увеличивается из-за разрушения слоя FeCO_3 .

Значительное негативное влияние на коррозионную стойкость оказывает также повышение кислотности среды: снижение pH с 7 (соответствует нейтральной среде) до 4 (характеризует кислую среду) способствует ускорению углекислотной коррозии в присутствии сероводорода от 0,1 мм/год до 6,5 мм/год, то есть в 65 раз. Совокупное действие этих факторов быстро, иногда в течение одного года, приводит к язвенной коррозии нефтепромысловых труб [1].

Причиной точечной (местной) коррозии может стать неполное образование защитного слоя FeCO_3 . Ее скорость может более чем в разы превышать скорость общей коррозии.

В трубах из углеродистых и низколегированных сталей при движении жидкости и слегка повышенных температурах углекислотная коррозия проявляется в виде месса-коррозии. Причиной месса-коррозии является частичное разрушение или удаление пленки сидерита (FeCO_3), защищающего металл, под воздействием сдвиговых напряжений, возникающих при движении среды. Это вызывает локальную коррозию в местах отслоения защитной пленки на поверхности стали.

В настоящее время работа по повышению стойкости сталей в CO_2 -содержащих средах проводится отечественными исследователями [26-30], лабораториями ведущих мировых металлургических предприятий (Sumitomo [31-34], Valurec [35], Nippon steel [36] и др.) и нефтедобывающих компаний (Elf [37], BP [36], Statoil [32, 34] и др.).

Несмотря на большой объем исследований по коррозионно-механическому разрушению оборудования в нефтедобывающей промышленности, вопросы повышения стойкости используемых материалов к углекислотной коррозии в настоящее время остаются актуальными.

В работе [26] указывается, что основным способом снижения интенсивности всех форм проявления углекислотной коррозии является обеспечение образования продуктов коррозии, которые обладают высокими когезионными и адгезионными свойствами и затрудняют или прерывают доступ агрессивной среды к металлу. Процесс формирования защитных слоёв из продуктов коррозии определяется составом среды, условиями эксплуатации, а также в первую очередь составом, структурой и свойствами используемых сталей.

Следует отметить, что большинство месторождений Западной, Восточной Сибири, Поволжья и др. характеризуются наличием в транспортируемой среде повышенной концентрации CO_2 . Проблема выхода из строя нефтепромыслового оборудования в результате углекислотной коррозии в настоящее время является актуальной и требует разработки мер по ее предотвращению.

1.1.3 Бактериальная коррозия

Наряду с повреждениями стальных конструкций электрохимической коррозией в настоящее время наблюдаются многочисленные случаи отказов трубопроводов и оборудования вследствие биокоррозии [38]. При биокоррозии металл конструкции может разрушаться как из-за того, что он служит питательной средой для микроорганизмов, так и под действием продуктов, образующихся в результате их жизнедеятельности. Биохимическая коррозия в чистом виде встречается редко, поскольку в присутствии влаги протекает одновременно и электрохимическая коррозия.

Многие исследователи считают, что в большинстве случаев бактериальная коррозия является причиной присутствия сульфатовосстанавливающих бактерий в транспортируемой среде.

Стоит отметить, что данный вид коррозии не может быть вызван только одним видом бактерий. Основной причиной является нефтяной биоценоз – влияние нескольких видов бактерий:

1. Сульфатвосстанавливающих бактерий (СВБ),
2. Тионовых (сероокисляющих) бактерий (ТБ),
3. Углеводородокисляющих бактерий (УОБ),
4. Железоокисляющих бактерий (ЖБ).

Биоценоз – это группа взаимосвязанных популяций организмов. В биоценозе продукты жизнедеятельности одних групп бактерий являются продуктами питания для других. Поэтому бактерии в биоценозе не испытывают недостатка в питательных веществах.

Бактериальный биоценоз в процессе своей жизнедеятельности выделяет такие опасные коррозионные агенты как сероводород, углекислый газ, органические кислоты и неорганические кислоты. Бактериальная коррозия представляет собой биоэлектрохимический процесс, который провоцируют или ускоряют продукты жизнедеятельности бактерий. Степень воздействия коррозионно-опасных бактерий на металл нефтепромысловых труб зависит от их количества и индекса биохимической активности.

В промышленной среде бактерии встречаются в двух формах: планктонной (свободно плавающей) и адгезированной (прикреплённой). Прикреплённая форма является наиболее опасной, поскольку только бактерии прикреплённых форм образуют биоценоз.

Большую роль в процессе микробиологической коррозии отводят именно сульфатвосстанавливающим бактериям. При воздействии данного вида бактерий на внутреннюю поверхность металла труб образуются бугорки микронных размеров, под которыми обнаруживается более или менее глубокая язва [39–42].

В лабораторных условиях микробиологические исследования (наличие, количество, индекс биохимической активности) прикреплённых форм коррозионно-опасных бактерий нефтяного биоценоза проводят путем отбора, соскоба коррози-

онных отложений с металла внутренней поверхности нефтепромысловой трубы, далее материалы соскобов выдерживают в элективной питательной среде.

Стоит отметить, что в отложениях на поверхности труб бактерии сохраняются длительное время и после демонтажа труб. Многие бактерии в сухих коррозионных отложениях сохраняются годами, деятельность их приостанавливается, но они не гибнут. При помещении отложений в питательные среды, бактерии начинают развиваться именно с той активностью, которую имели в условиях эксплуатации труб.

Согласно литературным данным [42] жизнедеятельность СВБ связана с процессом восстановления солей серной кислоты (сульфатов), т. е. с осуществлением реакции:



Биокоррозия повреждает подземное и наземное оборудование скважин, а также трубопроводы, поскольку вода, добываемая с нефтью, содержит сероводород. Вода отделяется от нефти и повторно закачивается в пласт, дополнительно обогащая его агрессивными компонентами. Выход из строя насосного и бурового оборудования и многочисленные сквозные перфорации трубопроводов являются результатом биокоррозий под действием СВБ.

Отмечается [39–42], что коррозионные поражения в результате нефтяного биоценоза может приводить к образованию сквозных язв.

Согласно литературным данным [39–43], для предотвращения биокоррозионного повреждения стальных конструкций необходимо:

1. Исключать заражение рабочей среды микроорганизмами;
2. Обеспечивать химический контроль состава транспортируемой среды;
3. Производить ингибирование или добавлять гербициды;
4. Обеспечивать контролируемое удаление из рабочей среды питательных для микробов веществ;
5. Подбирать соответствующие эффективные защитные покрытия;
6. Применять катодную защиту;
7. Предусматривать возможность очистки конструкций от отложений.

Эффективную дезинфекцию от бактерий нефтяного биоценоза обеспечивает длительное хлорирование воды при концентрации активного хлора 0,0001% или ударными дозами хлора.

Введение формальдегида (формалина) в концентрации 10 – 20 мг/л в воду, нагнетаемую в скважины, приводит к значительному снижению биокоррозии. Для защиты от биокоррозии наружной поверхности трубопроводов применяют оксидно-каменноугольные покрытия вместо битумных покрытий, являющихся благоприятным субстратом для развития микроорганизмов.

Для защиты от биокоррозии внутренних поверхностей резервуаров нефтепродуктов и топливных систем следует использовать биоцидные добавки к нефтепродуктам, а также защитные эпоксидные покрытия.

Также в работе [26] отмечается, что стойкость металла нефтепромысловых труб к биокоррозии может быть повышена путем легирования стали редкоземельными металлами.

1.2 Методы борьбы с коррозионным разрушением

Коррозия в нефтяной и газовой промышленности имеет разнообразные проявления, которым соответствуют специфические методы защиты [44]. Поэтому для каждого типа трубопровода должны существовать определенные методы борьбы с коррозионными повреждениями.

В настоящее время основное внимание уделяется электрохимической коррозии, которая наносит наибольший ущерб оборудованию нефтегазовой отрасли [45]. На сегодняшний день существует множество способов защиты от коррозионного разрушения добывающего оборудования в нефтепромысловых средах [46].

К широко применяемым способам защиты металла нефтепромыслового оборудования от коррозионного разрушения относят [47]:

1. Химический метод, заключающийся в применении химических реагентов;

2. Физический метод, заключающийся в применении коррозионностойких материалов для изготовления труб, защитных внутренних покрытий, а также анодной защиты;

3. Технологический метод, заключающийся в ограничении водопритока, снижение температуры жидкости, снижение скорости потока, предотвращение попадания кислорода.

В работе [48] отмечается, что наиболее эффективными методами борьбы с коррозионным воздействием являются:

1. Применение ингибиторов коррозии, т. е. введение специальных веществ, химических соединений и их смесей в транспортируемую агрессивную среду, предназначенных для снижения скорости коррозии металла эксплуатируемого нефтяного оборудования.

2. Использование коррозионностойких сталей (хромистых, хромоникелевых, хромоникельмарганцевых), которые способствуют замедлению и предотвращению процесса коррозионного разрушения [49].

3. Использование для производства нефтепромысловых труб неметаллических материалов (стеклопластика, ПВХ, ПНД и др.). Данный метод позволяет исключить проблему коррозионного разрушения только при соблюдении ряда ограничений:

- Температурные режимы эксплуатации,
- Значения рабочего давления.

К существенным недостаткам данного метода относят низкие прочностные характеристики неметаллических материалов и сложность в изготовлении и ремонте разъёмных соединений труб.

4. Использование труб с антикоррозионными покрытиями. Этот способ позволяет уменьшить шероховатость внутренней поверхности, что улучшает гидравлических характеристик потока и, как следствие, способствует увеличению дебита скважин [50]. К преимуществам данного метода защиты также относятся отсутствие влияния на прочностные характеристики труб, отсутствие сужения проходного сечения, высокие барьерные свойства к воздействию CO_2 - и H_2S - содержа-

щим средам, а также к растворам щелочей и кислот, стойкость к наличию бактерий и механическому износу. Недостатками являются ограничения эксплуатации по температурным условиям, необходимость подбора материала с контролем качества.

Стоит отметить, что для достижения наилучшего результата в повышении коррозионной стойкости в процессе его эксплуатации и, следовательно, срока службы нефтепромыслового оборудования, целесообразно одновременно применять различные методы защиты материала труб от коррозии. Выбор данных методов осуществляется исходя из данных условий эксплуатации нефтепромыслового оборудования и показателей агрессивности среды.

В работах [51, 52] отмечается, что одним из перспективных направлений защиты от коррозионных повреждений является разработка слоистых коррозионно-стойких материалов, сочетающих в себе уникальные свойства, что делает их незаменимыми и открывает перспективы их эксплуатации в условиях повышенной агрессивности окружающей среды, температуры, давления, усталостного разрушения. Отдельный класс композитов составляют слоистые коррозионно-стойкие биметаллы, которые являются одной из наиболее распространённых групп конструкционных материалов. Использование слоистых коррозионно-стойких материалов позволяет повысить коррозионную стойкость стальных конструкций, обеспечивая при этом высокие технологические и технико-экономические показатели при одновременном снижении их общей стоимости.

1.2.1 Метод защиты с применением ингибиторов коррозии

Применение ингибиторов, для защиты металла нефтепромыслового оборудования от коррозионного разрушения, является одним из эффективных методов борьбы с коррозией в процессе эксплуатации. Защита основана на свойстве ингибитора подавлять коррозионные процессы до уровня, при котором сохраняется высокая надежность оборудования при эксплуатации. Ингибитор коррозии подбирается индивидуально для каждого вида агрессивной среды.

При проведении работ по обработке призабойных зон зачастую применяют химические и термохимические методы. Такие обработки связаны с взаимодействием оборудования с агрессивной средой, поэтому становится необходимым добавлять ингибиторы коррозии с целью снижения повреждений. Это самый распространенный метод защиты, хотя и достаточно дорогостоящий. В то же время представляет интерес поиска новых ингибиторов коррозии [53-56].

К ингибиторам коррозии относятся как неорганические вещества (силикаты, фосфаты), так и органические соединения, включающие кислород, азот, серу [57].

В работе [58] отмечается, что наиболее значимыми факторами, определяющими кинетику коррозионных процессов на поверхности нефтепромыслового оборудования, являются состав пластовой воды и концентрация ионов солей, таких как сульфаты, карбонаты и хлориды. Применение высоко-эффективных методов снижения концентрации активных ионов хлора, например, путем использования комплексообразующих ингибиторов солеотложения помогает снизить скорость коррозии нефтепромыслового оборудования в пластовой воде.

Можно отметить преимущества использования ингибиторов для защиты от коррозии:

- 1.Эффективность защитного действия,
- 2.Возможность применения на уже эксплуатируемых объектах в средне- и сильноагрессивных средах).

Существенными недостатками данного метода являются

- 1.Отсутствие универсальных реагентов для использования при многофакторном воздействии (состав транспортируемой среды, физико-химические свойства нефти, содержание асфальтосмолопарафинистых веществ, состав и количество механических примесей).

- 2.Данный метод является сравнительно дорогостоящим.

Применение ингибиторов приводит к подавлению коррозионных процессов металла нефтепромыслового оборудования, что способствует повышению сроку его службы.

Данные работ [1] показывают, что использование ингибиторов требует капитальных вложений на строительство узлов ингибирования, постоянных эксплуатационных расходов на приобретение ценных ингибиторов коррозии, обслуживание установок, контроль эффективности ингибиторной защиты и ряде случаев неэффективно (например, при высоких скоростях потоков, повышенных температурах среды, в застойных зонах).

1.2.2 Защитные покрытия

В работах [59-63] отмечается, что защита от коррозии достигается за счет использования нефтепромысловых труб с покрытиями на внутренней поверхности. Функциональные покрытия регулярно анализируются для различных областей применения, в том числе для тех, которые требуют улучшенной защиты от коррозии. Каждое из покрытий обладает комплексом защитных свойств для различных условий эксплуатации.

В работе [48] отмечается, что в настоящее время наиболее широко используются полимерные органические покрытия, обладающие рядом преимуществ:

1. Высокая стойкость полимерных покрытий к действию агрессивных сред, как природного характера, так и перекачиваемого продукта;

2. Высокие барьерные свойства, благодаря высокой химической стойкости, светостойкости, атмосферостойкости, водостойкости, низкой газопроницаемости.

3. Механические свойства органических покрытий характеризуются высокой твердостью, стойкостью к прорезанию, сдиру, и абразивному износу.

4. Полимерные покрытия обладают хорошей адгезией к внутренней поверхности металла.

Таким образом, рассматриваемые покрытия относятся к числу износостойких материалов.

С экономической точки зрения покрытия на органической основе обладают высокой технологичностью нанесения на изделия сложной конструкции наряду с низкой стоимостью.

В работе [48] также отмечаются недостатки защитных покрытий:

1. Опасность деформации лакокрасочного покрытия в процессе эксплуатации;
2. Взаимодействие с транспортируемой средой;
3. Узкий интервал рабочих температур;
4. Старение полимерной основы;
5. Диффузия через покрытие среды, что приводит к разрушению надмолекулярной структуры, либо разрушает химическое строение полимера;
6. Низкие показатели прочности при ударе и эластичности при отрицательных температурах эксплуатации;
7. Отсутствие апробированных (надежных, точных и проверенных) методов прогнозирования сроков эксплуатации;
8. Невозможность проведения внутритрубной диагностики;

В процессе эксплуатации покрытия могут подвергаться различным механическим и физико-химическим воздействиям транспортируемой среды, что в дальнейшем может привести к возникновению таких дефектов, как вздутие покрытия и его отслоение от поверхности металла.

В большинстве случаев последствия износа проявляются после длительного использования нефтепромыслового оборудования. В основном разрушение покрытия происходит по смешанному механизму, но в условиях эксплуатации нефтепроводов преобладающим является эрозионный износ.

В работе отмечается [1], что применение защитных покрытий, как и процесс ингибирования, требует дополнительных расходов и, кроме того, возникает необходимость решения проблем, связанных с соединением (в частности, сваркой кольцевых швов в случае металлизационных покрытий) в полевых условиях на нефтегазопромыслах.

В работе [1] также отмечается, что надежным и экономически целесообразным способом борьбы с коррозией при добыче и транспортировке нефти и газа в большинстве случаев является рациональное использование труб, изготовленных из низколегированных сталей повышенной коррозионной стойкости.

1.2.3 Применение коррозионностойких сталей

В настоящее время одним из путей решения проблемы с коррозией нефтепромышленного оборудования является корректный подбор марки стали для его производства.

Требования к металлу нефтепромышленных труб по параметрам прочности, коррозионной стойкости, хладостойкости и т.д., каждая нефтяная компания определяет для себя самостоятельно, основываясь на своем опыте [64].

Стоит отметить, что стойкость материала нефтепромышленных труб к коррозионному разрушению в агрессивных средах большое влияние оказывают следующие параметры:

1. Материальное исполнение трубопровода;
2. Химический состав стали [44];
3. Микроструктурные параметры и механические свойства стали, получаемые в процессе окончательной термической обработки труб.

В работе [51] отмечается, что одним из наиболее распространённых способов повышения коррозионной стойкости конструкционных материалов является объёмное легирование. К легирующим элементам, способным значительно повысить коррозионную стойкость стали, относятся хром, никель, молибден, титан и т.д. Однако, применение данных материалов для изготовления нефтепромышленного оборудования, приводит к его значительному удорожанию.

В реальных условиях коррозионная стойкость сталей зависит от многих факторов, поэтому данные о ней можно получить только на основе результатов исследования коррозионных и электрохимических свойств сталей и сплавов в конкретных условиях. В работе [1] отмечаются следующие основные нюансы по коррозионностойкому легированию сплавов:

1. Не существует единого способа разработки коррозионностойких сталей и сплавов, удовлетворяющего любым условиям эксплуатации.
2. Наиболее перспективным является легирование элементами, способствующими самопассивации стали в агрессивных средах.

3. Эффективным методом повышения коррозионной стойкости является одновременное легирование компонентами, тормозящими анодный процесс растворения стали и повышающими эффективность катодного процесса.

4. Формирующаяся поверхностная структура сплава, при взаимодействии с агрессивной средой, может как снижать, так и повышать скорость коррозионного разрушения.

5. Коррозионная стойкость сплава устанавливается не сразу, а только после взаимодействия с коррозионной средой, во время которой формируется защитный поверхностный слой. Чем выше коррозионная стойкость сплава, тем быстрее происходит это формирование, и наоборот.

6. Гетерогенные сплавы, а также сплавы с выделением избыточных фаз, менее коррозионностойки, чем гомогенные.

При разработке сталей и сплавов повышенной коррозионной стойкости необходимо также учитывать влияние постоянных примесей, которые подразделяются на вредные (S, P, N, H) и технологически необходимые (например, Mn и Si, что вводят для раскисления стали при выплавке). Вредные примеси отличаются низкой растворимостью и часто образуют химические соединения, концентрирующиеся на границах зерен. К ним можно отнести поверхностно активные элементы: углерод, бор, азот, которые, в ряду случаев, могут оказывать негативное влияние на свойства сталей [1].

Можно сделать вывод, что срок службы нефтепромыслового оборудования зависит от корректного подбора химического состава материала, а также режимов термической обработки для его производства.

Основные материалы, применяемые в настоящее время для производства нефтепромысловых труб, рассмотрены в следующем разделе.

1.2.3.1 Материалы для производства бесшовных нефтепромысловых труб

Традиционно, для производства нефтепромысловых труб применяют стали с системой легирования «Fe-Mn-Si» - 09Г2С, 17Г1С, которые обеспечивают требуе-

мый уровень механических характеристик (прочность, хладостойкость и т.д.), но имеют низкую коррозионную стойкость в средах CO_2 , H_2S и средах с бактериальной зараженностью [65].

Также в нефтепромышленной отрасли используют трубы, изготовленные из широко применяемой марки стали 20, которая характеризуется требуемым уровнем механических свойств (прочностью, пластичностью и хладостойкостью) и является стойкой в сероводородсодержащих средах. Вышеописанные свойства достигаются благодаря специальной термической обработке, включающей закалку выше Ac_3 +закалку из МКИ+отпуск. Стоит отметить, что трубы из стали 20 не являются стойкими к углекислотной и бактериальной коррозии [65].

Возможные пути повышения стойкости сталей 20, 09Г2С, 17Г1С в средах с повышенной концентрацией CO_2 указаны в работах [64-67]. Отмечается, что важным фактором, влияющим на стойкость стали в углекислотной среде, является правильный подбор режимов термической обработки. Однако, применение вышеописанного фактора не может гарантировать повышенную долговечность в промысловых средах.

Для повышения долговечности нефтепромысловых труб из сталей 20, 09Г2С, 17Г1С в CO_2 -содержащих средах применяют внутренние защитные покрытия и бактерициды. Однако, данные методы, являются достаточно дорогостоящими.

Для повышения долговечности бесшовных нефтепромысловых труб была разработана новая марка стали 13ХФА. В 2002г. были разработаны ТУ 1317–233–0147016-02 [68] и изготовлены нефтепромысловые трубы из данной стали, соответствующей группе прочности К52. Далее были разработаны освоены и запатентованы [69-71] такие трубные стали, как 13ХФЧА, 08ХМФА, 08ХМФБЧА, 15Х5МФБЧ, обладающие повышенной прочностью и коррозионной стойкостью в нефтепромысловых средах с высоким содержанием CO_2 [72-75] и в высокоагрессивных нефтепромысловых средах (с высоким содержанием H_2S , CO_2 и бактериальной зараженностью).

Главной отличительной чертой вышеприведённых сталей от стали 09Г2С, является наличие таких легирующих элементов, как хром, ванадий, молибден, церий и др. в своем химическом составе. Однако, применение данных сталей может быть ограничено в связи с их высокой стоимостью.

Следовательно, необходима разработка новых марок стали, которые должны соответствовать требованиям нормативной документации [76] и иметь достаточную коррозионную стойкость в CO_2 -содержащих средах.

Для разработки химического состава необходимо провести анализ влияния легирующих элементов на стойкость стали к CO_2 -коррозии.

1.2.3.2 Анализ литературных данных по влиянию легирующих элементов на стойкость стали к CO_2 коррозии

Существует множество публикаций, в которых представлены исследования механизма углекислотной коррозии. Большинство публикаций посвящено изучению влияния характеристик среды и не содержит данных о влиянии химических элементов, входящих в состав стали, на ее коррозионную стойкость в CO_2 – содержащей среде.

Сложность явлений, определяющих коррозионную стойкость металлического сплава в активных средах, до сих пор не позволяет сформулировать единую научно обоснованную теорию коррозионностойкого легирования, способную объяснить и предусмотреть характер коррозионного поведения различных сплавов в условиях их эксплуатации. По физико-химическим характеристикам отдельных компонентов также невозможно теоретически количественно рассчитать оптимальный состав коррозионностойкого сплава. Однако, обобщение коррозионно-металловедческих исследований в области развития теории электрохимической коррозии и анализ многочисленных экспериментальных исследований позволяют в общих чертах обосновать научные принципы, которыми следует руководствоваться при разработке коррозионно-стойких сплавов [1].

На практике повышение коррозионной стойкости технических сплавов обычно достигают легированием, которое улучшает пассивационные характери-

стики, обуславливая возможность самопассивации сплава в условиях эксплуатации [1].

Пассивность – это состояние относительно высокой коррозионной стойкости металлов, вызванное торможением анодной реакции их растворения [1].

Для решения проблемы углекислотной коррозии, необходимо иметь достоверную информацию о механизме протекания коррозии и влиянии легирующих элементов, входящих в состав стали, на скорость коррозионного разрушения.

В данном разделе рассмотрены публикации, которые связывают химический состав сталей и их структуру, в зависимости от условий эксперимента, со скоростью CO_2 -коррозии. Сложность сравнительного анализа связана с тем, что авторы определяли скорость коррозии различными методами. Несмотря на использование приведенных в статьях [77-87] различных методик оценки скорости коррозии металла, наблюдается одинаковая тенденция поведения стали при наличии или отсутствии тех или иных легирующих элементов.

В работе [77] систематизированы информация, предложенная многими авторами, о механизме протекания CO_2 -коррозии и ключевые параметры, влияющие на этот процесс. Впервые были систематизированы данные о возможном влиянии легирующих элементов в стали на скорость углекислотной коррозии.

Систематизированы и выделены ключевые параметры, влияющие на процесс коррозии:

1. Морфология, природа и характеристики поверхностной защитной пленки, образующейся на поверхности металла трубопровода в процессе углекислотной коррозии;

2. Химический состав стали, микроструктура нефтепромысловых труб.

Согласно литературным данным, в работе [77] отмечается, что такие элементы, как Cr, Mo, Si, Ti, V и Cu, замедляют скорость коррозии в углекислотной среде. Отмечается значительная роль Cr, как элемента, наиболее сильно замедляющего скорость коррозии в CO_2 -среде. Влияние легирования хромом на скорость коррозии представлено на рисунке 2.

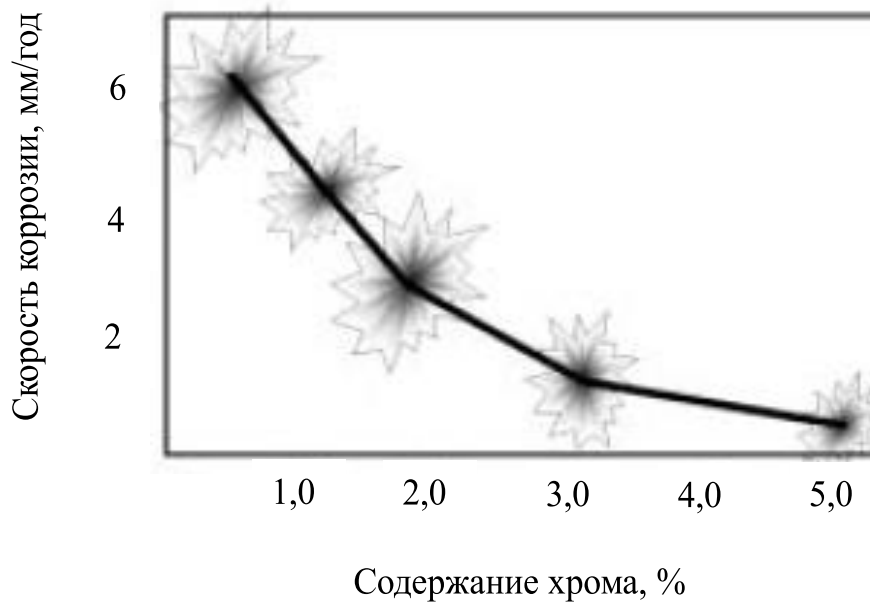


Рисунок 2 - Влияние легирования хромом на скорость коррозии [77]

Стали по стойкости в CO_2 среде были разделены на несколько категорий, в зависимости от процентного содержания хрома в стали:

1. С 5% хрома - самая низкая скорость коррозии;
2. С 3% хрома;
3. 1,5% хрома;
4. 1% хрома;
5. 0,02% - самая высокая скорость коррозии.

Стоит отметить, что в работе не представлено полного химического состава стали.

Стали, содержащие Cr, Mo, Si, Ti, V и Cu, являются наиболее перспективными композициями не только с точки зрения коррозионной стойкости, но и хорошего уровня механических свойств, ударной вязкости, а также показателей пластичности в горячем состоянии.

Si и Cu могут повышать, при одновременном легировании хромом, стойкость стали к углекислотной коррозии.

Влияние Mn на коррозионную стойкость стали не отмечено. График зависимости влияния легирующих элементов на скорость CO_2 коррозии представлен на рисунке 3. Разброс данных по скорости коррозии показан в произвольном мас-

штабе. Стоит отметить, что мало изучен синергетический эффект комплексного влияния различных легирующих элементов на повышение стойкости к углекислотной коррозии.

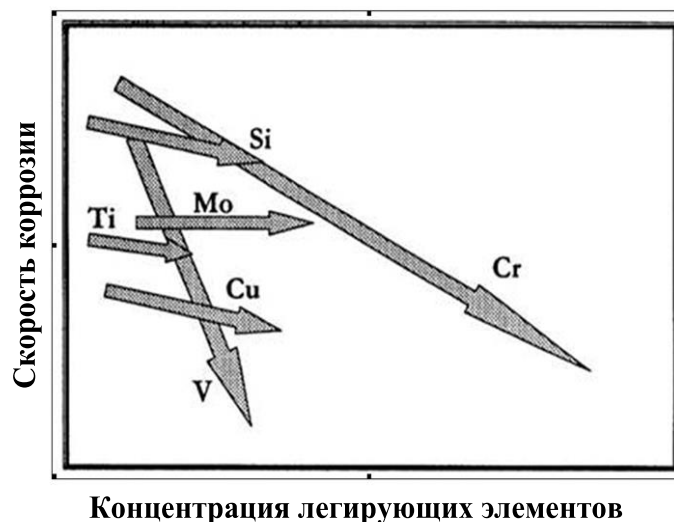


Рисунок 3 - Влияние легирующих элементов на скорость CO_2 коррозии [77]

По данным на рисунке 3 можно судить о положительном влиянии кремния. Он не удорожает сталь и может применяться в качестве основного легирующего элемента (как и Cr, Mo, Ti, V и Cu) при производстве бесшовных труб. Однако, данный вопрос требует дополнительных исследований.

В работе [78] рассмотрены 6 экспериментальных сплавов (с различной системой легирования) (таблица 1), которые выдерживали в модельных коррозионных средах с различными вариациями температуры и pH. Скорость коррозии оценивалась гравиметрическим методом.

Исследование проводилось на образцах, установленных вертикально в циркулирующий модельный раствор пластовой жидкости.

Таблица 1 - Данные химического состава сталей [78]

Сплав	Концентрация химических элементов, %								Остальное
	C	Si	Mn	Cr	Mo	Nb	Ti	V	
1	0,04	0,20	1,50	-	0,02	-	-	-	Fe и неизбежные примеси
2	0,07	0,20	0,55	0,95	0,15	0,03	-	0,03	
3	0,07	0,20	0,55	3,00	0,15	-	-	-	
4	0,07	0,20	0,55	5,00	0,15	-	-	-	
5	0,05	0,18	0,58	2,90	0,19	0,02	0,02	-	
6	0,05	0,18	0,58	2,90	0,19	0,02	0,02	-	

До испытания образцы были отполированы наждачной бумагой, очищены дистиллированной водой, а затем обезжирены в спирте и ацетоне. Они были взвешены с использованием аналитических весов с точностью 10^{-4} г.

В модельный раствор добавляли хлориды концентрацией от 10 до 50 г / л. для изучения влияния различной концентрации на коррозионную стойкость сталей с 3 % Cr. Испытания на стойкость к CO_2 - коррозии проводились в автоклаве объемом 3 л в условиях высокой температуры и высокого давления в смоделированной пластовой воде, химический состав которой приведен в таблица 2.

Таблица 2 - Химический состав смоделированной пластовой воды [78]

Компонент		$\text{K}^+ + \text{Na}^+$	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	CO_3^{2-}
Концентрация г/л	1	7,154	0,086	0,142	10	1,334	0,500	0,111
	2	19,953	0,086	0,142	30	1,334	0,500	0,111
	3	32,873	0,086	0,142	50	1,334	0,500	0,111

Стали с 3 % Cr были использованы для исследования влияние температуры на коррозионную стойкость металла. Также оценивалось влияние микроструктуры после различных видов термической обработки на стойкость сталей с одинаковым химическим составом в модельной среде.

Исследованию подвергался сплав №1, легированный только марганцем (1,50 %), другие легирующие элементы в нем отсутствуют.

Для 5 других сплавов исследовано влияние различной концентрации хрома - 0,95, 2,90, 3,00 и 5,00 % в сочетании с молибденом (0,15-0,19 %), ванадием (0,03% у второго сплава) и ниобием (до 0,03%) на стойкость стали в модельной коррозионной среде. В данном случае марганец варьируется от 0,55 до 0,58 %.

Исследование влияния содержания хрома (от 1 до 5 %) в сталях при температуре 80 °С в модельной среде на скорость коррозии показало, что скорость коррозии значительно понижается с повышением содержанием хрома (рисунок 4). Согласно данным на графике, сталь с 5% хрома имеет низкую скорость коррозии.

На сталях с хромом (3%) при выдержке в модельной CO_2 среде при температурах 80 и 140 °С под продуктами коррозии образуется тонкая защитная пленка, которая имеет аморфную структуру. На поверхности слоя наблюдаются кристаллические карбонаты FeCO_3 . При увеличении температуры среды ускоряется рас-

творение железа Fe^{++} . Большое количество хрома оказывается на границе «матрица-раствор».

Внутренний слой является аморфным и не содержит кристаллов $FeCO_3$. Защитный внутренний слой, состоящий из сложных соединений хрома («Cr–ОН сети») и аморфного $FeCO_3$, считается трехмерной смешанной защитной структурой, защитные свойства которого зависят от содержания Cr. При содержании Cr в стали выше 3% легко получаются «защитные сети» с достаточным количеством Cr во внутреннем слое. В работе делается вывод, что уже небольшие добавки хрома (1-5 %) в сталь могут значительно улучшить стойкость к CO_2 -коррозии. Чем больше содержание хрома в стали, тем меньше скорость коррозии.

Согласно графику (рисунок 4), стали с Cr менее подвержены коррозионному разрушению в CO_2 -среде, по сравнению со сталью без хрома (Сплав 1).

Микроструктура стали может влиять не только на механические свойства, но и на стойкость к коррозионному разрушению. На рисунке 5 показано влияние микроструктуры на скорость коррозии при температурах $80\text{ }^{\circ}C \sim 120\text{ }^{\circ}C$.

При температуре $100\text{ }^{\circ}C$ сталь с феррито-бейнитной структурой обладает лучшей коррозионной стойкостью. Однако, при температуре $80\text{ }^{\circ}C$ и $120\text{ }^{\circ}C$ сталь с феррито-перлитной структурой имеет коррозионную стойкость выше.

По данным на рисунке 5 можно предположить, что стали (с 3% хрома) с одинаковым химическим составом, но различной микроструктурой, при одной температуре коррозионного испытания ($80\text{ }^{\circ}C$, $100\text{ }^{\circ}C$, $120\text{ }^{\circ}C$) могут иметь разную скорость разрушения. Данный факт говорит о том, что на стойкость к CO_2 -коррозии оказывают влияние микроструктурные параметры стали. Результаты имеют неоднозначный характер и требуют дополнительных исследований.

В работе [78] также оценивалось влияние легирующих элементов (Cr, Mo и Cu) на коррозионное поведение низкоуглеродистой стали в среде CO_2 .

Образцы выдерживали в водном электролите, приготовленном из деионизированной воды и 1 % мас. NaCl. Раствор первоначально обескислороживали путем барботирования CO_2 .

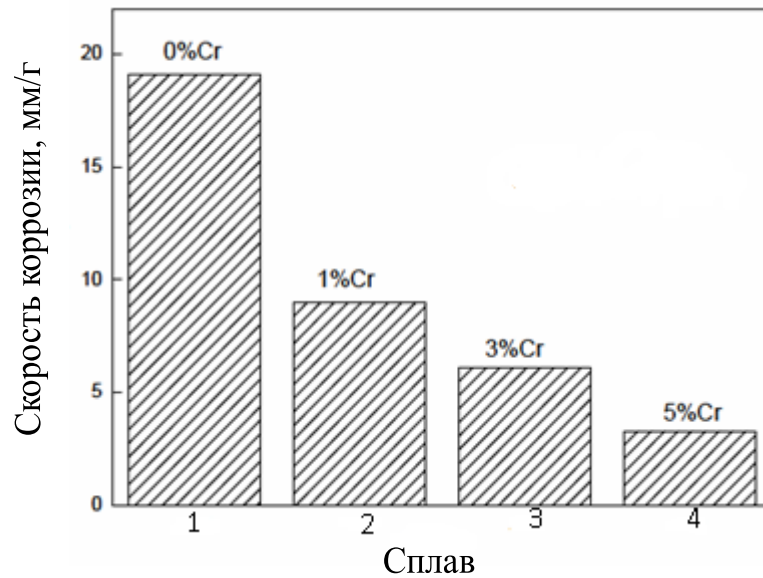


Рисунок 4 - Влияние концентрации хрома в стали на скорость CO_2 коррозии [78]

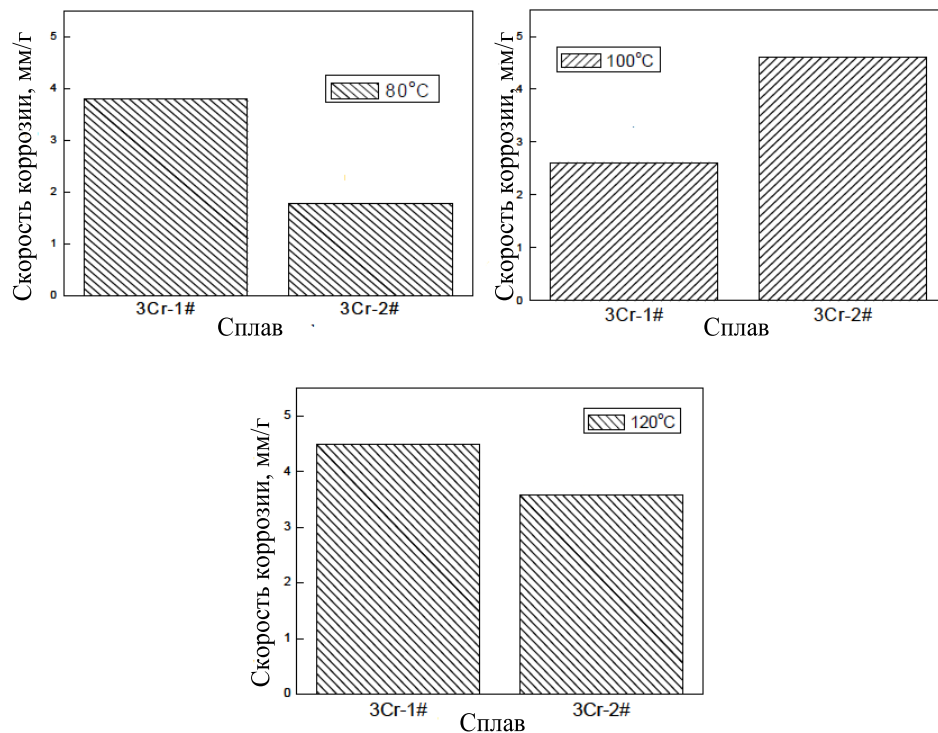


Рисунок 5 - Влияние микроструктуры стали с 3 % хрома на скорость коррозии в модельной среде при различной температуре выдержки [78]

Эксперимент проводился при трех условиях, с различными комбинациями pH и температуры (pH 4,0 при 25 ° C, pH 6,6 при 80 ° C и pH 5,9 при 70 C).

Изменения скорости коррозии во времени определялись измерениями сопротивления линейной поляризации (LPR). По принципу Штерна-Гири был сде-

лан пересчет полученных значений в мм/год. Было приготовлено шесть образцов с различным содержанием Cr от 0,519 до 1,890 мас.%. Химический состав исследуемых марок сталей приведен в таблице 3. Согласно данным из таблице 3, во всех сплавах присутствует марганец в количестве около 1,4 % и никель (0,3 %).

Таблица 3 - Химический состав исследуемых марок сталей [78]

Сплав	Концентрация химических элементов, %										
	C	Mn	Si	P	S	Al	Cr	Ni	Mo	Cu	Остальное
1	0,041	1,39	0,278	0,008	≤0,003	0,028	-	0,287	-	-	Fe и неизбежные примеси
2	0,038	1,43	0,266	0,009	≤0,003	0,019	0,519	0,307	-	-	Fe и неизбежные примеси
3	0,043	1,45	0,248	0,009	≤0,003	0,023	1,000	0,292	-	-	Fe и неизбежные примеси
4	0,042	1,40	0,254	0,008	≤0,003	0,022	1,890	0,308	-	-	Fe и неизбежные примеси
5	0,040	1,41	0,248	0,008	≤0,003	0,024	0,520	0,309	0,53	-	Fe и неизбежные примеси
6	0,040	1,38	0,248	0,008	≤0,003	0,024	0,497	0,307	-	0,50	Fe и неизбежные примеси

Во всех сплавах, кроме сплава 1, присутствует хром, который варьируется от 0,5 до 1,89 %. Также присутствуют добавки молибдена в пятой плавке (0,53 %) и меди (0,50 %) в шестой.

Влияние легирующих элементов на скорость в условиях pH 4,0 и 25°C представлено на рисунке 6. Одновременное добавление Cr и Cu показало небольшое положительное влияние на коррозионную стойкость при pH 4,0 и 25°C. Добавление Mo не меняло скорости коррозии.

При pH 6,6 и 80°C (рисунки 7,8), независимо от легирующих элементов, тенденция скорости коррозии во времени была одинаковой, то есть скорость коррозии всех образцов со временем уменьшалась, по мнению автора, из-за образования защитного слоя («дуплексный слой») продукта коррозии FeCO₃.

Благоприятный эффект добавления Cr был хорошо заметен при pH 5,9 и 70°C, где могут образовываться защитные слои продукта коррозии FeCO₃. Присутствие Cr способствовало образованию защитных слоев FeCO₃ с обогащением Cr, что значительно уменьшало скорость коррозии. При увеличении содержания Cr конечная скорость коррозии снижалась, тогда как при добавлении Mo и Cu в этих условиях положительный эффект не наблюдался. Это говорит о том, что коррозионная стойкость стали существенно зависит от содержания Cr.

Неоднозначный результат влияния хрома, молибдена и меди связано, возможно, с повышенным содержанием марганца (1,4 %) в исследуемых сплавах.

В работе [88] представлена оценка долговечности трубопроводов, построенных из сталей с хромом (13ХФА, 20ХФ, 15ХМФА и др.) и всех остальных сталей (20, 20А, 20ФА, 09Г2С и др.). Отмечено, что аварийность труб из стали, содержащей хром кратно меньше, чем на сталях без хрома. Это можно объяснить тем, что скорость роста коррозионных язв на сталях с хромом существенно меньше.

Согласно данным, представленных в работе [1], проблема повышения коррозионной стойкости сталей для производства нефтепромысловых труб может быть решена за счет совершенствования и регулирования их химического состава, структуры и механических свойств. При этом для получения высокой эффективности нефтегазодобычи при разработке или выборе марки стали и технологии производства труб повышенной коррозионной стойкости необходимо руководствоваться условиями их эксплуатации

Анализ результатов других авторов, рассматриваемых в данном разделе, свидетельствует об актуальности темы разрушения металла в результате углекислотной коррозии. Показано, что на стойкость стали в СО₂-содержащей среде влияет не только температура испытательной среды, но и химический состав стали и ее микроструктура. Следовательно, необходимо разрабатывать новые марки стали (с определенным соотношением легирующих элементов) и их термическую обработку для придания материалу необходимых механических, пластических и коррозионных характеристик.

Требуемые характеристики, предъявляемые к металлу нефтепромысловых труб, прописаны в нормативно-технической документации нефтяных компаний и трубных заводов и рассматриваются в следующей главе.

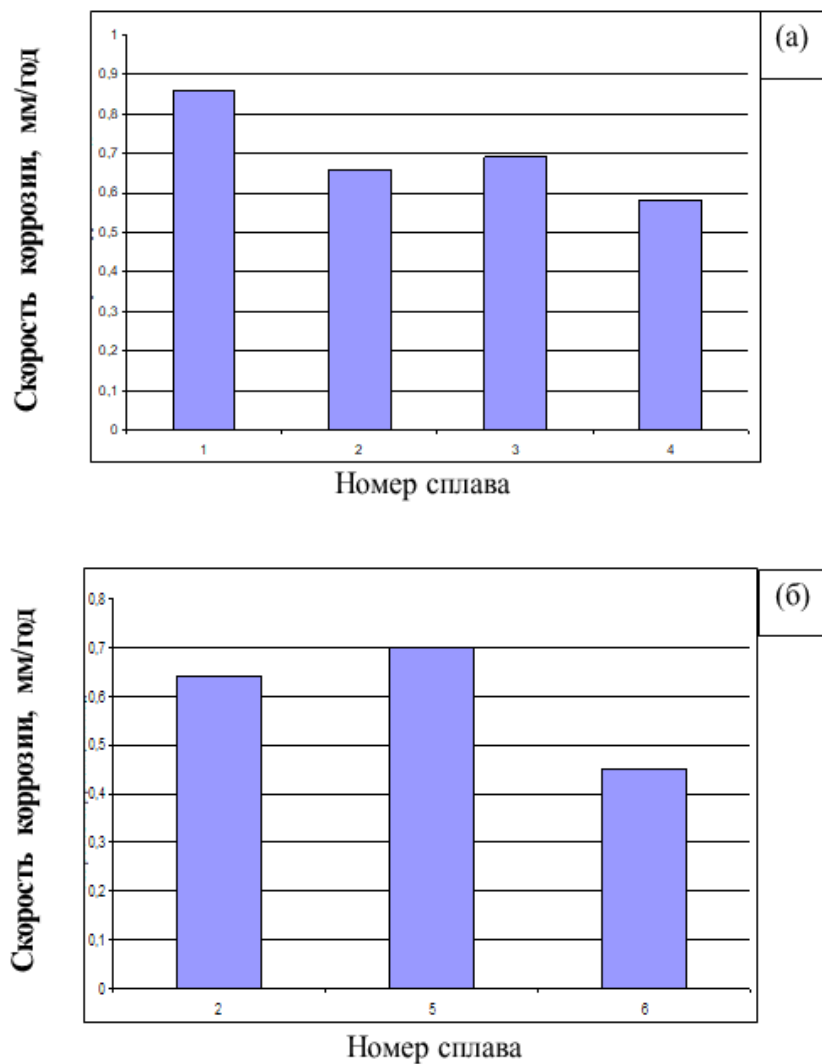


Рисунок 6 - Влияние легирующих элементов на скорость коррозии при pH 4,0 и 25 °С – условиях: (а) – влияние хрома, (б) – влияние молибдена и меди [77]

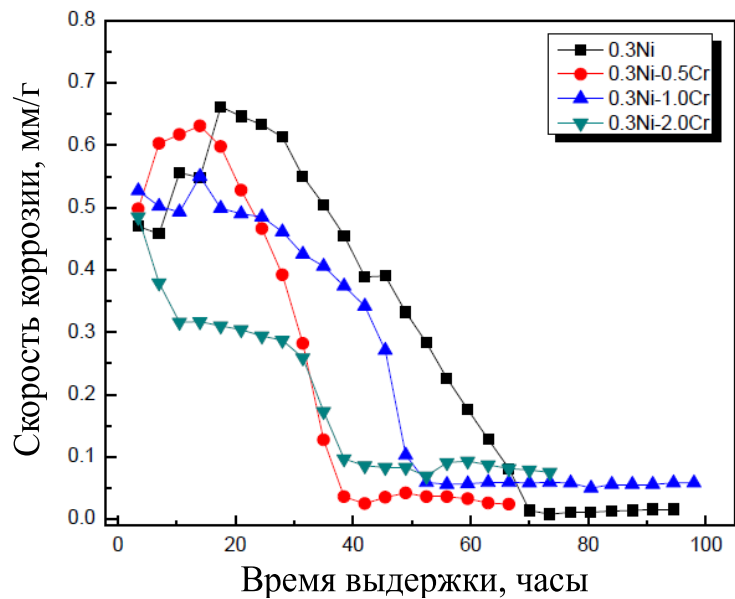


Рисунок 7 - Значения скорости коррозии для сталей с различным содержанием Cr при pH 6,6 и 80 ° C [73]

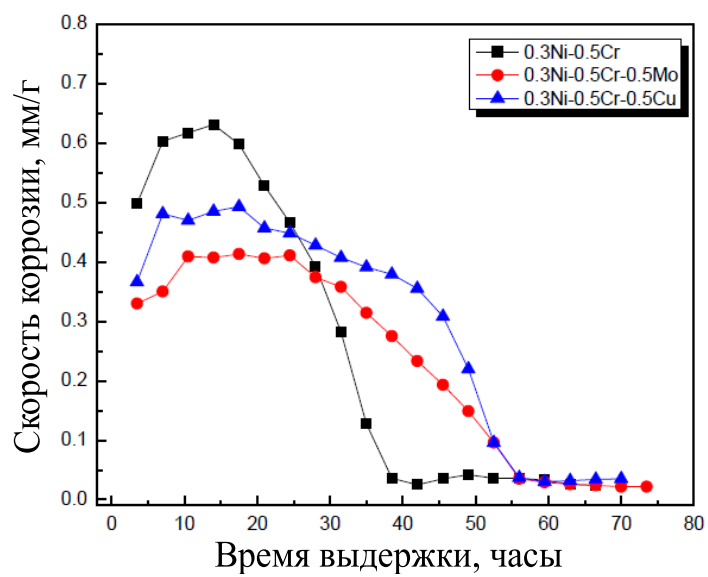


Рисунок 8 - Значения скорости коррозии для сталей с различными легирующими элементами (Mo и Cu) при pH 6,6 и 80 ° C [77]

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 1

1. CO_2 -коррозия является одним из основных видов коррозии нефтяного оборудования. Данный вид коррозионного разрушения носит локальный характер, скорость роста язв и место их образования спрогнозировать сложно. На процесс развития углекислотной коррозии оказывает влияние не только состав и параметры транспортируемых сред, но и материальное исполнение трубопроводов, а также химический состав, механические свойства и микроструктурные характеристики материалов, из которых они изготовлены. Проблема выхода из строя нефтепромысловых труб в результате углекислотной коррозии в настоящее время является актуальной и требует разработки мер по ее предотвращению.

2. Широко распространенным материалом для изготовления нефтепромысловых труб в настоящее время остаются стали с системой легирования «Fe-Mn-Si» - 09Г2С и 17Г1С, которые соответствуют требованиям ПАО «НК «Роснефть» [76], обладают необходимым уровнем механических характеристик, однако характеризуются низкой коррозионной стойкостью в CO_2 – содержащих средах.

3. Для решения проблемы низкой долговечности труб при эксплуатации в средах, содержащих CO_2 , были разработаны легированные хромсодержащие марки стали 13ХФЧА, 08ХМФА, 08ХМФБЧА, 15Х5МФБЧ, обладающие повышенной прочностью и коррозионной стойкостью в нефтепромысловых средах. Однако, применение данных сталей может быть ограничено в связи с их высокой стоимостью из-за повышенного содержания хрома и других дорогостоящих легирующих элементов.

4. Необходима разработка новых марок стали, соответствующих требованиям методических указаний №П4-06 М-0111 ПАО «НК «Роснефть» [76], которые будут иметь достаточную коррозионную стойкость в CO_2 -содержащих средах. При этом несомненный интерес представляет наименее затратный путь решения этой задачи за счет повышения коррозионной стойкости широко применяемой марки стали 09Г2С системы легирования «Fe - Mn - Si» путем усовершенствования ее химического состава и последующей термической обработки, используя комплексное легирование стали, включающее синергетический эффект, который мо-

жет позволить заменить дорогостоящие легирующие элементы и снизить себестоимость, но при этом повысить механические и коррозионные свойства [89, 90].

2 ИССЛЕДУЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Характеристика исследуемых материалов

Для реализации поставленной в работе задачи были рассмотрены широко используемые для производства нефтепромысловых труб марки сталей – 09Г2С и хромсодержащая 13ХФА.

Выбор данных марок связан со следующими факторами:

1. Необходимостью усовершенствования химического состава базовой стали 09Г2С системы легирования «Fe-Mn-Si» для повышения ее коррозионной стойкости в CO₂-содержащих нефтепромысловых средах.

2. Сталь 13ХФА является эталонной сталью, необходимая для проведения сравнительного анализа коррозионной стойкости в CO₂-содержащих нефтепромысловых средах с экспериментальной сталью усовершенствованного состава, рассматриваемой в данной работе.

2.2 Методы исследований

Выбор методов исследований обусловлен необходимостью получения полной и достоверной информации о влиянии химического состава и структурного состояния сталей на эксплуатационные свойства нефтепромысловых труб, что необходимо для решения в поставленной в работе задачи по разработке стали системы легирования «Fe-Mn-Si» с усовершенствованными химическим составом и режимами термообработки для обеспечения требуемых механических свойств и повышенной коррозионной стойкостью в среде, содержащей CO₂.

В данной работе были проведены следующие лабораторные испытания:

1. Металлографический анализ, включающий световую и растровую электронную микроскопию;

2. Измерение механических свойств, включающие одноосное растяжение, измерение твердости и исследование на прокаливаемость;

3.Определение фазового и локального химического состава основного металла и продуктов коррозии, включающий рентгеноструктурный и спектральный анализы;

4.Испытание на стойкость металла к углекислотной коррозии.

Все экспериментальные исследования проведены с использованием поверенного оборудования в аккредитованной лаборатории ООО «ИТ-Сервис». Использовались стандарты РФ и международные стандарты. Полученные экспериментальные данные обрабатывались в соответствии с ГОСТ Р50.2.038-2004, устанавливающим методики выполнения измерений и методы оценки характеристик погрешности и неопределённости результатов прямых однократных измерений.

2.2.1 Металлографический анализ

Исследование структуры металла исследуемых труб после эксплуатации и листового проката проводилось на металлографических образцах (шлифах) с помощью оптических микроскопов ММ6 фирмы “Leitz”, «ME-2278» фирмы “UNION”, GX51 фирмы “Olympus” при увеличении до 1000 крат. методом световой микроскопии.

Исследовались тип структуры, размер зерна по ГОСТ 5639, балл полосчатости по ГОСТ 5640, неметаллические включения по ГОСТ 1778. Для выявления микроструктуры использовали травитель nital (4% спиртовой раствор азотной кислоты).

Металлографические исследования структуры сталей, продуктов коррозии проводили с помощью растровой электронной микроскопии на электронном микроскопе фирмы JEOL марки Superprobe733, фирмы Philips марки SEM505 и SEM525V, фирмы FEI марки INSPECT S при увеличениях до 30000.

Металлографические шлифы для микроструктурных исследований готовили преимущественно на продольных сечениях относительно оси трубы (для исследования металла труб после эксплуатации) и направлению проката (для исследования металла проката), поскольку они более наглядно и достоверно в количествен-

ном отношении отражают изменения в структуре металла, происходящие при различных технологических изменениях параметров их производства.

2.2.2 Измерение механических свойств

Для оценки механических свойств металла труб и листового проката проводились следующие испытания:

1. Одноосное растяжение,
2. Замер твердости,
3. Исследование на прокаливаемость методом торцевой закалки.

Для определения значений механических параметров: предела прочности (σ_B), предела текучести ($\sigma_{0,2}$) и относительного удлинения (δ_5), проводилось испытание стандартных цилиндрических и сегментных пятикратных образцов, изготовленных из исследуемого металла, на одноосное растяжение по ГОСТ 1497-78 на разрывных машинах.

Твердость измеряли на стационарных твердомерах по методу Роквелла (ГОСТ 9013-59) с использованием шкал С (индентор - алмаз) и В (индентор - шарик). Для определения твердости металла проводилось не менее трех замеров и вычислялось среднее значение. Погрешность измерений при данном исследовании не превышала ± 1 ед.

Исследование на прокаливаемость осуществлялось методом торцевой закалки по ГОСТ 5657 с использованием цилиндрических образцов диаметром 10 мм и длиной 100 мм после закалки. В данном методе определяют твердость стали, как функцию расстояния от торца цилиндра, охлажденного струей закалочной жидкости, с изолированной боковой поверхностью.

2.2.3 Определение фазового и локального химического состава продуктов коррозии

Оценку фазового состава продуктов коррозии проводили с помощью метода рентгеновской дифрактометрии. Данный анализ осуществляют на специальном

приборе - дифрактометре. Расшифровку полученных при данном анализе фаз осуществляли с помощью базы данных неорганических соединений JCPDS.

Исследование химического состава продуктов коррозии на внутренней поверхности нефтепромысловых труб после эксплуатации проводилось на образцах небольшого размера 15×5 мм, вырезанных из металла исследуемых объектов. Вырезка осуществлялась механическим способом, при этом охлаждающая жидкость не применялась. Далее проводилась очистка изготовленных образцов от нефтепродуктов.

Исследование химического состава продуктов коррозии после выдержки образцов в CO_2 -содержащей среде при лабораторном моделировании проводили на том же оборудовании. Съёмку проводили на рентгеновских трубках с Fe и Co анодами при угловой скорости детектора $2^\circ/\text{мин}$. Определяли точные значения углов, соответствующих дифракционным максимумам и измеряли относительную интенсивность всех дифракционных максимумов. За 100% принимали интенсивность самого сильного рефлекса. Далее полученные результаты расшифровывали по картотеке JCPDS по совпадению 3 самых сильных рефлексов.

Рентгеноструктурный анализ позволил определить основные фазы, входящие в состав продуктов коррозии и идентифицировать основные коррозионные процессы, протекающие на поверхности трубы.

Для определения состава продуктов коррозии также применялся спектральный энергодисперсионный микроанализ с использованием приставки фирмы EDAX к РЭМ. Ускоряющее напряжение выбрали равным 20 кВ, так как такой режим съёмки позволяет провести анализ всех интересующих элементов при удовлетворительном уровне счета. Избыточное повышение ускоряющего напряжения нежелательно, так как объем возбужденной области увеличится, что ухудшит пространственное разрешение.

Исследования продуктов коррозии проводилось на металлографических шлифах. При изготовлении шлифов использовались специально подобранные режимы шлифования и полировки, необходимые для сохранения первоначальной структуры слоя продуктов коррозии.

Слой продуктов коррозии были исследованы непосредственно с поверхности образцов с использованием метода картирования. Необходимость использования данного метода заключается в возможности определения химического состава и оценке взаимного распределения химических элементов в слое продуктов коррозии. Кроме карт проанализировано распределение элементов вдоль определенной выбранной линии, что позволило получить количественную оценку содержания элементов.

2.2.4 Испытание на стойкость к углекислотной коррозии

В работе [60] отмечается, что лабораторные испытания на стойкость сталей к CO_2 -коррозии на данный момент не имеют единого стандарта испытания. Все существующие в настоящее время методики включают испытания в статичной модельной среде (моделирование общей коррозии).

В работах [26, 64] отмечается, что на данный момент в большинстве нормативных документов регламентируется проводить испытания металла на общую коррозию в средах, содержащих CO_2 , по методикам «НефтеГазСервис» и «РосНИТИ». В вышеназванных методиках описывается метод проведения лабораторных испытаний по оценке стойкости трубных сталей к равномерной углекислотной коррозии.

В работах авторами [26, 64] показаны основные существенные недостатки методик «НефтеГазСервис» и «РосНИТИ», а также предлагается [91, 92] специальная методика, позволяющую ранжировать степень стойкости различных сталей к коррозии в CO_2 -содержаей среде.

Данная методика [92] отличается от методик «РосНИТИ» и «НефтеГазСервис» по следующим параметрам:

- Температура испытания составляет $60\text{ }^\circ\text{C}$ [64].
- Выбор электролита происходил с учетом состава нефтепромысловых сред, в которых происходила эксплуатация нефтепромысловых труб.
- Продолжительности испытания составляет 120 часов, что связано с образованием слоя продуктов коррозии на поверхности испытуемого материала. От-

мечается, что для специальных исследований время выдержки стальных образцов может варьироваться.

После выдержки образцов из исследуемой марки стали в модельной CO_2 -содержащей среде по методике [92], проводится комплексный анализ. Исследования осуществляется в следующем порядке:

1. Послойный рентгеноструктурный, а также микрорентгеноспектральный анализы продуктов коррозии на поверхности образцов после проведения испытания.

2. Анализ морфологии слоя продуктов коррозии на шлифах, изготовленный из образцов после проведения испытания.

3. Количественный и качественный локальный микрорентгеноспектральный анализ продуктов коррозии на образцах после проведения испытания.

4. Определение скорости коррозии металла по ГОСТ 9.908-85 «Методы определения показателей коррозии и коррозионной стойкости».

5. Определение защитных свойств продуктов коррозии:

- Путем анализа изменения количества выхода Fe^{2+} в модельный раствор. Во время испытаний каждые 24 часов помимо концентрации Fe^{2+} регистрировались и фиксировались следующие параметры: температура, давление, pH раствора. [64];

- Расчетами скорости коррозии по потере массы гравиметрическим методом;

- По насыщению продуктов коррозии легирующими элементами (увеличение их процентного содержания в коррозионном слое), повышающими коррозионную стойкость металла (хром, ванадий, кремний и др.).

Сравнение результатов определения фазового и химического состава коррозионного слоя позволяет получить объективную информацию о последовательности и характере распределения фаз, входящих в состав продуктов коррозии [64].

Результаты лабораторного моделирования коррозионного разрушения по данной методике [92] подробно рассматривались в работах [9, 26, 64, 93, 94]. Показано, что температура испытания в модельной CO_2 -содержащей среде оказыва-

ет значительное влияние на процесс протекания коррозионного разрушения металла труб. В работе [94] выдержки подвергали сталь 09Г2С с постоянным замером Fe^{2+} в растворе. Показано, что при комнатной температуре с увеличением времени выдержки, концентрация Fe^{2+} растет. Данный факт можно связать с тем, что при 20 - 22 °С на поверхности металла защитные продукты в коррозионном слое не образуются.

При температуре 65 °С максимальное значение концентрации Fe^{2+} в растворе наблюдается при 115 часах выдержки, далее, до конца эксперимента, наблюдается падение значения концентрации. Данный факт связан с образованием на поверхности металла защитного слоя продуктов коррозии, который может тормозить дальнейшее разрушение.

По результатам анализа можно отметить, что температура выдержки в CO_2 -содержащей среде оказывает существенное влияние на форму и состав продуктов коррозии.

Таким образом, применение в данной диссертационной работе вышеописанной методики [92] позволит:

1. Оценить качество (защитные свойства) сформировавшихся слоев продуктов коррозии на экспериментальной стали усовершенствованного состава в процессе выдержки в модельной CO_2 -содержащей среде.
2. Провести сравнительный анализ коррозионной стойкости сталей 09Г2С и 13ХФА с экспериментальной сталью усовершенствованного состава, рассматриваемой в данной работе, в CO_2 -содержащей среде.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 2

1. В качестве материалов исследования выбраны наиболее распространенная трубная марка стали 09Г2С (система легирования Fe-Mn-Si) в качестве базовой стали для ее усовершенствования и хромсодержащая сталь 13ХФА в качестве эталонной стали, необходимой для проведения сравнительного анализа коррозионной стойкости в CO₂-содержащих нефтепромысловых средах.

2. Для проведения исследований привлечены следующие качественные и количественные методы:

- металлографический анализ, включающий световую и растровую электронную микроскопию;

- измерение механических свойств, включающие одноосное растяжение, измерение твердости и исследование на металла на прокаливаемость;

- определение фазового и локального химического состава основного металла и продуктов коррозии, включающий рентгеноструктурный и спектральный анализы;

- испытание на стойкость металла к углекислотной коррозии по специальной методике [92].

ГЛАВА 3 АНАЛИЗ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ ДОКУМЕНТАЦИИ И МАТЕРИАЛОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В НАСТОЯЩЕЕ ВРЕМЯ НЕФТЯНЫМИ КОМПАНИЯМИ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА БЕСШОВНЫХ НЕФТЕПРОМЫСЛОВЫХ ТРУБ

При разработке новой марки стали необходимо опираться на основные требования к материалу действующих нормативных документов по производству нефтепромысловых труб.

Требования к бесшовным нефтегазопроводным трубам формулируют как потребители – нефтяные компании, так и изготовители – трубные заводы. В настоящей главе проведен анализ технических требований, предъявляемых двумя крупными отечественными нефтяными компаниями – ПАО «Газпром Нефть» [95] и ПАО «НК «Роснефть» [76], а также технических условий двух наиболее крупных изготовителей бесшовных труб: ПАО «ТМК» [96] и ПАО «Группа ЧТПЗ» [97]. Для сравнения рассмотрен международный стандарт на нефтегазопроводные трубы – API Spec 5L [98].

Нормативные документы нефтяных компаний содержат не только требования к трубам, но и ранжирование нефтепромысловых сред по их коррозионной активности. Документы нефтяных компаний определяют несколько уровней требований к трубам:

- трубы общего назначения;
- трубы в хладостойком исполнении;
- трубы, стойкие к коррозионному растрескиванию в сероводородсодержащих средах;
- трубы, обладающие повышенной коррозионной стойкостью в средах, содержащих CO_2 ; обычно, такие трубы должны обладать стойкостью к коррозионному растрескиванию в сероводородсодержащих средах.

Химический состав стали для труб общего назначения и труб в хладостойком исполнении может выбираться изготовителем из широкого диапазона. При рациональном выборе состава, механические свойства и ударная вязкость могут быть относительно легко получены объемной термической обработкой труб. В

связи с вышеизложенным, освоение производства труб первых двух уровней на данном этапе не требует научной проработки и, поэтому, эти трубы далее не рассматриваются.

Ниже приведен перечень проанализированной нормативной документации и технических условий.

1. Типовые технические требования на изготовление и поставку оборудования для систем трубопроводного транспорта жидкости и газа, разработанные ПАО «Газпром Нефть», утвержденные 14 мая 2019 г. [76]. При разработке данного документа учитывался РД 39-0147103-362-86 [99]. Технические требования разработаны для трубной продукции (бесшовные и сварные) с номинальными диаметрами от 89 мм до 1420 мм, с рабочим давлением от 0,8 до 32,0 МПа, предназначенных для 4 групп исполнения.

2. Методические указания компании ПАО «НК «Роснефть». № П4-06 М-0111, утвержденные приказом ПАО «НК «Роснефть» 16 января 2019 г. [76] Требования предъявляются к трубной продукции промышленных и технологических трубопроводов, предназначенных для строительства, реконструкции, выполнения капитальных, текущих и других видов ремонтов промышленных и технологических трубопроводов, в том числе трубопроводов систем теплоснабжения и водоснабжения, обеспечивающих транспортирование рабочих сред. Требования разработаны для трубной продукции (бесшовные и сварные) с диаметрами от 25 мм до 1420 мм, толщиной стенки от 3 до 30 мм.

3. Спецификация API 5L, Магистральные трубопроводы, 46-я редакция [98].

4. Трубы стальные бесшовные повышенной коррозионной стойкости для обустройства месторождений ПАО «НК «РОСНЕФТЬ». ТУ 14-3Р-124-2012, утвержденные зам. председателя ТК 357 06.05.2013 г. [96]. Настоящие технические условия распространяются на трубы стальные бесшовные повышенной коррозионной стойкости, предназначенные для обустройства месторождения ПАО «НК «Роснефть». Требования разработаны для трубной продукции (бесшовные) с диаметрами от 57 мм до 426 мм, толщиной стенки от 5 до 28 мм.

5. Трубы стальные бесшовные горячедеформированные нефтегазопроводные в коррозионно-хладостойком исполнении для обустройства нефтяных, газовых и газоконденсатных месторождений, ТУ 14-159-361-2017 [97].

Рассматриваемые нормативные документы распространяются на трубы из углеродистых и низколегированных сталей. Нержавеющие стали нефтяными компаниями не применяются и ниже не рассматриваются.

3.1 Ранжирование уровня агрессивности транспортируемых сред

Нефтяные компании ПАО «Газпром Нефть» и ПАО «НК «Роснефть» ранжируют транспортируемые среды по степени их агрессивности в зависимости от парциального давления H_2S , CO_2 , наличия кислорода и минерализации подтоварной воды.

3.1.1 Ранжирование транспортируемых сред согласно ТТТ-01.02.04-01 ПАО «Газпром нефть» [95]

В данном нормативном документе выделены две коррозионные группы сред. Ранжирование сред проведено по наличию и концентрации в них H_2S , CO_2 , O_2 (таблица 4).

Документ выделяет две группы труб с регламентированной коррозионной стойкостью:

- 1) Из сталей коррозионностойких в H_2S -содержащих средах
- 2) Из сталей коррозионностойких в CO_2 -содержащих средах.

Документ не дает четких указаний, какие именно группы труб следует использовать в выделенных группах коррозионных сред. Область применения сероводородостойких труб можно определить, руководствуясь стандартом ИСО 15156 [95] или указаниями таблицы 4. Область применения труб, стойких к CO_2 -коррозии, стандартом не определяется.

Таблица 4 - Данные по ранжированию транспортируемых сред, в зависимости от содержания агрессивных компонентов [95]

№ п/п	Классификация рабочей среды по степени агрессивного воздействия	Парциальное давление H_2S , Па	Парциальное давление CO_2 , Па	Дополнительные требования
1	С высоким содержанием сероводорода	$P_{H_2S} > 350^*$	$P_{CO_2} > 200000^{**}$	С содержанием кислорода более 0,3 мг/л.
2	С низким содержанием сероводорода	$P_{H_2S} < 350^*$	$P_{CO_2} < 200000^{**}$	С содержанием кислорода менее 0,3 мг/л.

*Требования к материалу труб, эксплуатирующихся в средах с повышенной концентрацией H_2S , указаны в ГОСТ Р 53678-2009.

**Нормативная документация, оговаривающая требования к материалу труб, эксплуатирующихся в средах с повышенной концентрацией CO_2 , отсутствует

3.1.2 Ранжирование транспортируемых сред согласно методическим указаниям №П4-06 М-0111 ПАО «НК «Роснефть» [76]

В данном нормативном документе приведена классификация рабочих сред по степени агрессивного воздействия на трубы в зависимости от концентрации в них H_2S и CO_2 , O_2 , а также минерализации подтоварной воды (таблица 5). Как и в случае с документом ПАО «Газпром Нефть».

Для сред с содержанием $P_{H_2S} < 300$ Па и $P_{CO_2} < 50\ 000$ Па вводится дополнительное деление в зависимости от содержания в среде кислорода, воды и ее минерализации. Для сред класса 0.А рекомендуются к использованию трубы из стали без требований по коррозионной стойкости и с требованием по ударной вязкости. Для сред класса 0.Б регламентируется стойкость стали к локальной коррозии.

Для сред с большим содержанием коррозионных газов предписываются к использованию трубы с регламентируемой стойкостью к коррозионному растрескиванию. Испытания таких сталей рекомендуется проводить по международным общепринятым для нефтяных труб стандартам NACE TM0177 [100] и TM0284 [101].

Таблица 5 - Классификация рабочей среды в зависимости от содержания агрессивных компонентов [76]

№ п/п	Классификация рабочей среды по степени агрессивного воздействия	Парциальное давление H_2S , Па	Парциальное давление CO_2 , Па	Условное обозначение рабочей среды
1	Отсутствует	$P_{H_2S} < 300$	$P_{CO_2} < 50\,000$	0.А Водные среды: минерализация < 5 г/л; водо-нефтяные среды: содержание $O_2 < 0,1$ мг/л;
2				0.Б Водные среды: минерализация > 5 г/л; Водо-нефтяные среды: содержание $O_2 > 0,1$ мг/л
3	Низкое	$P_{H_2S} < 300$	$P_{CO_2} \geq 50\,000$	1
4	Низкое	$300 \leq P_{H_2S} < 10000$	$P_{CO_2} < 50\,000$	1
5	Среднее	$300 \leq P_{H_2S} < 10000$	$P_{CO_2} \geq 50\,000$	2
6	Среднее	$10\,000 \leq P_{H_2S} < 1\,000\,000$	$P_{CO_2} < 50\,000$	2
7	Высокое	$10\,000 \leq P_{H_2S} < 1\,000\,000$	$P_{CO_2} \geq 50\,000$	3
8	Высокое	$P_{H_2S} \geq 1\,000\,000$	$P_{CO_2} \geq 50\,000$	3

3.1.3 Ранжирование транспортируемых сред согласно ТУ 14-ЗР-124-2012 [96] и ТУ 14-159-361-2017 [97]

Настоящие технические условия распространяются на трубы стальные бесшовные с повышенной стойкостью к коррозионному растрескиванию и повышенной стойкостью к углекислотной коррозии. Стойкость к коррозионному растрескиванию подтверждается испытаниями по стандартам NACE. Стойкость к углекислотной коррозии обеспечивается за счет добавки в сталь хрома.

Требования к допустимому химическому составу транспортируемой среды в ТУ не оговариваются.

3.1.4 Спецификация API 5L [98]

Трубы, изготовленные по спецификации API 5L, поставляются в двух уровнях PSL1 и PSL2. Уровень PSL1 обеспечивает стандартный уровень качества для магистральных труб. PSL2 включает дополнительные требования, относящиеся к химическому составу, ударной вязкости и прочностным характеристикам, а также неразрушающему контролю.

Приложение Н стандарта API Spec 5L содержит требования к трубам уровня PSL-2 в сероводородостойком исполнении. API Spec 5L не содержит ранжирования сред по коррозионной активности и ссылается в этой части на стандарт на NACE MR0175/ISO 15156-1 и ISO 15156-2.

В соответствии с ISO 15156 стойкость углеродистых и низколегированных сталей к растрескиванию в средах, содержащих сероводород, определяется комплексным взаимодействием различных параметров, включающих:

- химический состав, технологию производства, форму изделия, прочность, твердость материала и ее локальные отклонения, холодную обработку, термическую обработку, микроструктуру, микроструктурную неоднородность, размер зерна, чистоту материала;
- парциальное давление H_2S или эквивалентную концентрацию H_2S в водной фазе;
- pH (кислотность) водной фазы;
- концентрацию хлорид-ионов в водной фазе;
- присутствие серы или других окислителей;
- подверженность воздействию неэксплуатационной среды (например, кислотосодержащих технологических растворов и их остатков);
- температуру воздействия;
- суммарное воздействие растягивающих напряжений (приложенных и остаточных);
- длительность воздействия.

Вышеперечисленные факторы необходимо учитывать при выборе материалов для оборудования для добычи нефти и газа в средах, содержащих сероводород.

Согласно ISO 15156-2 транспортируемые среды классифицируются по P_{H_2S} . На рисунке 9 приведена схема с зонами агрессивности.



Рисунок 9 - Зоны агрессивности сред в отношении коррозионного растрескивания углеродистых и низколегированных сталей [94]

Выбор и оценка стойкости углеродистых и низколегированных сталей к SSC, SOHIC и SZC.

Для сред с парциальным давлением сероводорода менее 0,3 кПа не требуется применение специальных материалов, стойких к растрескиванию. Тем не менее, следует учитывать ряд факторов, которые могут повлиять на эксплуатационные характеристики сталей в таких условиях, а именно:

- повышенную чувствительность некоторых сталей к SSC и HSC;
- физические и металлургические свойства стали;
- повышенную чувствительность высокопрочных сталей к HSC в водных средах, не содержащих сероводород. Для сталей с пределом текучести выше

965 МПа следует применять меры, чтобы убедиться, что данный материал не подвержен растрескиванию по механизмам SSC и HSC в средах зоны 0;

- концентрацию напряжений.

Если парциальное давление сероводорода больше либо равно 0,3 кПа (зоны 1,2 и 3), стали следует выбирать согласно ISO 15156-2.

3.2 Химический состав металла труб

Во всех нормативных документах приведены требования к химическому составу сталей для производства трубной продукции. Требования к составу металла труб зависят от их исполнения: хладостойкое, сероводородостойкие и др. Все рассматриваемые стандарты предлагают использовать углеродистые и низколегированные марки стали. Стали должны свариваться в полевых условиях, поэтому для них в обязательном порядке ограничиваются значения углеродного эквивалента.

Требования к составу сталей можно разделить на две группы:

- нефтяные компании предъявляют только весьма общие требования к составу стали, ограничивая максимально-допустимое содержание основных легирующих элементов (C, Si, Mn, Ti, Nb, V, Mo и др.) и вредных примесей (таблица 7 – таблица 8). Аналогичные требования предъявляются и стандартом API Spec 5L (таблица 6, таблица 9).

- ТУ заводов-изготовителей описывают целевой химический состав стали с указанием допустимых диапазонов концентраций химических элементов. Это можно связать с тем, что для разработки и поддержания технологии изготовления труб, обеспечивающей стабильное получение механических и коррозионных свойств, заводам нужно более четко регламентировать химический состав стали (таблица 10, таблица 11).

Следует отметить, что для повышения стойкости стали к углекислотной коррозии в металл вводится хром в количестве более 0,5 % (ТТТ Газпром нефть, ТУ 14-3Р-124-2012, ТУ 14-159-361-2017). Подробнее влияние легирующих элементов на коррозионную стойкость стали будет рассмотрено ниже. Сероводородостойкие трубы подвергаются испытаниям на стойкость к водородному растрески-

ванию (BR, HIC) и сульфидному коррозионному растрескиванию под напряжением (СКРН, SSC). Для получения положительных результатов испытаний важно не только ограничить содержание в стали серы, но и минимизировать наличие в стали удлиненных сульфидных включений. Для этого сталь перед разливкой подвергают обработке кальцием или PЗМ.

Таблица 6 - Химический состав для труб PSL2 с $t \leq 25,0$ мм [98]

Марка стали	Массовая доля на основании анализа плавки и изделия, % максимум									Сэкв. ^а , % макс			
	C ^b	Si	Mn ^b	P	S	V	Nb	Ti	другое	СЕ _{ПВ}	СЕ _{Рс} m		
L245R или BR	0,24	0,40	1,20	0,025	0,015	c	c	0,04	e, l	0,43	0,25		
L290R или X42R						0,06	0,05						
L245N или BN						c	c						
L290N или X42N						0,06	0,05						
L320N или X46N		0,07											
L360N или X52N		0,10											
L390N или X56N		0,10 ^f	0,05 ^f			0,04 ^f	g, h, l		По соглашению				
L415N или X60N	0,24 ^f	0,45 ^f	1,40 ^f			0,025	0,015	0,05	0,05	0,04	e, l	0,43	0,25
L245Q или BQ	0,18	0,45	1,40										
L290Q или X42Q													
L320Q или X46Q													
L360Q или X52Q													
L390Q или X56Q	0,07	g	h, l										
L415Q или X60Q	0,18 ^f							0,45 ^f	1,70 ^f				
L450Q или X65Q													
L485Q или X70Q													
L555Q или X80Q													
L625Q или X90Q	0,16 ^f	1,90	0,020	0,010	i, j								
L690Q или X100Q						j, k	По соглашению						

^аНа основании анализа изделия. Для бесшовной трубы с $t > 20,0$ мм (0,787 дюйма) пределы СЕ должны быть согласованы. Пределы СЕ_{ПВ} применяются, если C > 0,12%, а пределы СЕ_{Рс} – если C ≤ 0,12%

^бДля каждого снижения ниже 0,01% от указанной минимальной концентрации для C допускается увеличение на 0,05% выше указанной максимальной концентрации Mn, вплоть до максимум 1,65% для марок ≥ L245 или B, но ≤ L360 или X52; вплоть до максимум 1,75% для марок > L360 или X52, но < L485 или X70; вплоть до максимум 2,00% для марок ≥ L485 или X70, но ≤ L555 или X80; и вплоть до максимум 2,20% для марок L555 или X80/

^сЕсли не согласовано иное, Nb+V ≤ 0,06%

^дNb+V+Ti ≤ 0,15%

^еЕсли не согласовано иное, Cu ≤ 0.50%; Ni ≤ 0.30%; Cr ≤ 0.30%; Mo ≤ 0.15%

^фЕсли не согласовано иное

^hЕсли не согласовано иное, Cu ≤ 0.50%; Ni ≤ 0.50%; Cr ≤ 0.50%; Mo ≤ 0.50%

^иЕсли не согласовано иное, Cu ≤ 0.50%; Ni ≤ 1.00%; Cr ≤ 0.50%; Mo ≤ 0.50%

^j B ≤ 0,004%

^кЕсли не согласовано иное, Cu ≤ 0.50%; Ni ≤ 1.00%; Cr ≤ 0.55%; Mo ≤ 0.80%

^lДля трубы PSL2 всех марок, за исключением тех, к которым уже применена сноска j), действует следующее: если не согласовано иное, не допускается никакого намеренного добавления B и остаточный B ≤ 0,001%

Таблица 7 - Химический состав металла трубной продукции промысловых и технологических трубопроводов для различных рабочих сред, Требования ПАО «НК «Роснефть» [76]

Гр. про ч	Масс доля, % не более												С. эквивалент, % не более		исполнение				
	C	Si	Mn	P	S	V	Nb	Ti	Cu	Ni	Cr	Mo	C _{эв}	P _{см}					
K42	0,2 4	0,6 0	1,2 0	0,02 5	0,01 5	0,0 6	0,0 5	0,0 4	0,5 0	0,3 5	0,3 0	0,3 5	0,43	0,2 5	R _{H2S} <300Па и P _{CO2} <50000 Па				
	0,1 4	0,4 0	1,3 5	0,02 0	0,00 3	0,0 4	0,0 4		0,5 0				0,3 5	0,3 0	0,3 5	0,43	0,2 5	R _{H2S} <300Па и P _{CO2} ≥50000 Па, или при R _{H2S} ≥300 Па	
K46	0,2 4	0,6 0	1,4 0	0,02 5	0,01 5	0,0 7	0,0 5		0,5 0				0,3 5	0,3 0	0,3 0	0,1 5	0,43	0,2 5	R _{H2S} <300Па и P _{CO2} <50000 Па
	0,1 5	0,4 5		0,02 0	0,00 3	0,0 5			0,5 0								0,3 5	0,3 0	0,1 5
K48	0,2 4	0,6 0		0,02 5	0,01 5	0,1 0	0,0 6		0,5 0				0,3 5	0,3 0	0,3 0	0,1 5	0,43	0,2 5	R _{H2S} <300Па и P _{CO2} <50000 Па
	0,1 6	0,4 5		1,6 5	0,02 0	0,00 3			0,0 7								0,5 0	0,3 5	0,3 0
K50	0,2 4	0,6 0	1,4 0	0,02 5	0,01 5	0,1 0	0,0 6		0,5 0				0,3 5	0,3 0	0,3 0	0,1 5	0,43	0,2 5	R _{H2S} <300Па и P _{CO2} <50000 Па
	0,1 6	0,4 5	1,6 5	0,02 0	0,00 3	0,0 7			0,5 0								0,3 5	0,3 0	0,1 5
K52	0,2 4	0,4 5	1,4 0	0,02 5	0,01 5	0,1 0	0,0 8		0,5 0				1,0 0	0,5 0	0,5 0	0,1 5	0,43	0,2 5	R _{H2S} <300Па и P _{CO2} <50000 Па
	0,1 6		1,6 5	0,02 0	0,00 3	0,0 8			0,5 0				0,3 0	0,3 0	0,1 5		0,41	0,2 2	R _{H2S} <300Па и P _{CO2} ≥50000 Па, или при R _{H2S} ≥300 Па
K56	0,1 8		1,7 0	0,02 5	0,01 5	0,1 0	0,0 8	0,5 0	1,0 0	0,5 0	0,5 0	0,1 5	0,43	0,2 5	R _{H2S} <300Па и P _{CO2} <50000 Па				
	0,1 6		1,6 5	0,02 0	0,00 3	0,0 9		0,0 6	0,3 5	0,3 0	0,3 0		0,1 5	0,42	0,2 2	R _{H2S} <300Па и P _{CO2} ≥50000 Па, или при R _{H2S} ≥300 Па			
K60	0,1 8		1,8 0	0,02 5	0,01 5	0,1 0	0,0 8	0,0 4	0,5 0	1,0 0	0,5 0	0,5 0	0,1 5	0,43	0,2 5	R _{H2S} <300Па и P _{CO2} <50000 Па			
	0,1 6		1,6 5	0,02 0	0,00 3	0,0 9		0,0 6	0,3 5	0,3 0	0,3 0	0,1 5		0,42	0,2 2	R _{H2S} <300Па и P _{CO2} ≥50000 Па, или при R _{H2S} ≥300 Па			

Для: R_{H2S}<300Па и P_{CO2}<50000 Па, а так же для R_{H2S}<300Па и P_{CO2}≥50000 Па, или при R_{H2S}≥300 Па : Суммарное содержание ванадия, титана и ниобия должно быть не более 0,15 %.

Таблица 8 - Химический состав труб согласно требованиям ПАО «Газпром Нефть» [95]

Группа прочности	C	Cr	Mn	Si	V	Nb	Ti	P	S	Al	Mo	C _{экв}	P _{сум}	Исполнение
				Не более	Не более		Не более	Не более	Не более					
K42, K48, K50, K52, K54, K56, K60	≤0,22	≤0,80	≤1,90	0,90	0,11	≤0,11		0,030	0,035		0,3	0,43	0,25	Хладостойкое
		≤1,0		0,70		≤0,06	≤0,04		0,02-0,05	Хладостойкое в H ₂ S средах				
K48, K50, K52, K54, K56, K60	≤0,23	0,5-1,2	≤1,6	0,40	0,12	0,06		0,015	0,005		0,5	0,5	0,5	Хладостойкое в CO ₂ средах

*Для хладостойкого исполнения: Суммарная массовая доля Mn+V+Ti+Nb не более 0,15 %.

Для хладостойкого исполнения в H₂S и CO₂ средах: Суммарная массовая доля V+Ti+Nb не более 0,16 %.

Таблица 9 - Химический состав для труб PSL2 с t≤25,0 мм [98]

Марка стали	Массовая доля на основании анализа плавки и изделия, % максимум										Сэкв.а, % макс	
	Cb	Si	Mnb	P	S	V	Nb	Ti	другое	CEIIW	CEPcm	
L245NS или BNS	0,14	0,40	1,35	0,020	0,003	-	-	0,04	-	0,36	0,19	
L290NS или X42NS	0,14	0,40	1,35	0,020	0,003	0,05	0,05	0,04	-	0,36	0,19	
L320NS или X46NS	0,14	0,40	1,40	0,020	0,003	0,07	0,05	0,04	-	0,38	0,20	
L360NS или X52NS	0,16	0,45	1,65	0,020	0,003	0,10	0,05	0,04	-	0,43	0,22	
L245QS или BQS	0,14	0,40	1,35	0,020	0,003	0,04	0,04	0,04	-	0,34	0,19	
L290QS или X42QS	0,14	0,40	1,35	0,020	0,003	0,04	0,04	0,04	-	0,34	0,19	
L320QS или X46QS	0,15	0,45	1,40	0,020	0,003	0,05	0,05	0,04	-	0,36	0,20	
L360QS или X52QS	0,16	0,45	1,65	0,020	0,003	0,07	0,05	0,04	-	0,39	0,20	
L390QS или X56QS	0,16	0,45	1,65	0,020	0,003	0,07	0,05	0,04	-	0,40	0,21	
L415QS или X60QS	0,16	0,45	1,65	0,020	0,003	0,08	0,05	0,04	-	0,41	0,22	
L450QS или X65QS	0,16	0,45	1,65	0,020	0,003	0,09	0,05	0,06	-	0,42	0,22	
L485QS или X70QS	0,16	0,45	1,65	0,020	0,003	0,09	0,05	0,06	-	0,42	0,22	
L245NS или BNS	0,14	0,40	1,35	0,020	0,003			0,04	-	0,36	0,19	

Таблица 10 - Требования к химическому составу стали заводов ПАО «ТМК» [96]

Марка стали	Массовая доля элементов в стали, %											
	C	Si	Mn	Al	V	Mo	Cr	S	P	Ni	Cu	N
	в пределах							не более				
08ХМФЧА	0,06-0,15	0,17-0,40	0,45-0,65	0,02-0,05	0,04-0,10	0,10-0,20	0,50-0,70	0,005	0,015	0,25	0,25	0,008
13ХФА	0,11-0,17	0,17-0,40	0,45-0,65	0,02-0,05	0,04-0,10	-*	0,50-0,70	0,005	0,015	0,25	0,25	0,008

Примечания:

Сталь 08ХМФЧА должна подвергаться модифицирующей обработке сплавами кальция и редкоземельными элементами (церием, лантаном), цирконием и др.

Сталь 13ХФА должна подвергаться модифицирующей обработке сплавами кальция и/или редкоземельными элементами (церием/ лантаном), цирконием и др.

При модифицирующей обработке только сплавами кальция, отношение массовой доли кальция к массовой доле серы в стали должно быть не менее 1,0. Допускается отношение массовой доли кальция к массовой доле серы не менее 0,7 до 01.01.2014 г. Суммарная массовая доля кальция в стали должна быть не более 0,006%.

При использовании нескольких модифицирующих элементов соотношение массовой доли серы и модифицирующих элементов устанавливаются по согласованию с заказчиком.

Массовая доля водорода в жидкой стали перед разливкой должна быть не более 2,5 ppm.

Допускается введение в сталь титана, ниобия и других карбидообразующих элементов. При этом суммарная массовая доля титана, ванадия и ниобия должна быть не более 0,15%. Фактические массовые доли элементов должны быть указаны в документе о качестве труб.

Таблица 11 - Требования к химическому составу стали заводов ПАО «Группа ЧТПЗ» [97]

Марка стали	Массовая доля элементов в стали, %											
	C	Si	Mn	Al	V	Mo	Cr	S	P	Ni	Cu	N
	в пределах							не более				
08ХМФЧА	0,06-0,15	0,17-0,40	0,45-0,65	0,02-0,05	0,04-0,10	0,10-0,20	0,50-0,70	0,005	0,015	0,25	0,25	0,008
13ХФА	0,11-0,17	0,17-0,40	0,45-0,65	0,02-0,05	0,04-0,09	-	0,50-0,70	0,005	0,015	0,25	0,25	0,008

Примечания:

1. Сталь марки 13ХФА должна быть полностью раскисленной, подвергнута продувке инертным газом, пройти вакуумную дегазацию и модифицирующую обработку кальцием, либо его сплавами из расчета получения массовой доли кальция не более 0,006%. Отношение суммарного содержания массовой доли кальция к массовой доле серы Ca/S должно быть не менее 1,0.

При использовании нескольких модифицирующих элементов соотношение содержания серы и модифицирующих элементов оговаривается отдельно.

Сталь марки 08ХМФЧА должна быть полностью раскислена, подвергнута продувке инертным газом, пройти вакуумную дегазацию и модифицирующую обработку кальцием, либо его сплавами и редкоземельными металлами (РЗМ) из расчета получения массовой доли не более 0,006% каждого элемента (кальция, РЗМ). Массовая доля РЗМ в стали химическим анализом не определяется, в документе о качестве указывается ее расчетная величина. Отношение суммарного содержания массовой доли кальция к РЗМ к массовой доле серы (Ca+РЗМ)/S должно быть не менее 1,0.

2. Массовая доля водорода в жидкой стали должна быть не более 2,5ppm.

3. Допускается введение в сталь титана и ниобия из расчета получения массовой доли каждого до 0,03%. Суммарная массовая доля титана, ванадия и ниобия должна быть не более 0,15%.

Фактические массовые доли элементов должны быть указаны в документе о качестве труб.

3.3 Требования по механическим свойствам

Требования рассматриваемых документов к механическим свойствам труб приведены в таблице 12 – таблице 15. Нефтяные компании описывают требования к целому спектру классов прочности от К42 до К60, предъявляя требования к хладостойкости при температурах минус 20 - минус 60 °С. Это верно как для труб в хладостойком исполнении, так и для сероводородостойких и стойких к CO₂-коррозии труб.

Таблица 12 - Механические свойства металла труб. Требования ПАО «Газпром нефть» [95]

Группа прочности	σв, Н/мм ²	σт, Н/мм ²		Отношение σт/σв	δ, %	KCV - 40, Дж/см ²	KCV - 20, Дж/см ²	Назначение труб
	не менее	не менее	не более			не более	не менее	
К42	410	245	-	0,90	23,0	39,2	-	хладостойкие
						-	39,2	H ₂ S
К48	470	338	-	0,90	23,0	39,2	-	хладостойкие
			485			59,0	-	CO ₂
			-			-	39,2	H ₂ S
К50	491	343	-	0,90	23,0	39,2	-	хладостойкие
			510			59,0	-	CO ₂
			-			-	39,2	H ₂ S
К52	510	372	-	0,90	23,0	39,2	-	хладостойкие
			539			59,0	-	CO ₂
			-			-	39,2	H ₂ S
К54	530	383	-	0,90	21,0	39,2	-	хладостойкие
			550			59,0	-	CO ₂
			-			-	39,2	H ₂ S
К56	549	392	-	0,90	21,0	39,2	-	хладостойкие
			569			59,0	-	CO ₂
			-			-	39,2	H ₂ S
К60	590	412	-	0,90	20,0	39,2	-	хладостойкие
		460				59,0	-	CO ₂
		610				-	39,2	H ₂ S

Таблица 13 - Механические свойства металла труб ТУ 14-3Р-124-2012 [96]

Наименование показателя	Значение показателя
Временное сопротивление $\sigma_{в}$, МПа не менее не более	510 630
Предел текучести $\sigma_{0,2}$, МПа, не менее	370
Относительное удлинение δ_5 , %, не менее	23
Отношение $\sigma_{0,2}/\sigma_{в}$, не более	0,85 ¹⁾
Твердость, HRB, не более	92 ²⁾
Ударная вязкость KCV, Дж/см ² , при температуре испытания минус 50°C, не менее	98
Ударная вязкость KCU, Дж/см ² , при температуре испытания минус 60°C, не менее	59
Доля вязкой составляющей в изломе образцов KCV, %, при температуре испытания минус 50°C, не менее	50

Таблица 14 - Механические свойства трубной продукции промышленных и технологических трубопроводов при испытаниях на растяжение. Требования компании ПАО «НК «Роснефть» по П4-06 М-0111 [76]

Гр. пр.	$\sigma_{в}$, Н/мм ²		$\sigma_{т}$, Н/мм ²		$\sigma_{т}/\sigma_{в}$	δ , %	KCU- ₄₀ , Дж/см ²	KCU- ₆₀ , Дж/см ²	KCV- ₂₀ , Дж/см ²	Назначение труб
	не менее	не более	не менее	не более						
K42	415	760	290	495	0,93	20	45 для исп. У	45 для исп. УХЛ	*	Промысловые и технологические
K46	435		320	525						
K48	460		360	530						
K50	490		390	545		19				
K52	520		415	565						
K56	535		450	600						
K60	570		485	635		18				

Таблица 15 - Механические свойства металла труб ТУ 14-159-361-2017 [97]

Наименование показателя	Значение показателя	
Временное сопротивление $\sigma_{\text{в}}$, МПа не менее	510	
Предел текучести $\sigma_{0,2}$, МПа, не менее Не более	372 491	
Относительное удлинение δ_5 , %, не менее	23	
Отношение $\sigma_{0,2}/\sigma_{\text{в}}$, не более	0,90 ¹⁾	
Твердость, HRB, не более	92,0	
Ударная вязкость KCV, Дж/см ² , при температуре испытания минус 50°С, не менее (для продольных образцов)	98	
Доля вязкой составляющей в изломе образцов KCV ²⁾ , %, при температуре испытания минус 50°С, не менее	50	
Ударная вязкость KCU, Дж/см ² , при температуре испытания минус 60°С, для изделий северного исполнения и минус 40С для изделий обычного исполнения ³⁾ , не менее	Толщина стенки $s \leq 12$ мм	34,3
	Толщина стенки $12 < S \leq 18$ мм	39,2

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 3

1. В нормативных документах ПАО «Газпром Нефть» и ПАО «НК «Роснефть» приведено ранжирование нефтепромысловых сред по степени коррозионной агрессивности. Приведенное ранжирование отличается от данных международного стандарта ИСО 15156. Используя международный стандарт ИСО 15156, можно оценить способность нефтепромысловых сред вызывать коррозионное растрескивание и осуществить подбор подходящей марки стали для труб. В настоящее время не существует стандартных методов выбора материала труб, стойкого к другим видам коррозии, характерным для нефтепромысловых сред, таким как язвенная коррозия в CO_2 - и H_2S -содержащих, микробиологическая коррозия, коррозионно-эрозионный износ и др.

2. Рассмотренные нормативные документы предъявляют требования к стойкости стали к коррозионному растрескиванию НИС (ВР) и SSC (СКРН) со ссылкой на соответствующие стандартные методы испытаний.

3. Во всех нормативных документах отсутствуют сведения о методиках оценки стойкости в CO_2 -содержащих средах. Нет указаний о допустимых значениях общей локальной коррозии.

4. Предварительный анализ стандартов нефтяных компаний показывает, что трубы в сероводородостойком исполнении востребованы как в ПАО «НК «Роснефть», так и в ПАО «Газпром Нефть». Отсюда возникает задача – разработать подобные трубы класса прочности K52 за счет правильного подбора химического состава и режима термической обработки стали этих труб с повышенной стойкостью в CO_2 -содержащих средах.

ГЛАВА 4 РАЗРУШЕНИЕ НЕФТЕПРОМЫСЛОВЫХ ТРУБ В CO₂-СОДЕРЖАЩИХ СРЕДАХ

Разрушение нефтепромыслового оборудования в коррозионно-активных средах в процессе эксплуатации в настоящее время является актуальной проблемой.

Углекислому газу, как коррозионному компоненту среды, в процессе добычи нефти и газа ранее отводили не очень значительную роль по сравнению с сероводородом (H₂S).

В работе [102] отмечается, что проблема углекислотной коррозии приобретает все большее значение с началом разработки глубоко залегающих газоконденсатных месторождений с пластовыми температурами более 80 °С, давлениями свыше 30 МПа и содержанием CO₂ в газе более 1 % об. В России разработка таких месторождений началась в 1965–1970 гг. в Краснодарском и Ставропольском краях. Именно тогда отечественные специалисты впервые столкнулись с катастрофическими последствиями воздействия CO₂.

В 1978 – 1980 гг. были отмечены первые факты интенсивной коррозии трубопроводов в системах сбора нефти Самотлорского и ряда других нефтяных месторождений Западной Сибири. Несмотря на низкое (0,08 – 2,0 %) содержание диоксида углерода в нефти и попутном газе, скорость коррозии составляла 3 – 4 мм/год, а в отдельных случаях достигала 6 – 8 мм/год [103].

Как известно, одним из факторов, влияющих на скорость протекания углекислотной коррозии, является парциальное давление CO₂. Парциальное давление – это давление одного отдельно взятого компонента газовой смеси. Стоит отметить, что данные о составе и температуре транспортируемой среды, как правило, нефтяными компаниями не предоставляются для общего пользования.

Во многих научных работах, с приведенными данными о составе транспортируемой среды, описывается коррозионное разрушение при наличии повышенного парциального давления CO₂ (по данным методических указаний № П4-06 М-0111 ПАО «НК «Роснефть» P_{CO2} более 50000 Па [76]). Для исследования стойкости

сталей различного химического состава в CO₂-содержащей среде чаще всего применяют метод лабораторного моделирования процесса CO₂-коррозии.

Стоит отметить, что результаты лабораторного моделирования [64, 67, 94, 104, 105] широко распространенных для производства нефтепромысловых труб сталей – низколегированных хромсодержащих и с системой легирования «Fe-Mn – Si» в лабораторных условиях согласуются с данными промысловых испытаний [94, 104, 105-108].

В данном разделе приведены собственные результаты исследования, проведенного на базе лаборатории ООО «ИТ-Сервис»:

1. Свойства транспортируемой среды (таблица 16). Отбор проб транспортируемой среды происходил при рабочем давлении;

2. Химический состав, механические свойства и микроструктурные параметры металла предоставленных нефтепромысловых труб (таблицы 17 и 18, рисунки 10 и 15).

3. Исследование основных причин и механизма разрушения предоставленных нефтепромысловых труб после эксплуатации в данной среде (рисунки 12 - 14, рисунки 16 - 17).

Таблица 16 - Химический состав транспортируемой среды

Объект исследования	Обводненность, %	Температура, °С	Давление, атм	Характеристика газа	
				Парциальное давление H ₂ S, Па	Парциальное давление CO ₂ , Па
Нефтеборный коллектор (09Г2С) (Ø 273x18)	56	25	14	0	10400
Нефтепровод (13ХФА) Ø273×8	81	20	12	1800	6500
Данные действующих методических указаний №П4-06 М-0111 [76]	-	-	-	< 300	≥ 50000

Таблица 17 - Химический состав металла труб

Марка стали	Массовая концентрация, %												
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Cu	Mo	Ti	V	Al	Nb	S	P
13ХФА	0,1	0,24	0,54	0,556	0,113	0,181	0,020	<0,00	0,037	0,022	<0,010	0,003	0,009
09Г2С	0	0,59	1,48	-	-	-	-	-	-	0,026	-	0,004	0,013

Таблица 18 - Механические свойства сталей 09Г2С и 13ХФА

Марка стали	σ_B , МПа (кгс/мм ²)	σ_T , МПа (кгс/мм ²)	δ , %	σ_T/σ_B	KCV		Твердость HRB
					-60 °С	-50 °С	
					Дж/см ² (кгс/мм ²)		
09Г2С	525 (53,5)	407 (41,5)	36,0	0,78	291 (29,7,2)	-	83,2
13ХФА	547,5	443,2	26,5	0,81	-	360,13 (100)	87

Микроструктура стали 09Г2С представлена на рисунке 10 и характерна для термической обработки «закалка + отпуск».

Вид коррозионного повреждения внутренней поверхности нефтесборного коллектора из стали 09Г2С в СО₂-содержащей среде представлен на рисунке 11.

Разрушение идет преимущественно по нижней образующей коллектора и характеризуется наличием борозд шириной до 6 мм и глубиной до 8 мм. Верхняя образующая коррозионному повреждению не подвергалась.

Фазовым рентгеноструктурным анализом соскобов продуктов коррозии было выявлено наличие кристаллических карбонатов FeCO₃.

Кроме борозд на нижней образующей были обнаружены характерные для СО₂ сквозные язвы (был изготовлен шлиф, сечение которого идет вблизи язвы, чтобы сохранить продукты коррозии) (рисунок 11 - рисунок 13).

Результаты исследования показали, что механизм разрушения нефтепромысловой трубы из стали 09Г2С характеризуется появлением глубоких борозд и сквозных язв, что характерно для углекислотной коррозии.

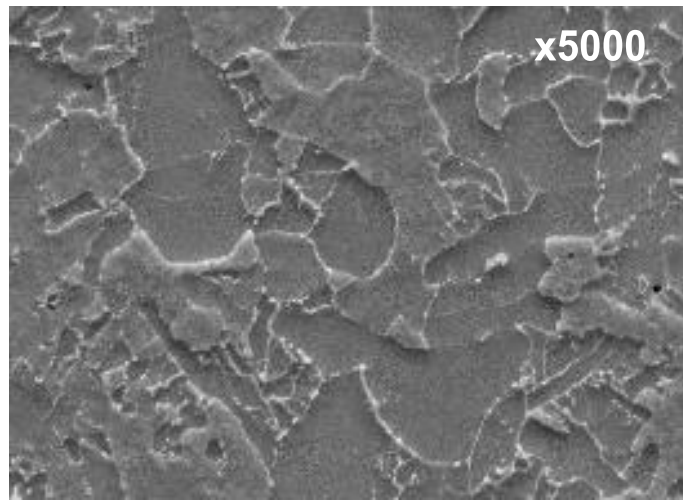


Рисунок 10 - Микроструктура стали 09Г2С (после закалки и высокотемпературного отпуска)

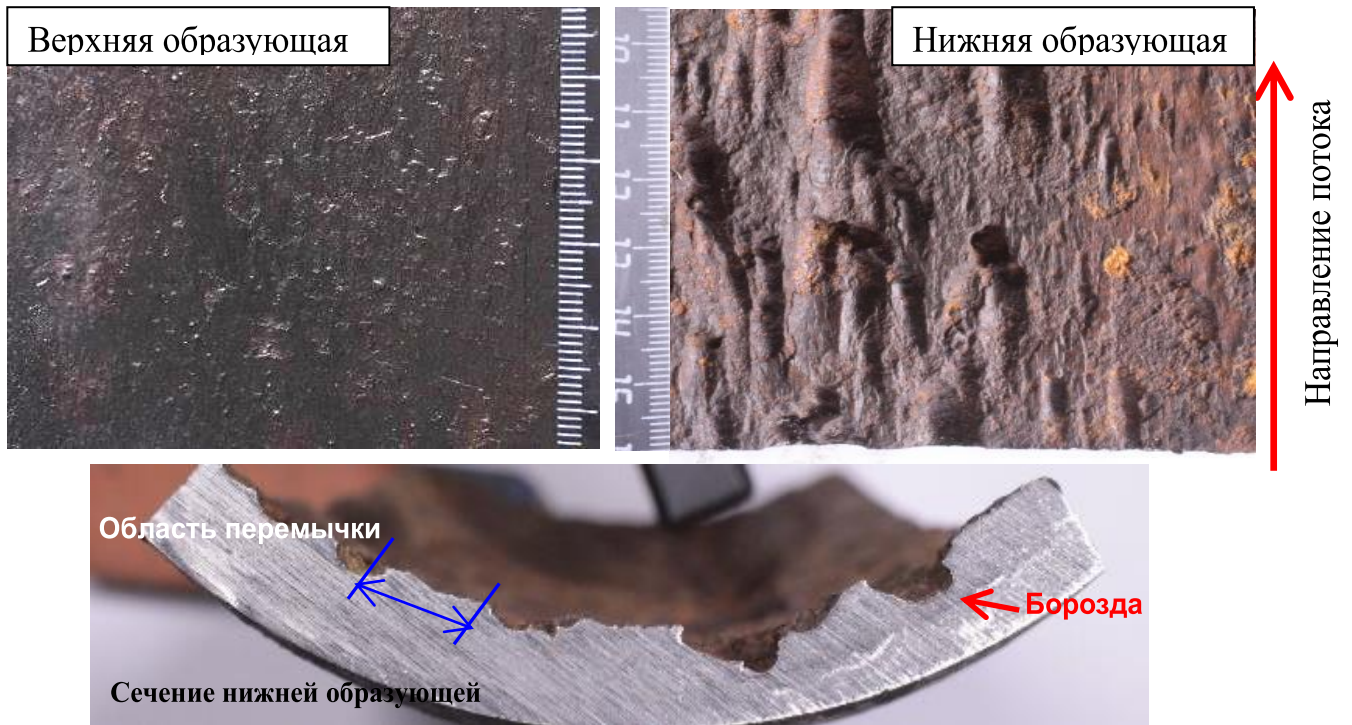


Рисунок 11 - Вид коррозионного повреждения внутренней поверхности нефтесборного коллектора из стали 09Г2С после эксплуатации

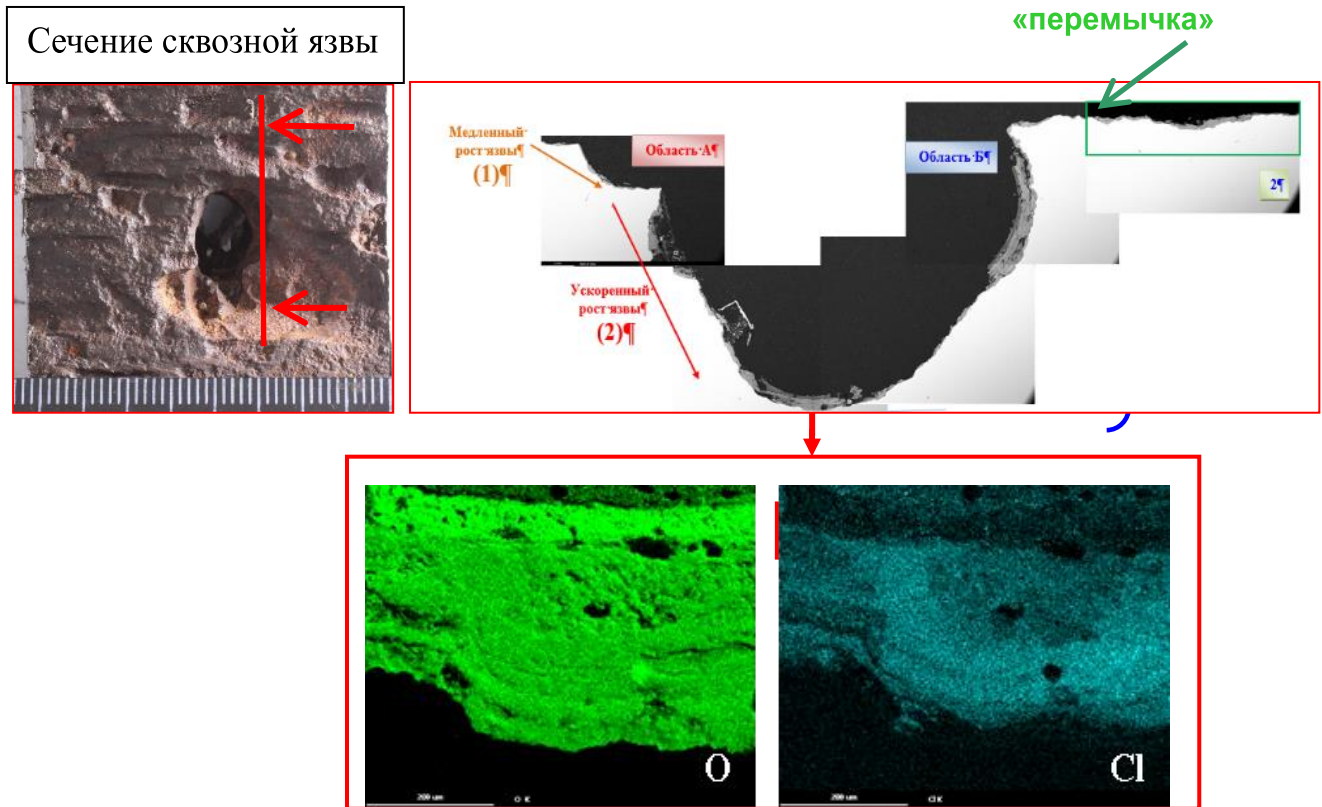


Рисунок 12 - Химический состав продуктов коррозии на дне язвы нефтесборного коллектора из стали 09Г2С в CO_2 -содержащей среде

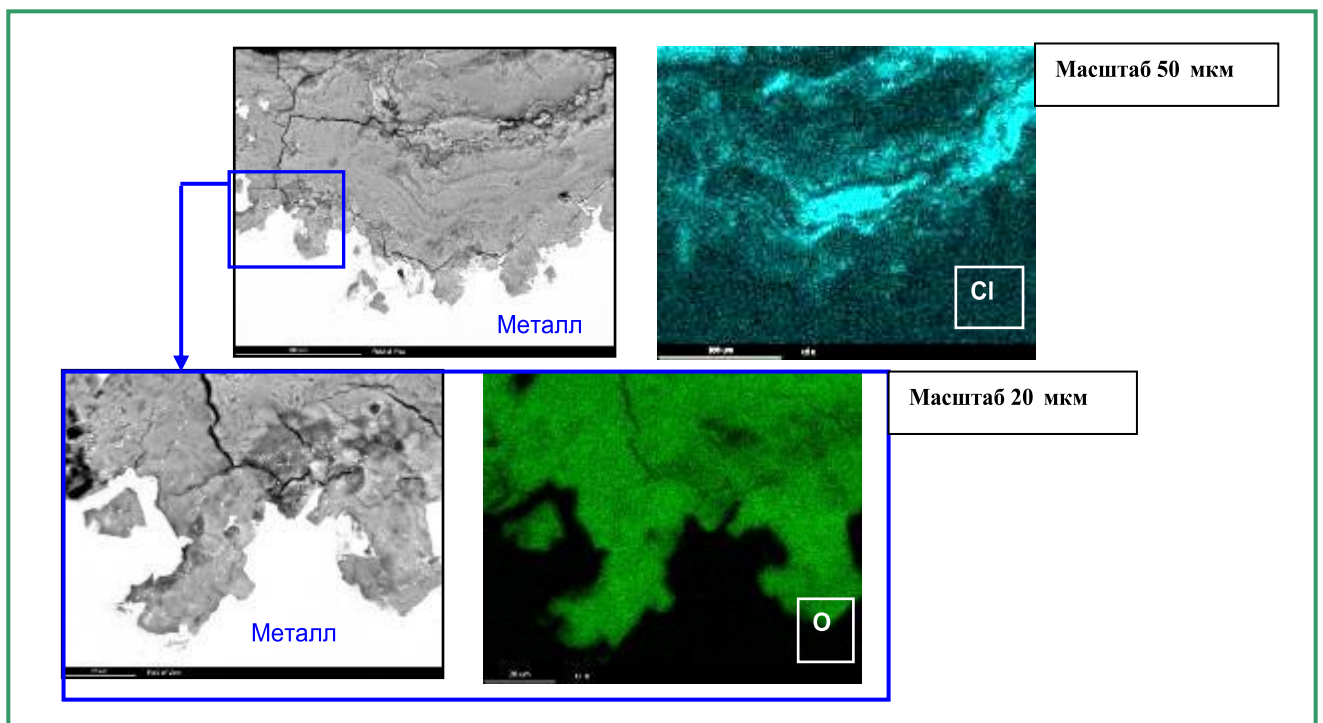


Рисунок 13 - Структура и химический состав продуктов коррозии в области перемычки на нижней образующей нефтесборного коллектора из стали 09Г2С в CO_2 -содержащей среде

Внешний вид фрагмента разрушенной трубы из стали 13ХФА в процессе эксплуатации представлен на рисунке 14.



