

На правах рукописи



Зырянов Андрей Олегович

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

Специальность 05.16.09- Материаловедение (машиностроение)

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук

Самара – 2018 г.

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Тольяттинский государственный университет»

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

Официальные оппоненты: **Кудря Александр Викторович**
доктор технических наук, профессор кафедры металловедения и физики прочности федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Березовская Вера Владимировна
доктор технических наук, доцент, профессор кафедры «Металловедение» федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Пензенский государственный университет», г. Пенза

Защита диссертации состоится 01 июня 2018 г. в 16:00 на заседании объединенного диссертационного совета Д999.122.02 на базе ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет», ФГАОУ ВО «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева» по адресу: Самара, ул. Галактионовская, 141, ауд. 33.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» и на сайте

http://d99912202.samgtu.ru/sites/d99912202.samgtu.ru/files/dis_Zyaryanov.pdf

Отзывы на автореферат просьба высылать по адресу: 443100, г.Самара, ул. Молодогвардейская, 244, главный корпус.

Автореферат разослан «__» февраля 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета:



Луц Альфия Расимовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Проблема коррозии насосно-компрессорных труб (НКТ) на нефтяных месторождениях с высоким содержанием углекислого газа (CO_2) и сероводорода (H_2S), а так же зараженных бактериями, возникла сравнительно давно, но в последнее время стала более острой из-за резкого увеличения удельной частоты отказов добывающего оборудования. Увеличение добычи сырой нефти закачкой углекислого газа и повышение нефтеотдачи термической стимуляцией паром усугубляет коррозионные проблемы. Высокое содержание H_2S и CO_2 , высокая обводненность и минерализация, а также наличие других коррозионно-активных компонентов ускоряет и локализует процессы коррозионного разрушения труб и приводит к совместному проявлению нескольких видов разрушений, что усложняет проблемы выбора материалов.

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

Предложена базовая сталь 15X5М и сталь 15X5МФБЧ с широкими интервалами легирования и микролегирования. Обе стали показали повышенную стойкость к углекислотной коррозии, однако нестабильность их механических и коррозионных свойств, сложность технологии термической обработки и неопределенность по работоспособности на месторождениях с высокой агрессивностью сред ограничили использование этих сталей только производством опытных партий НКТ. Требуется значительная доработка стали 15X5МФБЧ как по выбору рационального химического состава, так и по выбору структурного состояния, обеспечивающего сочетание высоких механических свойств с высокой коррозионной стойкостью в агрессивных нефтепромысловых средах.

Необходимы значительные исследования для получения надёжных представлений о механизмах, кинетике и взаимодействии происходящих коррозионных процессов, а также для выяснения причин локализации и ускорения разрушения. Вопрос осложняется тем, что результаты лабораторных испытаний на стойкость к углекислотной коррозии в значительной степени зависят от особенностей используемой методики и не всегда дают сопоставимые значения с результатами других лабораторий и с натурными испытаниями. Это требует расширения объёма промысловых испытаний, на которых целесообразно базировать основные выводы и принимаемые решения.

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

Объект исследования: стали, используемые для производства труб нефтяного сортамента.

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

Цель работы: повышение эксплуатационных свойств НКТ в средах с высоким содержанием CO_2 , H_2S и бактериальной зараженностью на основе доработки состава и структурного состояния стали 15X5МФБЧ.

Для достижения указанной цели были поставлены и решены следующие задачи:

1. Провести анализ накопления повреждаемости и развития коррозионно-механического разрушения НКТ в процессе эксплуатации в нефтепромысловых средах с высоким содержанием CO_2 и в средах, с высоким содержанием CO_2 и H_2S и бактериальной зараженностью.
2. Усовершенствовать существующую методику лабораторных испытаний на стойкость к углекислотной коррозии.
3. Разработать методику промысловых испытаний НКТ в действующих скважинах с образцами сравнения в одной лифтовой колонне или сменой лифтовых колонн в одной скважине.
4. Исследовать влияние содержания хрома, ванадия и модифицирования редко-земельными металлами (РЗМ) на механизм и кинетику развития углекислотной и многофакторной коррозии.
5. Уточнить состав стали 15X5МФБЧ, разработать технические условия и изготовить опытную партию НКТ.
6. Исследовать влияние термической и термомеханической обработок на механические и коррозионные свойства стали 15X5МФБЧ и предложить рациональные режимы термической обработки НКТ.
7. Провести полный комплекс промысловых испытаний НКТ из стали 15X5МФБЧ на месторождениях и в скважинах с высокой агрессивностью добываемых сред, провести сравнительный анализ с обычно используемыми НКТ.

Методы исследования. Использовалась методология научных исследований, применяемых в материаловедении, в частности, комплекс современных методов исследований микроструктуры, фазового рентгеноструктурного анализа, локального анализа химического состава, механических и коррозионных свойств металла и продуктов коррозии, что позволило получить представление о влиянии состава и структурного состояния стали на развитие коррозионно-механического разрушения стальных труб в лабораторных и эксплуатационных условиях. Экспериментальные исследования выполнены аккредитованными или аттестованными лабораториями по стандартным и международным методикам с компьютерной обработкой полученных результатов. Большое внимание уделено разработке и использованию промысловых испытаний и оценке работоспособности НКТ.

Достоверность и обоснованность научных результатов обеспечивается применением различных методов и достаточным объёмом исследований

свойств и структурного состояния металла; сходимостью результатов, полученных при лабораторных и промышленных испытаниях; соответствием результатов и выводов основным положениям современных представлений материаловедения, теорий прочности и коррозионного разрушения материалов; положительными результатами внедрения в производство.

Научная новизна (п.п. 1,3,6,9 паспорта специальности 05.16.09):

1. Впервые обнаружено, что при длительном пребывании в CO_2 -содержащих средах на поверхности стали с 5% Cr под продуктами углекислотной коррозии образуется защитная пассивирующая плёнка, прерывающая контакт металла с агрессивной средой.
2. Показано, что добавление в сталь ванадия обогащает им продукты углекислотной коррозии (на порядок выше содержания в стали) и повышает стойкость стали к углекислотной коррозии.
3. Экспериментально установлено, что при близких механических свойствах, бейнитные стали после нормализации и отпуска обеспечивают более высокую стойкость к углекислотной коррозии по сравнению с закалкой и отпуском.
4. Впервые показаны особенности развития коррозионного разрушения в процессе эксплуатации НКТ в скважинах с высоким содержанием CO_2 , H_2S и бактериальной заражённостью, что выражается в образовании в продуктах углекислотной коррозии прослоек и включений сульфидов железа. Включения нарушают сплошность и снижают защитные свойства слоя.

Практическая значимость:

1. Совершенствование методики лабораторных испытаний на стойкость к углекислотной коррозии (измерение концентрации ионов Fe^{2+} в коррозионной среде, периодичная замена среды и дополнительная оценка скорости коррозии по толщине слоя продуктов коррозии), позволило повысить точность измерений.
2. Разработана методика промышленных испытаний НКТ, позволившая в составе одной лифтовой колонны или последовательной эксплуатацией колонн в одной скважине получить сравнительные результаты повреждаемости и работоспособности НКТ из разных марок сталей или с разным структурным состоянием.
3. Уточнен состав стали 15X5МФБЧ и разработаны технические условия на производство НКТ, по которым получены опытные партии и налажено серийное производство.
4. Для уточненной по составу стали 15X5МФБЧ построена термокинетическая диаграмма распада переохлажденного аустенита, что позволяет целенаправленно выбрать и получить структурное состояние и режимы её термической и термомеханической обработки.
5. Предложены режимы термической обработки стали 15X5МФБЧ, обеспечившие сочетание высоких механических свойств с высокой коррозионной стойкостью в агрессивных нефтепромысловых средах.
6. Промысловые испытания НКТ из доработанной стали 15X5МФБЧ показали:
 - наработка на отказ (по усредненным значениям пяти скважин) в средах с высоким содержанием CO_2 в 16 раз выше, чем для НКТ из традиционных сталей;

- наработка на отказ в средах с высоким содержанием CO_2 и H_2S и бактериальной зараженностью, при комплексном воздействии углекислотной, сульфидной и бактериальной коррозии в 4,8 раза выше, чем для НКТ из традиционно используемых сталей.

Положения, выносимые на защиту:

1. Методики промышленных испытаний и результаты исследования изменения состояния НКТ в процессе эксплуатации в лифтовых колоннах.
2. Результаты исследований влияния состава и структурного состояния стали на формирование состава слоев продуктов коррозии и стойкость к углекислотной коррозии.
3. Результаты лабораторных исследований влияния модифицирования стали редкоземельными металлами на стойкость к бактериальной коррозии.
4. Результаты промышленных сравнительных испытаний повреждаемости и работоспособности НКТ из доработанной стали 15X5МФБЧ и НКТ из традиционных сталей.
5. Особенности формирования продуктов коррозии и защитных пленок в средах, насыщенных CO_2 и H_2S .
6. Состав стали и технология термической обработки НКТ из стали 15X5МФБЧ, обеспечившие повышенную работоспособность труб в месторождениях с высокой агрессивностью добываемых нефтяных сред.

Реализация результатов работы

В настоящее время отлажено производство разработанных НКТ, лифтовые колонны из которых используют в месторождениях и скважинах с высокой агрессивностью нефтепромысловых сред. Экономический эффект от замены одной лифтовой колонны традиционных НКТ на колонну из разработанных НКТ составляет более 2 млн рублей.

Связь работы с научными программами и производством

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

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав и списка источников из 110 наименований. Работа содержит 155 страниц основного текста, 75 рисунков, 23 таблицы и 2 приложения.

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

элементами научной школы для молодежи (Тольятти, 2017 г); Международной конференции «Коррозия в нефтяной и газовой промышленности» (Самара 2016, 2017 гг.).

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

Личный вклад автора. Все эксперименты в диссертации выполнены при участии автора, эксперименты по подбору режимов термической обработки НКТ из доработанной марки стали и по влиянию микроструктуры сталей на стойкость к углекислотной коррозии проведены лично автором. Им выполнен анализ и интерпретация результатов, сформулированы основные положения и выводы. Автор принял участие в разработке нормативно-технической документация (ТУ) и организации промышленного производства труб.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследований, отмечено научное и прикладное значение работы, перечислены основные положения, выносимые на защиту, приведена структура диссертационной работы, а так же даны сведения об апробации работы и публикациях автора.

Глава 1. Аналитический обзор и постановка задачи исследования.

Приведены представления о существующих механизмах коррозионного разрушения НКТ в нефтепромысловых средах: углекислотная коррозия, сульфидное коррозионное растрескивание под напряжением, совместное воздействие CO_2 и H_2S , бактериальная коррозия.

Рассмотрены вопросы влияния внешних (температура, давление, pH, состав нефтепромысловых сред и др.) и внутренних факторов (химический состав, фазовый состав и структура стали, состояние поверхности и др.) на стойкость стали к коррозионному разрушению в нефтепромысловых средах, содержащих CO_2 и H_2S . Показано, что кинетика формирования, морфология, фазовый и химический состав продуктов коррозии оказывают решающее значение на развитие коррозионных процессов. Образующиеся на поверхности стали продукты коррозии могут как обладать защитными свойствами, так и ускорять коррозионное разрушение.

Описаны основные способы повышения коррозионной стойкости стали, заключающиеся в рациональном выборе легирующих и модифицирующих добавок и структурного состояния стали, обеспечивающего также заданный уровень прочностных и вязкопластических свойств.

Наиболее благоприятными по высокой стойкости в CO_2 -содержащих средах являются базовая сталь 15X5M и сталь 15X5МФБЧ. Сталь 15X5МФБЧ по патенту (№2371508 «коррозионно-стойкая сталь для насосно-компрессорных и обсадных труб») представлена широкими пределами концентраций легирующих и модифицирующих компонентов, что требует её доработки и конкретизации состава. Также для неё отсутствует представление о влиянии структуры и фазового состава на механические и коррозионные свойства и не подобраны режимы термической обработки НКТ. Не ясен вопрос работоспособности стали 15X5МФБЧ в высокоагрессивных нефтепромысловых средах (насыщенные CO_2 , H_2S и

зараженные бактериями нефтяного биоценоза), что дополнительно требует разработки методики специальных промысловых испытаний.

По результатам анализа литературных источников и для развития промышленного освоения перспективной стали 15X5МФБЧ сформулированы цели работы и основные задачи исследований, необходимые для решения поставленной цели.

Глава 2. Объекты и методы исследований.

Посвящена описанию выбора объектов, методов исследований и разработке экспериментальных методик испытаний.

В качестве объектов исследований использованы четыре группы сталей, отличающихся по функциональному назначению:

- стали, используемы в настоящее время для изготовления НКТ;
- стали разного состава для выбора рационального легирования;
- базовая сталь и её исследуемые варианты по микролегированию, модифицированию и структурному состоянию;
- доработанная сталь.

Химический состав объектов исследования приведён в таблице 1.

Выбранный состав сталей позволил дополнительно изучить влияние содержания хрома, легирования молибденом, микролегирования ванадием, а так же модифицирования РЗМ на изменение механических свойств и коррозионной стойкости трубных сталей.

Таблица 1. Химический состав исследуемых трубных сталей

Марка стали	Содержание элементов, % (масс.)									
	C	Si	Mn	Cr	Mo	V	Nb	Al	S	P
20	0,22	0,27	0,69	0,08	-	0,04	-	0,031	0,010	0,013
20Ф	0,21	0,29	0,73	0,09	-	0,08	-	0,035	0,017	0,013
35Г2С	0,35	0,48	1,41	0,02	-	0,02	-	0,018	0,031	0,020
32Г2Ф	0,34	0,20	0,84	1,05	0,01	0,15	-	0,028	0,014	0,012
32ХГ	0,32	0,25	0,68	1,01	0,02	0,01		0,032	0,013	0,010
40Х	0,39	0,32	0,66	0,97	-	-	-	0,027	0,008	0,014
26ХМФА	0,26	0,18	0,54	0,87	0,52	0,04	-	0,035	0,006	0,009
18ХМ	0,17	0,29	0,55	0,96	0,16	0,09	0,045	0,036	0,008	0,011
20Х3М	0,18	0,25	0,47	3,07	0,17	0,04	-	0,030	0,008	0,014
18Х3М	0,19	0,31	0,60	2,61	0,20	0,07	0,04	0,027	0,002	0,011
15Х5М	0,14	0,38	0,39	4,62	0,46	0,04	-	0,020	0,006	0,011
15Х5МФБЧ	0,14	0,38	0,70	4,52	0,44	0,08	0,06	0,05	0,007	0,007

Выбор методов исследований основан на необходимости получения информации о связи состава и структуры сталей с механическими свойствами и коррозионной стойкостью в нефтепромысловых средах. Коррозионные свойства во многом определяются строением и составом образующегося слоя продуктов коррозии, зависимость которых от состава и структуры корродирующей стали также требует подробного исследования.

В работе были использованы следующие методы исследований:

- металлографический анализ с применением оптической (на микроскопе ME-2278 фирмы UNION и GX51 фирмы Olympus) и растровой электронной микроскопии (микроскоп INSPECT S фирмы FEI);
- локальный спектральный анализ с применением энергодисперсионного микрорентгеноспектрального анализатора EDAX и растрового электронного микроскопа, для определения состава локальных зон и

- включений в сталях, а также химического состава и распределения элементов на поверхности и в сечениях продуктов коррозии;
- фазовый рентгеноструктурный анализ продуктов коррозии (рентгеновский дифрактометр ДРОН-3);
- испытания на одноосное растяжение по ГОСТ 1497 с определением значений σ_b , $\sigma_{0,2(T)}$ и δ ;
- испытания на ударный изгиб по ГОСТ 9454 на маятниковом копре при температурах от +20 до -70°C, на образцах с V-образным надрезом;
- оценка твердости методом Роквелла по ГОСТ 9013;
- лабораторные испытания на стойкость сталей к сульфидному коррозионному растрескиванию под напряжением по стандарту NACE TM0177 (методы А, С и Д);

Информацию о механизмах и кинетике развития коррозионных повреждений дают лабораторное моделирование происходящих процессов и натурные (промышленные) испытания. Наиболее проблемными являются испытания на стойкость образцов и труб в CO_2 -насыщенных средах и $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{S}$ - насыщенных средах. Разработке и улучшению методик этих испытаний уделено наибольшее внимание:

- в методику лабораторных испытаний на стойкость к углекислотной коррозии внесены следующие изменения: введено измерение концентрации ионов Fe^{2+} в коррозионной среде, периодическая замена среды и дополнительная оценка скорости коррозии по толщине слоя продуктов коррозии, что повысило надежность получаемых результатов;
- разработана методика промышленных испытаний состояния НКТ в действующих скважинах, позволяющая использовать образцы сравнения в одной лифтовой колонне или в одной скважине последовательно испытывать колонны из разных НКТ.

Экспериментальные исследования выполнены аккредитованными или аттестованными лабораториями по российским и международным стандартам с компьютерной обработкой полученных результатов.

Глава 3. Выбор состава и структурного состояния, обеспечивающих высокую стойкость разрабатываемой стали в CO_2 содержащих средах

Рассмотрены вопросы влияния состава стали, модифицирующей обработки и структурного состояния на стойкость к углекислотной коррозии. Описан выбор и предложены меры по доработке состава стали 15X5М для производства НКТ, повышенной коррозионной стойкости. Разработаны технические условия на производство НКТ из доработанной марки стали.

Для оценки влияния хрома исследования проводили на сталях с разным содержанием хрома. Стали, легированные хромом (18ХМ, 20Х3М и 15Х5М), подвергали улучшению (закалка + высокий отпуск), что обеспечило им близкое структурное состояние (смеси феррита с глобулярным цементитом). Сталь 37Г2Ф подвергали нормализации, поэтому она имела феррито-перлитную структуру.

Образцы из указанных марок сталей выдерживали в CO_2 -насыщенной среде при температуре 60°C и парциальном давлении CO_2 1,5 атм в течение 120 часов.

Таблица 2. Химический состав исследуемых трубных сталей и скорость углекислотной коррозии

Марка стали	Массовая доля элементов, %									Скорость коррозии, мм/год
	C	Si	Mn	Cr	Al	V	Mo	P	S	
37Г2Ф	0,38	0,28	1,54	0,05	0,032	0,084	–	0,013	0,011	2,3
18ХМ	0,17	0,29	0,55	0,96	0,036	0,068	0,16	0,011	0,008	1,8
20Х3М	0,19	0,31	0,6	2,61	0,027	0,063	0,20	0,011	0,002	1,4
15Х5М	0,14	0,34	0,56	4,67	0,039	0,054	0,41	0,011	0,004	1,0

Коррозионные процессы, протекающие в лабораторных условиях со статичной средой, имеют определенные особенности. Кроме слоя продуктов коррозии, образующихся на месте растворенного металла, может дополнительно образовываться слой осадочных отложений из кристаллов FeCO_3 . Образцы сталей, не содержащих хрома, после нескольких суток выдержки в статичной испытательной среде покрывались слоем осадочных отложений (кристаллы карбоната железа), что препятствует контакту металла с испытательной средой и тормозит коррозионные процессы. Образование слоя осадочных отложений из кристаллов FeCO_3 обусловлено интенсивным растворением приповерхностного слоя металла на начальном этапе испытаний, и, как следствие, быстрым пересыщением испытательного раствора ионами железа (рисунок 1).

Наличие хрома в составе стали приводит к формированию продуктов коррозии обогащенных хромом. Рентгеноструктурный анализ фазового состава продуктов коррозии на хромсодержащих сталях 18ХМ, 20Х3М и 15Х5М показал, что кроме фазы FeCO_3 , имеется рентгеноаморфная фаза (предположительно $\text{Cr}(\text{OH})_3$) о чем свидетельствует гало, выявленное на рентгенограммах. С увеличением концентрации хрома в стали многократно увеличивается его содержание в продуктах коррозии, и, соответственно, доля аморфной составляющей. Образуются плотные защитные слои обогащенных хромом продуктов коррозии. Замедляется коррозионное разрушение металла и интенсивность насыщения испытательной среды ионами железа, что, соответственно, снижает вероятность образования осадочных отложений. На образцах из стали 37Г2Ф (без хрома) образуется сплошной слой осадочных отложений (кристаллы FeCO_3); на стали 18ХМ (1% Cr) осадочный слой меньше по толщине (на отдельных участках отсутствует); на сталях 20Х3М (3% Cr) и 15Х5М (5% Cr) осадочные отложения не образуются.

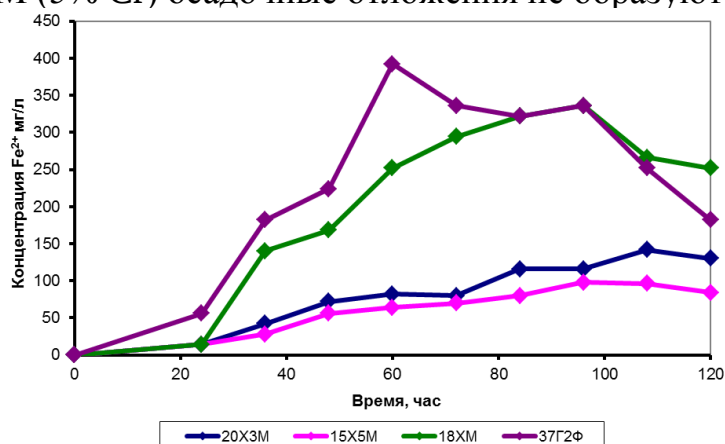


Рисунок 1 – Зависимость концентрации ионов железа в испытательной среде от времени выдержки

Влияние ванадия исследовали на образцах из стали 20ФА двух плавов с различным содержанием V (0,04% и 0,08%). Для уменьшения вероятности образования слоя осадочных отложений периодически обновляли испытательный раствор. Полученные значения скорости коррозии, усредненные по шести образцам, для каждой из плавов стали приведены в таблице 3.

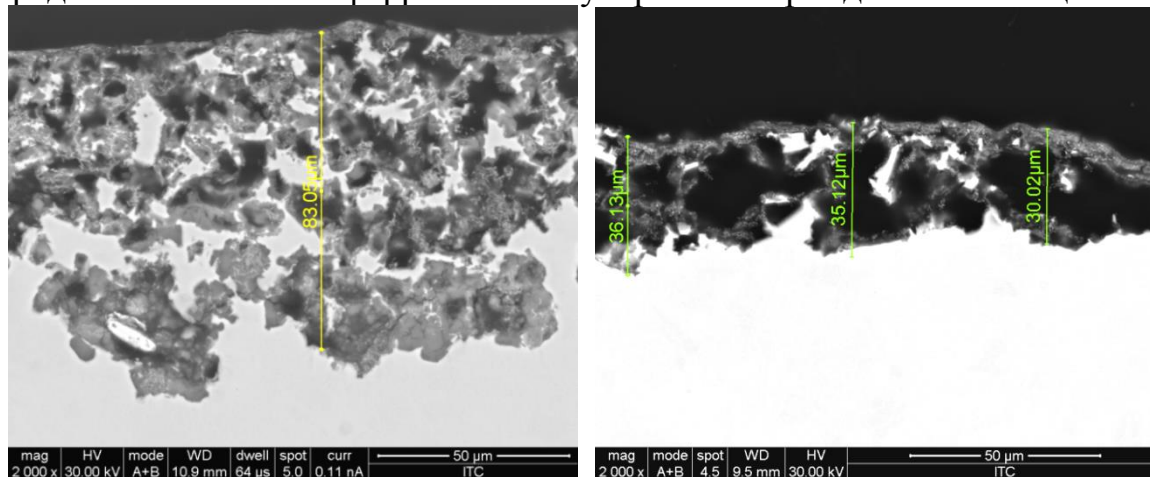
Характер коррозионного разрушения в продуктах коррозии образцов из стали 20ФА с 0,08% V (рисунок 2б) аналогичен тому, что наблюдается на стали с 0,04% V (рисунок 2а), однако глубина коррозионного поражения значительно меньше. Содержание ванадия в продуктах коррозии составляет 0,8÷1,2 масс. %.

Таблица 3. Химический состав исследуемых трубных сталей и скорость углекислотной коррозии

Марка стали	Массовая доля элементов, %								Скорость коррозии, мм/год
	C	Si	Mn	Cr	Al	V	P	S	
20ФА 0,04%V	0,19	0,24	0,41	0,08	0,030	0,039	0,006	0,003	5,0
20ФА 0,08%V	0,20	0,26	0,39	0,09	0,035	0,081	0,010	0,006	3,0

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

Влияние структуры и термической обработки на стойкость к CO₂ - коррозии исследовали на образцах, вырезанных из НКТ распространенных марок сталей в различном структурном состоянии (таблица 4). Образцы в горячекатаном состоянии и после нормализации имели ферритно-перлитную структуру и отличались размером зерна. Микроструктура образцов после термообработки по режимам закалка + отпуск и нормализация + отпуск была представлена смесью феррита с глобулярными карбидными частицами.



а)

б)

Рисунок 2 – Сечение продуктов коррозии на образцах после коррозионных испытаний в CO₂-насыщенной среде: а – 20ФА с 0,04% V; б – 20ФА с 0,08% V

Скорость коррозии определяли в модельной CO₂-содержащей среде, P (CO₂)= 1,5 атм., T= 80°C. Длительность выдержки образцов в испытательной среде – 240 часов.

Проведенные исследования показали, что изменение структурного состояния менее существенно воздействует на стойкость стали к углекислотной коррозии по сравнению с изменением химического состава. Можно отметить следующие особенности влияния структуры:

- пластинчатая форма цементита по сравнению с глобулярной снижает интенсивность коррозионного разрушения;
- для сталей с бейнитной структурой замена термической обработки (закалка+отпуск на нормализацию + отпуск) без значительного изменения механических свойств повышает стойкость к углекислотной коррозии.

Таблица 4. Вид термической обработки, механические свойства, структура, размер зерна и скорость коррозии исследуемых сталей

Марка стали	σ_B	σ_T	Режим ТО	Микроструктура	Размер зерна, мкм	Скорость лок. корр. мм/год	Скорость общей корр., мм/год
	МПа						
38Г2СФ	830	490	г/к	Феррит + перлит	60-80	1,7	1,4
	755	500	норм+отп*	Феррит + перлит	15-25	1,1	0,8
40Х	765	685	г/к	Феррит + перлит	70-90	1,8	0,9
	890	610	норм	Феррит + перлит	30-70	2,1	0,9
32ХГ	715	515	зак+отп*	Ф + округл. карбиды	20-30	2,4	1,4
35ХГ	880	610	г/к	Феррит + перлит	30-50	2,0	1,8
26ХМФА	720	660	норм+отп*	Ф + зернистый и пластинчатый перлит	10-20	2,0	1,5
	745	660	зак+отп*	Ф + округл. карбиды	10-20	2,3	1,7
20Х3М	750	650	норм+отп*	Ф + округл. карбиды	10-20	1,3	1,2
	745	640	зак+отп*	Ф + округл. карбиды	10-20	2,0	1,8

* – высокотемпературный отпуск

* – высокотемпературный отпуск

Проведенные нами ранее исследования влияния модифицирования РЗМ на коррозионную стойкость стали 13ХФА показали, что с ростом в стали концентрации церия и лантана возрастает стойкость к бактериальной коррозии. Необходимо установить, распространяется ли обнаруженный эффект бактерицидного воздействия церия и лантана, на все группы трубных сталей нефтяного сортамента. Для этого исследовали влияние РЗМ на стали с более высоким легированием, особенно такими элементами как хром и молибден, которые сами повышают коррозионную стойкость сталей в нефтепромысловых средах.

Проведены сравнительные микробиологические испытания образцов из стали 15Х5М (4,6% Cr, 0,46% Mo и 0,04% V) и 15Х5МФБЧ. В качестве контрольного объекта с низкой стойкостью к бактериальной коррозии были использованы образцы из стали 17Г1С. Результаты микробиологических испытаний приведены в таблице 5.

Таблица 5. Результаты микробиологических испытаний

Марка стали	Биохимические показатели на поверхности образцов через 429 суток выдержки			
	Белок, мг/л	Дегидрогеназа, мкг/мл	Глубина коррозионных повреждений, мкм	Скорость коррозии, мм/год
17Г1С	1135	30	430	0,5
15Х5М	1006	3	170	0,2
15Х5МФБЧ	721	2	80	0,1

Испытания сталей проводились с использованием коррозионно-активных бактерий нефтяного биоценоза. Образцы выдерживались в питательной среде, зараженной бактериями, в течение 429 суток при температуре 55°C. Видно, что минимальные значения биохимических показателей и, как следствие, минимальную скорость коррозии имели образцы из стали 15X5МФБЧ.

На основе проведенных исследований и литературных данных по влиянию химического состава (содержание Cr и Mo) на стойкость сталей к углекислотной коррозии, а также опыта эксплуатации НКТ в средах, насыщенных CO₂ и H₂S, нами в качестве базовой выбрана сталь 15X5М. В стали 15X5М сокращено содержание вредных примесей, проведено микролегирование ванадием и ниобием, модифицирование P3M, что обусловило создание перспективной марки стали 15X5МФБЧ.

Для обеспечения производства НКТ из предложенной марки стали были разработаны изменения №2 к уже существующим ТУ 14-158-124-2001 «Трубы стальные бесшовные горячедеформированные насосно-компрессорные с увеличенным ресурсом эксплуатации для газовых и нефтяных месторождений», устанавливающие требования к химическому составу, механическим и коррозионным свойствам. Кроме того было разработано техническое соглашение на поставку трубной заготовки, дополняющее требования к химическому составу и целевой состав предложенной стали (таблица 6).

Таблица 6. Требования ТУ, ТС и целевой химический состав стали 15X5МФБЧ

	C	Si	Mn	Cr	Mo	V	Nb	Al	P3M	P	S	N	H	Ca/S
патент №2371508	≤0,16	0,30-0,50	0,50-0,70	3,0-6,0	0,40-1,00	0,04-0,10	0,04-0,10	0,02-0,05	0,005-0,015	≤0,01	≤0,01	–	–	–
Требования ТУ 14-158-124-2001	0,13-0,16	0,30-0,40	0,50-0,70	4,5-5,0	0,40-0,60	0,03-0,06	0,03-0,06	0,02-0,05	–	≤0,015	≤0,015	*	–	–
Требования ТС	0,13-0,16	0,30-0,40	0,50-0,70	4,5-5,0	0,40-0,60	0,04-0,06	0,03-0,06	0,02-0,05	**	≤0,015	≤0,003	≤0,009	≤0,002	≥1
15X5МФБЧ Целевой состав	0,14	0,35	0,60	4,6	0,42	0,05	0,04	–	–	–	–	–	–	–
* - при содержании азота менее 0,008% массовая доля ванадия не нормируется ** - сталь подвергают модифицирующей обработке P3M-содержащей порошковой проволокой из расчета введения 0,12-0,16кг P3M на тонну стали														

Глава 4. Доработка технологии термической обработки НКТ из стали 15X5МФБЧ.

Посвящена вопросу разработки технологии производства НКТ из стали 15X5МФБЧ, обеспечивающей получение высоких прочностных свойств и коррозионной стойкости.

Для получения представлений о температурных интервалах фазовых превращений и возможности направленного выбора режимов термической и термомеханической обработок для стали 15X5МФБЧ была построена термокинетическая диаграмма, из которой видно, что предложенная сталь обладает повышенной устойчивостью переохлажденного аустенита.

В дополнение к штатному режиму прокатки НКТ был предложен опытный режим, отличающийся температурой редуцирования. В штатном режиме температура труб на выходе из печи подогрева перед редуцированием составляет 850÷900°C, в опытном – 700÷750°C. Целью

создания новой технологии являлось желание исключить или уменьшить выделение сплошной карбидной сетки по границам бывшего аустенитного зерна, снизить трудоемкость производства НКТ за счет исключения нагрева заготовки между автоматическим и редуционным станами, а также при окончательной термической обработке труб (нормализация + отпуск) использовать только отпуск.

В структуре стали, прокатанной по штатному режиму, просматриваются границы бывшего аустенитного зерна (размером 20-30 мкм). От границ аустенитного зерна сдвиговым путем сформировались колонии верхнего и нижнего бейнита. По границам бывших аустенитных зерен образовались зерна избыточного феррита (размером не более 5-7 мкм).

Структура металла после прокатки по опытному режиму (редуцирование при пониженной температуре) по сравнению с металлом, прокатанным по штатной технологии, равномерна по толщине стенки, но разнородна по структурным составляющим и представлена бейнито-мартенситной смесью с большим количеством аусто-мартенсита. Выделение избыточного феррита не наблюдается. Бейнитная составляющая структуры представлена колониями реечного верхнего и нижнего бейнитов. Размер бывшего аустенитного зерна составляет 20-40 мкм.

Металл образцов НКТ из стали 15Х5МФБЧ после прокатки по штатному и опытному режиму характеризуется высоким значением твердости (42-43HRC).

Образцы НКТ, после прокатки по штатному режиму, подвергали нормализации с 900°C (выдержка 1 час) и последующему отпуску 1 час при температурах 700, 710, 720, 730, 740 и 750°C. Образцы НКТ, прокатанных по опытному режиму, подвергали только отпуску при температурах 730, 740, 750 и 760°C. Полученные значения механических и коррозионных свойств приведены в таблице 7.

Таблица 7. Зависимость механических и коррозионных свойств металла НКТ из стали 15Х5МФБЧ от режимов термообработки

Режим ТО	σ_B , МПа	σ_T , МПа	σ_T / σ_B	δ_5 , %	HRA	KCV ⁻⁵⁰ , кгс·м/см ²	ДВС, %	σ_{th} , %	K _{1ssс} , МПа·м ^{1/2}
Образцы НКТ после прокатки по штатному режиму									
норм +отп 700	780	645	0,83	20,7	60,9	15,8	67	неуд	12,7
норм +отп 710	775	645	0,84	18,8	60,6	18,8	81	неуд	27,3
норм +отп 720	750	620	0,83	19,2	59,5	23,1	97	неуд	26,5
норм +отп 730	710	560	0,79	21,6	58,3	25,1	100	75%	31,5
норм +отп 740	695	545	0,78	18,2	58,0	26,0	100	75%	28,5
норм +отп 750	675	535	0,79	22,6	57,6	25,5	100	75%	30,1
Образцы НКТ после прокатки по штатному режиму									
Отпуск 730	815	725	0,89	15,4	62,1	21,5	88	неуд	–
Отпуск 740	765	635	0,83	17,1	61,1	22,5	80	неуд	–
Отпуск 750	725	620	0,85	17,7	59,5	26,9	100	неуд	–
Отпуск 760	685	545	0,79	19,4	58,3	27,3	100	неуд	–
Требования ТУ	≥647	≥519	≥0,85	≥16,0	≥ 60,9	≥10	≥50	≥75	≥25

Микроструктура НКТ, прокатанных по штатному режиму и подвергнутых нормализации, однородна по толщине стенки и представлена смесью низкотемпературных продуктов распада аустенита: верхним и нижним бейнитом, избыточным ферритом, а также микрообъемами

остаточного аустенита (аусто-мартенсита). Размер бывшего аустенитного зерна не превышает 15-20мкм.

Отпуск в диапазоне температур 700-750°C привел к распаду бейнитной структуры и остаточного аустенита на феррито-карбидную смесь. Карбидная фаза выделилась как по границам, так и внутри ферритных зерен и распределена по объему относительно равномерно.

Повышение температуры отпуска от 700°C до 750°C приводит к снижению прочностных и росту пластических свойств металла. В интервале температур 710 – 730°C зафиксировано наиболее выраженное изменение прочностных и пластических свойств металла, которое вызвано особенностями карбидных превращений в структуре стали.

Для труб из стали 15X5МФБЧ, прокатанных по штатному режиму, термическая обработка (нормализация 900°C, 1 час и отпуск при 730°C, 1 час) обеспечивает значения прочностных, вязкопластических и коррозионных свойств в соответствии с ТУ 14-158-124-2001, изм. 2. Эти режимы приняты нами как наиболее рациональные при производстве НКТ из стали 15X5МФБЧ. Для НКТ, прокатанных по опытному режиму (редуцирование при пониженной температуре и исключение нормализации из термообработки), получают высокие значения прочности, но металл не удовлетворяет требованиям нормативной документации по стойкости к СКРН. Такая, менее затратная (исключающая нормализацию) технология получения более высоких групп прочности, может быть использована при изготовлении НКТ, предназначенных для эксплуатации в средах с малым содержанием H₂S.

Глава 5. Промысловые испытания НКТ

Описывается проведение промысловых испытаний НКТ из стали 15X5МФБЧ в действующих скважинах с повышенной коррозионной агрессивностью добываемых сред. Показаны связи механизма, кинетики и особенностей коррозионного разрушения от состава нефтепромысловых сред и расположения НКТ в скважине. Проведён сравнительный анализ работоспособности (наработка на отказ) НКТ из стали 15X5МФБЧ.

Промысловые испытания НКТ были проведены в скважинах коррозионного фонда: Возейского (скв.1177) и Усинского (скв.4266) месторождений ООО «ЛУКОЙЛ-Коми»; Западно-Полуденного (скв. 427), Северного (скв.254 и 506), Восточно Вахского (скв.824 и 879), месторождений ОАО «Томскнефть» ВНК. В таблице 8 приведены состав добываемых сред и результаты по наработке на отказ НКТ из стали 15X5МФБЧ и НКТ обычного исполнения.

Скважина №1177 характеризуется высоким содержанием CO₂ при незначительном содержании H₂S; скважина №4266 отличается высоким содержанием H₂S при повышенном содержании CO₂. Среда обеих скважин заражены коррозионно-активными бактериями нефтяного биоценоза. Все пять скважин ОАО «Томскнефть» ВНК имеют крайне высокое содержание CO₂ при отсутствии H₂S и по составу близки к скважине №1177 Возейского месторождения.

Таблица 8. Состав среды и результаты промысловых испытаний

Место- рождение/№ скв.	Н ₂ O, %	в воде		Cl- г/л	Мине- рали- зация, г/л	Наработка НКТ обычного исполнения*, сут	Наработка опытных НКТ, сут	Изменение наработки относительно обычных НКТ	Ведущий механизм коррозии + отягчающие факторы
		CO ₂ , мг/л	H ₂ S, мг/л						
ООО «ЛУКОЙЛ-Коми»									
Усинское/ 4266	88	79,2	92,9	18,7	31,2	230	1100	4,8	Углекислотный + сульфиды, биокоррозия
Возейское/ 1177	95	202,4	4,8	34,6	59,5	395	827	2,1	Углекислотный + биокоррозия
ОАО «Томскнефть» ВНК									
Западно- Полуденное/427	–	160	0,0	12,9	22,0	122	1107	9,1	нет данных
Северное/254	–	980	0,3	9,9	16,5	98	1411**	14,4	нет данных
Северное/506	–					101	790	7,8	углекислотная язвенная коррозия
Восточный Вах/824	–	350	0,1	20,0	32,8	77	2083	27,1	равномерная углекислотная коррозия
Восточный Вах/879	–	410	0,0	20,0	33,0	111	1687	15,2	

* – наработка по трем последним подвескам

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

Коррозия и разрушение НКТ в скважине №1177.

Общая наработка НКТ из стали 15Х5МФБЧ в скважине №1177 составила 855 суток (4 спускоподъемные операции). В качестве образцов сравнения использовали НКТ из стали 35Г2С, которые ранее работали в этой скважине и вышли из строя по причине сквозной язвенной коррозии через 129 суток. Отбор образцов НКТ для исследования был проведен после 540 суток эксплуатации.

Проведенный анализ состояния НКТ из стали 15Х5МФБЧ и 35Г2С после эксплуатации в скважине №1177 показал:

- НКТ из стали 15Х5МФБЧ подверглись общему относительно равномерному утонению. Рассчитанная по максимальному утонению стенки скорость коррозии не превышает 0,35мм/год, в то время как НКТ из стали 35Г2С подвержены язвенной коррозии со скоростью ~15мм/год.
- Продукты коррозии на НКТ из стали 15Х5МФБЧ представлены однородным плотным слоем, состоящим преимущественно из рентгеноаморфной хромсодержащей фазы Cr(OH)₃, а также небольшим количеством оксидов, метагидроксидов и сульфидов железа. Концентрация хрома в продуктах коррозии достигает 27-30%.
- Продукты коррозии на НКТ из стали 35Г2С представлены преимущественно карбонатом железа FeCO₃, и небольшим количестве оксидов и метагидроксидов железа.
- Интенсивность бактериальной коррозии на НКТ из стали 15Х5МФБЧ значительно ниже, чем на НКТ из стали 35Г2С.

После длительной эксплуатации НКТ из стали 15Х5МФБЧ в средах насыщенных СО₂ на внутренней поверхности труб после естественного повреждения или удаления продуктов коррозии обнаруживаются участки с

блестящей поверхностью (рисунок 3). Темные участки на снимке являются хромсодержащими продуктами коррозии. Остальная часть имеет вид подтравленного металла, с явно выделяющейся микроструктурой. Такой вид поверхности позволяет предположить, что металл покрыт очень тонкой (менее 1мкм) пленкой, прозрачной для электронного микроскопа, которая пассивирует поверхность.

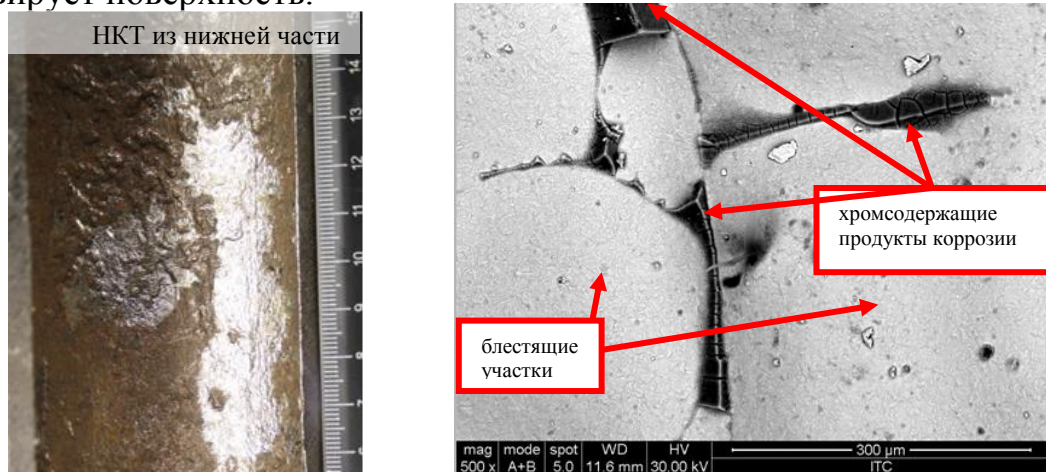


Рисунок 3 – Поверхность НКТ из стали 15X5МБЧ после 540 суток эксплуатации в скважине №1177: а и б – разное увеличение

Изучение состава тонких поверхностных слоев было проведено с использованием рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. В качестве образца сравнения был подготовлен образец из стали 15X5МФБЧ, предварительно обработанный наждачной бумагой и отшлифованный на алмазной пасте. Было установлено, что на блестящей поверхности хром и железо находятся преимущественно в окисленном состоянии (Таблица 9). Так, например, отношение содержания Cr-O к Cr на участке блестящей поверхности в 20 раз превышает их отношение на отшлифованном металле. Образование такой пассивирующей пленки, по-видимому, является основным фактором, определяющим стойкость металла к углекислотной коррозии в условиях рассматриваемой нефтяной скважины.

Таблица 9. Результаты исследований поверхности НКТ с применением XPS

Объект исследования	Оцениваемые параметры		
	Cr/Fe	Cr-O/Cr	Fe-O/Fe
Образец сравнения	0,05	0,8	0
Образец НКТ после эксплуатации	0,114	20,1	1,6

Коррозия и разрушение НКТ в скважине №4266.

Общая наработка НКТ из стали 15X5МФБЧ в скважине №4266 составила 1100 суток. Средняя наработка ранее эксплуатируемых в этой скважине НКТ составляла от 230 до 395 суток.

Через год эксплуатации в верхнюю часть подвески опытных НКТ из стали 15X5МФБЧ были добавлены трубы из стали 32Г2Ф. На момент отбора образцов для проведения исследований наработка НКТ стали 15X5МФБЧ в скважине №4266 – 1100 суток, а НКТ стали из 32Г2Ф - 767 суток.

После завершения испытаний для исследований были отобраны следующие НКТ: из стали 32Г2Ф из верхней части скважины (НКТ №5 от устья), из стали 15X5МФБЧ из средней и нижней частей скважины (НКТ №50 и №95 от устья).

Анализ состояния НКТ из сталей 15Х5МФБЧ и 32Г2Ф в скважине №4266 с высоким содержанием CO_2 и H_2S в добываемой среде показал, следующее:

- При эксплуатации НКТ из стали 15Х5МФБЧ в средах с одновременно высоким содержанием CO_2 и H_2S происходит смена механизма коррозионного повреждения с общего утонения на язвенную коррозию (рисунок 4а). Максимальная скорость коррозии в наиболее агрессивных условиях (нижняя, призабойная часть скважины) для стали 15Х5МФБЧ не превысила 0,33мм/год, в то время как для стали 32Г2Ф в наименее агрессивных условиях (верхняя часть скважины) скорость коррозии составила 1,5мм/год.
- Отличительной особенностью продуктов коррозии, образующихся на стали с 5% хрома в насыщенной $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ среде, является их слоистое строение: объем хромосодержащих аморфных продуктов коррозии пронизан тонкими прослойками сульфида железа (рисунок 4б). Такое строение возникает в результате действия комплексного механизма сульфидной и углекислотной коррозии.
- Продукты коррозии на НКТ из стали 15Х5МФБЧ однородным плотным слоем покрывают как ровные участки, так и дно и стенки образовавшихся язв, тем самым препятствуя контакту металла со средой и тормозя скорость коррозии.
- Образующиеся в этих же условиях продукты коррозии на стали 32Г2Ф – рыхлые, с низкой адгезией к поверхности металла и не обладают защитными свойствами.

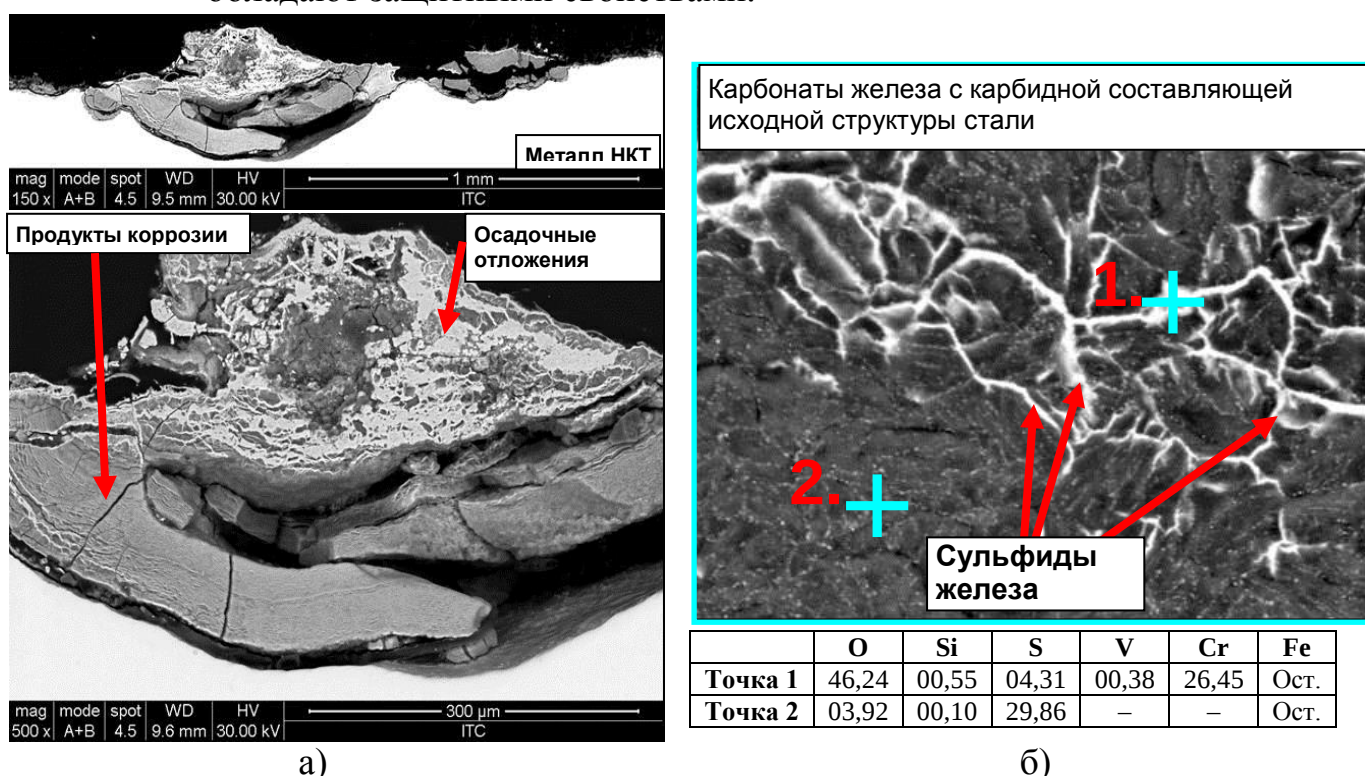


Рисунок 4 – Сечение продуктов коррозии на внутренней поверхности НКТ №95 из стали 15Х5МФБЧ после 1100 суток эксплуатации в нижней части скважины № 4266

На НКТ из скважин месторождений Восточный Вах, Северное и Западно-Полуденное, как из скважин Возейского месторождения, под

продуктами коррозии образовалась оксидная пленка, что обеспечило высокую работоспособность НКТ. По результатам промысловых испытаний (таблица 7) наработка НКТ из стали 15Х5МФБЧ в условиях месторождений ОАО «Томскнефть» ВНК существенно (в 8-20 раз) превосходит наработку НКТ из сталей обычного исполнения.

Пассивирующая оксидная пленка образуется на хромосодержащих сталях (~5%Cr). Основным условием формирования пленки из оксидов хрома является высокое содержание CO_2 в добываемых средах, которое вызывает в начальный период эксплуатации интенсивную углекислотную коррозию и соответственно образование продуктов коррозии, обогащенных хромом до ~30% (по другим данным до 40%). Высокое содержание хрома в продуктах коррозии способствует его окислению и образованию плёнки из оксидов хрома. Характерно, что оксидная пленка на границе раздела металл-продукты коррозии образуется только при длительной выдержке в CO_2 -содержащих средах.

Нами получена пассивирующая оксидная пленка на стали 15Х5МФБЧ в условиях лабораторного моделирования происходящих процессов. Для этого длительность выдержки образцов в CO_2 -насыщенной среде была увеличена со стандартных 120-240 часов до 1500 часов, повышены температуры испытаний (60°C) и парциальное давление CO_2 (2,5 атм.) Проводили периодическую смену испытательного раствора для снижения концентрации ионов Fe^{2+} и интенсификации коррозионных процессов.

Образовавшийся на лабораторных образцах слой продуктов коррозии тонкий, на большей части поверхности легко отделяется, под ним видна блестящая поверхность металла. Поверхность образцов после лабораторных испытаний (рисунок 5.) идентична той, что была зафиксирована на внутренней поверхности НКТ после эксплуатации в скважине №1177 ООО «ЛУКОЙЛ-Коми» и скважине Восточно-Вахского месторождения ОАО «Томскнефть» ВНК.

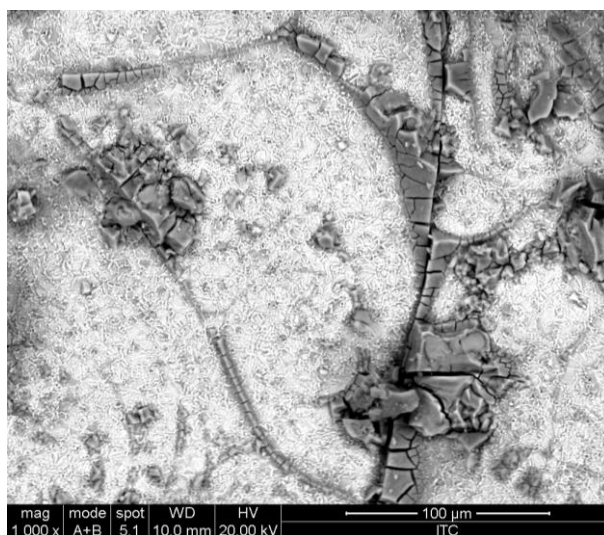


Рисунок 5 – Вид поверхности образцов НКТ из стали 15Х5МФБЧ после 1500 часов выдержки в CO_2 -насыщенной среде

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Использование разработанной методики промышленных испытаний состояния НКТ в действующих скважинах позволило получить новые представления о механизме и кинетике коррозионного разрушения в высоко агрессивных нефтепромысловых средах.
2. Модифицирование редкоземельными металлами стали 15Х5МФБЧ повышает стойкость к бактериальной коррозии.
3. Добавление в сталь ванадия обогащает продукты коррозии (на порядок выше содержания ванадия в стали), что способствует повышению стойкости стали к углекислотной коррозии.
4. При длительной эксплуатации НКТ из стали с 5% Cr в средах с повышенным содержанием CO_2 и низким содержанием H_2S на границе раздела металл-продукты коррозии образуются пассивирующие оксидные пленки, резко снижающие интенсивность коррозионных процессов.
5. При эксплуатации НКТ из стали 15Х5МФБЧ в условиях с повышенных содержанием CO_2 и H_2S происходит смена механизма коррозионного разрушения с общей коррозии на локальную. Скорость локальной коррозии стали 15Х5МФБЧ остается низкой за счет формирования аморфных хромсодержащих соединений на дне язв.
6. Уточнен состав стали 15Х5МФБЧ. Из неё изготовлены НКТ группы прочности К и повышенной коррозионной стойкости в средах с высоким содержанием H_2S , CO_2 , и бактериальной зараженностью.
7. Промысловые испытания разработанных НКТ из стали 15Х5МФБЧ показали, что в средах, насыщенных CO_2 , и в средах, насыщенных CO_2 и H_2S , наработка на отказ разработанных НКТ соответственно в 16 (по усредненным показателям пяти скважин ОАО «Томскнефть» ВНК) и 4,8 раза выше, чем традиционных НКТ.
8. Сочетание высоких механических свойств и коррозионной стойкости НКТ из стали 15Х5МФБЧ обеспечило их использование в скважинах с высокой агрессивностью добываемых сред.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНО В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:

В рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК

1. Зырянов А.О. Влияние модифицирования редкоземельными металлами на механические и коррозионные свойства низколегированных сталей / Т. В. Денисова, А. В. Иоффе, А.О. Зырянов // Вектор Науки ТГУ. 2010. № 4. С. 41– 46.
2. Зырянов А.О. Особенности коррозионного разрушения насосно-компрессорных труб при эксплуатации в средах с повышенным содержанием углекислого газа / С.А. Князькин, А. В. Иоффе, М.А. Выбойщик, А.О. Зырянов // МиТОМ. 2012. № 10. С. 10–14.
3. Зырянов А.О. Коррозионно-механическое разрушение насосно-компрессорных труб углеродистых и легированных сталей при

эксплуатации в средах, содержащих сероводород / А. В. Иоффе, Т.В. Тетюева, М.А. Выбойщик, С.А. Князькин, А.О. Зырянов // МиТОМ. 2012. № 10. С. 4–9.

4. Зырянов А.О. 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 // МиТОМ. 2012. № 10. С. 15–22.
5. Зырянов А.О. Влияние легирования хромом и ванадием на механизм и кинетику углекислотной коррозии / А.О. Зырянов, М.А. Выбойщик [и др.] // МиТОМ. 2018
6. Зырянов А.О. Влияние микроструктуры и термической обработки на стойкость сталей к углекислотной коррозии / А.О. Зырянов, М.А. Выбойщик [и др.] // МиТОМ. 2018

В изданиях, входящих в базу SCOPUS

7. Zyryanov A.O. Corrosion-mechanical fracture of tubing from carbon and alloy steels operating in environments containing hydrogen sulfide / A. V. Ioffe, T. V. Tetyueva, M. A. Vyboishchik, S. A. Knyaz'kin, A. O. Zyryanov // Metal Science and Heat Treatment, January 2013, Volume 54, Issue 9–10, pp 492-497.
8. Zyryanov A.O. Special features of corrosion fracture of tubing operating in environments with elevated content of carbon dioxide / S. A. Knyaz'kin, A. V. Ioffe, M. A. Vyboishchik, A. O. Zyryanov // Metal Science and Heat Treatment, January 2013, Volume 54, Issue 9–10, pp 498-503.
9. Zyryanov A.O. 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. Knyaz'kin, E. A. Trifonova, A. O. Zyryanov // Metal Science and Heat Treatment, January 2013, Volume 54, Issue 9–10, pp 504–511.

В других изданиях

10. Влияние модифицированного РЗМ на коррозионную стойкость низколегированных сталей / А. В. Иоффе, Т. В. Денисова, А. О. Зырянов, Е. А. Борисенкова, С. А. Князькин // Актуальные проблемы прочности : сб. материалов 50-го Междунар. симп. – Витебск, 2010. – Ч. 2. – С. 201–202.
11. Коррозионно-механическое разрушение насосно-компрессорных труб при эксплуатации в H₂S-содержащих средах / А. В. Иоффе, М. А. Выбойщик, С. А. Князькин, А. О. Зырянов // Физика прочности и пластичности материалов: сб. тез. XVIII Междунар. конф. – Самара, 2012. – С. 127–128.
12. Коррозионно-механическое разрушение насосно-компрессорных труб при эксплуатации в средах с повышенным содержанием углекислого газа / А. В. Иоффе, М. А. Выбойщик, С. А. Князькин, А. О. Зырянов // Физика прочности и пластичности материалов: сб. тез. XVIII Международной конференции, Самара, 2012. – С. 128–129.

13. Влияние модифицирования, микролегирования и термической обработки на коррозионную стойкость и механические свойства стали 15X5M / А. В. Иоффе, Т. В. Тетюева, М. А. Выбойщик, С. А. Князькин, Е. А. Трифонова, А. О. Зырянов // Физика прочности и пластичности материалов : сб. тез. XVIII Междунар. конф. – Самара, 2012. – С. 130–131.
14. Разработка стали для изготовления насосно-компрессорных труб высокой работоспособности в коррозионно-активных средах / А. В. Иоффе, М. А. Выбойщик, С. А. Князькин, А. О. Зырянов // Физика прочности и пластичности материалов : сб. тез. XVIII Междунар. конф. – Самара, 2012. – С. 132.
15. Влияние термической обработки на механические и коррозионные свойства стали 15X5МФБЧ / А. В. Иоффе, Т. В. Тетюева, М. А. Выбойщик, С. А. Князькин, Е. А. Трифонова, А. О. Зырянов // Актуальные проблемы прочности: сб. материалов 53-й Междунар. науч. конф. – Витебск, 2012. – с. 27.
16. Влияние термической обработки на механические и коррозионные свойства стали 15X5МФБЧ / А. В. Иоффе, Т. В. Тетюева, М. А. Выбойщик, С. А. Князькин, Е. А. Трифонова, А. О. Зырянов // Фазовые превращения и прочность кристаллов: сб. тез. VII Междунар. конф. – Черноголовка, 2012. – С. 197.
17. Влияние химического состава и микроструктуры стали на свойства продуктов углекислотной коррозии / М.А. Выбойщик, А.О. Зырянов, А.В. Иоффе [и др.] // Сборник трудов VIII Евразийской научно-практической конференции «Прочность неоднородных структур ПРОСТ 2016». Москва. 2016. С. 229
18. Зырянов А.О. Коррозионная стойкость насосно-компрессорных труб из стали 20X13 / А.В. Иоффе, М.А. Выбойщик, А.О. Зырянов // Актуальные проблемы физического металловедения сталей и сплавов. Сб. материалов XXIII Уральская школа металловедов-термистов, посвященная 100-летию со дня рождения профессора А.А.Попова – Тольятти, 2012. – С. 218-220.
19. Оценка влияния микроструктуры и вида термической обработки насосно-компрессорных труб на стойкость к воздействию CO₂ коррозии / Зырянов А.О., Иоффе А.В., Выбойщик М.А. // Физическое материаловедение: сб. материалов VIII Международная школа с элементами научной школы для молодежи – Тольятти, 2017. – С. 149
20. Зырянов А.О. Надежность элементов погружного оборудования при эксплуатации в условиях коррозионно-активных сред. Расследование причин отказов / А. В. Иоффе, Р.А. Липатов, А.О. Зырянов // Инженерная практика, 2017г. №1-2, С. 30-42.