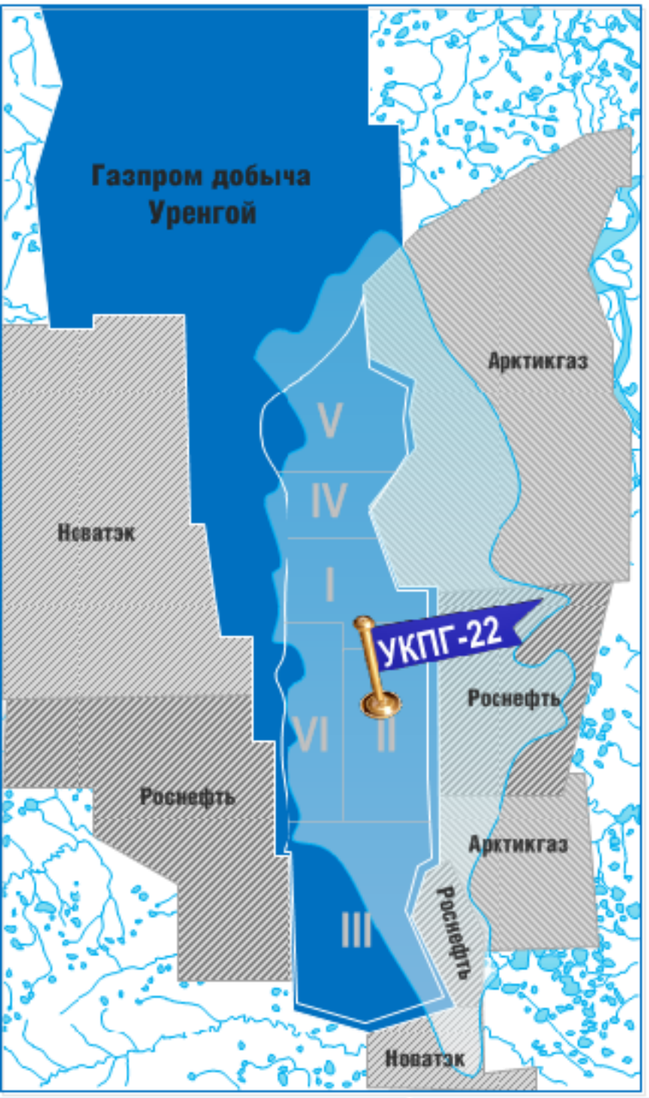
ОСОБЕННОСТИ ПРОТЕКАНИЯ УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ НА 2-ОМ УЧАСТКЕ АЧИМОВСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ УРЕНГОЙСКОГО НГКМ

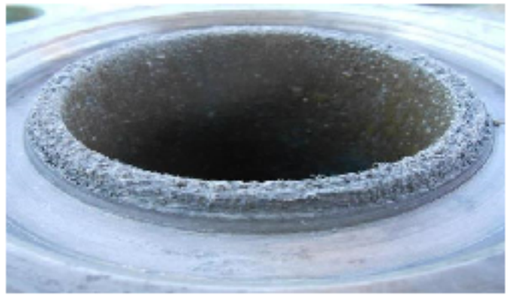
Юсупов Александр Дамирович
Руководитель группы
защиты от коррозии и защитных покрытий

ООО «Газпром добыча Уренгой»

Проблема коррозии на объектах II эксплуатационного участка ачимовских отложений УНГКМ



- В 2009 году введен в эксплуатацию ГКП–22;
- Глубина скважин до 3700 м; $P_{заб}$ до 60 МПа; $T_{заб}$ до 106 °С;
- В 2014 г. выявлены коррозионные повреждения внутренней поверхности элементов ФА;



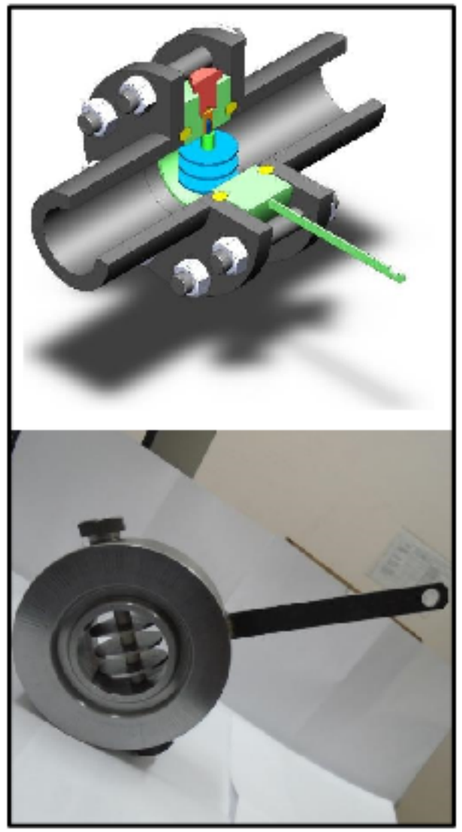
- В 2016 г. выявлены коррозионные повреждения внутренней поверхности газопроводов-шлейфов.



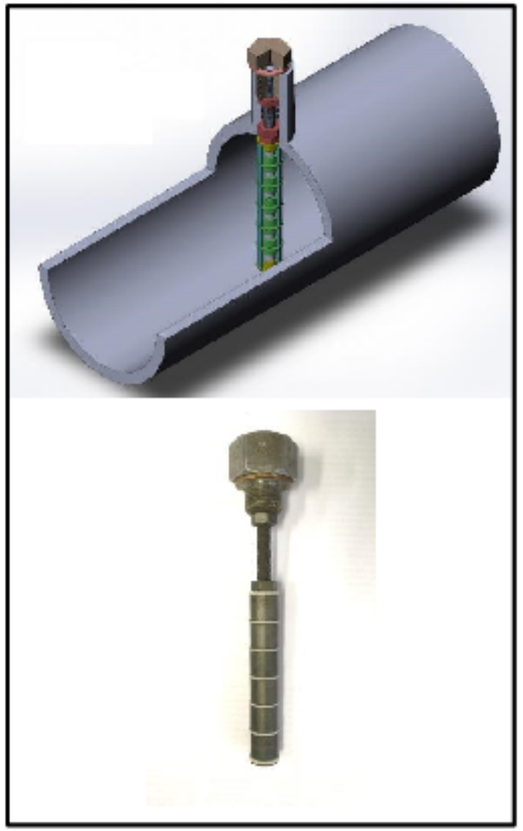



Разработка устройств для измерения скорости коррозии

Межфланцевое устройство с дисковыми ОСК



Гравиметрическое устройство кассетного типа с цилиндрическими ОСК



Межфланцевое устройство с сегментными ОСК, устанавливаемых заподлицо со стенкой трубы



На технические решения, применяемые для коррозионного мониторинга оформлено 6 патентов



Внедрение внутритрубной видеоэндоскопии

Видеоэндоскоп собственного изготовления:

1 – цифровой видеорегистратор; 2 – светодиодная подсветка; 3 – ЖК-монитор; 4 – гибкий кабель; 5 – камера с установленным устройством пропуска камеры через отводы



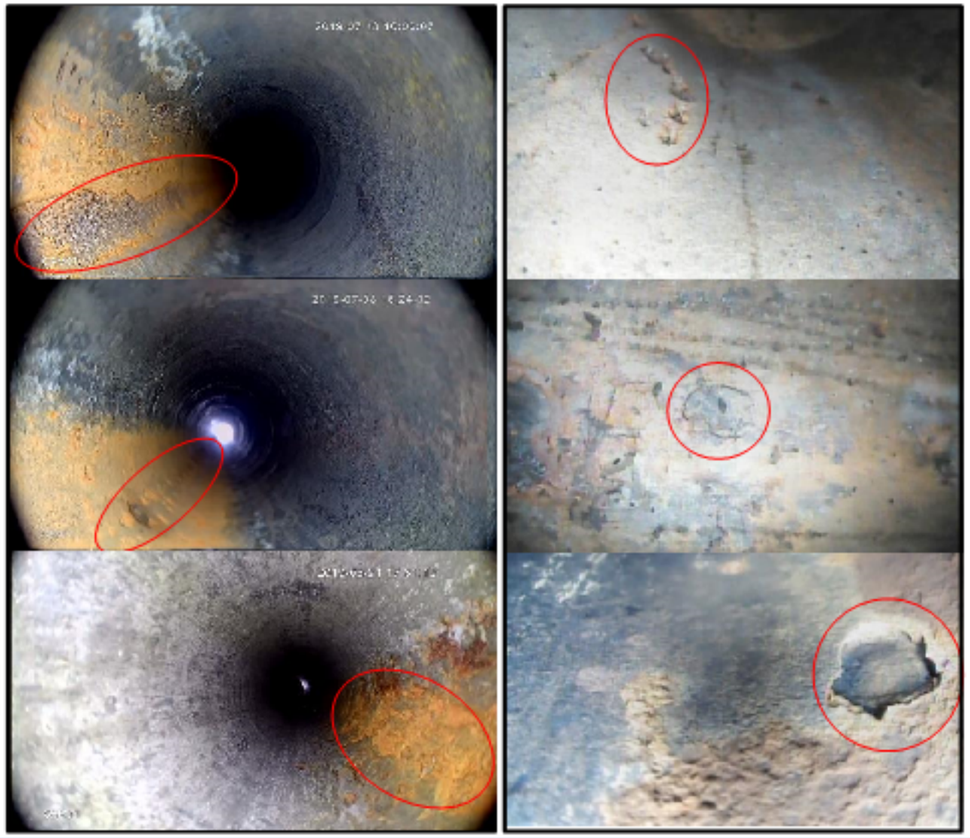
Промышленный видеоэндоскоп



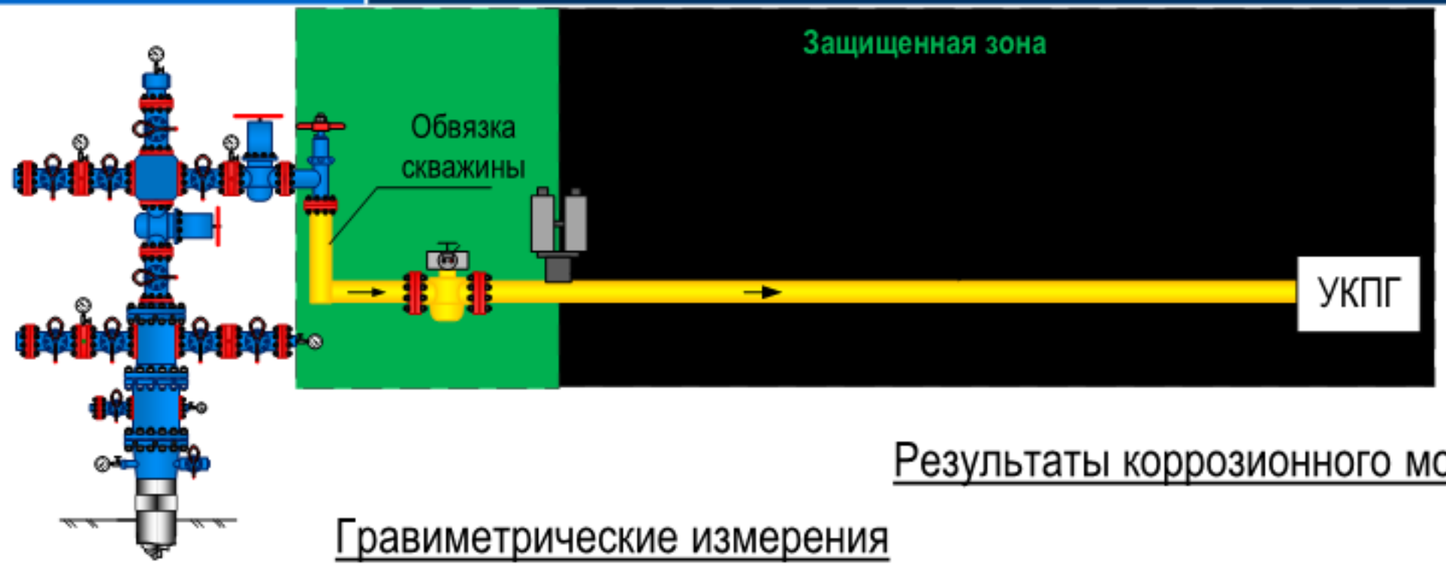
Типичные коррозионные повреждения, выявляемые при видеоэндоскопии:

видеоэндоскоп собственного изготовления

промышленный видеоэндоскоп



Реализация постоянной ингибиторной защиты

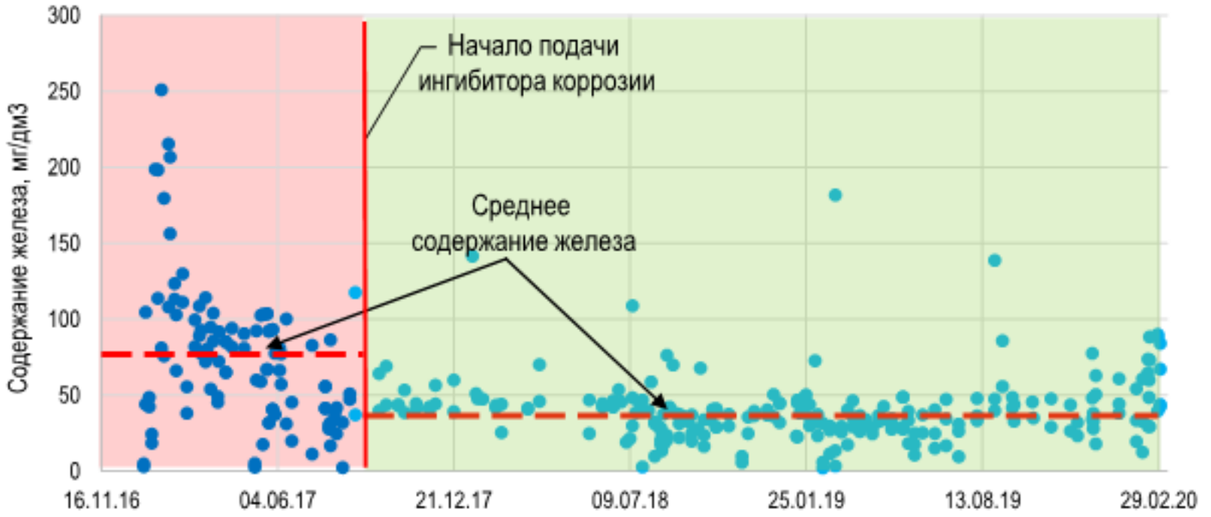


Результаты коррозионного мониторинга:

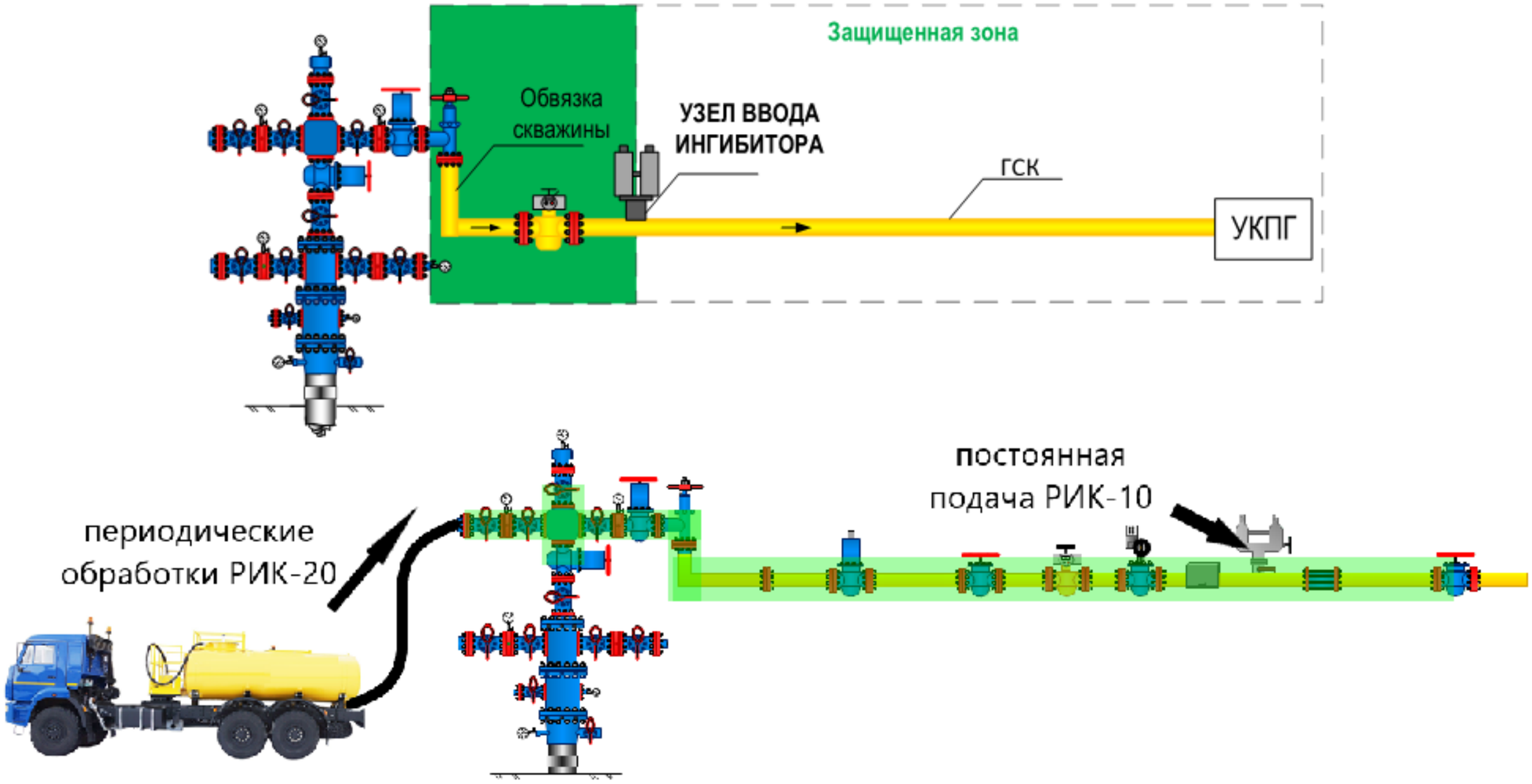
Гравиметрические измерения



Косвенными методами



Реализация периодической ингибиторной защиты

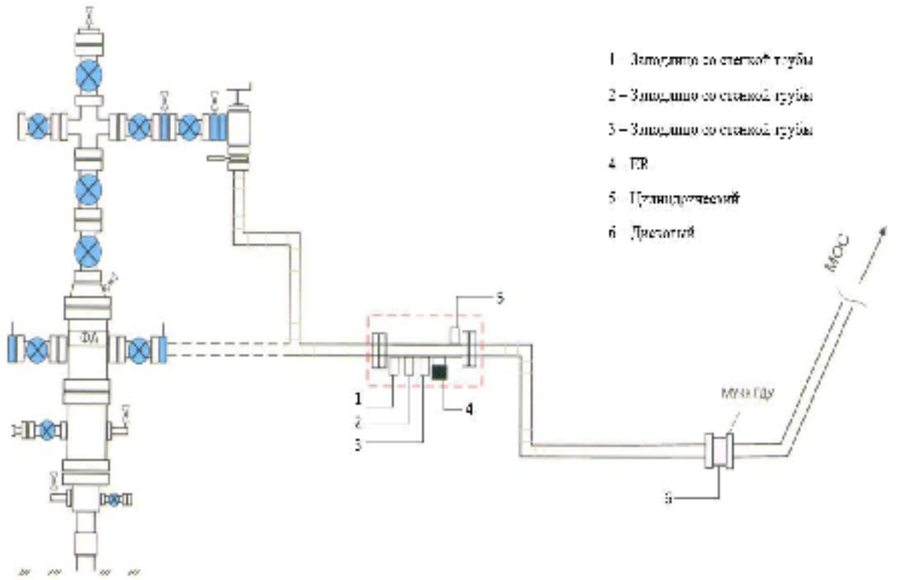


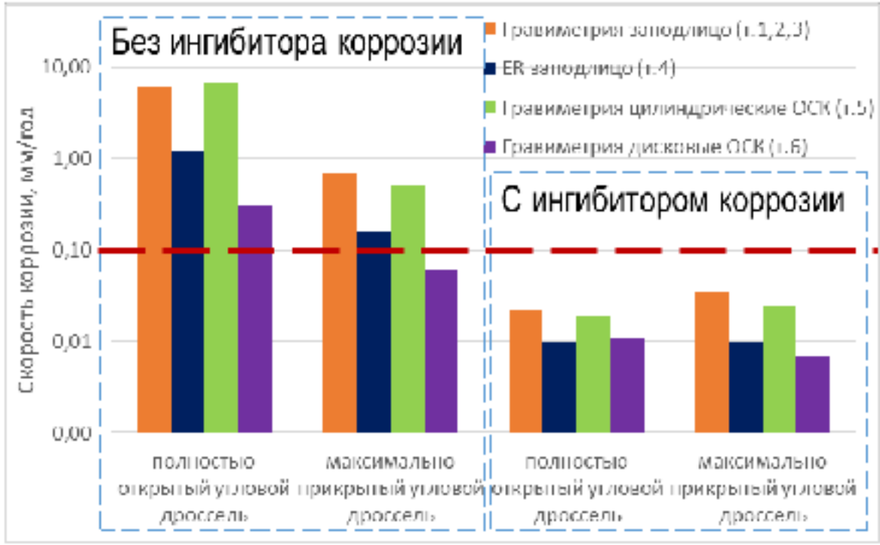
Оценка влияния степени закрытия углового дросселя и ингибиторной защиты на скорость коррозии

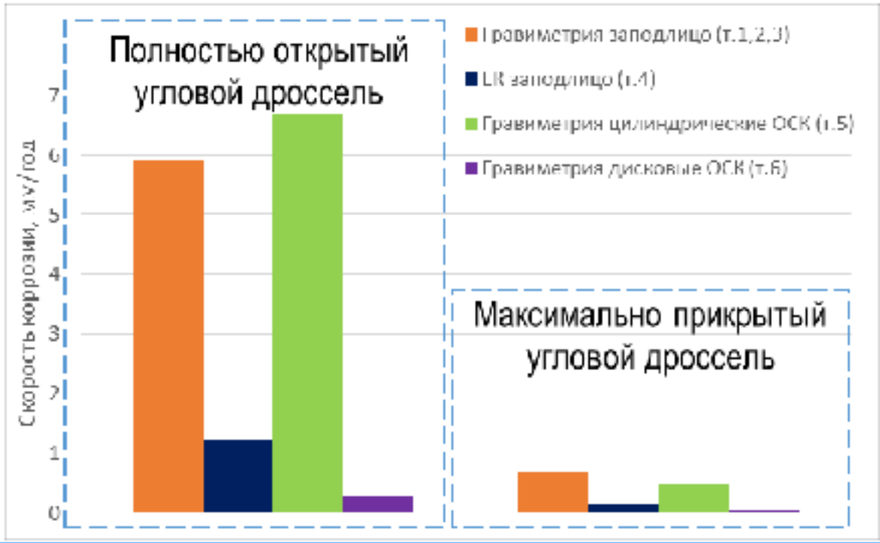
Снятие показаний с коррозиметра



Схема установки образцов-свидетелей коррозии

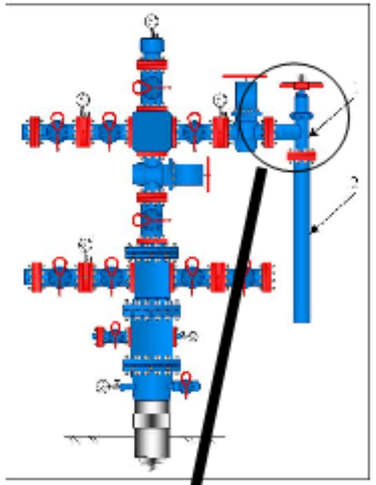


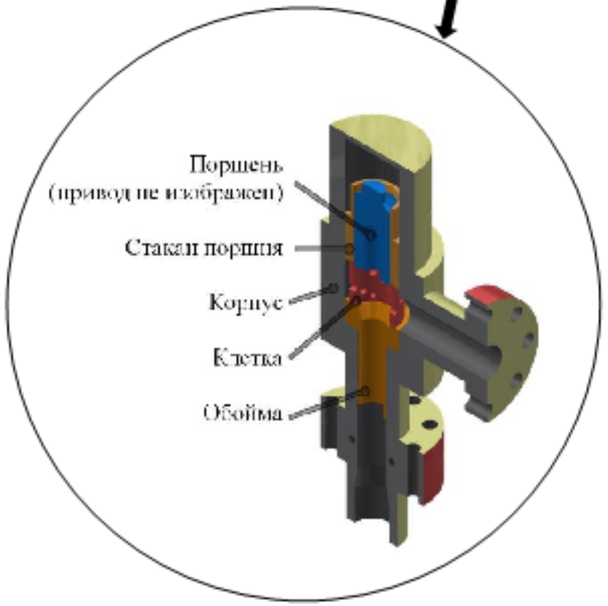


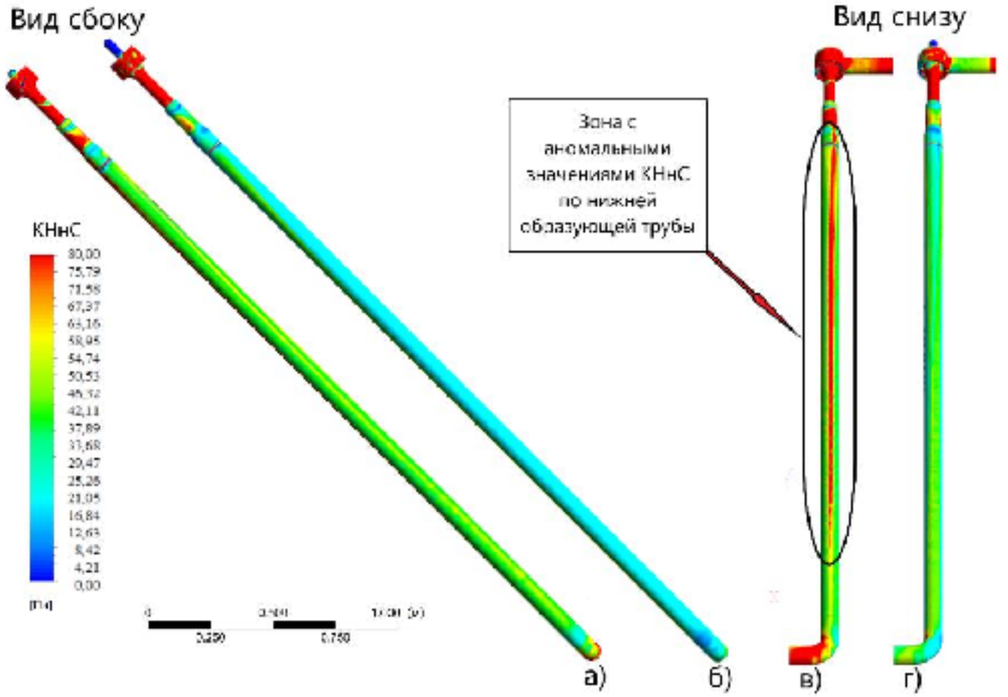


Оценка влияния степени закрытия углового дросселя на скорость коррозионных процессов

Устье газоконденсатной скважины:
1) угловой дроссель;
2) участок трубопровода обвязки скважины после дросселя



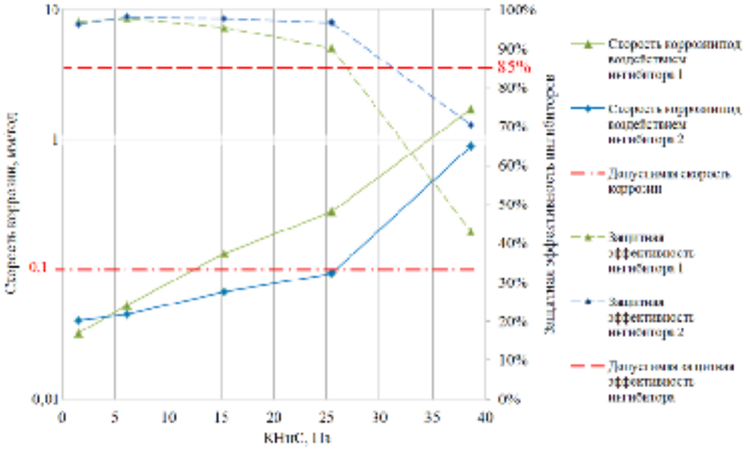




Карта КНнС: а) открытый на 10 % дроссель (вид сбоку); б) полностью открытый дроссель (вид сбоку); в) открытый на 10 % дроссель (вид снизу); г) полностью открытый дроссель (вид снизу)



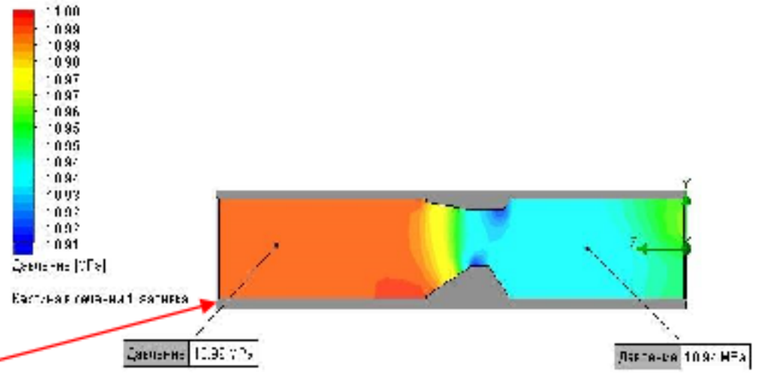
Демонтированный участок трубопровода и следы коррозии по нижней образующей трубопровода



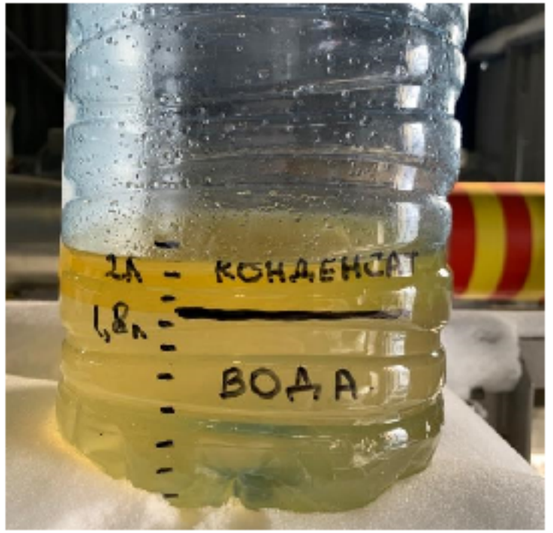
Зависимость скорости коррозии и защитной эффективности ИК от КНнС

Разработка системы отбора проб воды





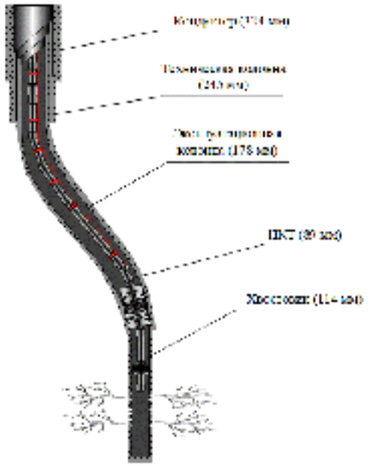
Карта перепада давления в катушке, необходимого для движения среды в контуре отбора проб

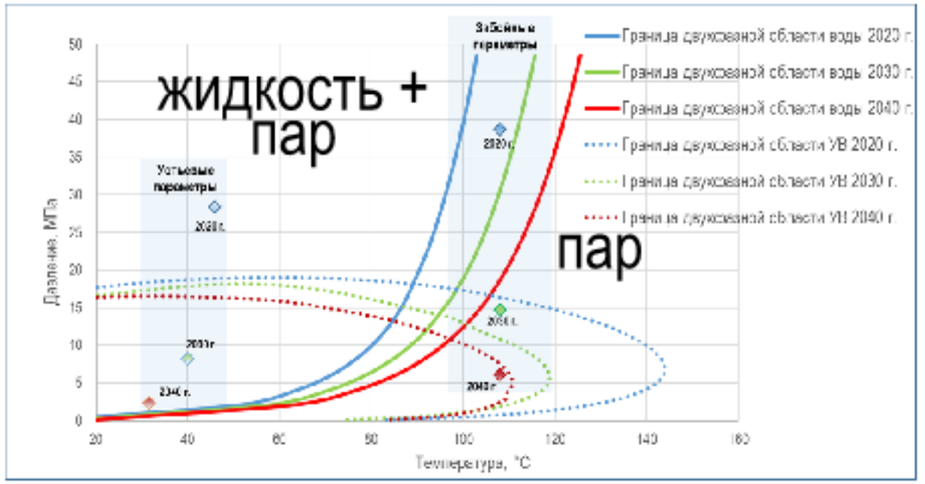


Промежуточные результаты отбора пробы воды

Оценка возможности протекания углекислотной коррозии подземного оборудования скважин

Стандартная конструкция скважин на ачимовские отложения





Границы двухфазной области для воды и УВ и термобарические условия на забое и устье скважины №1 по состоянию на 2020, 2030 и 2040 гг.

Оценка возможности накопления жидкости на забое скважин

Определение режима течения газожидкостного потока на забое скважины

безразмерная скорость смеси:

$$w_* = \frac{4(q_l + q_g^{wc})}{\pi d^2}\left(\frac{\rho_l - \rho_g}{g\sigma}\right)^{0,25}\left(\frac{\rho_g}{\rho_l}\right)^{0,5}$$

скорость нижней границы существования кольцевого режима:

$$w_b = (0,82 - 0,0017\mu^{-0,6}) \cdot 10^{((5,3+115\mu)(1-\beta))}$$

Определение гидродинамических условий полного и непрерывного выноса жидкой фазы с забоя скважины

скорость движения газа:

$$W = \frac{4q_g^{wc}}{\pi d^2 \beta}$$

скорость реверса:

$$W_{rev} = 3,3\left(\frac{g\sigma\rho_l^2}{\rho_l - \rho_g}\right)^{0,25}\rho_g^{-0,5}$$

где

q_l и q_g^{wc} – дебит газового конденсата и газа, приведенный к скважинным термобарическим условиям, м^3/сутки;

ρ_l и ρ_g – плотность газового конденсата и газа в скважинных термобарических условиях, кг/м^3;

d - диаметр хвостовика или лифтовых труб, м;

σ - поверхностное натяжение на границе газ-конденсат, Н/м;

$\mu = \frac{\mu_g}{\mu_l}$ - соотношение динамической вязкости газа и конденсата в скважинных термобарических условиях;

$\beta = \frac{q_g^{wc}}{q_g^{wc}+q_l}$ – расходное объемное газосодержание.

Спасибо за внимание

Юсупов Александр Дамирович
Руководитель группы
защиты от коррозии и защитных покрытий

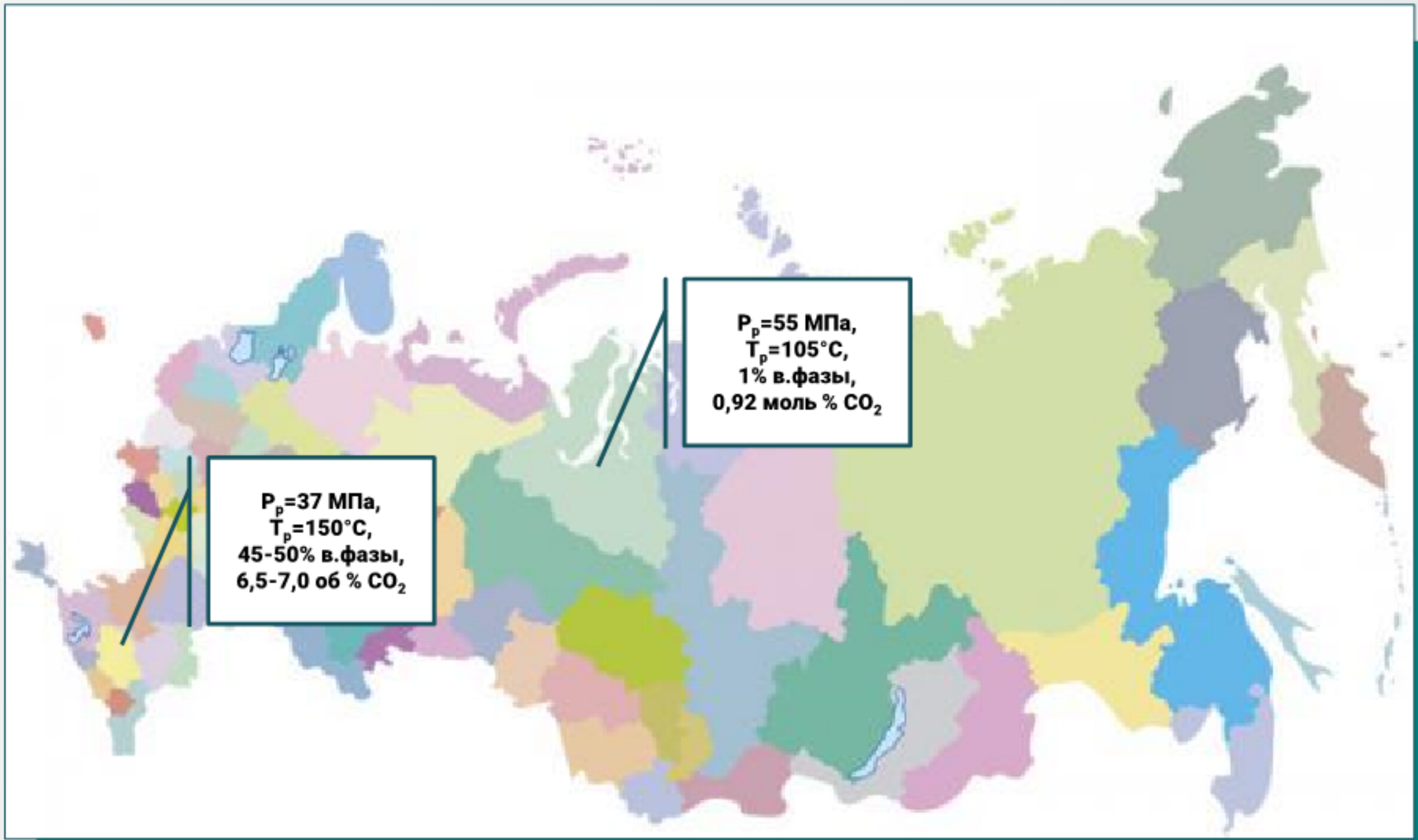
ООО «Газпром добыча Уренгой»
Тел.: +7 (3494) 99-18-74
E-mail: a.d.yusupov@gd-urengoy.gazprom.ru

Механизм коррозии трубопроводов в условиях ачимовской залежи Уренгойского месторождения

ИТ-СЕРВИС

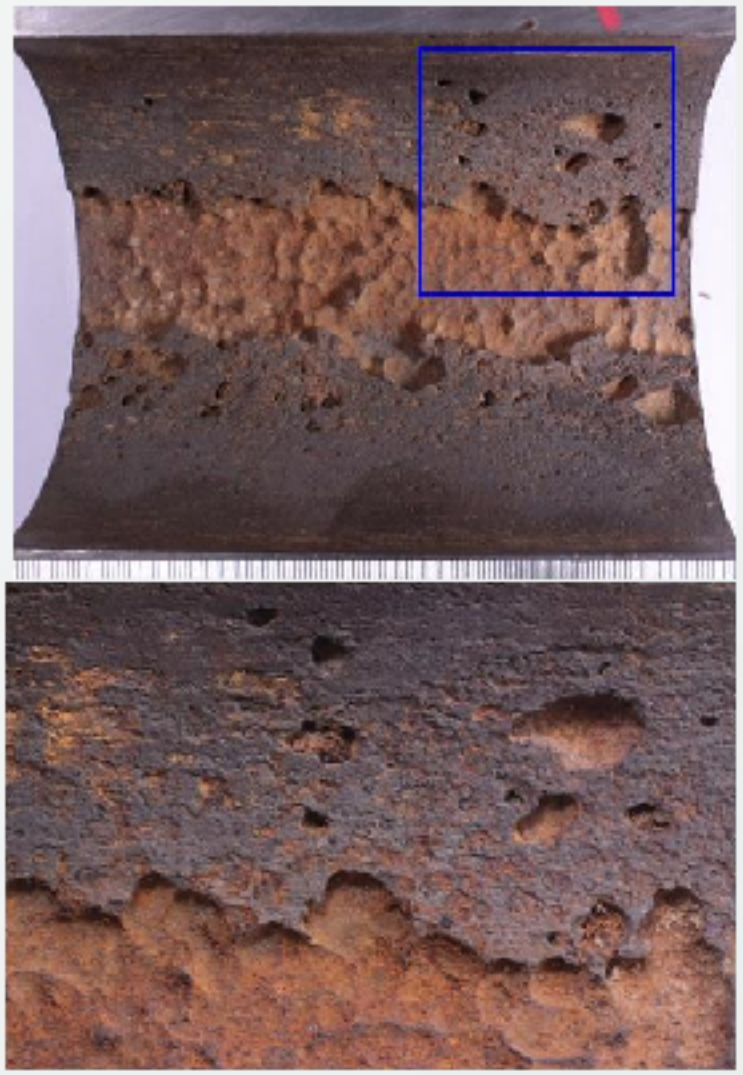


Сравнение показателей НГКМ Краснодарского и Ставропольского краев с показателями Уренгойского НГКМ



Исследование образцов труб, отобранных на объектах ГКП-22 ГПУпРАО

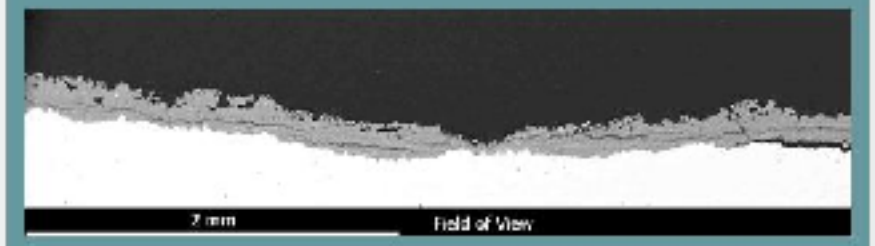
Характерный вид коррозии горизонтальных участков трубопроводов

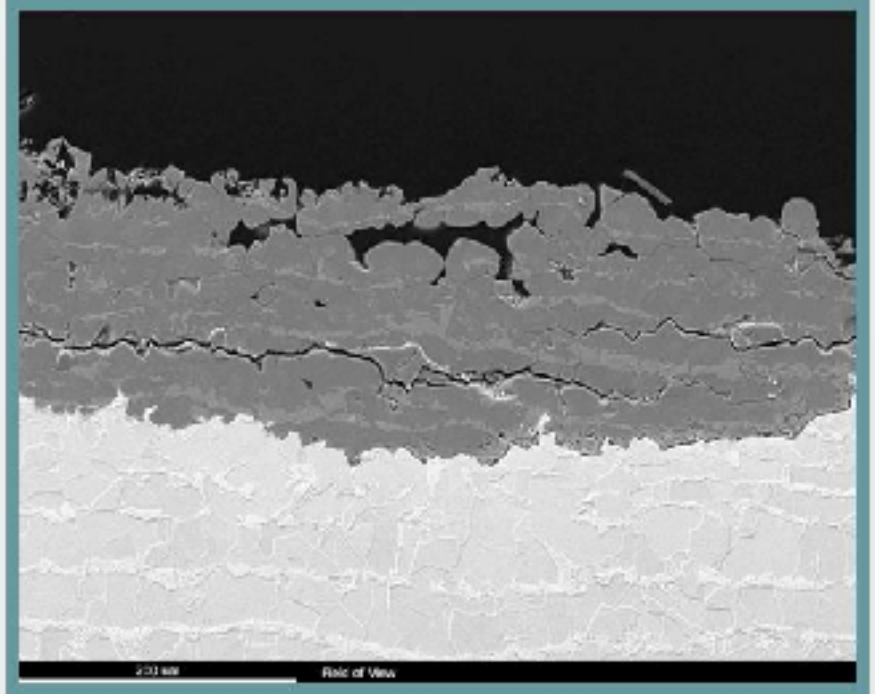


Вдоль нижней образующей скопления язв и канавка. Остальная поверхность покрыта слоем продуктов коррозии – $FeCO_3$ с вкраплениями Fe_3C

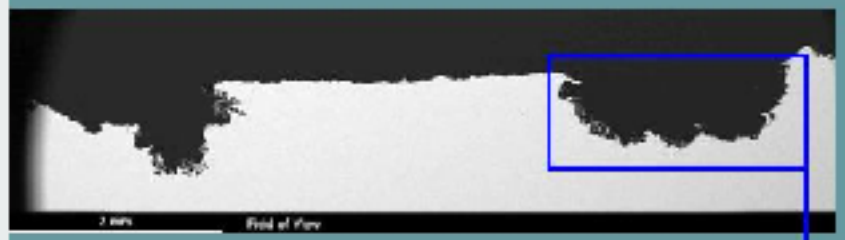
Вид продуктов коррозии на металлографических шлифах

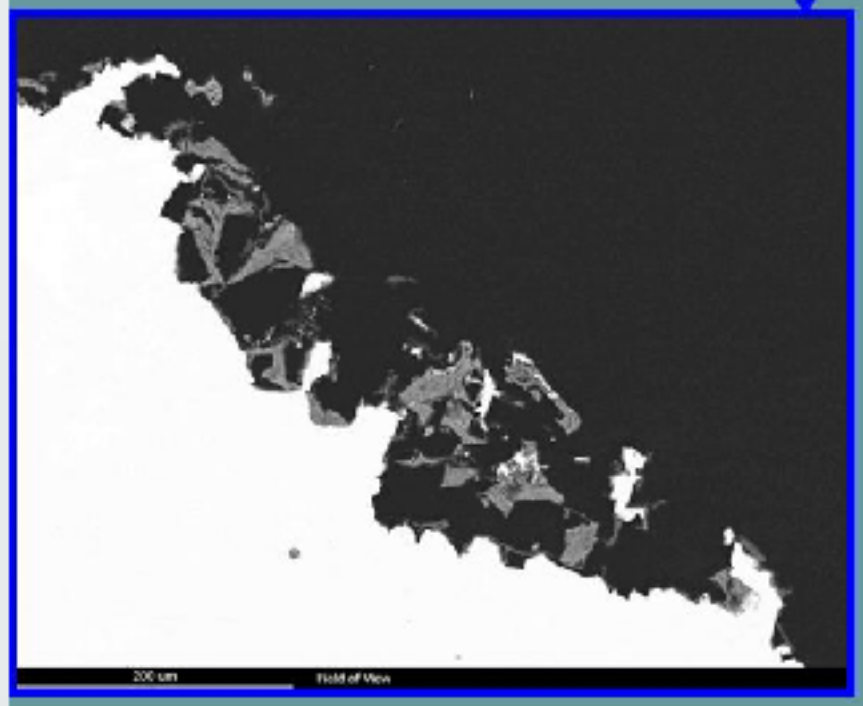
Слой $FeCO_3$+Fe_3C вдали от канавки





Fe_3C без $FeCO_3$ в язвах

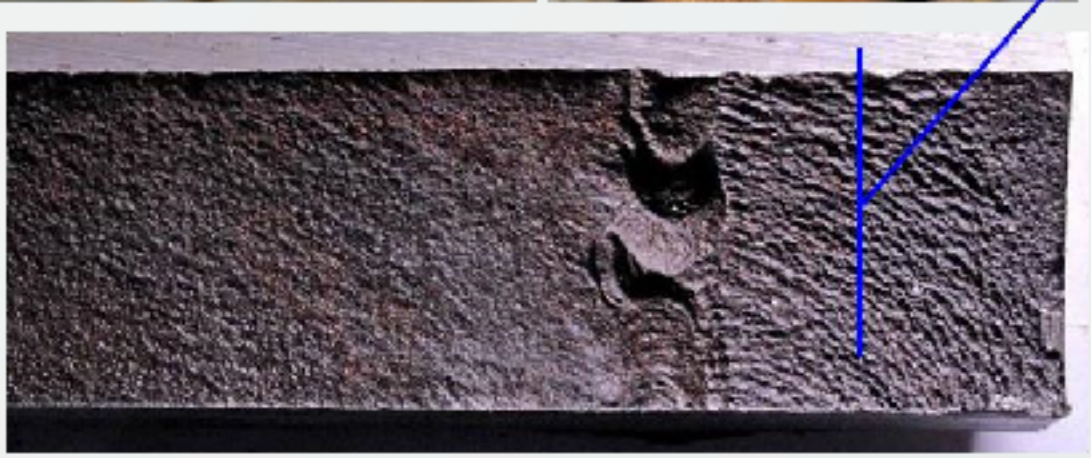




Исследование образцов труб, отобранных на объектах ГКП-22 ГПУпРАО

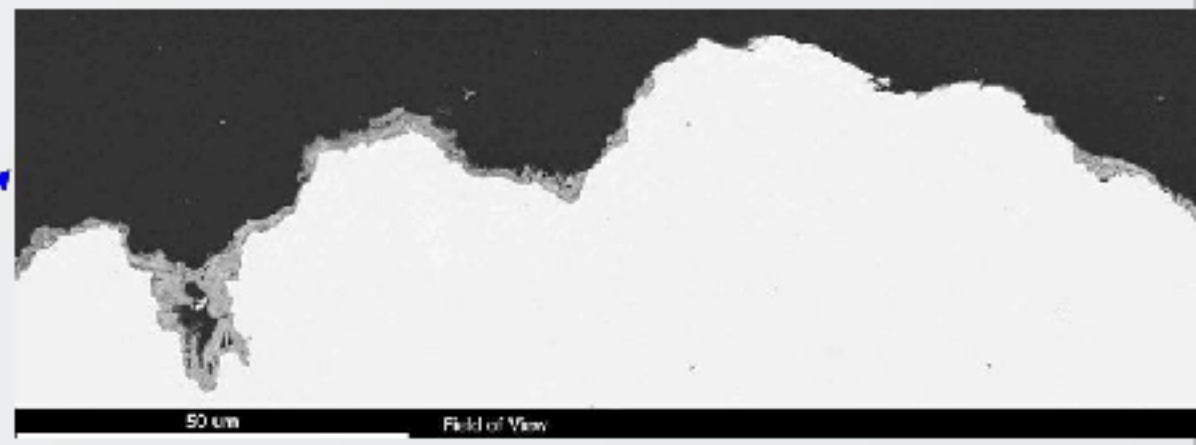
Характерный вид коррозии образцов вертикальных труб, отобранных на объектах ГКП-22 ГПУпРАО

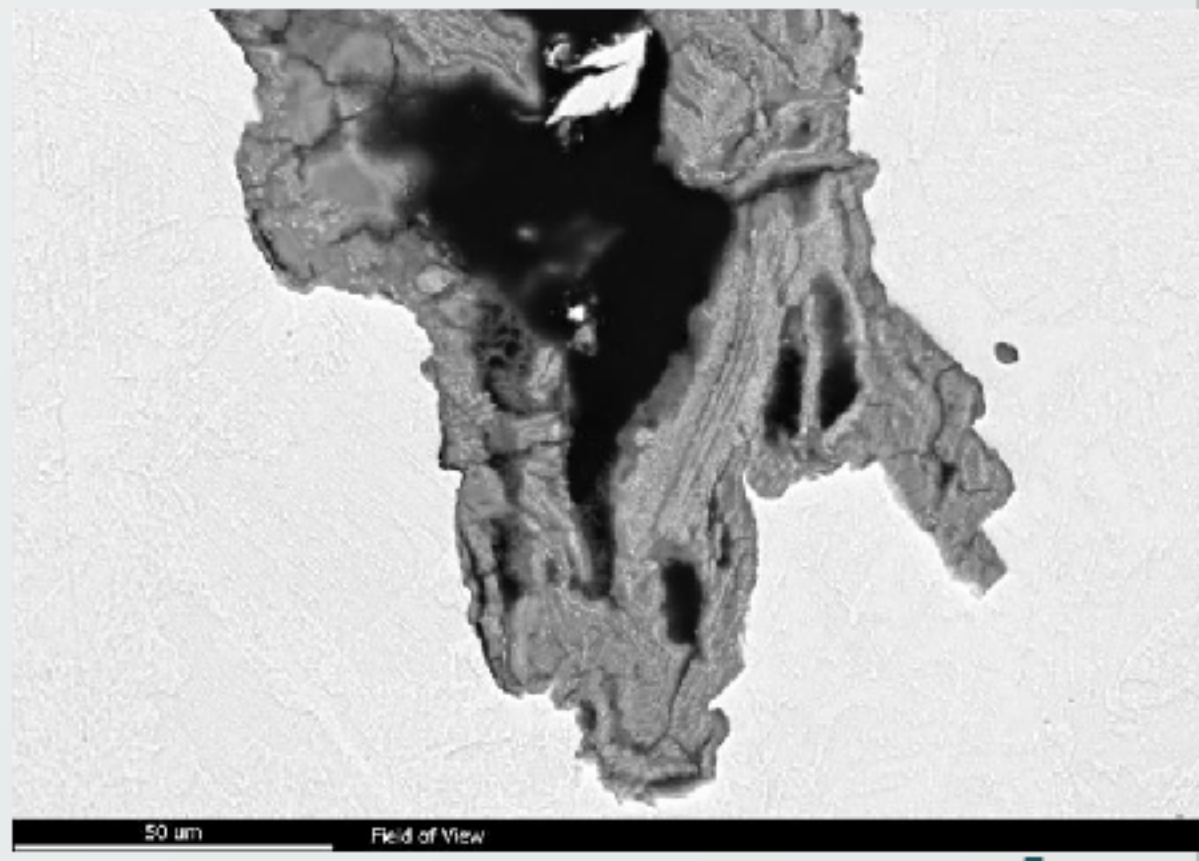




По всему периметру трубы наблюдаются бороздки (ручейки) с острыми вершинами, частично заполненные продуктами коррозии, состоящими из $FeCO_3$ и Fe_3C.

Вид продуктов коррозии на металлографических шлифах





Данные ВТД и результаты гидродинамических расчетов

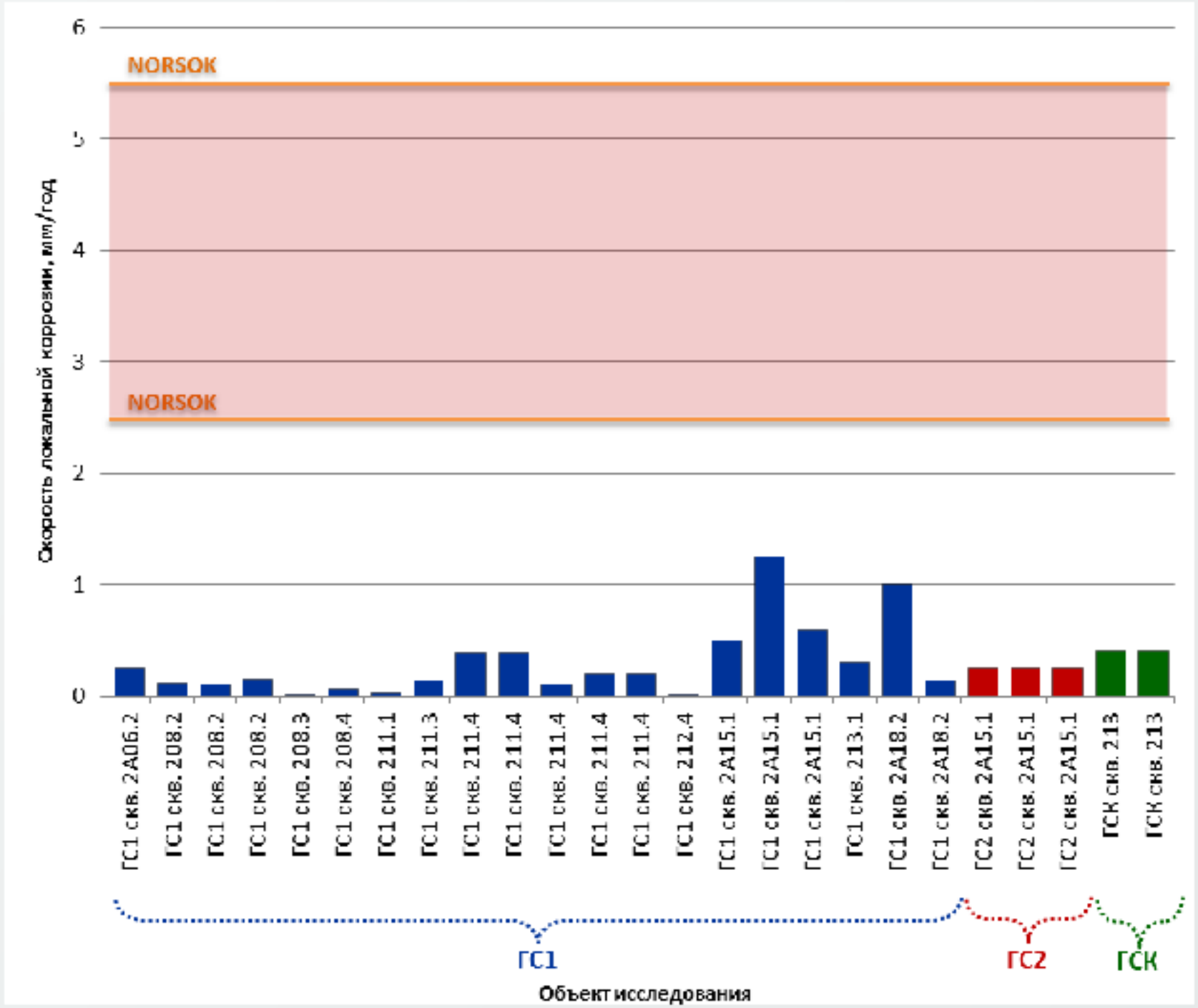
Объемная доля пленки воды



Скорости движения фаз



Значения скоростей локальной коррозии для исследованных образцов. Минимальные и максимальные расчетные значения скоростей коррозии для данных термобарических условий

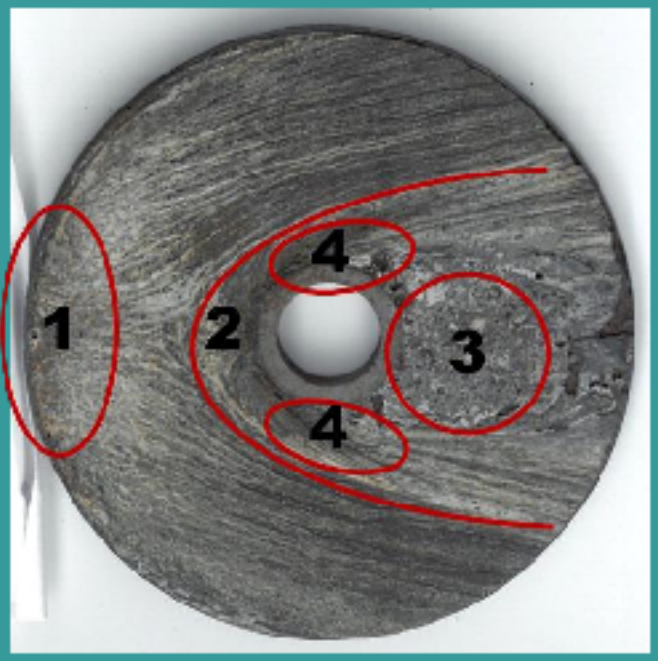


Исследование образцов труб, отобранных на объектах ГКП-22 ГПУпРАО

Выводы по разделу

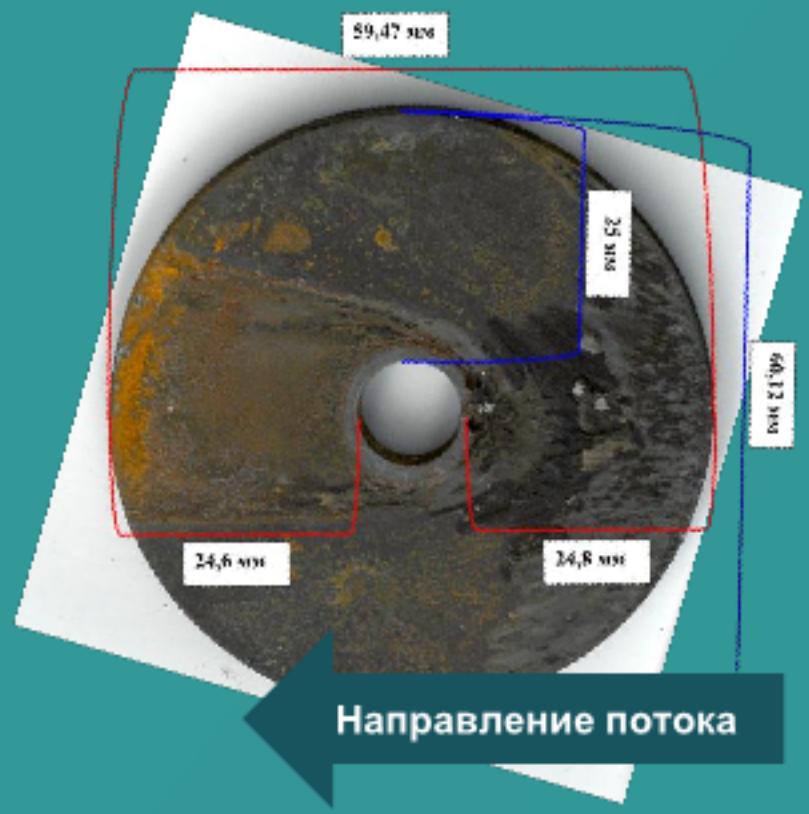
1. Коррозия развивается по углекислотному механизму под воздействием на поверхность стали водной фазы, насыщенной CO_2. Продукты коррозии состоят из $FeCO_3$ и Fe_3C.
2. Характер коррозии горизонтальных и вертикальных участков существенно различаются. На горизонтальных участках коррозия труб сосредоточена в виде канавки вдоль нижней образующей, большая часть поверхности труб покрыта толстым слоем $FeCO_3$. На вертикальных участках коррозионные поражения равномерно распределены по периметру труб, слой продуктов коррозии при этом тонкий, что связано с его удалением потоком среды.
3. Структура продуктов коррозии может существенно меняться при одних и тех же термобарических условиях: на одной и той же трубе или образце могут наблюдаться участки, покрытые толстым слоем кристаллических $FeCO_3$ и участки, содержащие только цементит без $FeCO_3$.
4. Структура продуктов коррозии, глубина и форма коррозионных поражений зависят в большей степени от характера обтекания поверхности водной фазой, чем от термобарических условий. В местах контакта водной фазы с поверхностью стали формируются ручейки и бороздки, имеющие развитую шероховатую поверхность. Это облегчает дальнейшее смачивание водой поверхности канавок.

Влияние характера обтекания потоком среды дисковых образцов-свидетелей коррозии на локальную скорость коррозии



Характерные зоны коррозионных поражений на примере дискового образца-свидетеля коррозии с маркировкой G68

Измерение геометрических параметров дискового образца УКК вдоль направления потока (красное) и поперек (синее). Скважина 2А38.2. Маркировка G43

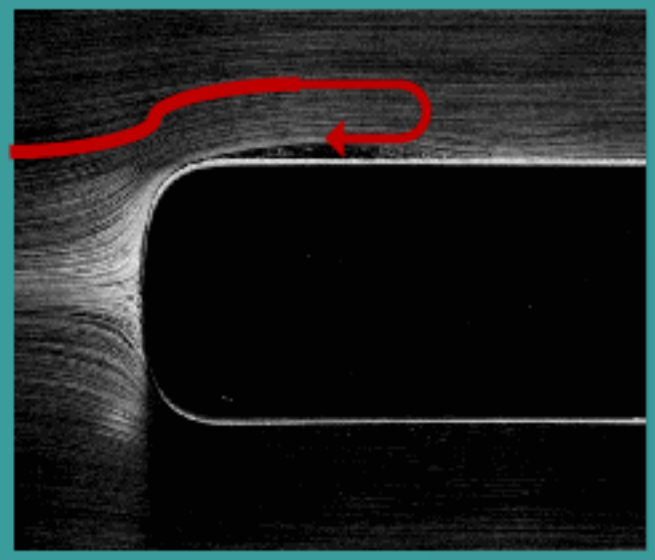


Влияние характера обтекания потоком среды дисковых образцов-свидетелей коррозии на локальную скорость коррозии

Характерные зоны

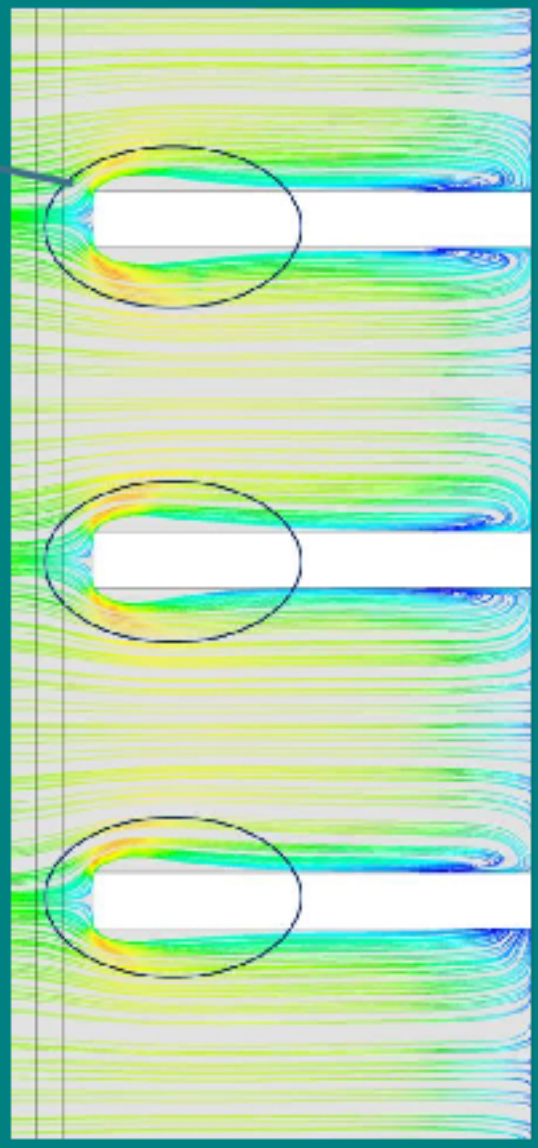


Направление потока



Отрыв поверхностного слоя при обтекании плоской пластины и образование рециркулярного вихря у ее фронтальной грани

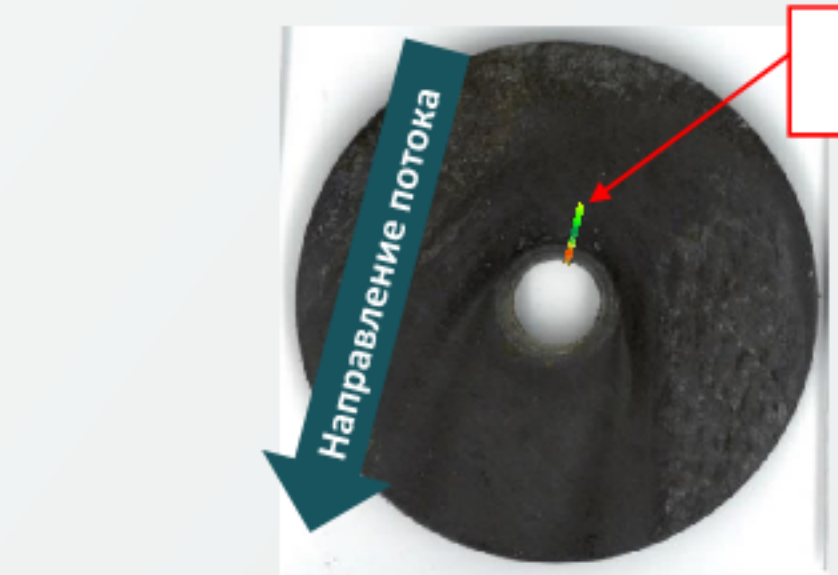
Зона 1

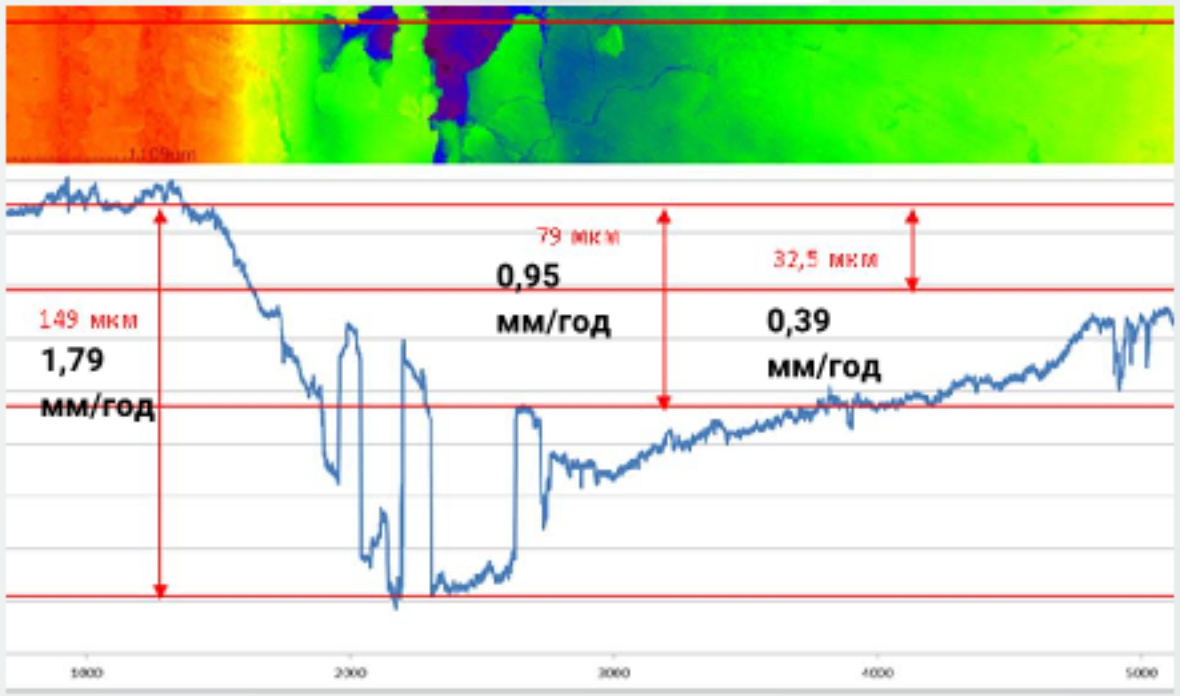


Линии тока на торцах дисковых образцов-свидетелей

Влияние характера обтекания потоком среды дисковых образцов-свидетелей коррозии на локальную скорость коррозии

Утонение образца-свидетеля G33 в районе зоны 2

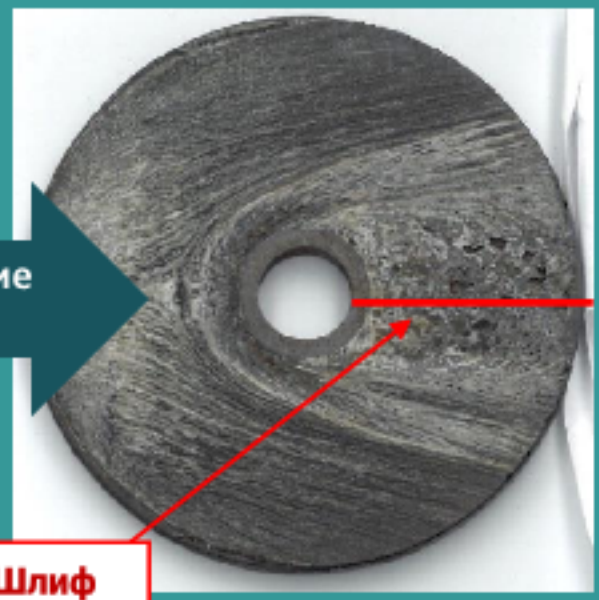


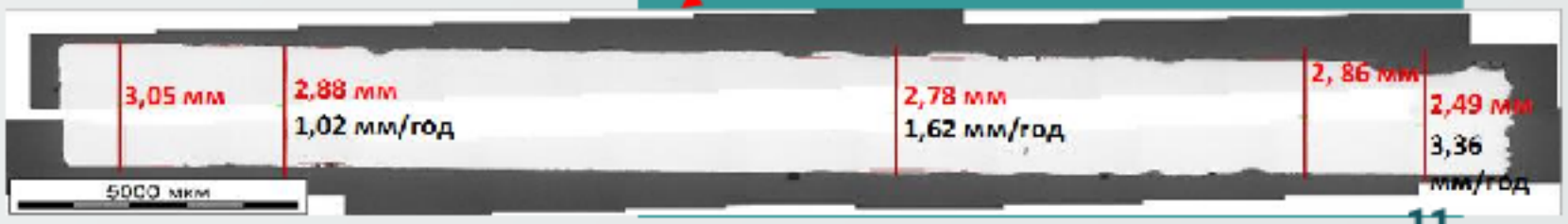


Характерные зоны



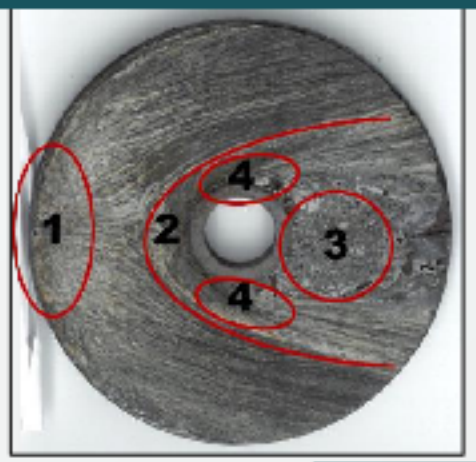
Утонение образца-свидетеля G68 в районе зоны 3





Влияние характера обтекания потоком среды дисковых образцов-свидетелей коррозии на локальную скорость коррозии

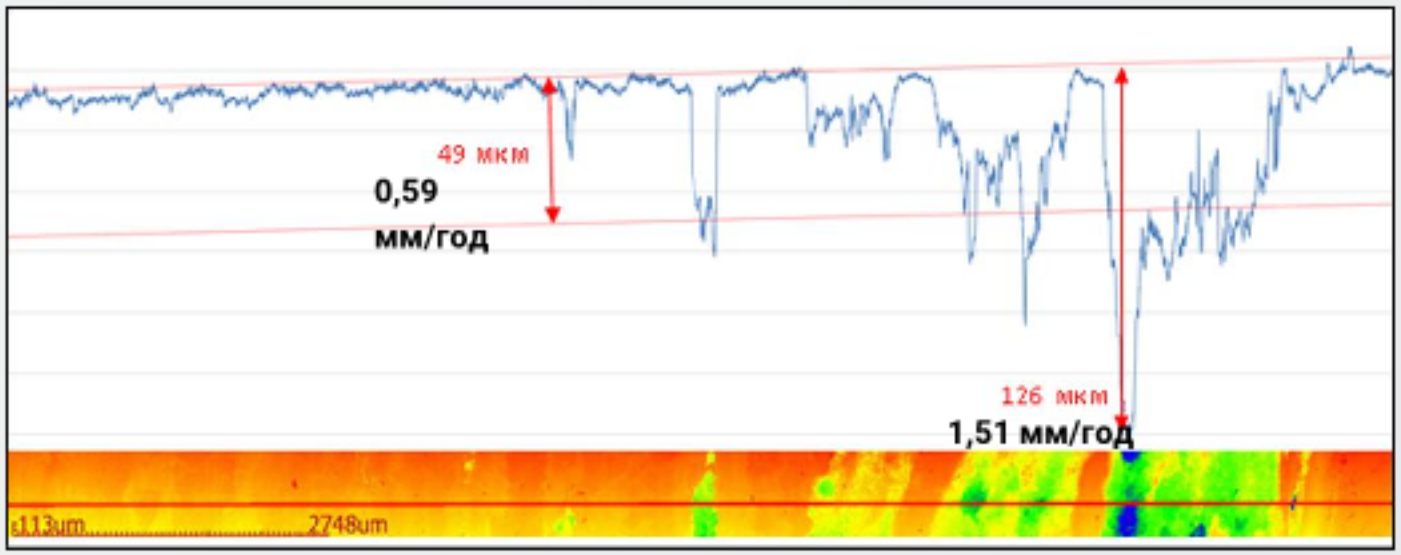
Характерные зоны



Утонение образца-свидетеля G68 в районе зоны 4

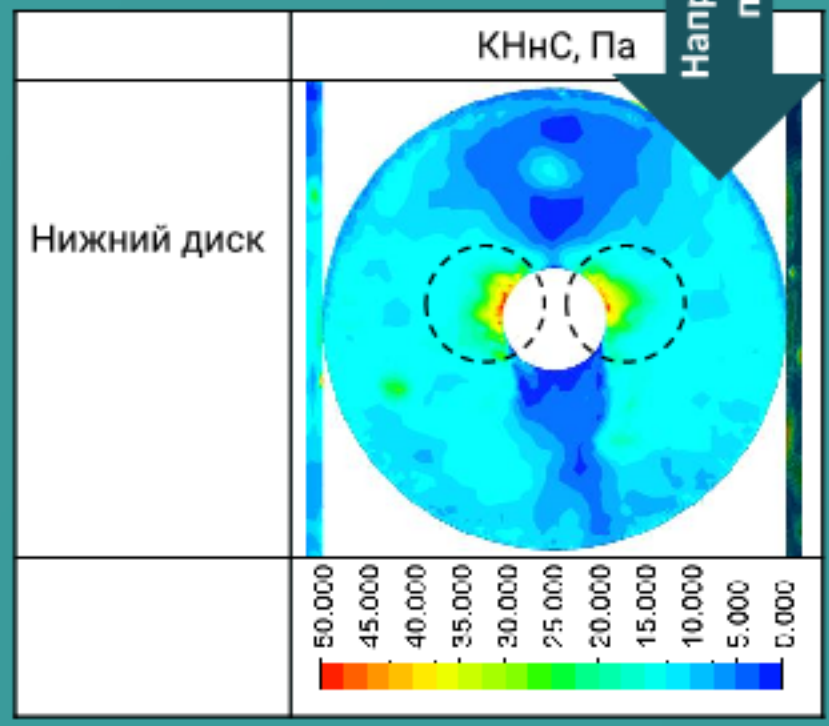
Направление потока





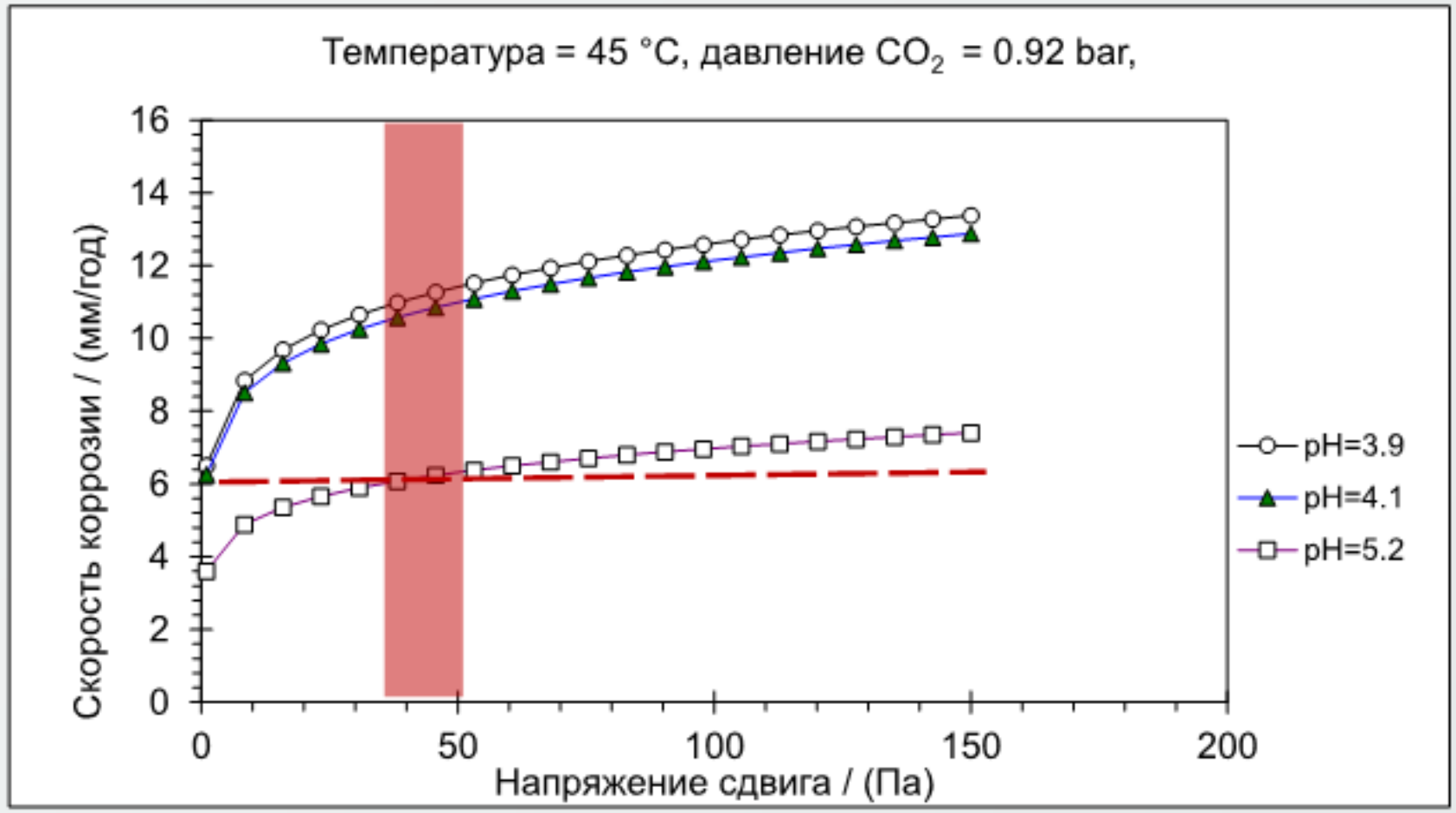
Зона 4

Направление потока



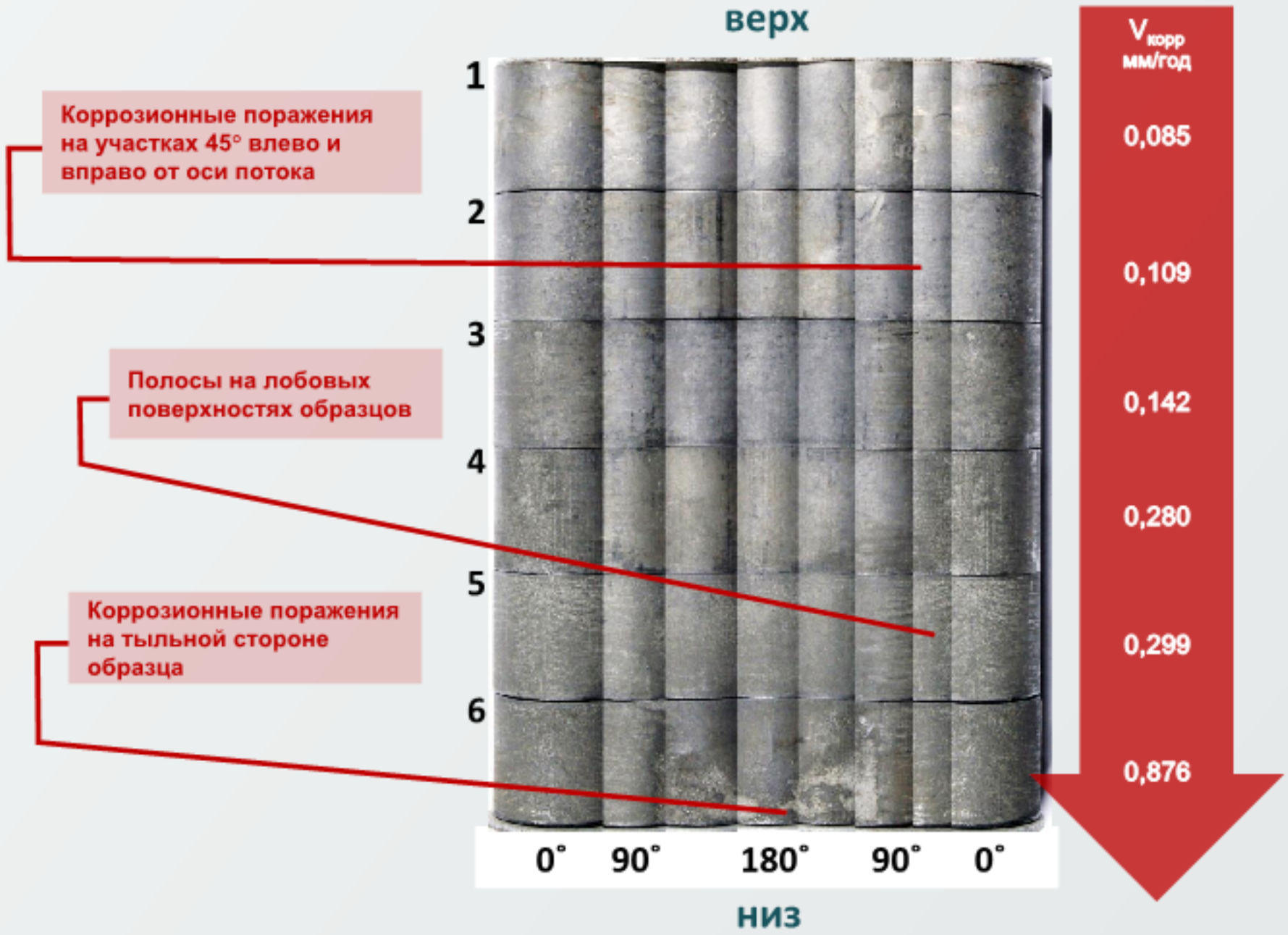
Характерное распределение КНнС на верхней поверхности дисковых образцов межфланцевого УКК В линии ГС2

Зависимость расчетного значения скорости CO_2-коррозии от касательных напряжений на стенке (КНнС) для условий экспозиции ОСК G68 при различных значениях pH



Расчет скорости коррозии, выполненный по методике NORSOK M506 для условий экспозиции ОСК G68 показывает, что при значении pH равном 5,2, имеющему место интервалу касательных напряжений (35-50 Па) должна соответствовать скорость коррозии, близкая к 6 мм/год

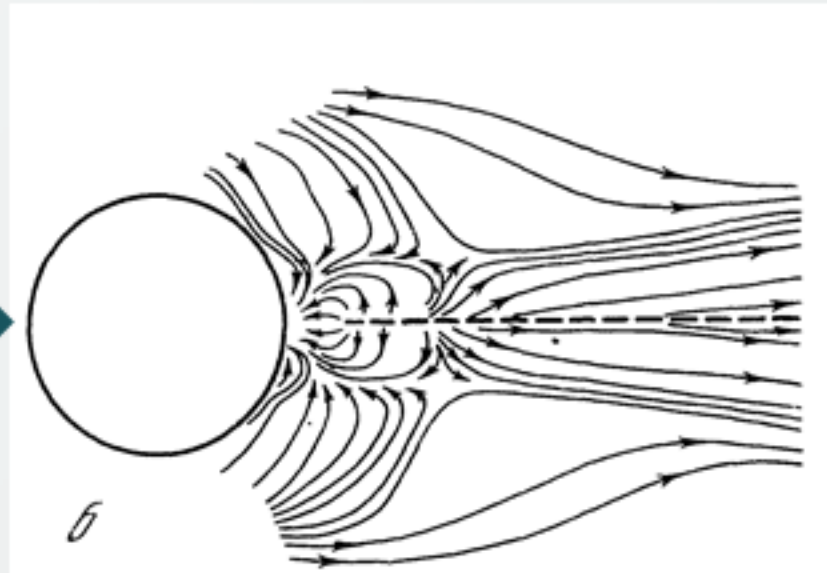
Влияние характера обтекания потоком среды цилиндрических образцов-свидетелей коррозии на локальную скорость коррозии



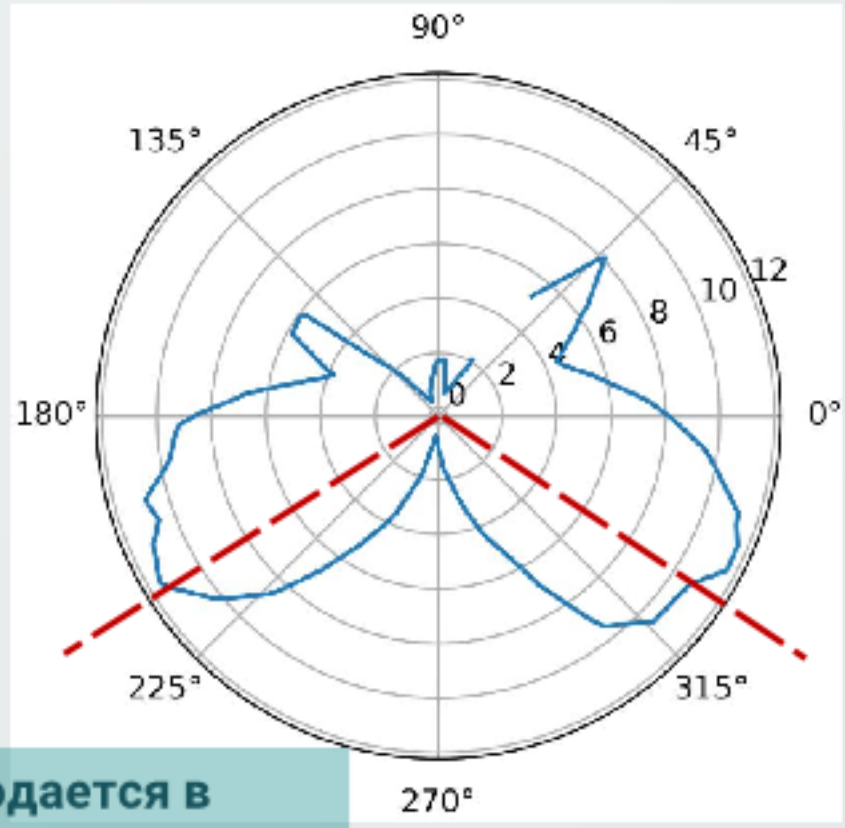
Влияние характера обтекания потоком среды цилиндрических образцов-свидетелей коррозии на локальную скорость коррозии

Схема формирования вихрей вблизи тыльной части цилиндрического образца при обтекании его потоком газа

Направление потока



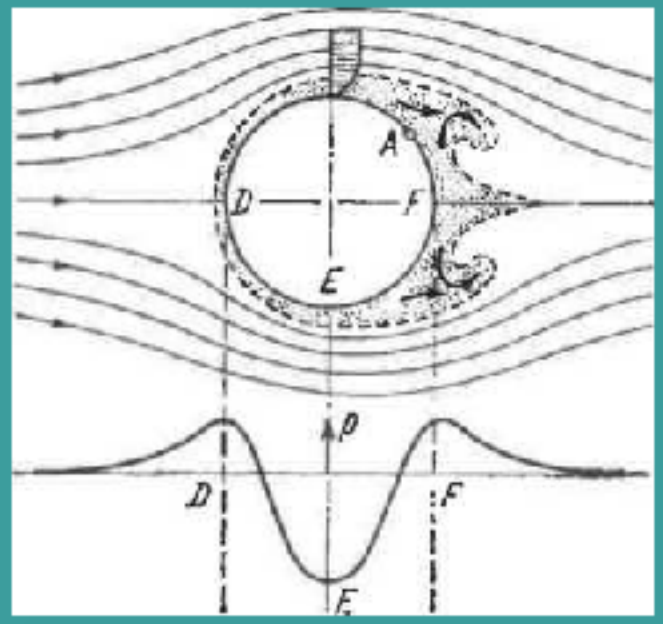
Распределение КНнС при обтекании цилиндрического образца



Направление потока

Наибольшее значения КНнС наблюдается в секторах от 180 до 225 градусов и от 315 до 360 градусов, на эти области приходится основная нагрузка от потока.

Влияние характера обтекания потоком среды цилиндрических образцов-свидетелей коррозии на локальную скорость коррозии



**Схематическое изображение отрыва пограничного слоя и образования вихрей при обтекании круглого цилиндра;
А — точка отрыва.**

Полосы коррозионных поражений на боковых поверхностях цилиндрических образцов-свидетелей коррозии.
Сборка G99



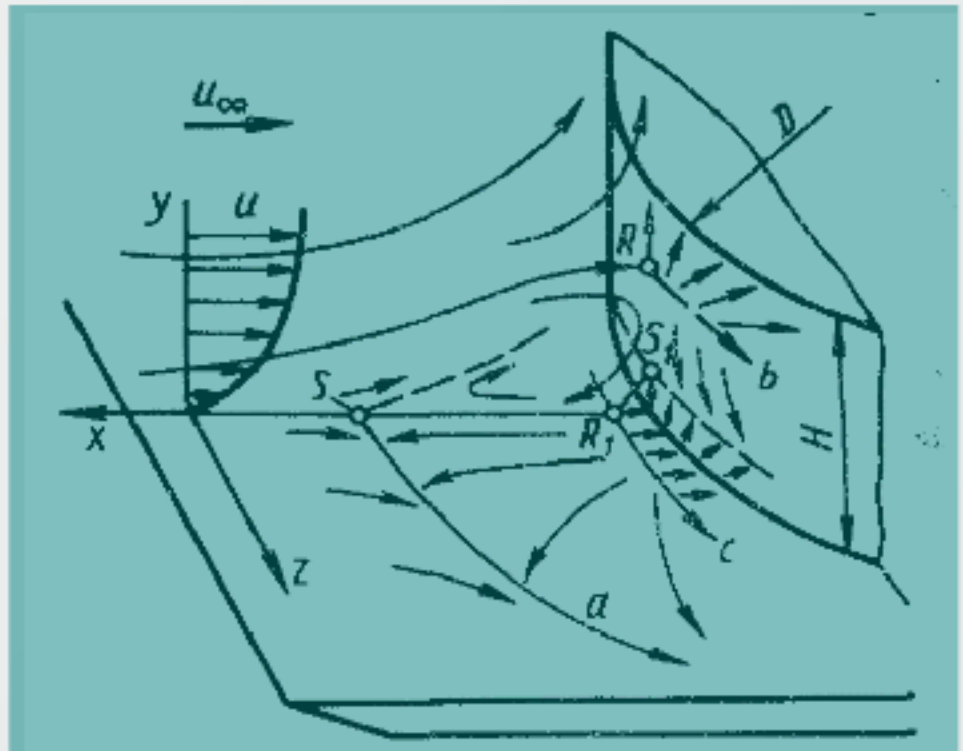
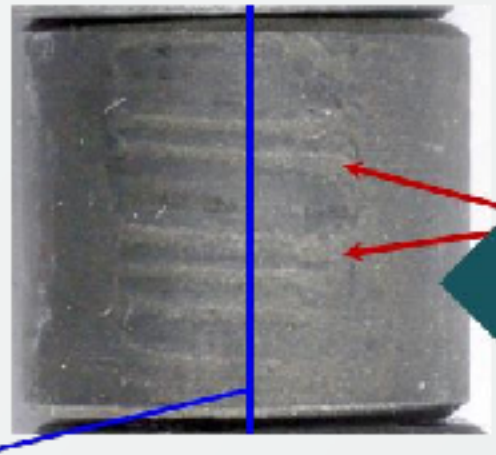


Схема обтекания потоком газа цилиндра с боковым вытеканием

Исследование образцов-свидетелей коррозии, отобранных на объектах ГКП-22 ГПУпРАО

Характерный вид коррозии образцов-свидетелей и лабораторных образцов

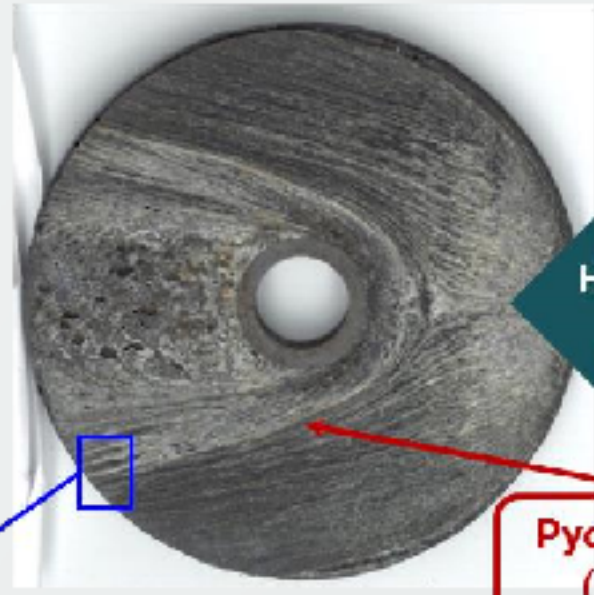
ОСК цилиндрического типа



Направление потока

Русла ручейков (бороздки)

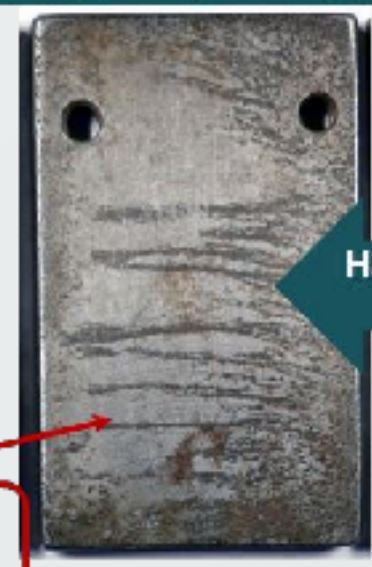
ОСК дискового типа



Направление потока

Русла ручейков (бороздки)

Образец после автоклавных испытаний (смесь воды и углеводородов)



Направление потока

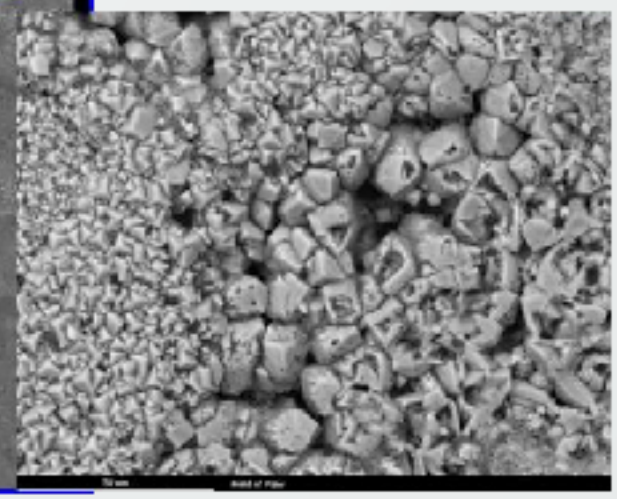
Плоскость металлографического шлифа

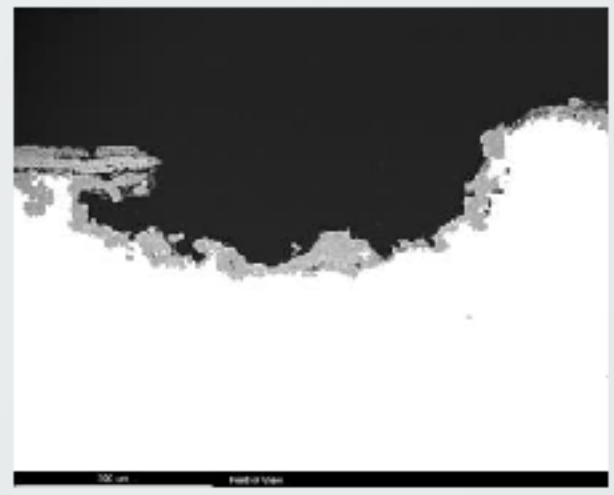


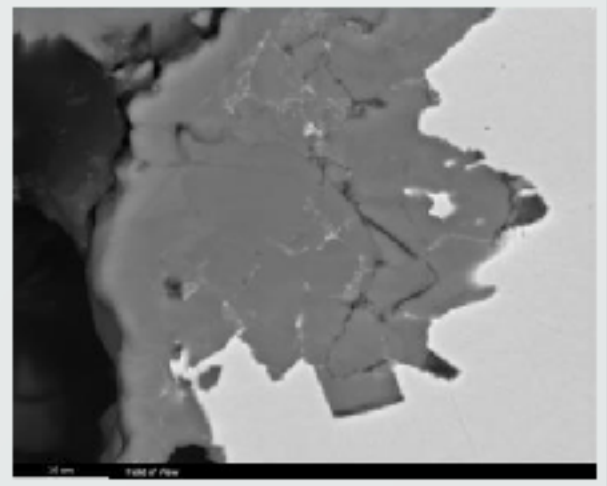
Поверхность ОСК



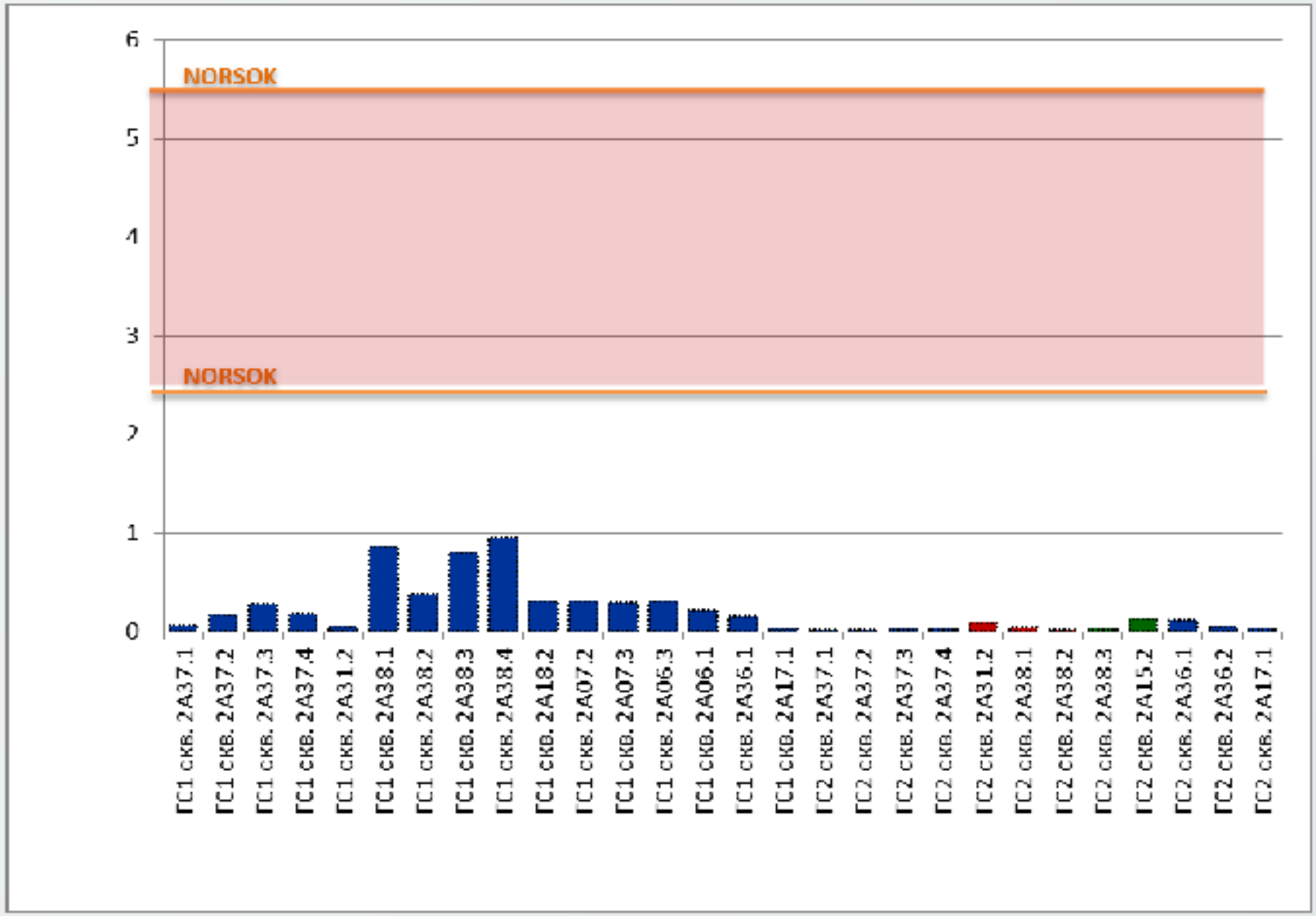
Плоскость металлографического шлифа: вся поверхность покрыта смесью $FeCO_3$ и Fe_3C. Поверхность в бороздке шероховатая из-за ямок травления







Значения скоростей коррозии ОСК межфланцевых и цилиндрических УКК. Минимальные и максимальные расчетные значения скоростей коррозии для данных термобарических условий



Оценка влияния характера обтекания потоком среды образцов-свидетелей коррозии на локальную скорость коррозии исследуемого участка

Выводы по разделу

1. Зафиксированная скорость коррозии образцов обоих типов (как максимальная по сборке образцов, так и средняя) на существенно меньше скорости коррозии, рассчитанной для данных термобарических условий по модели NORSOK.

2. Скорость коррозии возрастает от верхних образцов к нижним.

3. Протекание скорости коррозии по поверхности образцов не равномерно, а локализовано в ряде типичных для всех образцов-свидетелей зон.

4. Везде в местах одновременного присутствия капель водной фазы и газового конденсата на поверхности образцов после выпадения из потока газа при изменении направления его движения при обтекании УКК, в результате механизма конкурентного смачивания образуются чередующиеся полосы. Можно предположить, что в виде полос проявляются участки, преимущественно смачиваемые водной фазой потока.

5. В местах, где в силу гидродинамических причин присутствует только водная фаза, скорости локальной коррозии близки к рассчитанным в соответствии с моделью NORSOK.

6. Показано, что характер расположения зон интенсивной коррозии на образцах-свидетелях на линиях ГС-1 и ГС-2 качественно не имеет существенных отличий, отличия – только количественные.

Выводы

1. Для протекания углекислотной коррозии необходимо смачивание поверхности водой и наличие достаточного количества водной фазы у поверхности. В случае, если транспортируемая среда содержит жидкую углеводородную фазу, то возможность смачивания поверхности водой зависит от целого ряда факторов, включая физические свойства флюидов (плотность, вязкость и др.), величины межфазных натяжений, стойкость образующейся эмульсии, гидродинамические условия потока, наличие в углеводородной фазе естественных ингибиторов и др.

2. В отличие от однофазной водной среды, где увеличение скорости потока приводит к увеличению скорости коррозии, в присутствии жидкой углеводородной фазы данная зависимость усложняется. При увеличении скорости потока скорость коррозии может уменьшаться за счет уноса воды с поверхности потоком углеводородов.

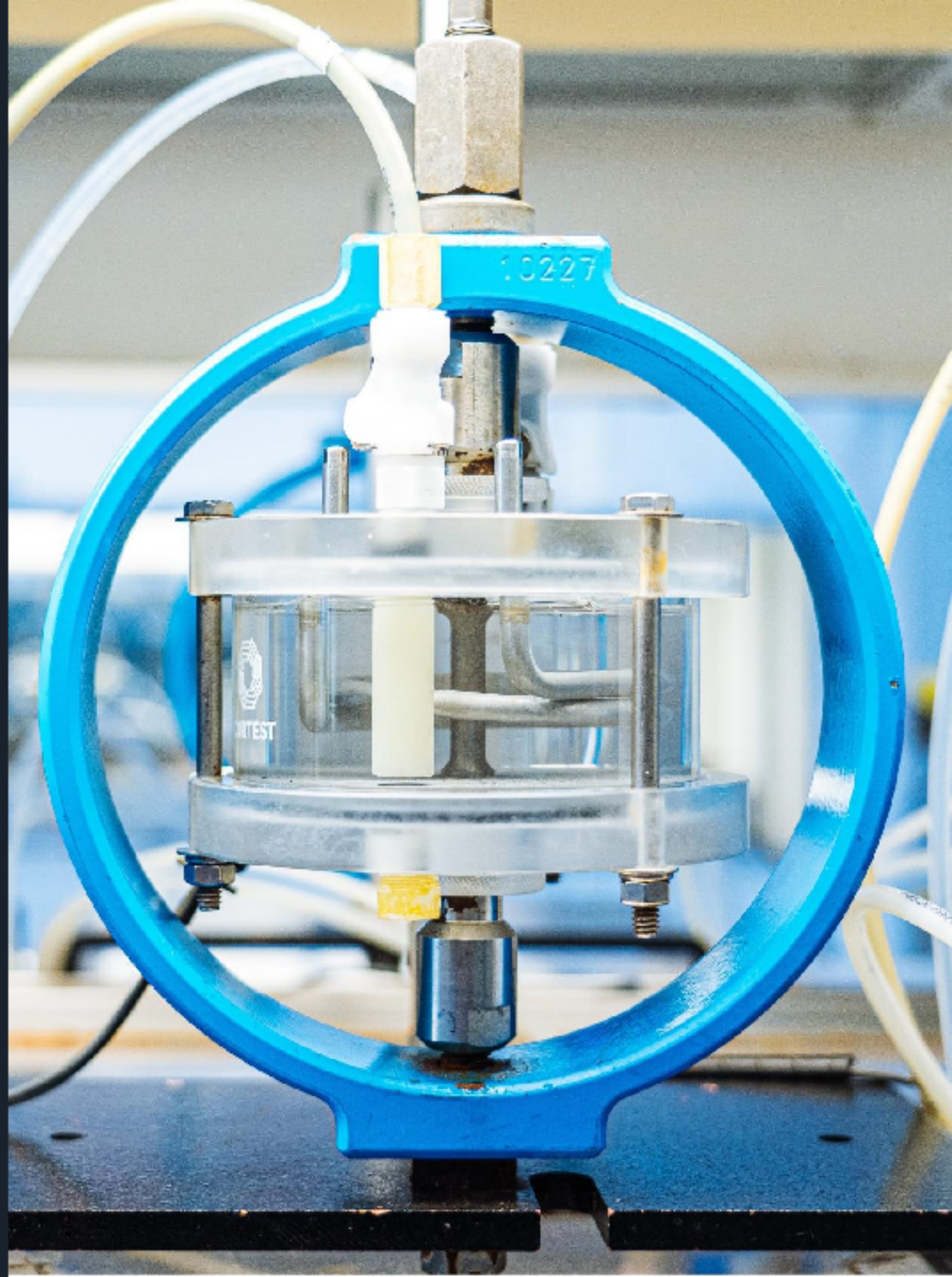
3. Для описания процесса коррозии в потоке, содержащем жидкую углеводородную фазу и воду, необходимо выяснить, при каких условиях вода будет контактировать с внутренней поверхностью трубопровода. Анализ открытых литературных источников свидетельствует о том, что решение данной задачи невозможно без постановки ряда натурных и лабораторных экспериментов с реальной углеводородной фазой Ачимовской залежи при термобарических условиях, максимально возможно приближенных к реальным.

Применение комплексного подхода оценки коррозионной стойкости сталей при разработке новых продуктов АО «ВМЗ»

Главный специалист по коррозии
Инженерно-технологического центра
АО «ВМЗ», к.т.н.
Удод Кирилл Анатольевич

2021

Совершенство продуманных решений



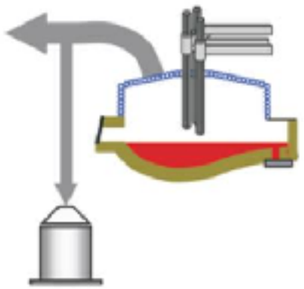
АО «ВМЗ» - предприятие, выпускающее наукоемкую трубную продукцию, которая соответствует постоянно растущим требованиям потребителей, в частности, в направлении коррозионной стойкости. Такой статус обязывает иметь большие компетенции в методах испытаний и в понимании механизмов протекания коррозионных процессов в различных агрессивных средах. Помимо внедрения и освоения традиционных методик испытаний продукции постоянно ведется разработка новых оригинальных методик, позволяющих моделировать реальные условия эксплуатации выпускаемой трубной продукции.





АО «ВМЗ» производит трубы из собственного полуфабриката (рулон, лист). Поэтому мы обеспечиваем максимальный контроль качества на каждом технологическом этапе производства

ДСП-180

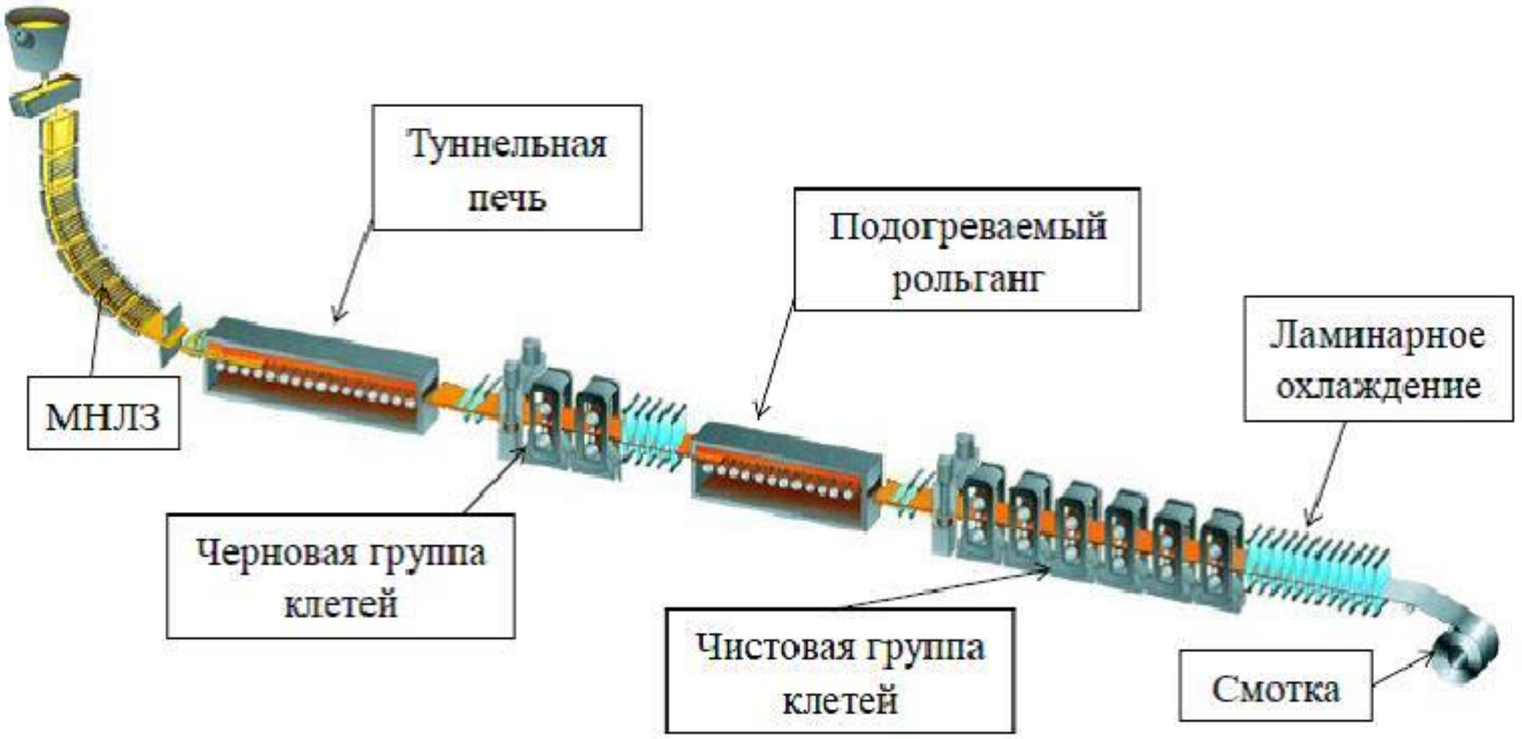


Установка «ковш-печь»



Установка вакуумной дегазации





ЛАБОРАТОРИЯ КОРРОЗИОННЫХ ИСПЫТАНИЙ АО ВМЗ



Лаборатория коррозионных испытаний АО ВМЗ – активный участник международных проектов АО "ОМК" с такими компаниями как Saudi Aramco, Shell и др. В лаборатории проводились испытания трубных сталей разного сортамента для таких проектов как строительство магистрального газопровода "Средняя Азия – Китай", проектов ОАО "НК Роснефть", "Южный поток", "Nord Stream" и многих других перспективных стратегически важных проектов.

ЛКИ АО "ВМЗ" - единственная на территории России и стран СНГ, позволяющая проводить оценку коррозионной стойкости металлопродукции с максимальным комплексом методов проведения испытаний непосредственно на предприятии-производителе продукции.



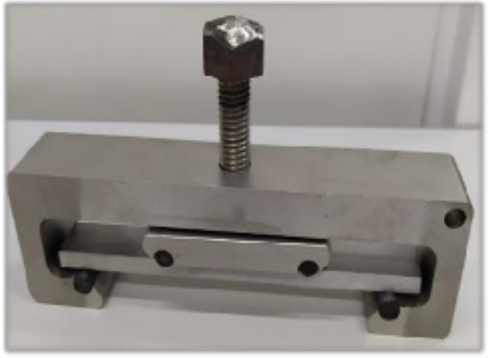






КОМПЕТЕНЦИИ В ПЕРЕДОВЫХ МЕТОДАХ ИСПЫТАНИЙ







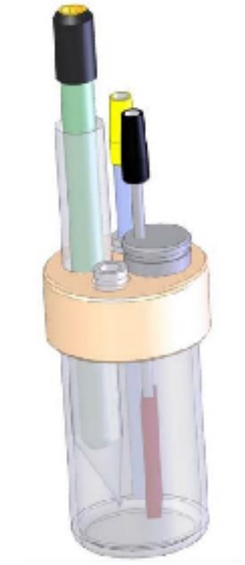
(а) Испытательное кольцо



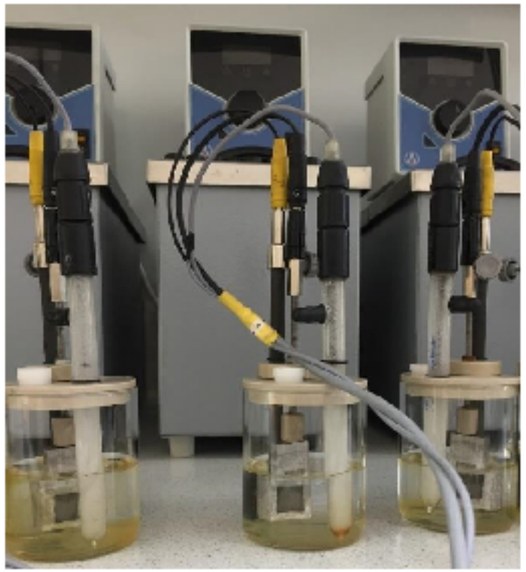
Методы, освоенные лабораторией коррозионных испытаний АО «ВМЗ»

1. NACE TM 0284–2016 «Оценка сталей для трубопроводов и сосудов под давлением на стойкость к водородному растрескиванию»
2. NACE TM 0169– 2016 «Стандартное руководство по лабораторным иммерсионным испытаниям на коррозионную стойкость металлов»
3. NACE TM 0177–2016 «Лабораторные испытания металлов на устойчивость к сульфидному растрескиванию под напряжением и коррозионному растрескиванию под напряжением в среде H_2S» (метод A, метод B, метод D).
4. NACE TM 0316–2016 «Лабораторные испытания металлов на устойчивость к сульфидному растрескиванию под напряжением и коррозионному растрескиванию под напряжением в среде H_2S»
5. СТО 002-13 «Методика измерений скорости коррозии трубных сталей в модельных сероводородсодержащих средах гравиметрическим методом»
6. ASTM G39-99/ISO 7539–2 «Показатель стойкости к сульфидному коррозионному растрескиванию под напряжением методом четырехточечного изгиба»
7. ГОСТ 6032-2017 (метод АМУ) «Стали и сплавы коррозионно-стойкие. Методы испытания на стойкость против межкристаллитной коррозии»
8. ASTM A262 «Стандартные практические руководства для обнаружения восприимчивости аустенитных нержавеющих сталей к межкристаллитной коррозии»
9. ASTM G48-2015 «Стандартные методы испытаний для определения устойчивости нержавеющей стали и родственных сплавов к питтинговой и щелевой коррозии с использованием раствора хлорного железа»
10. ISO 15741:2016 «Антифрикционные покрытия внутренней поверхности надводных и подводных стальных трубопроводов для не коррозионных газов»

ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ СТАЛЕЙ ПУТЕМ ИЗМЕРЕНИЯ ПЛОТНОСТИ ТОКА НАСЫЩЕНИЯ ПО МЕТОДИКЕ СТО 00190242-003-2017



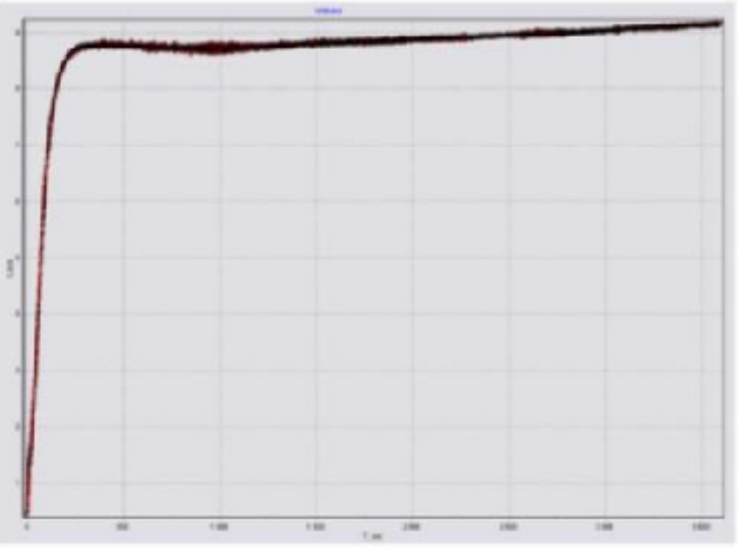
3D модель ячейки



Рабочие ячейки в процессе испытаний



Образец после испытаний



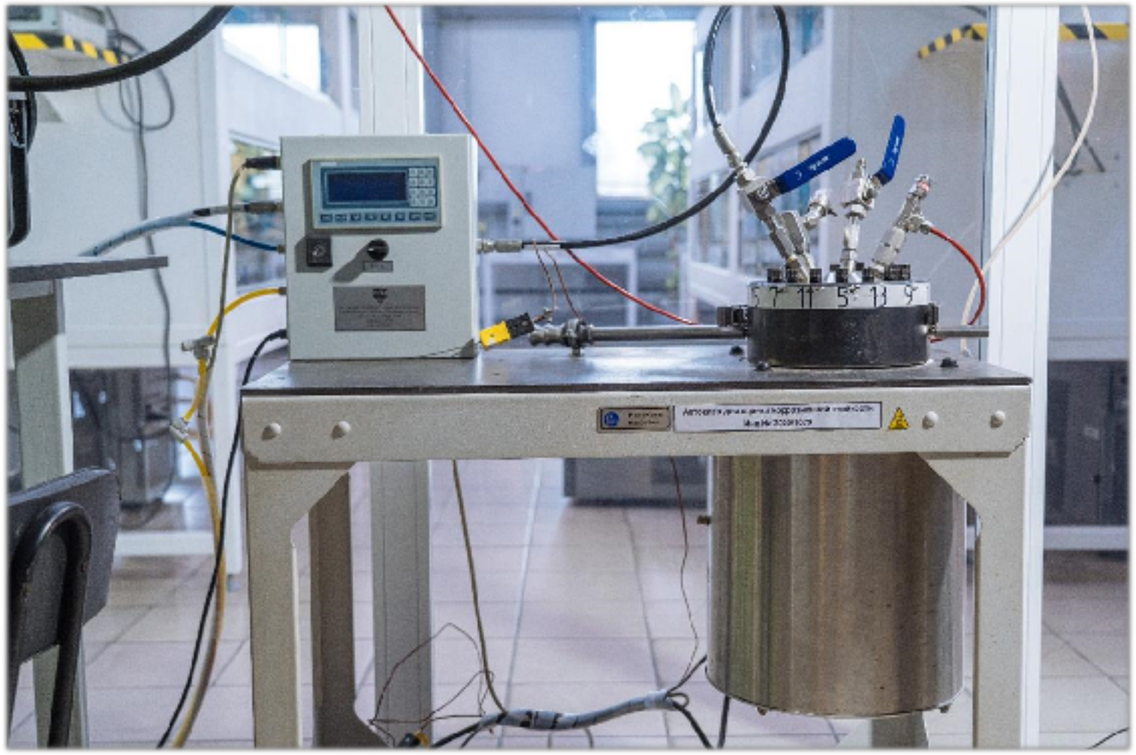
Кривая насыщения при постоянном потенциале

- Методика разработана АО «ВМЗ» совместно с ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина»
- Требования по методике СТО 00190242-003-2017 включены в ряд ТУ на трубную продукцию (Сургутнефтегаз, Газпромнефть)
- На основе методики разработан проект ГОСТ

Лабораторные испытания на стойкость к водородному растрескиванию при повышенных температурах (до +150 °С) в среде H_2S и CO_2

Автоклавная установка фирмы «Parr» объемом 5,8 литра позволяет проводить испытания на стойкость к водородному растрескиванию , а так же испытания на определение общей коррозии в диапазоне температур от 20°С до + 150°С при повышенном давлении (до 200 бар).

Так же установка позволяет проводить циклические испытания на стойкость внутреннего антикоррозионного покрытия труб к воздействию гидравлического и пневматического давления



Проведения испытаний на коррозионную усталость и испытания с низкой скоростью деформации



Для проведения коррозионно-механических испытаний сталей при малой скорости деформации АО «ВМЗ» использует уникальную испытательную машину фирмы «Cortest», которая позволяет проводить коррозионно-механические испытания с давлением до 200 бар и температурой до 300 °С при воздействии малой скорости деформации (10^{-8} – 4×10^{-4} мм/сек) по методу NACE TM 0198

Данный метод прекрасно подходит для ранжирования по стойкости сталей к коррозионному растрескиванию, имеющих близкий состав, подобную структуру и один класс прочности. Также такой вид испытаний может вызывать коррозионное растрескивание в сталях, которые продемонстрировали удовлетворительные результаты при использовании других методов.

ДИНАМИЧЕСКИЕ КОРРОЗИОННЫЕ ИСПЫТАНИЯ МЕТАЛЛА В СРЕДАХ, ИМИТИРУЮЩИХ РЕАЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ

Установка Моникор-Стенд-А





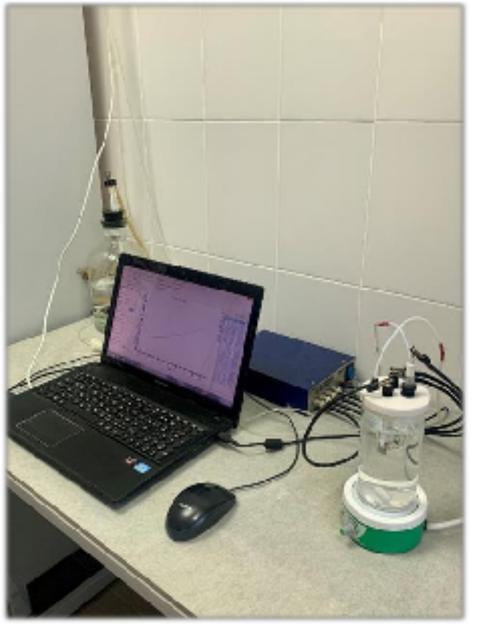
- Испытания сталей и ингибиторов коррозии в автоматически контролируемых параметрах потока рабочей среды
- Рабочие среды: водные с содержанием солей, коррозионно-активных газов (CO_2, H_2S, O_2) и инертных газов
- Контроль и автоматическое поддерживание концентраций CO_2, H_2S, O_2
- Температура рабочей среды: от 20 до 80 °С
- Скорость потока среды: до 4,42 м/с
- Автоматический контроль общей коррозии

Работа с ООО «ИТ-Сервис» по разработке методики сравнительных лабораторных испытаний трубных сталей на стойкость к CO_2-коррозии

Предпосылки - отсутствие общепризнанной стандартизованной актуальной методики определения скорости общей коррозии в CO_2-содержащих средах.

На данный момент сдаточные испытания стойкости против общей коррозии в CO2-содержащих средах в зависимости от заказа проводятся по разным методикам для разных потребителей

Итог работы – актуальная методика определения скорости общей коррозии в CO_2-содержащих средах, в том числе в динамических условиях





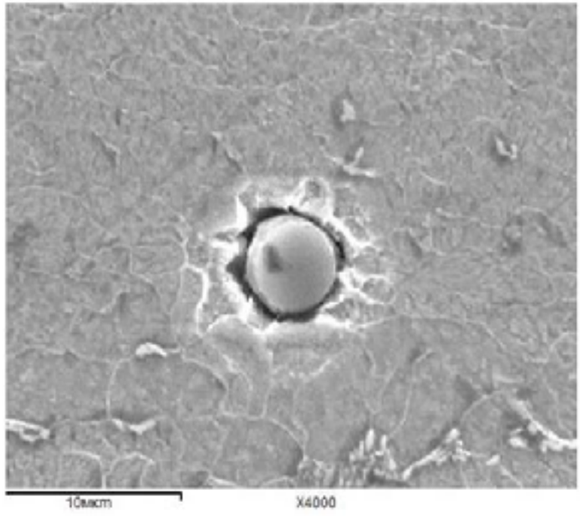
ГНЦ ФГУП "ЦНИИчермет им. И.П.Бардина"

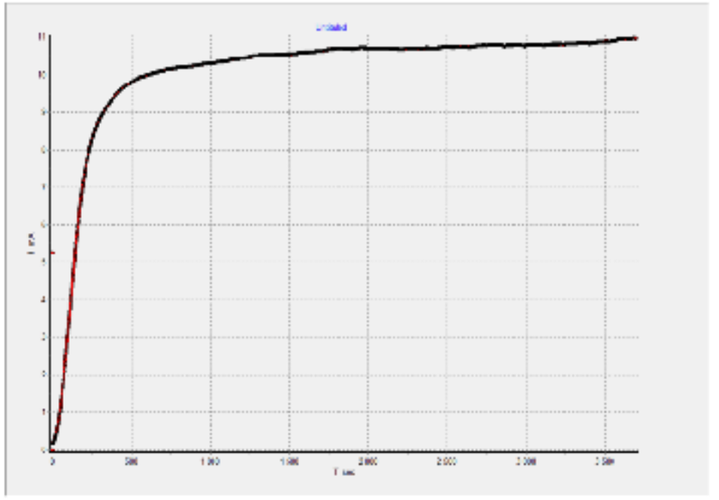
Работа с ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина» по оценке степени универсальности потребительских свойств нефтегазопроводных труб АО «ВМЗ» в различных условиях эксплуатации при транспортировке газоводонефтяной пластовой эмульсии

Предпосылки - различия составов перекачиваемой среды (газоводонефтяной пластовой эмульсии) в зависимости от географического месторасположения

Итог работы - представление нефтяным компаниям информации о трубной продукции, наиболее подходящей для их месторождений и сред с точки зрения обеспечения максимальной эксплуатационной надежности







БЛАГОДАРЯ ВОЗМОЖНОСТЯМ ИСПЫТАТЕЛЬНОЙ РАБОРАТОРИИ И ПОДХОДАМ К ИССЛЕДОВАНИЯМ АО «ВМЗ» ПРОИЗВОДИТ ЭЛЕКТРОСВАРНЫЕ ТРУБЫ ДИАМЕТРОМ ОТ 60 ДО 1420 мм С РАЗЛИЧНЫМИ ТРЕБОВАНИЯМИ ПО КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ

Стойкие к водородному и сульфидному растрескиваниям в H_2S средах

- NACE TM0284
- NACE TM0177

Стойкие к общей коррозии в CO_2 и H_2S средах

- NACE TM0169
- Методика АО ВМЗ М.20-661.175.235
- Методика Нефтегазсервис 966814-006-59337752-2014

Стойкие к локальной коррозии в водных средах

- Методика измерения плотности тока СТО 00190242-003-2017
- Методика определения плотности КАНВ

РОСНЕФТЬ

ГАЗПРОМ НЕФТЬ

СУРГУТНЕФТЕГАЗ

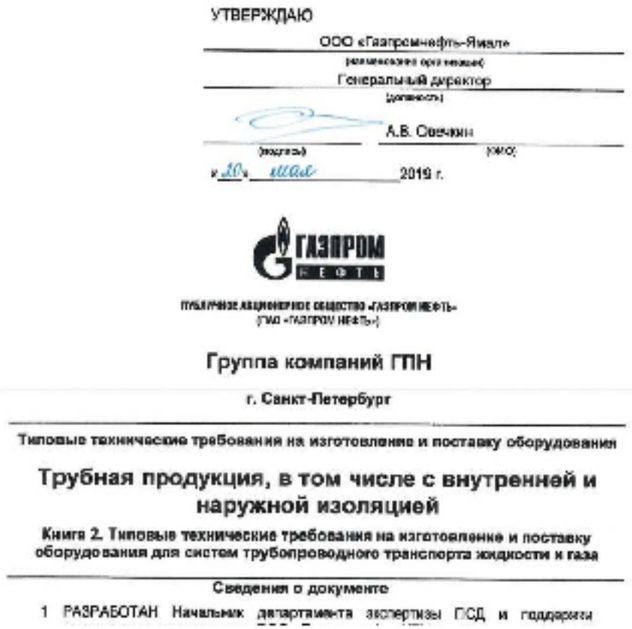
ИРКУТСКАЯ НЕФТЯНАЯ КОМПАНИЯ

УРОВНИ СТОЙКОСТИ К КОРРОЗИИ СТАЛИ МАРКИ 05ХГБ

Трубы поставляются в двух уровнях исполнения:
1) Уровень исполнения 1 – трубы, стойкие к углекислотной (CO_2) коррозии при парциальном давлении сероводорода в трубопроводе менее 300Па;
2) Уровень исполнения 2 – трубы, стойкие к углекислотной коррозии и коррозии, инициируемой сероводородом (H_2S) при парциальном давлении сероводорода в трубопроводе 300Па и более;

Вид испытания	Наименование НТД, по которой проводится испытание	Направление вырезки образцов	Предъявляемые требования
Основной металл			
Стойкость к водородному растрескиванию	NACE TM 0284	Вдоль оси прокатки	Предельные значения коэффициентов: CLR ≤ 6 %, CTR ≤ 3 %
Стойкость к сульфидному коррозионному растрескиванию под напряжением	NACE TM 0177 (метод А)		Пороговый коэффициент интенсивности напряжений σth не менее 0,72 от минимального нормируемого предела текучести
Стойкость к общей коррозии	ГОСТ 9.908, среда, содержащая 5 % NaCl, 600-900 мг/л CO_2		Скорость общей коррозии: ≤ 0,1 мм/год
Плотность КАНВ	Методика оценки степени загрязненности КАНВ (ОАО «Северсталь» и НИФХИ им. Л.Я.Карпова)		≤ 2 вкл/мм^2
Плотность тока насыщения	СТО 00190242-003-2017	-	≤ 7,0 мА/см^2

РАЗЛИЧИЯ ТРЕБОВАНИЙ НТД ПОТРЕБИТЕЛЕЙ ТРУБНОЙ ПРОДУКЦИИ



УТВЕРЖДАЮ

ООО «Газпромнефть-Ямал»

Генеральный директор

А.В. Свечкин

2019 г.

ГАЗПРОМ НЕФТЬ

Группа компаний ГПН

г. Санкт-Петербург

Типовые технические требования на изготовление и поставку оборудования

Трубная продукция, в том числе с внутренней и наружной изоляцией

Книга 2. Типовые технические требования на изготовление и поставку оборудования для систем трубопроводного транспорта жидкости и газа

Сведения о документе

1 РАЗРАБОТАН Начальник департамента экспертизы ПСД и поддержки

ПАО «Газпромнефть» для К52 – К60:

- в H_2S-средах **%Cr ≤ 1,00%**
- в CO_2-средах **%Cr 0,5-1,2%**

ПАО «НК «Роснефть» для К52 – К60 в H_2S-средах:

%Cr ≤ 0,45%



РОСНЕФТЬ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ КОМПАНИИ

Разработаны и опробованы технологии производства проката и труб для удовлетворения требований клиентов

ТУ 24.20.13-222-05757848-2019 - Трубы стальные электросварные прямошовные выполненные токами высокой частоты для обустройства месторождений ПАО " Газпром нефть "

ТУ 24.10.35-247-05757848-2020 - Прокат рулонный горячекатаный для изготовления электросварных прямошовных труб под обустройство месторождений ПАО «Газпром нефть»

ТУ 24.10.35-238-05757848-2020 - Прокат рулонный горячекатаный для изготовления электросварных прямошовных труб под обустройство месторождений ПАО "НК "Роснефть"

ТУ 24.20.13-214-05757848-2019 - Трубы стальные электросварные прямошовные выполненные токами высокой частоты для обустройства месторождений ПАО "НК "Роснефть"

ВЫВОДЫ

1. АО «ВМЗ» имеет возможность проводить испытания по оценке коррозионной стойкости не только стандартными, но и новыми, а также экспериментальными методами непосредственно на предприятии. Постоянное развитие и изучение новых методов сотрудниками АО «ВМЗ» позволяет гораздо глубже понимать природу коррозионных процессов.
2. Для различных условий эксплуатации сотрудниками ИТЦ совместно с ведущими научно-исследовательскими институтами постоянно ведутся работы по совершенствованию существующих и разработке новых методов коррозионных испытаний.
3. Имеющийся потенциал в оборудовании, освоенных методах испытаний и квалификации исследователей и испытателей позволяет АО «ВМЗ» производить трубную продукцию со стабильно высокими характеристиками, а также разрабатывать новые виды продукции с жесткими требованиями по коррозионной стойкости.
4. Примером успешного применения комплексного подхода к обеспечению и оценке коррозионной стойкости является сталь 05ХГБ, которая в различных исполнениях обеспечивает одновременно высокие показатели стойкости как к коррозионному растрескиванию, связанному с реализацией высокого парциального давления сероводорода, общей коррозии в CO_2-содержащих средах и локальной коррозии в водных средах.

Самопассивация трубных сталей в углекислотных нефтепромысловых средах.

Выбойщик М.А.
ТГУ, Тольятти, Россия
vma@63.ru

г. Тольятти
2021

Оценка коррозионного разрушения

I. Скорость коррозии

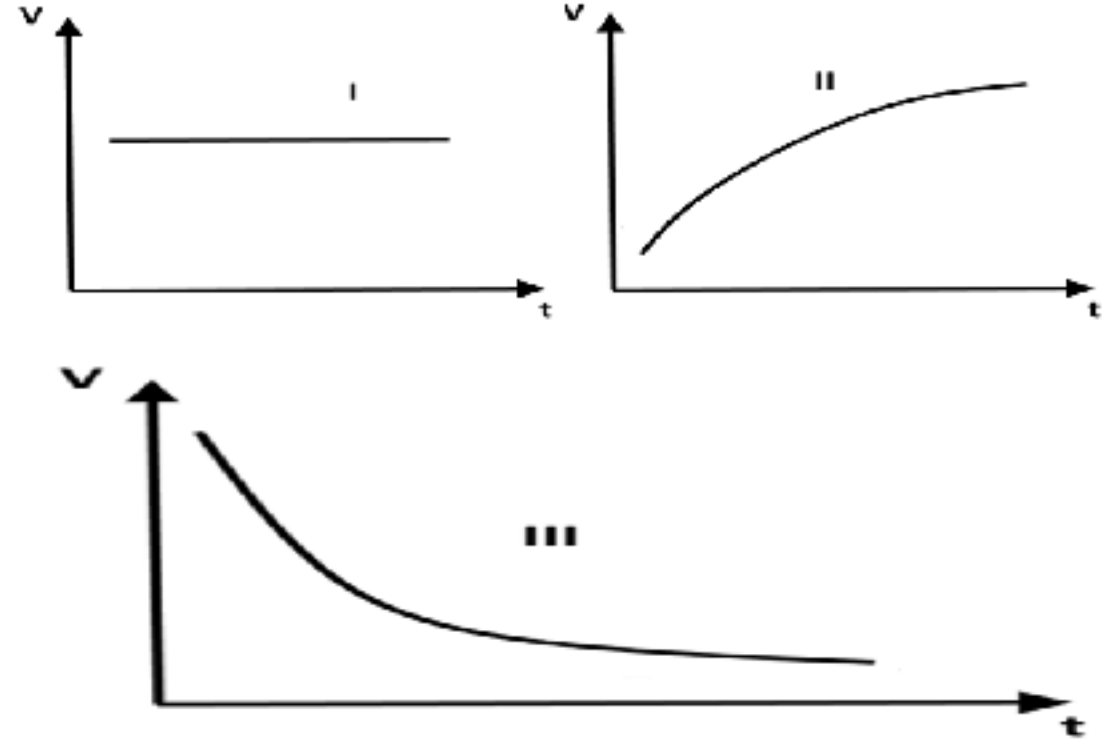
$$V_{кор} = \frac{\delta l}{\delta t} \text{ или } \frac{\delta m}{\delta t}, \quad (1)$$

где $V_{кор}$ - скорость коррозии, l-толщина образца , m- масса образца.

II. Изменение $V_{кор}$ *со временем испытаний (эксплуатации)*

$$П = V_{кор} f(t) = \frac{\delta V кор}{\delta t} = \frac{\delta^2 l}{\delta t^2} \text{ или } \frac{\delta^2 m}{\delta t^2}, (2)$$

Основные варианты



$$V_{кор} = V_{раст} + V_{пас} \quad (4)$$

$$V_{кор}(t) = V_{раст}(t) + V_{пас}(t) \quad (5)$$

$$P_{кор} = P_{раст} \times P_{пас} \quad (6)$$

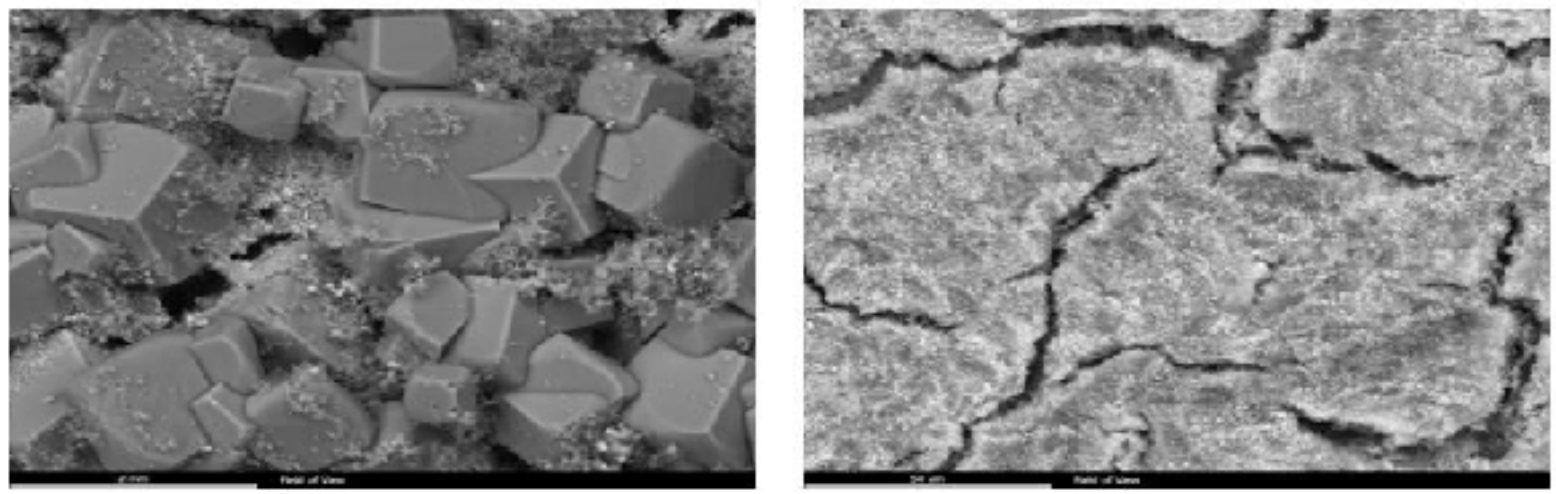
где $V_{раст}$, $V_{пас}$ и $P_{раст}$, $P_{пас}$ – скорости и вероятности процессов растворения и пассивации.

Влияние температуры

Сталь 09Г2С, модельная среда, 300 часов, испытания при 65^{0}С и 22^{0}С.

При 65^{0}С $V_{кор}$ до 120 часов выше, чем при 22^{0}С. Образование защитных продуктов коррозии снижает $V_{кор}$.

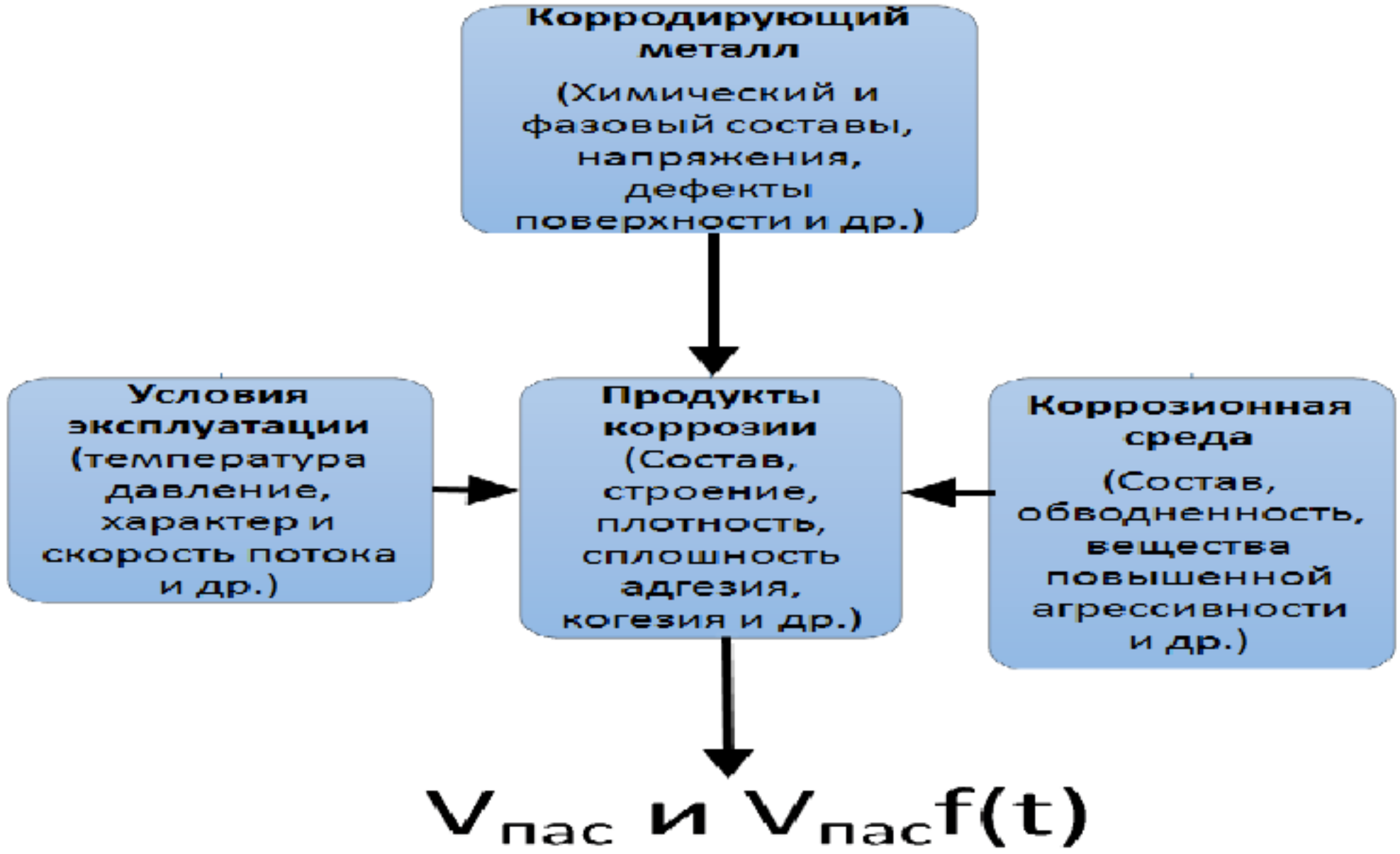
При 22^{0}С $V_{кор}$ со временем испытаний почти не меняется.



а) б)

Рис.1. Поверхность продуктов коррозии после испытаний при температурах: а) 65˚С и б) 22˚С.

Формирование пассирующего слоя



Основные составляющие продуктов коррозии, определяющие интенсивность пассивации:

1. Кристаллы осадочных карбонатов железа ($FeCO_3$)
2. Карбонаты железа, образовавшиеся на поверхности
3. Аморфные фазы гидроксидов легирующих элементов (Cr,Mo,V)
4. Карбидные фазы корродирующего металла, не взаимодействующие с агрессивной средой

$$V_{пас}(t)=K_1 V_1(t)+ K_2 V_2(t)+ K_3 V_3(t)+ K_4 V_4(t)$$

где K_1,K_2,K_3,K_4 и V_1,V_2,V_3,V_4 – коэффициенты вклада и скорости образования указанных составляющих.

---

* Осаждение из транспортируемой среды карбонатов Ca, Mg и других веществ, тем более асфальто-смоло-парафиновых отложений может принципиально изменить кинетику пассивации.

** Химическое или механическое удаление продуктов коррозии замедляет или прекращает пассивацию.

Влияние хлора на характер коррозионного разрушения.

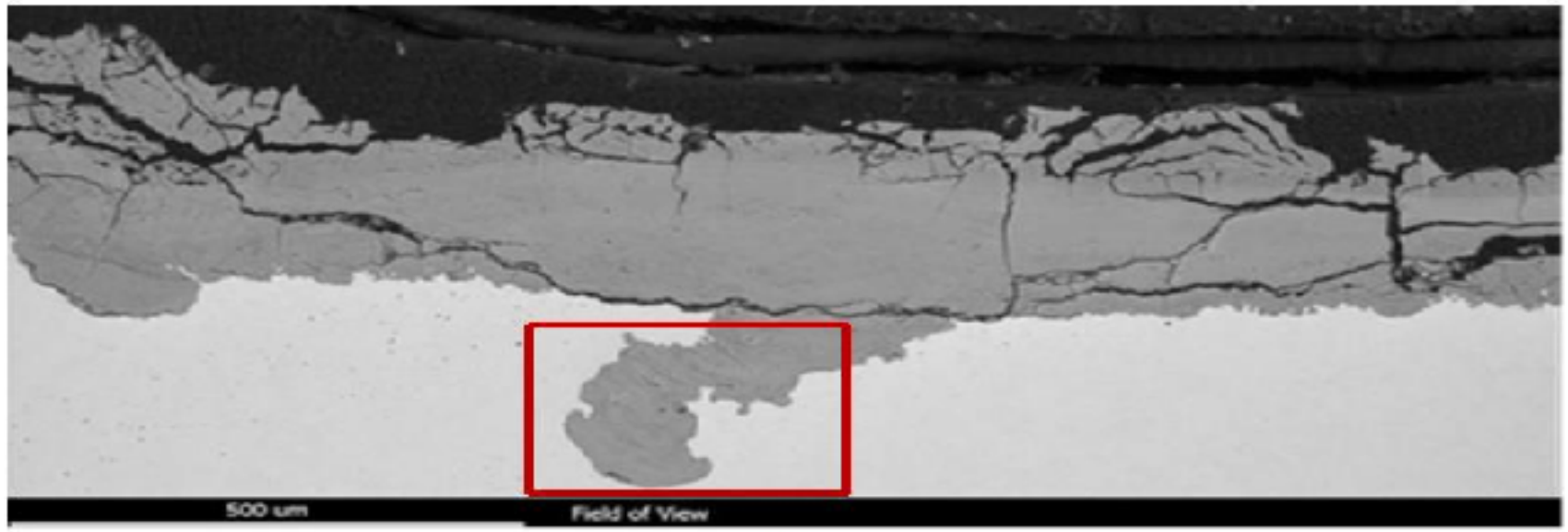


Рис. 2. Коррозионное повреждение труб из стали 08ХМФА:
а – общий вид ; б – участок локальной ускоренной коррозии и содержание хлора в продуктах коррозии этого участка.

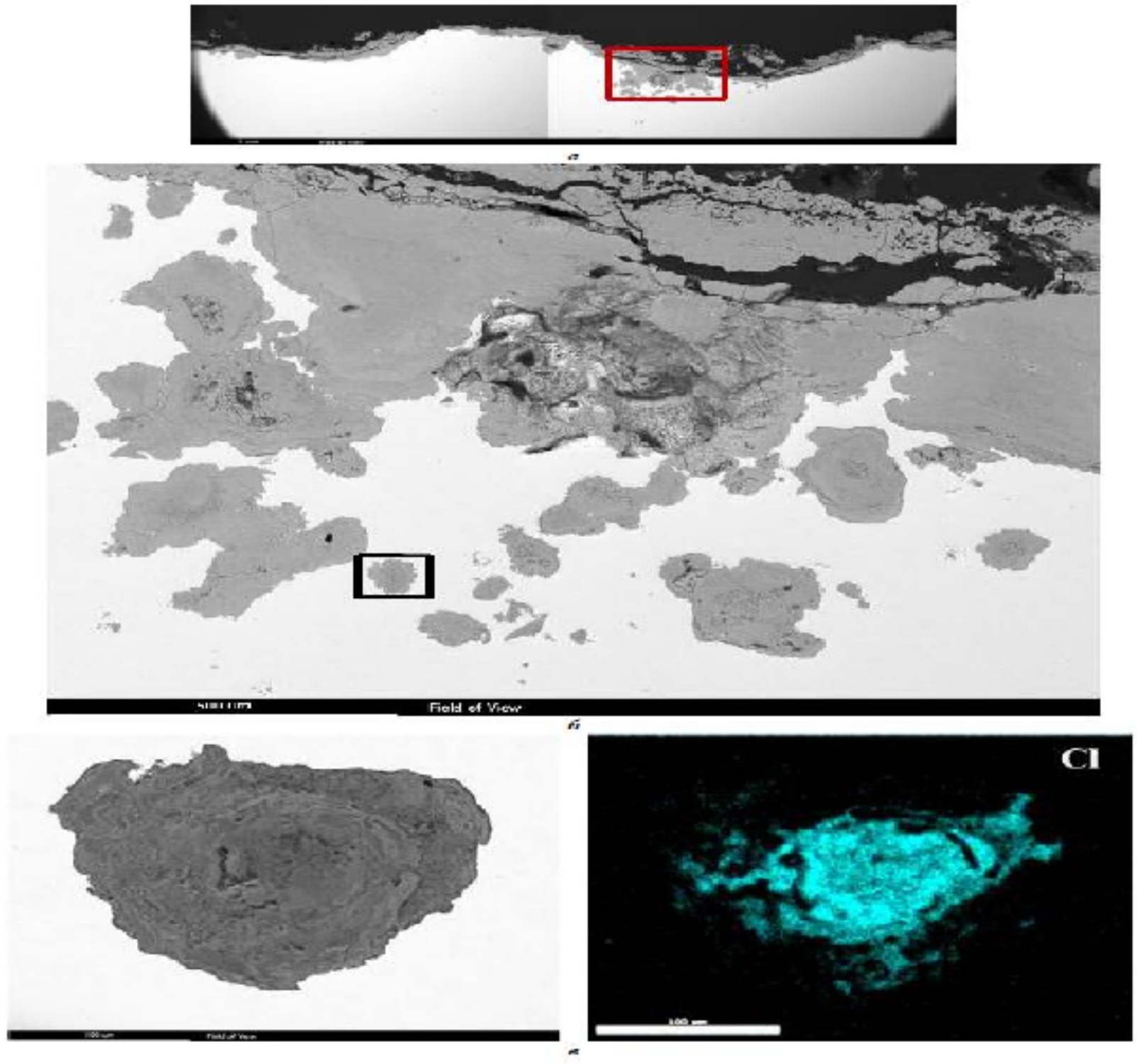


Рис. 3. Коррозионное повреждение труб из стали 13ХФА:
а – общий вид ; б – участок локальной ускоренной коррозии ; в – отдельный фрагмент участка локальной коррозии и содержание хлора в продуктах коррозии этого фрагмента

Транспортируемая среда.

Рабочее давление	Объем жидкости	Обводненность	СВБ (планктон)	Плотность	Газовый фактор	Средняя температура
атм.	$м^3$/сут	%	клеток/мл	г/$см^3$	$м^3$/т	°С
10	898,5	94	10^2	0,825	111,8	70÷80

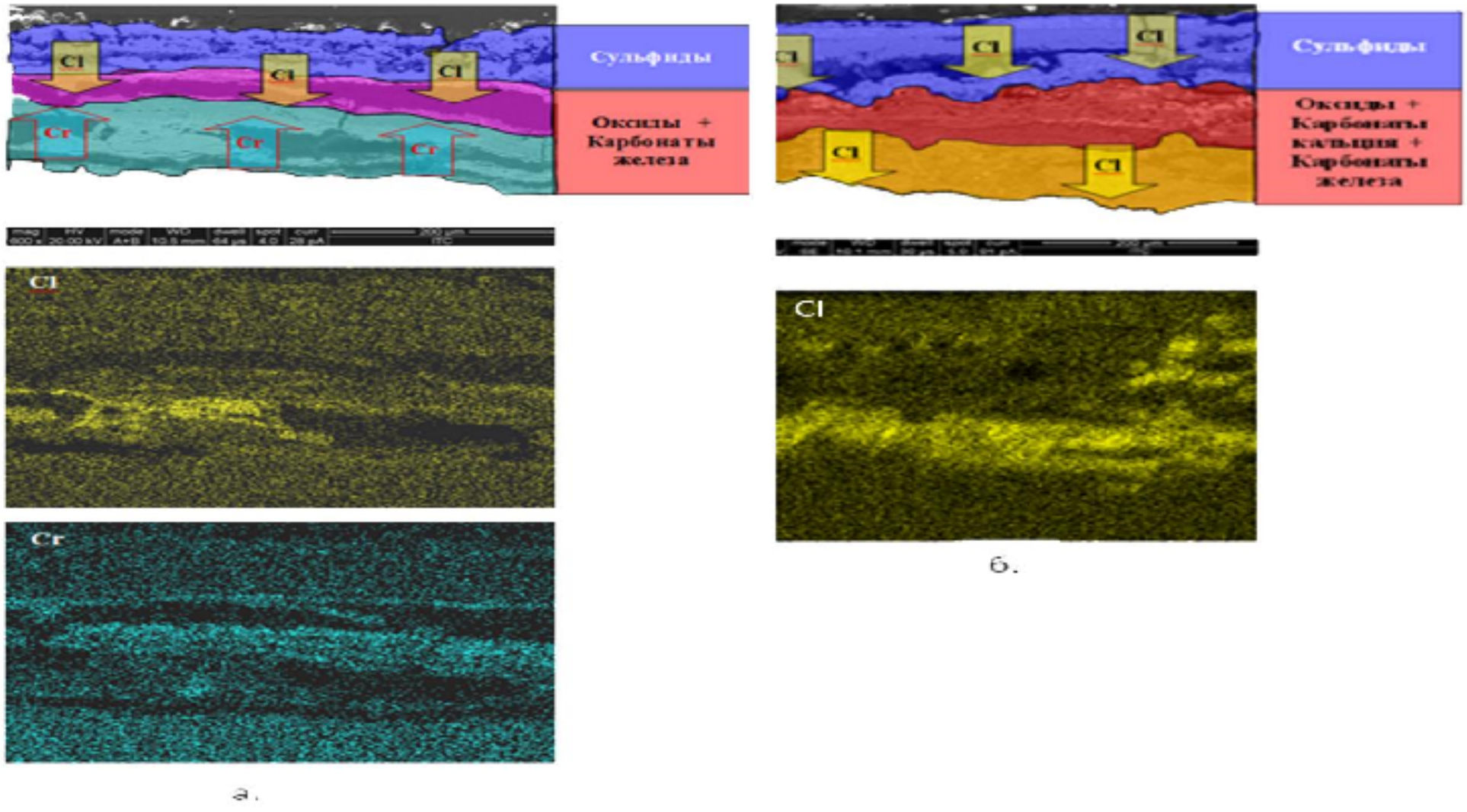


Рис 4. Строение и химический состав продуктов коррозии на поверхности труб после 9 месяцев эксплуатации: а- сталь 08ХМФЧА (№1); б- сталь 20-КСХ.

Влияние легирования хромом на пассивацию сталей.

Стали 08ХМФЧА, 13ХФА, 20-КСХ и 20 . Байпасные испытания. Трубы Ø219х8 мм. Нефтесборный коллектор. Сроки испытаний 7,15,17 и 23 месяца

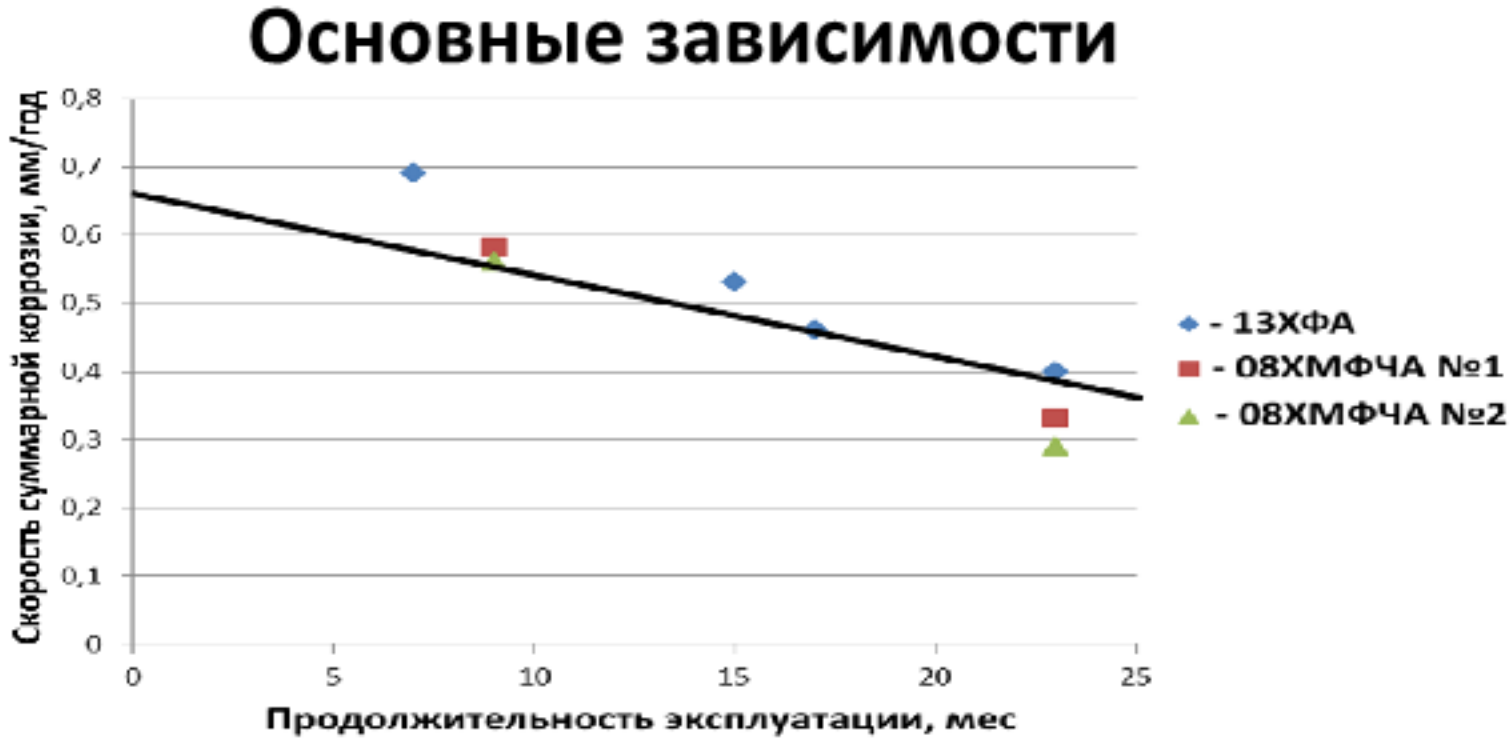


Рис.5 Изменение суммарной скорости коррозии от времени эксплуатации.

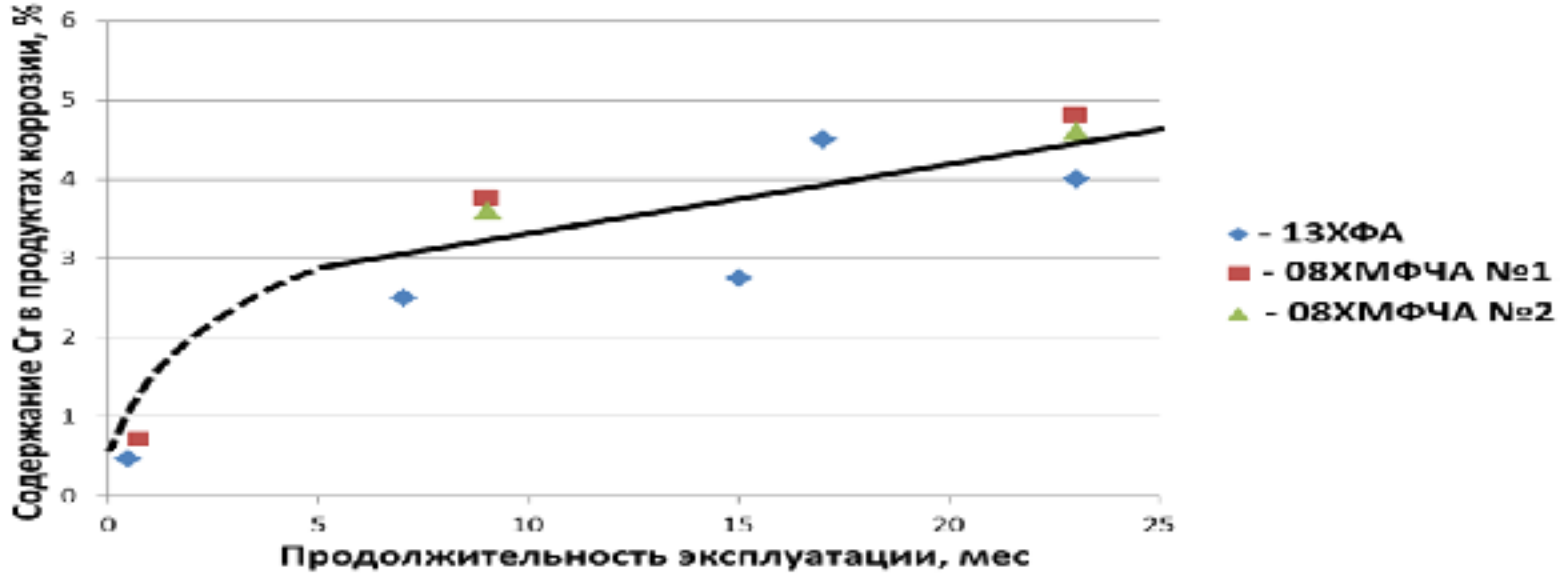


Рис 6. Изменение содержания Cr в продуктах коррозии от времени эксплуатации.

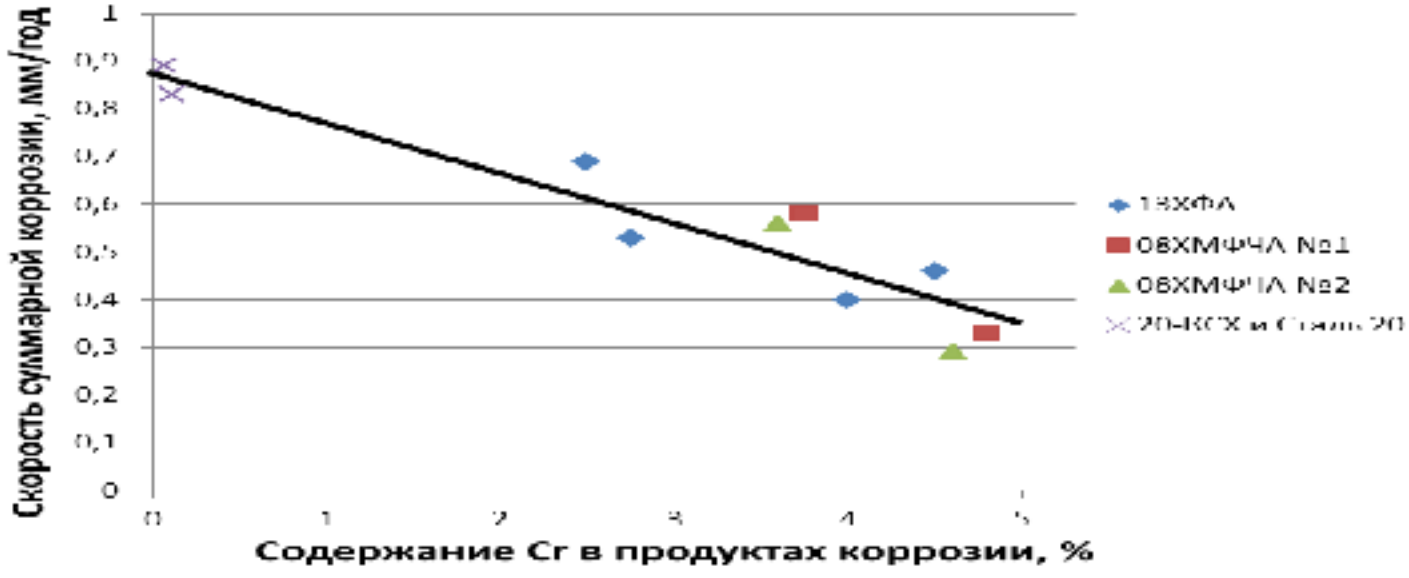


Рис 7. Зависимость скорости коррозии от содержания Cr в продуктах коррозии.

Числовая оценка пассивируемости сталей в условиях эксплуатации.

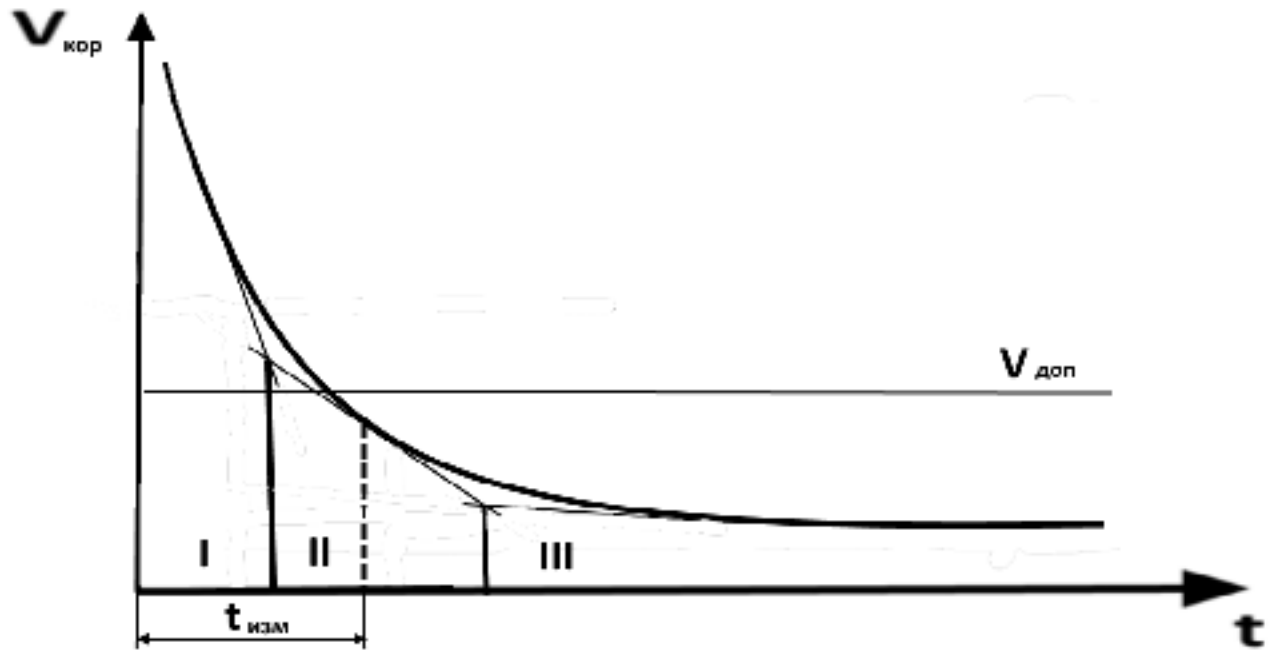


Рис. 8. Типичное изменение скорости коррозии при длительной эксплуатации. Этапы: I – ускоренного, II – стабильного, III – замедленного развития процесса.

Основной метод

Зависимость $V_{кор}=f(t)$ строится на основе экспериментальных данных.

Имеются отдельные не обработанные результаты.

Сталь 05ХГБ, данные ВМЗ, стендовые испытания [1]

$$V_i = V_1(t_i - t_1)^{-0.336}$$

где V_i и V_1 - скорости локальной коррозии в **i** и начальное время эксплуатации

t_i , t_1 – **i** и начальное время эксплуатации

Коэффициенты пассивации

Для предварительной и сравнительной оценки предлагается использовать следующие коэффициенты:

Коэффициенты пассивации расчетный ($К_{п.р.}$)

$$К_{п.р.} = \frac{V_р}{V_{и.с.}},$$

где $V_{и.с.}$ - скорость коррозии исследуемой стали, измеренная при промысловых испытаниях;

$V_р$ – скорость углекислотной коррозии рассчитанная по формуле Де-Вардса-Миланса уточненной в работе [2] для условий реальной эксплуатации

$\lg V_{кор} = 3{,}996 + 1730/t + 0{,}32pH + 0.35 \lg P_{CO_2}$ (Маркин А.Н., Низамов Р.Э., CO_2 – коррозия нефтепромыслового оборудования–М.:ОАО "ВНИИОЭНГ". 2003.188 с. Стр. 29).

Коэффициенты пассивации экспериментальный ($К_{п.э.}$)

$$К_{п.э.} = \frac{V_{л.и.}}{V_{и.с.}},$$

где $V_{л.и.}$ - скорость коррозии исследуемой стали, измеренная при лабораторных испытаниях.

Коэффициенты пассивации сравнительный ($К_{п.с.}$)

$$К_{п.с.} = \frac{V_{о.с.}}{V_{и.с.}},$$

где $V_{о.с.}$ - скорость коррозии образца сравнения, измеренная в одном промысловом эксперименте в одинаковых условиях с исследуемой сталью. Обычно используется трубная сталь 20.

Выводы

- 1. Самопассивация определяет работоспособность сталей в условиях эксплуатации
- 2. Необходимо разработать единую методику оценки пассивируемости сталей в углекислых средах.

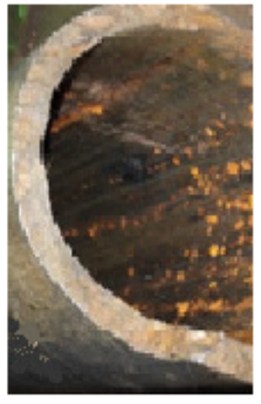
Конфигуратор НКТ – цифровой сервис по подбору насосно-компрессорных труб

ОП ПАО «ТМК» в г.Первоуральске, 2021 г.

КОРРОЗИЯ ПРИ ДОБЫЧЕ НЕФТИ И ГАЗА





Причина: Не соответствие типа НКТ условиям в скважине

Решение:

Подбор необходимого типа НКТ в зависимости от условий эксплуатации

ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА КОРРОЗИЮ ПРИ ДОБЫЧЕ НЕФТИ

содержание агрессивных газов:
- сероводород;
- углекислый газ;
- кислород

биологический фактор:
- бактериальное поражение

химический состав попутнодобываемых вод:
- pH;
- ионный состав (HCO_3^-; Cl^-; Ca^{2+}; Mg^{2+}; Na^+; K^+);
- общая минерализация

Коррозия добывающего нефтегазового оборудования

технологические параметры работы скважины:
- термобарические условия в скважине;
- обводненность;
- газовый фактор;
- дебит жидкости;
- содержание АСПО и механических примесей;
- обработки скважины (СКО, ингибиторы);
- метод добычи

металлургические факторы:
- химический состав стали;
- микроструктура стали;
- количество неметаллических включений;
- механические характеристики

ПРЕДЛАГАЕМЫЕ РЕШЕНИЯ АО «ПНТЗ»

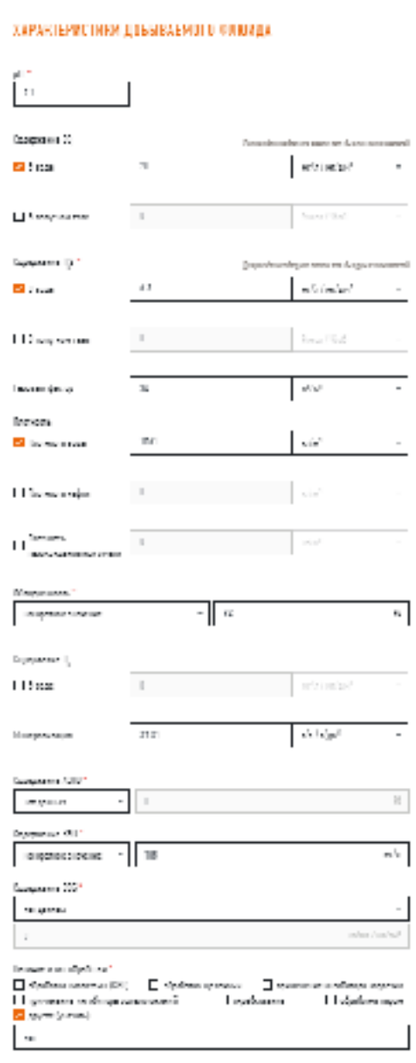
Предложения АО «ПНТЗ»

- Оценка протекающих коррозионных процессов добывающего оборудования нефтегазовых скважин;
- Система выбора труб в зависимости от действующих коррозионных факторов;
- Разработаны несколько серий НКТ для различных условий эксплуатации

Конфигуратор марки стали

СХЕМА ВЫБОРА НКТ В КОНФИГУРАТОРЕ МАРКИ СТАЛИ





Получение информации об условиях эксплуатации на скважине

Расчет парциальных давлений сероводорода, углекислого газа и их соотношения

Прогнозирование возможности солеобразования

ПРОВЕДЕНИЕ РАСЧЕТОВ

Учет осложняющих факторов:
наличие растворенного кислорода;
наличие хлорид-ионов;
наличие механических примесей;
градиент температур и давлений по глубине скважины;
наличие СВБ;
скорость движения среды;
способ добычи;
наличие АСПО;
способ добычи

Выбор марки стали



РЕЗУЛЬТАТ РАСЧЁТА

ЧЕГО НЕ ХВАТАЕТ ВАШИМ ДАННЫМ?

РЕКОМЕНДАЦИИ

ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ

Анализ полноты предоставления и адекватности данных

Данных достаточно. Расчет возможен

Данных не достаточно. Возможен ориентировочный расчет

Данных не достаточно. Расчет не возможен

Данные требуют доработки

Проведение расчета с использованием ПО

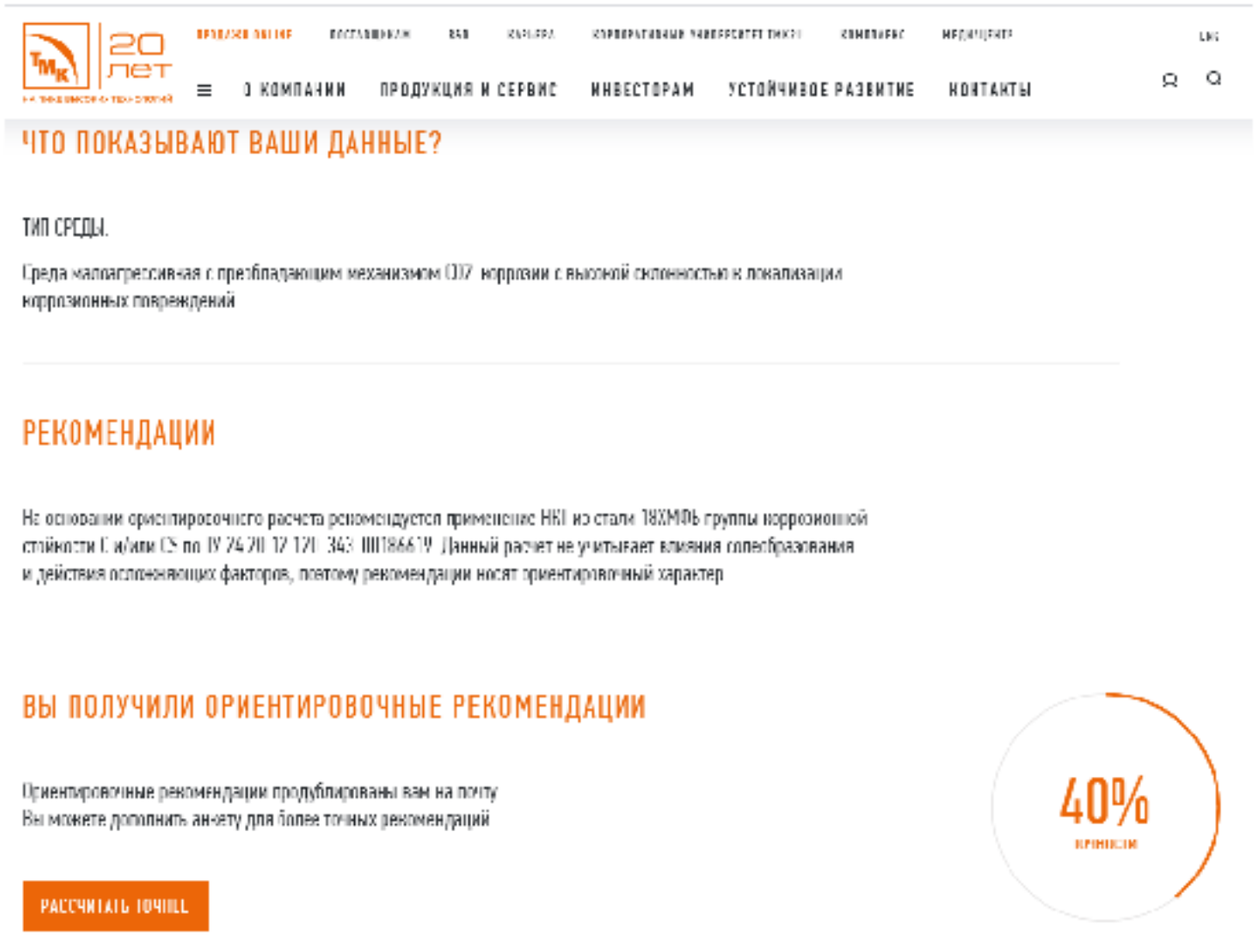
Уточнение данных, при необходимости с привлечением специалиста

ОРИЕНТИРОВОЧНЫЙ РАСЧЕТ

Минимальный набор данных:

- термобарические условия в скважине;
- содержание агрессивных газов;
- pH и содержание HCO_3^-

Ориентировочные рекомендации



ОЦЕНКА СОЛЕОБРАЗОВАНИЯ

Расчет индексов солеобразования, оценка возможности образования карбонатов	Учет наличия сероводорода и оценка возможности образования сульфидов	Оценка характера образующейся пленки в зависимости от температуры	Оценка факторов, оказывающих влияние на пленку солей (КВЧ, хлорид-ион, ШГН, АСПО)

Определение влияния солеобразования на коррозионную агрессивность

ОЦЕНКА ДЕЙСТВИЯ ОСЛОЖНЯЮЩИХ ФАКТОРОВ

Осложняющие факторы

- наличие растворенного кислорода;
- наличие хлорид-ионов;
- наличие механических примесей;
- градиент температур и давлений по глубине скважины;
- наличие СВБ;
- скорость движения среды, тип потока;
- способ добычи;
- наличие АСПО;
- обводненность

ВЫБОР ОПТИМАЛЬНОГО ТИПА НКТ/ОТ

Определяющий механизм коррозии и агрессивность среды	Характер и свойства плёнки солей	Осложняющие факторы

ВЫБОР МАТЕРИАЛА НКТ

ВЫВОД РЕЗУЛЬТАТОВ

ВЫХОДНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Заключение о достаточности данных и характере расчета (ориентировочный или точный)

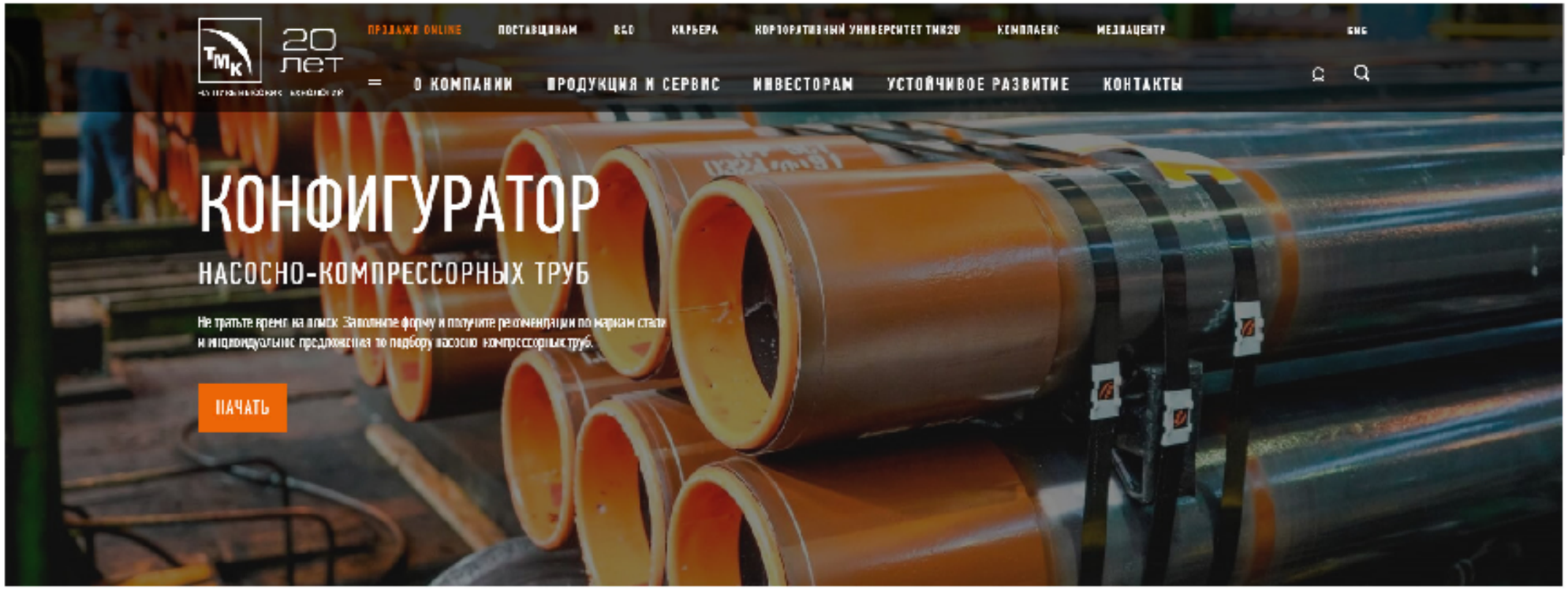
Характеристика протекаемых коррозионных процессов

Рекомендации по марке стали, группе прочности и группе коррозионной стойкости НКТ/ОТ

Дополнительные рекомендации

БАЗА ДАННЫХ

ДОСТУП К КОНФИГУРАТОРУ



ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЙ

Конфигуратор марки стали НКТ размещен на сайте tmk-group.ru

Спасибо за внимание!

Узнай больше
о компании ТМК

ТМК eTrade
Интернет-магазин труб

Премиальные резьбовые
соединения ТМК UP

ГНЦ ФГУП
"ЦНИИчермет
им. И.П.Бардина"

ВЫКСУНСКИЙ
МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЙ
ЗАВОД

Сравнительная оценка стойкости против CO_2–коррозии низколегированных сталей, содержащих и не содержащих хром, в нефтепромысловых средах различного состава

ГНЦ ФГУП
"ЦНИИчермет
им. И.П.Бардина"

Проведение исследований по оценке степени универсальности потребительских свойств серийных марок сталей для нефтегазопроводных труб диаметром до 530 мм производства АО «ВМЗ» в условиях эксплуатации нефтяных месторождений

Цель работы – определить, стали каких марок и с какими техническими требованиями в большей степени подходят конкретным нефтяным месторождениям, различающимся составом пластовых вод, для обеспечения повышенной коррозионной стойкости, при минимальных затратах.

Химический состав сталей производства АО «ВМЗ», предоставленных для исследования

№	Марка стали	C	Si	Mn	P	S	Al	N	Cr	Ni	Cu	Ti	Mo	V	Nb	Ca
94	05ХГБ	0,050	0,26	0,79	0,005	0,0014	0,025	0,0065	0,64	0,07	0,17	0,001	0,008	0,003	0,028	0,0012
95	05ХГБ-5	0,056	0,28	0,64	0,005	0,0017	0,019	0,0070	0,53	0,09	0,18	0,009	0,008	0,084	0,033	0,0016
96	05ХГБ-7	0,051	0,25	0,93	0,004	0,0010	0,023	0,0062	0,61	0,08	0,17	0,001	0,009	0,002	0,037	0,0022
97	09ГСФ-6	0,047	0,30	0,66	0,004	0,0010	0,027	0,0052	0,25	0,07	0,15	0,010	0,009	0,0956	0,032	0,0018
98	09ГСФ-12	0,053	0,27	0,66	0,007	0,0012	0,027	0,0036	0,25	0,08	0,16	0,001	0,011	0,052	0,030	0,0010
99	13ХФА -10	0,053	0,33	0,64	0,005	0,0010	0,028	0,0069	0,57	0,08	0,21	0,010	0,010	0,062	0,027	0,0019
100	13ХФА-18	0,049	0,25	0,65	0,005	0,0010	0,029	0,0059	0,53	0,09	0,18	0,001	0,010	0,047	0,028	0,0020
101	20-КСХ	0,172	0,22	0,43	0,006	0,0036	0,022	0,0094	0,12	0,12	0,14	0,001	0,015	0,001	0,031	0,0022
102	20ЮЧ	0,047	0,25	0,93	0,005	0,0010	0,023	0,0072	0,39	0,07	0,15	0,001	0,008	0,003	0,035	0,0013
104	К56-7 (V,N)	0,050	0,27	1,33	0,008	0,0020	0,024	0,0190	-	-	0,18	0,001	-	0,100	0,001	-
105	К52-12 (V,N)	0,050	0,15	0,50	0,005	0,0020	0,024	0,0240	-	-	0,15	0,001	-	0,100	0,001	-

- Содержание углерода порядка 0,05% (от 0,047 до 0,053%) за исключением образца стали 20-КСХ (101), где содержание углерода 0,17%
- Стали различаются содержанием марганца – от 0,43% (101) до 1,33% (104)
- Стали 94-102 содержат хром (от 0,12% до 0,64%). В стали 20-КСХ и 09ГСФ содержание хрома (соответственно, 0,12% и 0,025%) меньше, чем в сталях 05ХГБ и 08Х13 (более 0,5%) и 20ЮЧ (0,39%), а экспериментальные стали К-52 и К-56, микролегированные ванадием (0,10%) и азотом (0,019 и 0,024%), хрома не содержат

Динамические лабораторные коррозионные испытания

- Установка обеспечивает движение электролита (среды – имитатора пластовых вод различных месторождений) со скоростью около 1 м/с
- Продолжительность испытаний - 336 часов
- Критерий коррозионной стойкости – скорость коррозии, мм/год



Составы сред для проведения коррозионных испытаний с длительной выдержкой образцов в движущейся среде, имитирующей состав нефтепромысловых сред конкретных месторождений

№	HCO_3^-, мг/л	Cl^-, мг/л	Na+, мг/л	$NaHCO_3$, г/л	NaCl, г/л	Общая минерализация, г/л
1	500,0	10000	6577,4	0,689	16,389	17,077
2	500,0	20000	12966,3	0,689	32,778	33,466
3	1000,0	7000	4912,2	1,377	11,535	12,912
4	1500,0	7000	5100,8	2,066	11,535	13,601
5	2000,0	7000	5289,3	2,754	11,535	14,289
6	600,0	55000	35910,2	0,826	90,684	91,510

- Среды 1 и 2 характерны для месторождений Ханты-Мансийского автономного округа (минерализация – 17 и 33 г/л, содержание хлорид-ионов 10 и 20 г/л, содержание бикарбонат-ионов – 500 мг/л (ХК – хлоридно-кальциевый тип вод)

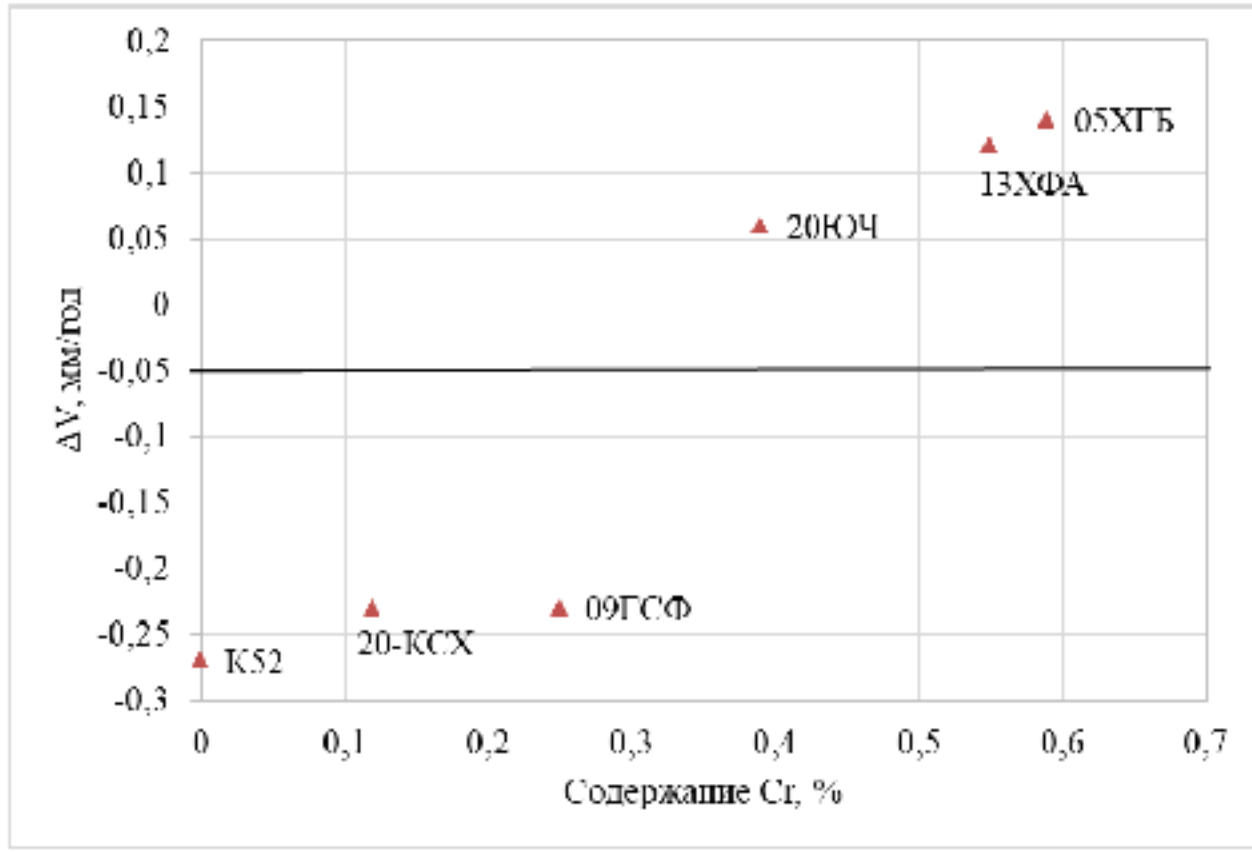
- Среды 3-5, также характерные для Ханты-Мансийского автономного округа и северного шельфа (содержание бикарбонат-ионов – 1000, 1500 и 2000 мг/л при значениях минерализации 13-14 г/л и содержания хлорид-ионов – 7 г/л (ГКН – гидрокарбонатно-натриевый тип вод)

- Среда 6 характерна для Томской области (минерализация - 91 г/л, содержание хлорид-ионов - 55 г/л (ХК – хлоридно-кальциевый тип вод).

Результаты испытаний сталей в различных коррозионных средах

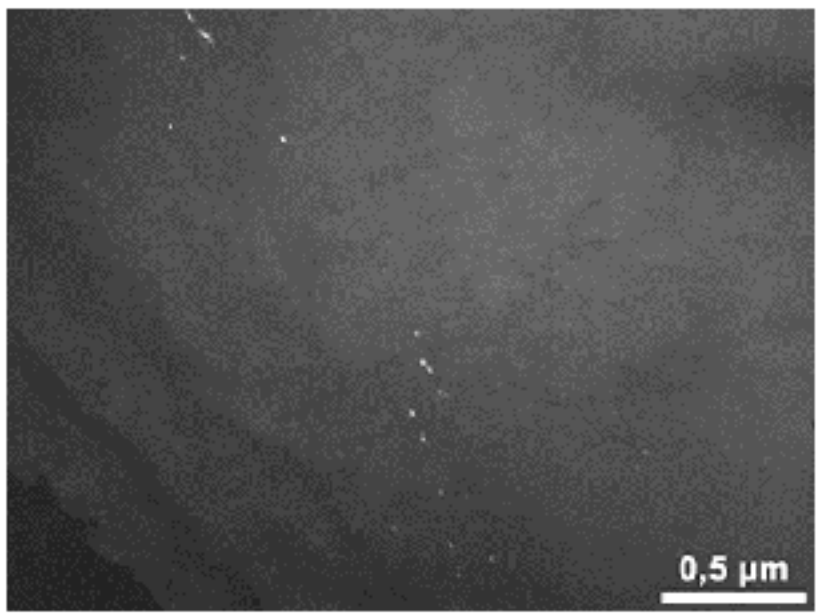
№ обр.	Марка стали	$V_{ср.}$, (г/м²·ч), мм/год, в растворе					
		1 Cl^- - 10000 мг/л, HCO_3^- - 500 мг/л	2 Cl^- - 20000 мг/л, HCO_3^- - 500 мг/л	3 Cl^- - 7000 мг/л, HCO_3^- - 1000 мг/л	4 Cl^- - 7000 мг/л, HCO_3^- - 1500 мг/л	5 Cl^- - 7000 мг/л, HCO_3^- - 2000 мг/л	6 Cl^- - 55000 мг/л, HCO_3^- - 600 мг/л
94	05ХГБ	0,66	0,77	0,81	0,75	**0,76**	0,61
95	05ХГБ-5	0,69	0,84	0,85	0,99	0,96	**0,5**
96	05ХГБ-7	**0,6**	**0,75**	**0,60**	**0,69**	0,87	0,62
97	09ГСФ-6	1,35	**1,25**	1,08	1,01	0,96	0,64
98	09ГСФ-12	1,36	1,02	1,29	1,11	1,02	0,78
99	13ХФА -10	0,79	0,81	0,91	0,94	1,11	0,61
100	13ХФА-18	0,69	0,84	0,89	0,79	0,98	0,69
101	20-КСХ	1,34	1,11	1,24	0,96	**1,14**	0,76
102	20ЮЧ	0,93	0,99	0,87	1,03	1,00	0,62
104	К56-7	1,36	1,14	1,21	0,96	0,91	**0,85**
105	К52-12	**1,45**	1,13	**1,50**	**1,21**	1,05	0,82

Изменение скорости коррозии исследованных сталей при переходе от среды 1 к среде 2 в зависимости от содержания в стали хрома

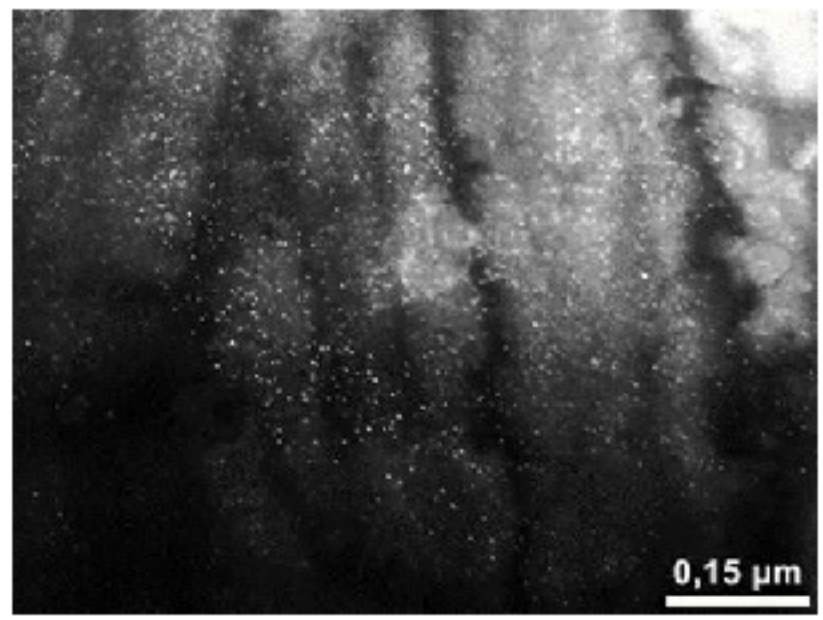


Изменение скорости коррозии при переходе от среды 1 к среде 2 зависит от содержания в стали хрома – при его повышении до 0,5-0,6% скорость коррозии в среде 2 возрастает по сравнению со средой 1 на 0,12-0,14 мм/год (стали 05ХГБ и 13ХФА). При содержании хрома 0,39% скорость коррозии при переходе к среде 2 практически не изменяется (сталь 20ЮЧ). При более низком содержании хрома (менее 0,3%) скорость коррозии при переходе от среды 1 к 2 снижается на 0,2 мм /год и более

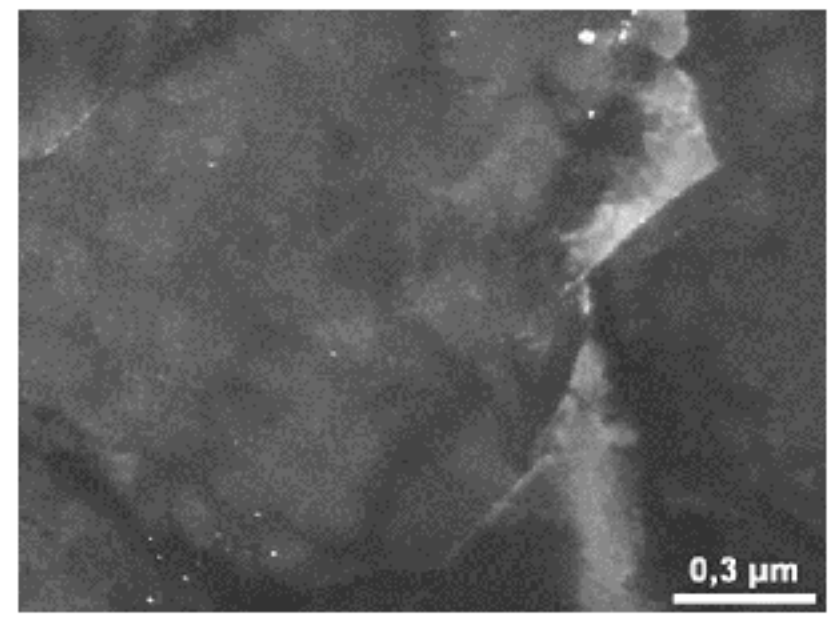
Результаты исследования сталей на ПЭМ



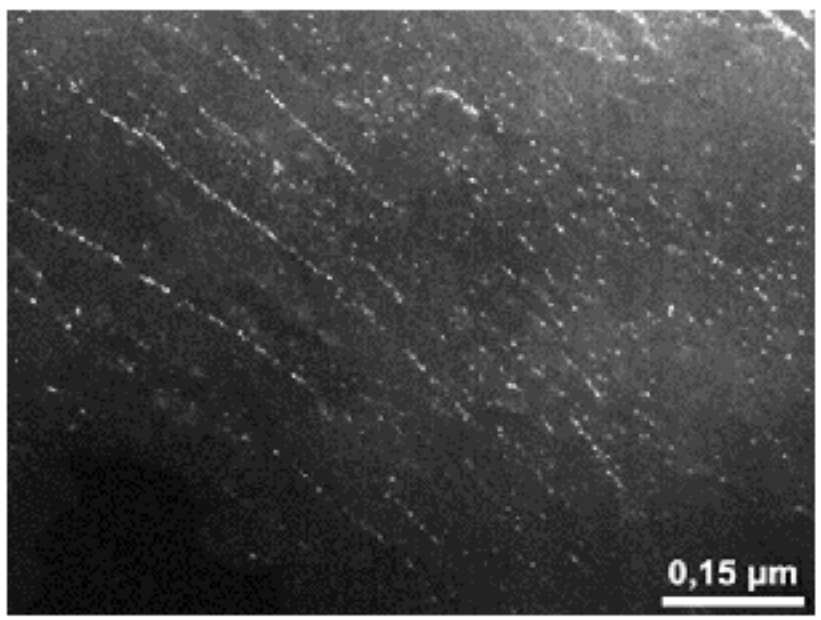
Образец №94 (05ХГБ)



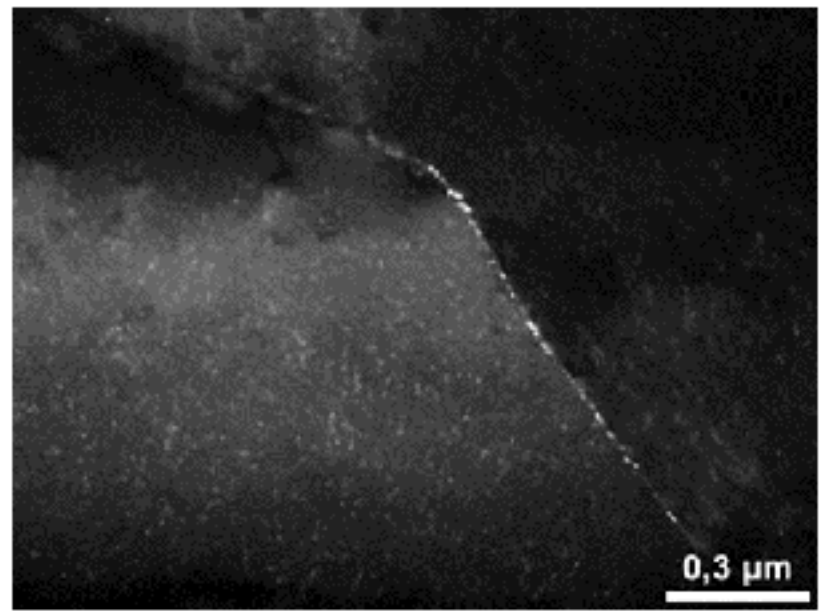
Образец №95 (05ХГБ-5)



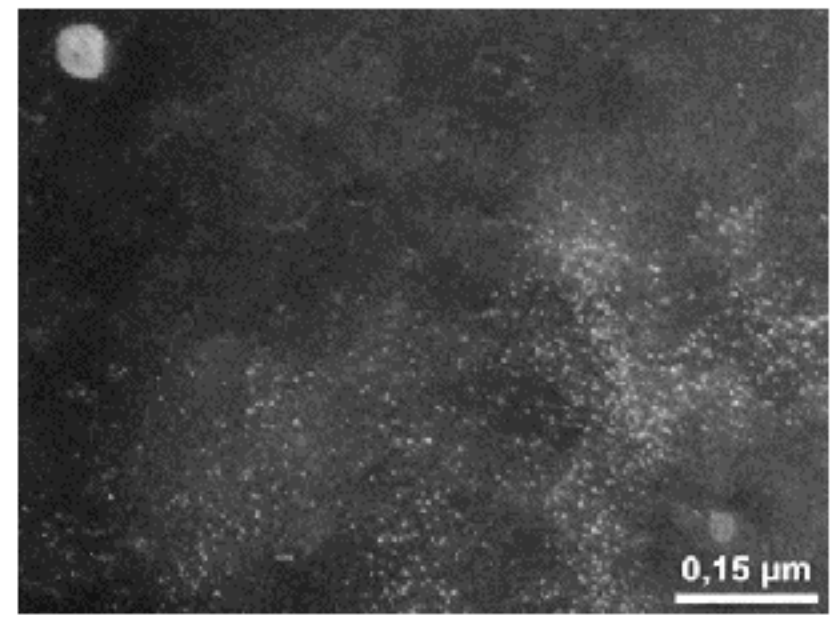
Образец №96 (05ХГБ-7)



Образец №97 (09ГСФ-6)



Образец №99 (13ХФА -10)

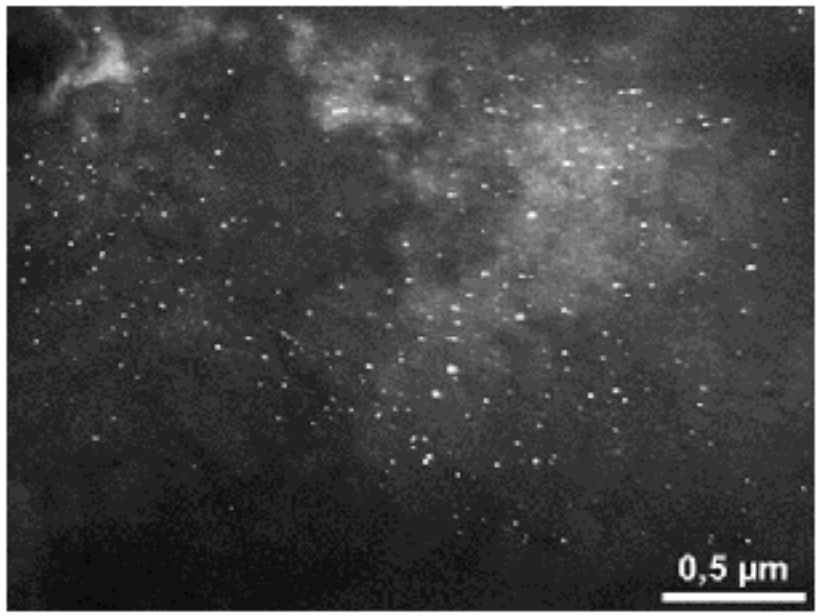


Образец №100 (13ХФА-18)

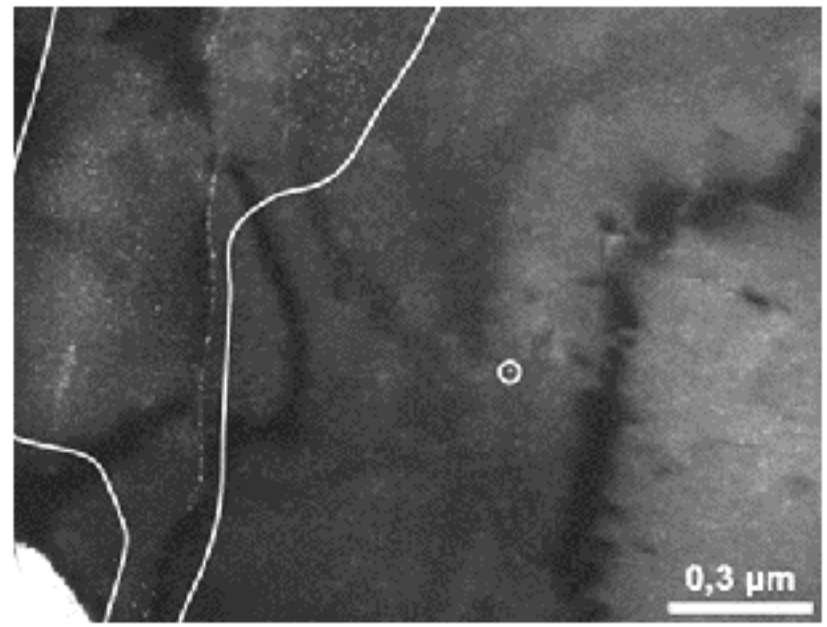
ГНЦ ФГУП "ЦНИИчермет им. И.П.Бардина"

ВЫКСУНСКИЙ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЙ ЗАВОД

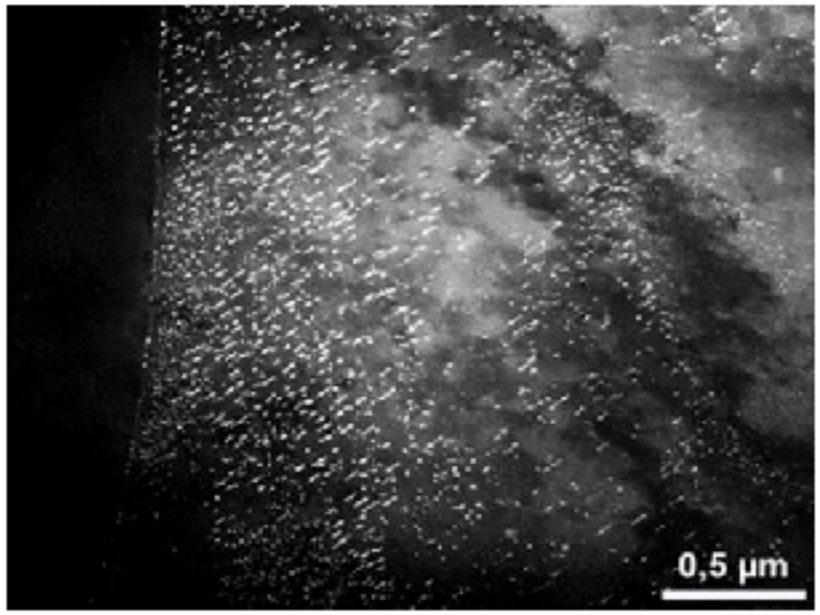
Результаты исследования сталей на ПЭМ



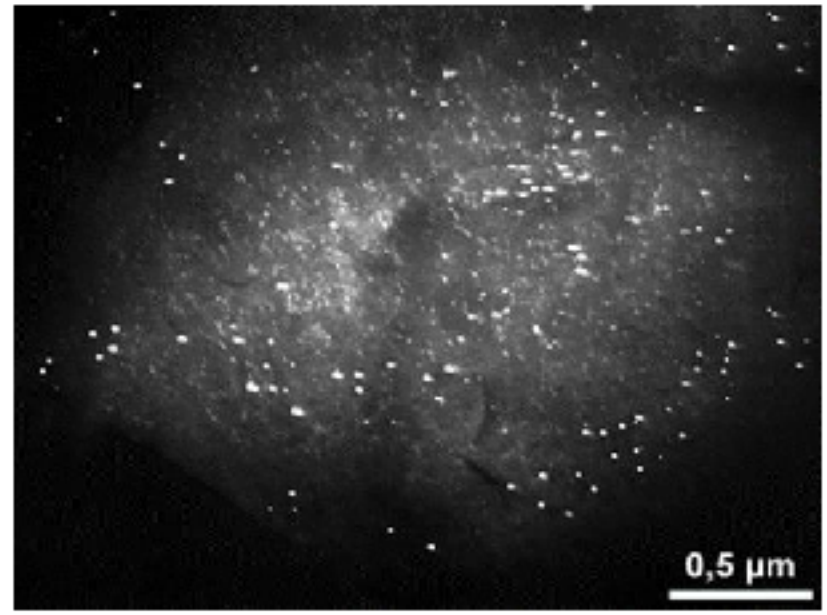
Образец №101 (20-КСХ)



Образец №102 (20ЮЧ)



Образец №104 (К56-7 (V, N))



Образец №105 (К52-12 (V,N))

Сводные результаты электронно-микроскопических исследований образцов сталей различных марок

Марка стали	№ образца	Структура (матричная структура)+цементитсодержащая фаза	Нанокарбонитриды (тип - где образовались, размер)
05ХГБ	94	(ПФ+КПФ+ ИФ (очень мало))+ВП	Мало, аустенитные; в теле, по гран. зерен, узкие ≤ 2-3 нм, ~ 4-15 нм в длину
05ХГБ-5	95	(КПФ+ ИФ+ ПФ (очень мало) + ВП + Ц	Межфазные, очень мелкие (≤ 3-5 нм, в основном ≤2 нм)
05ХГБ-7	96	(КПФ+ИФ+А(очень мало)) + ВП(Б) + Ц	Очень мало, аустенитные, ≤ 4-10 нм
09ГСФ-6	97	(ПФ+КПФ+ ИФ (очень мало)) + ВП	Очень мелкие, межфазные/смешанные, от < 2 до 2-3 нм, очень мало аустенитных
09ГСФ-12	98	(ПФ+КПФ+ИФ (очень мало)) +ВП+ дисперсный П +Ц	Практически отсутствуют, очень редко по границам зерен/блоков. Мелкие не обнаружены
13ХФА -10	99	(ПФ+КПФ)+ВП+дисперсный П+Ц	Мало - по границам зерен/блоков ~ 3-10 нм, есть отд. ~ 15 нм
13ХФА-18	100	(ПФ+КПФ+ИФ (очень мало))+ВП+П	Межфазные/смешанные, ≤2 нм, отд.- вытянутые до 4-5 нм. Есть по границам зерен – до 4-6 нм
20-КСХ	101	(ПФ+КПФ+ИФ (очень мало))+П+Ц	Аустенитные ~ 2-7 нм, (до 8-10 нм). Объемная плотность - средняя
20ЮЧ	102	(КПФ+ (мало) ПФ) + П+ВП+Ц	Обнаружены в одном участке, размер частиц от < 2 до ~ 3 нм, межфазные/смешанного типа, на межблочной границе крупнее – до 4 нм
К56-7	104	ПФ+КПФ (очень мало) + ВП(мало) +Ц	Много. Преобладают частицы межфазного/смешанного типа, 2-3 нм. Образовавшиеся в феррите – реже, образуют изогнутые цепочки длиной 60-100 нм, образовавшиеся в аустените, размер 3-10 нм
К52-12	105	ПФ+КПФ+П+ВП+Ц	Много. Преобладают аустенитные, ~4-12 нм (до ~ 20 нм). Ферритных мало, частицы очень узкие (~ 2 нм) и длинные -60-70 нм (отд. до ~ 100 нм).

Сводные результаты электронно-микроскопических исследований образцов сталей различных марок

- Наименьшее количество полигонального феррита присутствует в стали 05ХГБ образцов 95 (05ХГБ-5) и 96 (05ХГБ-7). Структура матрицы указанных образцов представляет собой смесь квазиполигонального и игольчатого феррита (КПФ и ИФ). Вероятно, отсутствие ПФ является фактором, положительно влияющим на коррозионную стойкость стали почти во всех средах, в которых проводились испытания. Исключением является среда 6, в которой наиболее коррозионностойкой оказалась сталь, в структуре которой наряду с КПФ присутствовало сопоставимое количество ПФ.
- По результатам проведенного исследования можно предположить, что большое количество наноразмерных выделений, которые могут привести к снижению коррозионной стойкости стали, присутствует в образцах 95 (05ХГБ-5), 97 (09ГСФ-6), 100 (13ХФА-18), 101 (20-КСХ), 104 (К56) и 105 (К52)

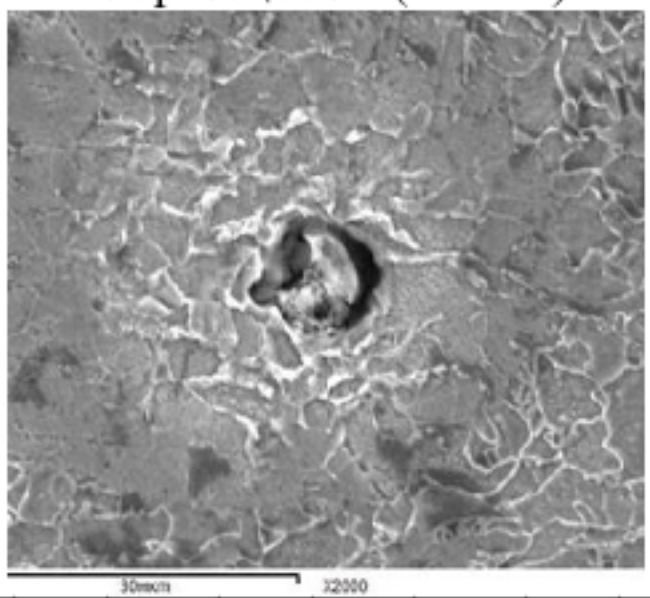
Количество НВ, выявляемых реактивом Обергоффера, в образцах, отобранных от проката исследуемых сталей

№ п/п	Марка стали	№ образца	Количество комплексных НВ, шт/мм^2
1	05ХГБ	94	10,6
2	05ХГБ-5	95	18,1
3	05ХГБ-7	96	18,9
4	09ГСФ-6	97	10,7
5	09ГСФ-12	98	14,3
6	13ХФА-10	99	15,3
7	13ХФА-18	100	18,7
8	20-КСХ	101	16,5
9	20ЮЧ	102	15,8
10	К-56-7	104	22,7
11	К-52-12	105	14,5

Исследуемые стали были изучены на предмет присутствия в них НВ неблагоприятного состава, способных ускорять коррозионные процессы, которые могут формироваться в современных сталях при обработке расплава в ковше. Такие НВ выявляются реактивом Обергоффера.

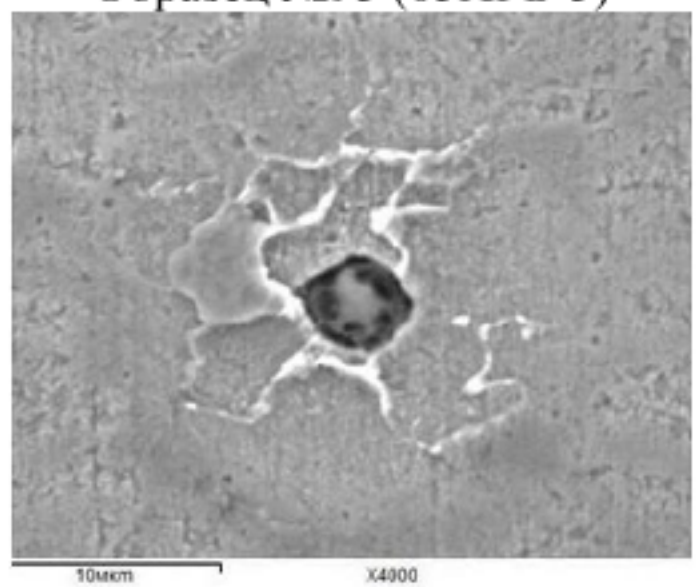
Электронно-микроскопические изображения типичных комплексных неметаллических включений (НВ) и их химического состава (СЭМ)

Образец №94 (05ХГБ)



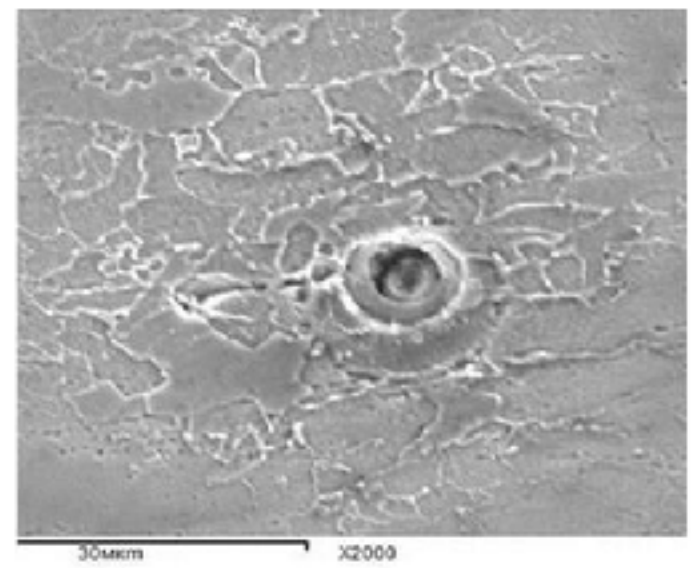
O	Mg	Al	Si	S	Ca	**La**	**Ce**
47,52	1,58	16,61	1,13	0,66	25,90	0,17	2,14

Образец №95 (05ХГБ-5)



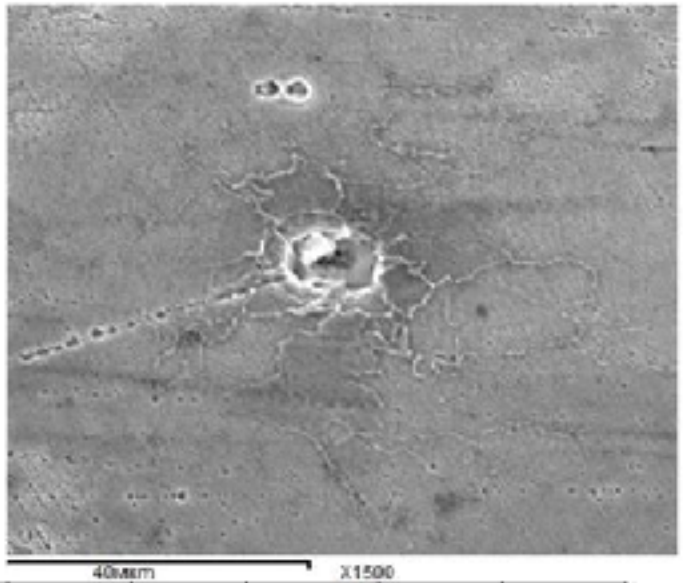
O	Mg	Al	Si	Ca	Mn	**La**	**Ce**
45,16	7,79	25,85	2,45	12,60	0,41	1,94	3,81

Образец №96 (05ХГБ-7)



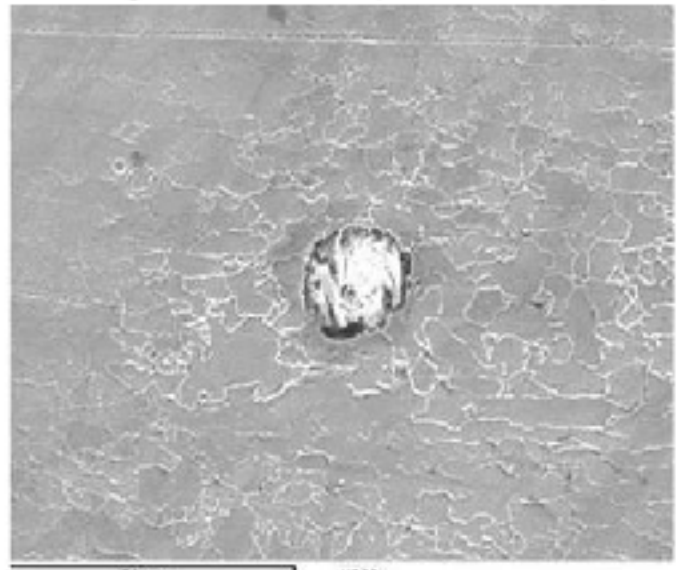
O	Mg	Al	Si	S	Ca	**La**	**Ce**
43,81	6,32	17,13	1,07	0,23	7,63	10,07	13,73

Образец №97 (09ГСФ-6)



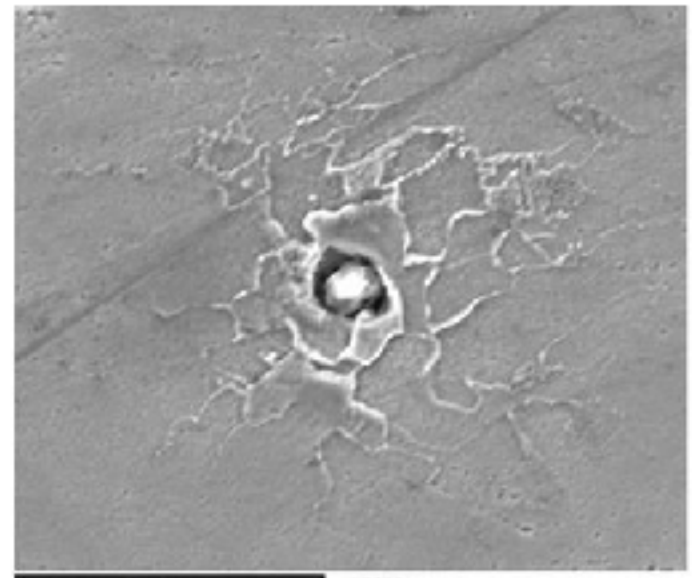
O	Al	Si	Ca	La	Ce
41,92	20,41	0,37	13,09	4,43	19,78

Образец №98 (09ГСФ-12)



O	Mg	Al	Si	S	Ca	**La**	**Ce**
38,50	1,22	19,01	0,43	0,12	12,28	4,86	23,58

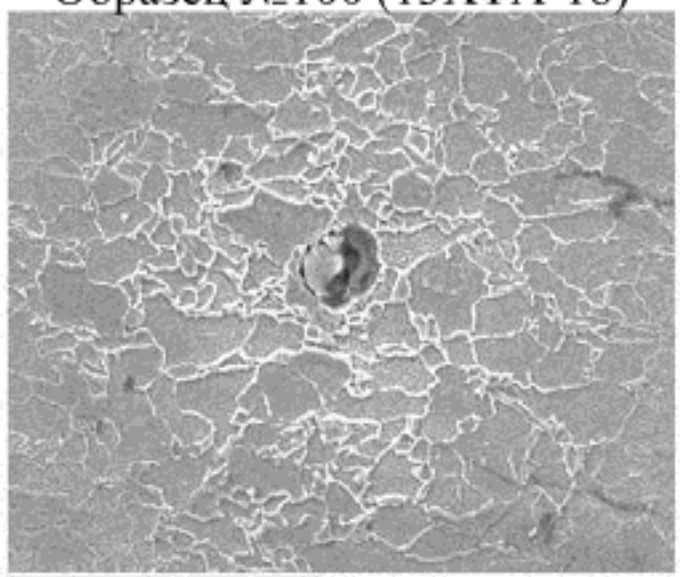
Образец №99 (13ХФА -10)



O	Mg	Al	Si	S	Ca	Mn	La	Ce
38,16	6,07	18,23	1,51	0,50	13,32	0,30	7,54	14,37

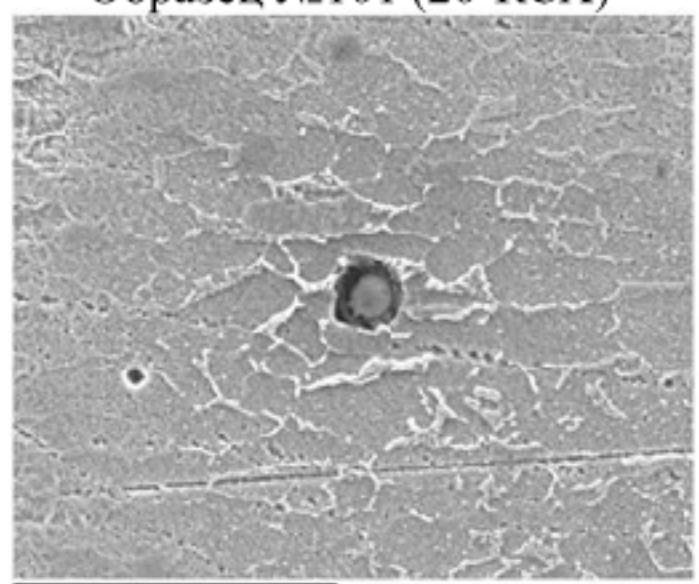
Электронно-микроскопические изображения типичных комплексных неметаллических включений (НВ) и их химического состава (СЭМ)

Образец №100 (13ХФА-18)



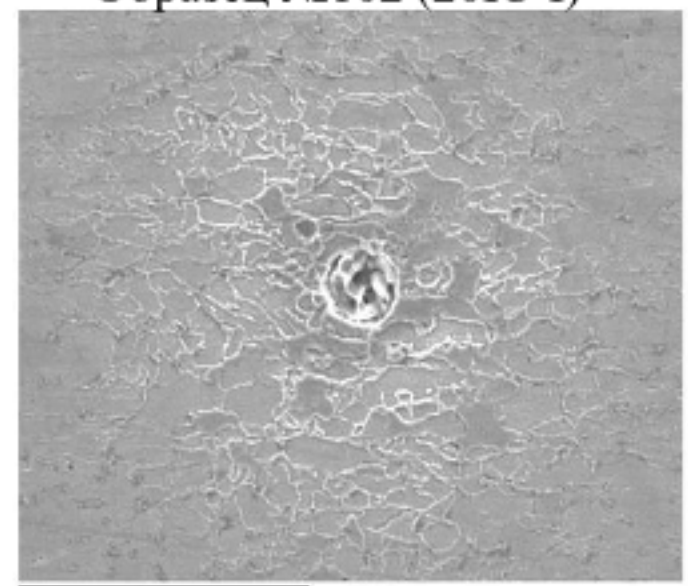
O	Mg	Al	Si	S	Ca	La	Ce
35,90	5,81	16,58	0,98	0,35	11,86	15,21	13,30

Образец №101 (20-КСХ)



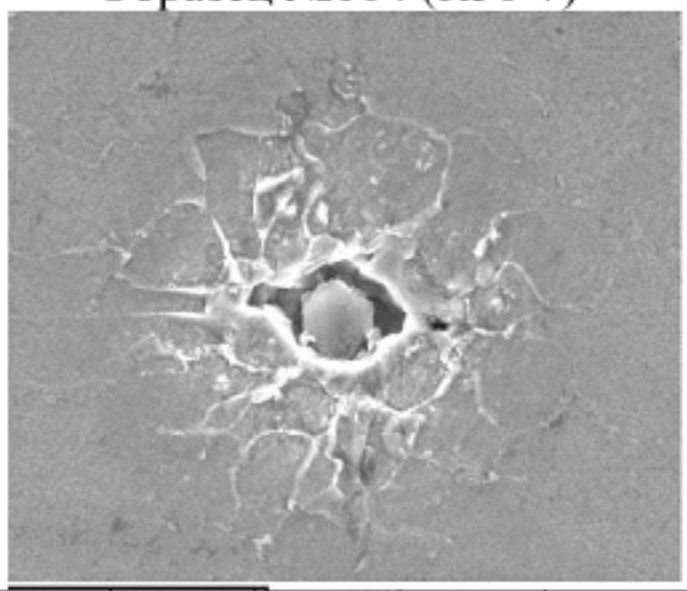
O	Mg	Al	Si	Ca
51,04	15,87	27,31	0,79	4,99

Образец №102 (20ЮЧ)



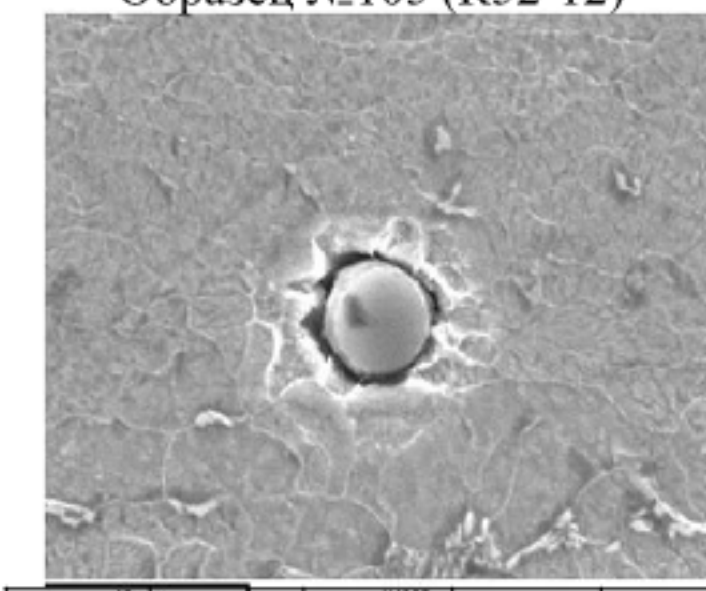
O	Mg	Al	Si	Ca	La	Ce
40,32	33,61	7,04	0.36	4,22	3,56	10,89

Образец №104 (К56-7)



O	Mg	Al	Si	S	Ca	Mn
49,32	7,77	28,17	1,05	0,35	12,97	0,38

Образец №105 (К52-12)



O	Mg	Al	Si	Ca
50,10	2,96	26,53	0,91	19,50

ГНЦ ФГУП "ЦНИИчермет им. И.П.Бардина"

ВЫКСУНСКИЙ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЙ ЗАВОД

Средний химический состав (мас. %) сохранившейся после травления части комплексных НВ в исследованных сталях

Марка	№	O	Mg	Al	Ca	La	Ce	Al/(Ca+Mg)
05ХГБ	94	37,19	4,06	17,92	18,32	3,25	6,24	0,81
05ХГБ-5	95	32,81	4,73	19,24	12,32	2,16	2,79	1,10
05ХГБ-7	96	19,07	4,16	7,75	5,90	10,32	16,24	0,88
09ГСФ-6	97	26,15	9,87	13,26	6,53	5,62	11,23	0,57
09ГСФ-12	98	34,79	4,09	18,57	10,40	9,43	15,02	1,38
13ХФА-10	99	30,65	2,84	16,51	13,63	6,79	13,45	1,10
13ХФА-18	100	32,83	5,01	14,05	13,03	10,33	11,17	0,90
20-КСХ	101	35,59	8,81	22,72	6,69	0,76	1,34	**1,59**
20ЮЧ	102	16,87	13,11	3,06	3,17	12,08	16,03	0,35
К56	104	36,89	7,19	27,97	4,18	0,65	0,82	**3,01**
К52	105	36,67	4,96	26,38	9,70	0,39	0,54	**1,92**

- В большинстве исследованных сталей отношение Al/(Mg+Ca) для оксидной составляющей НВ близко к 1 (0,81 ÷ 1,38), что характерно для НВ, не проявляющих коррозионной активности. Несколько больше указанное отношение у стали 20-КСХ – 1,59. У сталей, микролегированных ванадием и азотом, оно самое большое (К56 – 3,01; К52- 1,92), что может быть одной из причин сравнительно высокой скорости коррозии данных сталей, особенно в некоторых средах.
- У сталей с наиболее низкой скоростью коррозии, легированных хромом, неметаллические включения содержат большое количество РЗМ – La и Ce.

Основная причина ускорения коррозионных процессов в присутствии КАНВ на основе алюминатов кальция - **наличие измененного напряженно-деформированного состояния матрицы вокруг включений.**

Из-за существенной разности в значениях коэффициента термического линейного расширения (ТКЛР) для включения и матрицы, при охлаждении металла в процессе различных технологических переделов вокруг неметаллических включений возникает зона с повышенным уровень растягивающих напряжений в матрице вокруг включения

Включения	Состав	Коэффициент линейного расширения (0–800 °C) $\alpha_1 \cdot 10^{-6}$/ °C	Модуль Юнга $E_1 \cdot 10^6$ lbf/in^2	Коэффициент Пуассона ν_1
Сульфиды	MnS CaS	18,1 14,7	10-20	~0,30
Алюминаты кальция	$CaO \cdot 6Al_2O_3$ $CaO \cdot 2Al_2O_3$ $CaO \cdot Al_2O_3$ $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ $3CaO \cdot Al_2O_3$	8,8 5,0 6,5 7,8 10,0	16,4	0,234
Шпинели	$MgO \cdot Al_2O_3$ $MnO \cdot Al_2O_3$ $FeO \cdot Al_2O_3$	8,4 8,0 8,6	39,3	0,260
Алюминат	Al_2O_3	8,0	56,4	0,250
Окись хрома	Cr_2O_3	7,9		
Силикаты	$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ $3MnO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$	5,0 2,0	20,8	0,24
Нитрид титана	TiN	9,4	46,0	0,192
Другие оксиды	MnO MgO CaO FeO Fe_2O_3 Fe_3O_4	14,1 13,5 13,5 14,2 12,2 15,3	25,8 44,4 26,5 33,8	0,306 0,178 0,21 0,26
Матрица	—	α_2	E_2	ν_2
Сталь (1% C, 1,5% Cr) Среднее	Аустенит (γ) ($850° \rightarrow M_s$) Мартенсит (α') ($M_f \rightarrow$ R.T.) $\gamma > \alpha'$ (850° > R.T.)	23,0 10,0 12,5	30,2	0,290

Из НВ, наблюдаемых в современных сталях для нефтепромысловых трубопроводов, наибольшая опасность ускорения коррозии по указанному механизму существует для алюминатов кальция, имеющих наиболее низкий ТКЛР $CaO \cdot 2Al_2O_3$ и $CaO \cdot Al_2O_3$ (то есть как раз для КАНВ1).

Расположение исследованных сталей по величине скорости коррозии

в средах хлоридно-кальциевого типа (1, 2, 6 среды)

Место	Марка стали	Скорость коррозии, V1, мм/год	Марка стали	Скорость коррозии, V2, мм/год	Марка стали	Скорость коррозии, V6, мм/год
1	05ХГБ-7	0,60±0,02	05ХГБ-7	0,75±0,07	05ХГБ-5	0,50±0,05
2	05ХГБ	0,66±0,05	05ХГБ	0,77±0,01	05ХГБ	0,61±0,05
3	05ХГБ-5	0,69±0,06	13ХФА-10	0,81±0,02	13ХФА-10	0,61±0,11
4	13ХФА-18	0,69±0,02	05ХГБ-5	0,84±0,03	20ЮЧ	0,62±0,02
5	13ХФА-10	0,79±0,03	13ХФА-18	0,84±0,12	05ХГБ-7	0,62±0,02
6	20ЮЧ	0,93±0,09	20ЮЧ	0,99±0,05	09ГСФ-6	0,64±0,06
7	20-КСХ	1,34±0,04	09ГСФ-12	1,02±0,07	13ХФА-18	0,69±0,12
8	09ГСФ-6	1,35±0,06	20-КСХ	1,11±0,16	20-КСХ	0,76±0,08
9	К56-7	1,36±0,05	К52-12	1,13±0,06	09ГСФ-12	0,78±0,12
10	09ГСФ-12	1,36±0,07	К56-7	1,14±0,15	К52-12	0,82±0,05
11	К52-12	1,45±0,12	09ГСФ-6	1,25±0,22	К56-7	0,85±0,09

в средах гидрокарбонатно-натриевого типа (3, 4, 5 среды)

Место	Марка стали	Скорость коррозии, V1, мм/год	Марка стали	Скорость коррозии, V2, мм/год	Марка стали	Скорость коррозии, V6, мм/год
1	05ХГБ-7	0,60±0,04	05ХГБ-7	0,69±0,02	05ХГБ	0,76±0,14
2	05ХГБ	0,81±0,15	05ХГБ	0,75±0,11	05ХГБ-7	0,87±0,17
3	05ХГБ-5	0,85±0,10	13ХФА-18	0,79±0,06	К56-7	0,91±0,04
4	20ЮЧ	0,87±0,06	13ХФА-10	0,94±0,07	05ХГБ-5	0,96±0,18
5	13ХФА-18	0,89±0,03	20-КСХ	0,96±0,02	09ГСФ-6	0,96±0,06
6	13ХФА-10	0,91±0,04	К56-7	0,96±0,10	13ХФА-18	0,98±0,03
7	09ГСФ-6	1,08±0,25	05ХГБ-5	0,99±0,05	20ЮЧ	1,00±0,09
8	К56-7	1,21±0,12	09ГСФ-6	1,01±0,03	09ГСФ-12	1,02±0,02
9	20-КСХ	1,24±0,11	20ЮЧ	1,03±0,06	К52-12	1,05±0,21
10	09ГСФ-12	1,29±0,24	09ГСФ-12	1,11±0,03	13ХФА-10	1,11±0,09
11	К52-12	1,50±0,17	К52-12	1,21±0,19	20-КСХ	1,14±0,00

Основные требования к сталям для различных типов сред, обеспечивающие их высокую коррозионную стойкость

Для сред 1 - 4 требования к химическому составу и структурному состоянию стали, обеспечивающие ее повышенную коррозионную стойкость, разработанные на основе анализа характеристик стали варианта 05ХГБ-7, показавшей наиболее высокую коррозионную стойкость во всех указанных средах, сводятся к следующему:

- ✓ легирование стали хромом в концентрации не менее 0,5%,
- ✓ отсутствие большого количества наноразмерных выделений межфазного типа, в первую очередь, карбонитрида ванадия,
- ✓ формирование структуры матрицы в виде смеси КПФ и ИФ,
- ✓ формирование НВ с низким отношением содержания Al/(Ca+Mg) в оксидной составляющей – на уровне 1 и менее, а также содержащих не менее 10% лантана и не менее 15% церия.

Основные требования к сталям для различных типов сред, обеспечивающие их высокую коррозионную стойкость

Для среды 5, с целью обеспечения наиболее высокой коррозионной стойкости, к сталям должны предъявляться следующие требования, разработанные на основе анализа характеристик стали варианта 05ХГБ (образец 94), показавшей наиболее высокую коррозионную стойкость в среде 5:

- ✓ легирование стали хромом в концентрации не менее 0,5%,
- ✓ отсутствие большого количества наноразмерных выделений межфазного типа, в первую очередь, карбонитрида ванадия,
- ✓ формирование структуры матрицы в виде смеси ПФ и КПФ,
- ✓ формирование НВ с низким отношением содержания Al/(Ca+Mg) в оксидной составляющей – на уровне 1 и менее, а также содержащих около 5% лантана и около 5% церия.

Следует отметить, что скорость коррозии стали К56-7 всего на 16% выше, чем самой коррозионностойкой в среде 5 стали 05ХГБ, в то время как стоимость ее может быть существенно ниже. Поэтому вопрос о целесообразности использования той или иной стали должен решаться на основе экономических расчетов (в частности, в зависимости от планируемого срока эксплуатации трубопровода)

Основные требования к сталям для различных типов сред, обеспечивающие их высокую коррозионную стойкость

Для среды 6, с целью обеспечения наиболее высокой коррозионной стойкости, к стали должны предъявляться следующие требования, разработанные на основе анализа характеристик стали варианта 05ХГБ-5 (образец 95), показавшей наиболее высокую коррозионную стойкость в среде 6:

- ✓ легирование стали хромом в концентрации не менее 0,5%,
- ✓ формирование структуры матрицы в виде смеси КПФ и ИФ,
- ✓ формирование НВ с низким отношением содержания Al/(Ca+Mg) в оксидной составляющей – на уровне 1 и менее, а также содержащих около 2% лантана и церия, а возможно и не содержащих указанных элементов.

Следует отметить, что при испытаниях в среде 6 абсолютные значения скорости коррозии всех исследованных сталей невелики и близки между собой. Поэтому вопрос о выборе оптимальной марки стали для среды 6 (например, 05ХГБ, 20ЮЧ или 20-КСХ) должен решаться на основе экономических расчетов, исходя из того, что скорость коррозии стали 20ЮЧ выше скорости стали 05ХГБ примерно на 19%, а скорость коррозии стали 20-КСХ выше скорости коррозии стали 05ХГБ примерно на 34%.

Оценка возможности применения методики СТО 00190242-003-2017 для аттестации стали и труб на заводах-изготовителях

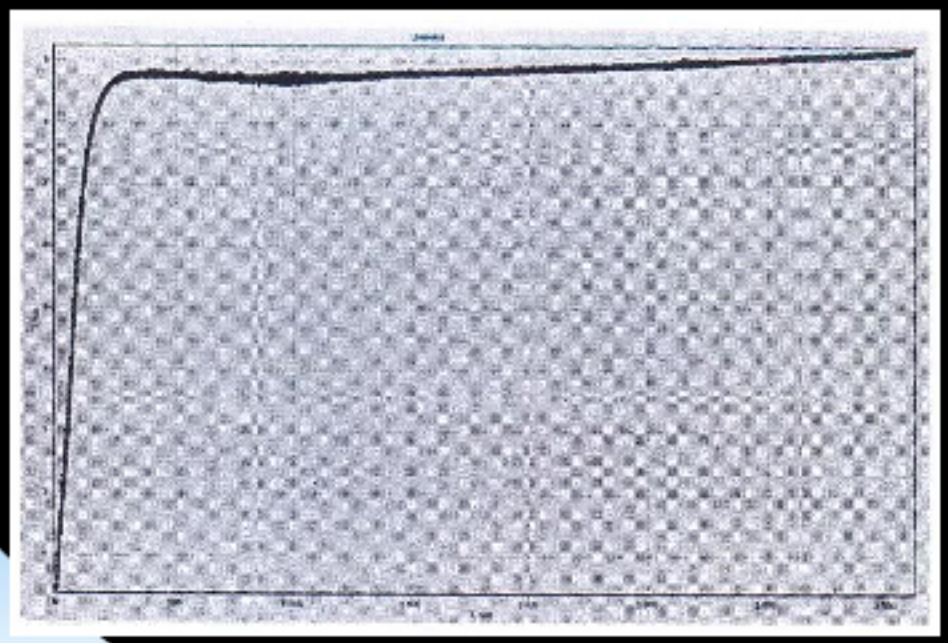
«**Потенциостатическая** методика оценки стойкости против общей коррозии по величине плотности тока насыщения при потенциостатической выдержке образца в модельной среде» (ИПТ)
Разработана «ЦНИИчермет» совместно с АО «ВМЗ»

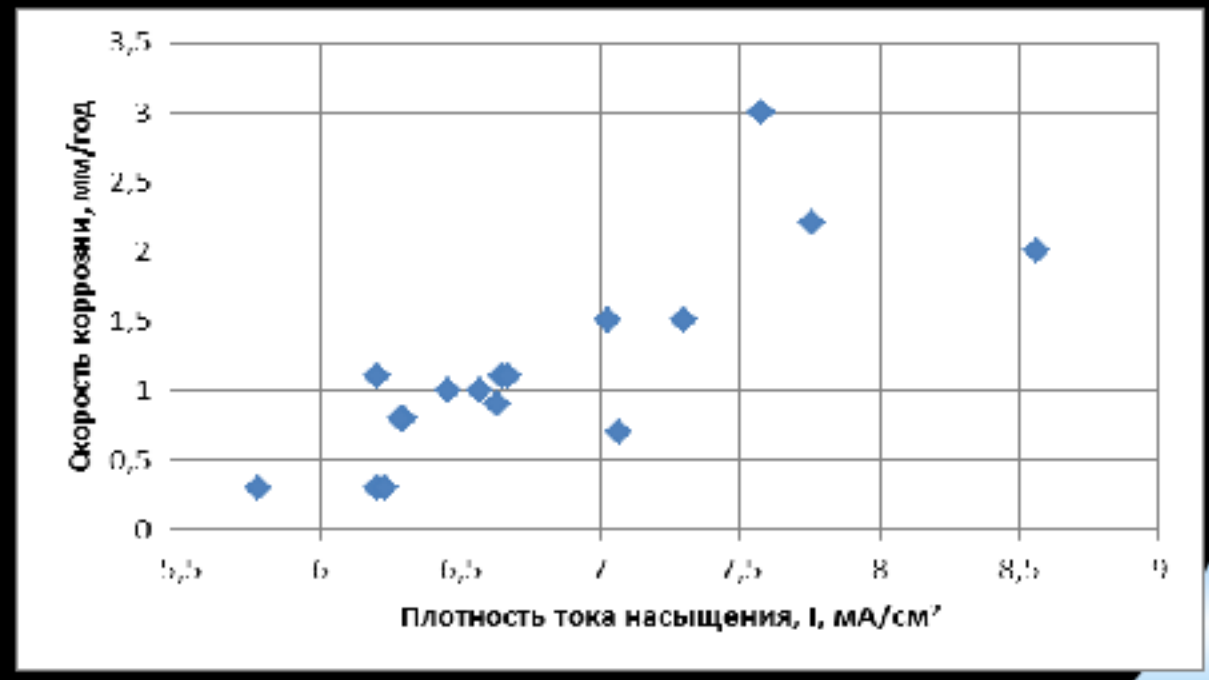
Сущность методики

Выдержка образцов в модельной среде при постоянном потенциале -300 мВ.
Раствор - близкий по содержанию к пластовым водам нефтяных месторождений

Критерий коррозионной стойкости - плотность тока насыщения после выдержки в течение 60 мин.

По результатам испытаний получена хорошая корреляция между скоростью коррозии и плотностью тока насыщения





Результаты определения скорости коррозии в разных средах и плотности тока насыщения при разных потенциалах для сталей, содержащих не менее 0,4% хрома (группа 1)

№ обр.		$V_{ср.}$, (г/м²·ч), мм/год						$i_{ср}$, мА/см²	
	Раствор	1	2	3	4	5	6	1	3
	Состав р-ра, мг/л	Cl^- - 10000, HCO_3^- - 500	Cl^- - 20000, HCO_3^- - 500	Cl^- - 7000, HCO_3^- - 1000	Cl^- - 7000, HCO_3^- - 1500	Cl^- - 7000, HCO_3^- - 2000	Cl^- - 55000, HCO_3^- - 600	Плотность тока i при -290 мВ	Плотность тока i при -300 мВ
94	05ХГБ	0,66±0,05	0,77±0,01	0,81±0,15	0,75±0,11	0,76±0,14	0,61±0,05	5,70±0,08	5,54±0,05
95	05ХГБ-5	0,69±0,06	0,84±0,03	0,85±0,10	0,99±0,05	0,96±0,18	0,5±0,05	5,70±0,14	5,09±0,10
96	05ХГБ-7	0,60±0,02	0,75±0,07	0,60±0,04	0,69±0,02	0,87±0,17	0,62±0,02	5,60±0,09	5,88±0,11
99	13ХФА-10	0,79±0,03	0,81±0,02	0,91±0,04	0,94±0,07	1,11±0,09	0,61±0,11	5,95±0,11	5,85±0,12
100	13ХФА-18	0,69±0,02	0,84±0,12	0,89±0,03	0,79±0,06	0,98±0,03	0,69±0,12	5,92±0,14	5,74±0,12
102	20ЮЧ	0,93±0,09	0,99±0,05	0,87±0,06	1,03±0,06	1,00±0,09	0,62±0,02	5,97±0,13	5,93±0,19

Плотность тока насыщения при потенциале -300 мВ очень хорошо коррелирует со скоростью коррозии в среде 6. При плотности тока насыщения 5,09 мА/см² скорость коррозии в среде 6 минимальна и составляет 0,5 мм/год. При плотности тока в интервале 5,54-5,93 мА/см² значения скорости коррозии близки и составляют 0,61-0,69 мм/год. Для эксплуатации в данной среде требование к плотности тока насыщения при потенциале -300 мВ не более 6,0 мА/см² будет соответствовать скорости коррозии не более 0,7 мм/год.

Результаты определения скорости коррозии в разных средах и плотности тока насыщения при разных потенциалах для сталей, содержащих не менее 0,4% хрома (группа 1)

№ обр.		$V_{ср.}$, (г/м²·ч), мм/год						$i_{ср}$, мА/см²	
	Раствор	1	2	3	4	5	6	1	3
	Состав р-ра, мг/л	Cl^- - 10000, HCO_3^- - 500	Cl^- - 20000, HCO_3^- - 500	Cl^- - 7000, HCO_3^- - 1000	Cl^- - 7000, HCO_3^- - 1500	Cl^- - 7000, HCO_3^- - 2000	Cl^- - 55000, HCO_3^- - 600	Плотность тока i при -290 мВ	Плотность тока i при -300 мВ
94	05ХГБ	0,66±0,05	0,77±0,01	0,81±0,15	0,75±0,11	0,76±0,14	0,61±0,05	5,70±0,08	5,54±0,05
95	05ХГБ-5	0,69±0,06	0,84±0,03	0,85±0,10	0,99±0,05	0,96±0,18	0,5±0,05	5,70±0,14	5,09±0,10
96	05ХГБ-7	0,60±0,02	0,75±0,07	0,60±0,04	0,69±0,02	0,87±0,17	0,62±0,02	5,60±0,09	5,88±0,11
99	13ХФА-10	0,79±0,03	0,81±0,02	0,91±0,04	0,94±0,07	1,11±0,09	0,61±0,11	5,95±0,11	5,85±0,12
100	13ХФА-18	0,69±0,02	0,84±0,12	0,89±0,03	0,79±0,06	0,98±0,03	0,69±0,12	5,92±0,14	5,74±0,12
102	20ЮЧ	0,93±0,09	0,99±0,05	0,87±0,06	1,03±0,06	1,00±0,09	0,62±0,02	5,97±0,13	5,93±0,19

- В средах 1 - 4 наименьшую скорость коррозии показала сталь варианта 05ХГБ-7. Однако плотность тока насыщения при потенциале -300 мВ для данной стали сравнительно высока – 5,88 мА/см².
- Дополнительные потенциостатические испытания при потенциале -290 мВ показали, что в этом случае более низкие значения плотности тока насыщения были получены для всех вариантов стали 05ХГБ, но в большей степени именно для варианта 05ХГБ-7 – 5,60 мА/см².
- Таким образом, для сталей, легированных хромом, условием, что скорость коррозии не превысит 1 мм/год является значение плотности тока насыщения при потенциале –300 мВ не более 6 мА/см².
- При необходимости обеспечения более низких значений скорости коррозии в средах 1 - 4 целесообразно установить более жесткое ограничение на плотность тока насыщения - при потенциале -290 мВ не более 5,60-5,70 мА/см². Это будет условием, что скорость коррозии в средах 1 - 4 не превысит 0,75 мм/год.

Результаты определения скорости коррозии в разных средах и плотности тока насыщения в процессе потенциостатической выдержки при разных потенциалах для сталей, содержащих не более 0,3% хрома, или не содержащих хром (группа 2)

№ обр.		$V_{ср.}$, (г/м²·ч), мм/год						$i_{ср}$, мА/см²	
	Раствор	1	2	3	4	5	6	1	3
	Состав р-ра, мг/л	Cl^- - 10000, HCO_3^- - 500	Cl^- - 20000, HCO_3^- - 500	Cl^- - 7000, HCO_3^- - 1000	Cl^- - 7000, HCO_3^- - 1500	Cl^- - 7000, HCO_3^- - 2000	Cl^- - 55000, HCO_3^- - 600	Плотность тока i при -290 мВ	Плотность тока i при -300 мВ
97	09ГСФ-6	1,35±0,06	1,25±0,22	1,08±0,25	1,01±0,03	0,96±0,06	0,64±0,06	6,12±0,05	6,29±0,07
98	09ГСФ-12	1,36±0,07	1,02±0,07	1,29±0,24	1,11±0,03	1,02±0,02	0,78±0,12	6,14±0,04	6,34±0,10
101	20-КСХ	1,34±0,04	1,11±0,16	1,24±0,11	0,96±0,02	1,14±0,00	0,76±0,08	6,36±0,11	6,46±0,08
104	К56-7	1,36±0,05	1,14±0,15	1,21±0,12	0,96±0,10	0,91±0,04	0,85±0,09	6,43±0,06	6,32±0,09
105	К52-12	1,45±0,12	1,13±0,06	1,50±0,17	1,21±0,19	1,05±0,21	0,82±0,05	6,64±0,03	6,60±0,10

- Для сталей группы 2 значения плотности тока насыщения, и значения скорости коррозии получены выше, чем для сталей группы 1.
- Самому высокому значению i 6,64 мА/см² соответствует самая высокая скорость коррозии в средах 1, 3, 4 (сталь К52-12 с большим количеством наноразмерных карбонитридных выделений).
- При решении потребителей использовать в средах 1-4 стали без хрома целесообразно проводить такие электрохимические испытания, ограничив допустимые значения плотности тока насыщения уровнем 6,5 мА/см².

Учитывая близость полученных значений скорости коррозии для разных сталей в средах 5 и 6, дополнительная оценка их коррозионной стойкости при аттестационных испытаниях нецелесообразна.

СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!

ГНЦ ФГУП
"ЦНИИчермет
им. И.П.Бардина"

ВЫКСУНСКИЙ
МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЙ
ЗАВОД

Сверхстойкий против водородного растрескивания прокат и трубы из него

Начальник отдела по исследованиям и разработкам
Инженерно-технологического центра
АО «ВМЗ», к.т.н.
Науменко Виталий Владимирович

Главный специалист
Инженерно-технологического центра
АО «ВМЗ»,
Мурсенков Евгений Сергеевич

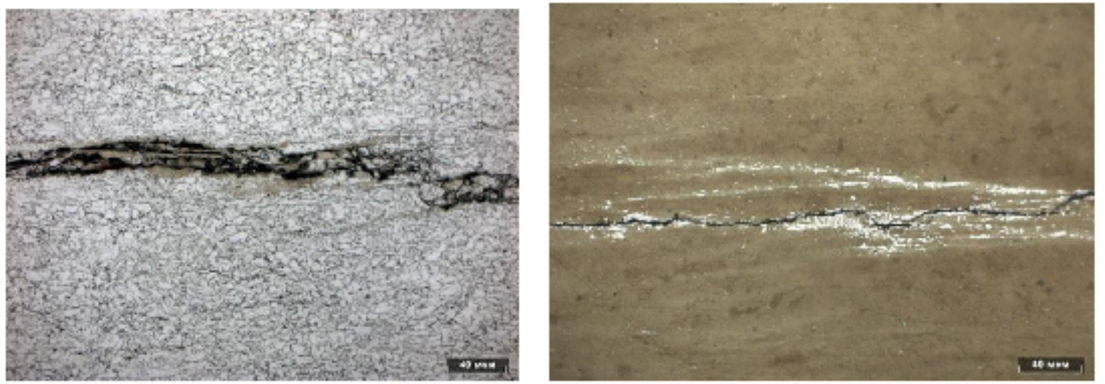
Совершенство продуманных решений

2021



Факторы, влияющие на стойкость металла против растрескивания в H_2S-содержащих средах

- содержание углерода, марганца, фосфора как основных ликвирующих элементов, ответственных за появление сегрегационной неоднородности и образование полос со структурами повышенной прочности
- содержание серы в металле, способной связываться с марганцем, что приводит к формированию включений MnS вытянутой формы в осевой зоне проката с протяженными границами
- содержание ниобия, титана, способных образовывать карбонитриды указанных химических элементов
- наличие неметаллических включений типа сульфидов марганца, карбонитридов ниобия и титана, оксисульфидов сложного состава, которые являются концентраторами напряжений в металлической матрице
- неоднородность металла в виде протяженных полос из твердых и хрупких высокоуглеродистых структур (пластинчатого перлита, вырожденного перлита, высокоуглеродистого бейнита) в осевой зоне металла



а б

Рис. 1 – Микроструктура и трещина ВР в осевой зоне; а – травление в нитале; б – травление в реактиве Ле Пера

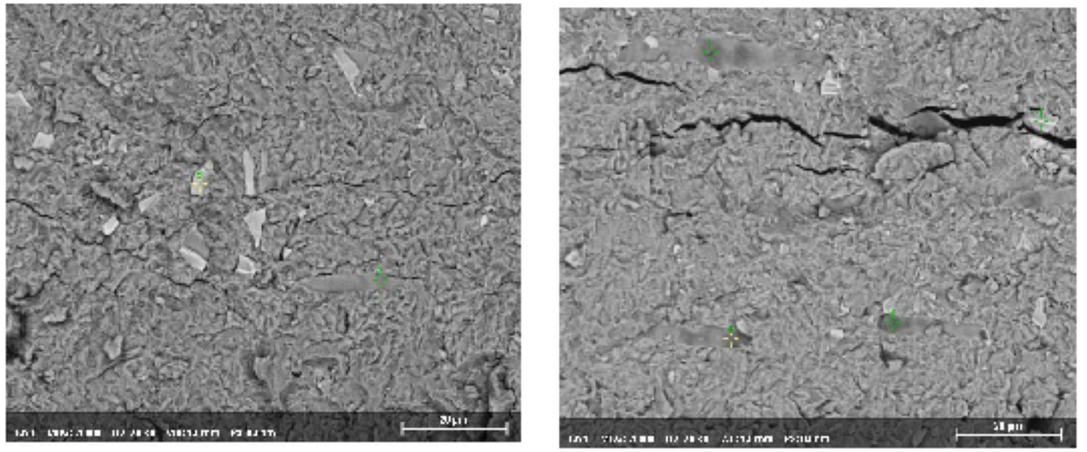


Рис. 2 – НВ по месту образования трещин

Основные подходы в повышении коррозионной стойкости металлопродукции в H_2S-содержащих средах



Исключение Nb, Ti, образующих карбонитриды

Повышение чистоты по НВ



Модифицирование стали ЩЗМ, РЗМ



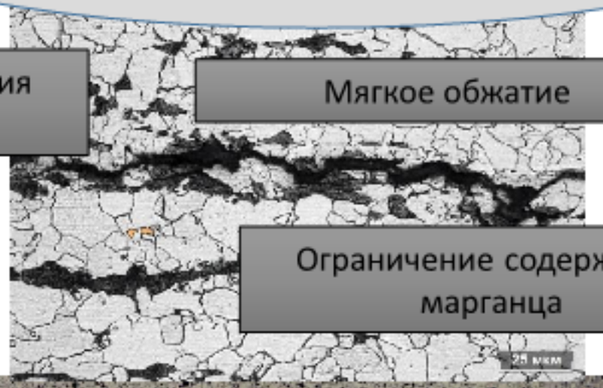
Устранение возможностей для **зарождения** трещин

Подходы к повышению стойкости стали к растрескиванию в среде сероводорода



Ограничение содержания углерода

Мягкое обжатие



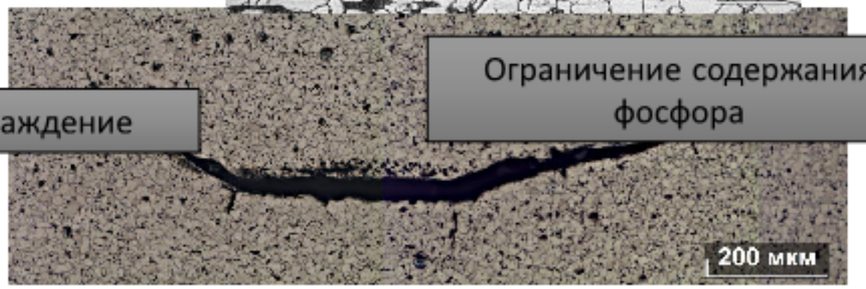
Ограничение содержания марганца

Устранение возможностей для **распространения** трещин





Ускоренное охлаждение



Ограничение содержания фосфора

Исследование структуры металла и неметаллических включений на стойкость против водородного растрескивания

Для исследований было выбрано две заготовки из промышленного сляба из низкоуглеродистой микролегированной стали, произведенного по двум различным технологиям.

На лабораторном стане ДУО 300 моделировали различных режимы ТМО и УО, которые позволили сформировать отличным друг от друга структурные состояния (Б, Б+Ф, Б+Ф+П, Ф+П) в металле.

В ходе коррозионных испытаний по стандарту NACE TM 0284 не выявлено явной зависимости между структурным состоянием металла и стойкостью против водородного растрескивания.



Рис. 1 – Лабораторный стан горячей прокатки ДУО 300 (ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина»)

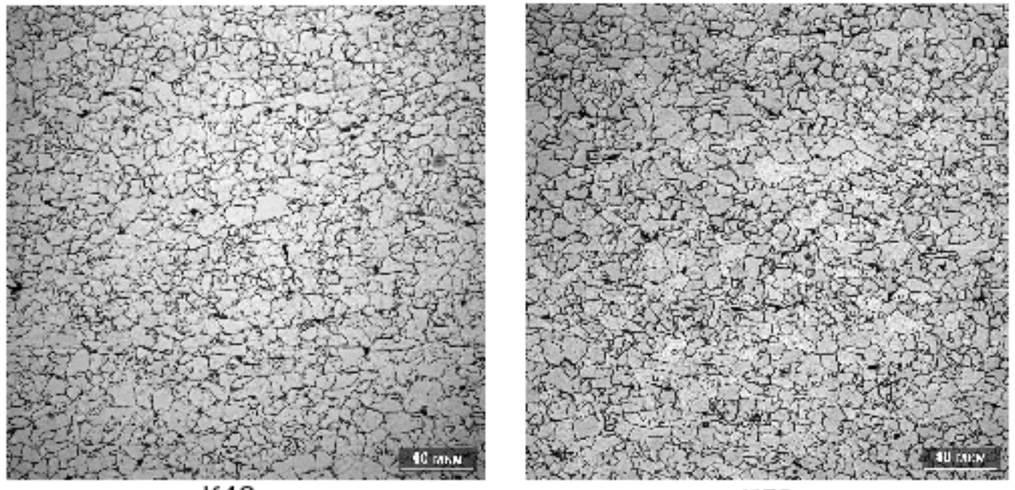


Рис. 2 – Наиболее характерный вид структуры после различных режимов ТМО и УО

Исследование однородности структуры металла на стойкость против водородного растрескивания

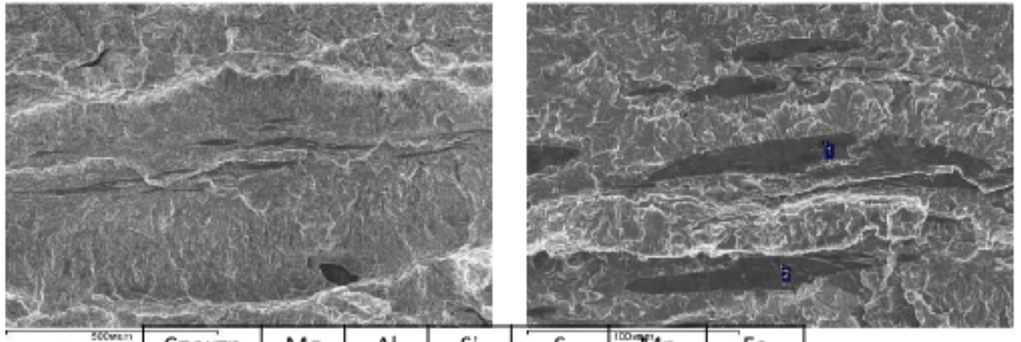
Таблица 1- Химический состав исследуемых сталей

Класс прочности	Массовая доля химического элемента, %							
	C	Si	Mn	P	S	V	N	Прочие
К48	0,05	**0,20**	**0,5**	0,004	0,001	**0,10**	**0,012**	
К52	0,05	**0,15**	**0,5**	0,005	0,002	**0,10**	**0,022**	Cr, Ni, Cu



К48 К52

Рис. 1 – Микроструктура исследуемых сталей



Спектр	Mg	Al	Si	S	Mn	Fe
1	0,41	0,15	0,23	18,36	24,40	56,45
2	-	-	-	7,94	14,10	77,96

Рис. 2 – НВ в области водородных трещин (К48)

Таблица 2- Результаты коррозионных испытаний стали **К48**

Номер рулона	Прокат						Труба					
	Первичные испытания, %			Повторные испытания, %			Основной металл, %			Сварное соединение,		
	CLR, %	CTR, %	CSR, %	CLR, %	CTR, %	CSR, %	CLR, %	CTR, %	CSR, %	CLR, %	CTR, %	CSR, %
01	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
02	**1**	0	0	**16**	**6**	**1**	**8**	**2**	-	-	-	-
03	**9**	**3**	**1**	0	0	0	**6**	**1**	0	0	0	0
04	**1**	0	0	**3**	**1**	0	-	-	-	-	-	-
05	0	0	0	**1**	0	0	0	0	0	0	0	0
Треб. НТД	**≤ 6**	**≤ 3**	**-**	**≤ 6**	**≤ 3**	**-**	**≤ 6**	**≤ 3**	**-**	**≤ 6**	**≤ 3**	**-**

Таблица 3 - Результаты коррозионных испытаний стали **К52**

Номер рулона	Прокат						Труба					
	Первичные испытания, %			Повторные испытания, %			Основной металл, %			Сварное соединение,		
	CLR, %	CTR, %	CSR, %	CLR, %	CTR, %	CSR, %	CLR, %	CTR, %	CSR, %	CLR, %	CTR, %	CSR, %
01	0	0	0	**1**	0	0	0	0	0	0	0	0
02	0	0	0	0	0	0	0	0	-	-	-	-
03	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
04	0	0	0	0	0	0	-	-	-	-	-	-
05	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Треб. НТД	**≤ 6**	**≤ 3**	**-**	**≤ 6**	**≤ 3**	**-**	**≤ 6**	**≤ 3**	**-**	**≤ 6**	**≤ 3**	**-**

Презентация ОМК

Исследование твердости осевой зоны показало

Поскольку трещины водородного происхождения в металле располагаются в осевой зоне проката, то провели исследование зависимости твердости осевой зоны металла и склонности к формированию трещин водородного происхождения на 86 промышленных плавках (~ 14 600 тонн проката).

Установлено, что при уровне твердости осевой зоны проката выше 200-210HV в металле периодически наблюдается присутствие трещин.

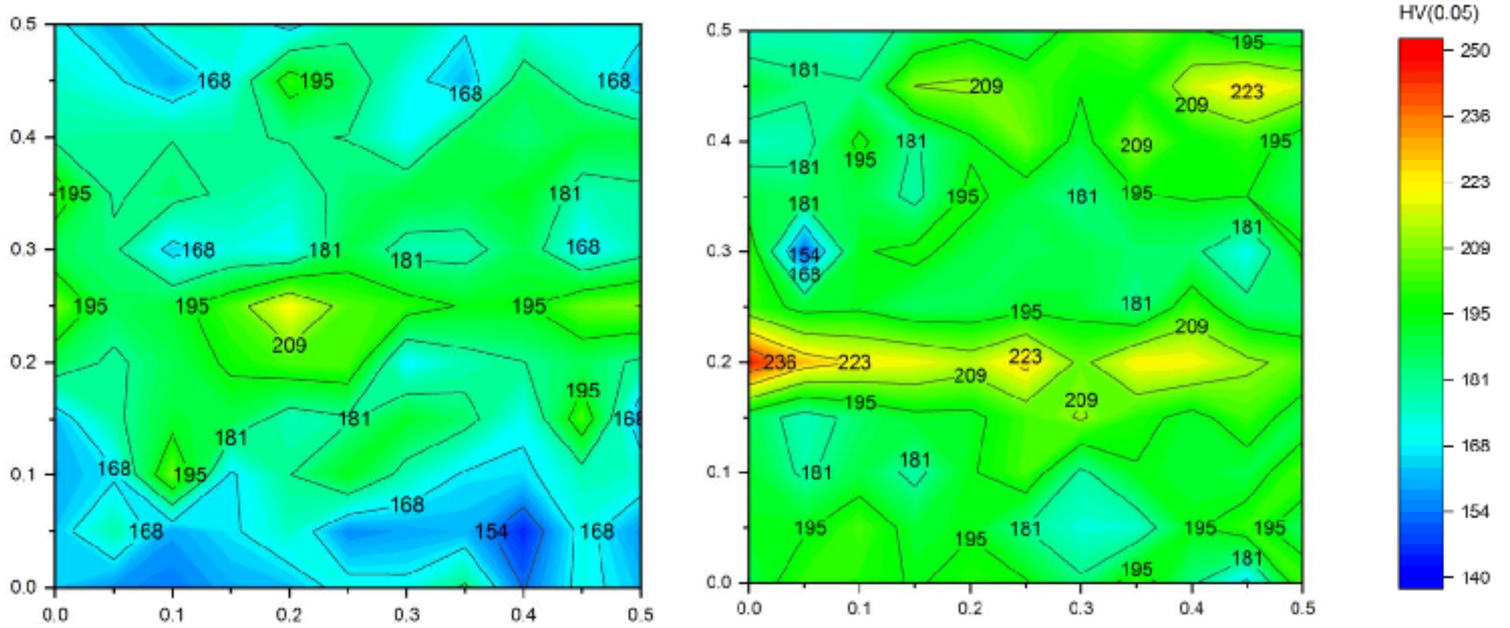
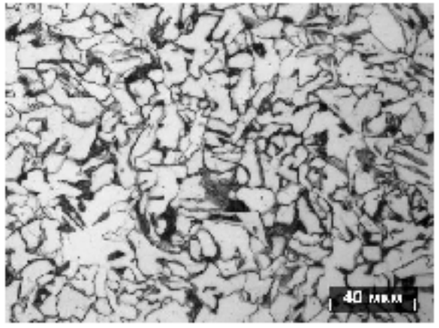


Рис. 1 – Карта распределения твердости по месту осевой сегрегационной неоднородности образцов от рулонного проката толщиной 10мм

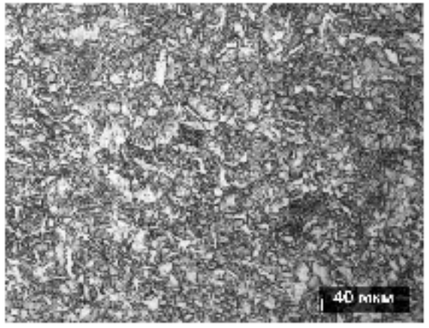
Исследование влияния режима термической обработки на стойкость против водородного растрескивания проката из стали с содержанием углерода 0,17-0,22%

Таблица 1- Химический состав исследуемых сталей

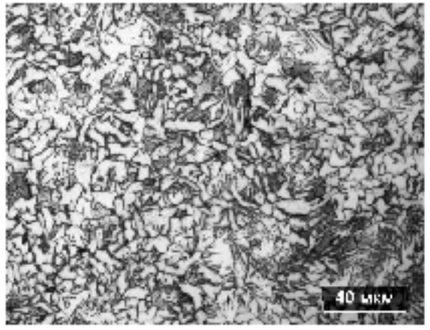
	Массовая доля химических элементов, %										
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	N	Ca	Al
Сталь	0,17-0,22	0,14-0,15	0,16-0,18	≤0,005	≤0,002	≤0,15	≤0,10	≤0,20	≤0,010	≤0,020	≤0,025



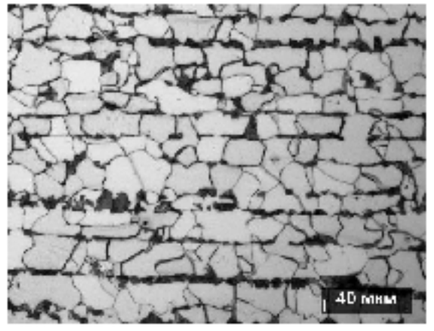
а



б

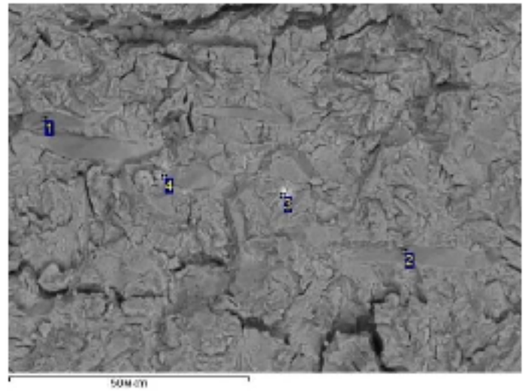


в



г

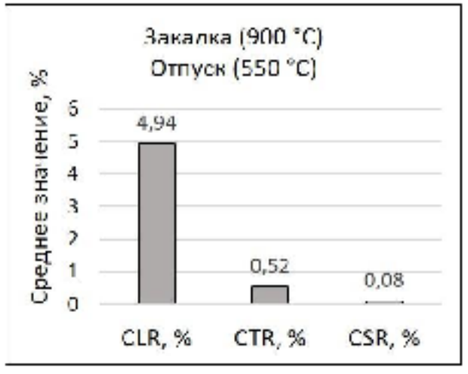
Рис. 1 – Микроструктура, сформировавшаяся после различных режимов ТО; а – исходное состояние, б – закалка 900+отуск 550; в – закалка 900 + отпуск 650; г – нормализация 900 + отпуск 650

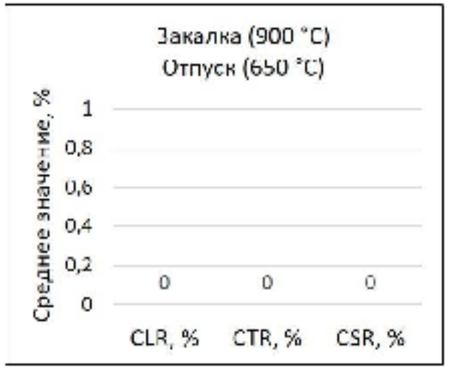


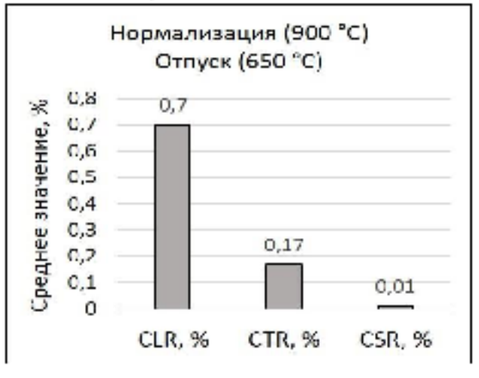
Спектр	O	Mg	Al	S	Mn	Fe
1	5.75	0.24	0.27	25.65	44.07	24.02
2		0.29	0.22	21.13	29.36	48.99
3	3.74		39,19	6.71	0.51	48.33
4	10.46	0.13	0.46	17,63	18,44	52.88

Рис. 3 - Вид и состав типичных неметаллических включений в зоне водородной трещины









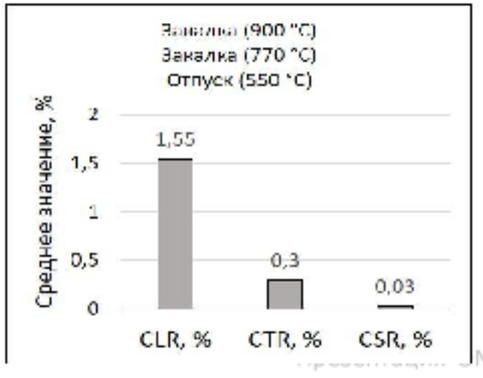


Рис. 2 - Стойкость против водородного растрескивания образцов от рулонного проката в различном состоянии

Исследование влияния термической обработки на стойкость против водородного растрескивания электросварных труб ø219х6 из стали с содержанием углерода 0,17-0,22%

Таблица 1- Химический состав исследуемых сталей

№ плавки	Массовые доли химических элементов, %									
	C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	Cu	N	Al
1815895	0,20	0,15	0,19	0,003	0,008	0,11	0,10	0,19	0,007	0,021
2011104	0,19	0,14	0,17	0,002	0,006	0,12	0,07	0,16	0,06	0,023

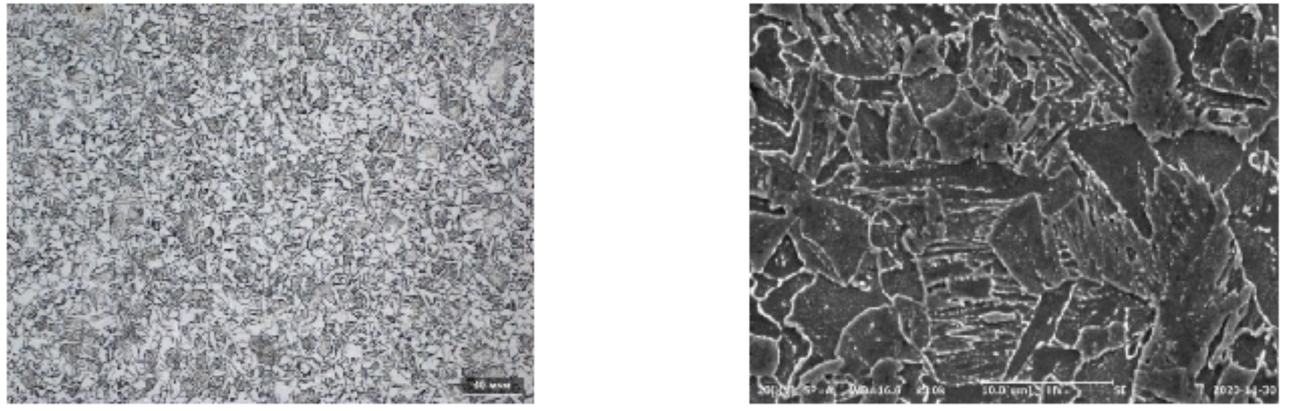
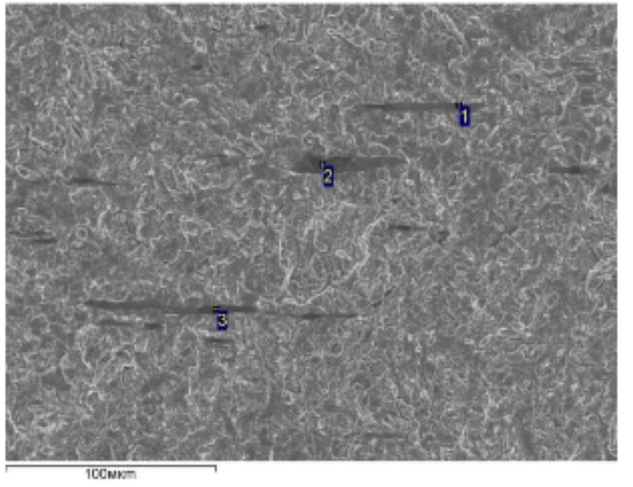


Рис. 1 - Микроструктура, сформировавшаяся в металле трубы после двойной ТО



Спектр	O	Mg	Al	Si	S	Ca	Mn	Fe
1	3.04	0.43	0.27	0.28	15.09		21.09	59.79
2	1.89	0.62	0.18	0.12	30.86	0.12	43.02	23.18
3	4.23	0.27	0.60	0.22	13.88		20.51	60.29

Рис. 2 - Вид и состав НВ в зоне водородной трещины образца от трубы после двойной ТО

Таблица 2 – Результаты кор. испытаний труб от пл. 1815895

Номер	CLR, %	CTR, %	Номер	CLR, %	CTR, %
1-19	0	0	31	5,08	1,93
20	9,92	5,52	32	37,08	12,53
21	8,08	3,96	33	7,58	3,89
23	10,0	8,44	34-45	0	0
24	4,33	3,85	46	4,55	1,72
25	7,67	5,15	47	8,17	4,8
26-30	0	0	48-50	0	0

Таблица 3 – Результаты кор. испытаний труб от пл. 2011104

Номер	CLR, %	CTR, %	Номер	CLR, %	CTR, %
1-23	0	0	87	0,93	0,26
24	2,67	0,7	88-100	0	0
25-72	0	0			
73	1,5	0,57			
74-84	0	0			
85	0,67	0,11			
86	0,51	0,18			

Проведенные многочисленные исследования сотрудников ИТЦ АО «ВМЗ» показали, что главной причиной низкой стойкости труб против растрескивания в среде сероводорода является скопление следующих неметаллических включений

- сульфиды марганца (MnS)
- карбонитриды ниобия и титана NbTi(C, N)

⇒ ≥95% всех исследованных трещин (осевые)

- оксисульфиды (продукты раскисления) CaAl (O, S) ⇒ ≤5% от всех исследованных трещин (вне осевые)

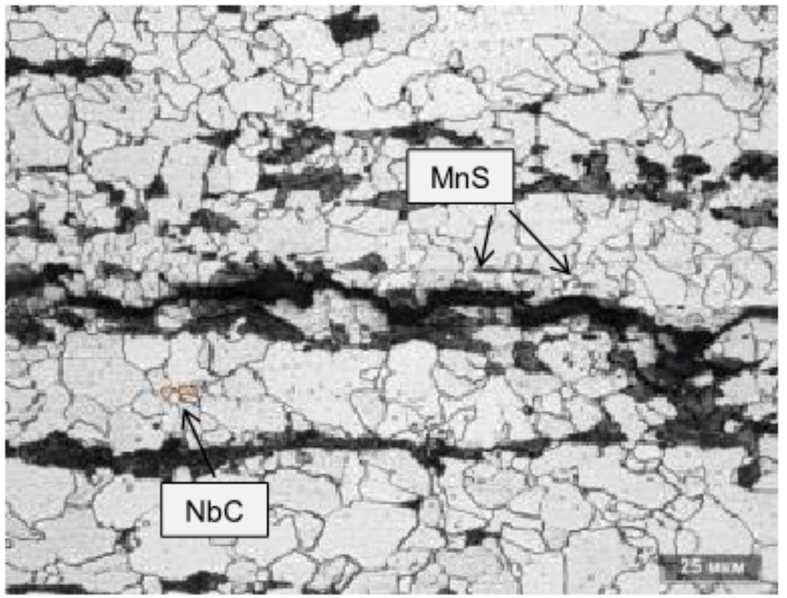
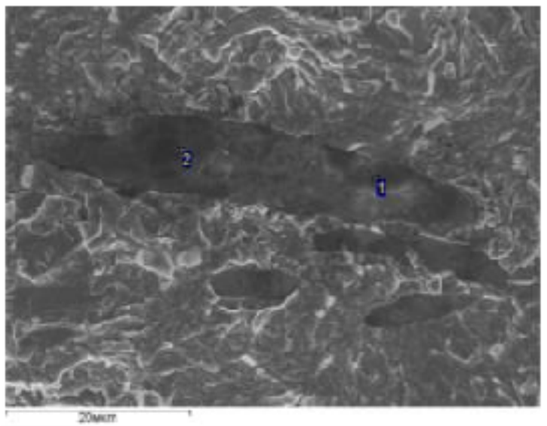
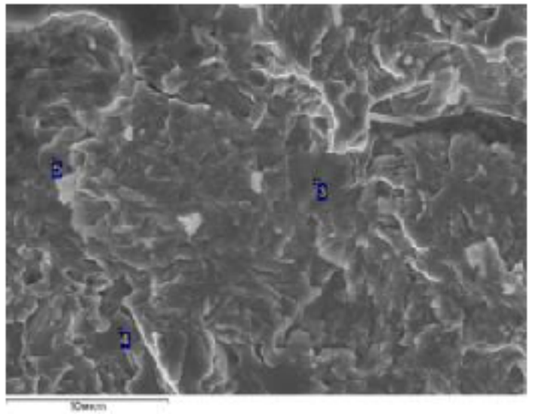


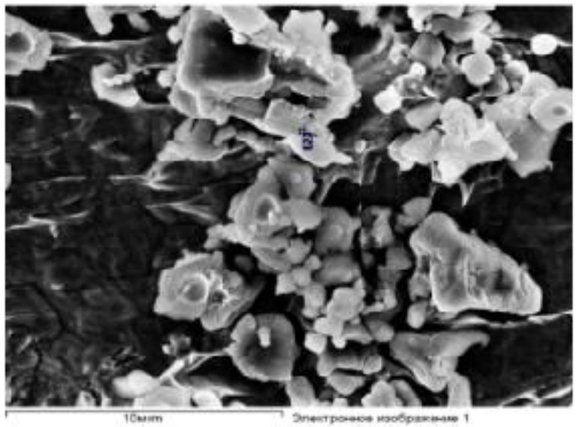
Рис. 1 – Неметаллические включения вблизи трещины водородного происхождения





Спектр	Массовые доли химических элементов, %							
	C	Al	S	Ti	Cr	Mn	Fe	Nb
1	14,92	0,40	0,69	0,35	0,61	36,63	33,11	13,29
2	7,50	-	0,73	-	-	64,57	21,88	5,33
3	17,96	-	-	0,71	-	-	13,23	68,09
4	9,78	-	-	-	-	-	64,41	25,81
5	16,52	-	-	-	-	-	9,92	73,56

Рис. 2 – Очаг зарождения трещины и микрорентгеноспектральный анализ НВ



Спектр	C	O	Mg	Al	S	Ca	Mn	Fe
1	1.80	47.28	11.78	27.55				11.59
2		12.20	1.78	3.34	6.41	31.40	-2.39	47.26

Рис. 3 – НВ в зон вне-осевой трещины

ПРОИЗВОДСТВО СТАЛЕЙ С ВЫСОКОЙ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТЬЮ К ВР



Выплавка в ДСП

- низкое содержание кислорода в полупродукте перед его выпуском из ДСП;
- стабильность температуры выпуска;
- минимальное содержание фосфора



Обработка на УКП

- ✓ обеспечение заданного химического состава стали;
- ✓ глубокое раскисление стали до [O] не более 5 ppm;
- ✓ глубокая десульфурация до [S]≤0,0010%;
- ✓ оптимизация шлакового режима

Обработка на ВД

- удаление водорода и азота;
- снижение вторичного окисления стали;
- эффективная модифицирующая обработка стали кальцием и РЗМ





Разливка на МНЛЗ

- ❖ равномерный теплоотвод с поверхности сляба;
- ❖ подбор режимов вторичного охлаждения слябов;
- ❖ применение «мягкого обжатия» сляба;
- ❖ исключение вторичного окисления металла в промежуточном ковше

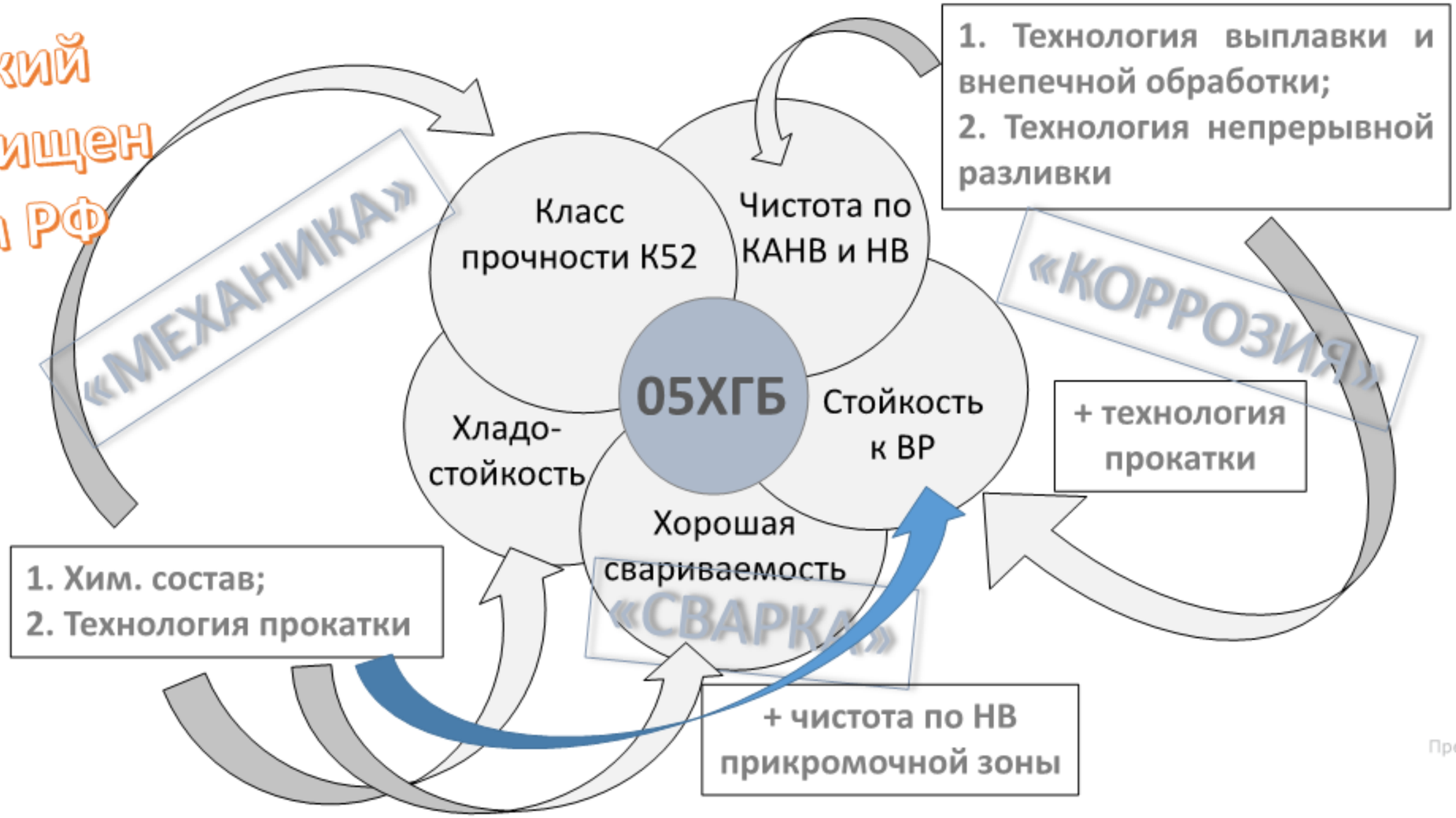
Технология защищена патентом РФ

Компания ОМК

РАЗРАБОТКА НОВОЙ СТАЛИ 05ХГБ С ПРИМЕНЕНИЕМ КОНЦЕПЦИИ НВП АО «ВМЗ»

В 2010 г. специалисты АО «ВМЗ» с привлечением ведущих научно-исследовательских организаций приступили к разработке инновационной трубной стали 05ХГБ

Химический состав защищен патентом РФ



Как широко известно, при повышении уровня прочности стали стойкость металла против водородного растрескивания снижается.

В 2020 году сотрудники ИТЦ АО «ВМЗ» завершили работу над усовершенствованием химического состава и технологии производства стали 05ХГБ класса прочности К56 без потери потребительских свойств.

05ХГБ К56

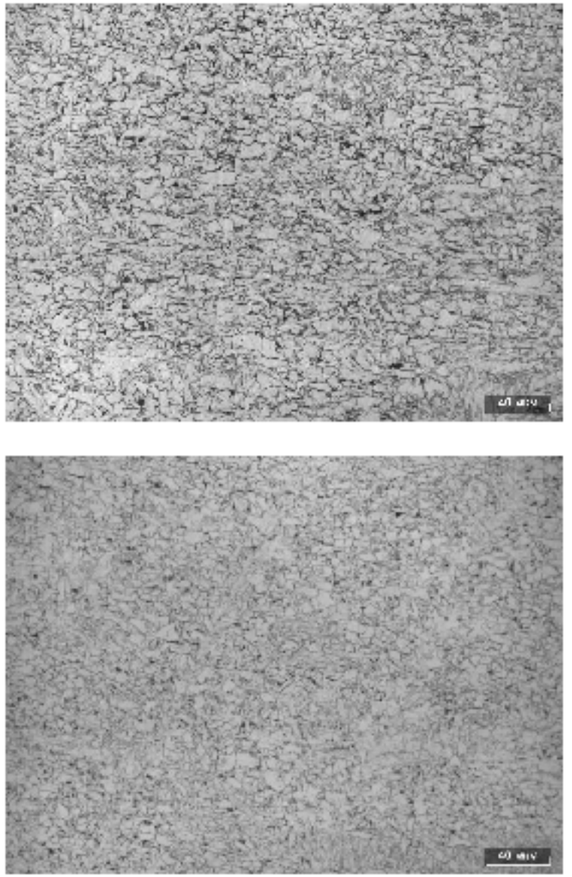


Рис. 1 – Микроструктура стали 05ХГБ, сформировавшаяся в прокате толщиной 8мм (а) и в трубе (б) диаметром 219мм

Таблица 1- Механические свойства

	Прокат	Труба основной металл / сварное соединение
Временное сопротивление, МПа	560-590	590-610 / 590-600
Предел текучести, МПа	470-520	480-530
Относительное удлинение, %	24-30	27-27
Ударная вязкость, (KCV-50) Дж/см2	Не менее 250	Не менее 200

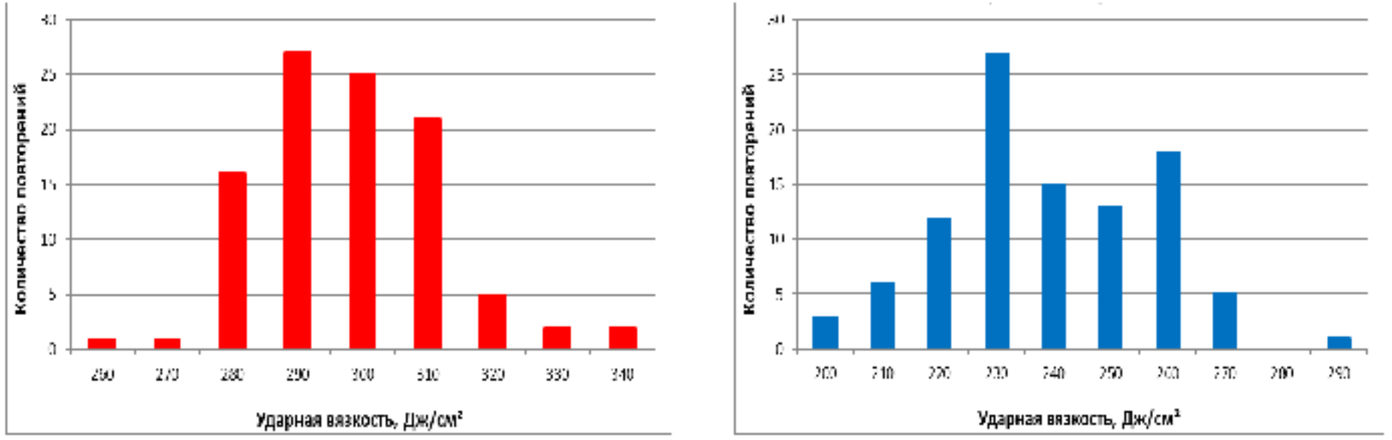
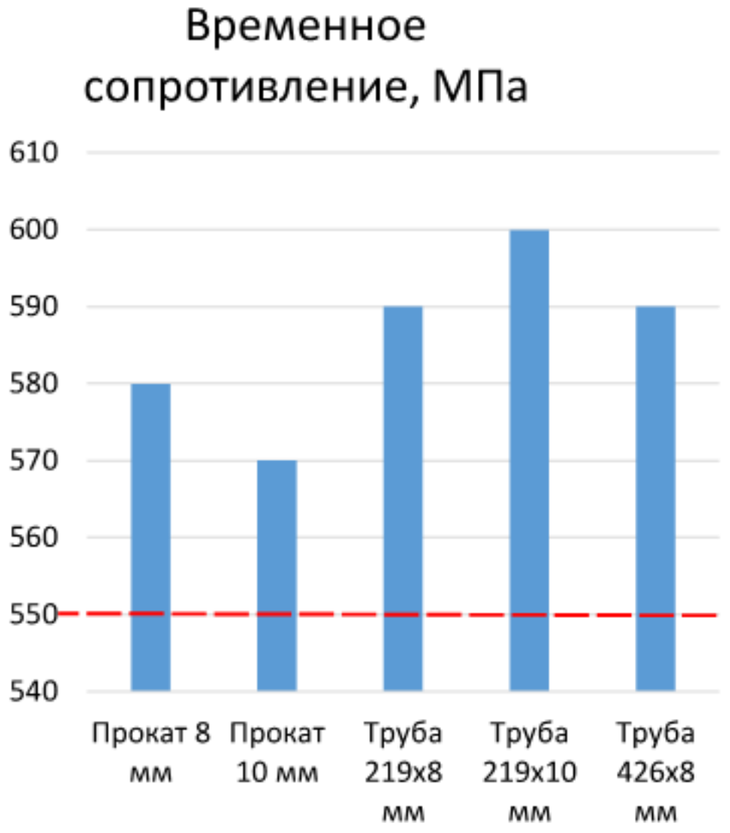


Рис. 2 – Гистограмма распределения ударной вязкости образцов Шарпи от прокат (а) и трубы (б), испытанных при температуре минус 50°С: а – образцы от проката толщиной 8мм в поперечном направлении (100 образцов); б – образцы от трубы диаметром 219мм в поперечном направлении (100 образцов)

Механические свойства 05ХГБ

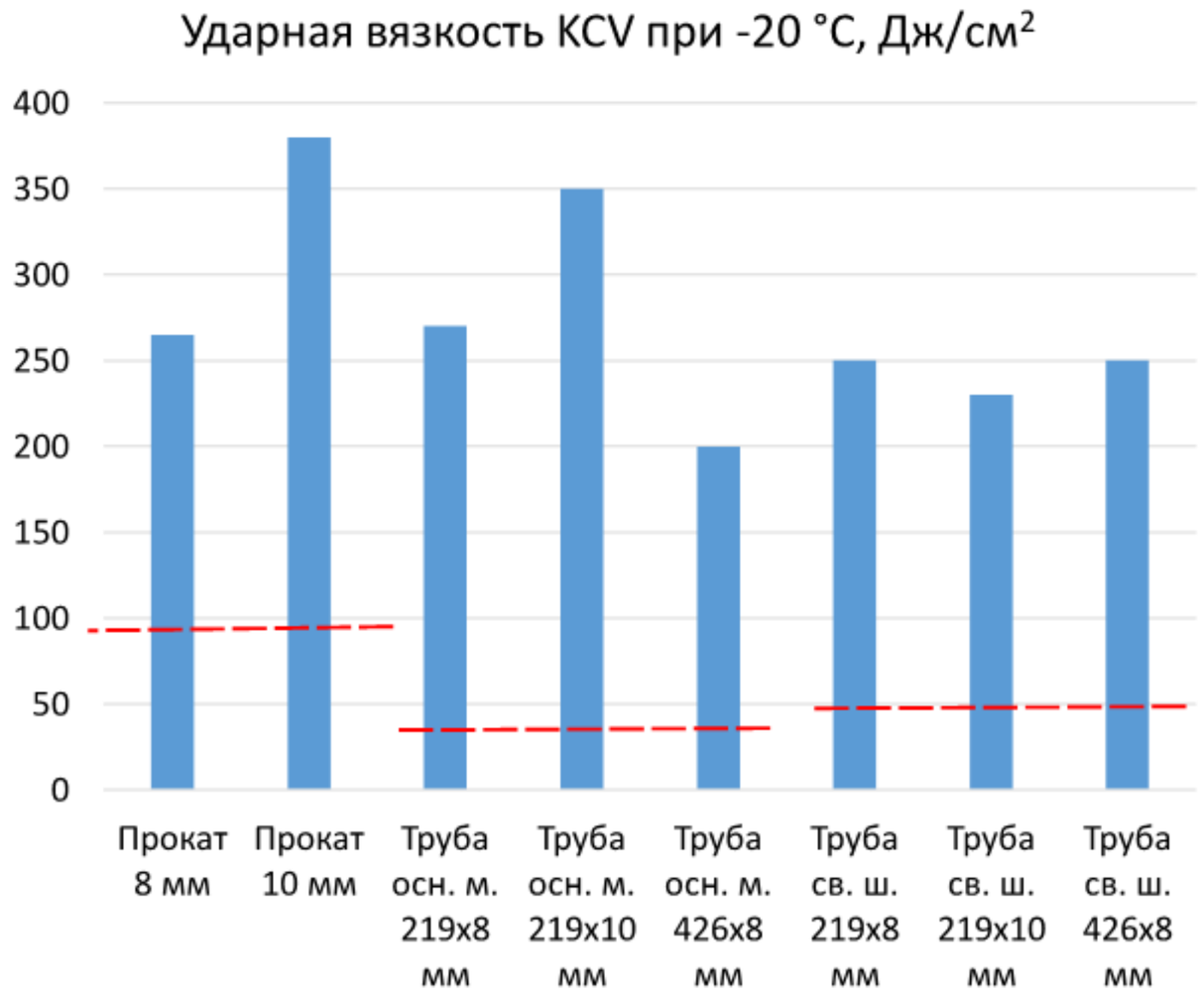


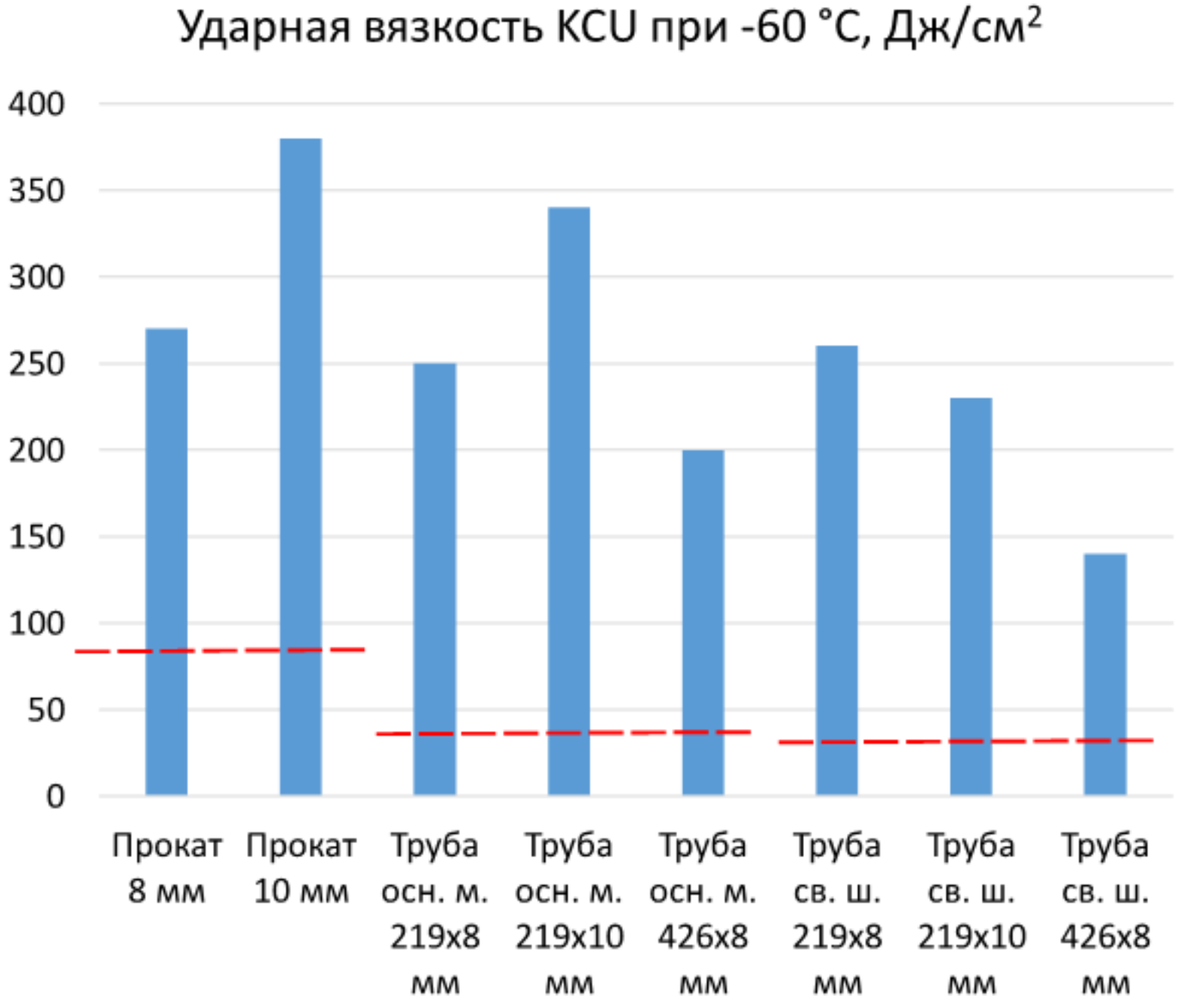




Класс прочности К56

Хладостойкость проката и труб 05ХГБ





Исследования проводились на поперечных образцах

Презентация ОМК

Стойкость против растрескивания в H2S-содержащей среде металла из стали 05ХГБ класса прочностиК56

№ обр.	CLR, %	CTR, %
1	0	0
2	0	0
3	0	0
4	0	0
5	0	0
6	0	0

Трещин нет

Прокат 8 мм

№ обр.	CLR, %	CTR, %
1	0	0
2	0	0
3	0	0
4	0	0
5	0	0
6	0	0

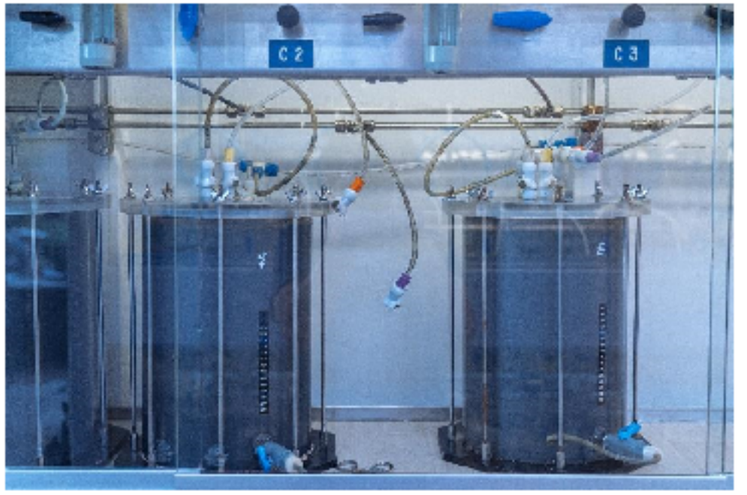
Трещин нет

Прокат 10 мм

№ обр.	CLR, %	CTR, %
1	0	0
2	0	0
3	0	0
4	0	0
5	0	0
6	0	0

Трещин нет

Труба 219х8 мм



Испытание образцов

№ обр.	CLR, %	CTR, %
1	0	0
2	0	0
3	0	0
4	0	0
5	0	0
6	0	0

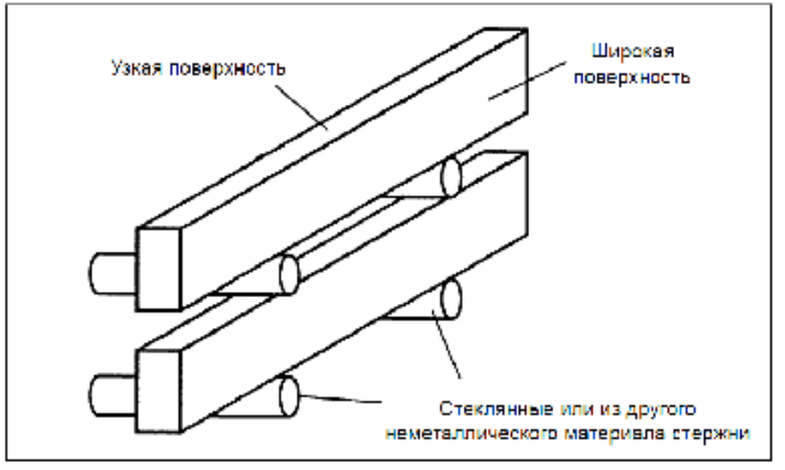
Трещин нет

Труба 219х10 мм

№ обр.	CLR, %	CTR, %
1	0	0
2	0	0
3	0	0
4	0	0
5	0	0
6	0	0

Трещин нет

Труба 426х8 мм



Ориентация испытуемых образцов в испытательном сосуде

В настоящее время большинство российских нефтяных компаний придерживается следующих требований по стойкости трубной продукции против водородного растрескивания:

CLR не более 6%, CTR не более 3%

Испытание проводят в соответствии со стандартом NACE TM 0284

по среднему значению по результатам испытаний трех образцов.

НТД на трубную продукцию: ТУ 1303-006.3-593377520-2003 (АО «ТНК»); ТУ 1380-075-05757848-2013 (ПАО «НК «Роснефть»), ТУ 1380-062-05757848-2014, ТУ 24.20.13-200-05757848-2018 (под заказы ПАО «Лукойл»), ТУ 24.20.13-222-05757848-2019 (ПАО «Газпром нефть»)

В последнее время требования к стойкости против ВР ужесточаются. В частности, по новым требованиям ПАО «НК «Роснефть»:

CLR не более 15%, CTR не более 5%, CSR не более 2%

Испытание проводят в соответствии со стандартом NACE TM 0284

по среднему значению для трех сечений одного образца.

НТД на трубную продукцию: ТУ 24.20.13-214-05757848-2019 (ПАО «НК «Роснефть»)

СВЕРХСТОЙКИЕ СТАЛИ ПРОТИВ ВОДОРОДНОГО РАСТРЕСКИВАНИЯ



Марки стали – **05ХГБ, 13ХФА, 09ГСФ, 20А, 20ЮЧ, К52, К56**
НТД - ТУ 1303-006.3-593377520-2003;
ТУ 1380-075-05757848-2013;
ТУ 1380-062-05757848-2014;
ТУ 24.20.13-200-05757848-2018;
ТУ 24.20.13-222-05757848-2019;
ТУ 24.20.13-214-05757848-2019

Сортамент:
Прокат толщиной 6,0-12,0 мм;
Трубы диаметром 219-530 мм

Выход годного по продукции сталей повышенной коррозионной стойкости с ужесточенными показателями стойкости в кислых (H_2S) средах, т.е. **CLR=0%, CTR=0%, CSR=0%**:
По рулонному прокату ЛПК – 99,0%

Заключение

1. Проведенные исследования влияния химического состава, режима контролируемой прокатки и ускоренного охлаждения, термической обработки на формирование структуры в прокате/трубе на стойкость против водородного растрескивания показали, что структурное состояние металла является второстепенным фактором (за исключением случаев ликвации углерода/марганца, образующих скопления грубых мартенситных, мартенсито-аустенитных составляющих повышенной твердости и с протяженными границами раздела с матрицей металла). Неметаллические включения являются (типа MnS, Nb,Ti(C,N), CaAl (O,S)) главной причиной образования водородных трещин в металле, а твердые и хрупкие составляющие структуры способствуют дальнейшему распространению трещин в металле.
2. На основе полученных результатов исследований разработана технология производства стали (патент РФ), позволяющая получать прокат с полным отсутствием трещин водородного происхождения (CLR=0%, CTR=0%) и изготавливать электросварные трубы из него.
3. Усовершенствован химический состав и технология производства проката и электросварных труб из стали 05ХГБ, позволяющие обеспечивать класс прочности металла К56 и высокую стойкость против водородного растрескивания.

Научно-техническая конференция

«КОРРОЗИЯ В НЕФТЯНОЙ И ГАЗОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ»

докладчик:
Авращенко Татьяна Борисовна
АО «ТАГМЕТ»

Таганрог 2021

Трубы стальные бесшовные для нефтяной и газовой промышленности, стойкие к коррозионному растрескиванию в H_2S и CO_2 средах



Виды бесшовных труб в коррозионно-стойком исполнении, производимые на АО «ТАГМЕТ»





Виды труб

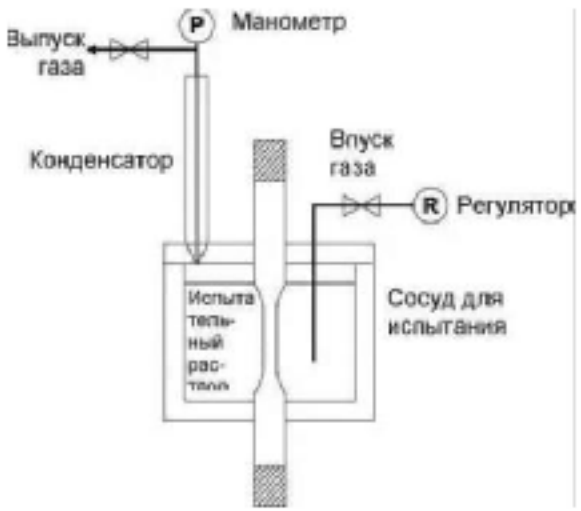
- Трубы для трубопроводов повышенной коррозионной стойкости
- Обсадные трубы и НКТ, стойкие к сульфидному растрескиванию

Стандартные методы коррозионных испытаний для труб нефтяного сортамента

ANSI/NACE TM 0177

методы испытаний металлов на сульфидное растрескивание под напряжением в H_2S средах

метод A
испытание на растяжение



метод C
испытание C – образного кольца



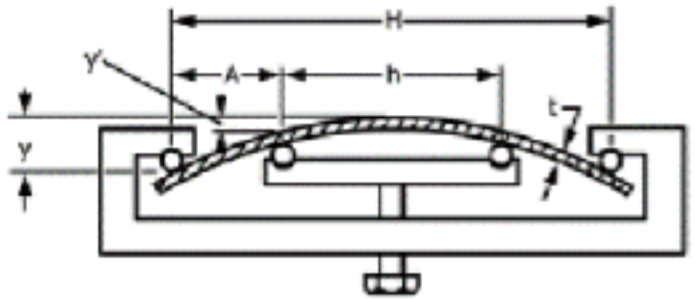
метод D
испытание двухконсольной балки



Стандартные методы коррозионных испытаний для труб нефтяного сортамента

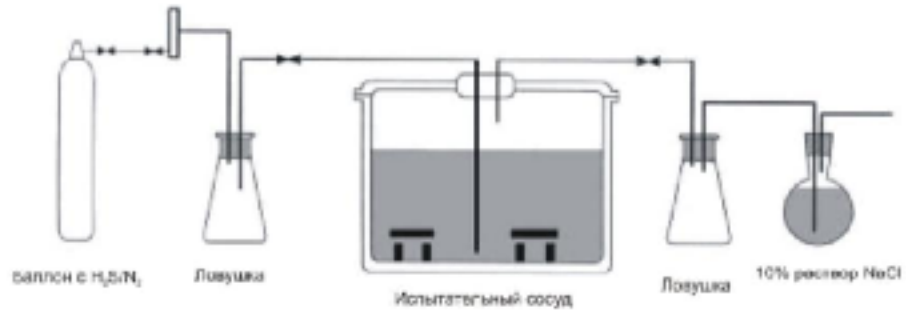
ASTM G39

испытание металлов на сульфидное растрескивание под напряжением методом изгиба образца тип «изогнутая балка»



ANSI/NACE TM 0284

метод испытания на стойкость к водородному растрескиванию



Испытание на скорость общей коррозии
5% - ный раствор хлорида натрия в дистиллированной воде, насыщенный CO_2

Трубы для трубопроводов повышенной коррозионной стойкости



Трубы для трубопроводов повышенной коррозионной стойкости

Требования нормативно-технической документации

Стандарт	Группа (класс) прочности	Коррозионные характеристики		
		Стойкость к сульфидному растрескиванию под напряжением SSC	Стойкость к водородному растрескиванию HIC	Скорость общей коррозии, мм/год
API Spec 5L приложение H *(для эксплуатации в кислых средах)*	**X52QS X65QS**	**ASTM G39 раствор A** 72% **σт**min	**CLR ≤ 15% CTR ≤ 5% CSR ≤ 2%**	не требуется
ТУ 1317-006.1-593377520 ТУ 14-3Р-124	**K52**	**Метод A, ASTM G39 раствор A** 72% **σт**min **Метод D** **K** ISSC ≥ 30 МПа*м1/2	**CLR ≤ 6% CTR ≤ 3% CSR ≤ 2%**	**0,5**
ТУ 14-3Р-163		**ASTM G39 раствор A** 72% **σт**min		не требуется
ТУ 14-3Р-167 *исполнение 4*	**K52**	не требуется	не требуется	**0,1**

CLR – коэффициент длины трещины;
CTR – коэффициент толщины трещины;
CSR – коэффициент чувствительности к растрескиванию
K ISSC – коэффициент интенсивности напряжений

Трубы для трубопроводов повышенной коррозионной стойкости



Выплавка полупродукта в ДСП:

- использование в качестве шлакообразующих материалов извести с массовой долей (CaO + MgO) не менее 90 %, содержание гидратной влаги не более 2 %;
- на протяжении всего выпуска плавки производится продувка металла в ковше аргоном, а также не менее 3-х минут после окончания выпуска металла из печи.

Внепечная обработка стали:

- полное раскисление стали (Al);
- вакуумирование (выдержка под глубоким вакуумом не менее 20 мин);
- модифицирующая обработка (порошковая проволока с наполнителем SiCa) с последующей «мягкой» продувкой аргоном 3-5 мин

Разливка стали:

- использование защитной трубы между сталеразливочным и промежуточным ковшами с подачей аргона (для предотвращения окисления жидкого металла);
- использование катушки ЭМП

Массовая доля примесей в готовой стали, % (не более)								
P	**S**	**Si**	**Ni**	**Cu**	**Ti**	**B**	**N**	**H_2**
Стандартные требования НД								
0,020	0,005	0,40	0,30	0,30	0,04	0,0005	0,012	2,0 ppm
Дополнительные требования АО «ТАГМЕТ»								
0,015	0,005 ***(0,003*)***	0,30	0,20	0,20	0,03 ***(0,015*)***	0,0005	0,008	2,0 ppm
Диапазон фактических значений								
0,0045-0,007	0,0020-0,0041	0,22-0,25	*0,008-0,15*	*0,11-0,18*	*0,0013-0,0027*	0,0003-0,0004	0,0048-0,0065	1,7-1,9

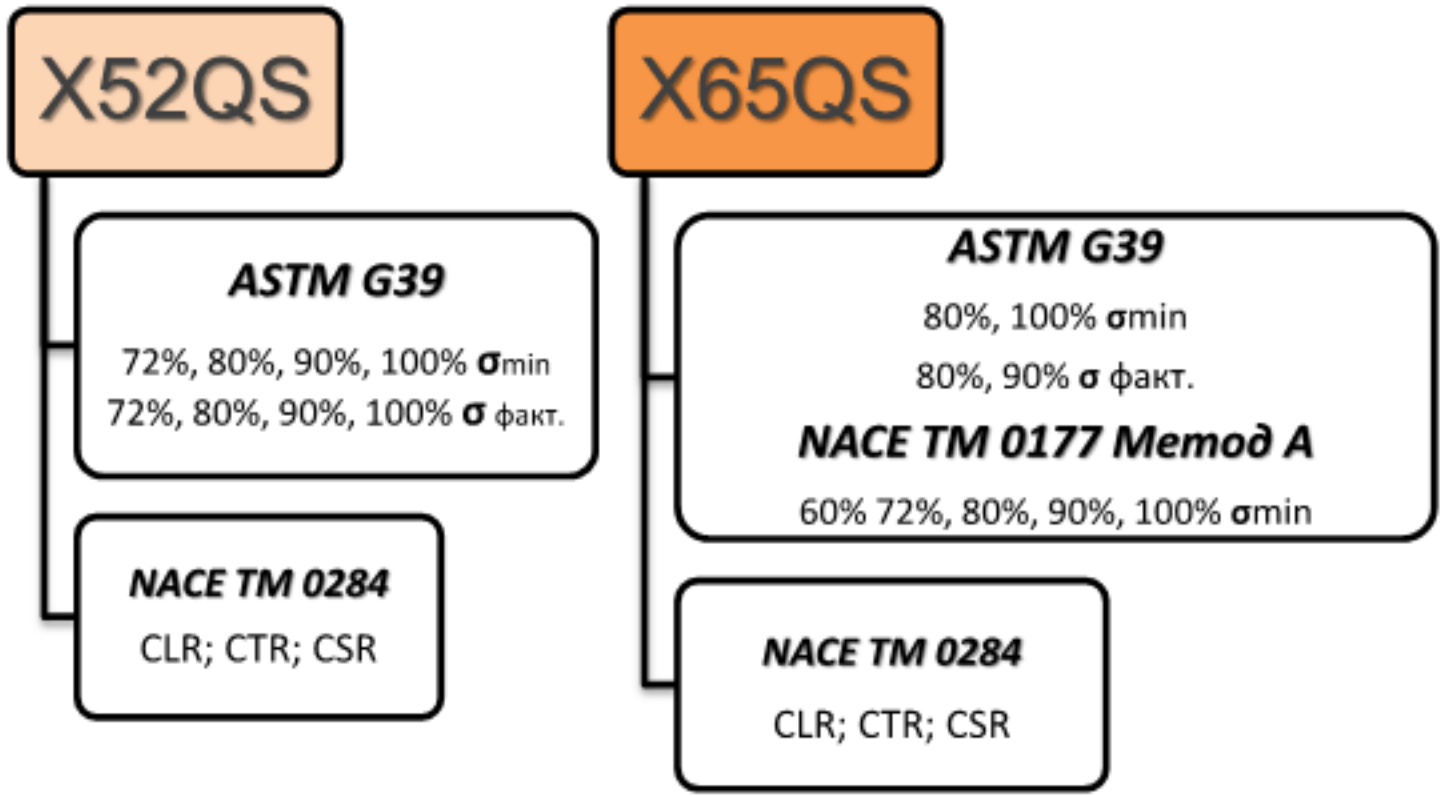
CE_{IIW} = C+Mn/6+(Cr+Mo+V)/5+(Ni+Cu)/15 - для сталей с содержанием C>0,12% - не более 0,42%

CE_{Pcm} = C+(Mn+Cu+Cr)/20+Si/30-Ni/60+Mo/15+V/10+5B – для сталей с содержанием C≤0,12% - не более 0,22%

***Ca/S** – не менее 1,0; **Al/N** – не менее 2,0; **(V+Nb+Ti)** – не более 0,15*

Трубы для трубопроводов повышенной коррозионной стойкости

Трубы для трубопроводов по API Spec 5L (Приложение H) для эксплуатации в кислых средах



06ГФБА

10ГФБА

Трубы для трубопроводов повышенной коррозионной стойкости

Трубы стальные нефтегазопроводные сероводородостойкие по ТУ 1317-006.1-593377520, ТУ 14-3Р-124 и ТУ 14-3Р-163 класс прочности К52 из стали марки 13ХФА

Коррозионные характеристики:

стойкость к SSC

- NACE TM 0177, метод А при нагрузке 72% от $\sigma_{т min}$ и метод D;
- ASTM G39, метод 4-х точечного изгиба;

стойкость к HIC по NACE TM 0284;

скорость общей коррозии – не более 0,5мм/год

Климатическое исполнение УХЛ (умеренный и холодный климат)

Наименование показателя	Требования НД	Фактические значения
Ударная вязкость KCV при минус 50°С, Дж/см²	не менее 98	более 320
Доля вязкой составляющей при минус 50°С, %	не менее 50	90-100
Ударная вязкость KCU при минус 60°С, Дж/см²	не менее 45	более 400

Величина ферритного зерна по ГОСТ 5639 – не крупнее №9

Полосчатость по ГОСТ 5640 – не более 2,0 балла

Дополнительные требования МУК ЕТТ «НК «Роснефть» (коррозионностойкое исполнение)

Загрязненность металла неметаллическим включениями	Средний балл по ГОСТ 1778, не более
Оксиды точечные (ОТ)	2,5
Оксиды строчечные (ОС)	
Силикаты хрупкие (СХ)	
Силикаты пластичные (СП)	
Силикаты недеформирующиеся (СН)	
Сульфиды (С)	**0,5**
Нитриды и карбонитриды строчечные (НС) и точечные (НС)	**1,0**

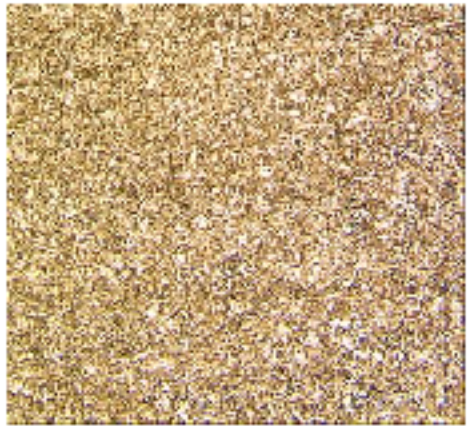
Трубы для трубопроводов повышенной коррозионной стойкости

Трубы стальные нефтепроводные для трубопроводов по ТУ 14-3Р-167 класс прочности К52, исполнение 4

Трубы коррозионностойкие и хладостойкие для трубопроводов, транспортирующих среды, содержащие CO_2:

скорость общей коррозии – не более 0,1мм/год

Загрязненность металла неметаллическим включениями	Средний балл по ГОСТ 1778, не более	
	ТУ 14-3Р-167	фактические значения
Оксиды точечные (ОТ)	2,5	0,5
Оксиды строчечные (ОС)		0,5
Силикаты хрупкие (СХ)		0,5
Силикаты пластичные (СП)		0
Силикаты недеформирующиеся (СН)		1,5
Нитриды и карбонитриды строчечные (НС)		0
Нитриды и карбонитриды точечные (НС)		0
Сульфиды (С)	1,5	0,5



x 200

Величина ферритного зерна по ГОСТ 5639 – №9,10
Полосчатость по ГОСТ 5640 – 0 балла

Дополнительные коррозионные испытания
(для исполнения 3)

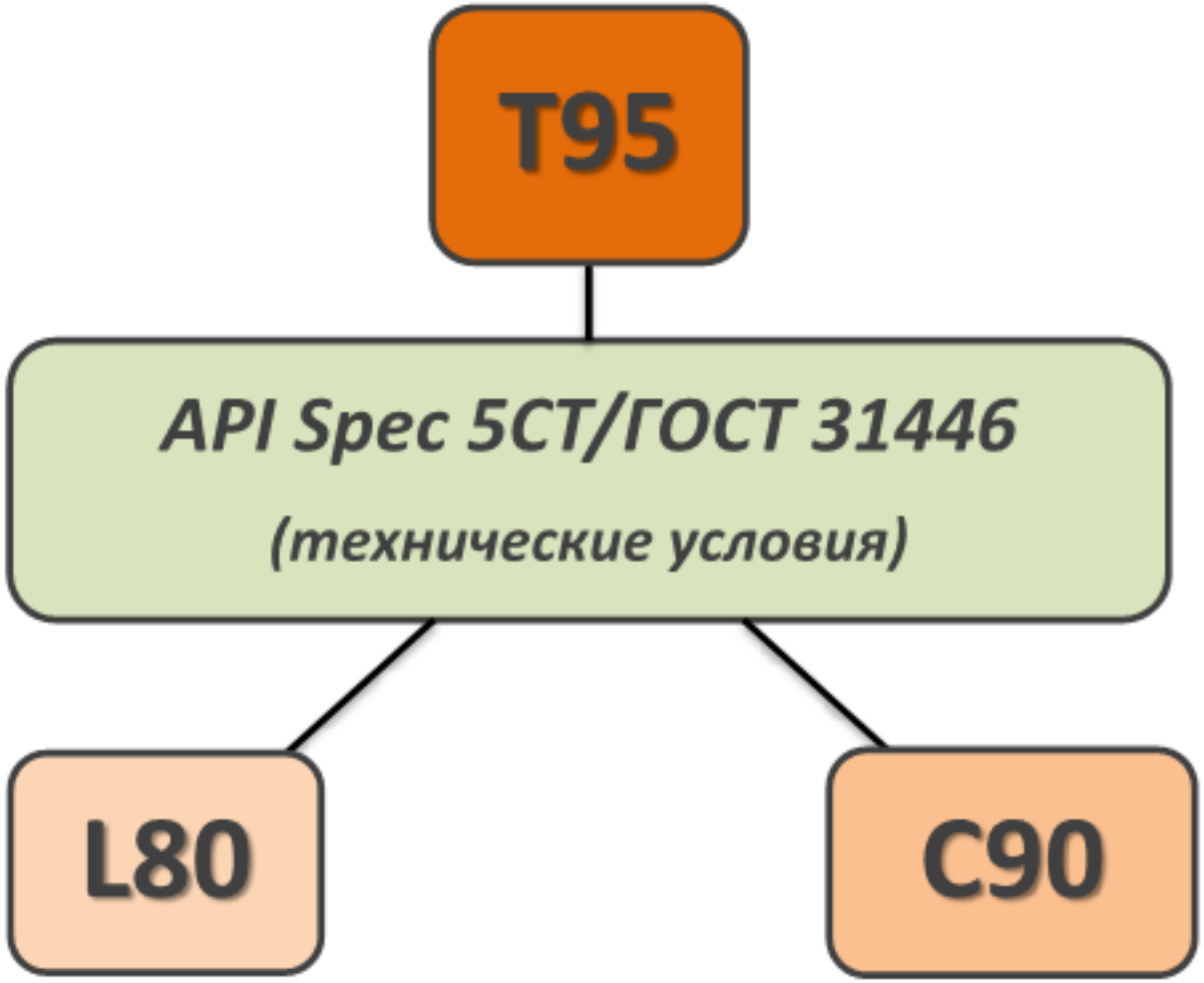
Испытание на водородное растрескивание (HIC)	CLR %	CTR %	CSR %
ТУ 14-3Р-167	не более 6	не более 3	не требуется
фактические значения	0	0	0

12ХГБА

Обсадные трубы и НКТ, стойкие к сульфидному растрескиванию



Обсадные трубы и НКТ, стойкие к сульфидному растрескиванию



Сортамент труб:
диаметр 114-203мм
толщина стенки 6,0-25,5мм

Стойкость к SSC

NACE TM 0177

метод А, раствор А

Обсадные трубы и НКТ, стойкие к сульфидному растрескиванию



Для производства обсадных труб и НКТ используются среднеуглеродистые низколегированные марки стали ***(C ≤ 0,27%).***
Основные легирующие элементы: ***(Mn+Cr+Mo+V+Nb) ≤ 2,5%***

Внепечная обработка стали:

- полное раскисление стали (Al и Ca);
- отдача легирующих элементов не позднее 20 мин до конца обработки на УКП;
- при достижении содержания серы не более 0,005% применяется попеременная продувка аргоном с низким расходом;
- *вакуумирование (выдержка под глубоким вакуумом не менее 20 мин);*
- *модифицирующая обработка* (порошковая проволока с наполнителем SiCa) с последующей «мягкой» продувкой аргоном 7мин;

Разливка стали

- защита от вторичного окисления стали (использование ассимилирующей ШОС и теплоизолирующей ШОС);
- использование катушки ЭМП

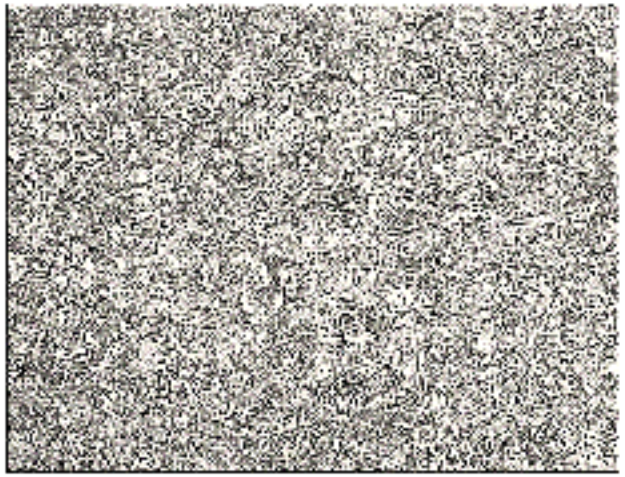
Химические элементы (примеси)	Массовая доля элементов в готовой стали, не более %		
	НД	*АО «ТАГМЕТ»*	*Фактические значения*
P	0,020	0,015	0,005-0,008
S	0,010	0,005	0,0020-0,0029
Ni	0,25	0,20	0,062-0,11
Cu	0,30	0,20	0,092-0,15
Ti	-	0,010	0,0027-0,0040
As	-	0,010	0,005-0,007
Sn	-	0,015	0,003-0,006
Sb	-	0,005	0,0013-0,0020
Pb	-	0,015	менее 0,001
B	-	0.005	0,003-0,004
Bi	-	0,005	менее 0,001
O_2	-	25ppm	17-20
N	0,010	0,008	0,0045-0,0073
H_2	-	2ppm	1,6-1,8

Виды дефектов	Величина дефекта макроструктуры заготовок, не более (балл)
Центральная пористость, ЦП	3
Осевая ликвация (осевая химическая неоднородность), ОЛ	2
Ликвационные полоски и трещины по сечению (радиальные), ЛПТ $_{общ}$	0
Ликвационные полоски и трещины осевые, ЛПТ $_{осев}$	2,0
Краевое точечное загрязнение, КТЗ	0
Пузыри, раковины, инородные металлические, неметаллические и шлаковые включения	0

Загрязненность металла неметаллическим включениями	Средний балл по ГОСТ 1778, не более
Оксиды точечные (ОТ)	1,5
Оксиды строчечные (ОС)	
Силикаты хрупкие (СХ)	
Силикаты пластичные (СП)	
Силикаты недеформирующиеся (СН)	
Сульфиды (С)	1,0 (0,5*)

Обсадные трубы и НКТ, стойкие к сульфидному растрескиванию





x 500

Вид термической обработки: **закалка с отпуском**

Термическая обработка труб производится в печах с шагающими балками, обеспечивающими равномерный нагрев труб по всей длине и периметру трубы

Закалка труб :

- в спрейерном устройстве

(одностороннее наружное охлаждение)

или

- в закалочной ванне

(двустороннее охлаждение с помощью системы внутренней закалки)

Отпуск при температуре ***> 680^{0}C***

Длительность отпуска ***не менее 2 часов***



Обсадные трубы и НКТ, стойкие к сульфидному растрескиванию

Обсадные, муфтовые и насосно-компрессорные трубы группы прочности L80 тип 1 (исполнение S) и C90

Стандарт	Основные требования стандартов			
	Стойкость к сульфидному растрескиванию под напряжением SSC *NACE TM 0177*	**Стойкость к водородному растрескиванию HIC** *NACE TM 0284*	**Прокаливаемость**	**Испытание на ударный изгиб, KCV** (при температуре испытания)
API Spec 5CT ГОСТ 31446	**Метод А** 80% **σт**min	не требуется	**90% мартенсита**	**0°С + ДВС**
ТУ 14-157-119	**Метод А** **90% σт**min	**CLR ≤ 15%** **CTR ≤ 5%** **CSR ≤ 2%**		**-60°С + ДВС**
Прокаливаемость - твердость HRC после закалки, соответствующая содержанию мартенсита в структуре; ДВС – доля вязкой составляющей в изломе ударных образцов				

C90 - метод D (испытание двухконсольной балки)

$K_{ISSC} \geq 33{,}0$ МПа*м$^{1/2}$

L80S - метод С (испытание С-образного кольца) под напряжением 80% **σт** min

Обсадные трубы и НКТ, стойкие к сульфидному растрескиванию

Обсадные и муфтовые трубы группы прочности Т95 и Т95SS

Наименование показателя	Основные требования НД		Выполнение дополнительных требований заказчика
	API Spec 5CT/ГОСТ 31446	ТУ 14-3Р-140	
Прокаливаемость	90%		**95%**
Диапазон предела текучести, МПа	655-758		**655-725**
Разброс значений предела текучести	-		**не более 30МПа** *(3 образца от одного изделия через интервал 120^0 по окружности)*
Испытание на ударный изгиб, KCV *(при температуре испытания)*	0^0C доля вязкой составляющей в изломе – не менее 75%		**-60^0C** **доля вязкой составляющей в изломе не менее 50%** *(исполнение SLT)*
Величина исходного зерна аустенита	5	6	**8**
Стойкость к сульфидному растрескиванию под напряжением SSC NACE TM 0177	Метод А 80% σtmin	Метод А 90% σtmin	**Метод А** **85% и 90% σtmin** **Метод D** **$K_{ISSC} \geq 33,0$ МПа*м $^{1/2}$**

Освоение производства новых видов труб в сероводородостойком исполнении (2021-2022г)

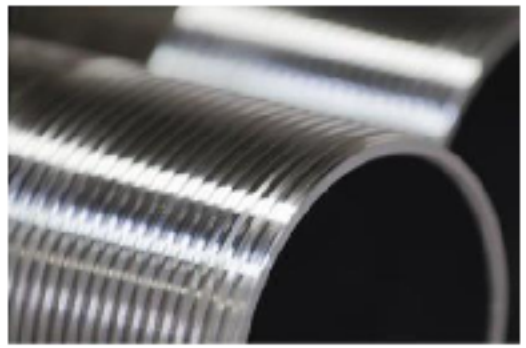
C110

- Обсадные трубы по API Spec 5CT
- Временное сопротивление разрыву – не менее 793 МПа;
  Предел текучести 758-826 МПа;
  Прокаливаемость – 95% мартенсита;
  Стойкость SSC по NACE TM 0177 метод А – 85% от **σт** min

SS 105

- Бурильные трубы по API Spec 5DP
- Временное сопротивление разрыву 790-970 МПа;
  Предел текучести 730-830 МПа;
  Прокаливаемость – 90% мартенсита
  Стойкость SSC по NACE TM 0177 метод А – 85% от **σт** min

Спасибо за внимание!







ЦНИИТМАШ
РОСАТОМ

Перспективы применения азотосодержащих коррозионностойких сталей в качестве конструкционных материалов деталей ответственного назначения

Л.Я. Левков, К.Н. Уткина, Д.К. Терехин, В.В. Орлов, И.А. Иванов

Докладчик: Ксения Николаевна Уткина,
старший научный сотрудник

Лаборатория спецэлектрометаллургии АО «НПО «ЦНИИТМАШ»

Перспективные конструкционные материалы

ЦНИИТМАШ
РОСАТОМ

Цель

- Создание условий для расширения отечественного производства перспективных коррозионностойких сталей для удовлетворения актуальных и перспективных потребностей промышленности

Реализация

Перспективные азотсодержащие стали:

- Высокопрочные аустенитные (ВАС)

- Дуплексные (ДС) и супердуплексные (СДС)

Задачи

- Разработка основных направлений совершенствования заготовительного производства в интересах машиностроительных отраслей, обеспечивающих технологическую независимость и снижение расходования материальных и энергетических ресурсов

Воздействие коррозионно-активных сред

ЦНИИТМАШ
РОСАТОМ

Низкотемпературная коррозия

Высокотемпературная коррозия

ОГРАНИЧИВАЕТ РЕСУРС:

- нефте-газопроводов;
- емкостей;
- кораблей;
- строительных сооружений
- горных и металлургических машин

- лопаток и роторов турбин;
- роторов и бандажей генераторов;
- трубопроводов ТЭС и АЭС

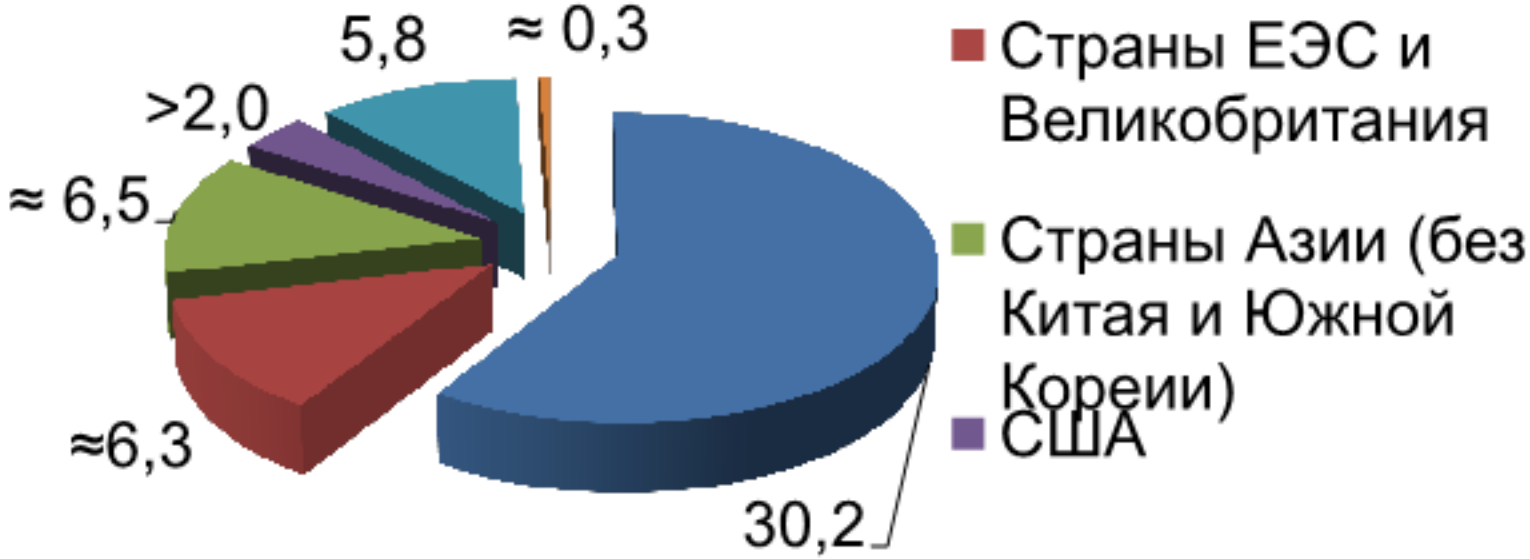
Ежегодные мировые потери от коррозии оцениваются в 2,2 трлн. $



* - Прогноз на основе данных CORRPRO

Мировое производство металлопродукции* из нержавеющих сталей, млн. т

ЦНИИТМАШ
РОСАТОМ



*** - Согласно отчету Международного форума нержавеющей стали (ISSF) за 2020 г. произведен 51 млн. т проката, литья, поковок из нержавеющих сталей**



Высокопрочные аустенитные стали

Дуплексные и супердуплексные стали

Коррозионностойкие стали, легированные азотом:

ЦНИИТМАШ
РОСАТОМ

1

- высокопрочные аустенитные стали, в которых азот наряду с марганцем заменяет никель в качестве аустенизирующего элемента, упрочняет твердый раствор и обеспечивает дисперсионное упрочнение металлической матрицы устойчивыми нитридами и карбонитридами;

2

- аустенитно-ферритные (дуплексные и супердуплексные) стали, в которых азот выполняет ту же функцию, обеспечивая эффективную защиту стали от питтинговой коррозии

Ежегодный рост производства супердуплексных и высокопрочных аустенитных сталей в мире составляет **3,5-5%** и сопровождается постоянным совершенствованием их эксплуатационных характеристик

Экспертная оценка перспективных потребностей машиностроительных отраслей промышленности РФ в ВАС до 2030 г.

ЦНИИТМАШ
РОСАТОМ

Энергетическое машиностроение
Поковки массой до 50 т;
лист толщиной до 100 мм;
трубы и корпусное литье

до 500 т/год

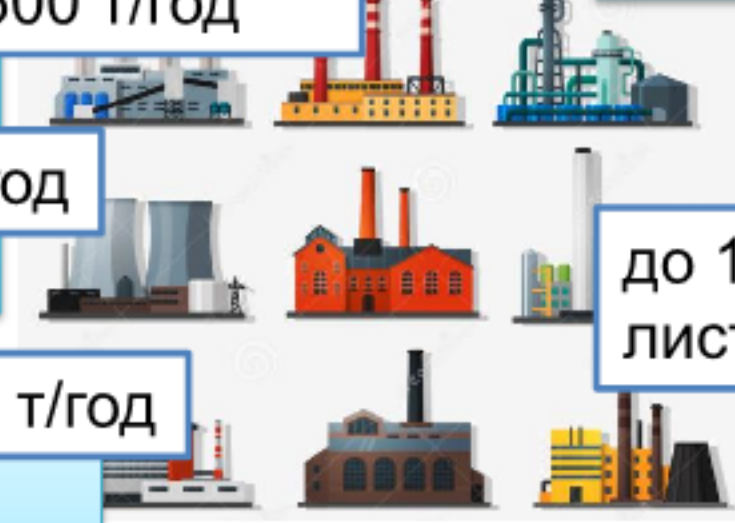
Автомобилестроение
криогенностойкий лист и сварочные материалы для емкостей и баллонов,
поковки, литьё и штамповки для роторов, лопаток и корпусов компрессоров и турбодетандеров

15-100 тыс. т листа/год

Атомное машиностроение
Заготовки корпусов, листы, поковки и отливки для реакторов БН
опреснительного оборудования АЭС

Не менее 600 т/год

до 200 т/год



Судостроение
Корпусной лист толщиной 10-12 мм;
Сортовой прокат, трубы и отливки

до 10 тыс. т листа/год

Электротехническая промышленность
Высокопрочные немагнитные бандажные кольца

до 250 т/год

Нефтегазовая промышленность
Немагнитные высокопрочные трубы управляемого бурения;
литье, поковки и трубы из коррозионностойких сталей для устьевого оборудования категории К3

до 1000 т/год

Химическая и ЦБ промышленность
Листы, трубы и поковки из супердуплексных сталей

1000 т листа/год

до 500 т/год

до 500 т/год

Особенности технологии и оборудования для производства ВАС

ЦНИИТМАШ
РОСАТОМ

Высокотемпературный переплав в электродуговых печах, конвертерах + VAD-VOD

• Чистые шихтовые материалы и максимальное использование отходов собственного производства

ЭШП

• Желательно, для крупных слитков необходимо

Горячая пластическая деформация

• Соблюдение узких интервалов горячей пластичности и обеспечение высоких скоростей деформации без захолаживания поверхности

Термо-обработка

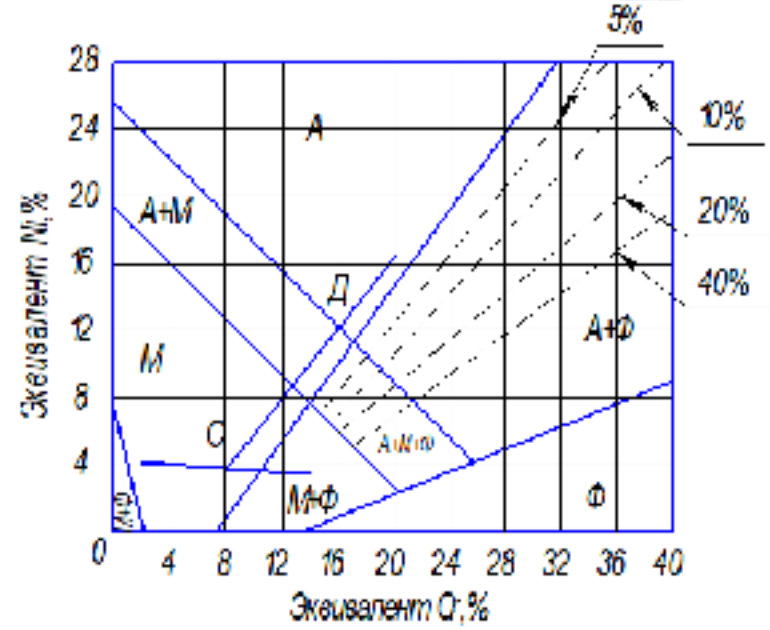


Диаграмма Шеффлера

Оценка склонности к питтинговой коррозии:

PREN=%Cr + 3,3*(%Mo + 0,5%W) + 16*%N

Сварка и аддитивные технологии

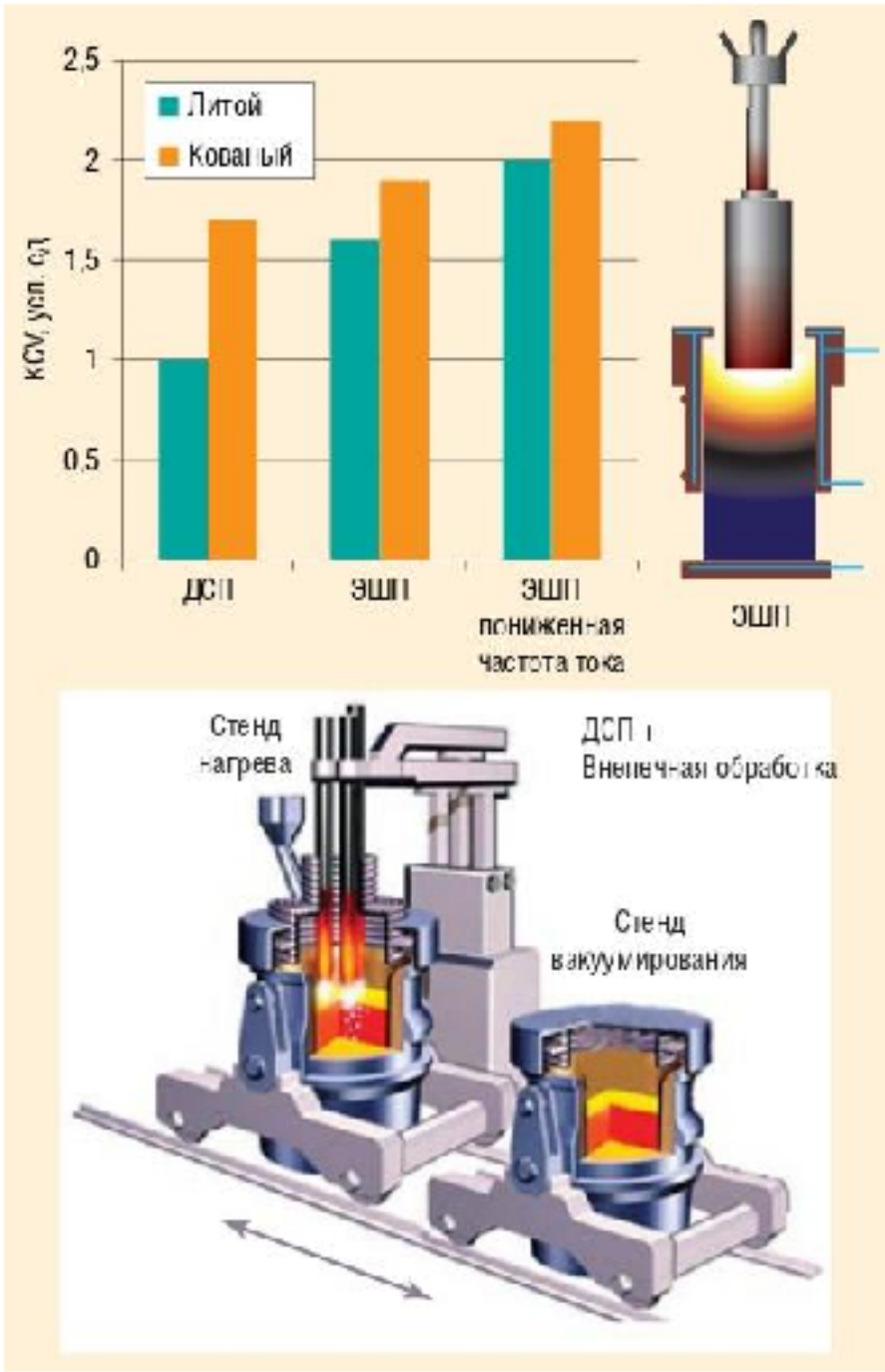
Контроль качества

Механическая обработка

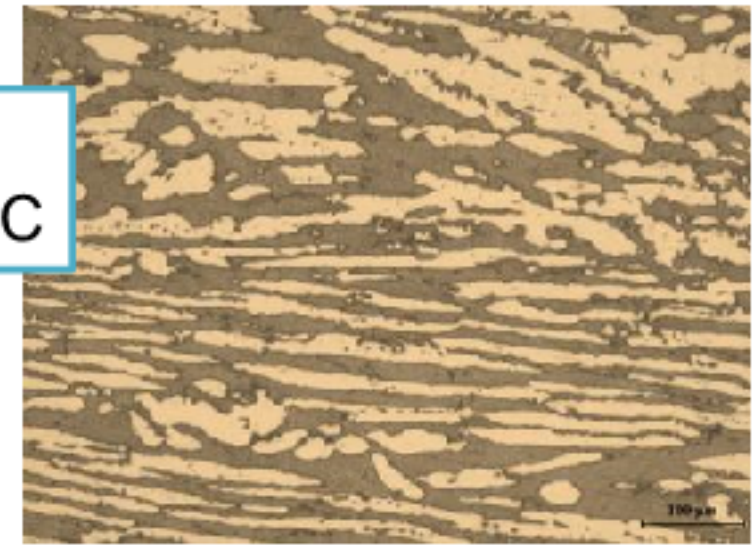
Особенности технологии и оборудования для производства дуплексных и супердуплексных сталей

ЦНИИТМАШ
РОСАТОМ

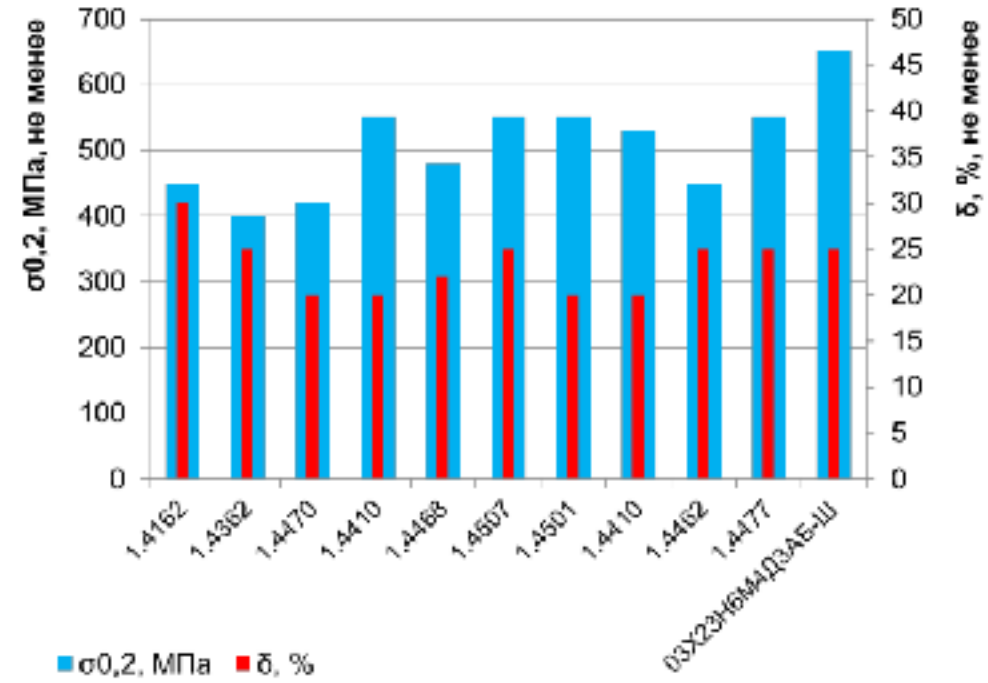
Технологическое обеспечение структурной стабильности ДС методом ЭШП



Типичная структура ДС



Механические свойства супердуплексной стали 03Х23Н6М4Д3АБ-Ш (PREN=46, феррит 50% - аустенит 50%)



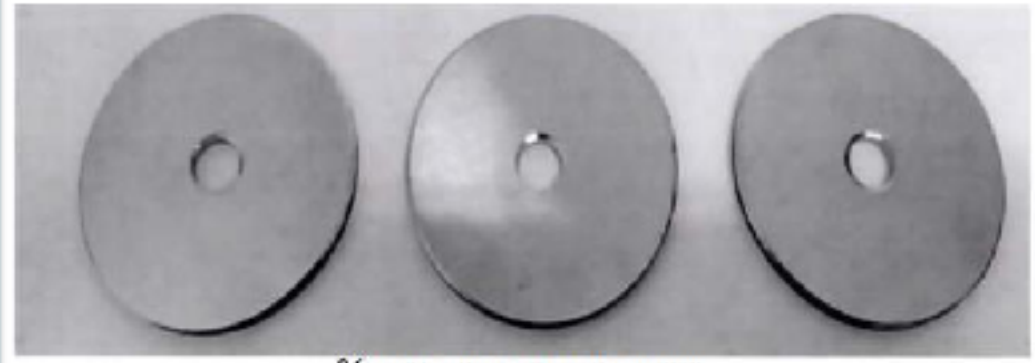
Исследование коррозионных свойств новой дуплексной стали 03Х23Н6М4Д3АБ-Ш

ЦНИИТМАШ
РОСАТОМ

PREN=46,
феррит 50% - аустенит 50%

Опытно-промысловые испытания образцов-свидетелей коррозии в трубопроводе обвязки скважины №2081 КГС №208 ГПУпРАО Газоконденсатного промысла №22 ООО «Газпром добыча Уренгой» показали: скорость общей коррозии 0,0007-0,0013 мм/год

Испытания в течение 30 суток (720 ч) на сероводородное растрескивание под напряжением, выполненные в соответствии с методикой стандарта NACE TM 0177 (метод А), показали отсутствие разрушения и трещин. Скорость общей коррозии в газовой фазе испытательной среды с равновесными парциальными давлениями сероводорода и диоксида углерода 1,5 МПа каждого составила 0,0013 мм/год. При увеличении до 50 крат питтинги не выявлены.



Образцы-свидетели до экспозиции:



Образцы-свидетели после экспозиции:

Существующие мощности для производства заготовок из ВАС, ДС и СДС

ЦНИИТМАШ
РОСАТОМ

- Ижорская промышленная площадка, Колпино, Ленинградская обл.;
- ПАО «Мечел», г. Челябинск;
- ПАО «Русполимет», г. Кулебаки, Нижегородская обл.;
- АО «МК Ормето-ЮУМЗ», г. Орск (в процессе реорганизации с 31.05.2019);
- ООО «Белэнергомаш – БЗЭМ», г. Белгород, (входит в АО «ОМК»).

Трубная Металлургическая Компания

К перспективным мощностям следует отнести проектируемый завод нержавеющих сталей в г. Волжске, рассчитанный на производство 500 тыс. т листового проката из нержавеющих сталей

Технико-экономические аспекты развития производства металлургических заготовок из ВАС для машиностроительных отраслей

ЦНИИТМАШ
РОСАТОМ

Суммарное удорожание ВАС составит 280 тыс. руб./т, т.е. не более 35%

15 кг ферро-молибдена (2400 руб./кг)

50 кг никеля (1800 руб./кг)

150 кг низкоуглеродистого феррохрома (340 руб./кг)

Среднелегированная сталь (750-1000 тыс. руб./т поковки)

Удельная прочность конструкций из ВАС до 3 раз выше, чем у конструкций из сталей, применяемых в настоящее время

Заключение

- Преимущества использования высокоазотистых аустенитных и аустенитно-ферритных сталей в качестве конструкционных материалов связаны с одновременным повышением:

  - конструкционной прочности в 2 раза по сравнению с традиционными аустенитными нержавеющими сталями,

  - вязкости и энергии разрушения при климатических и низких температурах в 3-10 раз по сравнению с низко- и среднелегированными конструкционными сталями,

  -высокой коррозионной стойкости, обеспечивающей допустимое снижение запаса толщины изделий в 20-150 раз, особенно при применении СДС;

- Результаты исследований АО «НПО «ЦНИИТМАШ» позволяют рассматривать разработанную коррозионностойкую супердуплексную сталь 03Х23Н6М4Д3АБ-Ш как перспективный конструкционный материал с высокими механическими свойствами, не склонный к хрупкому разрушению, устойчивый в агрессивных средах, включая конденсат природного газа с содержанием сероводорода и углекислого газа до 25 %, а также морскую воду и другие среды. Принципиальным преимуществом технологии в отношении аустенитно-ферритных сталей является управление процессом кристаллизации за счет последовательного наплавления слитка при ЭШП;

- Производственные мощности и технологические возможности российских машиностроительных предприятий позволяют обеспечить полный цикл изготовления широкой номенклатуры заготовок и изделий из коррозионностойких аустенитных и аустенитно-ферритных высокоазотистых сталей.