Рисунок 14 - Внешний вид фрагмента трубы из стали марки 13ХФА после эксплуатации

В результате визуального осмотра фрагмента трубы из стали марки 13ХФА после эксплуатации обнаружены типичные признаки канавочной коррозии.

По нижней образующей трубы была выявлена канавка с овальными сквозными язвами вдоль нее.

Микроструктура материала исследуемого фрагмента трубы представлена (рисунок 15) зернами феррита и зернами с феррито-карбидной смесью. Ферритные зерна выделились по границам бывших аустенитных зерен. Размер бывших аустенитных зерен не превышает 45 мкм. Доля сформировавшегося доэвтектоидного феррита варьируется по толщине стенки трубы от 15 до 45%, размер ферритного зерна составляет 10-15 мкм, что соответствует 10-11 номеру по ГОСТ 5639. В процессе отпуска произошел распад бейнитоподобной структуры на феррито-карбидную смесь. Внутри зерен с феррито-карбидной смесью наследуется направленность бывших бейнитных реек. Карбидная составляющая структуры выделилась как по границам зерен, так и внутри них. Карбиды имеют преимущественно округлую форму. Процесс рекристаллизации феррита по толщине стенки развился слабо. Данный тип структуры соответствует металлу, подвергнутому термической обработке по режиму «закалка + отпуск».

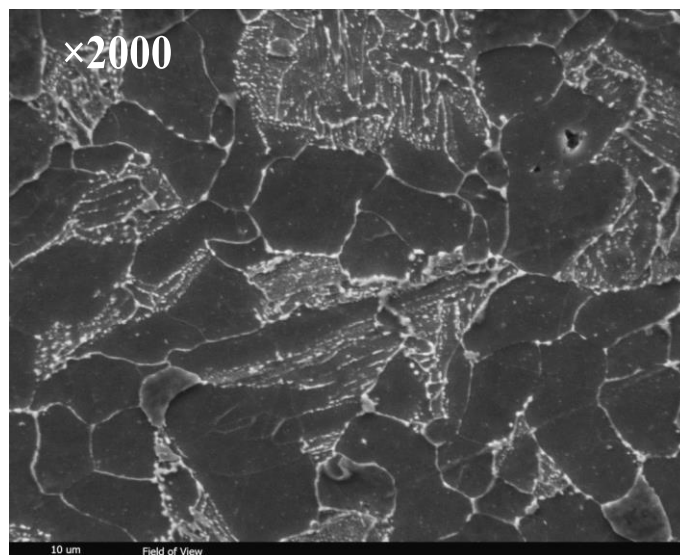


Рисунок 15 - Микроструктура металла трубы из стали марки 13ХФА после эксплуатации в составе трубопровода

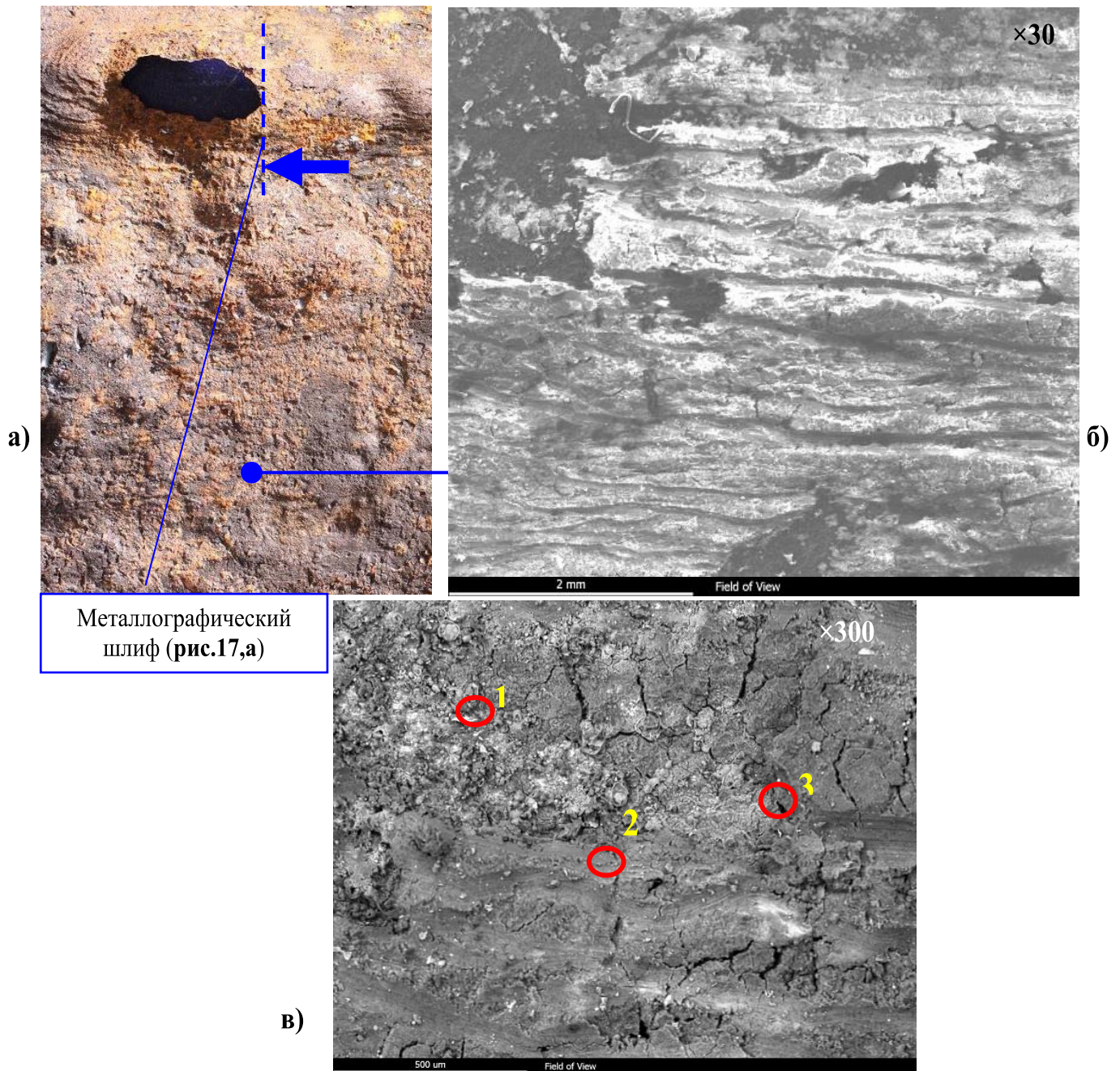
Структура и фазовый состав продуктов коррозии в области разрушения приведены на рисунке 16.

Как уже указывалось, в области «канавки» наблюдаются сквозные язвы по форме близкие к овальной и большое количество мелких язв (рисунок 16, а). Кроме того, отчетливо видны следы эрозионного воздействия от механических примесей (риски, бороздки) (рисунок 16, а, б). Химический состав продуктов коррозии представлен в таблице (рисунок 16, в). Видно, что продукты коррозии содержат повышенную концентрацию хрома (до 5% масс), что в 10 раз больше, чем в металле трубы, кислорода до 20% масс и хлора до 3% масс.

Анализ продуктов коррозии свидетельствует о том, что, несмотря на воздействие механических примесей, а также возможную электрохимическую коррозию, на металле трубы из стали 13ХФА в отдельных участках может образовываться защитный хромсодержащий слой.

Анализ шлифов, перпендикулярных стенке трубы (рисунок 17, а), дополнительно подтверждает наличие язвенного поражения в области «канавки» (рисунок 17, б). Анализ структуры образовавшихся продуктов коррозии (рисунок 17, в) при увеличении $\times 10000$, а также их химический состав подтверждают ранее сделанный вывод: в области «канавки» продолжает образовываться защитный хромсодержащий карбонатный слой.

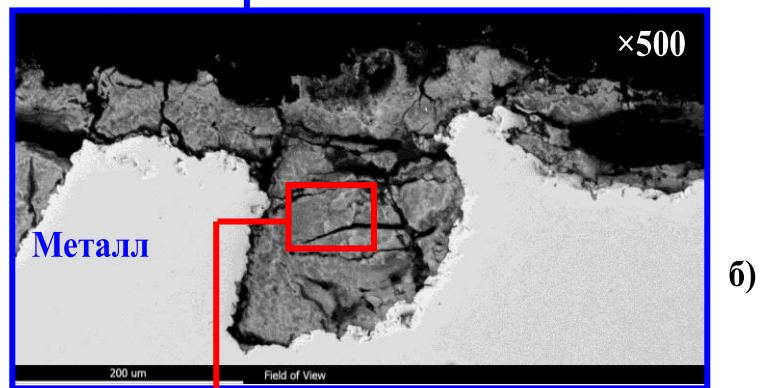
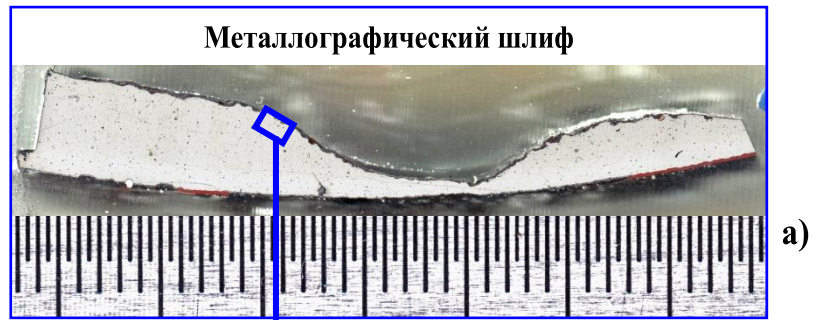
Область исследования



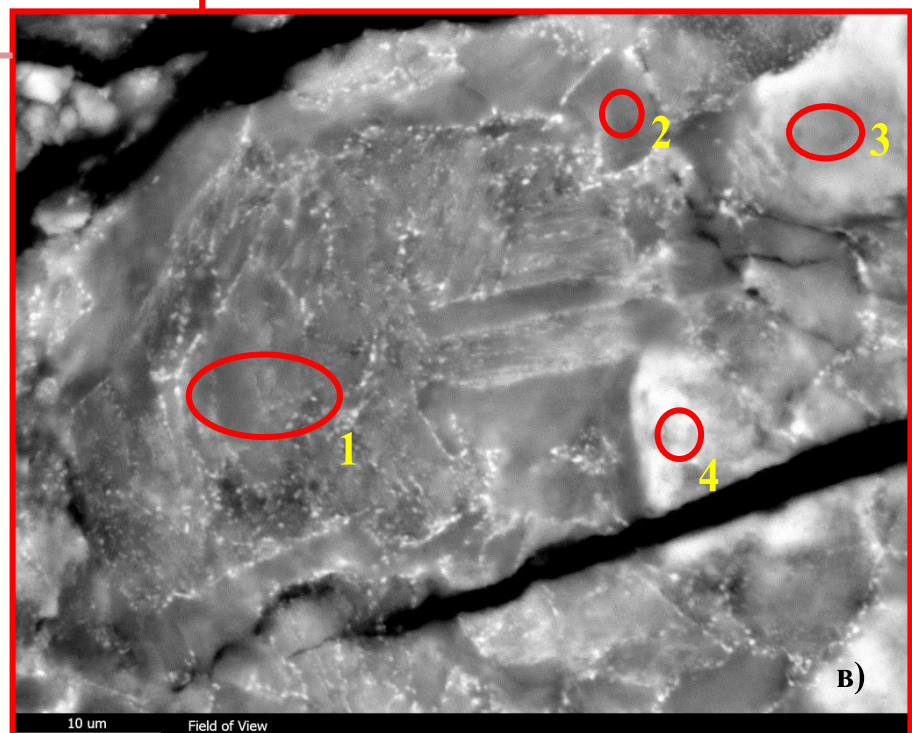
	Един. измер.	O	Cr	Cl	S	Na	Si	Cu	Mn	Ca	Al	Ni	Fe
Область 1	% масс.	12,76	4,93	3,84	0,68	-	1,21	7,33	0,68	-	-	-	Остальное
Область 2		17,50	1,20	1,56	0,32	-	-	7,65	0,71	-	-	2,07	Остальное
Область 3		11,76	5,41	3,11	0,80	0,74	1,42	2,65	0,81	0,29	0,39	-	Остальное
Металл*		-	0,556	-	0,003	-	0,24	0,181	0,54	-	0,022	0,113	Основное

Рисунок 16 - Вид и химический состав продуктов коррозии с внутренней поверхности трубы в области дна канавки. а) язвенное поражение внутренней поверхности трубы; б) следы износа от твердых частиц; в) коррозионные отложения на дне канавки

Область исследования (сечение)



Структура
продуктов
коррозии



	Един. измер.	O	Cr	Cl	S	Na	Si	Mn	Ca	K	Fe
Область 1	% масс.	18,52	6,17	0,47	-	1,24	2,67	1,02	0,69	0,38	Остальное
Область 2		17,72	5,61	0,59	0,23	0,88	3,59	0,73	0,82	0,45	Остальное
Область 3		8,99	4,29	1,33	-	-	1,57	-	0,52	0,26	Остальное
Область 4		21,38	2,90	1,51	-	-	2,01	0,44	-	-	Остальное
Металл		-	0,556	-	0,003	-	0,24	0,54	-	-	Основное

Рисунок 17 - Вид коррозионного разрушения и химический состав продуктов коррозии в сечении трубы в области дна канавки

Согласно данным полученных результатов, коррозионное разрушение металла труб из сталей 09Г2С и 13ХФА в промышленных средах произошло по механизму карбонатной коррозии.

Выявлено, что данный вид коррозионного разрушения начинается при значительно низком парциальном давлении углекислого газа 6500 – 10400 Па (таблица 16), по сравнению с парциальным давлением 50000 Па, указанным в действующих методических указаниях №П4-06 М-0111 [76].

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 4

1. Одним из наиболее важных факторов, влияющих на скорость протекания углекислотной коррозии, является парциальное давление CO_2 .

2. В методических указаниях № П4-06 М-0111 ПАО «НК «Роснефть» отмечается, что среда считается агрессивной при значениях парциальном давлении CO_2 выше 50000 Па в транспортируемой среде. Результатами промысловых испытаний установлено, что коррозионное разрушение происходит уже при более низких концентрациях углекислого газа (6500-1040 Па). Характер разрушения в средах, содержащих низкую концентрацию CO_2 , идентичен механизму углекислотной коррозии, рассмотренных во многих работах [9, 26, 64, 104, 105, 106 -109].

3. Полученные результаты говорят о том, что для корректного подбора материала нефтепромысловых труб необходимо:

- проводить предварительный анализ транспортируемой среды;
- даже при низком парциальном давлении углекислого газа в транспортируемой среде использовать стали с повышенной коррозионной стойкостью.

5 ПРЕДЛОЖЕНИЯ ПО ПОВЫШЕНИЮ ДОЛГОВЕЧНОСТИ НЕФТЕПРОМЫСЛОВЫХ ТРУБ СИСТЕМЫ ЛЕГИРОВАНИЯ «Fe – Mn – Si», РАБОТАЮЩИХ В АГРЕССИВНЫХ CO₂-СОДЕРЖАЩИХ СРЕДАХ

В 4 главе описаны типичные примеры преждевременного выхода из строя нефтепромысловых труб из широко применяемых сталей 09Г2С и 13ХФА. Установлено, что причиной развития язвенных поражений является углекислотная коррозия даже при низком парциальном значении CO₂.

Обзор литературы, выполненный в 1 главе, свидетельствует, что легирующие элементы, входящие в состав стали, могут оказывать существенное влияние на ее стойкость к углекислотной коррозии. Однако, нет данных о том, какие элементы, в каком сочетании и в каком количестве необходимо добавлять в сталь с целью достижения необходимого уровня свойств.

В одной из статей [69] приведены данные о процессе развития углекислотной коррозии, где за основу взята сталь с 1,5 масс% Mn. Незначительные добавки других легирующих элементов в данную основу практически не оказывают влияние на процесс развития CO₂-коррозии.

Наиболее информативной является статья [77]. В ней показано, что введение небольшого количества легирующих элементов (хрома, молибдена и др.), увеличивающих стоимость стали не более чем в 1,5 раза, позволяет в 3-10 раз повысить стойкость к CO₂-коррозии.

В работе [78] схематически представлена зависимость скорости углекислотной коррозии стали от содержания легирующих и микролегирующих добавок (рисунок 3). Наиболее благоприятное влияние на стойкость стали к CO₂ коррозии оказывают ванадий и хром, из которых хром более доступен для легирования. Хром вводили в количестве 3% совместно с микролегирующими элементами (V, Ti, Mo и Nb), что позволило сохранить хром в твёрдом растворе и не расходовать на образование карбидов.

В 4 главе показан характер и механизмы коррозионного разрушения труб из стали 09Г2С. Установлено, что, несмотря на низкое значение парциального давле-

ния CO_2 в транспортируемой среде, разрушение металла труб происходит, преимущественно, по механизму язвенной коррозии.

Поскольку сталь 09Г2С является широко используемой, был рассмотрен способ повышения ее коррозионной стойкости в средах с повышенной концентрацией CO_2 путем изменения химического состава и последующей термической обработки. Работа включала следующие этапы:

1. Проведен анализ литературных данных о влиянии режимов термической обработки стали 09Г2С на ее коррозионную стойкость в CO_2 -содержащей среде.

2. Проведен анализ литературных данных о влиянии легирующих элементов на микроструктурные, механические параметры, а также на коррозионные свойства стали.

3. На основе данных вышеперечисленных пунктов было проведено:

- Обоснован и предложен усовершенствованный химический состав стали и проведена выплавка экспериментальной марки стали.

- Подобран режим термической обработки экспериментальной стали.

- По методике [92] проведена оценка коррозионной стойкости экспериментальной стали в модельной CO_2 -содержащей среде.

5.1 Влияние режимов термической обработки на стойкость стали нефтепромысловых труб в средах с повышенным значением CO_2

Во многих работах [26, 28, 64, 110] отмечается, что на коррозионную стойкость стали в CO_2 – содержащих средах оказывает влияние не только химический состав, а также режимы термической обработки, поскольку именно термообработка придает материалу необходимые для надежной эксплуатации микроструктурные характеристики, механические и коррозионные свойства.

Наиболее широко используемой для производства бесшовных нефтепромысловых труб является сталь системы легирования «Fe-Si-Mn» - 09Г2С после нормализации с прокатного нагрева. Данная сталь является хладостойкой и характеризуется высокими прочностными показателями (группа прочности К50-56). Вместе с тем, она, как показывает практика, не обладает достаточной коррозион-

ной стойкостью в CO_2 -содержащих средах, особенно в средах с повышенной минерализацией.

В данной работе проанализированы литературные источники, рассматривающие вариант влияния термической обработки на коррозионную стойкость стали системы легирования «Fe-Si-Mn» в CO_2 -содержащей среде.

В работе [64] показано влияние различных видов термообработки на коррозионную стойкость стали 17Г1С в CO_2 -содержащей среде. Стоит отметить, что отличие химического состава стали 17Г1С от 09Г2С заключается в повышенном, по сравнению с 09Г2С, содержании углерода ($\approx 0,17\%$) и низком содержании марганца ($\approx 1\%$). Однако, несмотря на различие в химическом составе, характер разрушения сталей 09Г2С [67] и 17Г1С [64] системы легирования «Fe-Si-Mn» в реальных промышленных условиях и по результатам лабораторного моделирования имеет идентичный характер.

В работе [67] лабораторным моделированием выявлено, что режим термической обработки оказывает существенное влияние на стойкость стали 09Г2С в CO_2 -содержащих средах. Скорость коррозии после нормализации с прокатного нагрева в 2 раза выше, чем после термической обработки закалка + отпуск. Однако, данный факт не исключает низкую долговечность труб из стали 09Г2С в CO_2 -содержащих средах.

Низкая стойкость сталей системы легирования «Fe-Si-Mn» связана с наличием в ней повышенной концентрации такого легирующего элемента, как марганец (Mn) [111-115]. Именно поэтому в настоящее время для производства нефтепромышленных труб применяют стали, легированные элементами (Cr, V, Mo и др.), способствующих повышению стойкости их в CO_2 -содержащих средах.

Поскольку сталь системы легирования «Fe-Si-Mn», несмотря на изменение применяемого режима термообработки, характеризуется низкой долговечностью [67], предлагается рассмотреть вариант повышения стойкости путем усовершенствования химического состава стали 09Г2С. Для разработки экспериментальной марки стали необходимо провести анализ литературных данных о влиянии легирующих элементов на различные свойства стали.

Полученные при дальнейшем исследовании результаты структурных, механических и коррозионных характеристик сплава с новым химическим составом сыграют важную роль в разработке марок сталей для производства нефтепромысловых труб, стойких в CO₂-содержащих средах.

5.2 Влияние легирующих элементов на свойства стали 09Г2С

Как показано в предыдущих разделах, нельзя дать определенный ответ о влиянии легирующих элементов, термической обработки стали и микроструктуры на ее коррозионную стойкость. Интерес представляет комплексное легирование стали, включающее синергетический эффект, который позволит заменить дорогостоящие легирующие элементы, снизит себестоимость стали, повысит механические и коррозионные свойства.

В настоящей работе предлагается: использовать возможность повышения коррозионной стойкости базовой стали 09Г2С путем усовершенствования ее химического состава (таблица 19), который будет соответствовать требованиям методических указаний № П4-06 М-0111 ПАО «НК «Роснефть» [76].

Для корректного подбора химического состава в данной работе использовались литературные данные других авторов о разработке марок сталей, стойких в агрессивных CO₂-содержащих средах.

В работах [110, 111] показана актуальность применения экономичной низкоуглеродистой стали (таблица 19). Отмечается, что из данной стали разработана технология производства нефтегазопроводных труб повышенной коррозионной стойкости и хладостойкости [1, 112].

Таблица 19 – Химический состав экономичной низкоуглеродистой стали [110]

Марка стали	Концентрация химических элементов, %						
	C	Si	Mn	Cr	V	P	S
06X1-У	0,06	0,27	0,4-0,6	1,1-1,2	0,02-0,08	Не более	
						0,004-0,007	0,004-0,013

Отмечается [110, 111], что трубы из стали 06X1-У в течение от 5 до 15 лет без разрушений эксплуатируются на ряде нефтегазодобывающих предприятий

ПАО «Укрнефть»: НГДУ «Ахтырканефтегаз», «Полтаванефтегаз», «Надвирнанефтегаз» в качестве трубопроводов поддержания пластового давления (ППД) и перекачки соленых пластовых вод, где другие трубы в ряде случаев выходят из строя по причине коррозии в течение 1-3-х лет. Повышенная коррозионная стойкость труб из стали 06Х1-У объясняется образованием на их поверхности в процессе эксплуатации в нефтепромысловых средах хлоркальциевого типа плотной оксидной пассивирующей плёнки с повышенным (в среднем более, чем в 2,5 раза, по сравнению с основным металлом) содержанием хрома

5.2.1 Обоснование выбора химического состава

На основании литературных данных и опыте других авторов в разработке сталей, стойких в CO_2 -содержащих средах, предлагается внести в химический состав стали 09Г2С следующие изменения:

-Снижение концентрации марганца до 0,40 %. В работах [110-116] показано, что отрицательное влияние на коррозионную стойкость труб из углеродистых сталей в нефтепромысловых средах оказывает повышенное содержание марганца, который увеличивает ликвационную неоднородность, способствует образованию на поверхности труб в процессе эксплуатации рыхлых продуктов коррозии со слабой адгезией. При их отслаивании образуется гальвано пара металл – продукты коррозии, и, как следствие, – язвенная коррозия, которая может достигать 8 мм / год. Кроме того, повышенное содержание марганца способствует образованию вредных, с точки зрения стойкости к СКРН и ВР, сульфидов марганца.

В последние годы большое внимание в публикациях российских исследователей коррозионистов уделяется отрицательному влиянию на коррозионную стойкость нефтепромысловых труб наличия в стали так называемых коррозионно-активных неметаллических включений (КАНВ), в состав которых входят сульфиды кальция и марганца, которые в процессе эксплуатации труб способствуют развитию питтинговой и язвенной коррозии.

Стоит отметить, что наличие низкой концентрации марганца (0,4 %) в химическом составе [110, 111] оказало положительное влияние на коррозионную стойкость трубной стали в процессе эксплуатации.

-Снижение концентрации углерода до 0,06 %. В работе [1] отмечается, что углерод является неизбежной примесью в сталях. Повышенное его содержание в коррозионностойких сталях вызывает один из самых опасных видов коррозии металлов – межкристаллитную коррозию. Отмечается, что чем ниже содержание углерода, тем выше коррозионная стойкость низколегированной стали. В частности, при снижении содержания углерода с 0,15 до 0,01% скорость коррозии стали снижается в 10 раз [1].

В работах [110-116] показано, что на стойкость труб, транспортирующих пластовую воду и труб нагнетательных скважин, значительное влияние оказывает содержание углерода в стали (рисунок 18). Рассмотренные стали с содержанием углерода 0,06% показали повышенную коррозионную стойкость, по сравнению с высокоуглеродистыми сталями.

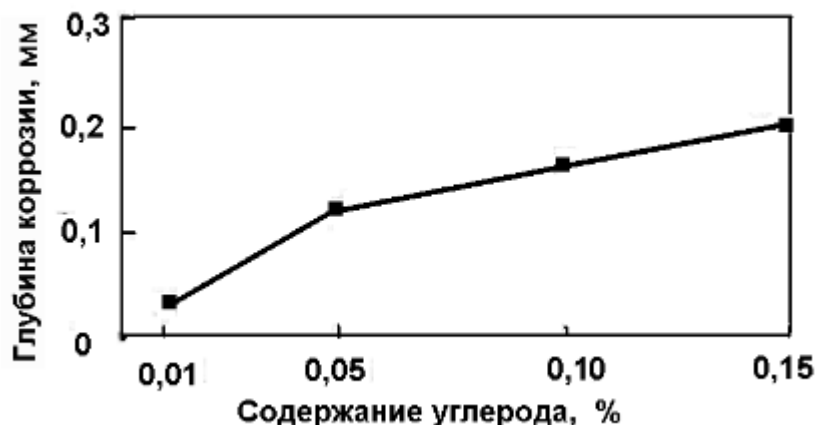


Рисунок 18 - Влияние содержания углерода на коррозионную стойкость стали нефтепромысловых труб при эксплуатации в углекислотной среде [107]

- Легирование хромом в количестве не более 0,4%. В работах [110-116] также отмечается, что добавка в сталь 1 - 2 % хрома повышает коррозионную стойкость труб в углекислотных и хлорид содержащих средах и, следовательно, срок эксплуатации в 2 - 4 раза и более. Однако, данная концентрация хрома не соответствует требованиям методических указаний №П4-06 М-0111 ПАО «НК «Рос-

нефть» [76], где его процентное содержание варьируется от 0,3 до 0,5 %. Следовательно, рассматриваемая в данной работе сталь может содержать не более 0,4 – 0,5 % данного легирующего элемента.

В работе [1] отмечается, что применение нефтепромысловых труб из стали уже с 0,5 % Cr показывает при эксплуатации меньшие коррозионные потери, в 2 раза меньше, по сравнению с трубами из широко распространенных марок сталей.

Наличие хрома с максимальной концентрацией 0,4 %, согласно требования методических указаний №П4-06 М-0111 ПАО «НК «Роснефть» [76], необходимо для получения экспериментальной стали с требуемыми прочностными характеристиками и необходимой коррозионной стойкостью.

В работе [1] значительное повышение коррозионной стойкости стали, легированной 0,5-2% хрома, объясняется миграцией хрома из объема стали на границу раздела сталь – продукты коррозии и последующий переход в состав продуктов коррозии, в результате чего слой продуктов коррозии обогащается хромом.

- **Легирование кремнием (Si) до 0,6 масс %**. Согласно литературным данным [111-115], кремний, подобно углероду, может образовывать твердые растворы внедрения, а также растворы замещения. Тем самым, Si повышает прочностные свойства стали за счет повышения тетрагональности решетки α -Fe. Также, в сочетании с хромом, кремний может существенно повышать коррозионную стойкость в CO_2 -содержащей среде, образуя аморфную фазу. Кремний более экономный легирующий элемент и может частично заменить привычные легирующие элементы Cr и Mo.

В стали марки 09Г2С содержание кремния варьируется от 0,5 до 0,8 %. Согласно требованиям методических указаний №П4-06 М-0111 ПАО «НК «Роснефть» [76], процентное содержание данного элемента составляет от 0,45 до 0,6 %.

Стоит отметить, что выбранное в данной работе содержание кремния в размере 0,6 % входит в интервал легирования стали 09Г2С, а также способствует частичной замене хрома, как элемента, повышающего прочность и коррозионную стойкость стали.

Поскольку в составе стали 09Г2С снижена концентрация углерода, марганца, хрома и кремния, которые, как правило, оказывают влияние на прочностные и коррозионные характеристики стали, необходимо обеспечить требуемые свойства путем добавления ряда других легирующих элементов. В данной работе предлагается рассмотреть влияние микролегирующих добавок ванадия и циркония.

-Легирование ванадием в количестве не более 0,07 %. Ванадий – сильный карбидо- и нитридообразующий элемент, способствующий обеспечению мелкого зерна. Наличие добавки ванадия от 0,05 до 0,15% значительно увеличивает прочность стали [116-119]. По данным работы [108] микродобавки ванадия повышают коррозионную стойкость сталей в средах, содержащих повышенную концентрацию CO_2 .

В работе [111] также рассматривается возможность применения низкоуглеродистой стали с концентрацией ванадия 0,02 - 0,08 %.

Предложенная в данной работе добавка ванадия в экспериментальную сталь в количестве 0,07 % позволит обеспечить материал необходимыми прочностными и коррозионными свойствами.

- Легирование цирконием в количестве 0,02 %. В настоящее время цирконий используют при выплавке сложно и экономно легированных сталей. Элемент Zr в настоящее время может вводиться как раскислитель, а так же в качестве легирующего элемента, что, в конечном итоге, определяет его процентное содержание. Цирконий оказывает сильное влияние на повышение специальных свойств материала – прочность, жаростойкость, ударную вязкость, коррозионную стойкость, а также на свариваемость.

В процессе выплавки цирконий вводится в сталь в виде ферроциркония – сплав двух элементов – Fe (основа) и Zr (до 20 %).

Отмечается, что цирконий при выплавке по раскислительной способности не уступает кремнию. Сравнительный анализ [120, 121] показал, что содержание оксидных включений в стали, с добавками циркония, в два раза меньше содержания их в стали, раскисленной с применением ферросилиция (сплав двух элементов - Fe с Si). Отмечаются положительные стороны применения Zr при выплавке

как рафинирующей добавки. Введение в сталь данного элемента способствует не только быстрому восстановлению металлических окислов, но и удалению азота.

В работе [122] показано, что при введении уже 0,01 % Zr, 70 % его связывается с кислородом.

В работе [123] приводятся результаты изучения влияния циркония на содержание неметаллических включений в стали при его присадке в печь и в ковш. Из этих данных видно, что сталь получается более чистой, когда цирконий присаживают в ковш. Отмечается, что после введения циркония жидкую сталь следует выдерживать в ковше достаточно длительное время для того, чтобы обеспечить полное завершение соответствующих реакций.

Отмечается [124] влияние добавок циркония в стали на повышение ее прокаливаемости, что, в свою очередь, связано с повышением устойчивости аустенитной фазы.

Можно сделать вывод, что применение циркония уже в качестве раскислителя (0,01 %) позволяет получить материал, практически не содержащий вредных примесей – кислорода и азота.

По результатам анализа литературных данных отметим особые преимущества введения циркония в сталь [120, 125]:

- 1) Снижение содержания кислорода, азота и серы;
- 2) Устранение краснеломкости;
- 3) Повышение механических свойств;
- 4) Повышение коррозионной стойкости.

Поскольку цирконий является одним из легирующих элементов, повышающих хладостойкость, прочность, коррозионную стойкость, а также является хорошим раскислителем, обеспечивающим чистоту по неметаллическим включениям, то в связи со снижением в экспериментальной стали содержания марганца и хрома, введение данного элемента в экспериментальную сталь будет способствовать получению требуемых характеристик для производства трубной продукции.

На основе вышеприведенного анализа предлагается усовершенствованный марочный состав экспериментальной стали на основе базовой стали 09Г2С с повышенной коррозионной стойкостью, представленный в таблице 20.

Таблица 20 – Химический состав исследуемых сталей для производства бесшовных нефтепромысловых труб

Марка стали	Концентрация химических элементов, %										
	C	Si	Mn	Al	Cr	V	Ni	Cu	P	S	Zr
09Г2С (ГОСТ 19281 – 2014)	Не более 0,12	0,50-0,80	1,30-1,70	0,02-0,06	Не более						-
13ХФА (ТУ 1380-075-05757848-2013)	0,04-0,13	0,17-0,37	Не более 0,7	0,02-0,05	0,5-0,7	0,04- 0,09	Не более				-
Экспериментальная сталь	0,06	0,60	0,40	0,025	0,40	0,07	0,10	0,20	0,003	0,004	0,02
Допустимые отклонения в экспериментальной стали	± 0,01	±0,05	±0,05	±0,005	±0,05	±0,01	±0,03	±0,05	±0,002	±0,002	±0,003

5.2.2 Обоснование экономической эффективности

Цена стальной продукции определяется ее химическим составом.

Стоит отметить, что химический состав (наличие легирующих элементов) сталей марок 09Г2С, 13ХФА и экспериментальной - идентичен (таблица 20), за исключением различия содержания легирующих элементов в процентном соотношении, а также наличия циркония в экспериментальной стали.

Следовательно, для расчета экономической эффективности применения экспериментального сплава для производства нефтепромысловых труб необходимо рассчитать расход циркония на тонну стали. Далее, необходимо прибавить цену полученной массы к стоимости широко используемых марок.

Расход циркония на тонну стали рассчитаем по формуле:

$$E_1 = (m_{\text{плавки}} \times m_{\text{в сплаве}}) / m_{\text{в лигатуре}}, \quad (9)$$

где E_1 - расход циркония на тонну стали, $m_{\text{плавки}}$ – масса плавки (кг), $m_{\text{Zr в плавке}}$ - масса Zr в плавке (кг), $m_{\text{Zr в лигатуре}}$ - масса Zr в лигатуре (%).

$$E_1 = (1000 \times 0,02) / 20 = 1 \text{ кг} \quad (10)$$

По настоящим данным цена 1 кг ферроциркония [126] равна 150 руб/кг. Следовательно, при легировании сталей ферроцирконием в количестве, необходимом для получения концентрации циркония 0,02 %, цена за тонну широко используемых сталей увеличится на 150 рублей. Актуальные цены на стали 09Г2С и 13ХФА [127, 128] приведены в таблице 21.

Таблица 21 – Актуальные цены рассматриваемых марок сталей [127, 128]

Марка	ГОСТ / ТУ	Цена за 1 тонну
09Г2С	ГОСТ 19281-2014	103950
13ХФА	ТУ 1380-075-05757848-2013	133000

В процентном соотношении изменение цены сталей 09Г2С и 13ХФА, с учетом легирования цирконием, будет составлять:

$$Ц_{09Г2С} = (150 \times 100) / 103950 = 0,1 \% \quad (11)$$

$$Ц_{13ХФА} = (150 \times 100) / 133000 = 0,1 \% \quad (12)$$

Стоит отметить, что данное увеличение цены является несущественным.

В работе [110] отмечается, что, при расчете экономической эффективности применения нефтепромысловых труб из определенной марки стали, необходимо учитывать следующие факторы:

1. Экономические убытки от ремонтных работ,
2. Простаивание оборудования,
3. Расходы на устранение неблагоприятных экологических последствий загрязнения окружающей среды и т.п.

В данном случае, экономический эффект от применения труб из стали повышенной коррозионной стойкости в нефтегазодобывающей отрасли будет значительно выше, по сравнению с применением труб из стали 09Г2С.

Развитие производства и увеличение объемов применения труб повышенной коррозионной стойкости также будут способствовать повышению экономической эффективности предлагаемой разработки.

В данном случае экономический эффект у производителя труб будет получен за счет [111]:

- Прибыли при выпуске востребованной на мировом рынке конкурентоспособной продукции без капитальных вложений;
- Значительного повышения срока безаварийной эксплуатации трубопроводов из предложенной в данной работе стали повышенной коррозионной стойкости в агрессивных нефтепромысловых средах.

5.3 Выплавка и результаты исследования экспериментальной марки стали

5.3.1 Выплавка стали

Выплавку экспериментальной стали проводили методом вакуумно-индукционного переплава в вакуумной печи ВИАМ 100 в лабораторных условиях. Данный способ соответствует достаточно жестким требованиям по максимально допустимому содержанию газов и малым допускам к химическому составу.

В качестве футеровки использовался плавненный магнезит и электрокорунд. Разливка сплава осуществлялась в чугунную изложницу без огнеупорного покрытия, подогретую до 220 - 250 °С. Плавка подверглась раскислению алюминием и обработке кальцийсодержащим модификатором для глобуляризации неметаллических включений. Масса плавки составляла 31 кг жидкого металла. Масса слитка после обрезки прибыльной части и зачистки поверхностных дефектов составляла 24-26 кг.

Подготовленный слиток подвергли горячей деформации методом свободнойковки с последующей горячей прокаткой.

Перед ковкой, слиток нагревали в электрической печи по режиму: посадка в печь при 800 °С, нагрев с печью до 1150-1180 °С, выдержка в печи перед началомковки 1,5 – 2,0 часа. Деформация проводилась в интервале температур 1150-900 °С. В процессековки слиток вытягивали на квадрат со стороной ~70-80 мм и разрубали на три равные части, далее заготовки подогревали в печи 20 - 30 минут и расковывали в сутунки шириной не менее 150 мм и толщиной 20 - 25 мм.

Последующий прокат сутунок осуществлялся на одноклетьевом прокатном стане. Нагрев под прокатку производился в электрической печи при температуре

1000-1100 °С с выдержкой 10 - 20 минут. Прокатка в размер происходила за 3 прохода со степенью деформации ~20 - 25% в каждом. Итоговая толщина проката составляла $\sim 12^{-0,3}$ мм.

5.3.2 Результаты исследований стали на прокаливаемость

После прокатки экспериментальная плавка была исследована на прокаливаемость методом торцевой закалки по ГОСТ 5657. Закалку проводили с использованием цилиндрических образцов диаметром 10 мм и длиной 100 мм.

Нагрев образцов из экспериментального сплава для торцевой закалки осуществлялся до 920 °С. После закалки образцы подвергались шлифовке с двух сторон с целью получения двух плоскопараллельных плоскостей для последующего замера твердости. Замер проводили по двум линиям, на расстоянии 2 мм и далее каждые 5 мм от торца. Результаты замера твердости по шкале HRC и HRB приведены в таблице 22.

Таблица 22 - Результаты замера твердости образцов после торцевой закалки

Значение твердости					
Расстояние от торца (противоположного резьбе), мм	2	7	12	17	22
Экспериментальная сталь	24,0 HRC	98,0 HRB	92,0 HRB	79,0 HRB	74,0 HRB

Структура стали по продольному сечению образца приведена на рисунках 19 и 20. В области торца с максимальной скоростью охлаждения структура состоит из зерен феррита и зерен с мартенсито-бейнитной смесью. Доля избыточного феррита составляет 30%. Размер бывших аустенитных зерен достигает 50 мкм. На расстоянии 2 - 12 мм от торца образца морфология мартенсито - бейнитной смеси практически не меняется.

Со снижением скорости охлаждения выделяется большая доля избыточного феррита. На расстоянии 17 мм доля феррита в структуре составляет 70-75%. На расстоянии 22 мм от торца доля феррита в структуре превышает 90%, а вторая фаза представлена отдельными микрообъемами остаточного аустенита размером ме-

нее 5мкм, имеющими пограничное место выделения. Таким образом экспериментальный сплав характеризуется бейнитной закаливаемостью.

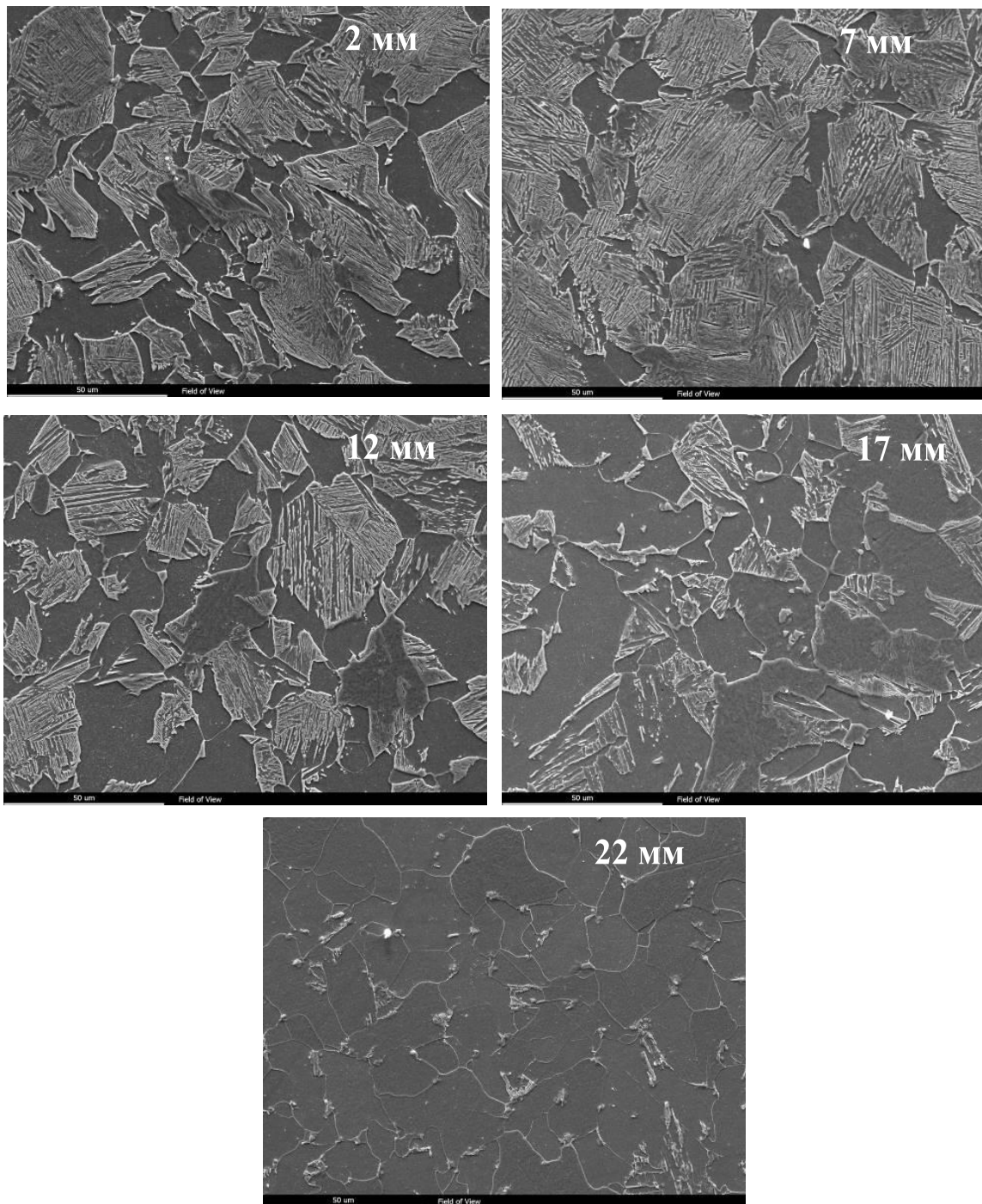


Рисунок 19 - Микроструктура экспериментальной стали после торцевой закалки на различном расстоянии от торца (x 1000)

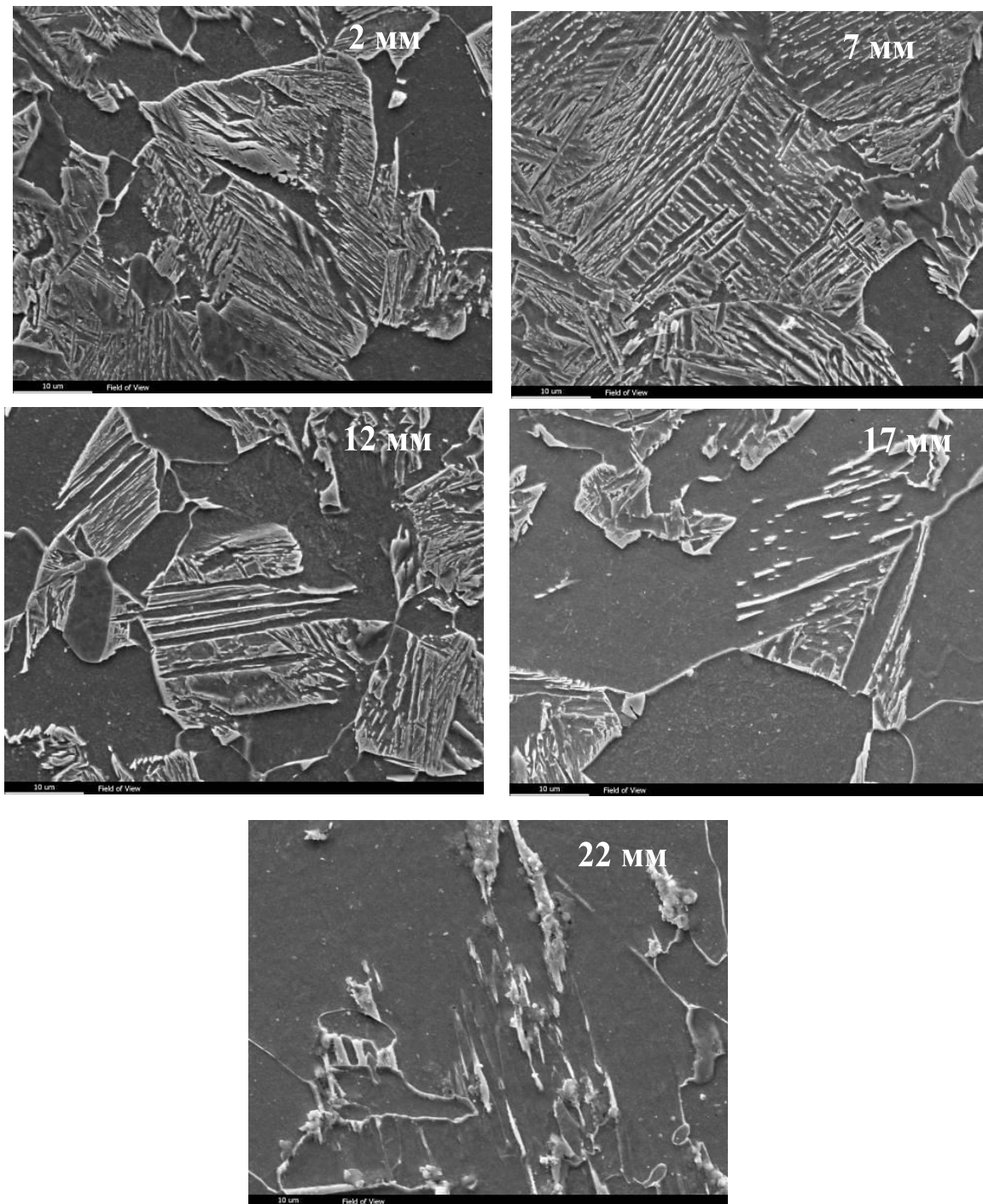


Рисунок 20 - Микроструктура экспериментальной стали после торцевой закалки на различном расстоянии от торца (x 2000)

5.3.3 Исследование влияния термической обработки на прочностные свойства экспериментальной стали

При выборе температурно - временных режимов термической обработки труб из низкоуглеродистых марок сталей необходимо оценить влияние термической обработки при различных режимах и технологических особенностей ее про-

ведения на формирующуюся микроструктуру и свойства металла нефтепромысловых труб.

В качестве термической обработки нефтепромысловых труб обычно используют режимы: ускоренное охлаждение (закалка в ванне или одностороннее наружное охлаждение в спрейерном устройстве) и последующий высокотемпературный отпуск.

Закалка в спрейерном устройстве более технологична, но имеет ряд особенностей, основная из которых - неоднородность охлаждения по толщине стенки трубы. Устройство для закалки выбирают, исходя от геометрических параметров трубы и химического состава стали. При одностороннем охлаждении скорость закалки по толщине стенки снижается в направлении фронта охлаждения. Для труб с толщиной стенки 10 мм и более разница в скорости охлаждения по сечению трубы может отличаться в 2 раза, что может привести к неоднородности структуры и свойств по сечению.

В данной работе рассматривается 2 варианта скорости охлаждения:

1. Охлаждение в воду.
2. Охлаждение в раствор полимера;

В случае использования одностороннего спрейерного охлаждения, первый вариант моделирует скорость охлаждения наружных микрообъемов стенки трубы, а второй – внутренней поверхности трубы.

В промышленных условиях скорости закалки, как правило, составляют 80-100 °C/сек. При лабораторной закалке образцов путем погружения их в ванну с водой комнатной температуры скорость охлаждения достигает 140 °C/сек.

Для приближения условий лабораторной термической обработки к промышленным, в качестве закалочной среды был применен раствор полимерной жидкости с водой в соотношении 1/17. В данной среде скорость охлаждения металла образцов составила порядка 65 - 90 °C/сек.

В некоторых устройствах и при определенных режимах охлаждения возможна закалка наружной поверхности трубы с более высокой скоростью.

Исследования влияния термической обработки, включающей закалку с двумя различными скоростями охлаждения - в раствор полимера и в воду, на структуру и свойства, будут рассмотрены в следующем разделе.

5.3.4 Исследование влияния термической обработки, включающей закалку в раствор полимера, на прочностные свойства экспериментальной стали

Термическая обработка проводилась на образцах проката размером 120×20×10 мм. Температурный режим нагрева образцов под закалку повторял режим для торцевой закалки. Образцы экспериментальной нагревали до 920 °С, время изотермической выдержки 30 мин.

Охлаждение образцов осуществлялось погружением его в раствор полимерной жидкости (полимер) комнатной температуры с интенсивным перемешиванием. После термической обработки из образцов были изготовлены образцы на одноосное растяжение, твердость и металлографический анализ.

Температура отпуска задавалась 550 °С, с целью получения необходимых прочностных свойств и достижения хладостойкости металла.

Уровень прочностных свойств после закалки в полимер немного ниже, чем при высокой скорости охлаждения в процессе торцевой закалки. При этом влияние углерода и легирующих элементов на закаливаемость в полимере и струей воды аналогично.

Предел прочности экспериментальной стали после закалки находится в интервале значение 610 - 620 МПа. Отношение предела текучести к пределу прочности закаленных образцов находится на достаточно низком уровне - 0,75. Относительное удлинение после закалки превышает 23%.

Прочность стали после закалки значительно превышает требуемый уровень свойств для нефтегазопроводных труб и позволяет провести последующий отпуск. Проведение отпуска закаленной стали приводит к снижению прочностных свойств и повышению пластических. Экспериментальная сталь микролегирована Zr, который способствует повышению прочностных свойств.

В результате закалки в раствор полимера сформировалась феррито-бейнитная структура (рисунок 21). Доля избыточного феррита составляет 40-50%. Размер зерен избыточного феррита достигает 25 мкм. Бейнитная составляющая представлена рейками бейнитного феррита и остаточным аустенитом. Сформированная феррито - бейнитная структура имеет невысокий уровень свойств: предел прочности 615 МПа, предел текучести 460 МПа.

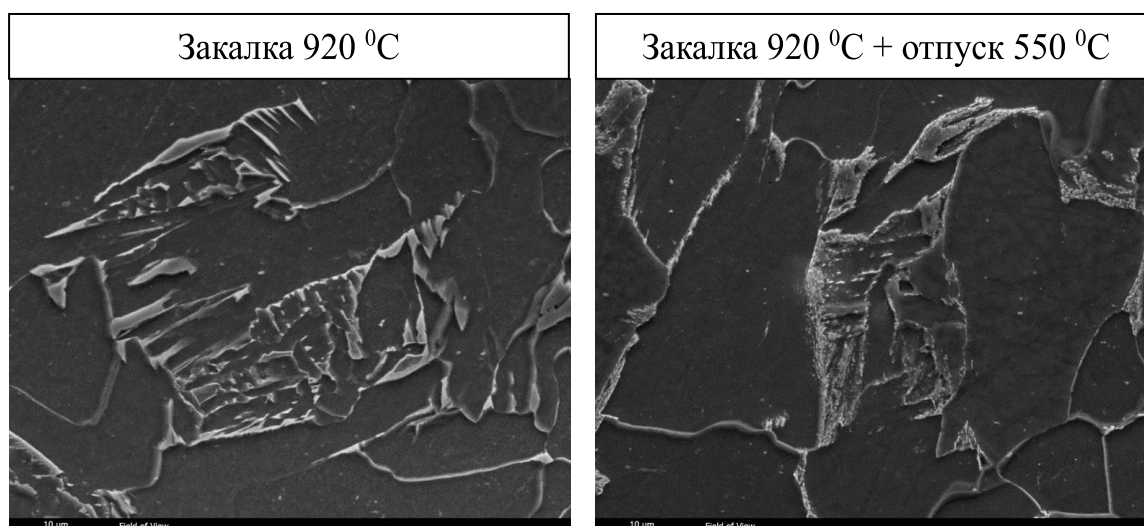


Рисунок 21 - Микроструктура экспериментальной стали после термической обработки в лабораторной печи на основе закалка от 900 и 920С °С, охлаждение в раствор полимера (x 2000)

В результате отпуска при 550 °С произошел распад бейнита на феррито-карбидную смесь (рисунок 21). Низкотемпературный отпуск не повлиял на изменение размера и формы зерен избыточного феррита, выделившихся в процессе закалки. Микрообъемы рекристаллизованного феррита не выявлены.

Протекание выявленных структурных превращений при отпуске привело к снижению прочностных свойств до уровня $\sigma_B = 480$ МПа, $\sigma_T = 330$ МПа. Данный уровень свойств соответствует уровню группы прочности К46 (таблица 23). Проведение отпуска при более высоких температурах отпуска не целесообразно.

Таблица 23 - Механические свойства экспериментальной стали после различных режимов термической обработки, включающих закалку в полимер

Режим термической обработки	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	$\sigma_{0,2}/\sigma_B$	δ_5 , %	Относительное сужение ψ , %	Твердость, HRB
закалка 920 °С (30мин) в полимер	620	465	0,75	29,0	76,0	-
	610	455	0,75	28,0	76,0	
закалка 920 °С (30мин) в полимер+отпуск 550 °С (30мин)	490	340	0,69	36,0	81,0	74,0 74,0
	470	320	0,68	38,0	82,0	76,0 76,0 75,5 75,0

5.3.5 Исследование влияния термической обработки, включающей закалку в воду, на прочностные свойства экспериментальной стали

Механические испытания и металлографические исследования металла исследуемой стали после термической обработки по режиму: закалка с охлаждением в раствор полимера и последующий отпуск 550 °С показали, что могут быть получены прочностные свойства группы прочности К46.

В промышленных условиях скорость охлаждения по толщине стенки трубы изменяется. У наружной поверхности труб возможна закалка с более высокой, близкой к критической, скоростью. Поэтому, необходимо рассмотреть влияние более высокой скорости закали 150 °С/сек (охлаждение в воду) и температуры отпуска на свойства и структуру исследуемой стали.

Лабораторная термическая обработка проводилась на образцах проката размером 120×20×10 мм. Охлаждение образцов осуществлялось погружением в воду комнатной температуры с интенсивным перемешиванием. Закалка в воду обеспечивает скорость охлаждения металла на уровне 140 - 180 °С/сек в интервале температур 800 - 500 °С.

Режимы термической обработки включали закалку в воду из аустенитной области и последующий отпуск при температурах 400, 525 и 600 °С. Выдержка при аустенитизации и отпуске составляла 30 минут. Температура аустенитизации стали составляла 920 °С.

После термической обработки образцы металла испытывали на одноосное растяжение и проводили металлографический анализ.

5.3.6 Результаты механических испытаний после закалки в воду и различных температурах отпуска

Результаты механических испытаний для исследуемой стали приведен в таблице 24. Анализ полученных данных показал, что прочностные свойства стали после закалки с большей скоростью имеют более высокий уровень. С повышением температуры отпуска прочностные свойства: предел прочности и предел текучести снижаются.

Таблица 24 - Механические свойства экспериментальной стали после различных режимов термической обработки, включающих закалку в воду

Режим ТО	$\sigma_{\text{в}}$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	$\sigma_{0,2}/\sigma_{\text{в}}$	$\delta_5, \%$	Относительное сужение $\psi, \%$	Твердость
закалка 920 °С (30мин) в воду	710 730	600 615	0,85 0,84	22,0	-	25,0 23,0 22,0 HRC
закалка 920 °С (30мин) в воду + отпуск 400 °С (30мин)	610	530	0,86	23,0	81,0	32,0 28,5 32,0 28,5 HRC
закалка 920 °С (30мин) в воду + отпуск 525 °С (30мин)	660	550	0,83	19,0	80,0	24,0 24,5 23,0 23,5 HRC
закалка 920 °С (30мин) в воду + отпуск 600 °С (30мин)	600 610	510 520	0,85 0,85	24,0 22,5	82,0 81,0	89,5 92,0 91,0 HRB

Уровень свойств стали после закалки немного ниже, чем при торцевой закалке, так как скорость охлаждения путем погружения ниже, чем охлаждение струей.

Микроструктура экспериментальной стали после закалки от 920 °С представлена феррито - бейнитной смесью (рисунок 24). Бейнитная составляющая имеет морфологию характерную для сталей, низкоуглеродистых сталей и представлена колониями однонаправленных реек или игл, чередующихся с прослойками остаточного аустенита. Следует отметить, высокую дисперсность бейнитных реек. Доля избыточного феррита в структуре достигает 30%. Средний размер ферритных зерен составляет 15 - 20 мкм.

В результате отпуска 600 °С в структуре стали прошел полный распад бейнита с образованием феррито-карбидной смеси (рисунок 22). Некоторые зерна сохранили свою форму от закаленного состояния, но встречаются и округлые рекристаллизованные зерна феррита. Карбидная составляющая структуры выделяется

как по границам ферритных реек, так и внутри зерен в виде небольших скоплений.

Необходимо отметить, что проведение отпуска в интервале температур выше $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ было нецелесообразно, так как после отпуска $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ свойства соответствуют группе прочности K52.

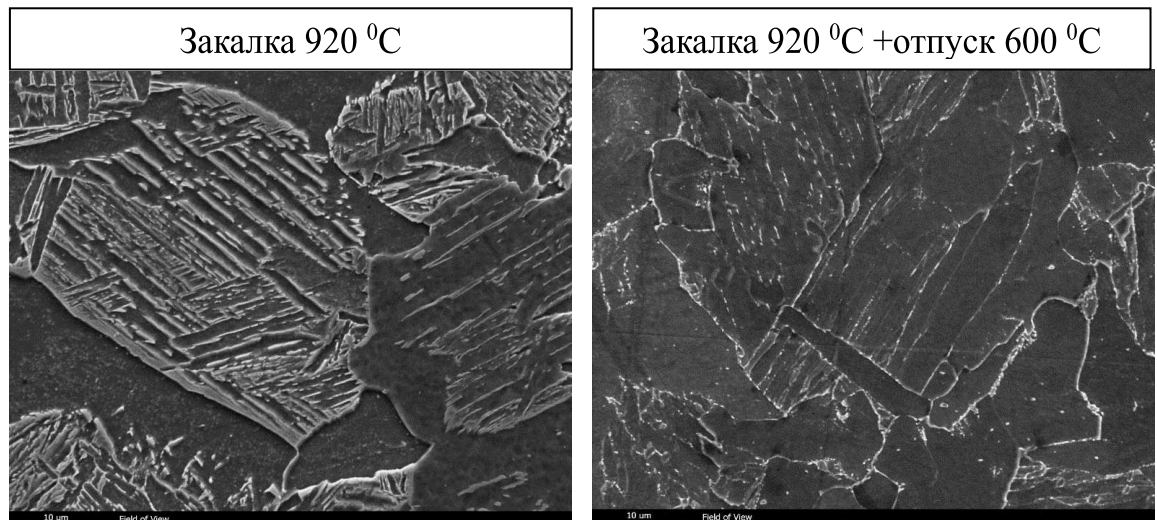


Рисунок 22 - Микроструктура образцов из экспериментальной стали после термической обработки (x 2000)

Сформировавшийся тип структуры после отпуска при $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ обеспечивает высокий уровень как прочностных, так и пластических свойств: предел прочности 610 МПа , предел текучести $520 - 530\text{ МПа}$, относительное удлинение $22,5 - 24,0\text{ }%$.

Можно сделать вывод, что наиболее оптимальными режимами термической обработки исследуемой стали является закалка с охлаждением в воду с последующим отпуском при $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ или $600\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Следовательно, в данной работе далее будут рассматриваться свойства экспериментальной стали после режима термической обработки, включающего закалку при температуре $920\text{ }^{\circ}\text{C}$ с охлаждением в воду и отпуск с различной температурой выдержки.

5.3.7 Сравнительный анализ коррозионной стойкости стали 13ХФА и экспериментальной стали в CO₂-содержащей среде

В данной диссертационной работе испытания на стойкость стали в CO₂-содержащей среде осуществлялись по методике испытания [92] на базе лаборатории ООО «ИТ-Сервис».

В данном разделе приведено исследование двух марок стали - экспериментальной и 13ХФА на стойкость в CO₂-содержащей среде [129]. Химический состав сталей приведен в таблице 25.

Таблица 25 - Химический состав исследуемых сталей

Марка стали	Концентрация химических элементов, %										
	C	Si	Al	Cr	V	Mn	Ni	Cu	Zr	S	P
13ХФА	0,06	0,35	0,025	0,70	0,07	0,40	0,10	0,20	-	0,004	0,003
Экспериментальная сталь	0,06	0,60	0,025	0,40	0,07	0,40	0,10	0,20	0,02	0,004	0,003

С целью исследования влияния структурного фактора на стойкость к углекислотной коррозии, перед проведением испытаний образцы всех исследуемых сталей были подвергнуты термической обработке по 2 режимам.

Первый режим термической обработки включал: закалку от 920 °С, охлаждение в воду, и последующий отпуск при 400 °С. Низкотемпературный отпуск приводит только к снятию внутренних напряжений, существенных структурных превращений в матрице и карбидной составляющей структуры не происходит. При данном температурном режиме отпуска основные легирующие элементы находятся в твердом растворе.

Второй режим термической обработки: закалка от 920 °С, охлаждение в воду, и последующий отпуск при 600 °С. В результате отпуска 600 °С возможно протекание диффузионных процессов, в результате которых хром и другие легирующие элементы могут входить в состав карбидной фазы, а в ферритной матрице возможно развитие рекристаллизации.

Далее, был проведен сравнительный анализ оценки скорости коррозии экспериментальной стали и стали 13ХФА после двух режимов термической обработки. Также было проведено сравнение коррозионной стойкости экспериментальной стали со сталью 09Г2С. Структура стали 09Г2С соответствовала термической обработке - закалка + высокотемпературный отпуск (600 °С) [67]. Время выдержки всех марок сталей в модельной СО₂-содержащей среде составляла 740 часов.

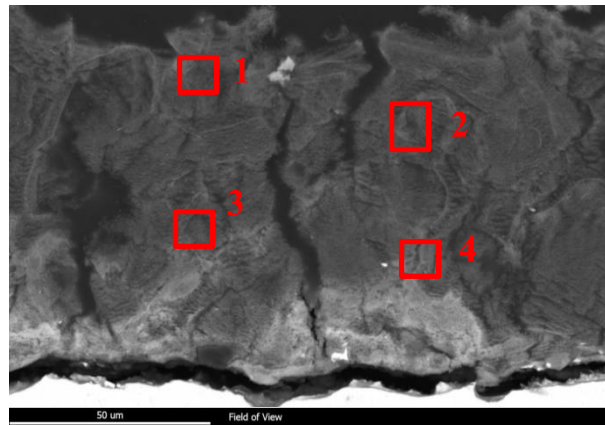
В Таблице 26 приведены результаты оценки скорости коррозии в модельной СО₂-содержащей среде.

Таблица 26 - Скорость общей коррозии в модельной СО₂-содержащей среде

Марка стали	Режим термической обработки	Скорость коррозии, мм/год (с продуктами коррозии)	Скорость коррозии, мм/год (после очистки от продуктов коррозии)
13ХФА	Закалка 920 + отпуск 400	1,33	1,36
	Закалка 920 + отпуск 600	1,17	1,29
Экспериментальная сталь	Закалка 920 + отпуск 400	1,55	1,66
	Закалка 920 + отпуск 600	1,59	1,69
09Г2С	Закалка 920 + отпуск 600	1,74	1,94

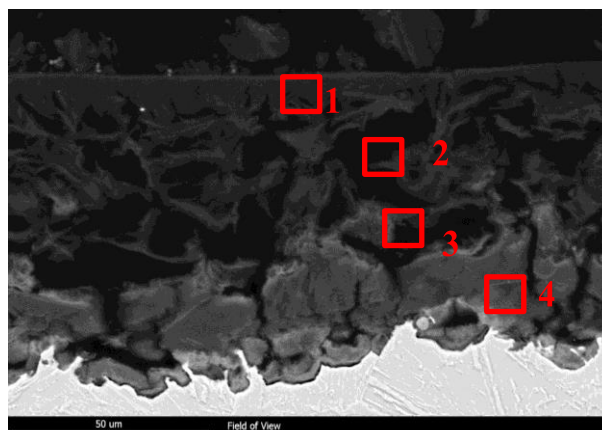
После испытания образцов в СО₂-содержащей среде были изготовлены шлифы для исследования образовавшего слоя продуктов коррозии на поверхности металла [92].

Микрорентгеноспектральным химическим анализом установлено (рисунки 23 и 24), что после вышеописанных режимов термической обработки образцов из двух сталей – экспериментальной и 13ХФА, в процессе их выдержки в СО₂-содержащей среде, на их поверхности образуется защитный коррозионный слой с повышенной концентрацией (на порядок выше, относительно основного металла) таких элементов, как хром и ванадий. В коррозионном слое у экспериментальной стали также наблюдается повышенная (на порядок выше, относительно основного металла) концентрация хрома, ванадия и циркония.



	O	Zr	Al	Si	V	Cr	Mn	Fe
Обл. 1.	08,48	39,67	-	-	-	-	00,13	ост
Обл. 2	16,34	-	01,05	00,25	00,79	00,56	00,49	ост
Обл. 3	08,23	00,69	00,48	00,79	-	02,89	00,64	ост
Обл. 4	17,11	-	00,81	00,28	00,66	01,23	00,24	ост

Рисунок 23 - Вид и химический состав продуктов коррозии в сечении образца из экспериментальной стали после лабораторных испытаний на стойкость к CO₂-коррозии



	O	Al	Si	V	Mn	Cr	Fe
Обл. 1.	19,02	00,71	00,41	00,74	-	12,74	ост
Обл. 2	17,82	00,67	00,41	00,70	-	08,80	ост
Обл. 3	16,94	00,54	00,42	00,55	-	07,14	ост
Обл. 4	-	-	00,78	-	00,41	01,46	ост

Рисунок 24 - Вид и химический состав продуктов коррозии в сечении образца из стали из стали 13ХФА после лабораторных испытаний на стойкость к CO₂-коррозии

По результатам сравнительного анализа коррозионной стойкости рассматриваемых марок сталей можно сделать следующие выводы:

1. Минимальные значения скорости коррозии соответствуют образцам из стали 13ХФА. Данная сталь характеризуется пониженным содержанием углерода

(0,06 масс %) и повышенной концентрацией хрома (0,7 масс %). В составе стали наблюдается низкая концентрация марганца (0,4 масс %).

2. Скорость коррозии экспериментальной стали ниже, чем у базовой стали системы легирования «Fe-Mn-Si» - 09Г2С.

3. Незначительные добавки хрома (0,4 масс %) и циркония (0,02 масс %), а также снижение концентрации углерода (до 0,06 масс %) и марганца (до 0,4 масс %) оказало положительное влияние на стойкость стали системы легирования «Fe-Mn-Si» к общей коррозии в CO₂-содержащей среде.

4. Температура выдержки при отпуске, после закалки с охлаждением в воду, оказывает влияние на стойкость экспериментальной стали к общей коррозии в CO₂-содержащей среде. Минимальная скорость коррозии наблюдается после отпуска при 400 °С. После данного режима термической обработки скорость коррозии усовершенствованной экспериментальной стали на 12-17% меньше, чем у базовой стали 09Г2С.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 5

1. Рассмотрен способ повышения коррозионной стойкости базовой стали 09Г2С системы легирования «Fe-Mn-Si» в средах с повышенной концентрацией CO₂ путем усовершенствования ее химического состава и последующей термической обработки. Работа включала следующие этапы:

- Проведен анализ литературных данных о влиянии режимов термической обработки стали 09Г2С на ее коррозионную стойкость в CO₂-содержащей среде. Установлено, что термическая обработка оказывает влияние на стойкость стали системы легирования «Fe-Mn-Si» к углекислотной коррозии. Однако, трубы из данной марки стали показывают низкую долговечность в процессе эксплуатации [67].

- Проведен анализ литературных данных о влиянии легирующих элементов на микроструктурные, механические параметры, а также на коррозионные свойства стали.

- На основании литературных данных, показывающих влияние легирующих элементов на свойства стали, был предложен и обоснован химический состав экспериментальной усовершенствованной марки стали, далее проведена его выплавка. Выплавка стали проводилась методом вакуумно-индукционного переплава в вакуумной печи в лабораторных условиях. Данный способ соответствует достаточно жестким требованиям по максимально допустимому содержанию газов и малым допускам к химическому составу.

- Проведено обоснование экономической эффективности применения экспериментальной стали для производства нефтепромысловых труб. Установлено, что приведенное в данной работе усовершенствование химического состава стали системы «Fe-Mn-Si» незначительно сказывается на цене экспериментального марочного состава.

- Для экспериментальной марки стали рассмотрены два вида термической обработки, включающие закалку с двумя различными режимами охлаждения - в воду и раствор полимера и дальнейшим отпуском.

2. В ходе данной работы было установлено, что наиболее оптимальным режимом термической обработки экспериментальной стали является закалка с

охлаждением в воду и последующим отпуском при 400 °С или 600 °С. Формирующийся при вышесказанных режимах термообработки тип структуры обеспечивает металл высоким уровнем как прочностных, так и пластических свойств.

3. По методике [92] проведена оценка скорости коррозии экспериментальной стали после закалки с охлаждением в воду и двух режимов отпуска (400 и 600 °С) в модельной CO₂-содержащей среде. Проведен сравнительный анализ коррозионной стойкости исследуемой марки со сталями 13ХФА и 09Г2С. По результатам данного исследования можно сделать следующие выводы:

- Минимальные значения скорости коррозии соответствуют образцам из стали 13ХФА. Данная сталь характеризуется низким содержанием углерода (0,06 масс %) и повышенной концентрацией хрома (0,7 масс %). В составе стали наблюдается низкая концентрация марганца (0,4 масс %).

- Скорость коррозии экспериментальной стали ниже, чем у стали системы легирования «Fe-Mn-Si» - 09Г2С.

- Незначительные добавки хрома (0,4 масс %) и циркония (0,02 масс %), а также снижение концентрации углерода (до 0,06 масс %) и марганца (до 0,4 масс %) оказало положительное влияние на стойкость стали системы легирования «Fe-Mn-Si» к общей коррозии в CO₂-содержащей среде.

- Температура выдержки при отпуске, после закалки с охлаждением в воду, оказывает влияние на стойкость экспериментальной стали к общей коррозии в CO₂-содержащей среде. Минимальная скорость коррозии наблюдается после отпуска при 400 °С. После данного режима термической обработки скорость коррозии усовершенствованной экспериментальной стали на 12-17% меньше, чем у базовой стали 09Г2С.

4. Усовершенствование химического состава в совокупности с проведенными режимами термической обработки может способствовать повышению коррозионной стойкости стали системы легирования «Fe-Mn-Si» в CO₂-содержащей среде.

5. Предложенная экспериментальная усовершенствованная марка стали может служить материалом для производства бесшовных нефтепромысловых труб,

работоспособных в CO_2 -содержащих средах. Химический состав и механические свойства экспериментальной стали соответствуют требованиям действующих методических указаний № П4-06 М-0111 ПАО «НК «Роснефть».

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты и выводы проведенной исследовательской работы заключается в следующем:

1. Анализом литературных данных подтверждено, что в настоящее время CO_2 -коррозия является одним из основных видов коррозии нефтепромыслового оборудования. Широко распространенным материалом для изготовления нефтепромысловых труб в настоящее время остаются стали с системой легирования «Fe-Mn-Si» - 09Г2С и 17Г1С, которые обладают необходимым уровнем механических характеристик, однако характеризуются низкой коррозионной стойкостью в CO_2 – содержащих средах. Применение легированных хромсодержащих марок сталей 13ХФЧА, 08ХМФА, 08ХМФБЧА, 15Х5МФБЧ, обладающие повышенной прочностью и коррозионной стойкостью в нефтепромысловых средах, может быть ограничено в связи с их высокой стоимостью из-за повышенного содержания хрома и других дорогостоящих легирующих элементов. Наименее затратный путь решения проблемы разрушения нефтяных труб в CO_2 -содержащих средах состоит в повышении коррозионной стойкости широко применяемой марки стали 09Г2С системы легирования «Fe - Mn - Si» путем изменения ее химического состава с соблюдением требований методических указаний №П4-06 М-0111 ПАО «НК «Роснефть», а также изменения ее последующей термической обработки.

2. Результаты промысловых испытаний труб из сталей 09Г2С и стали 13ХФА показали, что заметное коррозионное разрушение металла происходит уже при более низких концентрациях углекислого газа в транспортируемой среде (6500 – 10400 Па) по сравнению с парциальным давлением 50000 Па, указанным в действующих методических указаниях №П4-06 М-0111.

3. Исследована возможность повышения коррозионной стойкости стали 09Г2С в средах с повышенной концентрацией CO_2 путем усовершенствования ее химического состава и последующей термической обработки.

4. Показано, что незначительные добавки хрома (0,4 масс %) и циркония (0,02 масс %), а также снижение концентрации углерода (до 0,06 масс %) и марганца (до 0,4 масс %) оказывают синергетический эффект, положительно влияют

на стойкость стали системы легирования «Fe-Mn-Si» к общей коррозии в CO₂-содержащей среде и позволяют обосновать и предложить усовершенствованный экспериментальный состав стали 09Г2С с повышенной стойкостью в CO₂-содержащей среде.

5. Произведена выплавка экспериментальной стали с усовершенствованным составом и подтверждена ее повышенная коррозионная стойкость в CO₂-содержащей среде.

6. Установлено, что температура выдержки при отпуске, после закалки при 920 °С с охлаждением в воду, также оказывает влияние на стойкость экспериментальной стали к общей коррозии в CO₂-содержащей среде. Минимальная скорость коррозии наблюдается после отпуска при 400 °С, которая на 12-17% меньше скорости коррозии базовой стали 09Г2С, что позволяет обосновать и предложить режим термической обработки экспериментальной стали с усовершенствованным химическим составом.

7. Предложенная экспериментальная усовершенствованная марка стали может служить материалом для производства бесшовных нефтепромысловых труб, работоспособных в CO₂-содержащих средах. Химический состав и механические свойства экспериментальной стали соответствуют требованиям действующих методических указаний № П4-06 М-0111 ПАО «НК «Роснефть».

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Дергач, Т. О. Теоретичні та технологічні основи структурою для підвищення корозійної стійкості труб з низьколегованих і високолегованих сталей: дис. доктори технічних наук: 05.02.01 – матеріалознавство / Т. О. Дергач // Державний вищий навчальний заклад Придніпровська державна академія будівництва та архітектури. - м. Дніпро, 2017. – 392 с.
2. Завьялов, В. В. Проблемы эксплуатационной надёжности трубопроводов на поздней стадии разработки месторождений / В. В. Завьялов. М.: ОАО «ВНИИО-ЭНГ». 2005. - 321 с.
3. Выбойщик, М. А. Разработка стали, стойкой к углекислотной коррозии в нефтедобываемых средах / М. А. Выбойщик, А. В. Иоффе // Перспективные материалы. -Т.7. - 2017. с.115-160.
4. Ишбулдин, А. А. Защита от коррозии оборудования для первичной подготовки газа / А. А. Ишбулдин, О. Р. Латыпов // «Экология и нефтегазовый комплекс»: матер. Междунар. науч.-практ. конф. – Атырау, 2018. –С. 304-308.
5. Топольников, А. С. прогнозирование углекислотной коррозии подземного оборудования нефтедобывающих скважин / А. С. Топольников // Инженерная Практика, - 2011. - №8. - С.94-101.
6. Улиг, Г. Г. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику: пер. с англ. / Г. Г. Улиг, Р.У. Ревин – Л.: Химия, 1989. – 456 с.
7. Karmachev, D. P. Analiz statisticheskikh dannykh ob otkazakh promyslovykh truboprovodov [Failure Statistics Data Analysis of Pipelines] / D. P. Karmachev // Sbornik nauchnykh trudov VI Mezhdunarodnoi konferentsii «Informatsionnye tekhnologii v nauke, upravlenii, sotsial'noi sfere i meditsine» [Collection of Scientific Papers of the VI International Conference «Information Technologies in Science, Management, Social Sphere and Medicine»]. Tomsk, TPU Publ., 2019, pp. 26-31.
8. Федосова, Н. Л. Антикоррозионная защита металлов. – Иваново, 2009. – 187 с.
9. Зырянов, А. О. Исследование коррозионного разрушения насосно-компрессорных труб из стали 15Х5МФБЧ в высоко агрессивных средах и усовер-

шенствование технологии термической обработки этих труб: дисс. канд. техн. наук:05.16.09 / Тольяттинский государственный университет, Тольятти, 2017.

10. Долгих, С. А. Методы борьбы с коррозией нефтепромыслового оборудования / С. А. Долгих, С. В. Крупин, И. И. Мухаматдинов, Т. О. Кутлин – Казань, 2020. – 113 с.

11. Тюсенков, А. С. Причины коррозии насосно - компрессорных труб нефтепромыслов и технологическое повышение их долговечности / А. С. Тюсенков, С. Е. Черепашкин // Научные технологии в машиностроении. – 2016. - №6. – С.11 - 16.

12. Ерехинский, Б. А. Разработка отечественных высокопрочных труб нефтяного сортамента, стойких в средах, содержащих сероводород / Б. А. Ерехинский, В. И. Чернухин, А. Б. Арабей и др. // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. – 2016. – № 4. - С. 41 - 46.

13. Семенов, А. М. Проблемы сероводородной коррозии стальных труб в присутствии CO₂: обзор / А. М. Семенов // Труды XXII Международной научно-практической конференции «Трубы 2016»: сб. докл. - Челябинск: РосНИТИ, 2016. - Ч. 1. - С. 143 - 148.

14. Вилиюлин, И.И. Модели коррозионного износа / И. И. Вилиюлин, Р. Р. Кантюков и др. // Наука и техника в газовой промышленности. – 2015. – № 1 (61). – С. 57 - 67.

15. Семенов, А.М. Проблемы сероводородной коррозии стальных труб в присутствии CO₂: обзор / А. М. Семенов // Труды XXII Международной научно-практической конференции «Трубы 2016»: сб. докл. - Челябинск: РосНИТИ, 2016. – Ч. 1. - С. 143 - 148.

16. Liu, Z. Electrochemical and sulfide stress corrosion cracking behaviors of tubing steels in a H₂S/CO₂ annular environment / Zhi-yong Liu, Cuiwei Du, et al. // Journal of Materials Engineering and Performance. – 2014. – Т. 3. – № 4. – С. 1279 – 1287.

17. Shi, F. Polymorphous FeS corrosion products of pipeline steel under highly sour conditions / F. Shi, L. Zhanga, J. Yangb, et al. // Corrosion Science. – 2016. – № 102. – P. 103 – 113.

18. Kashkovskiy, R. Application of electrochemical impedance spectroscopy to study hydrogen sulphide corrosion of steel and its inhibition: a review / R. Kashkovskiy, K. Strelnikova, A. Fedotova // Corrosion Engineering, Science and Technology. – 2019. – T. 54. – № 6. – P. 493 – 515.

19. Waard, C., de. Carbonic acid corrosion of steel / C. de Waard, D. E. Milliams // Corrosion. – 1975. – T. 31. – № 5. – P. 177–181.

20. Gray, L. G. S. Effect of pH and temperature on mechanism of carbon steel corrosion by aqueous carbon dioxide / L. G. S. Gray, B. G. Anderson, M. J. Danysh, et al. // Corrosion 1990 conf. & expo. – Houston, TX: NACE, 1990. – Paper №. 40.

21. Kermani, M. B. CO₂ corrosion control in oil and gas production. Design considerations: report / Institute of Materials; M. B. Kermani, L. M. Smith (eds.) // European Federation of Corrosion publications. – 1977. – № 23

22. Кашковский, Р. В. Научно-технические аспекты коррозионного разрушения промышленных металлоконструкций в присутствии углекислого газа: обзор / Р. В. Кашковский, К. А. Ибатуллин // Коррозия: материалы, защита. – 2016. – № 11. – С. 1–15.

23. Nestic, S. An open source mechanistic model for CO₂/H₂S corrosion of carbon steel / S. Nestic, H. Li, J. Huang, et al. // Corrosion 2009 conf. & expo. – Houston, TX: NACE, 2009. – Paper no. 09572.

24. Korb, Chairmen L.J. ASM Handbook. Volume 13. Corrosion. 9th Edition. The Volume/ Chairmen L. J. Korb, and D. L. Olson. – ASM International, 1992. – 3455 p.

25. Shreir, L.L. Corrosion / Edited by L. L. Shreir, R. A. Jarman, G. T Burstein Oxford: Butterworth-Heinemann, 2000. – Vol. I. – 1432 p.; Vol. 2. – 1478 p.

26. Иоффе, А. В. Научные основы разработки сталей повышенной прочности и коррозионной стойкости для производства нефтепромысловых труб: дис.

доктора технических наук: 05.16.09 / Тольяттинский государственный университет. - Тольятти, 2018. – 362 с.

27. Маркин, А.Н. CO₂-коррозия нефтепромыслового оборудования / А. Н. Маркин, Р. Э. Низамов. - Москва: ОАО «ВНИИОЭНГ», 2003. - 188 с.

28. Трифонова, Е. А. Влияние легирования и структуры на коррозионно-механическое разрушение труб из низкоуглеродистых сталей в H₂S и CO₂-содержащих средах: дис. канд. техн. Наук: 05.16.01 / Тольяттинский государственный университет. –Тольятти, 2010. – 113 с.

29. Маркин, А. Н. Исследование углекислотной коррозии стали в условиях осаждения солей / А. Н. Маркин, Н. Е. Легезин // Защита металлов. - 1993. Т. 29. - №3. С. 452-459.

30. Пышминцев, И.Ю. Исследование коррозионной стойкости хромистых сталей в средах с повышенным содержанием углекислого газа / И .Ю. Пышминцев, И. В. Костицина, А. И. Бирюков и др.// Сталь. - 2011. - №2. С. 90-92.

31. 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.

32. Nice, P. I. The development and implementation of a new alloyed steel for oil and gas production wells/ P. I. Nice, H. Takabe, M. Ueda // Corrosion 2000.-2000. p.154

33. Ueda, M. Effect of microstructure and Cr content in steel on CO₂ corrosion / M. Ueda, A. Ikeda // «Corrosion 96».- 1996. - p. 13.

34. Nice, P.I. The effect of microstructure and chromium alloying content to the corrosion resistance of low-alloy steel well tubing in seawater injection service/ P. I. Nice, M. Ueda // «Corrosion 98».- 1998. - p. 3.

35. 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.

36. Nose, K. Corrosion properties of 3% Cr steels in oil and gas environments / K. Nose, H. Asahi, P. I. Nice, J. Martin // «Corrosion 2001».- 2001. p. - 82.

37. Crolet, J. L. Role of Conductive Corrosion Products on the Protectiveness of Corrosion Layers/ J. L. Crolet // «Corrosion 962».- 1996. - p. 4.

38. Кушнарченко, В.М. Биокоррозия стальных конструкций / В. М. Кушнарченко, Ю. А. Чирков, В. С. Репях, В. Г. Ставищенко // Вестник ОГУ. - 2012. - № 6. С. 160-164.
39. Андреюк, Е. И. Микробная коррозия и ее возбудители / Е. И. Андреюк, В. И. Билай, Э. З. Коваль, И. А. Козлова. – Киев: Науковадумка, 1980. – 288 с.
40. Герасименко, А. А. Защита от коррозии, старения и биоповреждений машин, оборудования и сооружений: Справочник в 2 т. Т. 1 / А. А. Герасименко. – М.: Машиностроение, 1987. – 688 с.
41. Каменщиков, Ф. А. Борьба с сульфатовосстанавливающими бактериями на нефтяных месторождениях / Ф. А. Каменщиков, Н. Л. Черных. – М.; Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотичная динамика», Институт компьютерных исследований, 2007. – 412 с.
42. Томашов, Н. Д. Теория коррозии и защиты металлов / Н. Д. Томашов. – М.: Издательство академии наук СССР, 1960. – 591 с.
43. Плудек, В. Защита от коррозии на стадии проектирования: Пер. с англ. / В. Плудек. – М.: Изд - во «Мир», 1980. – 238 с
44. Гареев, А.Г. Коррозия и защита металлов в нефтегазовой отрасли / А. Г. Гареев, Р. Г. Ризванов, О. А. Насибулина. под ред. А. Г. Гареева. – Уфа: Гилем, Башк. Энцикл., 2016.-352 с.
45. Zvonkina, I. J. Strategies for developing multi-functional, self-healing coatings for corrosion prevention and other functions in Handbook of Smart Coatings for Materials Protection / I. J. Zvonkina, M. Hilt., Ed. A. S. H. Makhoulf (2014) 105–120 Pub. Woodhead.
46. Scharf, S. Multi-functional, self-healing coatings for corrosion protection: materials, design and processing in Handbook of Smart Coatings for Materials Protection/ S. Scharf, M. Noeske, W.L. Cavalcanti, P. Schiffels. – 2014.
47. Низьев, С. Г. Современные материалы и покрытия, используемые для антикоррозионной защиты магистральных нефтепроводов / С. Г. Низьев // Коррозия ТНГ. – 2007. – №2 (7)
48. Юдин, П. Е. Влияние гидротермального воздействия промышленных сред

на физико-механические и эксплуатационные свойства полимерных покрытий нефтепроводов: дисс. канд. техн. наук: 05.16.09 / Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, 2017.

49. Скалли, Дж. Основы учения о коррозии и защите металлов / Дж. Скалли. - М.: Мир, 1978. - 223 с.

50. Василенко, И.Р. Защита НКТ от коррозии на скважинах Р-С залежи Усинского месторождения / И. Р. Василенко, Б. А. Кузьмин, В. И. Гришко // Нефтяное хозяйство. – 2006. - №6. - С. 12 – 14

51. Лось, И.С. Разработка фундаментальных закономерностей создания слоистых металлических коррозионно – стойких материалов с внутренним протектором: дис. доктора технических наук: 05.16.09 / Пензенский государственный университет. - Пенза, 2020. – 285 с.

52. Евразийский пат. № 016878 ЕАПВ. Многослойный материал повышенной коррозионной стойкости (варианты) и способы его получения, С23F 13/06 В 32В 7/02 / Розен А.Е., Лось И.С., Первухин Л.Б., Перельгин Ю.П., Гордополов Ю.А., Кирий Г.В., Абрамов П.И., Усатый С.Г., Крюков Д.Б., Первухина О.Л., Денисов И.В., Розен А.А. – Выд. 30.06.2012 ; приоритет от 26.09.2008.

53. Taylor, S.R. Nanotechnology Applications in Coatings. Nanotechnol. Appl. Coat / S.R. Taylor, G.J. Shiflet, J.R. Scully, R.G. Buchheit, W.J. van Ooij, K. Sieradzki, R.E. Diaz, C.J. Brinker, A.L. Moran. - 2009. – P. 126–155.

54. Малахов, А. И. Коррозия и основы гальваностерии: учебник. / А. И. Малахов, К. М. Тютина, Т. Е. Цупау – М.: Химия, 1987.-208 с.

55. Клыков, В. Ю. Методы борьбы с коррозией ГНО в НГДУ «Воткинск» ОАО «Удмуртнефть» // Инженерная практика, 2010.- №6. – С. 88-93

56. Солоненко, Л. А. Модификация поверхностного натяжения СОЖ присадками из полифункциональных производных органических кислот C₃-C₄/ Л. А. Солоненко, М. А. Тлехусеж, Л. Н Сорочкая // Фундаментальные исследования. - 2008. - №7. - С. 63-64.

57. Мальцева, Г. Н. Коррозия и защита оборудования от коррозии: Учеб. пособие. / Г. Н. Мальцева – Пенза: Изд-во Пенз. гос. ун-та, 2000. - 211 с.

58. Латыпов, О.Р. Влияние компонентов пластовой воды на скорость коррозии нефтепромыслового оборудования / О. Р. Латыпов, Д. Е. Бугай, В. Н. Рябухина // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. – 2016. – № 1 (103). – С. 22-33.

59. Золоцкая, С.М. Антикоррозионное защитное покрытие труб нефтяного сортамента // Трибуна ученого.- 2020. - С. 48 - 51.

60. García, J. A critical appraisal of the potential of self healing polymeric coating / J. García, H. R. Fischer, S. van der Zwaag // Prog. Org. Coat 72. – 2011. - P. 211–221.

61. Mishra, T. Recent Development in Clay Based Functional Coating for Corrosion Protection / T. Mishra, A. K. Mohanty, S. K. Tiwari // Key Eng. Mater. - 2013. – P. 93–109.

62. Thomas, S. Self-repairing oxides to protect zinc: Review, discussion and prospects / S. Thomas, N. Birbilis, M. S. Venkatraman, I. S. Cole // Corros. Sci. – 2013. - №69. - P. 11 – 22.

63. Andreeva, D. V. Layer-by-layer polyelectrolyte/inhibitor nanostructures for metal corrosion protection / D. V. Andreeva, E. V. Skorb, D. G. Shchukin // ACS Appl. Mater. Interfaces.- 2010. - № 2. - P. 1954 – 1962.

64. Борисенкова, Е.А. Разработка и применение методов исследования влияния состава и структуры материалов стальных труб на коррозионную стойкость в нефтяных средах: дисс. канд. техн. наук: 05.16.09 / Самарский Государственный Технический Университет, Самара, 2016. – 193 с.

65. Амосов, Е.А. Выбор марки стали нефтепромысловой трубы для эксплуатации в условиях отрицательных температур / Е. А. Амосов, А. А. Маслякова, В. А. Дубовицкая // Современные инструментальные системы, информационные технологии и инновации: сборник научных статей 16-й Международной научно-технической конференции (17-18 марта) / редкол.: Горохов А.А. (отв. ред.); Юго-Зап. гос. ун-т. Курск: Юго-Зап. гос. ун-т. – 2021. - С. 48 - 51.

66. Юдин, П.Е. Исследование влияния микроструктуры стали 20 на скорость углекислотной коррозии / П. Е. Юдин, Т. М. Пугачева, Л. А. Кондратьева, М. В.

Богатов // *Металловедение и термическая обработка металлов.* - 2020. - №6. - С 61-65.

67. Кощеева (Маслякова) А.А. Влияние режимов термической обработки на стойкость стали 09Г2С в средах с повышенным значением CO_2 / А. А. Кощеева (Маслякова), В. А. Ревякин, А. В. Иоффе // *Научно-технические технологии в машиностроении.* – 2020. - № 2. - С. 3-9.

68. ТУ 1317-233-0147016-02. Трубы бесшовные горячедеформированные нефтегазопроводные диаметром 89-159 мм повышенной надежности при эксплуатации для месторождений ОАО "Томскнефть" ВНК».

69. Степанов. А. А., Ламухин А. М., Иоффе А. В. Низколегированная сталь: патент РФ № 2283362; заяв. № 2004136056/02 от 09.12.2004; опубл. 10.09.2006.

70. Иоффе А. В., Немтинов А. А, Денисова Т. В. Сталь: патент РФ № 2361958; заяв. № 2007134119/02 от 12.09.2007; опубл. 20.07.2009.

71. Иоффе А. В., Тетюева Т. В., Денисова Т. В. Коррозионностойкая сталь для насосно-компрессорных и обсадных труб: патент РФ № 2371508; заяв. № 2008122659/02 от 04.06.2008; опубл. 27.10.2009.

72. Tetyueva, T. V. Effect of inoculation, microalloying and heat treatment on corrosion resistance and mechanical properties of steel 15Kh5M / T. V. Tetyueva, A. V. Ioffe, M. A. Vyboishchik, S. A. Knyazkin, E. A. Trifonova, A. O Zyryanov // *Metal Science and Heat Treatment.* - 2013. - № 9 - 10. - P. 504 – 511

73. Выбойщик, М.А. Коррозионная повреждаемость нефтепроводных труб из хроммолибденсодержащих сталей в условиях высокой агрессивности добываемой среды / М. А. Выбойщик, А. В. Иоффе, Е. А. Борисенкова, Т. В. Денисова, А. В. Сорокин // *Металловедение и термическая обработка материалов.* - 2012. - № 10. - С. 29 – 33.

74. Тетюева, Т.В. Влияние модифицирования, микролегирования и термической обработки на коррозионную стойкость и механические свойства стали 15Х5М / Т. В. Тетюева, А. В. Иоффе, М. А. Выбойщик, С. А. Князькин, Е. А. Трифонова, А. О. Зырянов // *Металловедение и термическая обработка материалов.* - 2012. - № 10. - С. 15 – 22.

75. Иоффе, А.В. Коррозионно-механическое разрушение трубных сталей в процессе эксплуатации / А. В. Иоффе, Т. В. Тетюева, В. А. Ревякин, Е. А. Борисенкова, С. А. Князькин, Т. В. Денисова // *Металловедение и термическая обработка материалов*. - 2012. - № 10. - С. 22 – 28.

76. Методические указания компании № П4-06 М-0111 (версия 1.00). Единые технические требования. Трубная продукция для промышленных и технологических трубопроводов, трубная продукция общего назначения. М.: ПАО «НК «Роснефть». - 2019. - 141 с

77. Chen, Taihui. Study On Factors Affecting Low Cr Alloy Steels In a CO₂ Corrosion System / Taihui Chen, Lining Xu, Minxu Lu, Wei Chang, Lei Zhang // *CORROSION*. – 2011. – P. 980 - 994.

78. Choi, Y. Effect of Alloying Elements on the Corrosion Behavior of Carbon Steel in CO₂ Environments / Y. Choi, S. Netic et al. // *CORROSION*. – 2018. – P. 566 – 576.

79. Li, W. Effect of Free Cr Content on Corrosion Behavior of 3Cr Steels in a CO₂ Environment / W. Li, L. Xu, L. Qiao, J. Li // *Applied Surface Science*. – 2017. – P. 32.

80. Edmonds, D. V.. The Effect of Alloying on the Resistance of Carbon Steel for Oilfield Applications to CO₂ Corrosion / D. V. Edmonds, R. C. Cochrane // *Materials Research*. – 2005. - P. 377.

81. Guo, S. Corrosion of Alloy Steels Containing 2% Chromium in CO₂ Environments / S. Guo, L. Xu, L. Zhang, W. Chang, M. Lu // *Corrosion Science*. – 2012. – P. 246.

82. Wu, Q. Corrosion Behavior of Low-Alloy Steel Containing 1% Chromium in CO₂ Environments / Q. Wu, Z. Zhang, X. Dong, J. Yang // *Corrosion Science*. – 2013. – P. 400.

83. 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 & Design*. – 2003. - P. 561.

84. 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, - №. 02272

85. Ueda, M. The Formation Behavior of Corrosion Protective Films of Low Cr Bearing Steels in CO₂ Environments / M. Ueda, H. Takabe // CORROSION. – 2001. - № 01066

86. Hassani, S. Wellbore Integrity and Corrosion of Low Alloy and Stainless Steels in High Pressure CO₂ Geologic Storage Environments: An experimental study / S. Hassani, T. N. Vu, N. R. Rosli, S. N. Esmaeely, Y. S. Choi, D. Young, S. Netic // International Journal of Greenhouse Gas Control. – 2014. – P. 30.

87. Ingham, B. First Stages of Siderite Crystallisation during CO₂ Corrosion of Steel Evaluated Using In Situ Synchrotron Small- and Wide-Angle X-Ray Scatterin / B. Ingham, M. Ko, N. Laycock, N. M. Kirby, D. E. Williams // Faraday Discussions. – 2015. – P. 171

88. Медведев, А.П. Сравнительная оценка аварийности труб производства ПАО "ТМК" в условиях нефтяных месторождений Поволжья и Западной Сибири / А. П. Медведев, А. В. Иоффе // доклад на XXIII-ой Международной научно-практической конференции «ТРУБЫ – 2018» «Трубная промышленность сегодня и завтра». - 2018

89. Maslyakova, A.A. Recommendations for Increasing the Durability of Oilfield Pipes Working in aggressive CO₂ - Containing Environment / A. A. Maslyakova, A.P. Amosov, T.V Tetyueva // Lecture Notes in Mechanical Engineering. - 2022. - P. 482 – 488.

90. Кошечева (Маслякова) А.А. Влияние легирующих элементов Cr и V на коррозионную стойкость бесшовных нефтепромысловых труб из стали 13ХФА при эксплуатации в средах с повышенной концентрацией CO₂ / А. А. Кошечева (Маслякова) // Научноёмкие технологии в машиностроении. – 2020. - № 5. – С. 33-41.

91. Борисенкова, Е.А. Методика ранжирования стойкости различных трубных сталей к коррозии в CO₂-содержащей среде / Е. А. Борисенкова // В сб.: Вы-

сокие технологии в машиностроении. Тез. докл. Всероссийской науч.-тех. интернет - конф. с международным участием. - 2013. - С. 85-87.

92. Методика № 004-2009 «Оценка скорости общей коррозии в модельной CO₂-содержащей среде», ООО «Самарский Инженерно – технический Центр», 2013 г.

93. Джейкок, М. Химия поверхностей раздела фаз / М. Джейкок, Дж. Парфит, Под ред. А. П. Карнаухова - М. 1984. – С. 269

94. Казадаев, Д. С. Влияние температуры на кинетику развития коррозионного разрушения и состав продуктов коррозии в CO₂ – содержащих нефтепромысловых средах / Д. С. Казадаев, П. А. Пирожков // Физическое материаловедение : X Международная школа, посвященная 10-летию лаборатории «Физика прочности и интеллектуальные диагностические системы» (Тольятти, 13–17 сентября 2021 года); Актуальные проблемы прочности : LXIII Международная конференция, посвященная 70-летию Тольяттинского государственного университета (Тольятти, 13–17 сентября 2021 года) : сборник материалов / ответственный редактор Д. Л. Мерсон. – Тольятти : Изд-во ТГУ. - 2021. - С. 19-20.

95. ГОСТ Р 53678-2009 (ИСО 15156-2:2003). Нефтяная и газовая промышленность. Материалы для применения в средах, содержащих сероводород, при добыче нефти и газа. Часть 2. Углеродистые и низколегированные стали, стойкие к растрескиванию, и применение чугунов.

96. ТУ 14-3Р-124-2012. Трубы стальные бесшовные повышенной коррозионной стойкости для обустройства месторождений ПАО «НК «Роснефть»»

97. ТУ 14-159-361-2017. Трубы стальные бесшовные горячедеформированные нефтегазопроводные в коррозионно-хладостойком исполнении для обустройства нефтяных, газовых и газоконденсатных месторождений», ПАО «Группа ЧТПЗ».

98. API Spec 5L «Specifications for pipes for pipelines»

99. РД 39-0147103-362-86 «Руководство по применению антикоррозионных мероприятий при составлении проектов обустройства и реконструкции объектов нефтяных месторождений», ВНИИСПТнефть.

100. TM0177-2016-SG, Laboratory Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking and Stress Corrosion Cracking in H₂S Environments.

101. ANSI/NACE TM0284-2016, Evaluation of Pipeline and Pressure Vessel Steels for Resistance to Hydrogen-Induced Cracking.

102. Корякин, А.Ю.. Условия протекания углекислотной коррозии на объектах добычи Ачимовских отложений, методы контроля и прогнозирования / А. Ю. Корякин, В. Ф. Кобычев, И. В. Колинченко, А. Д. Юсупов // Научно-технический и производственный журнал «Газовая промышленность». - 2017. - № 12. - С. 84 - 89.

103. Маркин, А. Н. CO₂ -коррозия нефтепромыслового оборудования / А. Н. Маркин, Р. Э. Низамов - М.: ОАО «ВНИИОЭНГ». - 2003. - С. 188

104. Борисенкова, Е. А. Механизм образования защитного слоя продуктов углекислотной коррозии на низколегированных сталях с 1 % хрома / Е. А. Борисенкова, М. К. Ионов // Вестн. Самар. Гос. Техн. Ун-та. Сер. Технические науки. - 2015. - № 3. - С. 195 - 200.

105. Кошечева (Маслякова) А. А. Исследование особенностей коррозионного повреждения труб из стали 09Г2С с применением методов лабораторного моделирования в нефтепромысловых средах с повышенным содержанием CO₂ / А. А. Кошечева (Маслякова) // Молодежь и системная модернизация страны: сборник научных статей 4-й Международной научной конференции студентов и молодых ученых (21-22 мая 2019 года) / редкол.: А. А. Горохов (отв. ред.); Юго-Зап. гос. ун-т. Курск: Юго-Зап. гос. ун-т.- 2019. - С. 288 - 292.

106. Амосов, А.П. Исследование влияния эксплуатационных факторов на коррозионную повреждаемость нефтепромыслового оборудования из стали 13ХФА / А. П. Амосов, А. А. Маслякова // Научно-практический рецензируемый журнал «Современные материалы, техника и технологии». – №4 (35). – 2020 г. – ISSN 2411-9792. - С. 5 - 11.

107. Иоффе, А. В. Особенности коррозионного разрушения нефтегазопроводных труб в условиях эксплуатации Коми и Западной Сибири/ А. В. Иоффе, В. А. Ревякин, Е. А. Борисенкова // Вектор науки. –2010. – № 4. – С. 50-53.

108. Иоффе, А. В. Коррозия НКТ под воздействием биоценоза в скважинах ТПП «Лукойл-Усинскнефтегаз»: методы выявления и пути решения проблемы / А. В. Иоффе, Е. А. Борисенкова // Инженерная практика. – 2011. – № 8. – С. 42-49.

109. Иоффе, А. В. Влияние легирования хромом на развитие коррозионно-механического разрушения нефтепроводных труб в месторождениях с высокой агрессивностью транспортных сред / А. В. Иоффе, В. А. Ревякин, Е. А. Борисенкова // Вектор науки. – 2010. – № 4. – С. 46-49.

110. Выбойщик, М. А. Состав и структурное состояние, обеспечивающее высокие механические и коррозионные свойства соединительных деталей (СТД) нефтепромысловых трубопроводов / М. А. Выбойщик, А. В. Иоффе, Д. В. Кудашов, А. В. Федотова, К. И. Кошечев // Физическое материаловедение : X Международная школа, посвященная 10-летию лаборатории «Физика прочности и интеллектуальные диагностические системы» (Тольятти, 13–17 сентября 2021 года); Актуальные проблемы прочности : LXIII Международная конференция, посвященная 70-летию Тольяттинского государственного университета (Тольятти, 13–17 сентября 2021 года) : сборник материалов / ответственный редактор Д. Л. Мерсон. – Тольятти : Изд-во ТГУ. - 2021. - С. 174-176.

111. Дергач, Т. А. Научное обоснование выбора низколегированной стали и технологии изготовления нефтегазопроводных труб повышенной коррозионной стойкости / Т. А. Дергач // Сборник науч. трудов «Строительство, материаловедение, машиностроение. Сер.: «Стародубовские чтения-12». – 2012. – Вып. 64. – С. 202-210.

112. Патент № 19228 (Україна). МПК С22С 38/20. Сталь підвищеної корозійної стійкості для виготовлення труб / В. П. Сокурченко, В. С. Вахрушева, Т. О. Дергач (та ін.). власник ДП «НДТІ ім. Я. Ю. Осади». № у 2011 11595; заявл. 30.09.2011; опубл. 15.12.2006, Бюл. № 12.

113. Утевский, Л. М. Обратимая отпускная хрупкость стали и сплавов железа / Л. М. Утевский, Е. Э. Гликман, Г. С. Карк – М.: Металлургия, 1987. – 222 с.

114. Гликман, Е. Э. Исследование природы обратимой отпускной хрупкости сталей методом внутреннего трения / Е. Э. Гликман, Ю. В. Грдина, Ю. В. Пигузов // МиТОМ. - 1967. - № 4. - С. 2 – 12.

115. Садовский, В. Д. Влияние легирующих элементов на ударную вязкость конструкционных сталей и явления хрупкости при отпуске / В. Д. Садовский, Н. П. Чупракова // Труды института металлофизики и металлургии Уральского филиала АН СССР. - 1945. – С. 3 – 55.

116. Simonovic, D. Diffusion of carbon in BCC Fe in the presence of Si / D. Simonovic et al. // Phys. Rev. B. – 2010. – Vol. 81. – P. 054116.

117. Голиков, И. Н. Ванадий в стали / И. Н. Голиков, М. И. Гольдштейн, Мурзин И.И // М.: Металлургия, 1968. - 292 с.

118. Гольдштейн, М. И. Упрочнение конструкционных сталей нитридами / М. И. Гольдштейн, А. В. Гринь, Э. Э. Блэм, Л. М. Панфилова // М.: Металлургия, 1970. - 222 с.

119. Ibrahim, M. Influence of vanadium on the properties and corrosion behaviour of carbon steel / M. Ibrahim, Taha Mattar. // Steel Grips. - 2004. - Vol. 2. - № 4. - P. 274 - 278.

120. Becket, F. M. Some Effects of Zirconium in Steel / F. M. Becket // Trans. Am. Electrochem. Soc, 43. - 1923. P. 261 - 269.

121. Field, A. L. Some Effects of Zirconium in Steel / A. L. Field // Trans. Am. Inst. Mining Met. Engrs. - 1923.- Vol. 69. - P. 848 - 894.

122. Sims, C. E. Relative Deoxidizing Powers of some deoxidizers for steel / C. E. Sims, H. A. Sailer and F. W. Boulger // Trans. Am. Inst. Mining Met. Engrs. - 1949. - P. 814 - 825.

123. Zieler, W. Non-metallic inclusions in steel: their distribution through the ingot. The effects of deoxidizers, especially zirconium, sodium and calcium upon them / W. Zieler // Arch. Eisenhüttenw. - 1931.- Vol. 5. - P. 209 - 314.

124. Назюта, Л. Ю..Особенности применения циркония в качестве микролегирующего элемента / Л. Ю. Назюта, А. А. Зраенко // Матеріали XIII Міжнародної науково-практичної конференції. – 2017. - С 436.

125. Pham, Pho. Eckstein H.-J. / Pho Pham // Neue Hutte. - 1980. - № 9. Vol. 342 - 344.

126. URL: <https://samara.pulscen.ru/price/030616-ferrocirkonij> (дата обращения 06.05.2022)

127. URL: <https://www.lsst.ru/list-stalзавьяловной/list-g-k-2h1250h2500-09g2s-12-gost-19281-89/> (дата обращения 06.05.2022)

128. URL: https://nsk.pulscen.ru/products/truba_nftegazoprovodnaya_159kh8_m_m_13khfa_13khf_tu_1380_075_05757848_2013_225924960 (дата обращения 06.05.2022)

129. Маслякова, А. А. Сравнительный анализ коррозионной стойкости сталей 13ХФА и 06ГСФЦ в СО₂-содержащей среде / А. А. Маслякова // Современные проблемы материаловедения: сборник трудов II Всероссийской (национальной) научно-практической конференции, посвященной 65-летию ЛГТУ, Липецк, 18 февраля 2021 года. – Липецк: Липецкий государственный технический университет, 2021. - С. 115 - 120.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Акт внедрения результатов диссертационной работы



ООО «ИТ-Сервис»
 443001, Российская Федерация, Самара
 ул. Ульяновская/Ярмарочная, 52-55
 телефон: (846) 212-00-39, (846) 212-00-46 факс: (846) 212-00-41
 e-mail: sekr@its-samara.com
 ИНН 6315562413 КПП 631501001, ОГРН 1026300962995

УТВЕРЖДАЮ

Директор по науке ООО «ИТ-Сервис»



В.А. Ревякин
 к.т.н. Ревякин В.А.

06 августа 2022
 «06 августа 2022»

Акт

использования результатов диссертационной работы Масляковой А.А.

Настоящий акт составлен в том, что результаты диссертационной работы Масляковой Анастасии Алексеевны «Влияние легирования и термической обработки на прочность и коррозионную стойкость сталей Fe-Mn-Si в CO₂-содержащих нефтепромысловых средах» на соискание ученой степени кандидата технических наук были использованы в ООО «ИТ-Сервис» при выполнении научно-исследовательской работы.

Руководитель департамента специального металловедения

А.В. Иоффе
 д.т.н. Иоффе А.В.

Начальник отдела материаловедения

Е.А. Чистопольцева
 к.т.н. Чистопольцева Е.А.