

УДК 620.19

И.Ю. Пышминцев¹, И.Н. Веселов¹, А.Г. Ширяев², Б.А. