ЭФФЕКТИВНЫЙ ИНЖИНИРИНГ

Полевая металлография, как неразрушающий метод оценки микроструктуры металлов

Докладчик:
Инженер ЛОиЭМ ООО «ИТ-Сервис»
Крюков Никита Алексеевич



ВВЕДЕНИЕ

- В процессе эксплуатации различного оборудования, подвергающегося воздействию высоких температур, нагрузок, коррозионных процессов, постоянно возникает необходимость оценить изменение микроструктуры, позволяющее предотвратить внештатные ситуации - аварии.

- Классическая металлография, предполагающая разрушение объектов, не всегда целесообразна по экономическим причинам.

- **При помощи полевой металлографии можно выявить образовавшиеся дефекты без разрушения.**





ПРИМЕНЕНИЕ

- Полевая металлография применима для оценки структур различных материалов и позволяет обнаруживать следующие микроструктурные изменения:

— ползучесть;
— обезуглероживание;
— наличия сигма фазы;
— оценка доли феррита в дуплексных сталях;
— графитизация;
— наличие горячих трещин;
— термическую усталость;
— старение металлов;
— водородное растрескивание;
— косвенная оценка механических свойств по размеру зерен структурной составляющей.

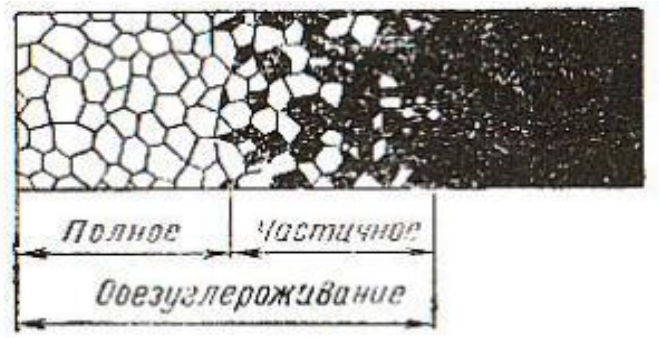


Рис. 1 – Обезуглероживание

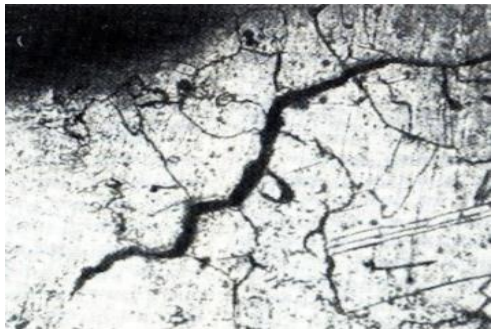


Рис. 2 – Горячая трещина

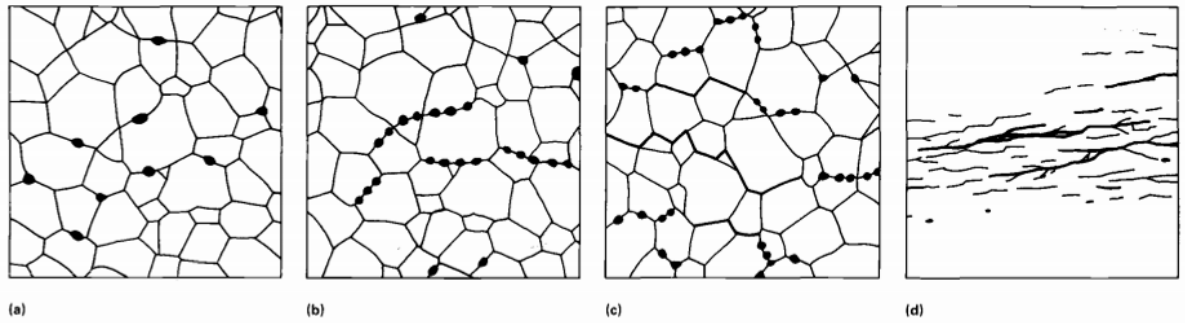


Рис. 3 – Ползучесть

Методика отбора проб

ПОЛЕВАЯ МЕТАЛЛОРГАФИЯ

Полевой микроскоп





Рис. 4 – Переносной микроскоп с фотокамерой

Репликация поверхности пластиковой пленкой

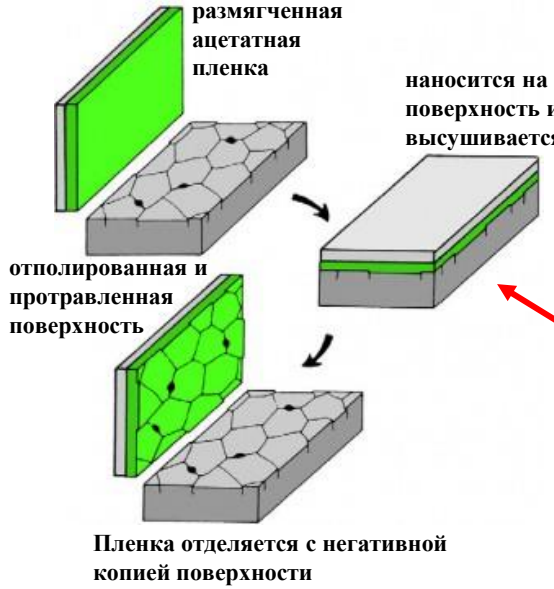
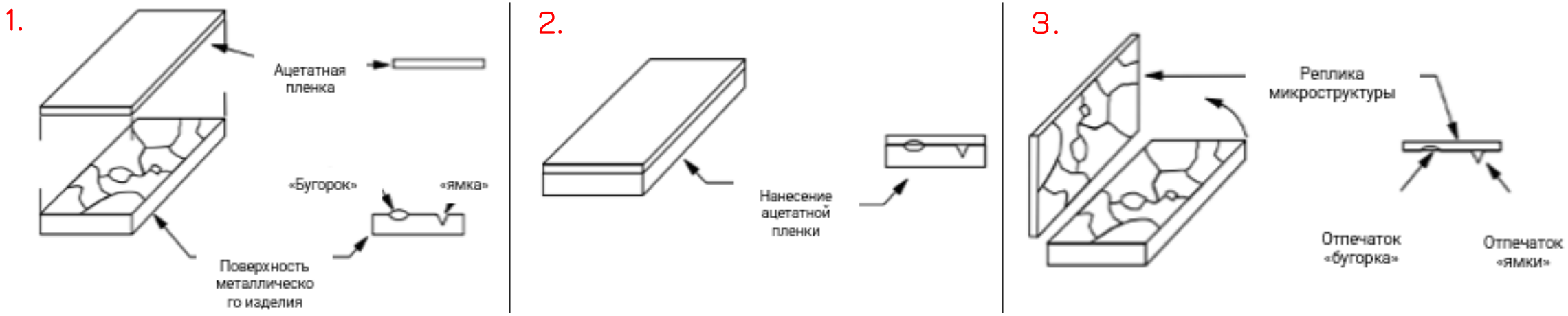




Рис. 5 – Иллюстрация принципа репликации

Преимущества метода репликации

- Материал реплики позволяет получать качественные оттиски с криволинейных поверхностей, включая углы под 90 градусов и узких «карманов»;
- Разрешающая способность реплик позволяет точно передать размеры и особенности структурной составляющей;
- Без доступа УФ, что легко осуществимо, реплика хранится неограниченно долгое время.



Недостатки метода репликации

- Требуется высокая квалификация персонала. Время работы по репликации ограничено, соответственно ошибки недопустимы;
- Материал/пленка для изготовления реплик многослойный. По этой причине высока вероятность образования складок (шиферный рисунок). Такая особенность затрудняет съемку на оптическом микроскопе (наведение на резкость анализируемого поля) не весь кадр в фокусе, но не мешает проводить оценку.

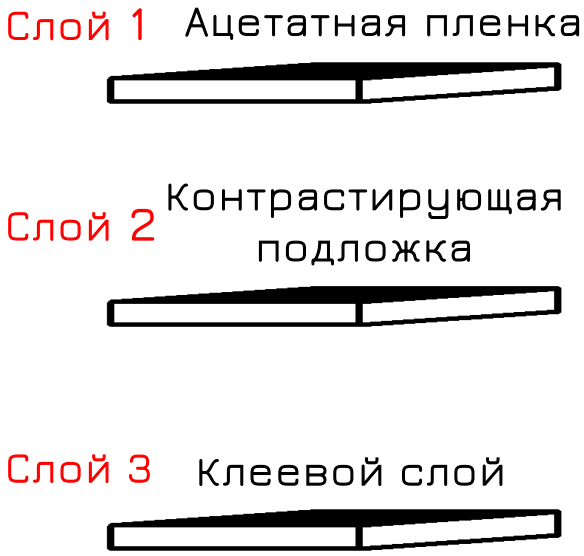
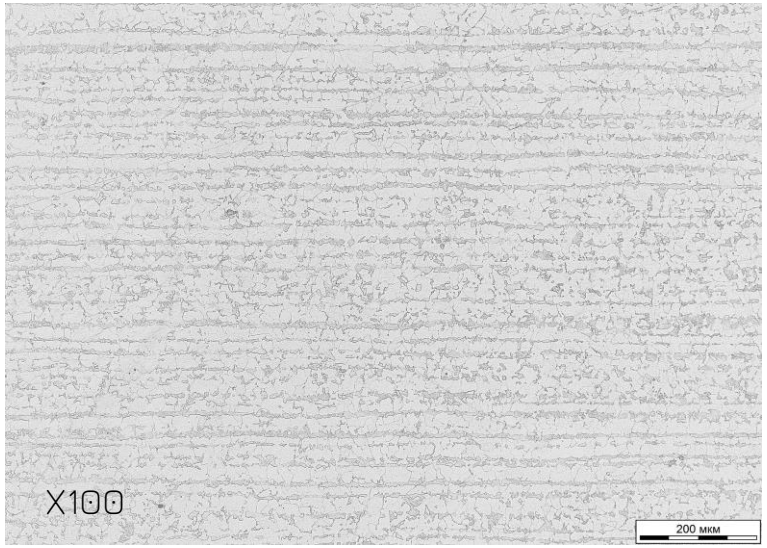


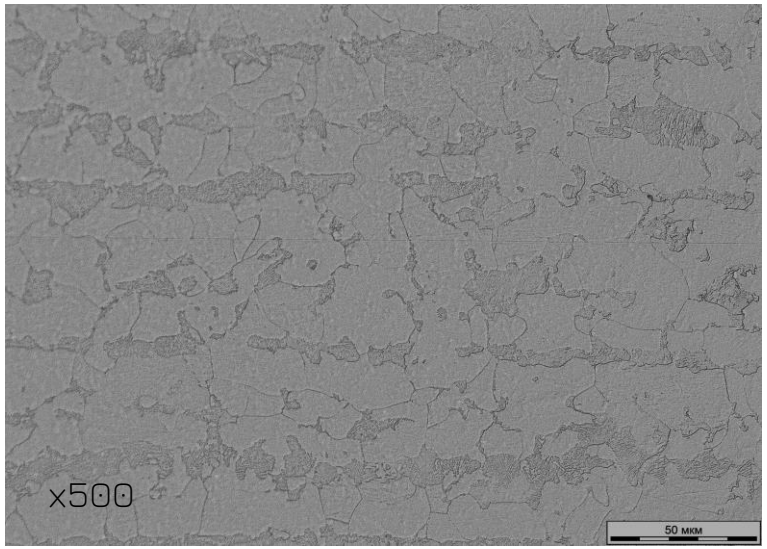
Рис. 6 – Материал для изготовления реплик

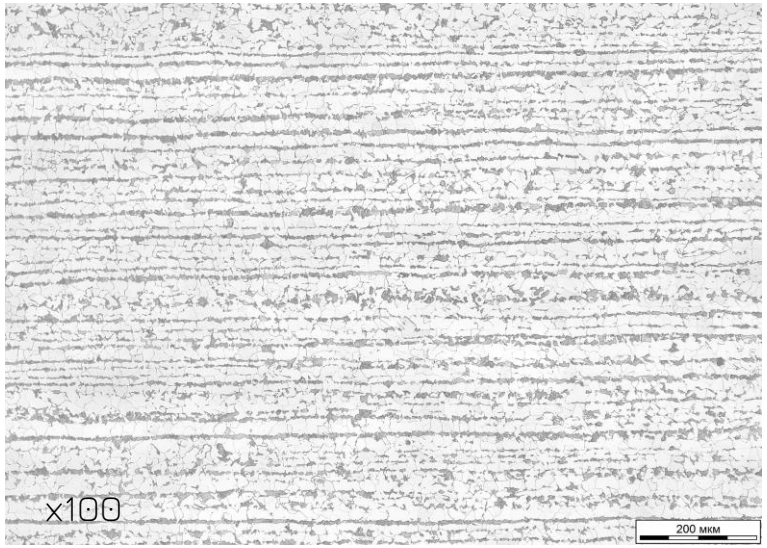
Сравнительный анализ полевой и лабораторной микроскопии ПРИМЕР №1

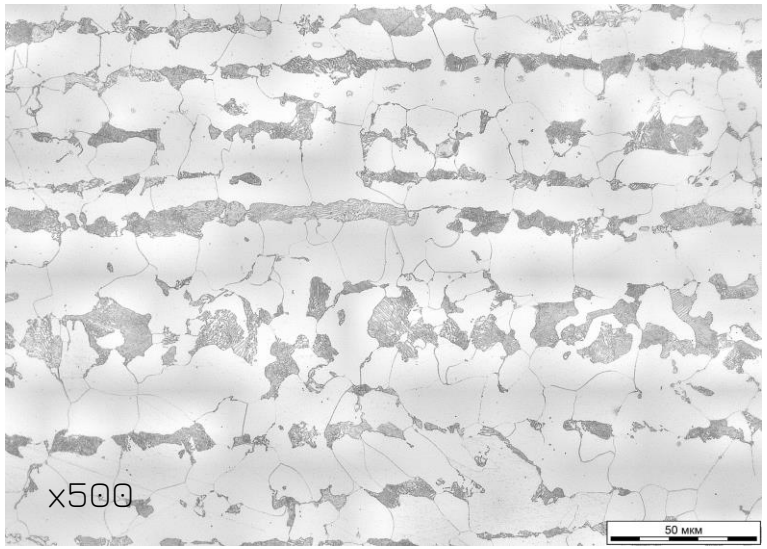
Сталь 20Ю4
Лист
проката

Реплика







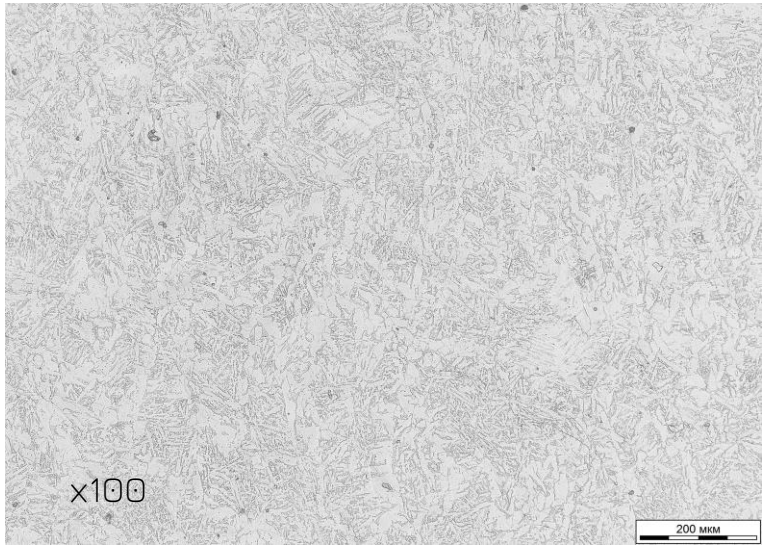


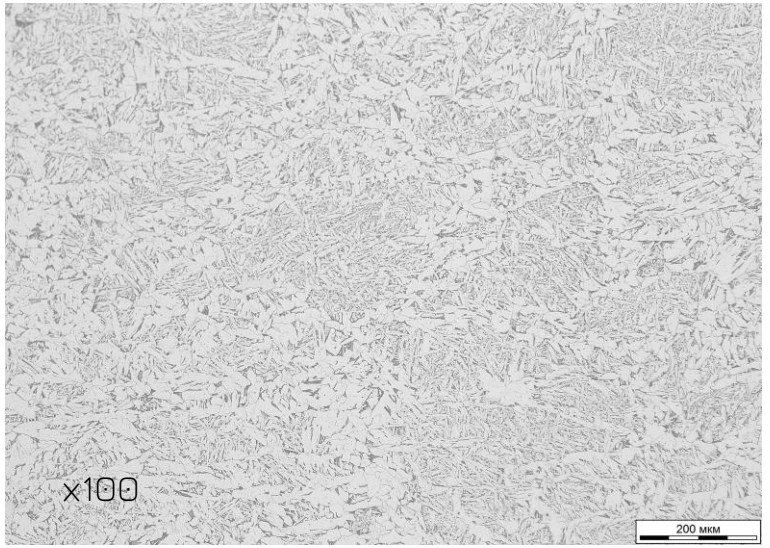
Металлогра-
фический
шлиф

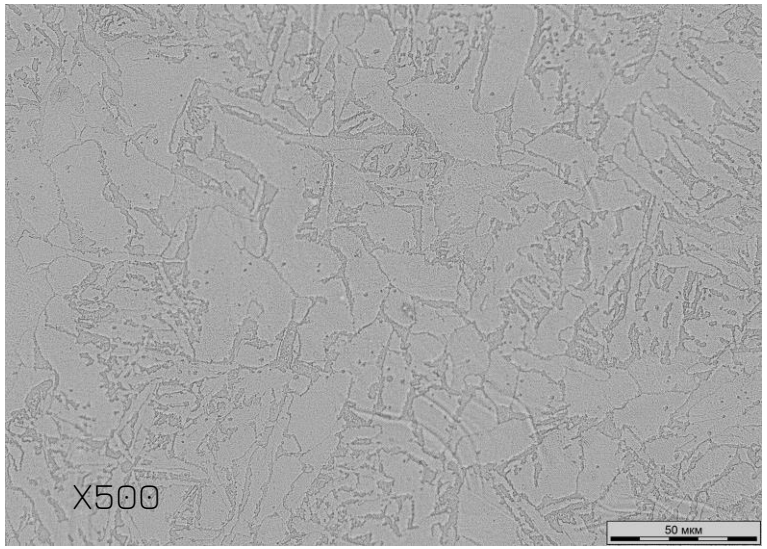
Сравнительный анализ полевой и лабораторной микроскопии ПРИМЕР №2

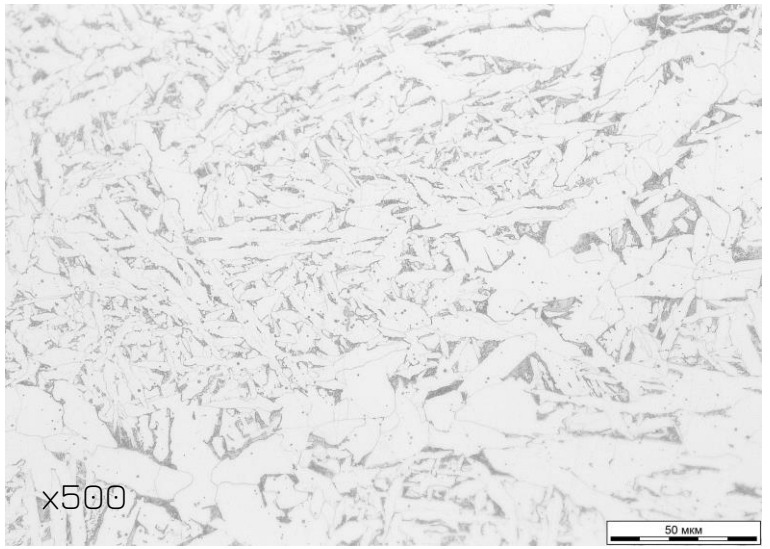
Сталь 20
Труба

Реплика







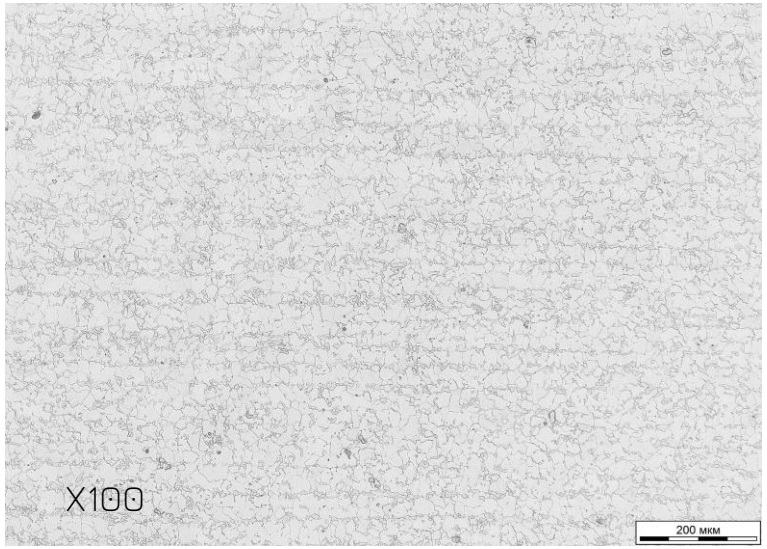


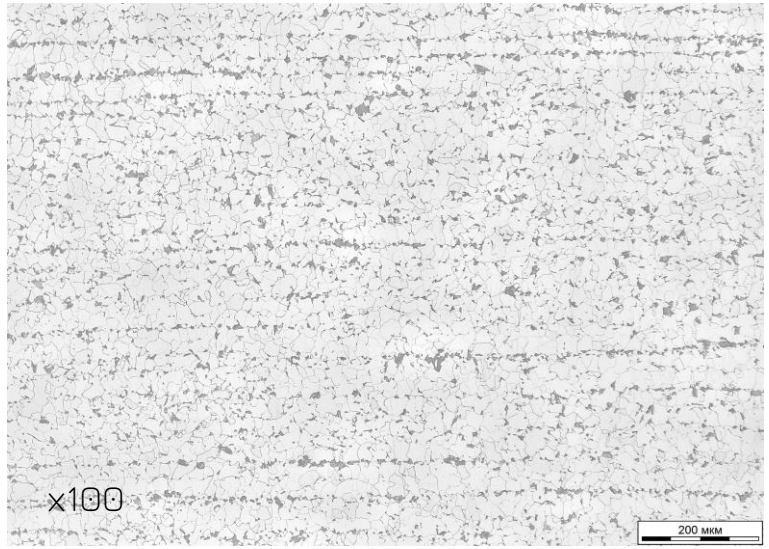
Металлографический шлиф

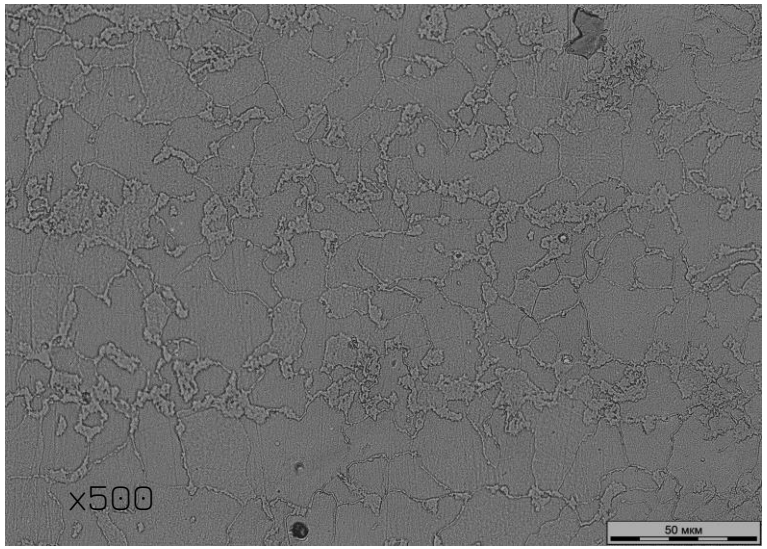
Сравнительный анализ полевой и лабораторной микроскопии ПРИМЕР №3

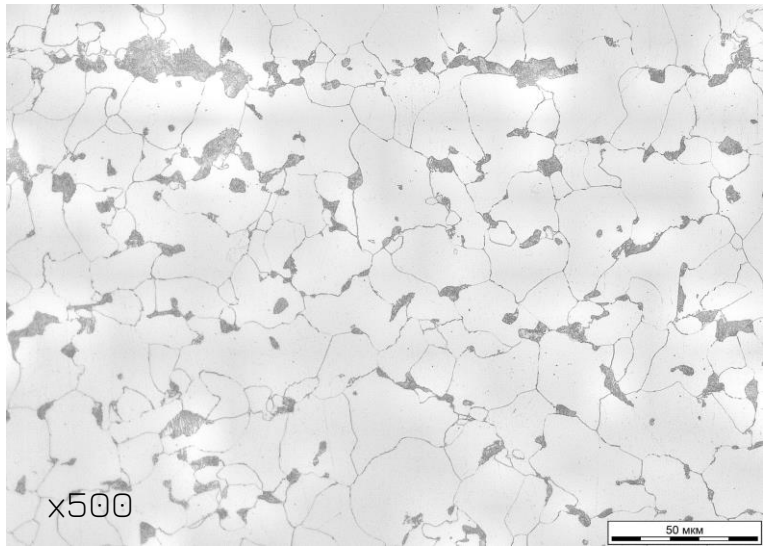
13ХФА
Заготовка

Реплика









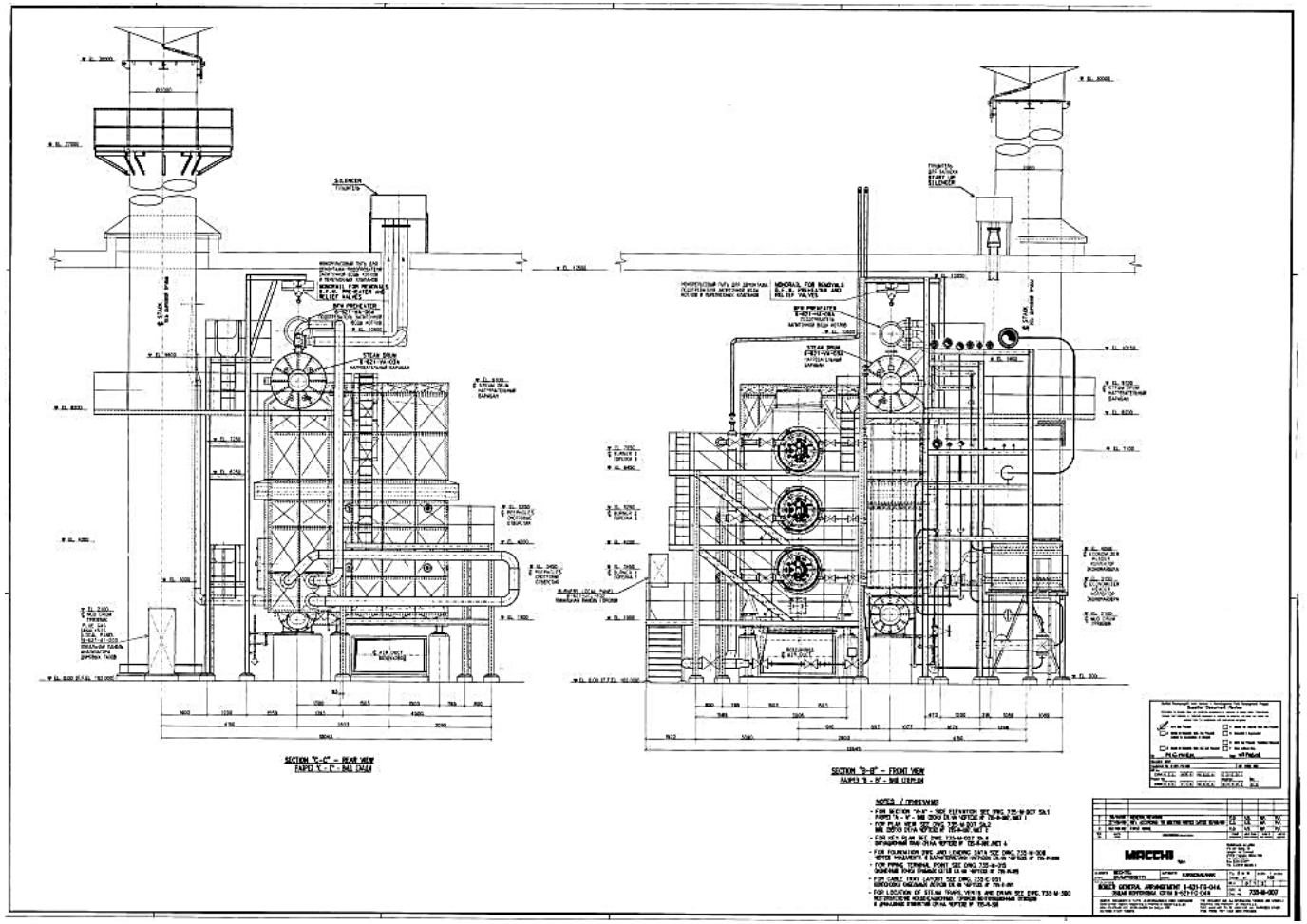
Металлографический шлиф

Анализ полевой микроскопии ПРИМЕР №4



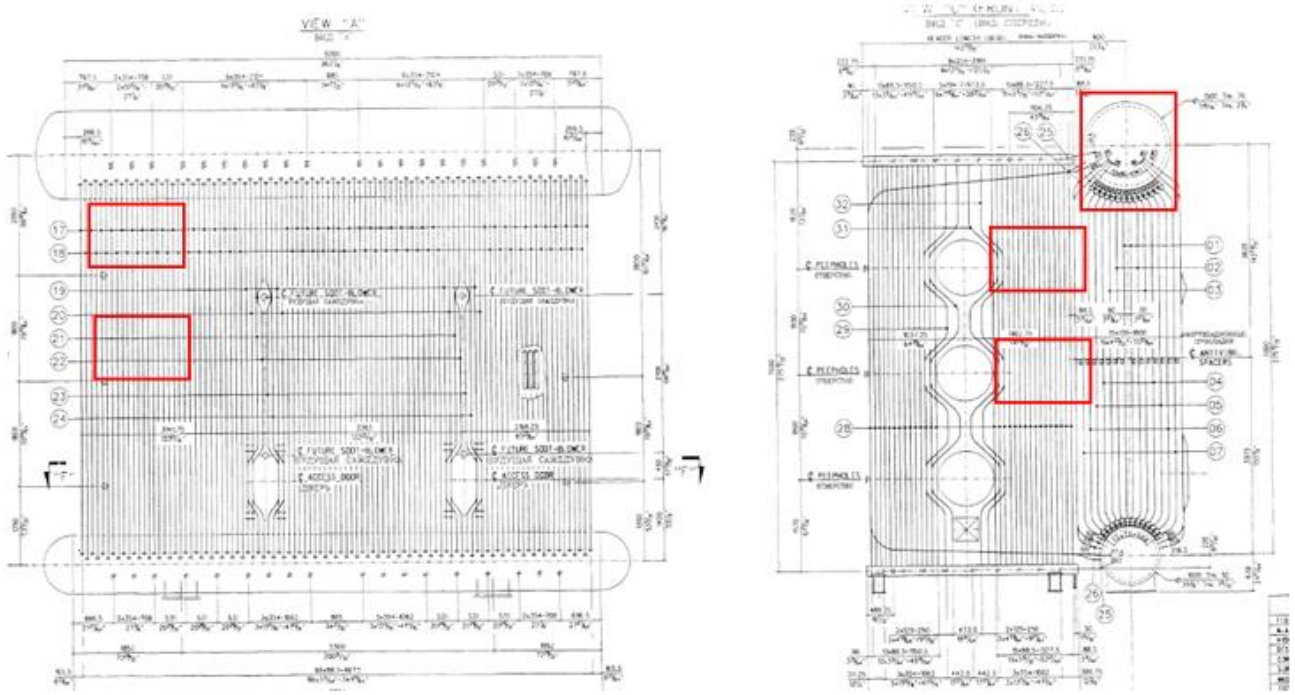
Растровая электронная микроскопия после напыления на реплику угля

Оценка структуры оборудования технологических установок



«Комплекс подготовки пара»

Оценка структуры оборудования технологических установок



Ползучесть — деформация материала при напряжениях, зависящая от времени и температуры.

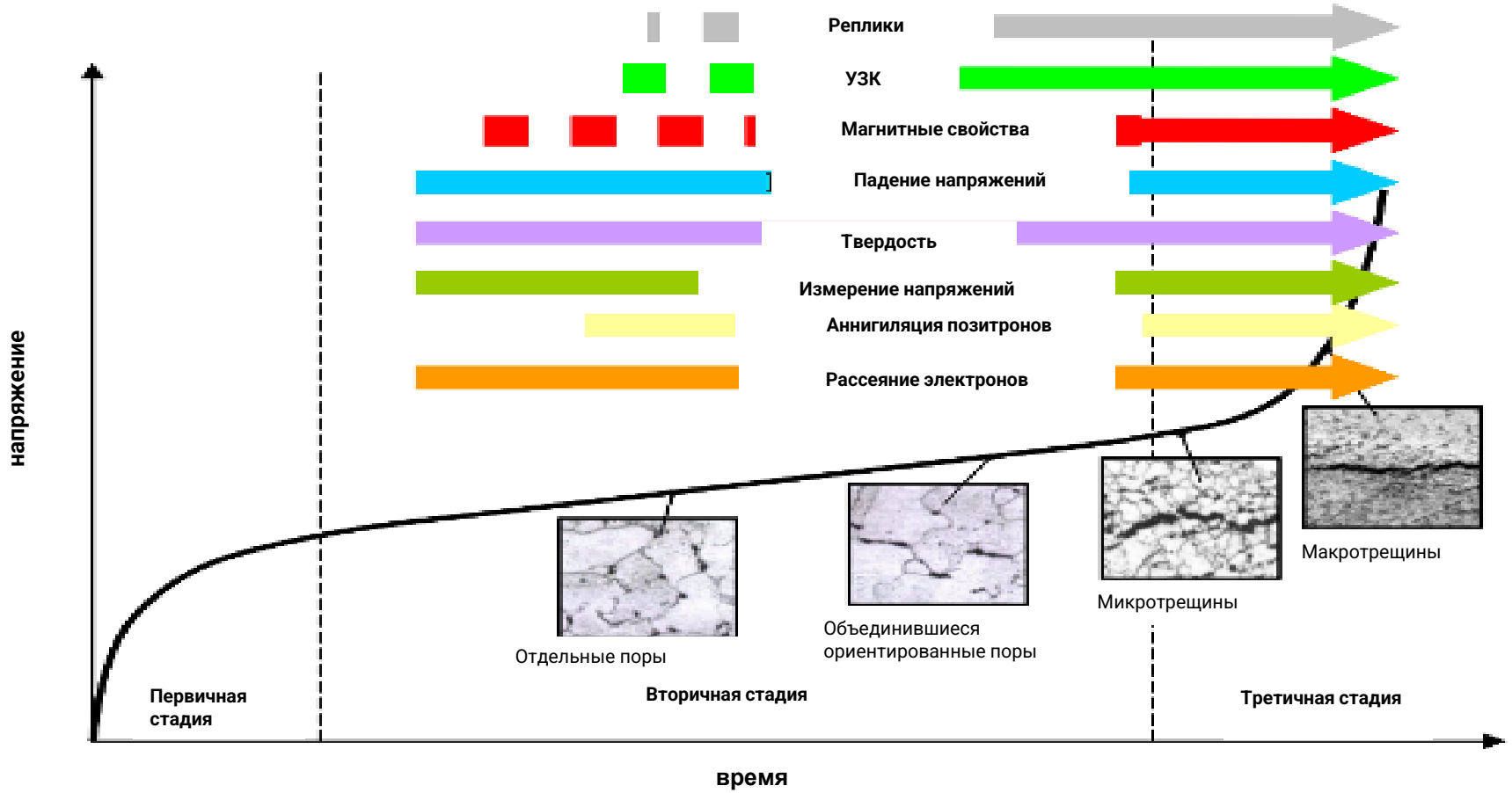
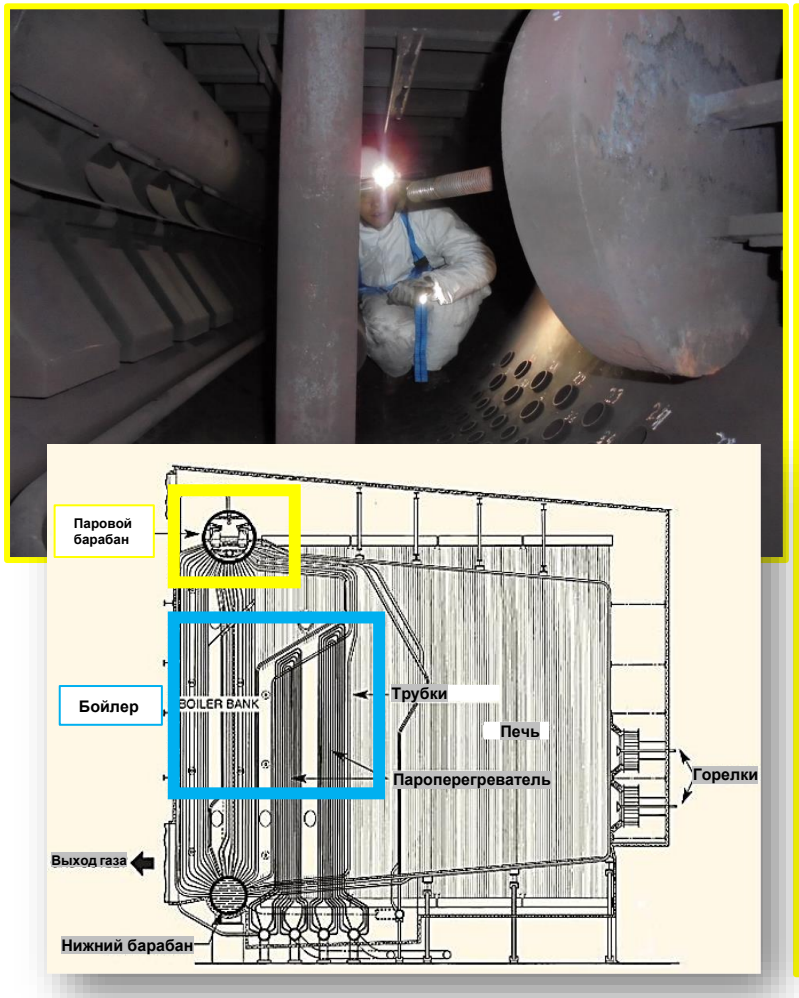
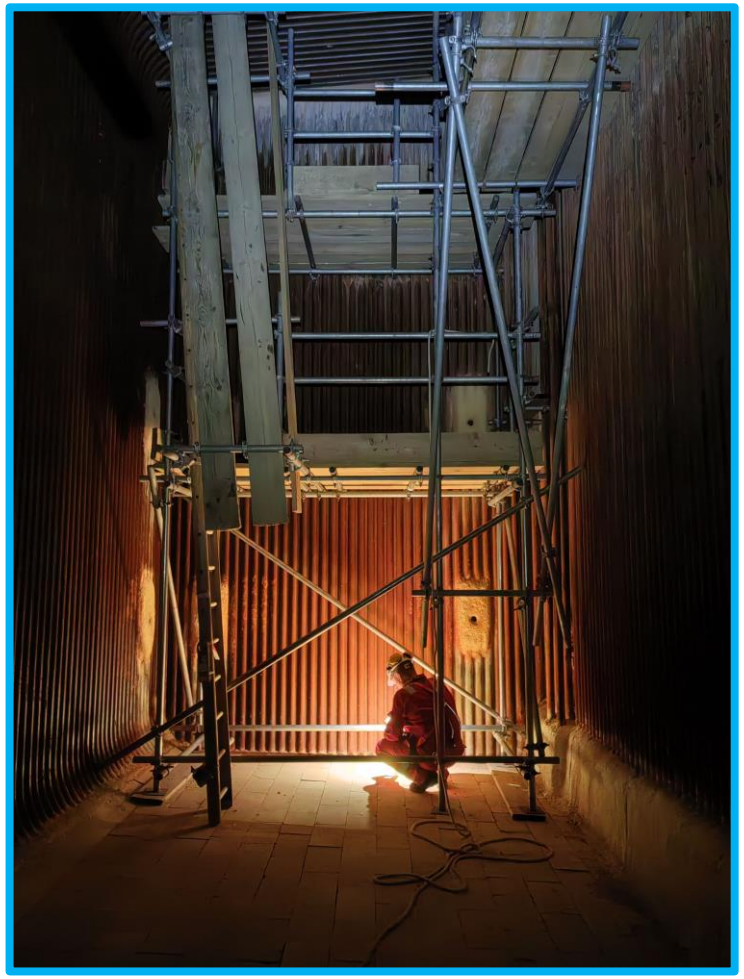


Рис. 7 – Типичная кривая ползучести, дополненная развитием микроструктурных повреждений

Оценка структуры оборудования технологических установок



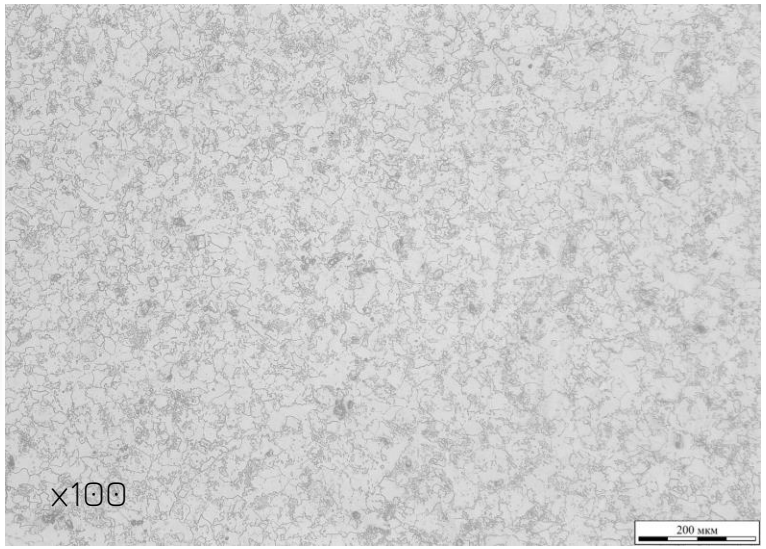


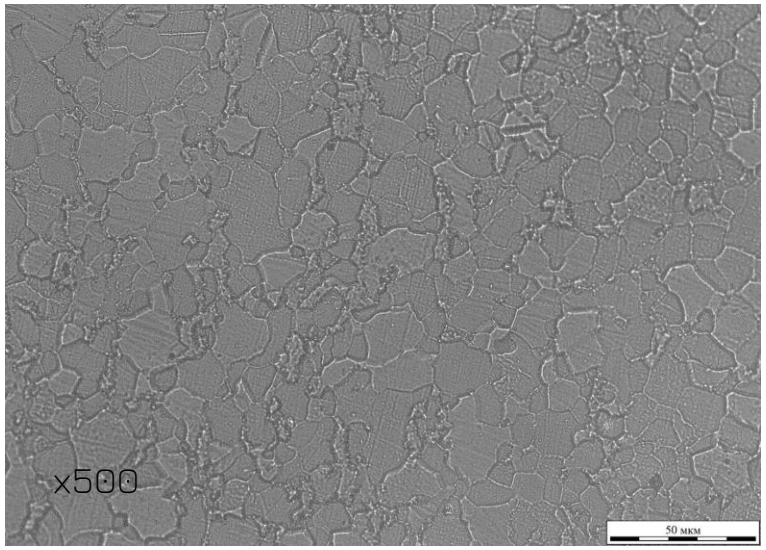


Оценка структуры оборудования технологических установок

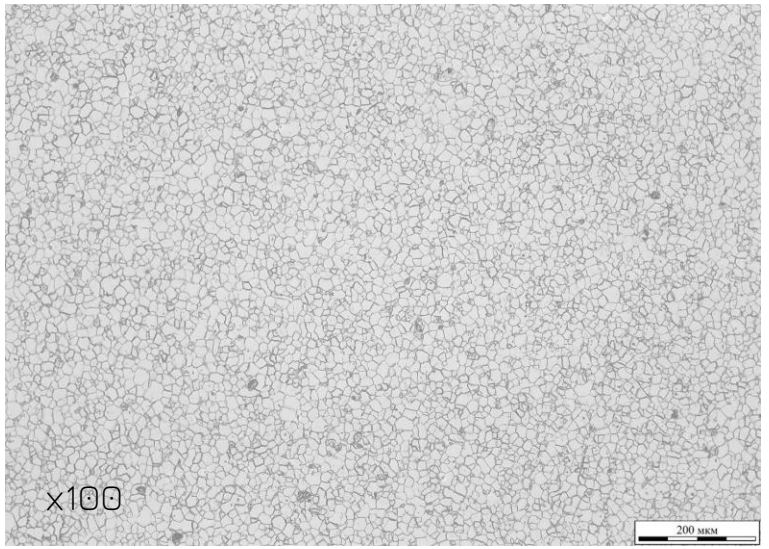


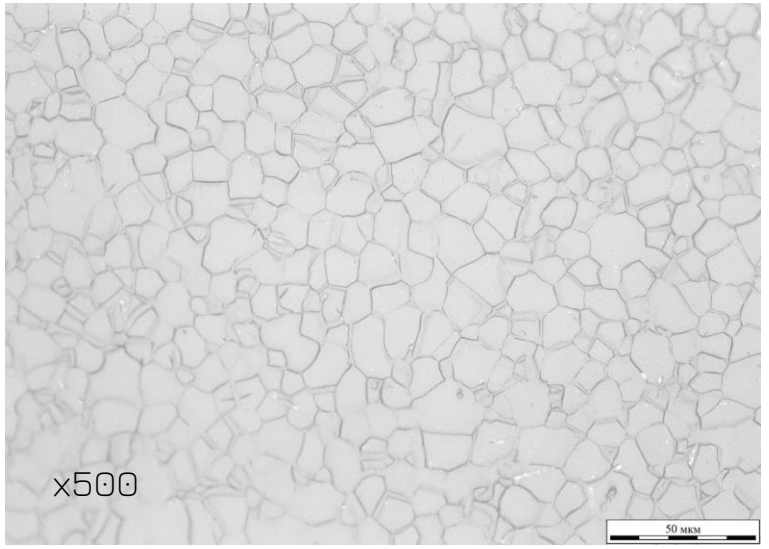
Паровой барабан





Сталь ASME SA516 Grade 70







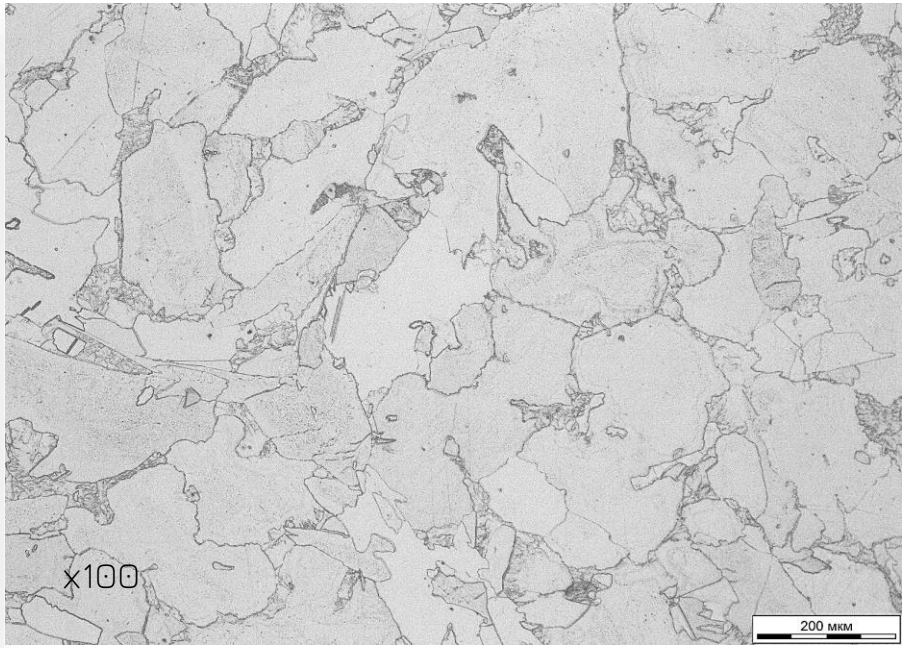
Труба паро-перегре-вателя

Сталь ASME SA 335 Grade P11

Оценка структуры ЗРА

Не соответствие заявленной ТО согласно ТД





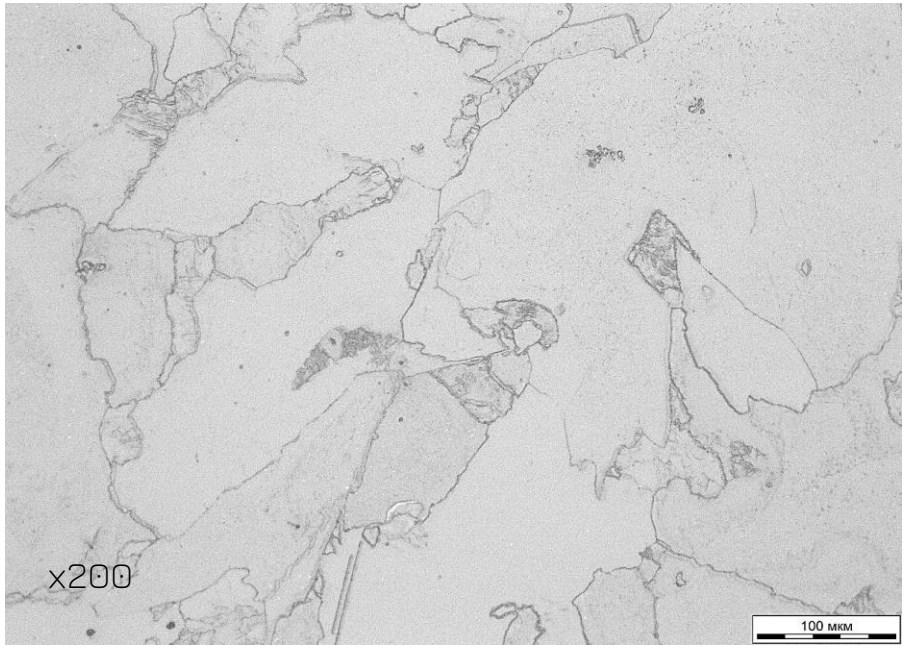
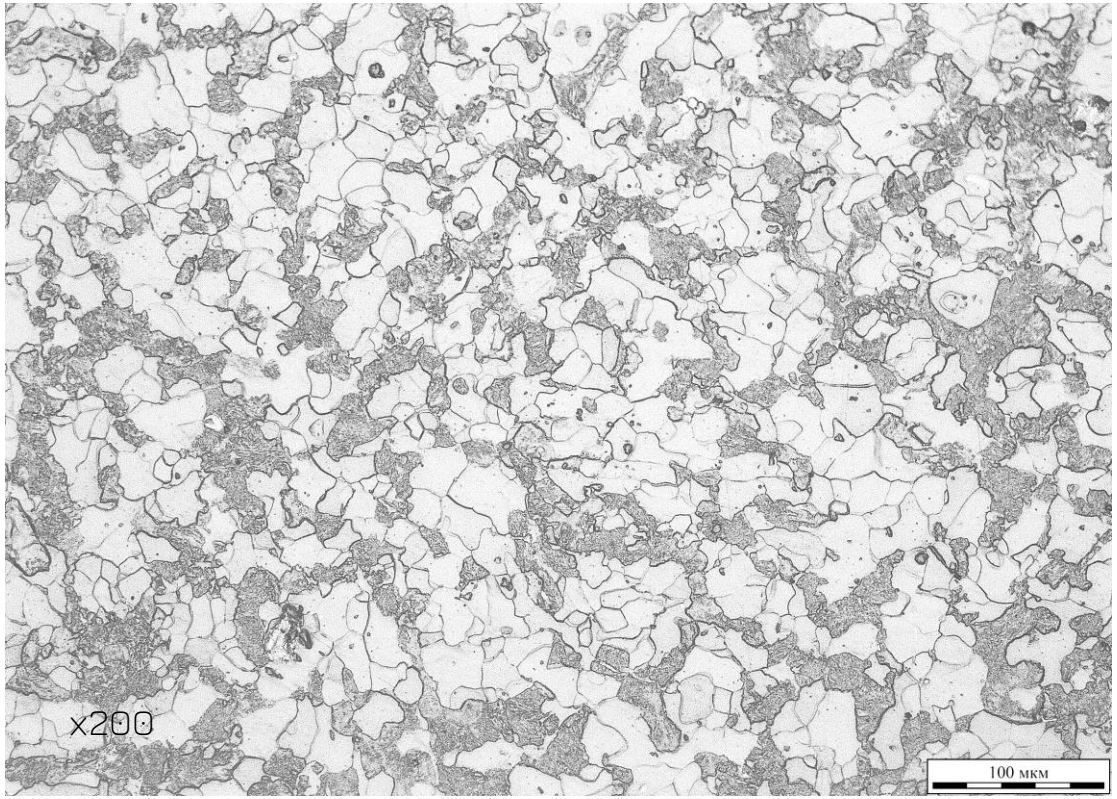
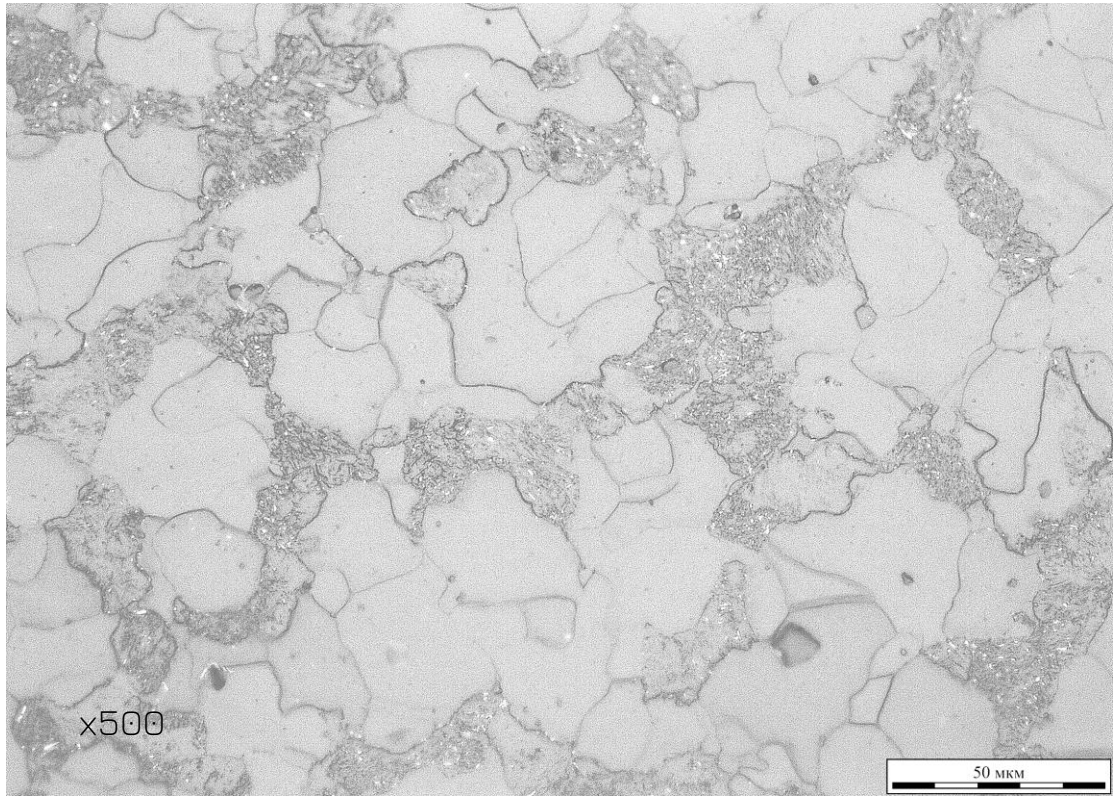


Рис. 9 – Задвижка. A352 Grade LCB

Термическая обработка: Закалка + Отпуск

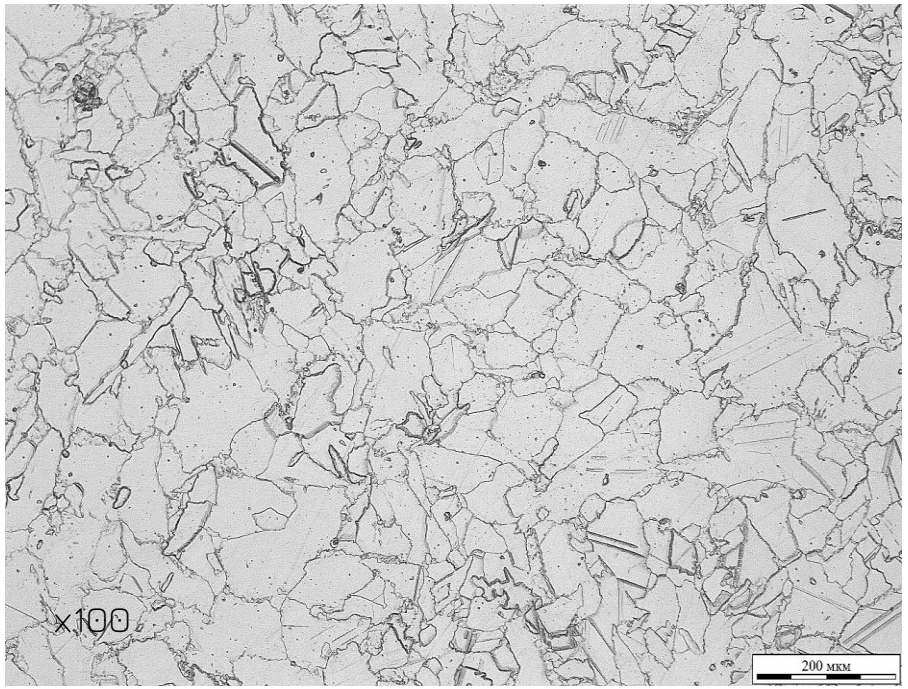




Оценка структуры ЗРА

Не соответствие заявленной ТО согласно ТД





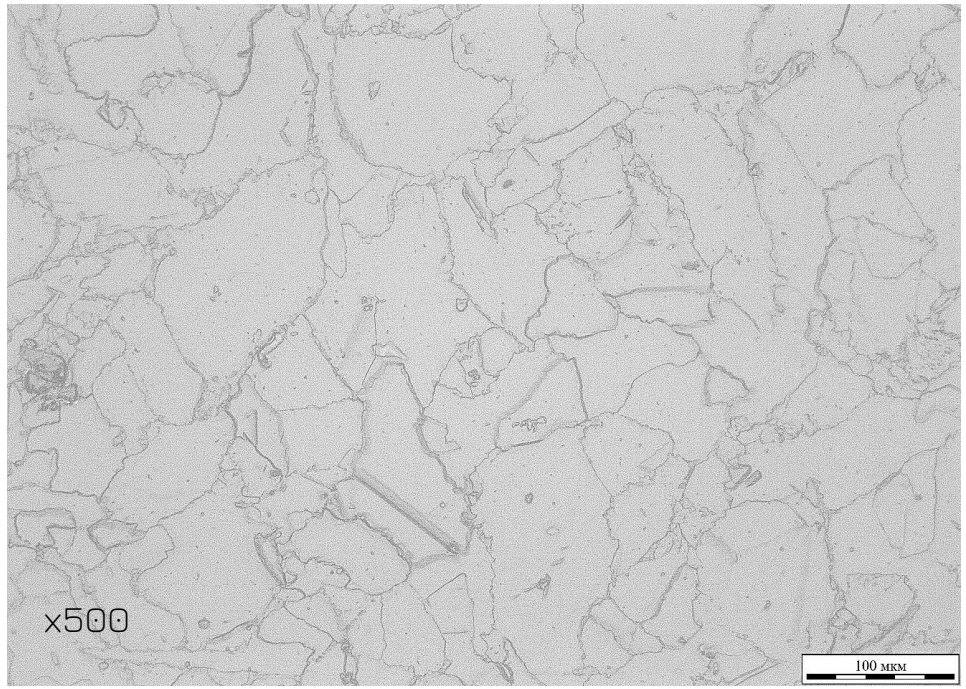
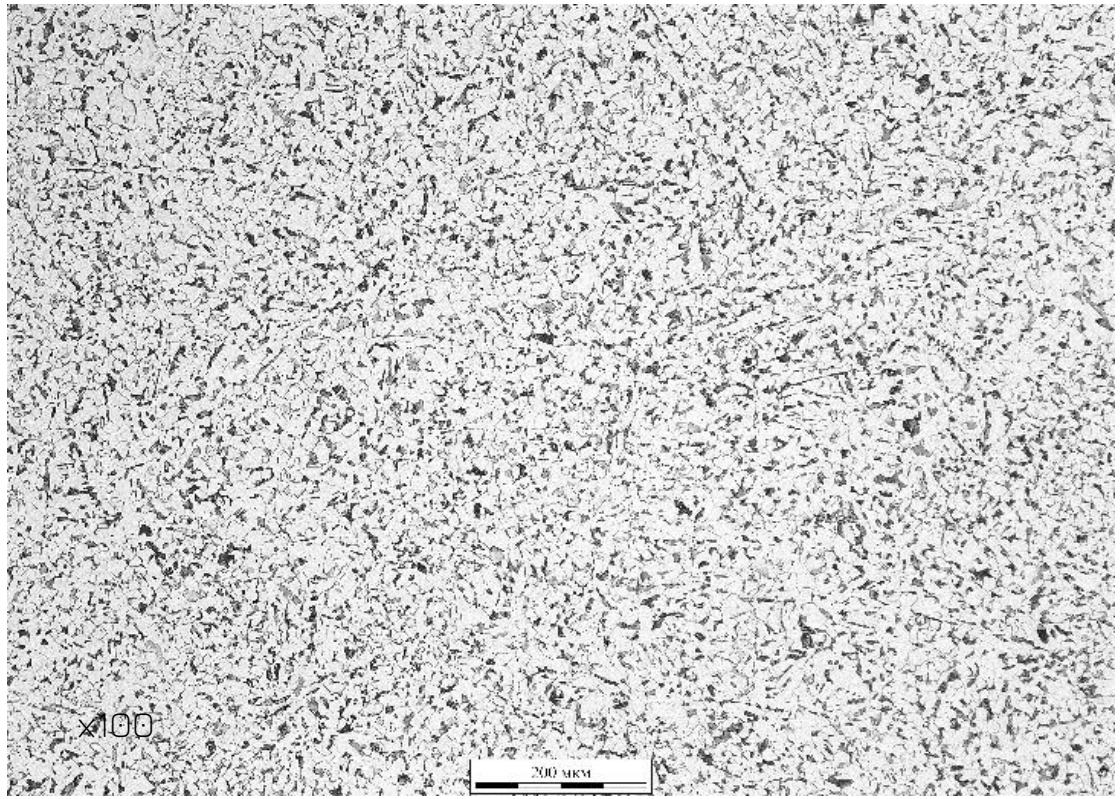
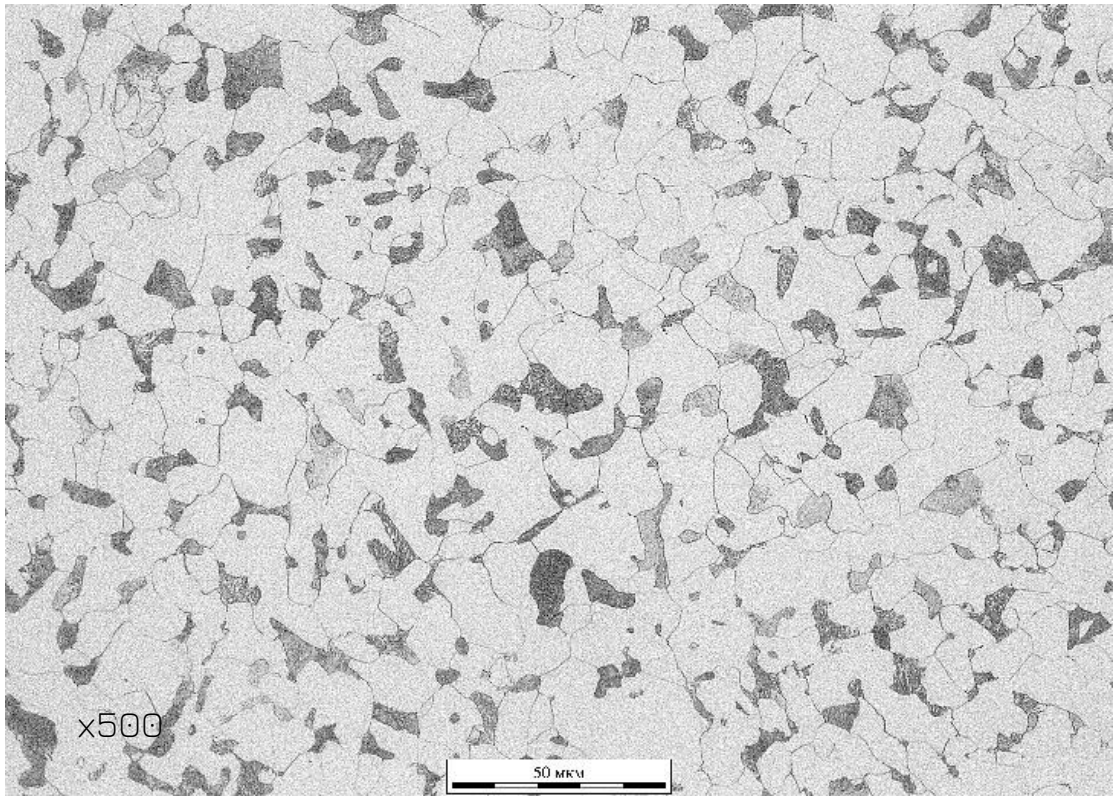


Рис. 10 – Задвижка DN 100 PN100

Оценка структуры ЗРА

Термическая обработка: Нормализация 900°С + Охлаждение на воздухе





ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- Из всего вышесказанного можно сделать общий вывод: полевая металлография экономически целесообразный инструмент неразрушающего контроля состояния металлов, позволяющий рачительно эксплуатировать оборудование.

Крюков
Никита
Алексеевич

+ 7 (987) 988-05-55
krukov@its-samara.com

ЭФФЕКТИВНЫЙ ИНЖИНИРИНГ

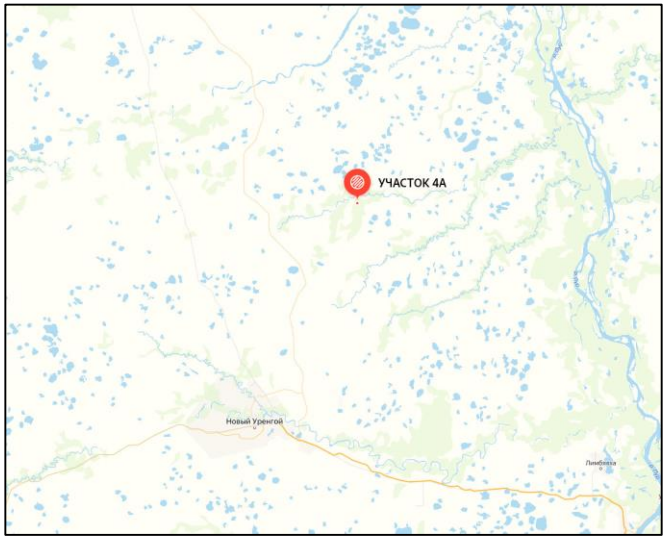
Результаты ОПИ различных марок стали в условиях сред ачимовских залежей Уренгойского нефтегазоконденсатного месторождения

Докладчик:
Инженер отдела исследований металлопродукции
Гукин Антон Евгеньевич

Цель и объекты исследования

Цель работы:
Проведение опытно-промысловых испытаний хромсодержащих марок сталей для снижения (исключения) рисков преждевременного разрушения системы сбора и подготовки газа на участке 4А ачимовских отложений Уренгойского НГКМ

Участок 4А



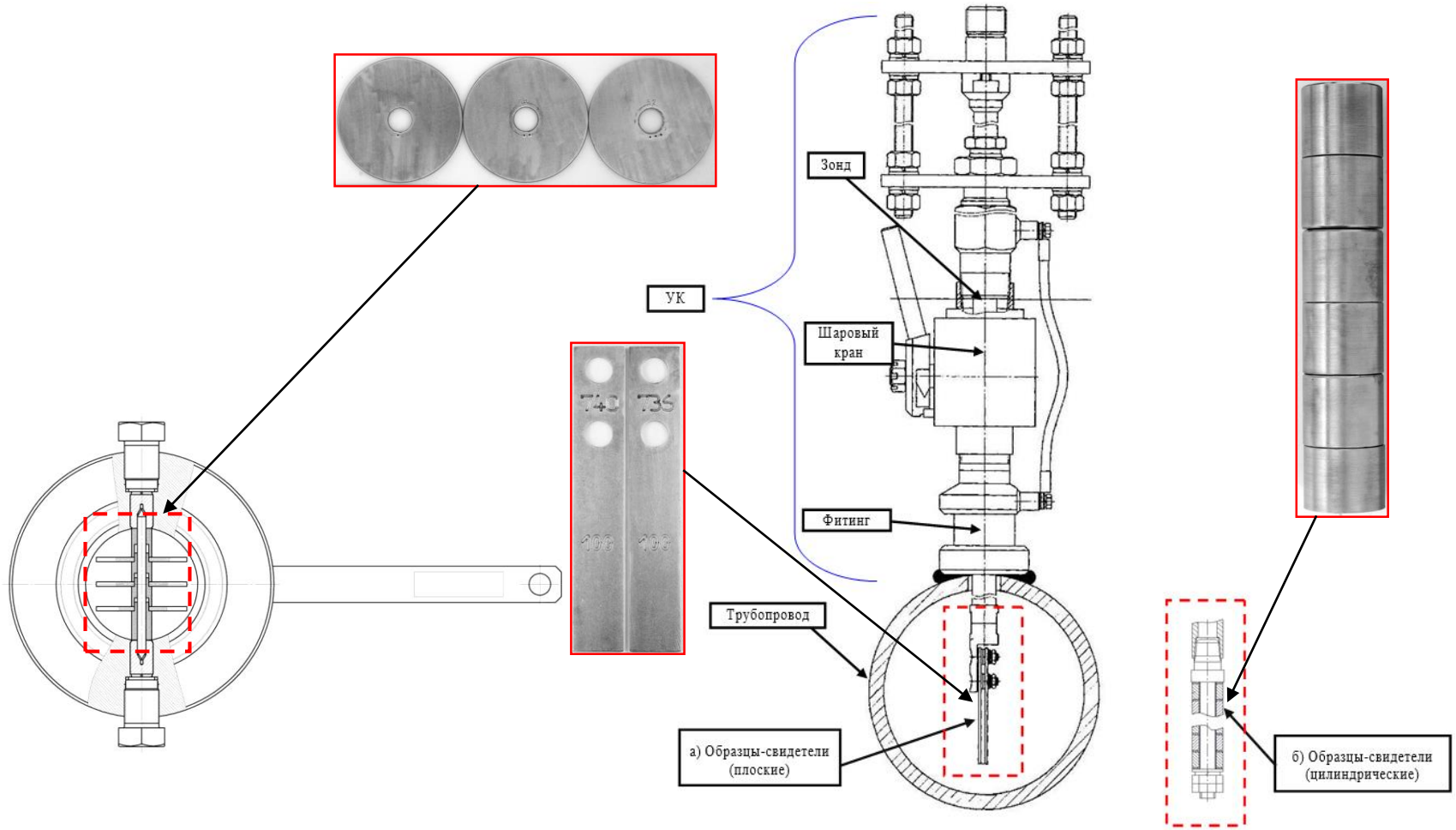
Четвёртый участок ачимовских отложений расположен в Пуровском районе Ямало-Ненецкого автономного округа Тюменской области на территории Уренгойского НГКМ на землях сельхозназначения ОАО «Совхоз Пуровский»

Краткие сведения по объектам мониторинга

Поток	Газ	Углеводородная жидкость	Водный раствор
Азот	0,0011	0,0003	0,0000
Метан	0,8467	0,4061	0,0015
Диоксид углерода	0,0091	0,0071	0,0003
Этан	0,0768	0,0860	0,0001
Пропан	0,0343	0,0707	0,0000
изо-Бутан	0,0056	0,0170	0,0000
н-Бутан	0,0078	0,0283	0,0000
изо-Пентан	0,0030	0,0161	0,0000
н-Пентан	0,0026	0,0162	0,0000
Метанол	0,0001	0,0006	0,0025
Вода	0,0015	0,0024	0,9957
C6+	0,0113	0,3493	0,0000
Мол.масса,	20,24	69,36	18,06
Плотность, кг/м^3	135,690	612,841	981,336
Плотн.при ст.усл., кг/ст.м^3	0,8415	-	-
Теплоемкость, кДж/(кг·К)	3,237	2,288	4,318
Теплопроводность, Вт/(м·К)	0,0518	0,1141	0,6158
Поверхностное натяжение, мН/м	-	5,205	67,171

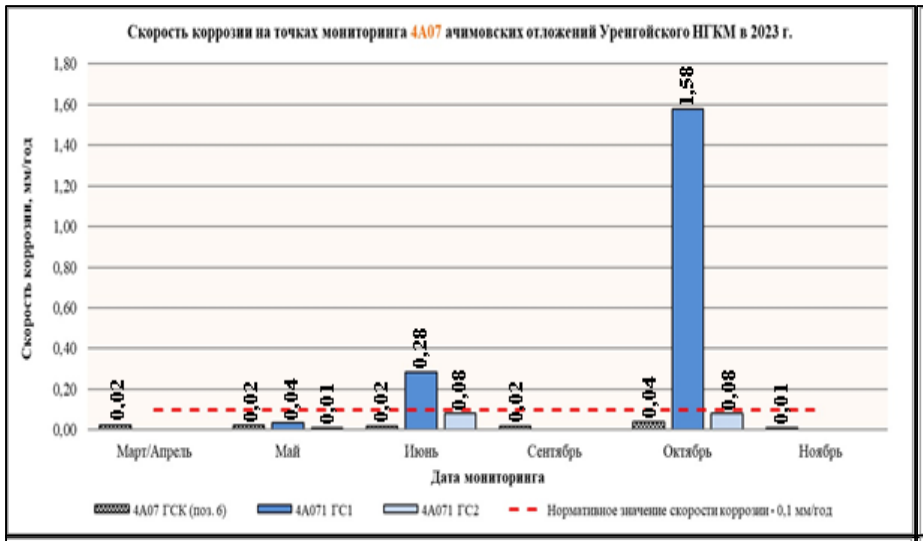
Типичный компонентный состав (мольные доли) и физико-химические свойства сырого газа на устье скважины четвертого участка на первый год эксплуатации (данные 1777-РГК-ТР)

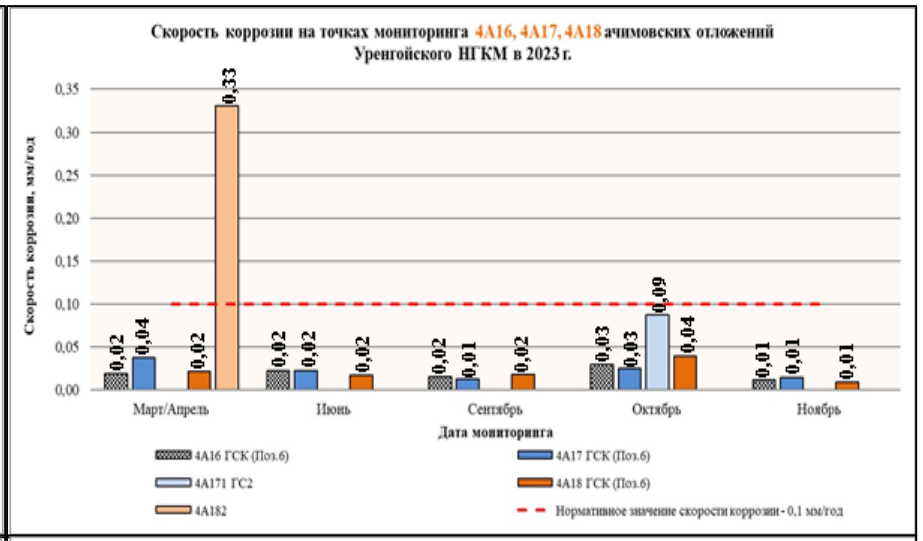
Гравиметрические исследования скорости коррозии

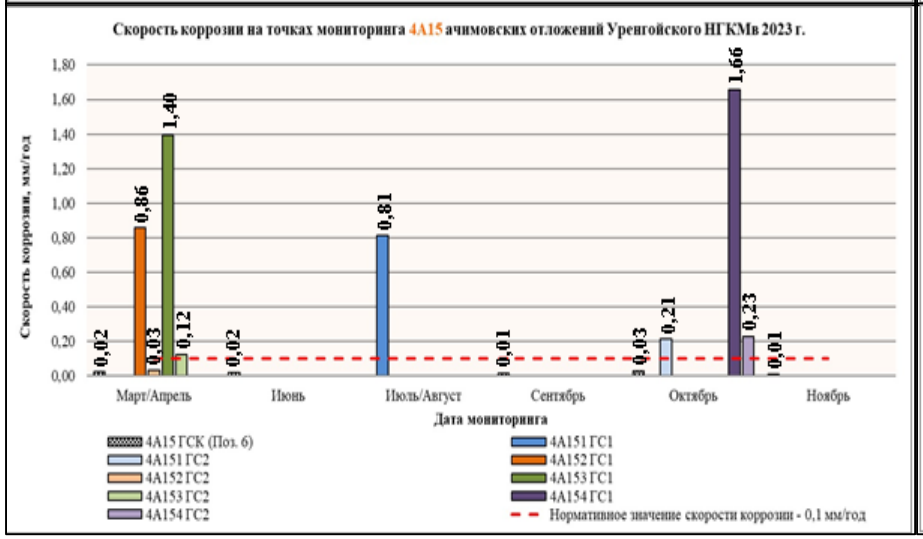


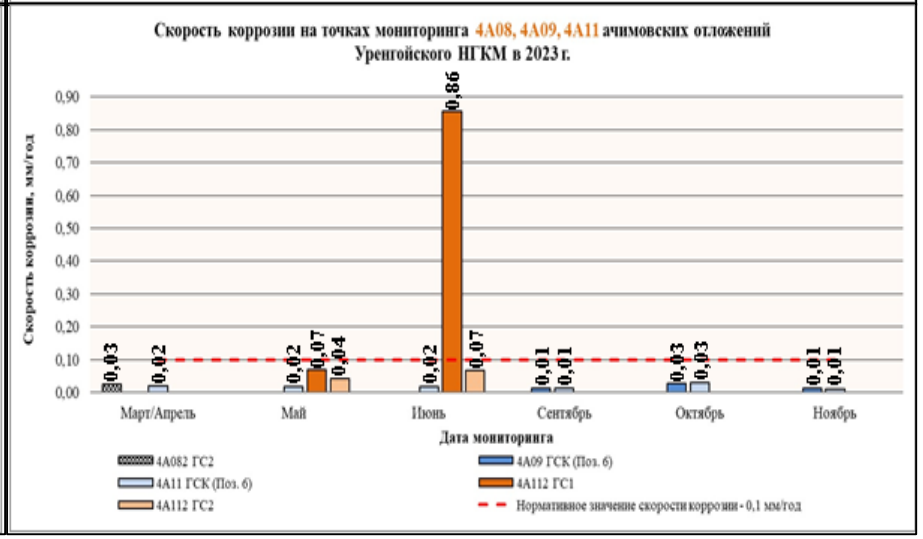
Конструкция узлов контроля коррозии

Гравиметрические исследования скорости коррозии









Диаграммы распределения скоростей коррозии на точках мониторинга участка 4А ачимовских отложений Уренгойского НГКМ в 2023 году

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫХ ИСПЫТАНИЙ (ОПИ) МАРОК СТАЛЕЙ

Скважина	Мольное содержание компонентов в пластовом флюиде						Дебит попутной воды, т/сут
	Метан	Углеводороды C_2-C_4	Азот	Гелий	Углекислый газ	Водород	
4А061	83,715	11,247	0,253	0,006	0,889	0,002	1,67
4А073	83,142	11,816	0,196	0,005	0,899	0,002	1,52
4А151	84,093	11,088	0,215	0,006	0,918	0,001	1,18
4А153	84,006	11,030	0,158	0,006	0,928	0,001	1,18

Основные характеристики пластового флюида скважин участвующих в опытно-промышленных испытаниях на участке 4А ачимовских отложений Уренгойского НГКМ в 2023 году

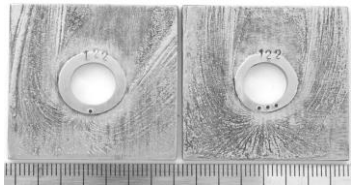
РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫХ ИСПЫТАНИЙ (ОПИ) МАРОК СТАЛЕЙ

химический состав предметов испытаний

Предметы испытаний	Содержание элементов, %										
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Cu	Mo	V	Al	S	P
12ХГБ	0,15	0,24	1,18	0,58	0,091	0,17	0,02	0,05	0,03	0,004	0,011
05Х1МФ	0,06	0,43	0,41	1,03	0,11	0,19	0,25	0,16	0,03	0,005	0,003
09Г2С	0,13	0,66	1,36	0,03	0,10	0,16	0,02	<0,01	0,01	0,006	0,011

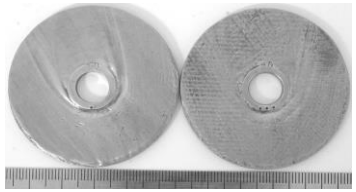


12ХГБ





09Г2С



Вид образцов-свидетелей коррозии после опытно-промысловых испытаний в условиях 4А061 до и после очистки.

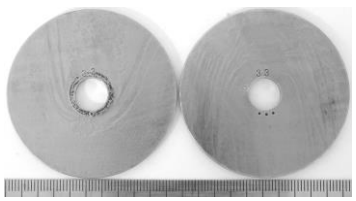


05Х1МФ





09Г2С



Вид образцов-свидетелей коррозии после опытно-промысловых испытаний в условиях 4А151 до и после очистки.

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫХ ИСПЫТАНИЙ (ОПИ) МАРОК СТАЛЕЙ

химический состав предметов испытаний

Предметы испытаний	Содержание элементов, %										
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Cu	Mo	V	Al	S	P
05Х3МФ	0,06	0,45	0,40	2,81	0,12	0,23	0,21	0,18	0,03	0,004	0,004
20Х13	0,20	0,36	0,32	14,61	2,31	0,03	0,03	0,01	0,03	0,004	0,004
09Г2С	0,13	0,66	1,36	0,03	0,10	0,16	0,02	<0,01	0,01	0,006	0,011



Вид образцов-свидетелей коррозии после опытно-промысловых испытаний в условиях 4А073 до и после очистки.



Вид образцов-свидетелей коррозии после опытно-промысловых испытаний в условиях 4А153 до и после очистки.

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫХ ИСПЫТАНИЙ (ОПИ) МАРОК СТАЛЕЙ

Результаты оценки скорости коррозии образцов-свидетелей коррозии (ОСК) из сталей с повышенным содержанием хрома и ОСК из стали 09Г2С

Объект мониторинга	Точка установки МФ УКК	Марка стали ОСК	Продолжительность экспозиции, сут.	Скорость коррозии по результатам гравиметрии, мм/год		Локальная скорость коррозии, мм/год	
				сред.	max	сред.	max
4А061	линия ГС1	12ХГБ	38	1,08	1,12	0,33	0,85
	линия ГС1	09Г2С	38	2,78	2,79	1,86	2,59
4А151	линия ГС1	05Х1МФ	35	0,82	0,93	0,28	0,66
	линия ГС1	09Г2С	35	3,74	3,80	2,25	3,18
4А073	линия ГС1	05Х3МФ	96	0,03	0,03	0,01	0,05
	линия ГС1	09Г2С	96	0,6	0,6	0,42	0,57
4А153	линия ГС1	20Х13	98	0,002	0,002	0,01	0,02
	линия ГС1	09Г2С	98	2,72	2,75	1,95	2,70

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ ХИМИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ

Наименование реагента	Сонкор-9020
Партия	нет данных
Дата изготовления	нет данных
Дата отбора	01.02.2023
Дата поступления в ИТ-Сервис	13.02.2023
Место отбора	ГКП-41
Маркировка	121
Результат контроля	Соответсвует

Наименование анализа (испытания)	Наименование НД на методы испытания	Требования НД на продукцию	Фактические результаты (X±Δ)
Внешний вид	ТУ 20.59.59-090-00151816-2018 п. 5.2	Однородная жидкость от светло-желтого до темно – коричневого цвета	Однородная жидкость светло-коричневого цвета
Плотность при 20°С, г/см^3, с отклонением	ГОСТ 18995.1, раздел 1	0,890 ± 5%	0,929 ± 0,001
Кинематическая вязкость, мм^2/с, не выше - при +20°С; - при минус 40°С	ГОСТ 33	50,0 500,0	6,347 ± 0,089 131,7 ± 3,9
Температура застывания не выше, °С	ГОСТ 20287	минус 50	при минус 52 не застывает
Содержание массовой доли активного вещества, %	ТУ 20.59.59-090-00151816-2018 п. 5.4	26,0 ± 3,0	27,9 ± 0,5
Аминное число, мг 0,1 N HCl/1г продукта, не менее	ТУ 20.59.59-090-00151816-2018 п. 5.5	12	27,1 ± 0,7
Растворимость: - в спиртах - в газовом конденсате - в пластовой воде	ТУ 20.59.59-090-00151816-2018 п. 5.6	полная не растворим полная	растворим не растворим растворим
Скорость коррозии в присутствии ингибитора коррозии, мм/год, не более	ТУ 20.59.59-090-00151816-2018 п. 5.8	0,1	0,084 ± 0,013
Массовая доля летучих хлорорганических соединений, ppm	СТО 44235454-007-2013 «Методика выполнения измерений массовой долей летучих хлорорганических соединений (тетрахлорметана, тертрахлорэтилена и бензилхлорида) в нефти и нефтепродуктах методом газожидкостной хроматографии». Рег.№ ФР.1.31.2012.12221	Отсутствие	Не обнаружено*

ВЫВОДЫ

1. Характер движения газожидкостной смеси в трубопроводах ООО «Ачим Девелопмент» – поток капель воды и углеводородной фракции в потоке газа.
2. У гравиметрических кассет скорость коррозии нижних ОСК, как правило, выше средних и верхних образцов.
3. На показатели скорости коррозии оказывают влияние следующие факторы:

– чистота обработки поверхности ОСК;
– наличие механических повреждений и следов атмосферной коррозии на ОСК;
– рабочие температура и давление в системе. При этом зависимость указанных параметров от скорости коррозии линейная;
– концентрация углекислого газа и углеводородной фазы в транспортируемой продукции;
– обводненность транспортируемой продукции, а также количество перекачиваемой продукции и ее минерализация;
– характер потока (как капли воды в потоке газа обтекают сборку с ОСК).

Спасибо за внимание !

gukin@its-samara.com

its-samara.com

ЭФФЕКТИВНЫЙ ИНЖИНИРИНГ

Исследование процесса сероводородной коррозии низко- и высоколегированных сталей в различных термобарических условиях

Докладчик:
Руководитель ДСМ ООО «ИТ-Сервис»
Чистопольцева Елена

Испытания в сухом газе. Объекты исследования

Химический состав сталей

Марка стали	Массовая концентрация, %											
	C	Mn	Si	Mo	Cr	Nb	V	Ni	Cu	S	Al	P
12ХГБА	0,13	0,60	0,21	0,02	0,74	0,027	0,003	0,12	0,18	0,001	0,02	0,002
13ХФА	0,18	0,53	0,22	0,04	0,64	0,001	0,044	0,13	0,19	0,001	0,02	0,006
20	0,25	0,52	0,22	0,03	0,07	0,01	<0,005	0,11	0,13	0,004	0,025	0,005
05ХГБ	0,05	0,89	0,24	0,012	0,41	0,04	0,003	0,09	0,15	0,003	0,030	0,006
30ХМА	0,31	0,93	0,23	0,30	0,89	-	-	0,18	0,17	0,003	0,030	0,011

Механические свойства

Марка стали	Твердость HRB	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_т$, МПа	$\sigma_т/\sigma_в$	δ_5, %	KCV^{-50}, Дж/см^2 (ДВС, %)	KCU^{-60}, Дж/см^2 (ДВС,%)
12ХГБА	90,0/90,5	580/580	475/475	0,81	29,0/29,0	246(100)	275(100)
13ХФА	89,5/88,5	590/600	495/495	0,84	26,0/26,5	250(100)	286(100)
20	75,9	-	-	-	-	-	-
05ХГБ	-	590/580	550/540	0,95	23/24	331/328(100)	
30ХМА	23-25 HRC	770	635	0,82	23,5	-	-

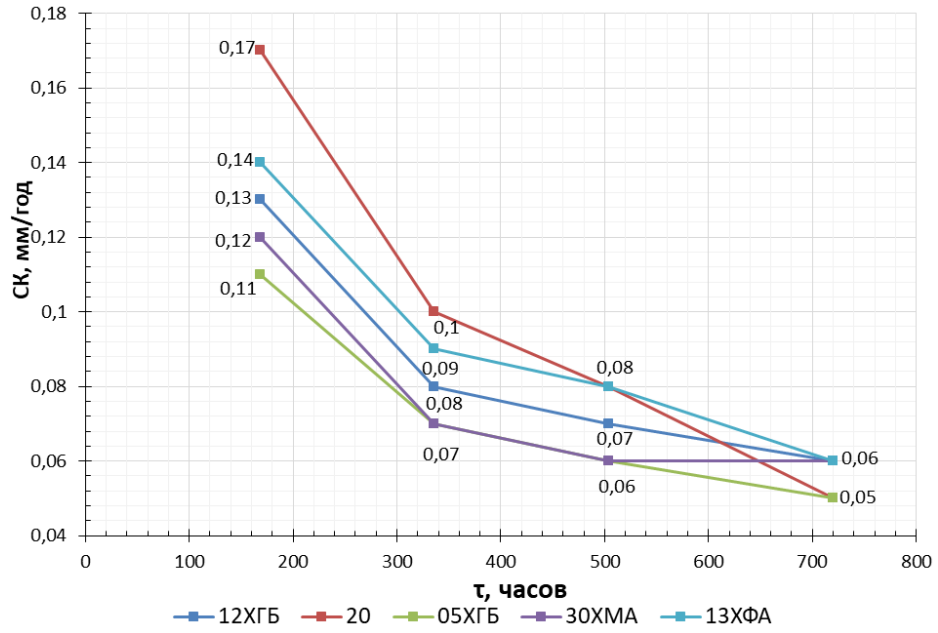
Внешний вид автоклава



Условия проведения испытаний

Общее давление, МПа	Парциальное давление Р H_2S, МПа	Температура испытаний, °С
9,8	2,3	150

Зависимость скорости коррозии от экспозиции

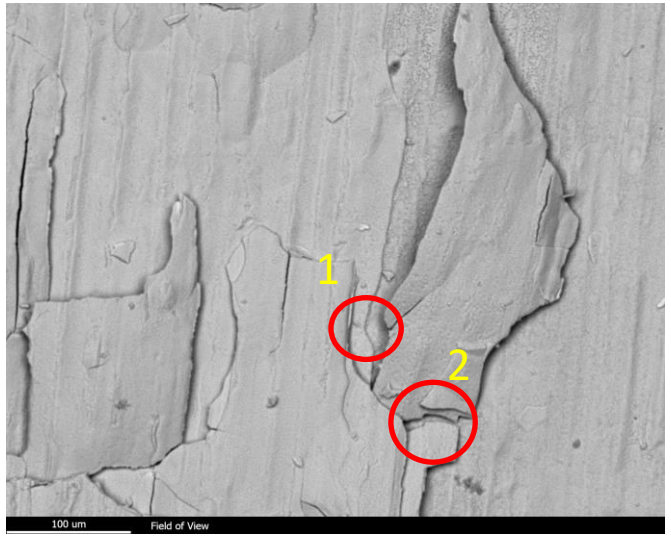


В процессе выдержки образцов в сухом газе с H_2S развивается равномерная химическая коррозия. Механизм коррозии не зависит от химического состава стали. После выдержки 720 ч все исследуемые стали имеют одинаковую величину скорости общей коррозии 0,05-0,06 мм/год. Скорость общей коррозии сталей с увеличением продолжительности выдержки снижается в 2-3 раза. Наибольшее замедление процесса коррозии наблюдается для стали 20.

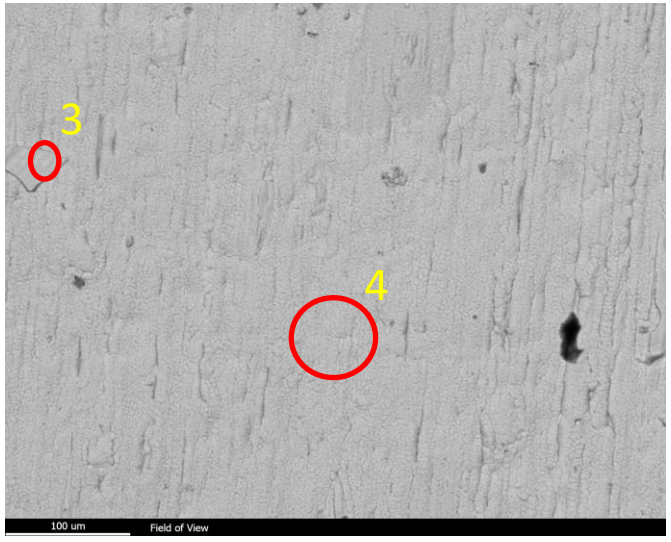
Локальная коррозия и СКРН образцов всех исследуемых сталей в среде сухого газа с H_2S при 150°С не развиваются.

Микроструктура и химический состав (весовой) продуктов коррозии после выдержки в сухом газе с H_2S в течение 720 часов

12ХГБА



Сталь 20

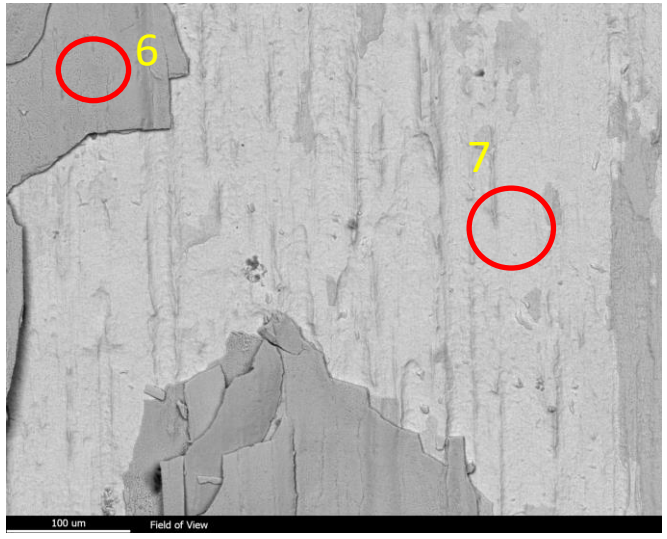


13ХФА

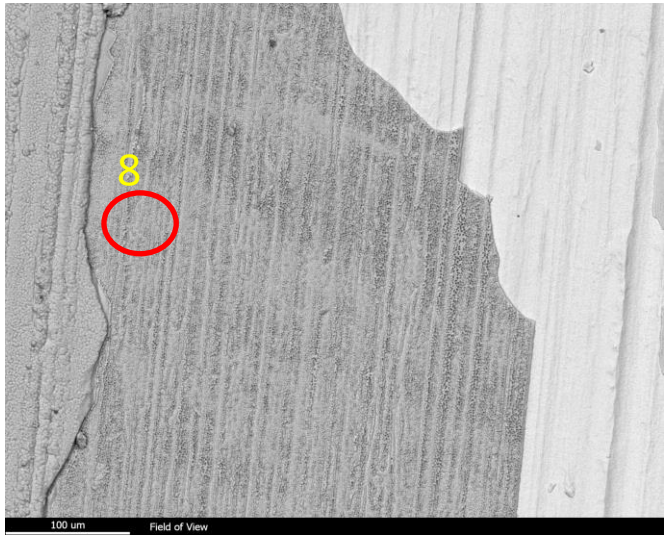


№п/п	Si	Cr	Mn	S	Fe
1	-	-	-	46,52	53,48
2	00,62	00,73	01,29	10,46	86,90
3	-	-	-	48,54	51,46
4	-	-	-	47,50	52,50
5	-	-	-	35,54	64,46
6	-	-	-	46,52	53,48
7	00,70	00,75	01,29	07,49	89,77
8	-	-	-	42,93	57,07

05ХГБ

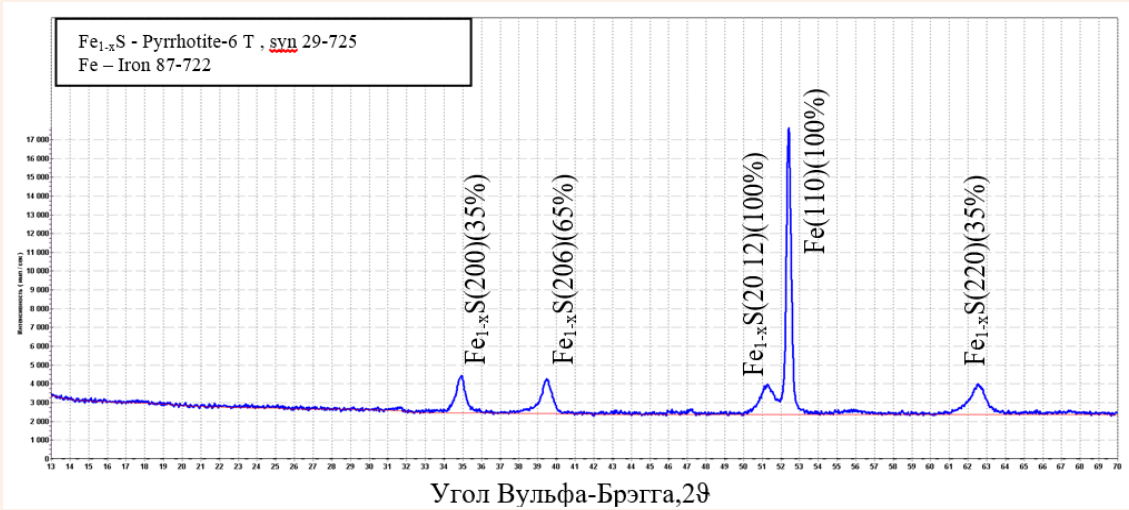


30ХМА

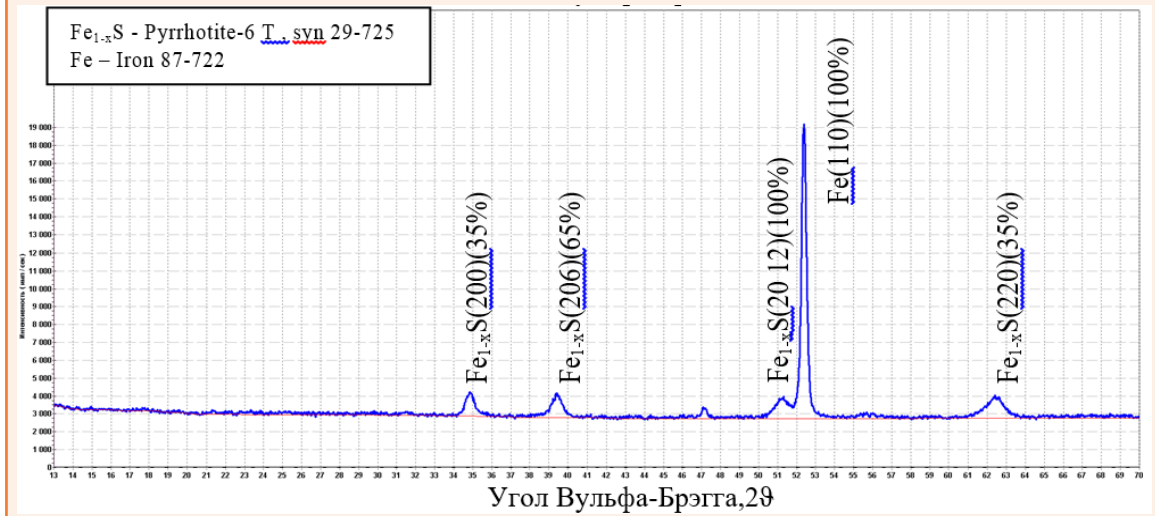


Фазовый состав продуктов коррозии после выдержки в сухом газе с H_2S в течение 720 часов

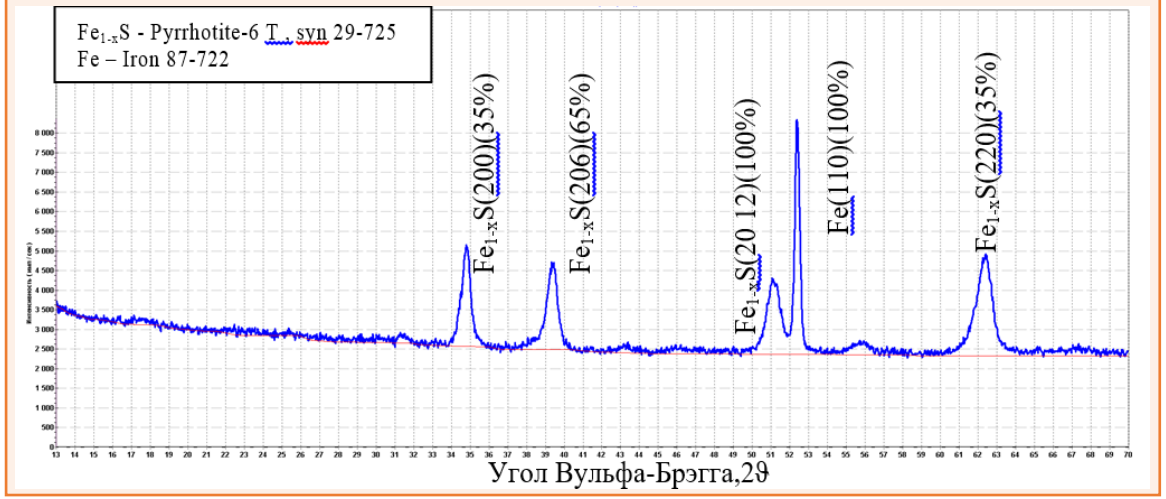
12ХГБ



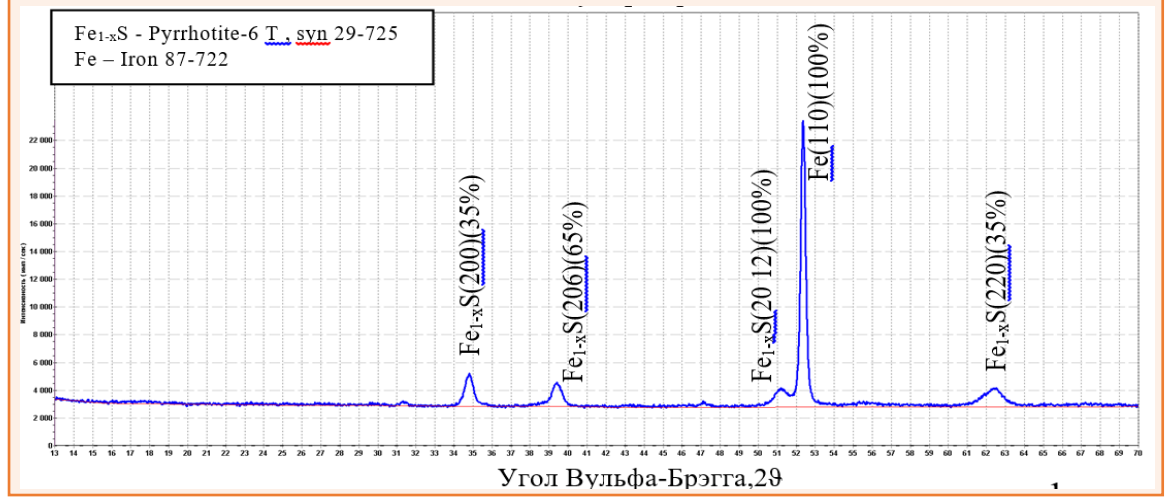
05ХГБ



Сталь 20

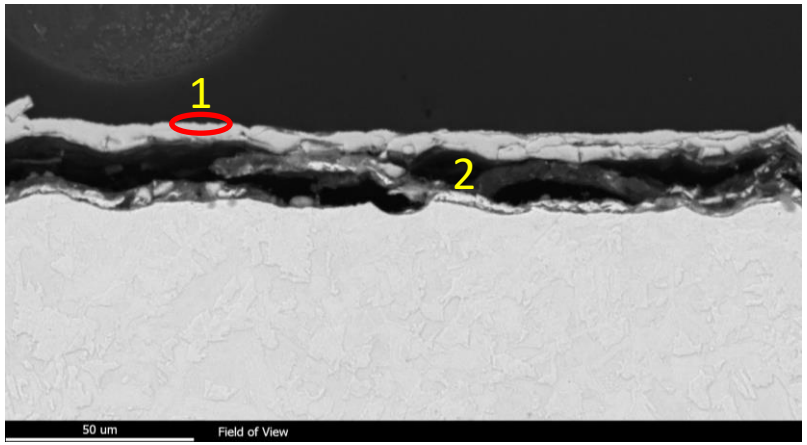


30ХМА

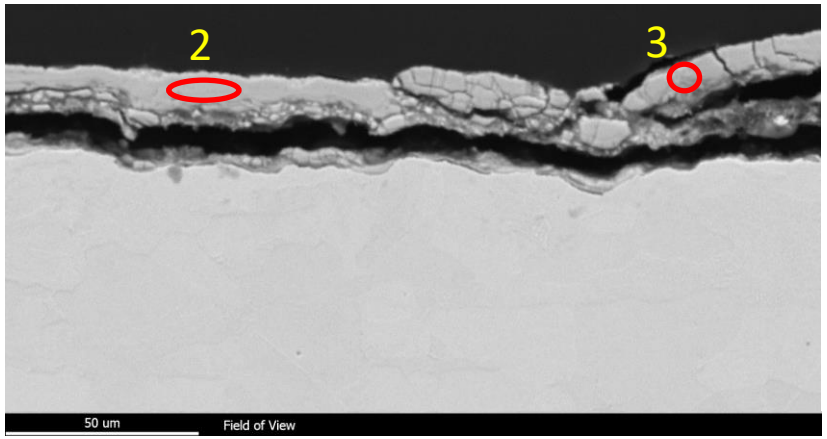


Микроструктура и химический состав (весовой) продуктов коррозии в сечении после выдержки в сухом газе с H_2S в течение 720 часов

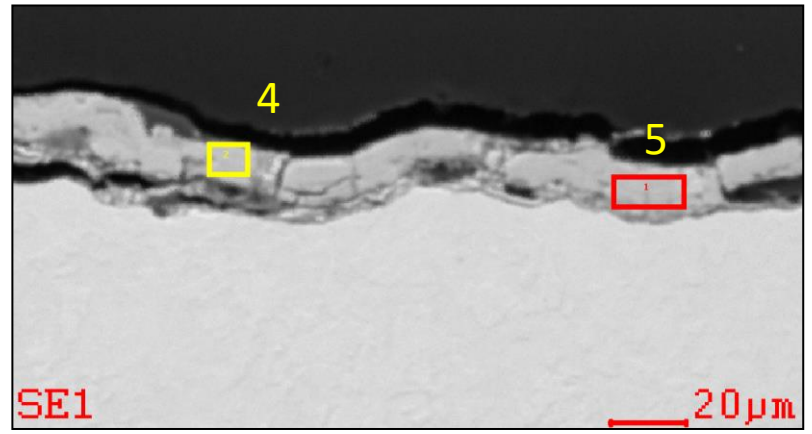
12ХГБА



Сталь 20

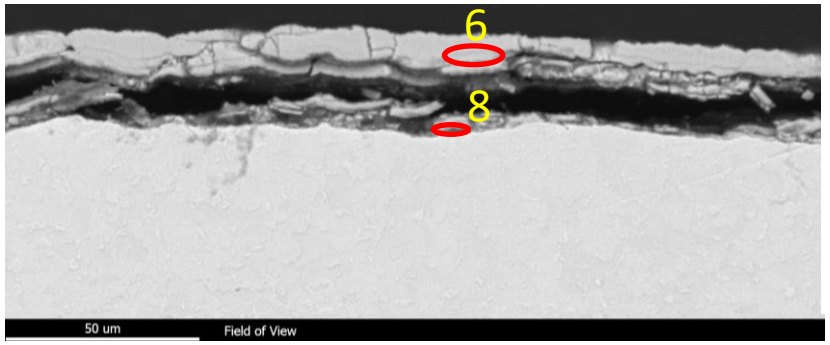


13ХФА

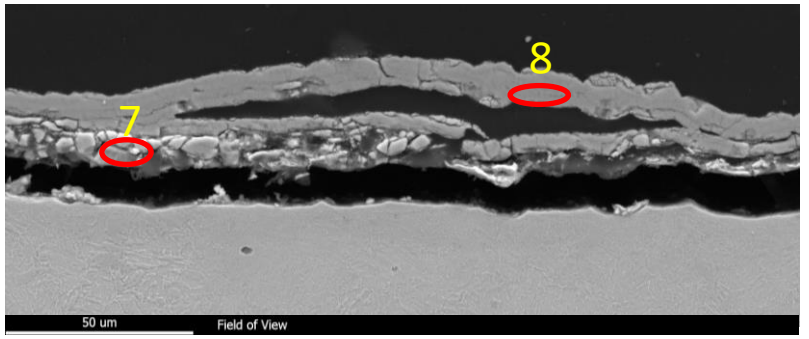


№п/п	O	Cr	Mn	S	Fe
1	0	0	0	47,36	ост
2	0	0	0	40,56	ост
3	0	0	0	38,66	ост
4	9,43	0,89	0,80	5,43	ост
5	0	0,89	0,82	26,52	ост
6	0	0	0	38,86	ост
7	0	0,68	0,70	36,46	ост
8	0	0	0	42,00	ост

05ХГБ



30ХМА



На поверхности образцов формируется равномерный однородный слой FeS толщиной 10-15 мкм на хромсодержащих марках сталей и толщиной 20 мкм на образце стали 20.

Испытания во влажном газе. Объекты исследования

Химический состав сталей

Марка стали	Массовая концентрация, %												
	C	Mn	Si	Mo	Cr	Nb	V	Ni	Cu	Ti	S	Al	P
08Х13	0,093	0,30	0,61	0,03	12,5	0,01	0,034	0,35	0,13	-	0,003	0,044	0,019
304L	0,021	1,72	0,41	0,40	17,8	-	0,075	8,15	0,42	-	0,009	0,002	0,035
316L	0,026	1,08	0,33	2,12	16,2	-	0,083	10,4	0,32	0,016	<0,005	0,002	0,026
08Х22Н6Т	<0,005	0,52	0,40	-	23,8	0,005	0,086	6,28	0,16	0,005	0,0084	0,006	0,027

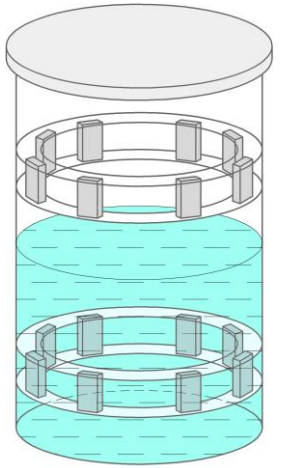
Механические свойства

Марка стали	Предел прочности, $\sigma_в$, МПа	Предел текучести, $\sigma_т$, МПа	Относительное удлинение δ, %	KCV +20°C Дж/см^2	Твердость, HRB
08Х13	-	-	-	-	-
304L	680	390	68,0	-	87,0-88,5
316L	623	335	63	-	81,5
08Х22Н6Т	755	555	35,0	255	96,0-98,0

Условия проведения коррозионных испытаний

Общее давление, МПа	Парциальное давление P H_2S, МПа	Температура испытаний, °C	Минерализация водного раствора (Cl^-)
9,8	2,1	150	25мг/л NaCl+ 25мг/л $CaCl_2$

Вид кассеты с образцами



Автоклавная установка

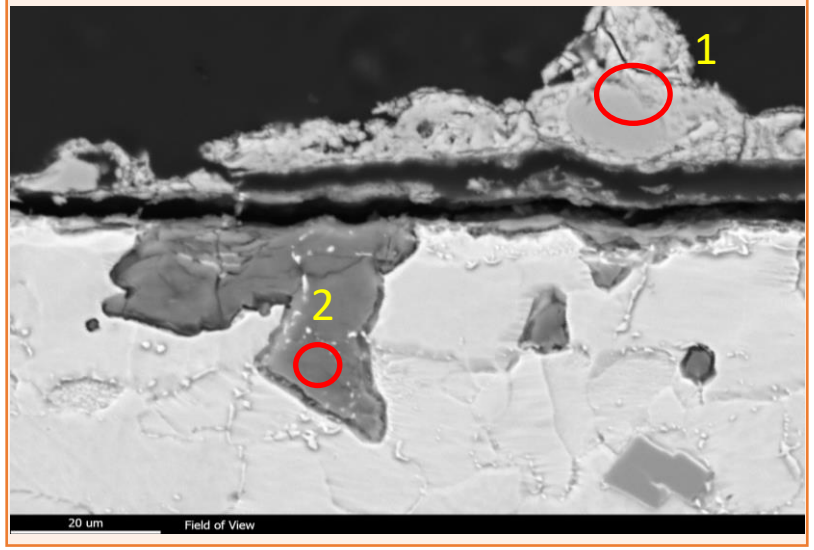


Результаты коррозионных испытаний

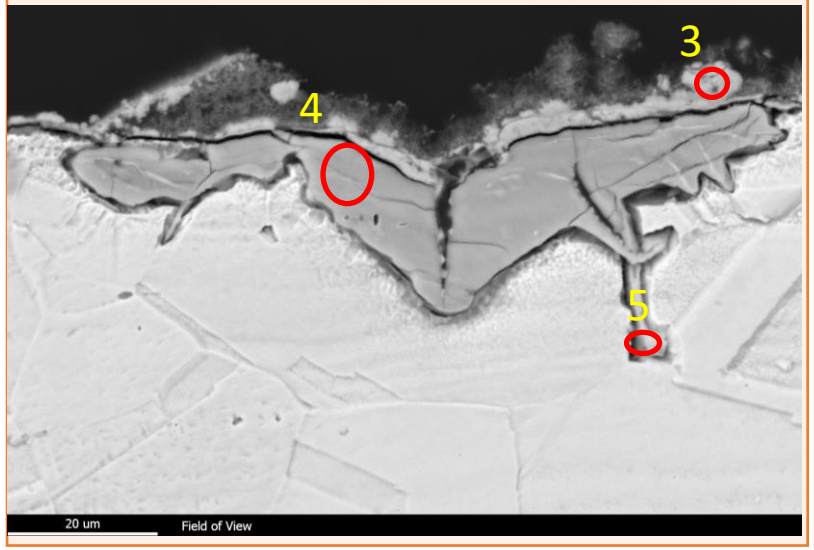
Марка стали	Среда	Продолжительность выдержки, ч	Сред. скор.общ. корр., мм/год, $К_{ср}$	Средняя глубина язв, мкм	МСЛК, мм/год
08Х13	Влажный газ	114	0,23	-	
		336	0,10	-	
		504	0,07	-	
		744	**0,05**	17,0	**0,20**
	Водная среда	114	0,17	-	
		336	-	-	
		504	0,09	-	
		744	**0,05**	5,0	**0,06**
304L	Влажный газ	114	0,01	-	
		336	0,01	-	
		504	0,00	-	
		744	**0,01**	27,8	**0,32**
	Водная среда	114	0,01	-	
		336	0,00	-	
		504	0,00	-	
		744	**0,00**	45,0	**0,53**
316L	Влажный газ	114	0,01	-	
		336	0,01	-	
		504	0,01	-	
		744	**0,01**	29,5	**0,35**
	Водная среда	114	0,01	-	
		336	0,00	-	
		504	0,00	-	
		744	**0,00**	15,0	**0,18**
08Х22Н6Т	Влажный газ	244	0,00	0	0
	Водная среда		**0,00**	0	**0**

Микроструктура и химический состав (весовой) продуктов коррозии в сечении после автоклавных испытаний во влажном газе с H_2S

08X13



304L



316L



№п/п	O	Si	S	Cl	Cr	Ni	Cu	Mn	Fe
1	0	0	44,26	0	1,07	0	0	0	ост
2	4,84	2,66	4,66	1,52	46,57	0,97	2,05	0	ост
3	0	0	47,85	0	3,55	0	0	0	ост
4	10,56	0	32,27	0	17,20	25,66	6,80	0	ост
5	6,71	0,41	13,89	0,59	16,49	11,47	4,57	0,91	ост
6	0	0	50,73	0	5,13	0	0	0	ост
7	6,56	0	41,09	0	12,05	25,88	0	0	ост
8	8,62	0	30,08	0	15,70	18,73	0	0	ост

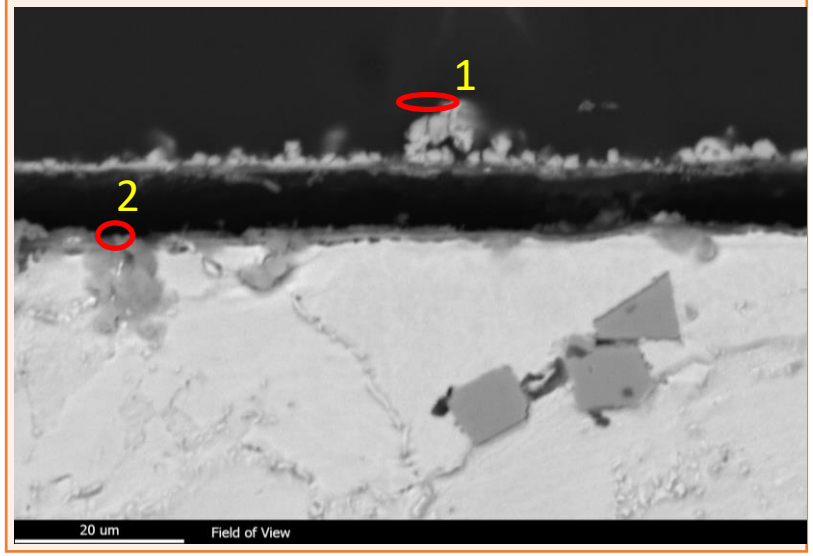
08X22H6T



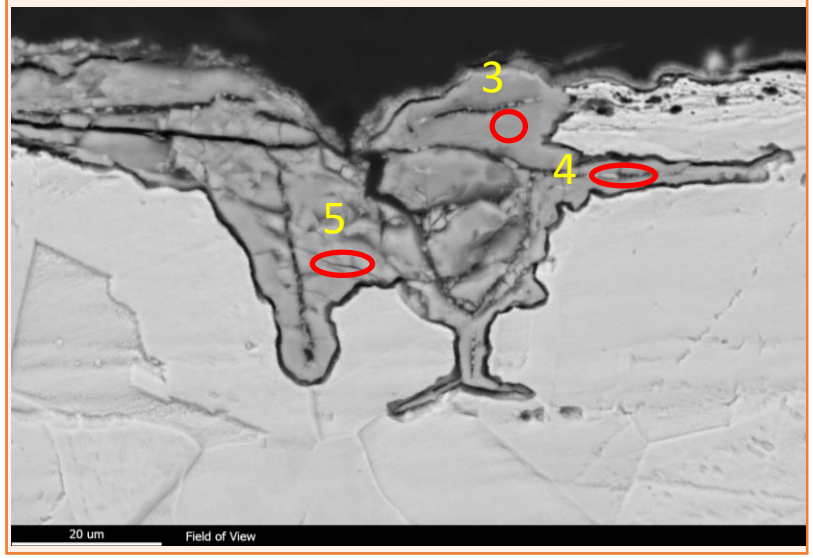
Продукты коррозии двухслойные. Верхний слой рыхлый крупнокристаллический, нижний более плотный с меньшим содержанием S. Основной фазой продуктов коррозии является сульфид Fe_2S На всех образцах кроме 08X22H6T образуются локальные коррозионные поражения неправильной несимметричной формы.

Микроструктура и химический состав (весовой) продуктов коррозии в сечении после автоклавных испытаний в водном растворе с H_2S

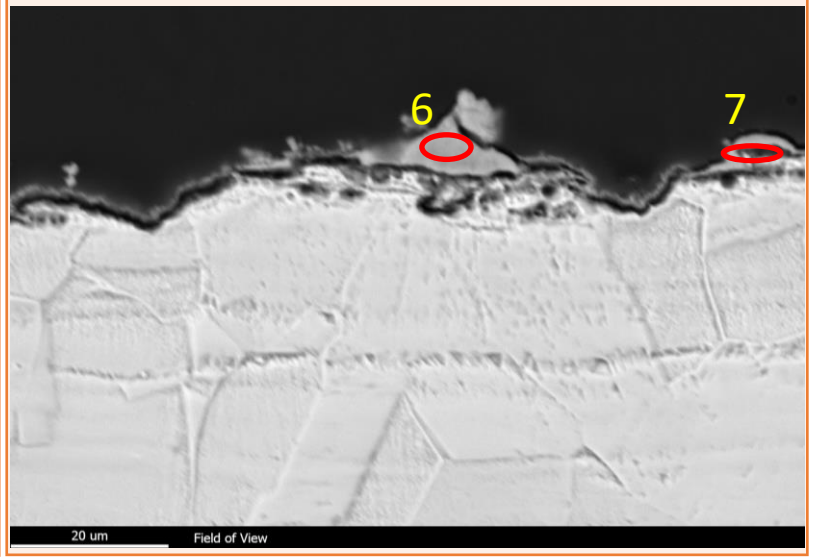
08Х13



304L

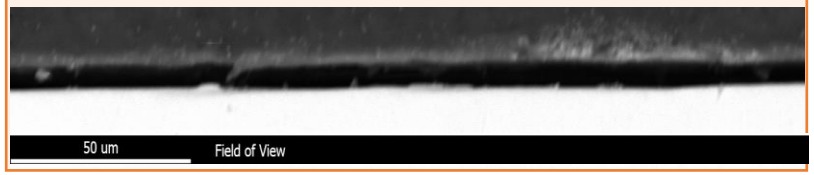


316L



№п/п	O	Si	S	Cl	Mn	Cr	Ni	Fe
1	0	0	36,80	0	0,17	2,58	0	ост
2	13,40	0,80	0,63	3,07	0	11,57	0	ост
3	10,76	0	29,45	0	0	25,19	23,57	ост
4	10,68	0,46	26,87	0	0	22,09	17,33	ост
5	10,85	0	26,93	1,73	0	22,71	23,50	ост
6	0	0	48,49	0	0	0	0	ост
7	3,36	0,28	13,07	0	1,02	14,42	6,35	ост

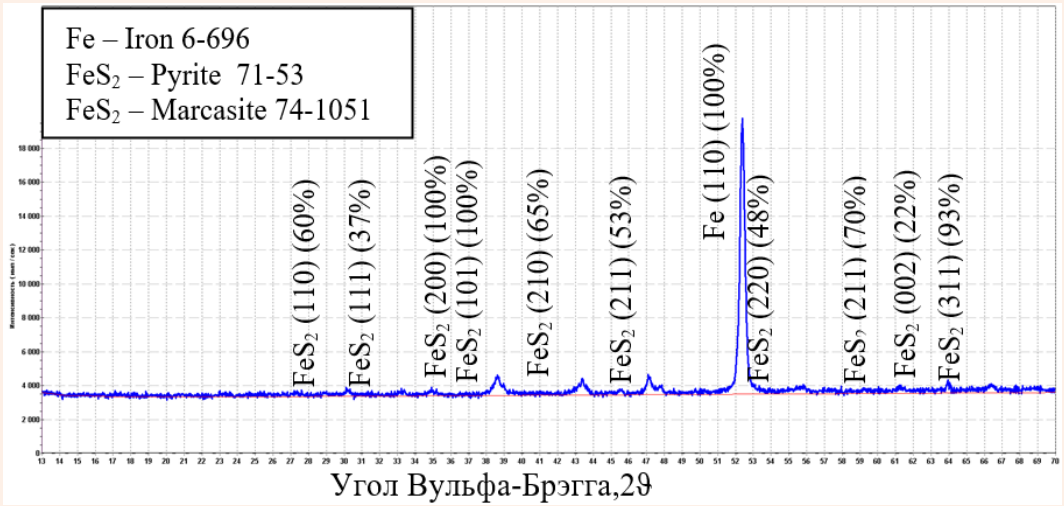
08Х22Н6Т



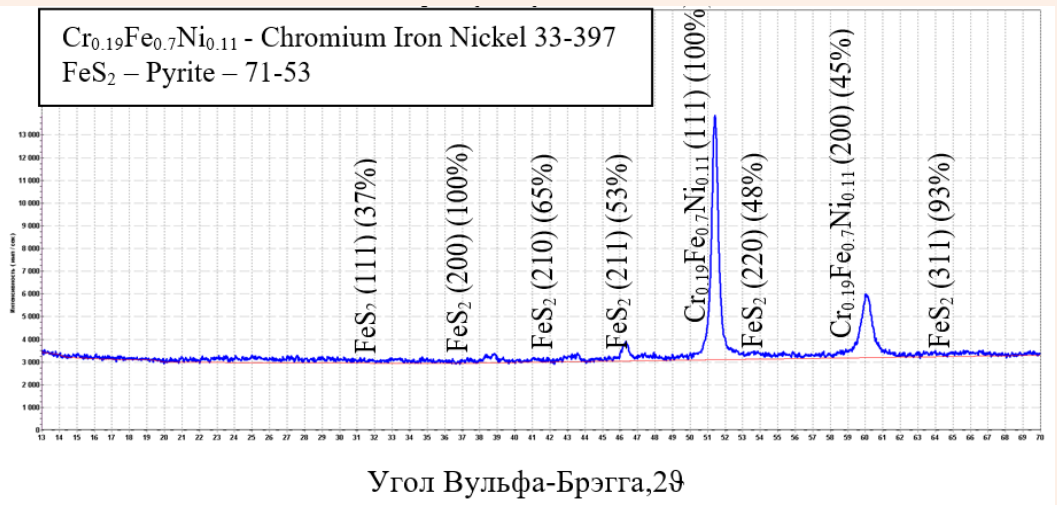
Продукты коррозии двухслойные. Структура Нижняя пленка сульфидов имеет однородную структуру и равномерную толщину. Крупнокристаллический слой представлен единичными кристаллами, объем которых растет с увеличением выдержки На поверхности сталей 08Х13, 304L и 316L наблюдаются обособленные питтинги.

Фазовый состав продуктов коррозии после автоклавных испытаний во влажном газе с H_2S

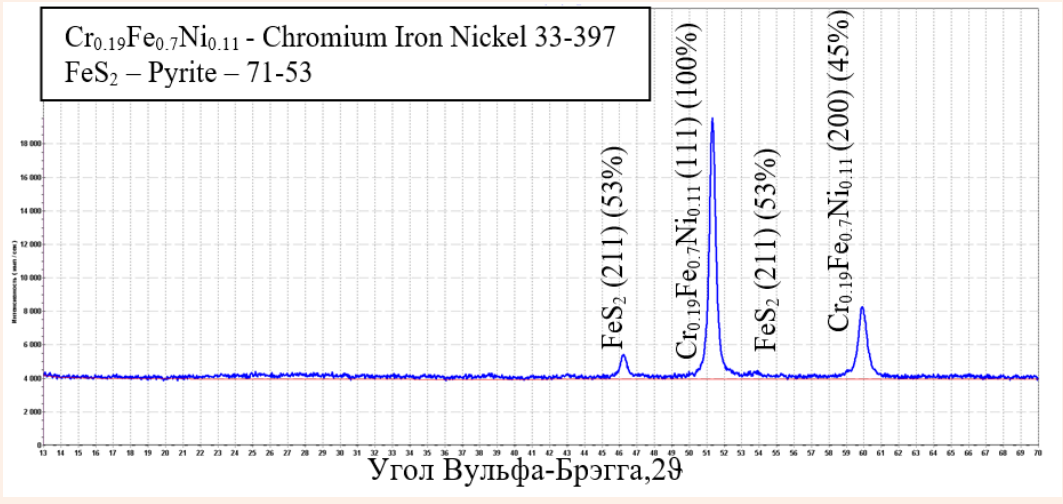
08Х13



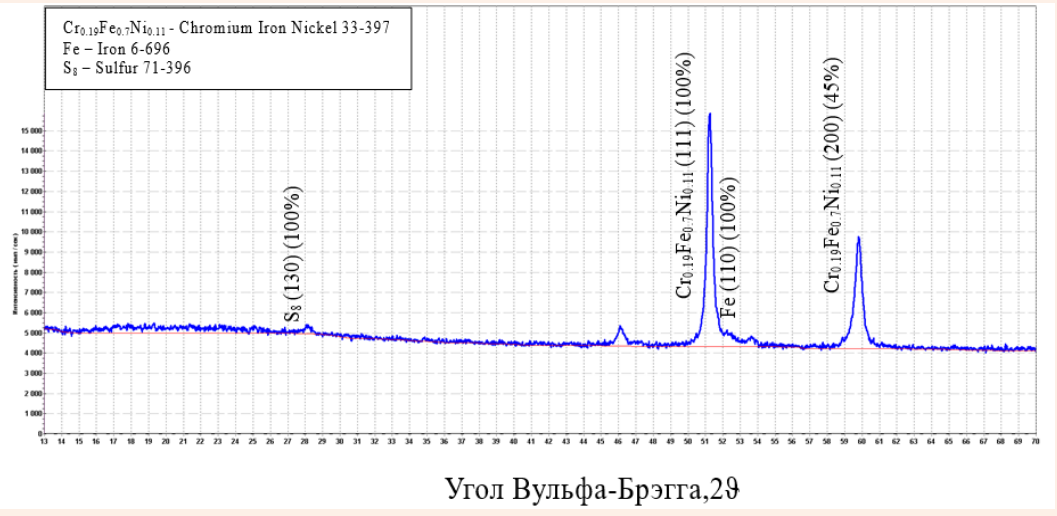
316L



304L

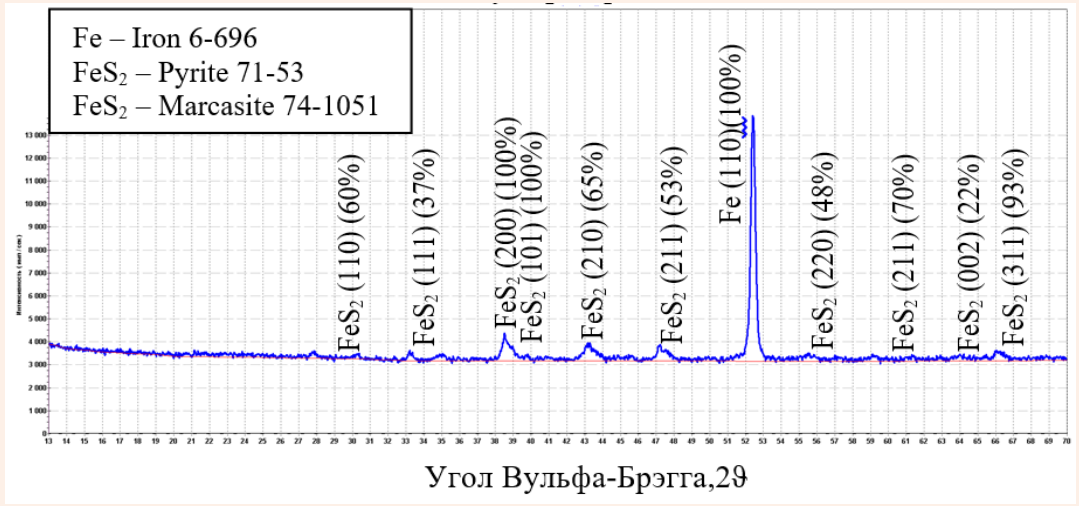


08Х22Н6Т

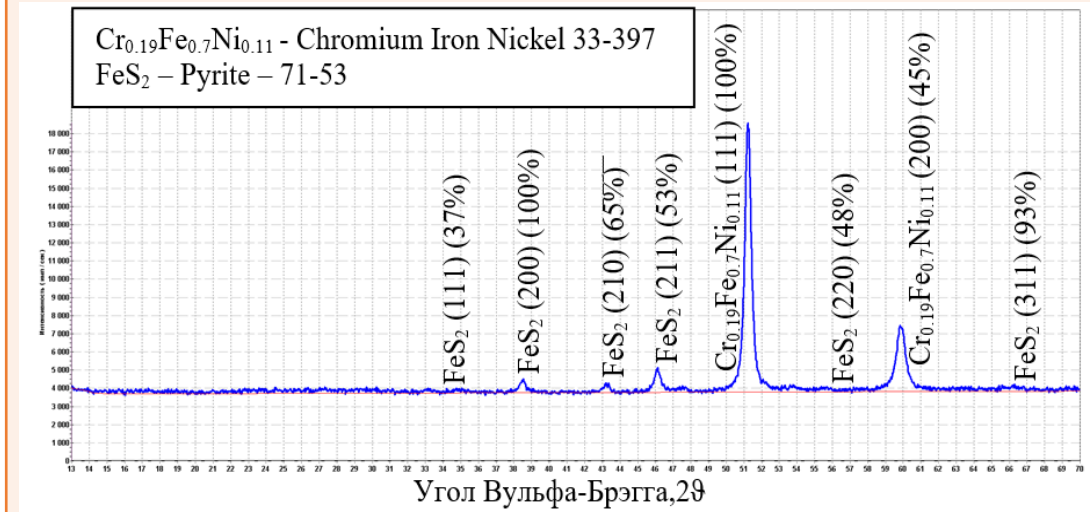


Фазовый состав продуктов коррозии после автоклавных испытаний в водном растворе с H_2S

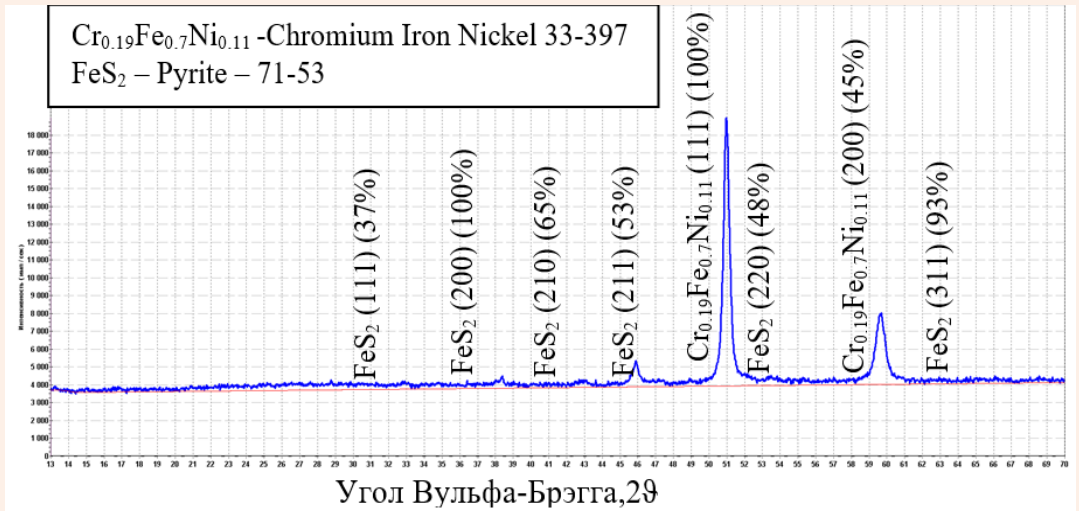
08Х13



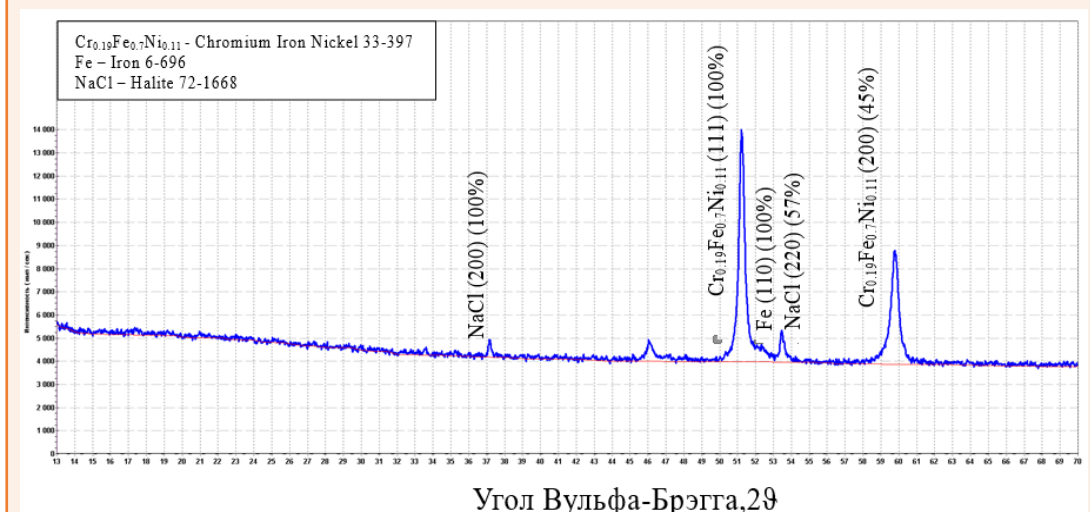
316L



304L



08Х22Н6Т



Испытания во влажном газе при различных условиях. Объекты исследования

Условия проведения коррозионных испытаний

Объекты исследования	Общее давление, МПа (атм)	Парциальное давление P_{H2S}, МПа (атм)	Температура испытаний, °С	Минерализация водного раствора (Cl^-)
08Х13, 304L, 316L	10 (100)	2,1 (21)	150	250 мг/л NaCl
304L, 316L			90	25мг/л NaCl+25мг/л $CaCl_2$
316L, 08Х22Н6Т			50	25мг/л NaCl+25мг/л $CaCl_2$
304L, 316L			100	Дистиллированная вода

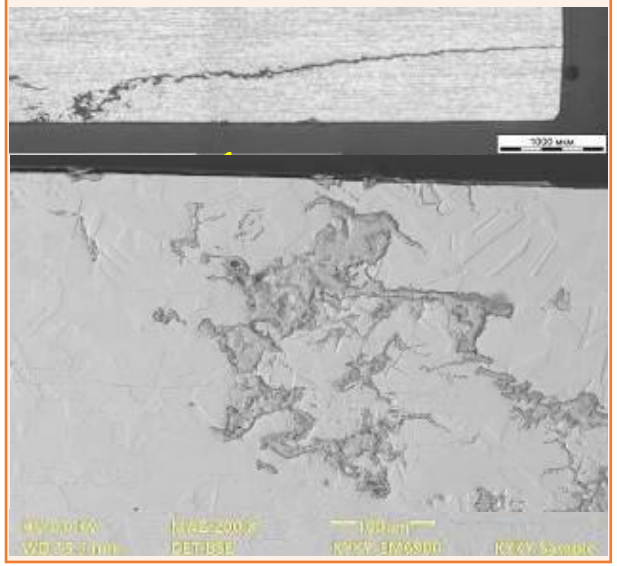
Результаты коррозионных испытаний

Марка стали	Среда	Выдержка, ч	Скорость общей коррозии $K_{ср}$, мм/год	Максимальная глубина питтинга, мкм	МСЛК, мм/год
Водный раствор H_2O + 250мг/л NaCl + H_2S при 150 ºС					
08Х13	Газовая фаза	240	-	24	0,8
	Водный раствор			75	2,7
304L	Газовая фаза		0,01	38	1,4
	Водный раствор		0,01	0	0,0
316L	Газовая фаза		0,01	25	0,9
	Водный раствор		0,01	0	0,0
Водный раствор H2O + 25мг/л NaCl+ 25мг/л$CaCl_2$+ H_2S при 90 ºС					
08Х13	Газовая фаза	240	0,08	-	-
	Водный раствор		0,21	-	-
304L	Газовая фаза		0,04	93	3,3
	Водный раствор		0,02	24	0,8
316L	Газовая фаза		0,03	20	0,7
	Водный раствор		0,01	0	0,0
Водный раствор H2O + 25мг/л NaCl+ 25мг/л$CaCl_2$+ H_2S при 50 ºС					
316L	Газовая фаза	240	0,01	0	0,0
	Водный раствор		0,01	0	0,0
08Х22Н6Т	Газовая фаза		0,01	0	0,0
	Водный раствор		0,01	0	0,0

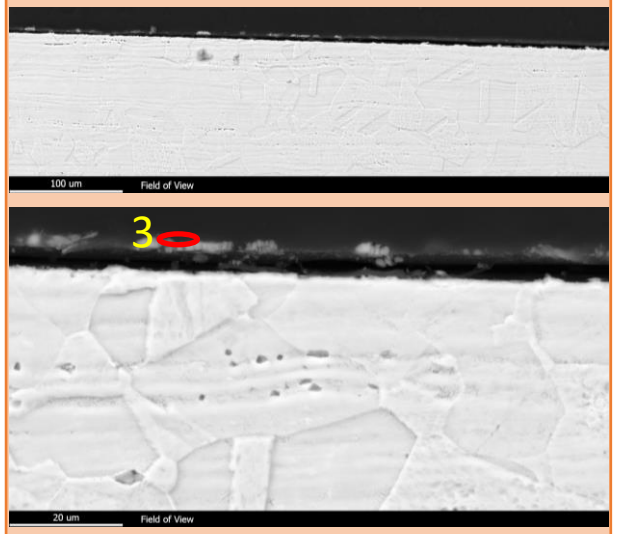
Микроструктура и химический состав (весовой) продуктов коррозии в сечении после автоклавных испытаний в водном растворе с H_2S.

250 мг/л NaCl, T= 150 °C, P_{H2S}- 21 атм, $P_{общ}$ - 100 атм.

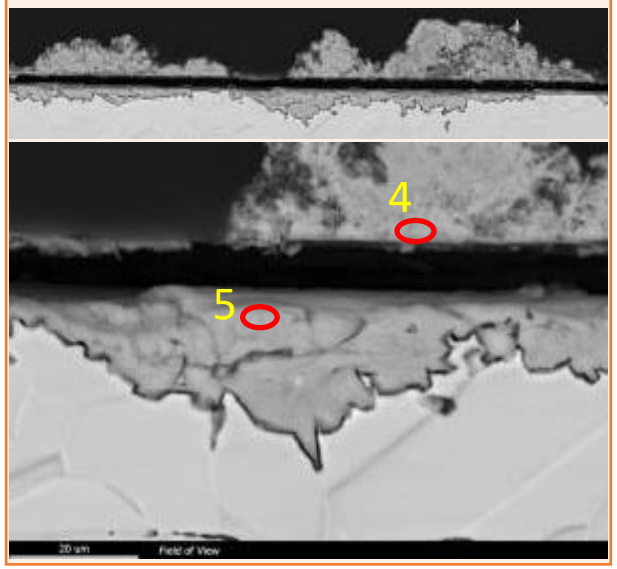
304L (во влажном газе)



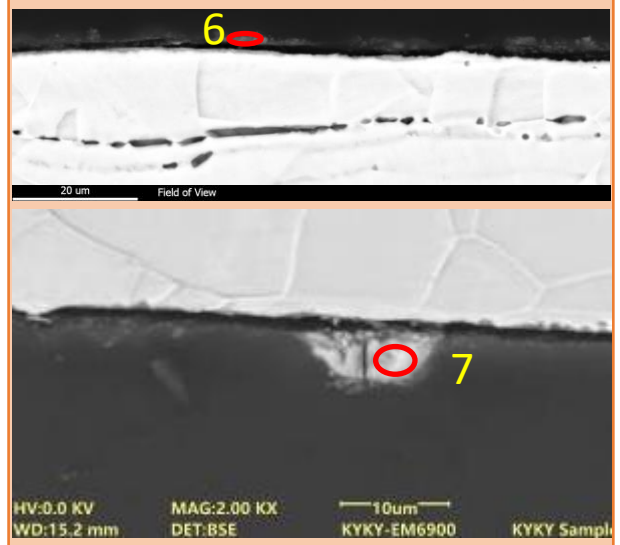
304L (в водном растворе)



316L (во влажном газе)



316L (в водном растворе



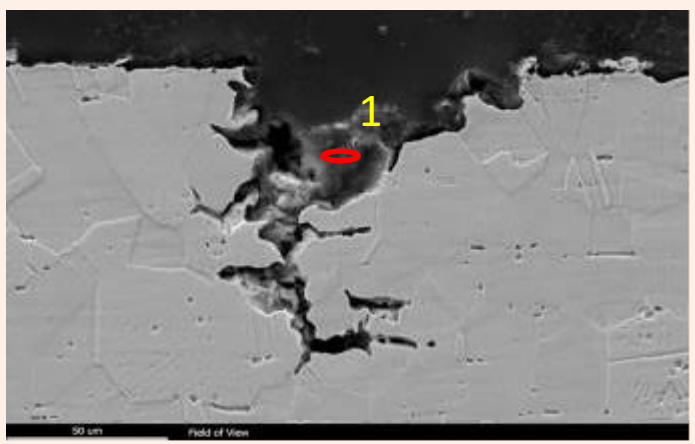
№п/п	O	Si	S	Cl	Cr	Mn	Ni	Cu	Fe
1	18,5	0,2	18,7	0,2	0,3	0,3	12,1	2,2	ост
2	4,4	0,2	24,2	0	1,3	0	1,2	0,7	ост
3	6,42	0	12,43	2,15	5,14	0,50	0	0	ост
4	0	0	35,02	0	7,74	0,79	0	0	ост
5	3,74	0	29,64	0,68	20,28	0,24	34,31	0	ост
6	6,42	0	12,43	2,15	5,14	0,50	0	0	ост
7	0	0	24,6	0	1,3	0	0	0,30	ост

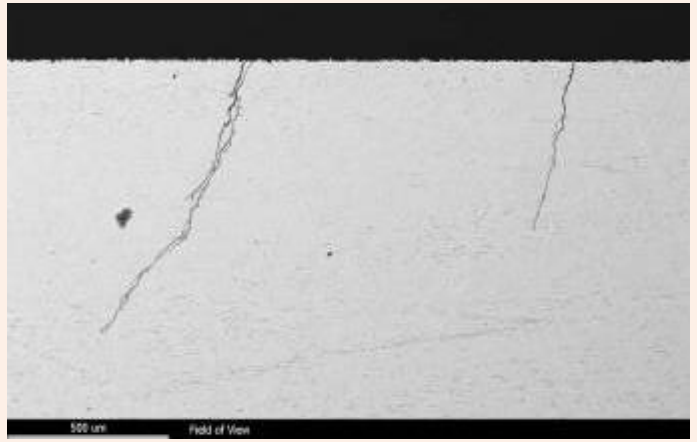
При изменении солевого состава раствора и повышении концентрации NaCl до 250 мг/л питтинговая коррозия провоцирует развитие хлоридного растрескивания стали 304L во влажном газе. На образцах стали 08Х13 после выдержки в водном растворе выявлены язвенные коррозионные поражения глубиной до 75 мкм, что соответствует МСЛК 2,7 мм/год. Локализация коррозии на 316L слабо развита, глубина коррозионных поражений не превышает 25 мкм.

Микроструктура и химический состав (весовой) продуктов коррозии в сечении после автоклавных испытаний в водном растворе с H_2S.

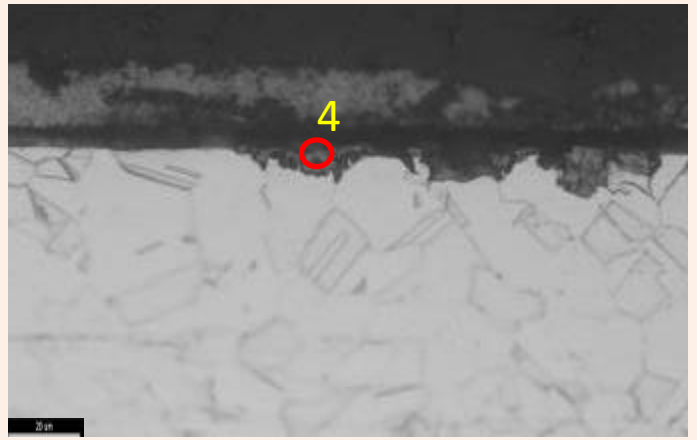
25мг/л NaCl+ 25мг/л $CaCl_2$, T= 90 °C, P_{H2S}- 21 атм., $P_{общ}$ - 100 атм.

304L (во влажном газе)





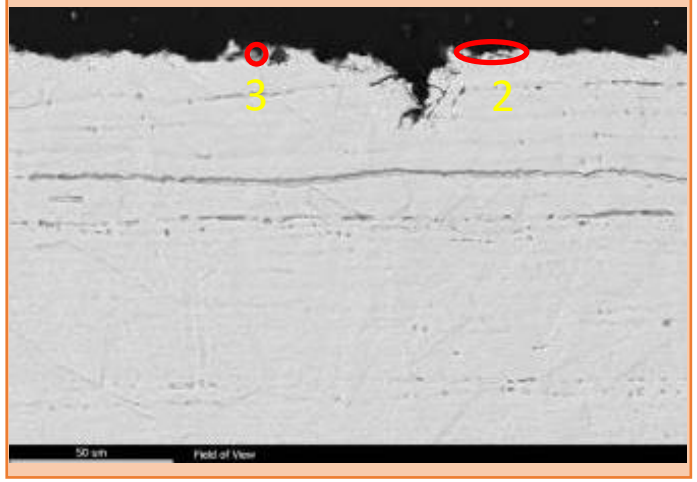
316L (во влажном газе)



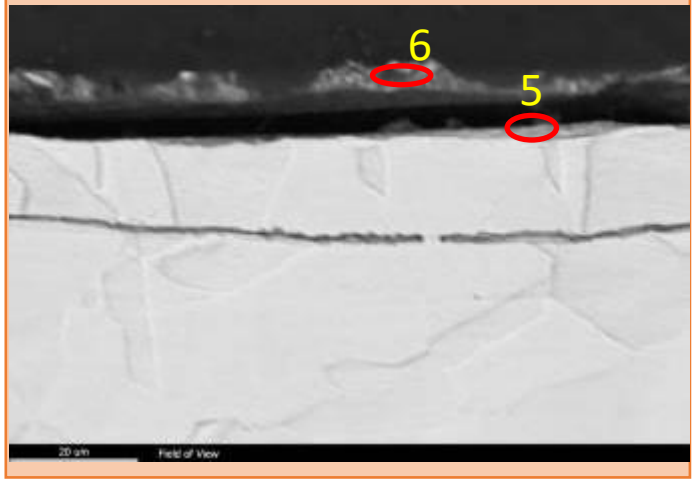
№п/п	S	Cl	Ca	O	Mo	Cr	Mn	Fe	Ni
1	06,24	03,12	0	16,16	0	20,28	0	ост	01,61
2	09,44	09,15	0	02,82	0	07,74	00,72	ост	03,05
3	01,69	09,31	0	04,74	0	07,98	00,88	ост	03,35
4	0,16	02,17	0	02,08	01,76	14,35	01,21	ост	10,03
5	02,01	02,65	0	07,03	02,47	13,45	00,98	ост	08,64
6	18,27	04,53	00.51	11,85	0	02,04	00,25	ост	01,90

В газовой фазе образцы 304L и 316L подвержены питтинговой коррозии, с глубиной питтингов 90 мкм на 304L и 20 мкм – на 316L. В сечении образца из стали 304L выявлены трещины хлоридного растрескивания глубиной 1 мм. Питтинги заполнены продуктами коррозии, представленными преимущественно сульфидами с небольшой концентрацией хлоридов

304L (в водном растворе)



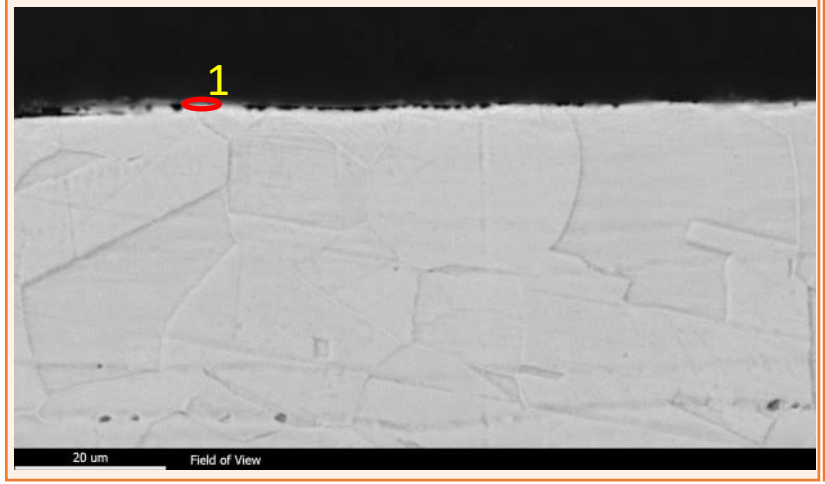
316L (в водном растворе)



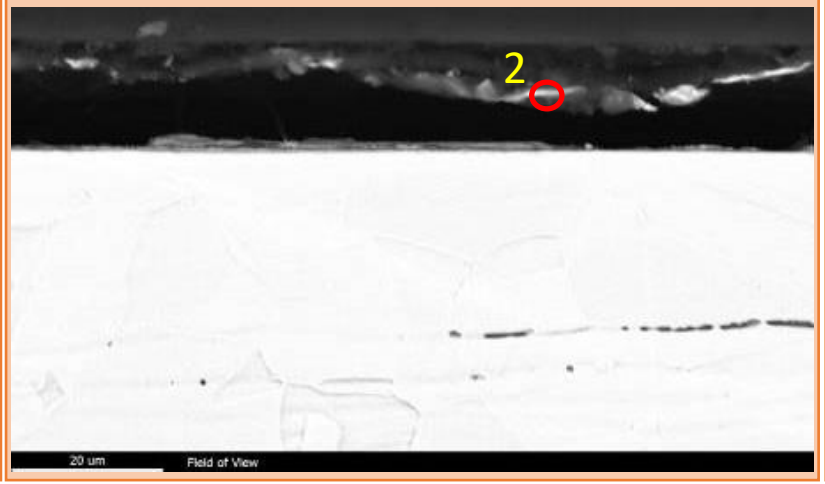
Микроструктура и химический состав (весовой) продуктов коррозии в сечении после автоклавных испытаний в водном растворе с H_2S.

25мг/л NaCl+25мг/л $CaCl_2$, T= 50 °C, P_{H2S}- 21 атм., $P_{общ}$ - 100 атм.

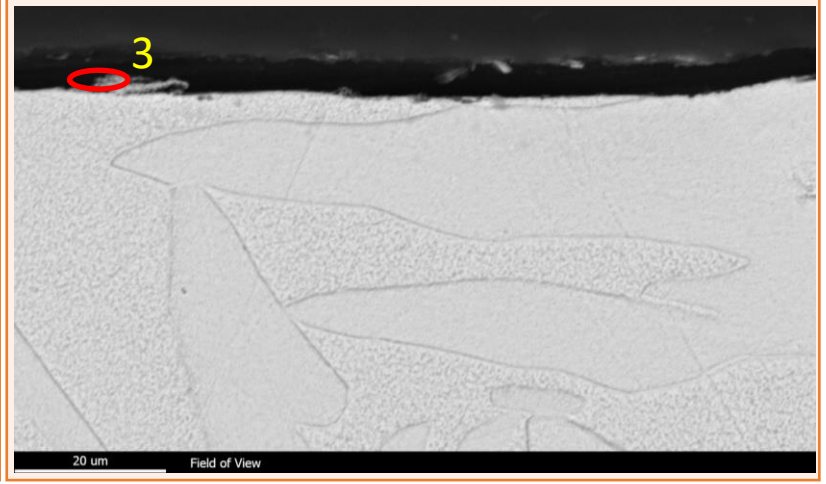
316L (во влажном газе)



316L (в водном растворе)



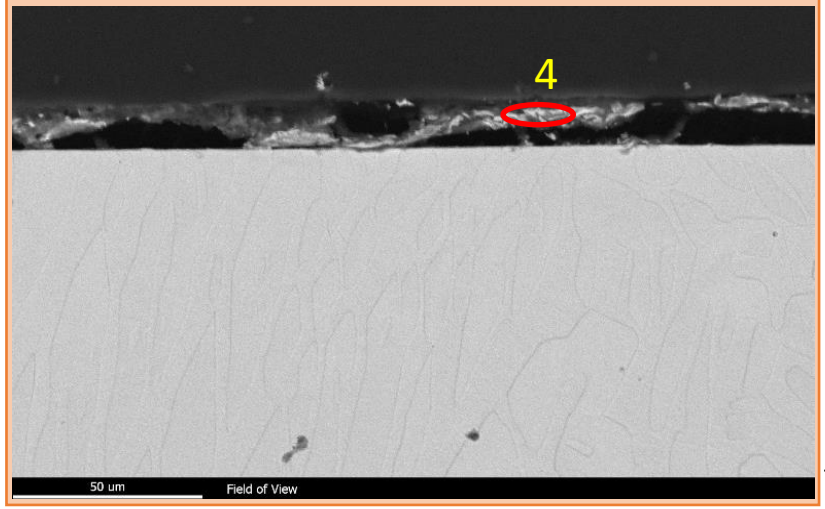
08Х22Н6Т (во влажном газе)



№ п/п	O	Na	Mo	Si	S	Cl	Ca	Cr	Ni	Fe
1	03,55	0	02,31	00,28	02,84	02,11	0	07,92	04,76	Ост.
2	0	0	0	01,06	01,45	03,38	0	13,71	08,31	Ост.
3	03,73	00,61	0	0	03,24	05,15	01,87	15,27	03,45	Ост.
4	02,24	0	0	00,55	03,35	04,72	0	19,17	04,80	Ост.

При температуре испытания 50°С питтинговая коррозия исследуемых сталей 316L и 08Х22Н6Т не развивается. Следовательно, ключевым условием, стимулирующим процесс питтинговой коррозии является повышенная температура и наличие даже малого количества растворенных солей.

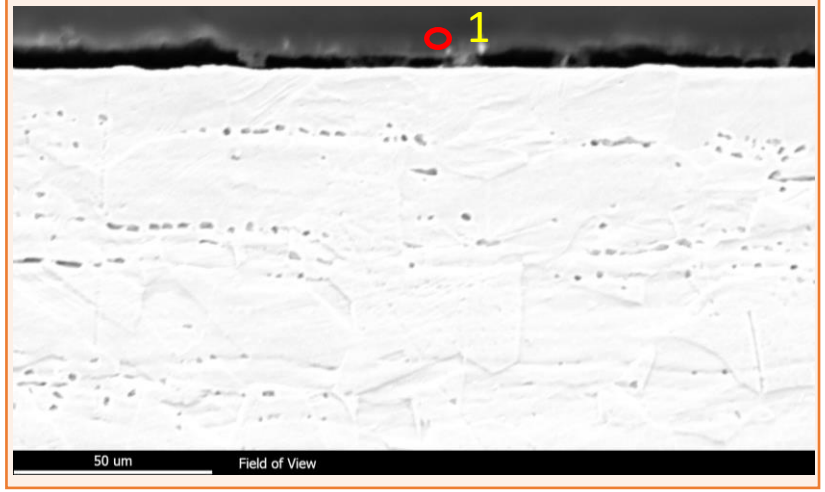
08Х22Н6Т(в водном растворе)



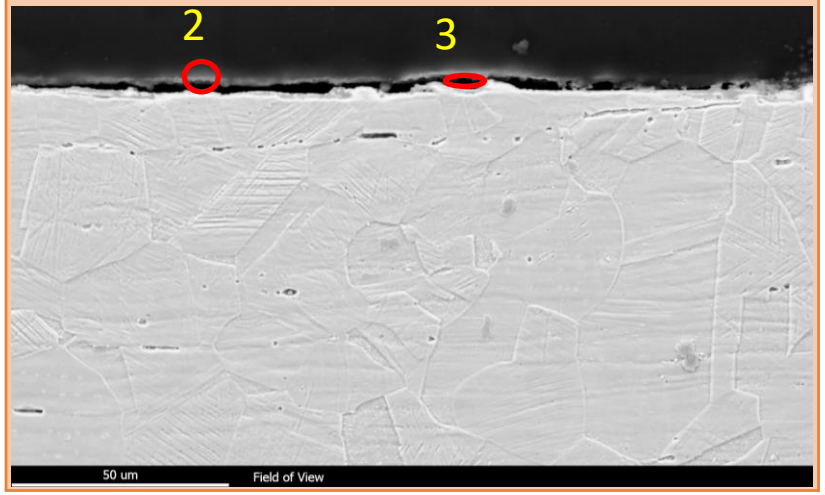
Микроструктура и химический состав (весовой) продуктов коррозии в сечении после автоклавных испытаний в водном растворе с H_2S.

дистиллированная вода, T= 100 °C, P_{H2S}- 21 атм., $P_{общ}$ - 100 атм.

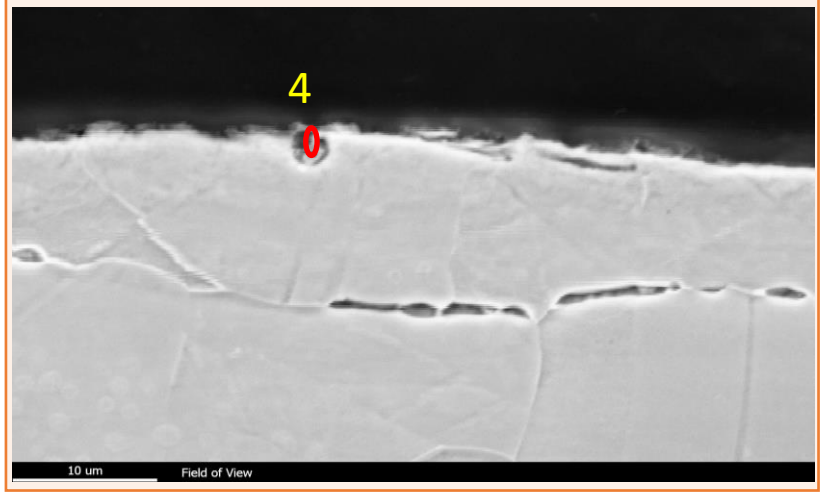
304L (во влажном газе)



304L (в водном растворе)



316L (во влажном газе)



№ п/п	O	Si	Mo	S	Cr	Mn	Ni	Fe
1	6,92	1,39	0	3,04	3,75	0,77	1,54	Ост
2	0	0	0	2,68	13,13	1,39	3,67	Ост
3	0	0	0	3,22	11,96	1,87	4,72	Ост
4	8,16	0,38	2,29	0,75	10,19	0,74	6,36	Ост
5	0	0,79	0	2,41	13,44	0,90	8,28	Ост

316L (в водном растворе



В бессолевом водном растворе, насыщенном H_2S, стали 304L и 316L являются коррозионно-стойкими. На поверхности образов в данных условиях образуется тонкая пленка окидов/гидроксидов и сульфидов.

Следовательно, выявленные в ранее проведенных исследований, питтинговые поражения, вызваны наличием в среде ионов Cl^- даже в малой концентрации.

Выводы

- Проведенный комплекс лабораторных испытаний низко- и высоколегированных сталей в сероводородсодержащих средах при различных термобарических условиях показал, что стандартные испытания сталей на стойкость к общей коррозии, водородному растрескиванию и СКРН не являются достаточными и показательными. Процесс коррозии многофакторный, какой из параметров окажется ключевым в разрушении не всегда понятно.

- Стандартные испытания оценивают только склонность к одному механизму разрушения наводороживанию, растрескиванию или другому виду коррозии. Результаты стандартных испытаний не могут быть распространены на измененные условия эксплуатации.

- Для сложных условий эксплуатации рекомендуется проведение квалификационных лабораторных испытаний в приближенных условиях.

Благодарю за внимание!

Чистопольцева Елена
Руководитель ДСМ
ООО «ИТ-Сервис», к.т.н.
+7 917 942 942 8
chistopolceva@its-samara.com

ЭФФЕКТИВНЫЙ ИНЖИНИРИНГ

Особенности коррозионного воздействия меркаптанов, растворенных в попутном нефтяном газе и ШФЛУ, на металл трубопроводов

Докладчик:
Ведущий инженер отдела металловедения
Левахина Анна Николаевна

Цель и объекты исследования

Цель:
оценка возможности использования действующей инфраструктуры трубопроводов из сталей марок 09Г2С и 13ХФА Большетирского месторождения ООО «ИНК» для транспортировки ПНГ и ШФЛУ с повышенным содержанием меркаптанов.

Задачи:
определение скоростей общей, локальной коррозии сталей марок 09Г2С, 13ХФА в рамках оценки возможности транспортировки ПНГ и ШФЛУ с повышенным содержанием меркаптанов (до 0,05 – 0,08%масс.)
в трубопроводах из данных марок стали

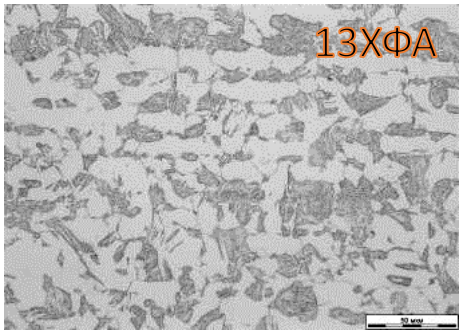
Объекты исследования :
Сталь 09Г2С в структурном состоянии после прокатки;
Сталь 13ХФА, гр. пр. К52 после термической обработки по режиму: закалка + отпуск.

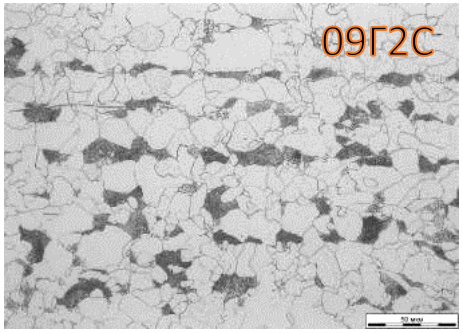
Характеристики объектов исследования

Химический состав стали

Марка стали	Массовая концентрация, %														
	C	Mn	Si	Mo	Cr	V	Cu	Co	Ni	Nb	Ca	Ti	Al	S	P
13ХФА	0,13	0,16	0,26	0,19	0,57	0,04	0,14	-	0,10	-	0,002	<0,005	0,02	0,001	0,006
09Г2С	0,10	1,60	0,60	0,01	0,02	0,01	0,1	0,01	0,03	0,01	-	0,02	0,1	0,009	0,016

Микроструктура объектов исследования

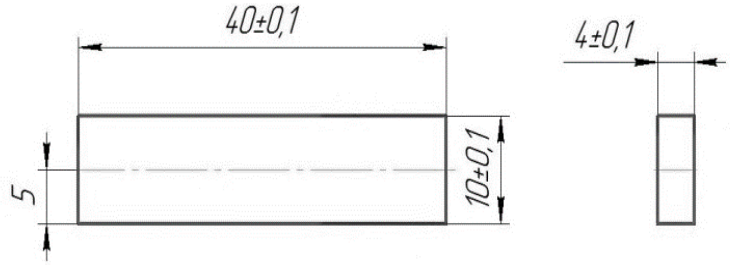




Механические свойства

Марка стали	Точка замера	Значение твердости, HRB			Ударный изгиб		Одноосное растяжение по ГОСТ 10006 Цилиндрические образцы			
		Наруж.	центр.	внутр.	KCV -60°C, Дж/см^2	ДВС, %	$\sigma_в$	$\sigma_т$	δ	$\sigma_т/\sigma_в$
							МПа		%	-
13ХФА	1	87,2	89,5	90,0	119	22	564	500	24,7	0,89
	2				102	16	567	499	24,0	0,88
	3				124	30	-			
09Г2С	1	82,6	83,3	83,0	93	37				
	2				44	10				
	3				78	34				
Требования ТУ 14-3Р-124-2017, гр.пр.К52 (сталь 13ХФА)										
	Не более 92 HRB				98 при -50°C	≥50 при -50°C	≥ 510	372-530	≥23	≤0,90
Требования ГОСТ 19281 (сталь 09Г2С)										
	-				-	-				

Образцы для оценки общей и локальной скоростей коррозии

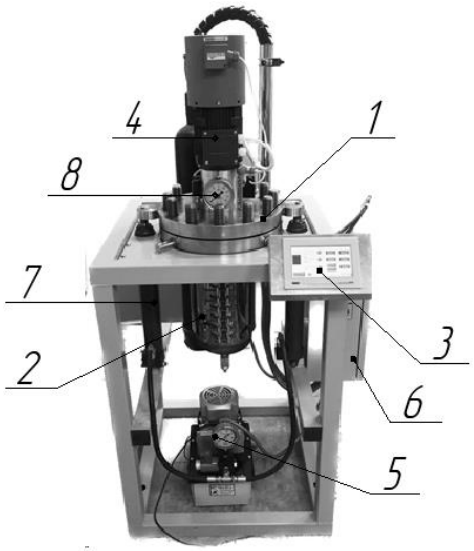


Условия проведения испытаний

Условия проведения испытаний

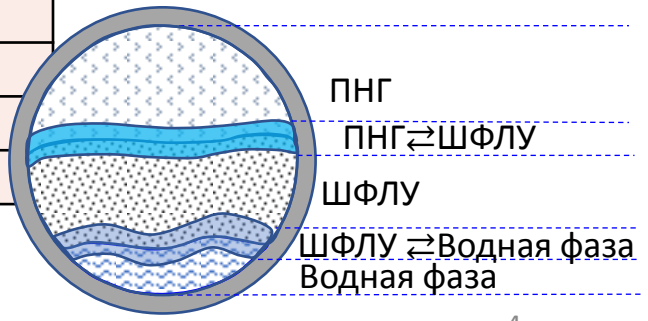
№	Моделируемая среда	Состав, масс. %	Марка стали образцов	Давление, МПа	Темпе-ратура, °С	Продолжи-тельность, ч
1	**Влажный ПНГ**	H_2O – 0,11; Cl^- – 156000 мг/л; CH_3SH – 0,05; CH_3OH – 0,01 N_2	09Г2С	9,8	40	240
			13ХФА			
2	**ПНГ⇄ШФЛУ**	⇕	09Г2С			
			13ХФА			
3	**ШФЛУ**	C_6H_{14} –до 100; CH_3SH – 0,08; CH_3OH – 0,7; N_2	13ХФА			
4	**ШФЛУ⇄ водная среда**	⇕				
5	**Водная среда с Cl^-**	H_2O – 100; Cl^- – 156000 мг/л; CH_3SH – 0,08; CH_3OH – 0,7 N_2	13ХФА			240
						720
			09Г2С			240
						720

Схема автоклавной установки



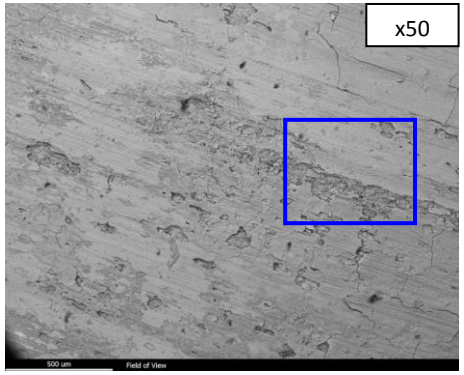
1 - крышка; 2 – корпус; 3 – панель управления; 4 - привод; 5 – маслостанция; 6 – шкаф управления; 7 - гидроцилиндры; 8 - манометр;

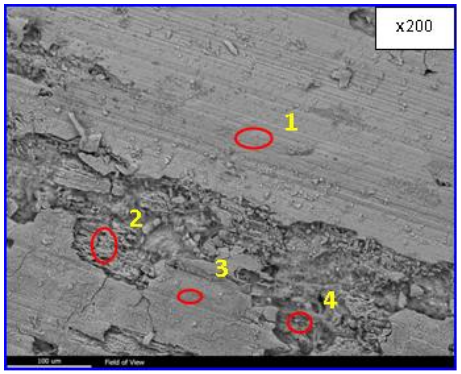
Распределение потоков



Результаты испытаний стали 09Г2С в водной среде

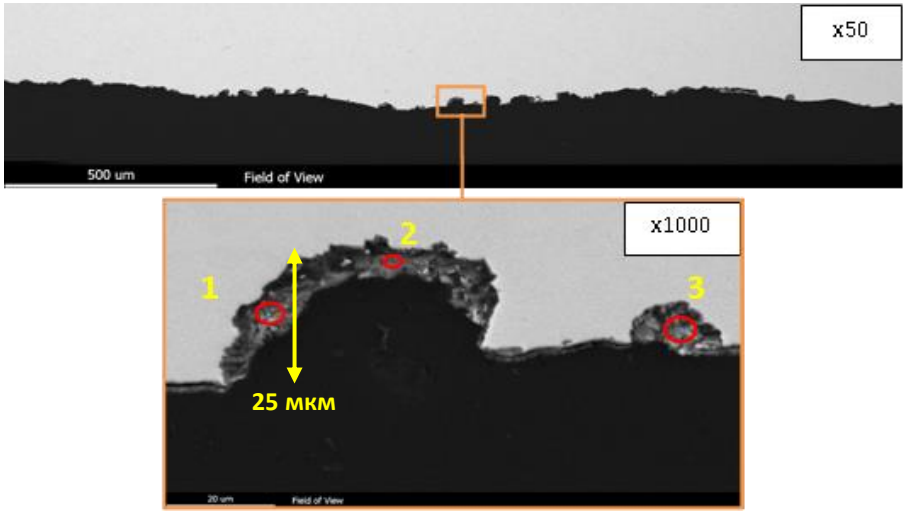
Поверхность образца





	Массовая концентрация элементов, %					
	O	Si	S	Cl	Mn	Fe
1	2,15	0,51	11,71	0,43	-	Ост.
2	3,12	-	20,39	0,66	-	Ост.
3	2,26	-	16,62	-	-	Ост.
4	7,01	0,61	5,34	-	5,50	Ост.

Сечение образца



	Массовая концентрация элементов, %			
	O	S	Mn	Fe
1	7,49	6,88	2,63	Ост.
2	6,11	6,14	2,29	Ост.
3	3,87	15,84	-	Ост.

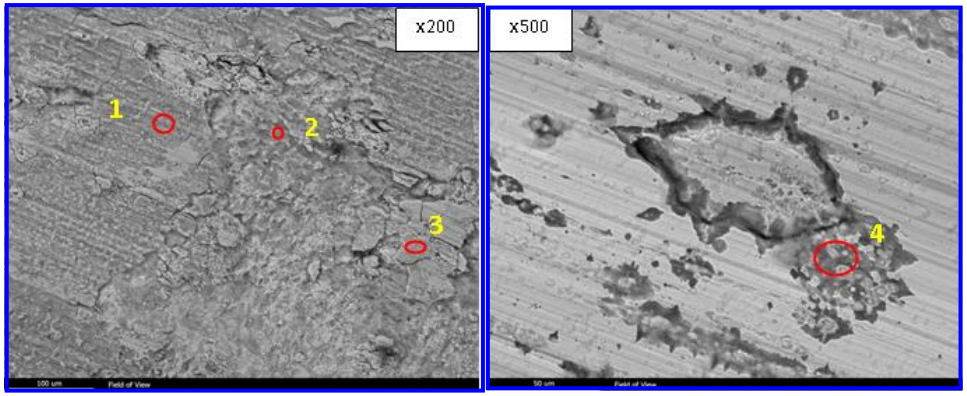
Полученные скорости коррозии

Продолжительность, ч	Ср. скорость общей коррозии, мм/год	МСЛК, мм/год
240	0,26	0,90
720	0,11	0,34

На поверхности образцов через 720ч. сформировался слой сульфидов FeS толщиной до 10мкм и множественные локальные поражения глубиной до 25 мкм. При увеличении выдержки в среде скорость общей локальной коррозии снизилась. Скорость общей коррозии составила 0,11 мм/год, локальной 0,3 мм/год.

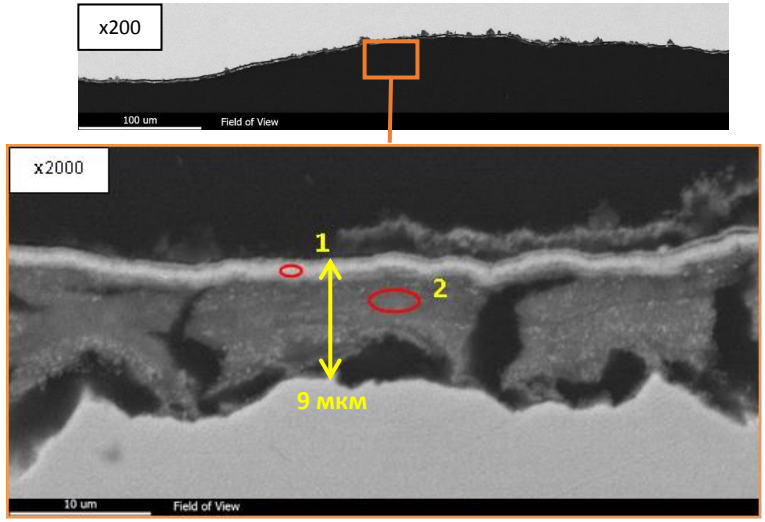
Результаты испытаний стали 13ХФА в водной среде

Поверхность образца



	Массовая концентрация элементов, %					
	O	S	Cl	Cr	Mn	Fe
1	5,90	10,55	-	6,04	1,23	Ост.
2	8,84	4,18	-	5,93	1,67	Ост.
3	4,44	22,07	0,53	2,07	0,51	Ост.
4	9,75	6,51	0,80	3,65	1,23	Ост.

Сечение образца



	Массовая концентрация элементов, %				
	O	S	Cr	Mn	Fe
1	5,21	16,38	1,58	-	Ост.
2	9,84	12,65	4,02	0,47	Ост.

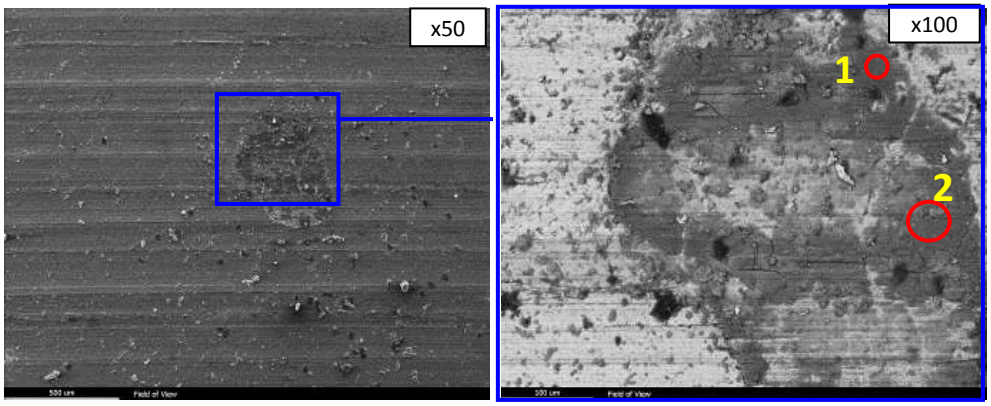
Полученные скорости коррозии

Продолжительность, ч	Ср. скорость общей коррозии, мм/год	МСЛК мм/год
240	0,06	0,55
720	0,07	0,33

На поверхности образца сформировался неравномерный хрупкий слой сульфидов FeS толщиной до 9 мкм. Выявлены множественные локальные поражения глубиной до 25 мкм… С увеличением выдержки скорость локальной уменьшается, а общей коррозии несущественно увеличивается. Скорость общей коррозии 0,07мм/год, локальной 0,3мм/год. Ведущим механизмом коррозии в водной среде для обеих марок стали является локальная коррозия

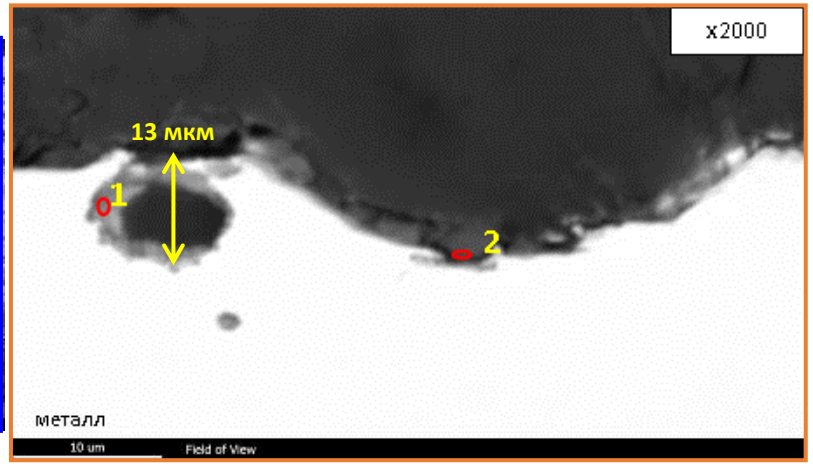
Результаты испытаний стали 13ХФА в среде, моделирующей переходную область ШФЛУ ⇄ водная среда

Поверхность образца



	Массовая концентрация элементов, %								
	O	Na	S	Cl	K	Ca	Cr	Mn	Fe
1	13,05	4,63	3,51	1,35	1,92	1,04	4,38	0,46	Ост.
2	4,99	2,90	1,18	0,48	0,74	0,49	1,03	0,54	Ост.

Сечение образца



	Массовая концентрация элементов, %								
	O	Na	Mg	Si	S	Ca	Cr	Mn	Fe
1	17,73	0,78	-	0,43	0,58	0,95	0,72	0,41	Ост.
2	13,20	0,54	1,55	0,58	0,87	5,54	-	-	Ост.

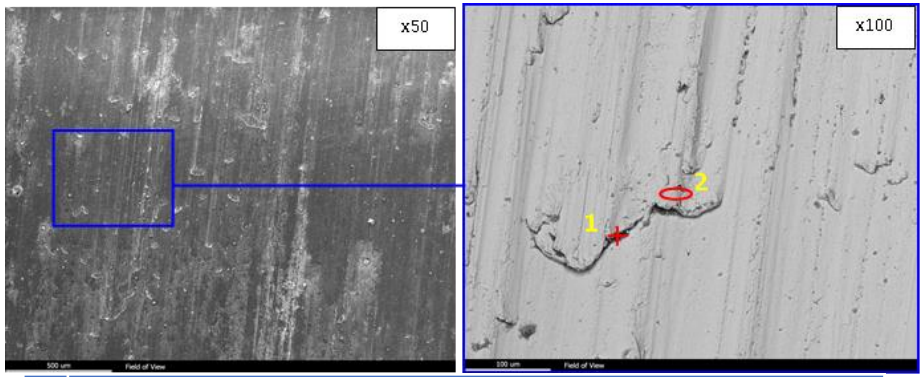
Полученные скорости коррозии

Продолжительность, ч	Ср. скорость общей коррозии, мм/год	МСЛК мм/год
240	0,004	0,44

На поверхности образца через 240 ч. сформировался неравномерный тонкий слой сульфидов FeS толщиной до 2 мкм и единичные локальные поражения глубиной до 13 мкм. Ведущим механизмом коррозии является язвенная коррозия, скорость общей коррозии близка к нулю.

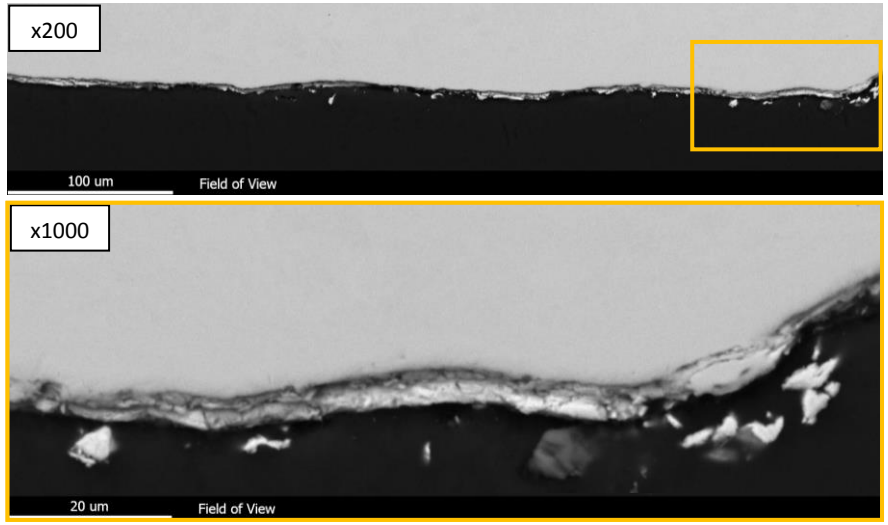
Результаты испытаний стали 13ХФА в среде ШФЛУ

Поверхность образца



	Массовая концентрация элементов, %								
	O	Na	Mg	Si	S	Cl	Ca	Mn	Fe
1	10,59	4,26	0,60	1,71	3,93	4,13	4,28	-	Ост.
2	-	-	-	0,50	0,45	0,70	0,53	1,01	Ост.

Сечение образца



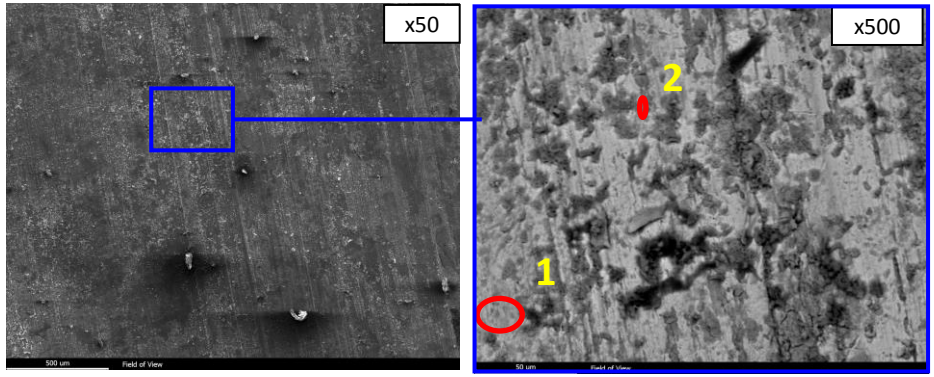
Полученные скорости коррозии

Продолжительность, ч	Ср. скорость общей коррозии, мм/год	МСЛК мм/год
240	0,002	0,00

На поверхности образца через 240 ч. продуктов коррозии не выявлено. Локальных поражений также не выявлено. Скорость общей и локальной коррозии близка к нулю. Процесс коррозии в данной среде слабоактивный. ШФЛУ создает псевдапассивирующую поверхностную пленку аналогично ингибиторам коррозии.

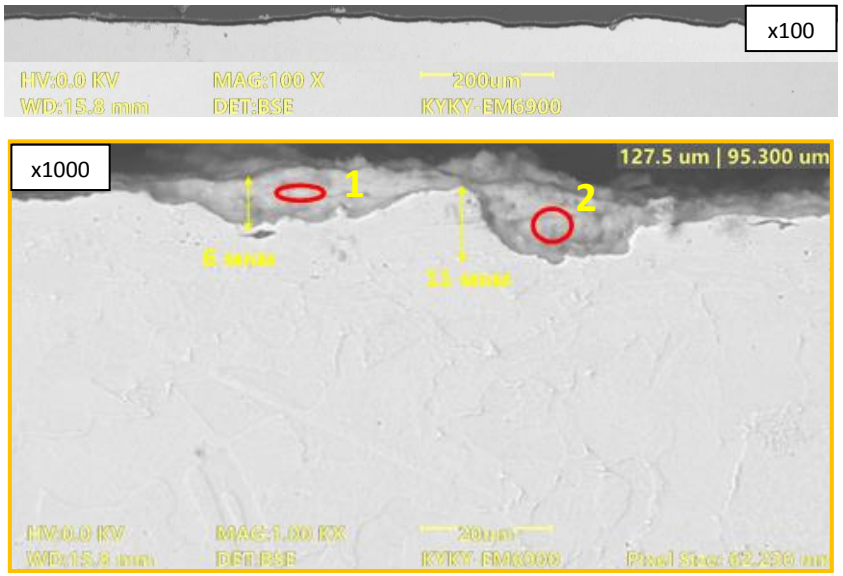
Результаты испытаний стали 09Г2С в переходной области ШФЛУ ⇄ ПНГ

Поверхность образца



	Массовая концентрация элементов, %				
	O	Si	S	Mn	Fe
1	4,84	0,79	6,56	1,74	Ост.
2	6,08	1,08	17,37	1,46	Ост.

Сечение образца



	Массовая концентрация элементов, %					
	O	Si	S	Cl	K	Fe
1	10,53	0,42	14,15	0,17	0,23	Ост.
2	10,24	0,41	15,54	0,22	0,24	Ост.

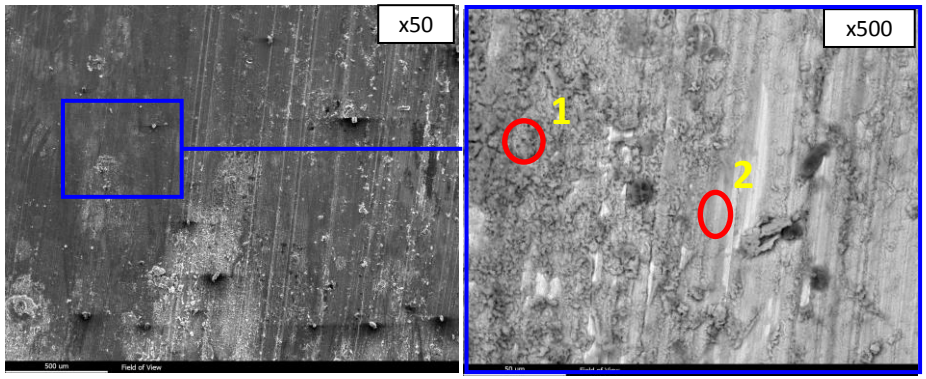
Полученные скорости коррозии

Продолжительность, ч	Ср. скорость общей коррозии, мм/год	МСЛК мм/год
240	0,01	0,42

На поверхности образца через 240 ч. сформировался неравномерный тонкий слой сульфидов FeS толщиной до 2 мкм и единичные локальные поражения глубиной до 11 мкм. Скорость общей коррозии (через 240 ч.) составила 0,01 мм/год, локальной коррозии 0,4 мм/год. В данной среде превалирует механизм локальной коррозии.

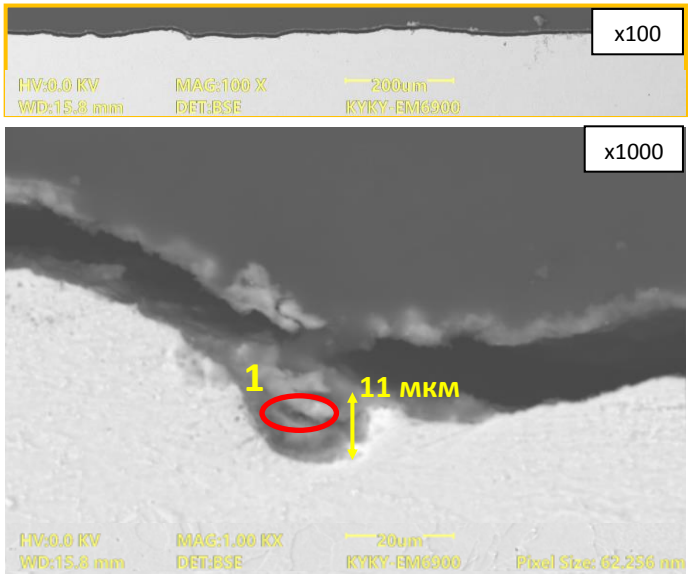
Результаты испытаний стали 13ХФА в переходной области ШФЛУ ⇄ ПНГ

Поверхность образца



	Массовая концентрация элементов, %				
	O	S	Cr	Mn	Fe
1	13,22	6,61	0,58	0,50	Ост.
2	6,77	3,78	0,82	0,70	Ост.

Сечение образца



	Массовая концентрация элементов, %					
	O	Si	S	Cr	Mn	Fe
1	5,70	0,71	8,86	1,69	0,23	Ост.

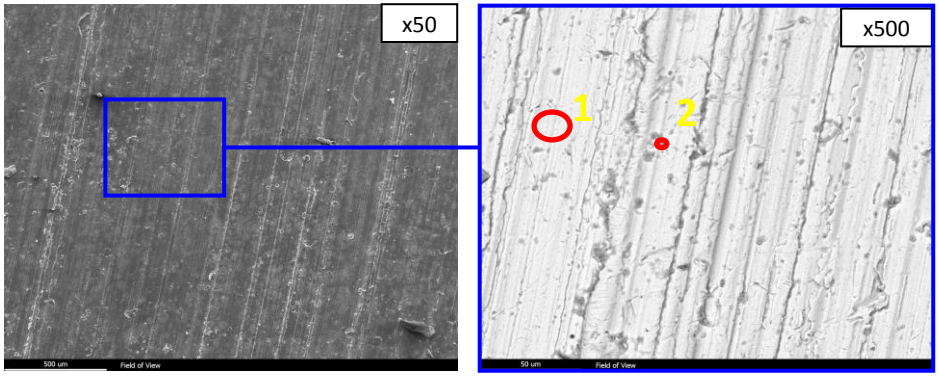
Полученные скорости коррозии

Продолжительность, ч	Ср. скорость общей коррозии, мм/год	МСЛК мм/год
240	0,01	0,41

На поверхности образца через 240 ч. сформировался неравномерный слой сульфидов FeS толщиной 2 мкм и единичные локальные поражения глубиной до 11 мкм. Скорости общей и локальной коррозии аналогичны полученным на стали 09Г2С, 0,01 и 0,4 мм/год, соответственно. Ведущим механизмом является локальная язвенная коррозия.

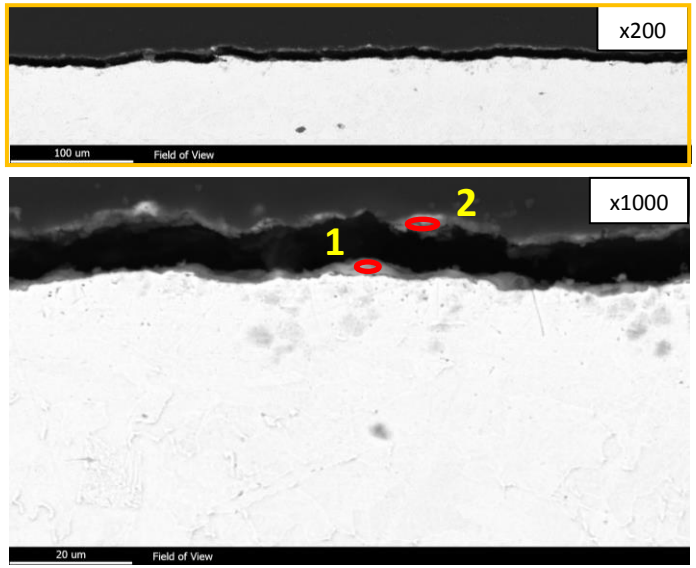
Результаты испытаний стали 09Г2С в среде ПНГ

Поверхность образца



	Массовая концентрация элементов, %							
	O	Na	Mg	Si	S	Ca	Mn	Fe
1	-	-	-	1,17	3,06	-	1,95	Ост.
2	6,86	2,09	1,06	1,34	7,54	1,60	1,51	Ост.

Сечение образца



	Массовая концентрация элементов, %						
	O	Na	Si	S	Cl	Mn	Fe
1	8,31	1,07	0,52	9,24	0,47	0,47	Ост.
2	8,69	-	-	8,55	0,72	0,24	Ост.

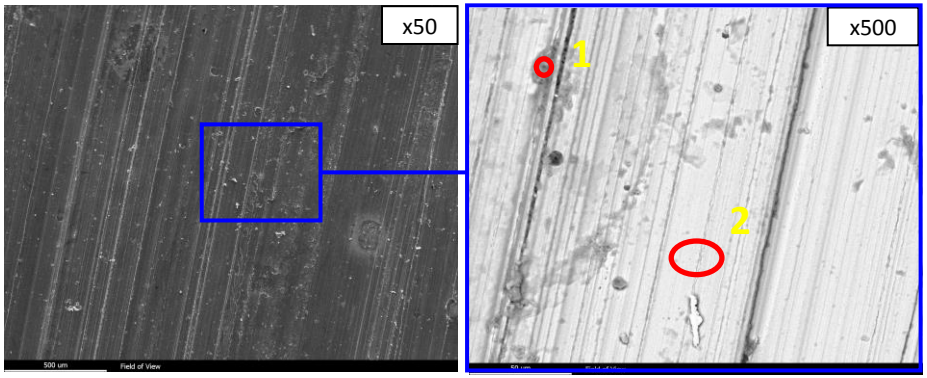
Полученные скорости коррозии

Продолжительность, ч	Ср. скорость общей коррозии, мм/год	МСЛК мм/год
240	0,04	0,00

На поверхности образца через 240 ч. сформировался неравномерный очень тонкий слой продуктов коррозии толщиной до 2 мкм, представленный оксидами и сульфидами железа. Локальных коррозионных поражений не выявлено. Скорость общей коррозии составила 0,045 мм/год. Ведущим механизмом разрушения является общая коррозия.

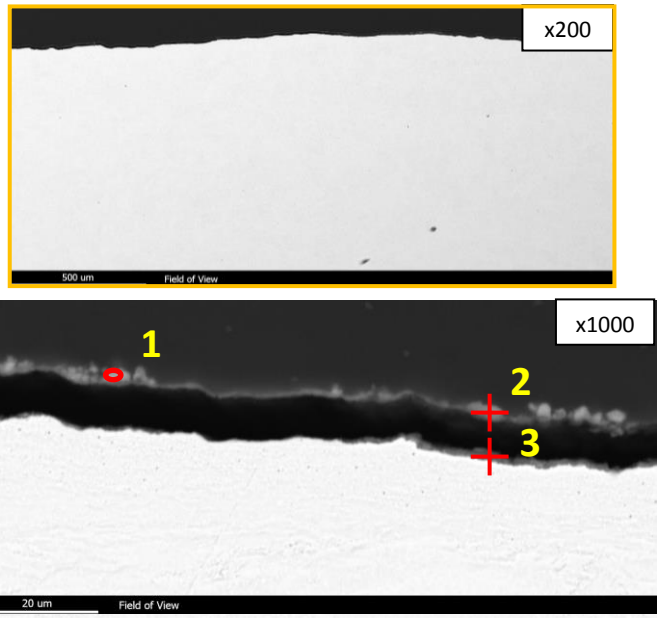
Результаты испытаний стали 13ХФА в среде ПНГ

Поверхность образца



	Массовая концентрация элементов, %						
	O	Si	S	Ca	Cr	Mn	Fe
1	5,84	0,70	5,71	1,09	-	-	Ост.
2	-	-	3,36	-	0,69	0,68	Ост.

Сечение образца



	Массовая концентрация элементов, %						
	O	Si	S	Cl	Cr	Mn	Fe
1	13,85	0,40	3,59	0,31	0,28	0,21	Ост.
2	10,91	0,39	2,85	-	0,25	0,28	Ост.
3	10,79	-	1,60	-	0,41	0,43	Ост.

Полученные скорости коррозии

Продолжительность, ч	Ср. скорость общей коррозии, мм/год	МСЛК мм/год
240	0,05	0,00

На поверхности образца через 240 ч. сформировался неравномерный очень тонкий слой продуктов коррозии толщиной до 2 мкм, представленный оксидами и сульфидами железа. Локальных коррозионных поражений не выявлено. Скорость общей коррозии составила 0,05 мм/год. Ведущим механизмом разрушения является общая коррозия.

Результаты лабораторных испытаний

№	Моделируемая среда	Марка стали образцов	Продолжительность, ч	Ср. скорость ОК, мм/год, Kср	МСЛК мм/год	Вид коррозии по ГОСТ 9.908
1	Влажный ПНГ	09Г2С	240	0,040	0,00	Равномерная
		13ХФА	240	0,050	0,00	
2	Переходная область ПНГ⇄ШФЛУ	13ХФА	240	0,010	0,41	Равномерная, язвенная
		09Г2С	240	0,010	0,42	
3	ШФЛУ	13ХФА	240	0,002	0,00	Равномерная
4	Переходная область ШФЛУ⇄водная среда	13ХФА	240	0,004	0,44	Равномерная, язвенная
5	Водная среда с Cl⁻	13ХФА	240	0,062	0,55	Равномерная, язвенная
			720	0,075	0,33	
		09Г2С	240	0,085	0,90	Равномерная, язвенная
			720	0,110	0,34	

Процесс коррозии в моделируемых средах с меркаптаном наиболее активно развивается в водной фазе и переходных областях многослойногопотока ШФЛУ, за счет наличия свободных протонов H^+. В присутствии водной фазы меркаптаны взаимодействуют с металлом с образованием сульфидов железа. Легирование стали Cr слабо влияет на коррозионную стойкость в средах с растворенными меркаптанами аналогично средам с сероводородом.

В слое ШФЛУ, где хорошо растворяются меркаптаны, сталь 13ХФА характеризуется повышенной коррозионной стойкостью. Низкая скорость коррозии в данной среде обусловлена отсутствие водной фазы и свободных протонов H^+.

В переходных зонах периодически создаются условия препятствующие адсорбции меркаптанов и их взаимодействию с металлом, что тормозит процесс общей коррозии, преобладает язвенная коррозия.

ВЫВОДЫ

По результатам проведённых лабораторных испытаний в различных средах, содержащих растворенные меркаптаны, установлено::

- введу расслоения потока добываемого флюида процесс коррозии развивается неравномерно по сечению трубы. Наиболее агрессивные условия создаются в слоях, содержащих водную фазу;
- в водном растворе, насыщенном меркаптанами, развивается процесс коррозии металла с образованием слоя сульфида FeS. С увеличением продолжительности выдержки толщина слоя и площадь покрытия им образца увеличивается, что замедляет дальнейший процесс коррозии;
- процесс коррозии в средах, насыщенных меркаптанами, в равной степени зависит от химического состава стали и структурного состояния, как и сероводородная коррозия. Легирование стали Cr слабо влияет на коррозионную стойкость в средах с растворенными меркаптанами;
- учитывая основной механизм коррозии сталей 13ХФА и 09Г2С в средах с меркаптанами и ее неравномерность по сечению труб, наиболее подходящим вариантом защиты от коррозии является применение ингибиторов коррозии.

Самопассивация трубных сталей в нефтепромысловых средах.

Выбойщик М.А.
ТГУ, Тольятти, Россия
vma63vma@yandex.ru

г. Тольятти
2024

Научная идея работы, задачи исследований, реализация.

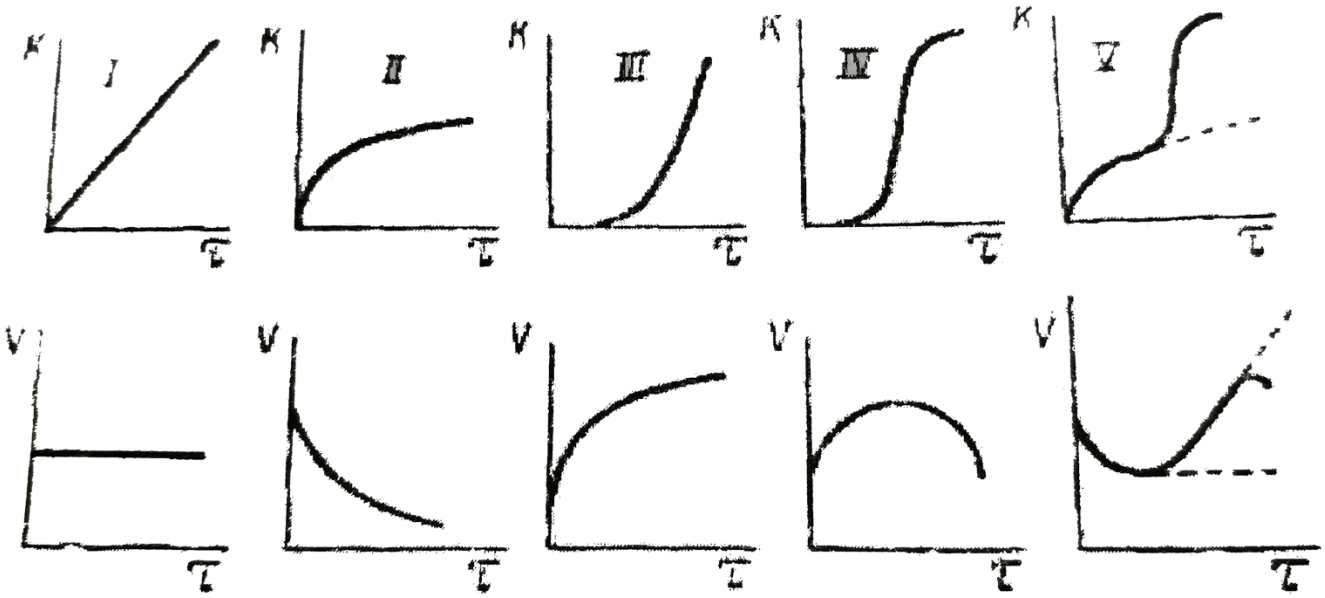
I Самопассивация – естественный процесс образования поверхностного слоя, защищающего твёрдое тело от коррозионного разрушения. Выживает тот, кто приспособился и защитил себя.

II Мы считаем, что наиболее перспективным направлением снижения интенсивности коррозионного разрушения является обеспечение самопассивации сталей в условиях эксплуатации. Для углекислотной коррозии это образование продуктов коррозии, которые обладают высокими адгезионными и когезионными свойствами, затрудняют или прекращают доступ агрессивной среды к металлу.

III Направление работ.

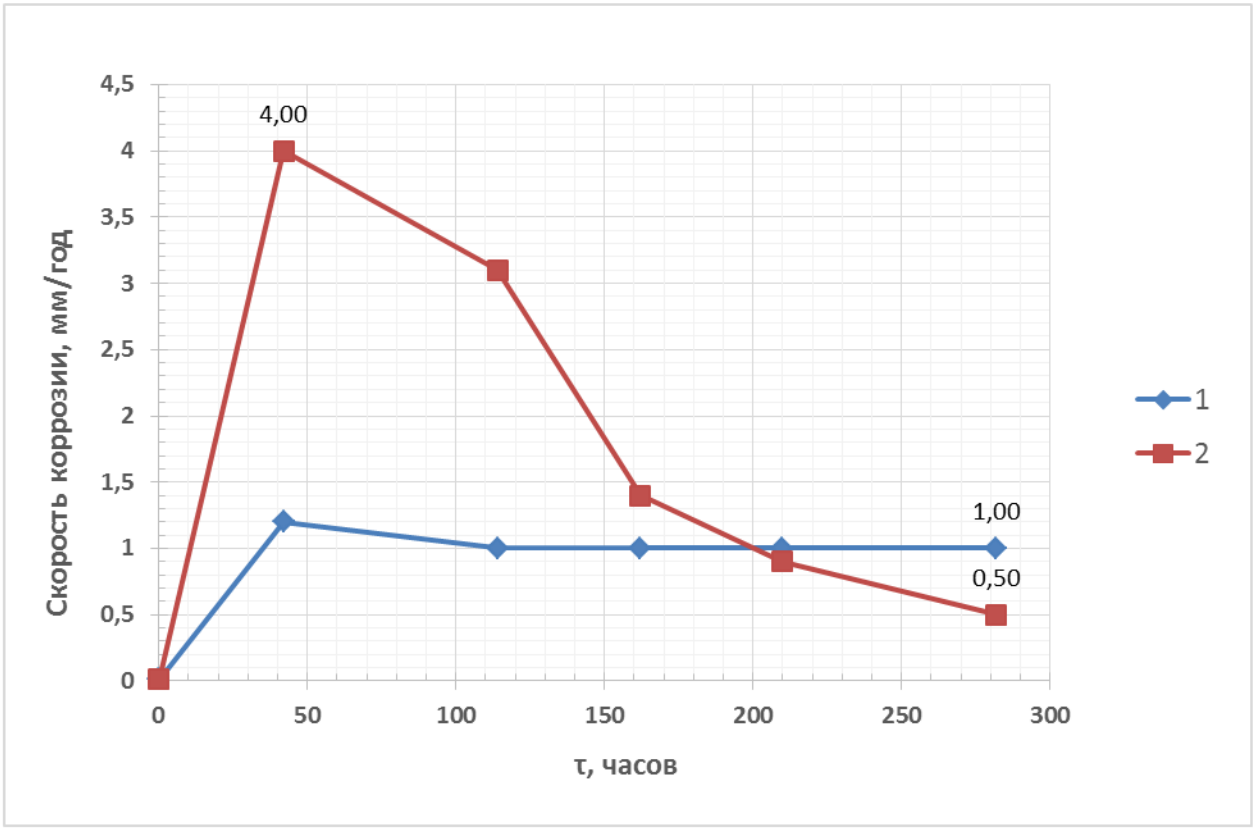
Провести анализ методов измерения скорости коррозии.
Получить зависимость изменения скорости углекислотной коррозии от времени испытаний (эксплуатации)
Реализация на примере хромосодержащих трубных сталей.

Основные типы зависимостей коррозия-время и скорость коррозии-время

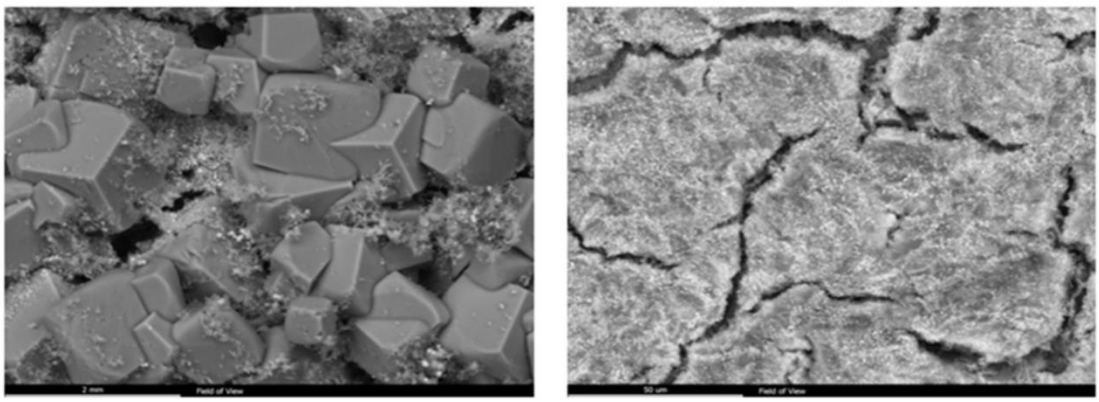


а) б) в) г) д)

Зависимость скорости коррозии от температуры испытаний



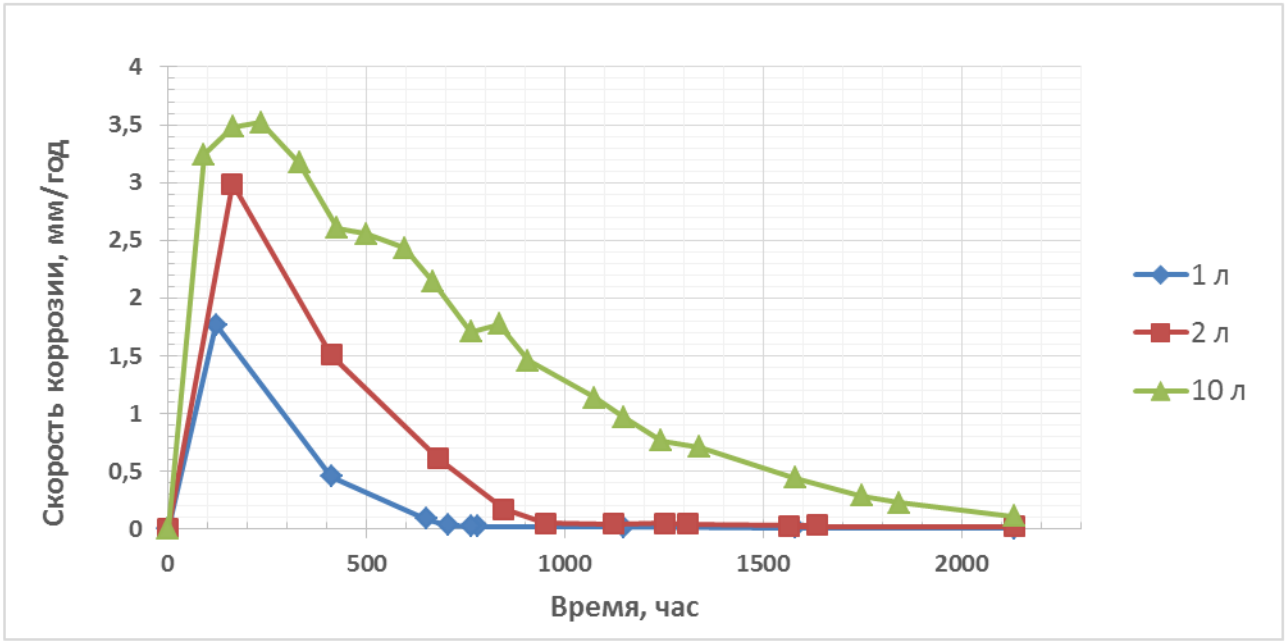
Влияние температуры испытаний на кинетику углекислотной коррозии, сталь 09Г2С: 1-22 ^{0}С; 2-65 ^{0}С



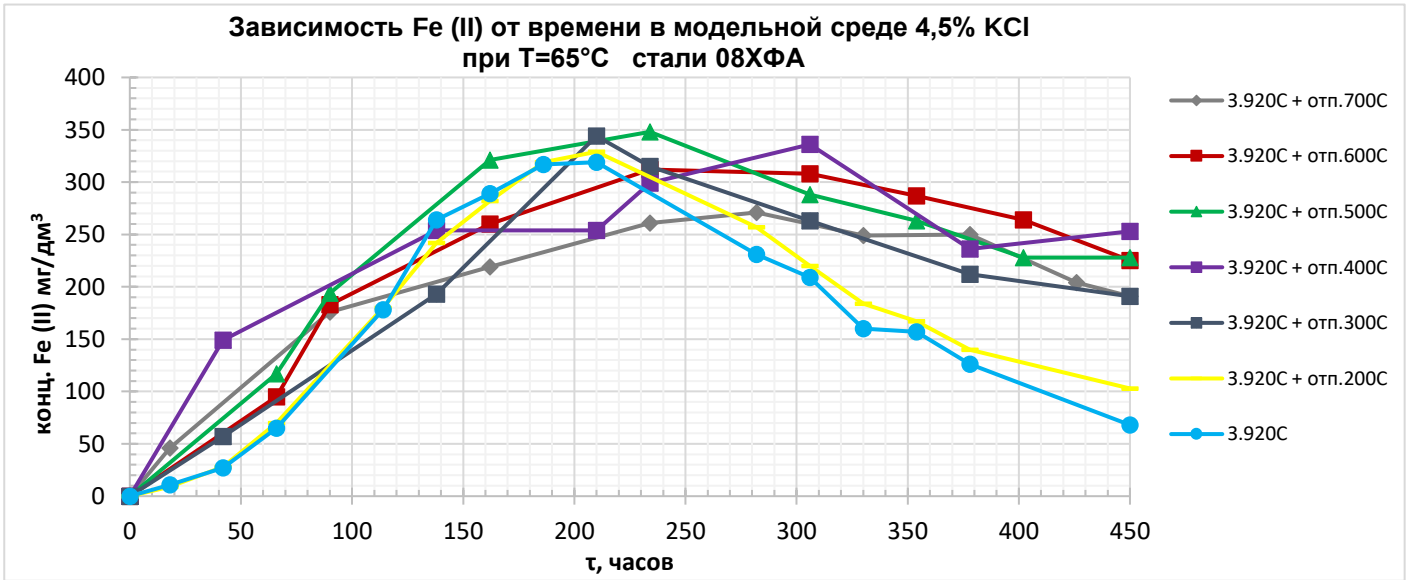
а) б)

Поверхность продуктов коррозии после испытаний при температурах: а) 65˚С и б) 22˚С.

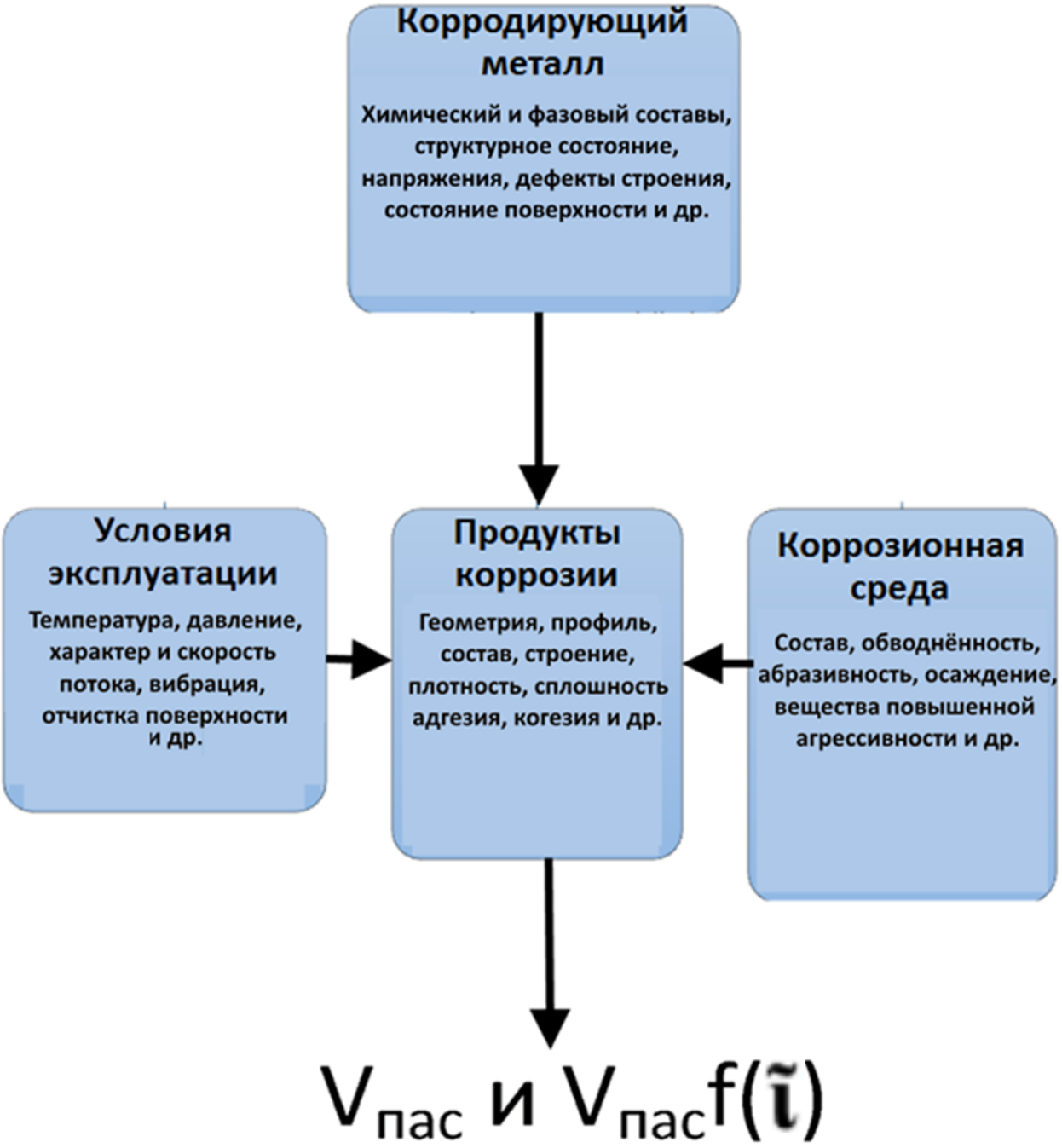
Зависимость скорости коррозии от времени испытаний (эксплуатации)



Зависимость скорости коррозии от времени испытаний. Сталь 09Г2С



Формирование пассирующего слоя



Оставь надежду на разработку аналитического описания процесса !!!!

Логистическое описание процесса

Процесс можно описать математически на основе феномнологического уравнения с двумя конкурирующими слогаемыми: рост и уменьшение скорости повреждения.

Впервые применить логистическое уравнение для описания кинетики развития коррозионного разрушения предложили И.Г.Овчинников и Л.Л.Елисеев*

$$\frac{\Delta\delta}{\Delta t} = \alpha\delta\left(1 - \frac{\delta}{\beta}\right) \qquad \delta(t=0) = 0 \ , \ (1)$$

Где δ – параметр повреждаемости, α и β – кинетические коэффициенты

Решение уравнения (1) получено д.ф.-м.н., проф. И.С. Ясниковым. В качестве параметра повреждаемости выбрана толщина коррозионного слоя и уравнение (1) представлено в виде:

$$\frac{dL}{dt} = AL - BL^2 \qquad L(t=0) = L_0 \qquad (2)$$

где *A* и *B* - кинетические феноменологические параметры, L_0 - начальная толщина коррозионного слоя, можно трактовать как начальное естественное окисление поверхности.

---

* Журнал Физика-химическая механика материалов 1981-№6-С.30-35

Логистическое описание процесса

Основные допущения данного описания:

Рост коррозионного слоя со временем происходит в линейной зависимости (первое слагаемое уравнения), а его замедление (пассивация) – по квадратичной зависимости (второе слагаемое уравнения)

Элементарные алгебраические преобразования выражения (2) и последующее решение задачи Коши с приведенным начальным условием приводят к следующей зависимости толщины коррозионного слоя от времени:

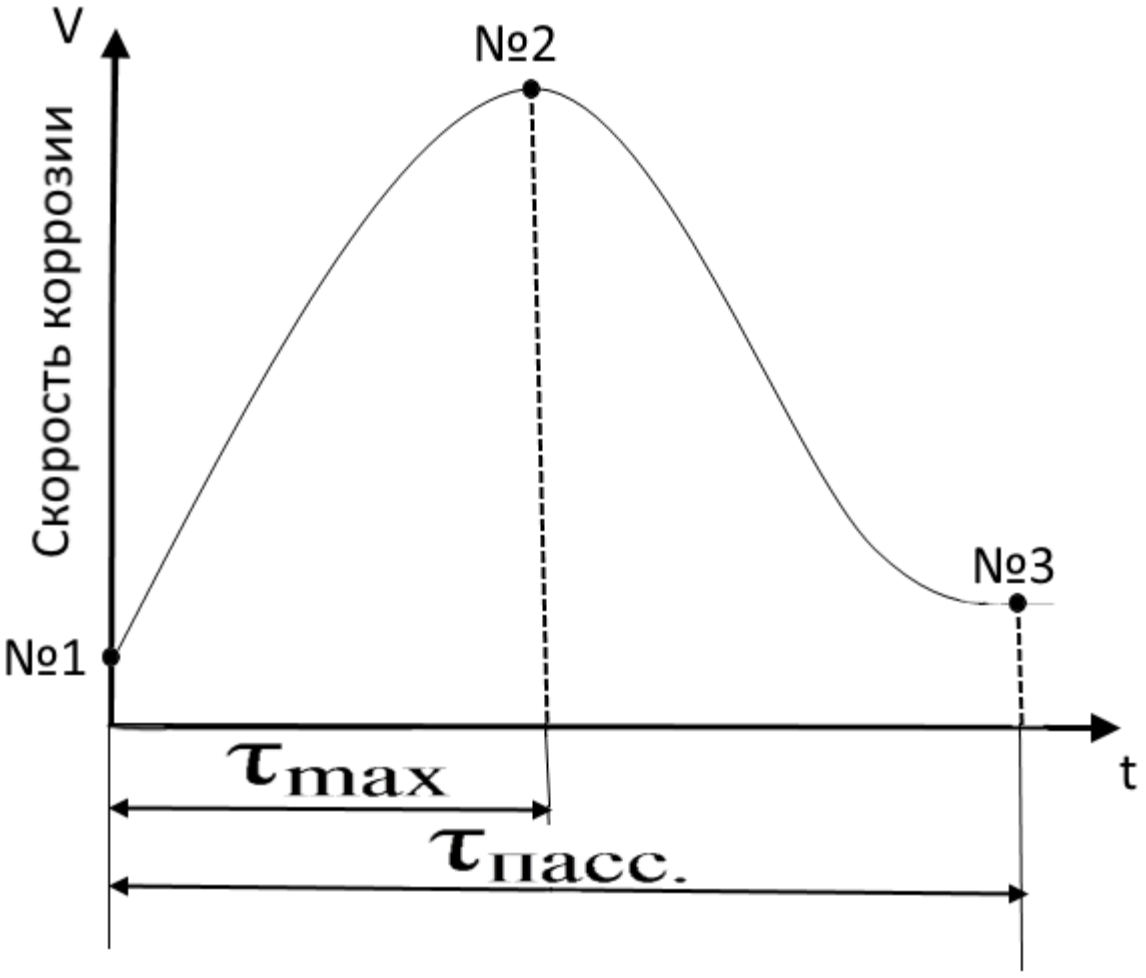
$$L(t) = \frac{L_0 A e^{At}}{A + BL_0\left(e^{At} - 1\right)} \qquad (3)$$

Дифференцируя выражение (3) по времени мы получаем зависимость скорости роста коррозионного слоя от времени:

$$V(t) = \frac{dL(t)}{dt} = \frac{A^2 L_0 \left(A - BL_0\right) e^{At}}{\left[A + BL_0\left(e^{At} - 1\right)\right]^2} \qquad (4)$$

Выражения (3) и (4) содержат три независимых параметра *A*, *B* и L_0, которые необходимо знать, чтобы восстановить ход зависимостей (3) и (4) для конкретного типа стали или сплава.

Решения уравнения и нахождение кинетических параметров



Координаты: №1-(L_0, τ=0); №2(V_{max}, τ_{max}) ; №3($V_{пасс}$, $\tau_{пасс}$)

Кинетические параметры математической модели процесса

После введения координат характерных точек получаем систему трёх уравнений с тремя неизвестными

$$\begin{cases} V_{pass} = \dfrac{4V_{\max} e^{A\tau_{pass}} e^{A\tau_{\max}}}{\left(e^{A\tau_{\max}} + e^{A\tau_{pass}}\right)^2} \\ L_0 = \dfrac{4V_{\max}}{A\left(e^{A\tau_{\max}} + 1\right)} \\ B = \dfrac{A^2}{4V_{\max}} \end{cases} \qquad (5)$$

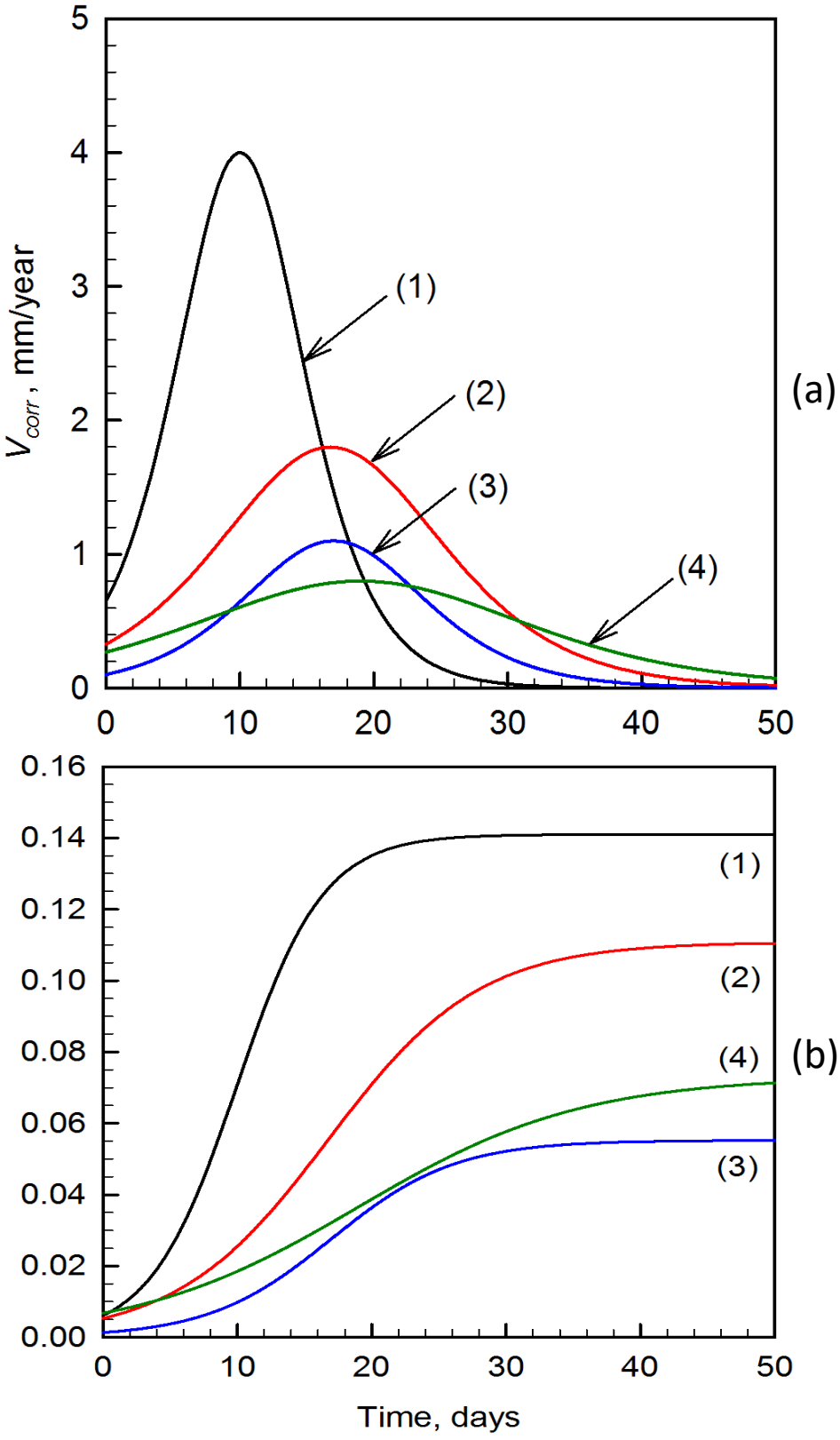
Таблица 1. Физические параметры в точках максимума скорости коррозионного повреждения и пассивирования коррозионного слоя

№	Марка стали	Содер-жание хрома, ат. %	Физические параметры в точке максимума скорости коррозионного повреждения		Физические параметры в точке пассивирования коррозионного слоя	
			τ_{max}, дней / лет	V_{max}, мм/год	τ_{pass}, дней / лет	V_{pass}, мм/год
1	09Г2С	до 0.3	10 / $2.73\cdot10^{-2}$	4.00	17 / $4.66\cdot10^{-2}$	1.46
2	13ХФА	0.5 - 0.7	16.8 / $4.59\cdot10^{-2}$	1.80	28 / $7.67\cdot10^{-2}$	0.75
3	05Х3МФ	2.3 - 2.7	17 / $4.65\cdot10^{-2}$	1.10	27 / $7.39\cdot10^{-2}$	0.40
4	15Х5М	4.5 - 6.0	19 / $5.20\cdot10^{-2}$	0.80	40 / $1.10\cdot10^{-1}$	0.22

Таблица 2. Значения кинетических параметров для исследуемых сталей

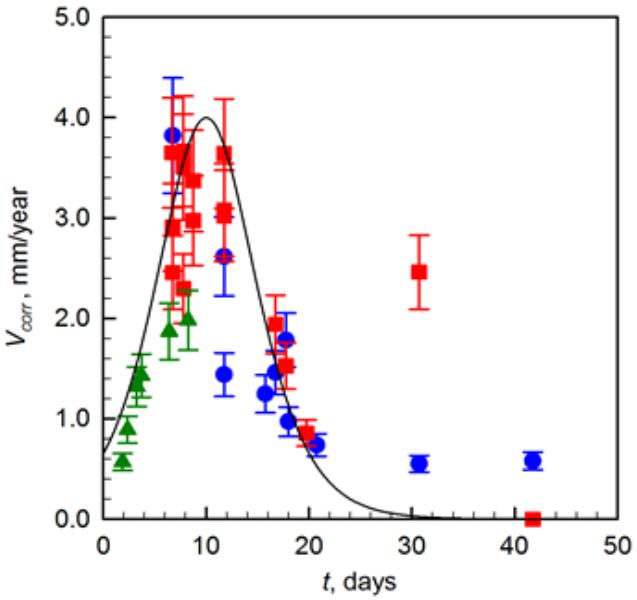
№	Марка стали	Кинетические параметры			
		A, лет$^{-1}$	B, лет$^{-1}\cdot$мм$^{-1}$	L_0, мм	L_m, мм
1	09Г2С	113.5	805.14	$6.11\cdot10^{-3}$	0.14
2	13ХФА	65.0	586.81	$5.33\cdot10^{-3}$	0.11
3	05Х3МФ	79.7	1443.66	$1.32\cdot10^{-3}$	0.05
4	15Х5М	43.8	599.51	$6.78\cdot10^{-3}$	0.07

Математическое описания развития коррозионного повреждения

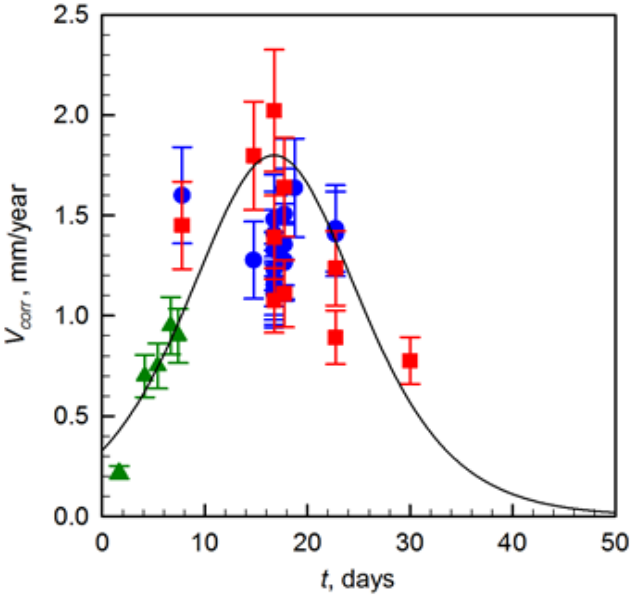


Зависимости скорости коррозионного повреждения (a) и глубины коррозионного повреждения (b) от времени воздействия агрессивной среды для сталей:
1 - 09Г2С;
2 - 13ХФА;
3 - 05Х3МФ;
4 - 15Х5М

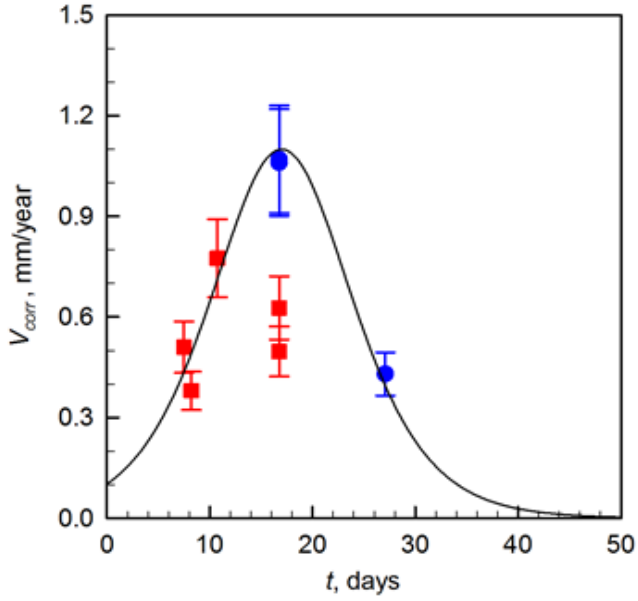
Сравнение математического описания и экспериментальных результатов.



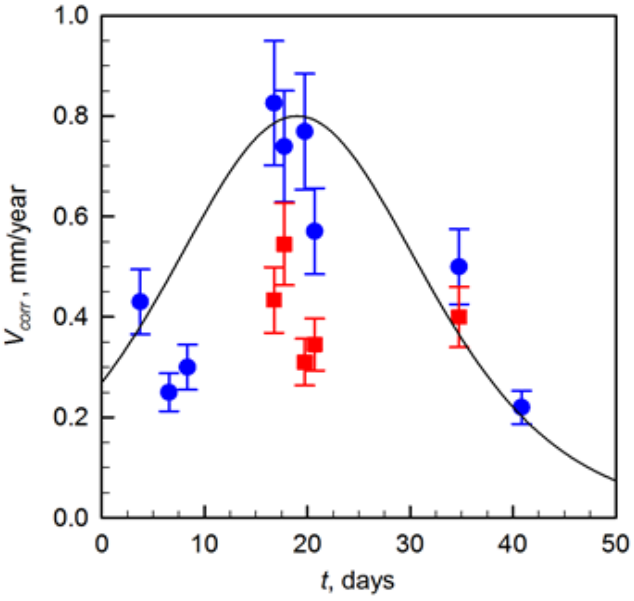
a)



b)



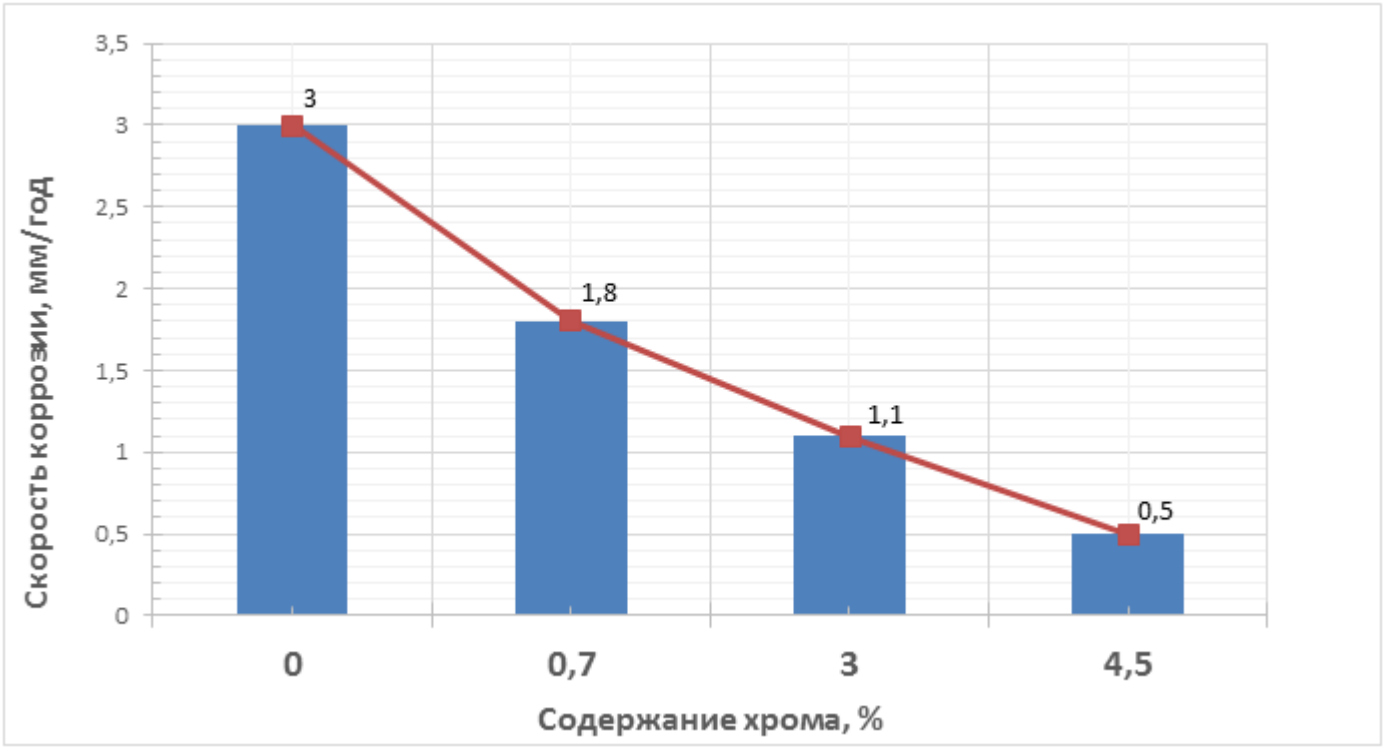
c)



d)

Сплошные кривые - математическая модель на основе логистического уравнения. Точки - экспериментальные результаты полученные разными методами : синие- гравитационный; красные – по концентрации ионов железа в коррозионной среде; зеленые- электрохимический. Стали: a) 09Г2С; b) 13ХФА; c) 05Х3МФ; d) 15Х5М.

Измерения скорости коррозии и прогнозирование разрушения



Влияние содержания хрома на коррозионную стойкость трубных сталей 09Г2С,13ХФА, 05Х3МФ,15Х5М.

Благодарю за внимание

БЕЛОРУСНЕФТЬ

Влияние микролегирования стали на коррозионную стойкость насосно-компрессорных труб в условиях углекислотной коррозии

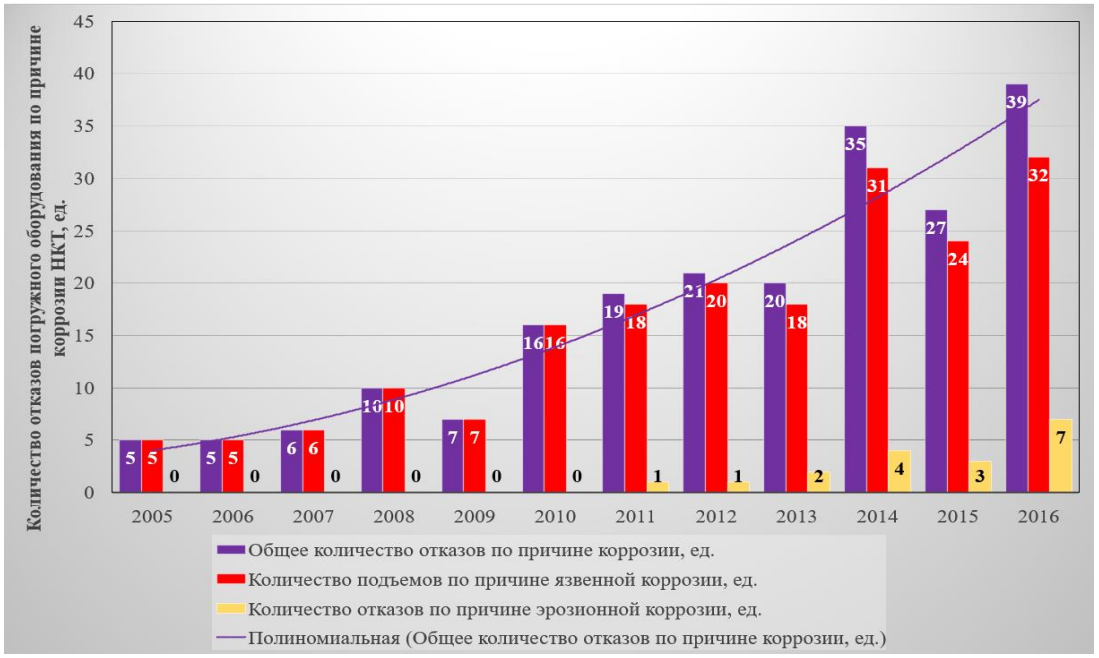
Докладчик: Попкова Юлия Ивановна

ведущий инженер-технолог отдела техники и технологии добычи нефти и исследования скважин БелНИПИнефть

Коррозия подземного оборудования в условиях нефтяных месторождений

- Одной из проблем, возникающих при эксплуатации нефтяных месторождений, находящихся на поздней стадии разработки, является коррозия внутрискважинного оборудования, главным образом, насосно-компрессорных труб.
- Важной задачей является разработка подходов к выбору материалов, определение условий, в которых они проявляют повышенную коррозионную стойкость, и выявление факторов, ограничивающих их применение.

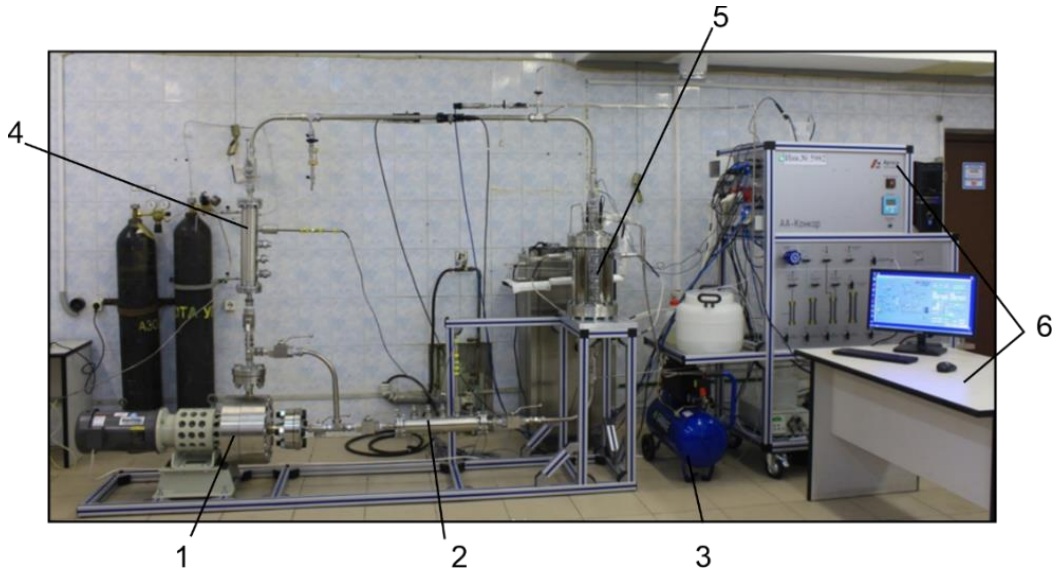
Количество отказов погружного оборудования добывающих скважин нефтяных месторождений Беларуси по причине коррозии по годам





Установка стендовых коррозионных испытаний трубных сталей «АА-КОНКОР»

Диапазон рабочих температур, ^oC	+30 .. +90
Диапазон рабочих давлений, МПа	0,1 – 20,0
Диапазон вязкостей перекачиваемого флюида, мПа*сек	0,5 – 150,0
Скорость потока с возможностью регулировки, м/сек	0,05 – 2,00
Минимальный шаг изменения скорости потока, м/сек	0,1
Плотность используемой воды, кг/м^3	1000 –1260
Обогащение потока жидкости O_2 в концентрациях, мг/л	0,01 – 20,00
Обогащение потока жидкости CO_2 в концентрациях, мг/л	1 – 300
Обогащение потока жидкости H_2S в концентрациях, мг/л	1 –1500



1 – циркуляционный насос; 2 – горизонтальный испытательный участок; 3 – компрессор;4 – вертикальный испытательный участок; 5 –резервуар с нагревательным элементом; 6 – система управления; 7 – насос создания давления среды

Методика лабораторных испытаний

Изготовление образцов-свидетелей коррозии (ОСК) из насосно-компрессорных труб

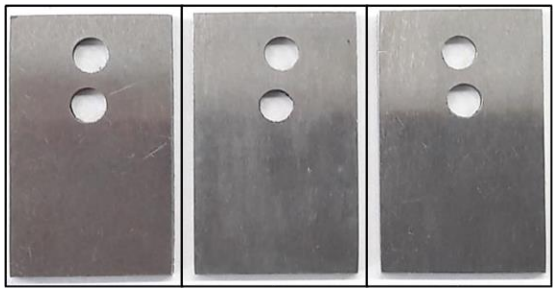
Испытания на установке для моделирования скважинных условий «АА-КОНКОР», представляющей собой замкнутый циркуляционный контур с вертикальным участком для установки ОСК

По завершению испытаний - осмотр ОСК, определение скорости коррозии гравиметрическим методом

Исследования элементного состава, микроструктуры и морфологии поверхности ОСК

Определение глубины коррозионных повреждений, расчет глубинного показателя скорости коррозии

ОСК 32Г1А до испытаний



ОСК 32Г1А после испытаний



Характеристика скважинных сред и условий лабораторных испытаний

Плотность, кг/м³	Минерализация, г/л	pH	Состав попутно добываемых вод , мг/л								
			Cl^-	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$Na^+ + K^+$	Fe^{2+}	CO_2	H_2S
Осташковичское нефтяное месторождение											
1155	225	5,9	140307	89	325	26947	2974	54370	6	27	0
Речицкое нефтяное месторождение											
1135	196	6,3	121709	88	356	20069	3072	50285	14	20	0

Месторождение	Температура, °С	Давление, МПа	Скорость потока, м/с	Продолжительность эксперимента, час.
Осташковичское	+70	15,0	0,6	72
Речицкое	+55	15,0	0,4	72

Исследуемые месторождения находятся на поздней стадии разработки, характеризуются высокой обводненностью, которая по некоторым скважинам достигает 95 % и выше.

По классификации В.А. Сулина попутно-добываемая вода относится к хлоридно-кальциевому типу, по минерализации относится к рассолам крепким.

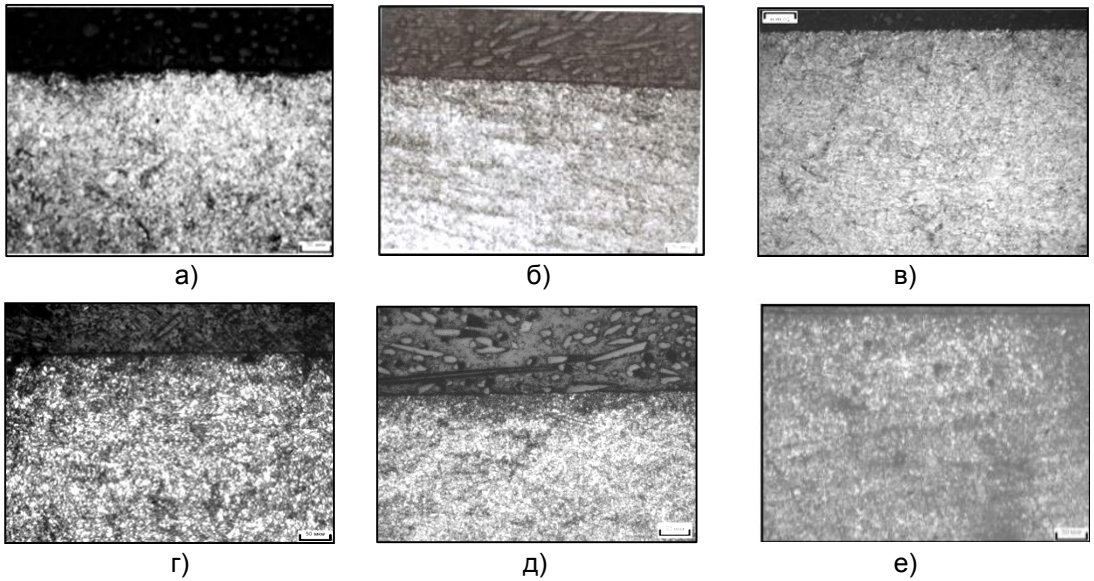
Характеристика трубных сталей

Марка стали	Элементный состав, масс.%												
	C	Mn	Cr	B	Ca	Ti	Nb	Al	V	Mo	Ni	S	P
30Г2 N80 (Q)	0,32	1,48	0,26	0,0004	0,0019	0,002	0,001	0,030	0,020	0,020	0,010	0,005	0,010
32Г1А N80 (Q)	0,33	1,11	0,06	не выявл.	не выявл.	0,020	не выявл.	0,020	0,020	0,025	0,170	0,004	0,010
30Х L80 (1)	0,34	0,70	1,10	не выявл.	не выявл.	0,020	не выявл.	0,025	0,020	0,300	0,120	0,003	0,010

Содержание неметаллических включений, ГОСТ 1778					
ОС	ОТ	СП	СХ	СН	С
30Г2 N80 (Q)					
0,50	0,75	0,00	0,50	0,75	0,30
32Г1А N80 (Q)					
0,50	0,50	0,00	0,75	2,00	1,00
30Х L80 (1)					
0,50	0,50	0,00	0,75	0,75	0,50

Примечание: ОС – оксиды строчечные, ОТ – оксиды точечные, СП – силикаты пластичные, СХ – силикаты хрупкие, СН – силикаты недеформирующиеся, С – сульфиды

Результаты лабораторных испытаний



Морфология поверхности ОСК после стендовых испытаний:
а-в, г-е – в скважинной воде Осташковичского и Речицкого месторождения соответственно;
а, г – 32Г1А N80 (Q);
б, д – 30Х L80 (1);
в, е – 30Г2 N80 (Q);

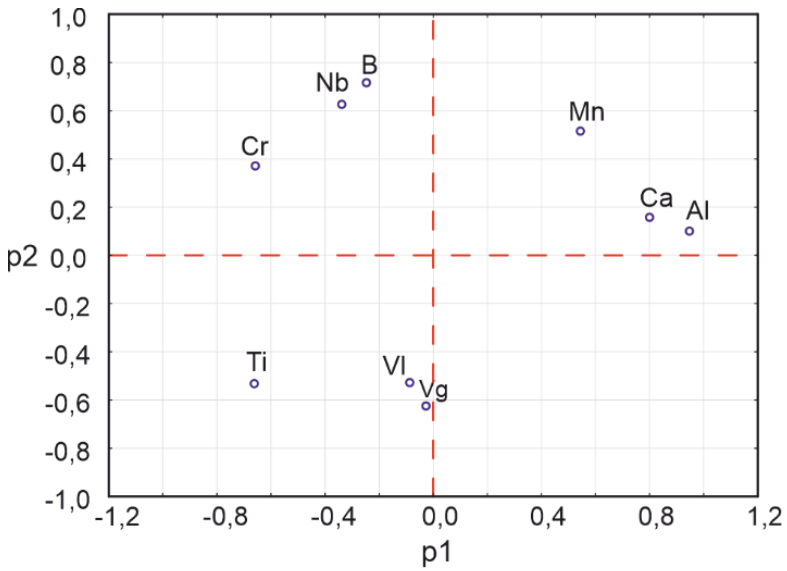
№	Марка стали	Vg_1, мм/год	Vg_2, мм/год	Vg_3, мм/год	$\overline{Vg}$, мм/год	V_l, мм/год
Осташковичское нефтяное месторождение						
2	30Г2 N80 (Q)	0,172	0,164	0,152	0,163± 0,010	-
		0,163	0,181	0,147		
3	32Г1А N80 (Q)	0,741	0,744	0,737	0,742 ± 0,009	2,4
		0,743	0,741	0,747		
4	30Х L80 (1)	0,308	0,305	0,302	0,308 ± 0,006	-
		0,304	0,313	0,316		

№	Марка стали	Vg_1, мм/год	Vg_2, мм/год	Vg_3, мм/год	$\overline{Vg}$, мм/год	V_l, мм/год
Речицкое нефтяное месторождение						
6	30Г2 N80 (Q)	0,073	0,070	0,072	0,071 ± 0,002	-
		0,070	0,069	0,072		
7	32Г1А N80 (Q)	0,491	0,489	0,495	0,494 ± 0,008	4,8
		0,501	0,482	0,503		
8	30Х L80 (1)	0,050	0,062	0,060	0,057 ± 0,005	-
		0,058	0,057	0,054		

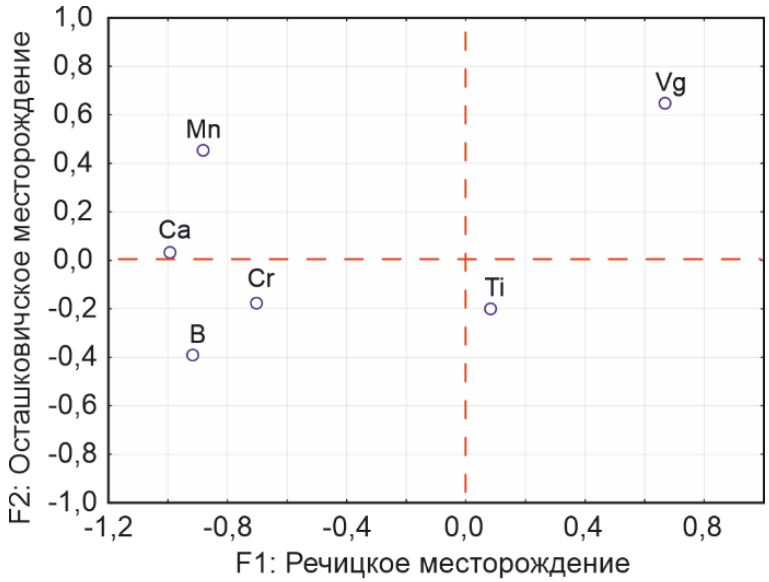
Примечание: Vg – скорость коррозии, определенная гравиметрическим методом; Vl – скорость локальной коррозии.

Влияние микролегирования на коррозионную стойкость трубных сталей

Определение действующих факторов методом главных компонент



Определение влияния выделенных факторов методом факторного анализа



- *Для выявления действенности метода микролегирования, был проведен статистический анализ влияния различных элементов стали 30Г2 на их коррозионную стойкости для условий Осташковичского и Речицкого нефтяных месторождений, которые моделировались на разработанном лабораторном стенде «АА-КОНКОР».*
- *На первом этапе методом главных компонент были выделены действующие факторы, в число которых попали элементы микролегирования. На втором этапе с помощью факторного анализа были определены нагрузки выделенных факторов.*
- *Результаты анализа однозначно свидетельствуют о действенности микролегирования. Вероятным механизмом их положительного влияния на коррозионную устойчивость является способность к измельчению зерна.*

Результаты промысловых испытаний

Осташковичское нефтяное месторождение



32Г1А N80 (Q)



30Г2 N80 (Q)



30Х L80 (1)



32Г1А N80 (Q) + ингибитор коррозии

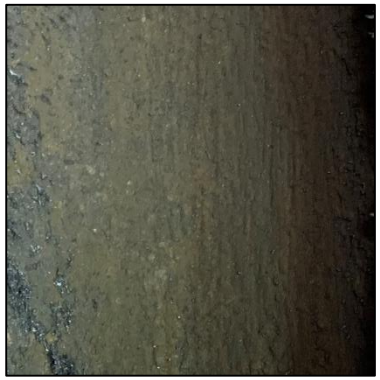
Речицкое нефтяное месторождение



32Г1А N80 (Q)



30Г2 N80 (Q)

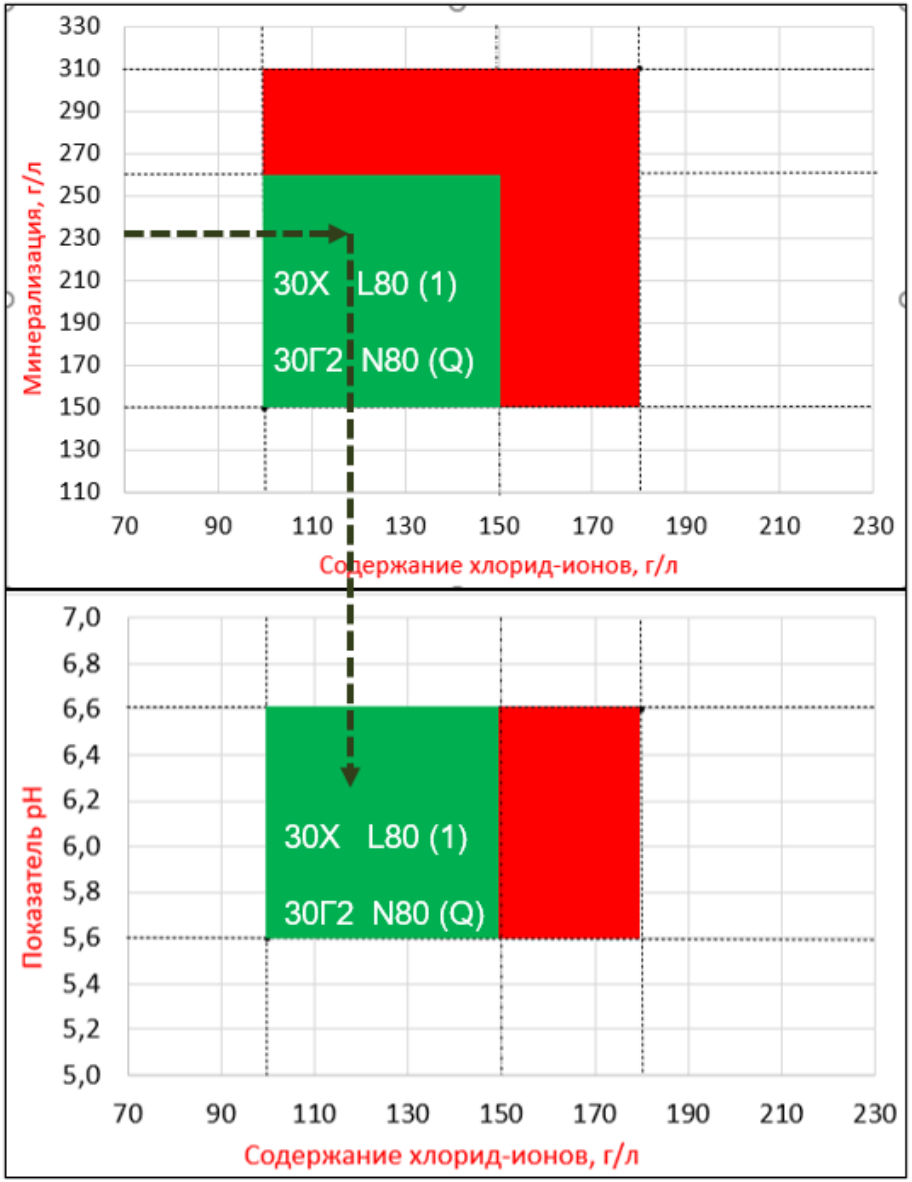


30Х L80 (1)



32Г1А N80 (Q) + ингибитор коррозии

Номограмма применимости сталей с повышенной коррозионной стойкостью в условиях углекислотной коррозии





БЛАГОДАРЮ ЗА ВНИМАНИЕ!

БЕЛОРУСНЕФТЬ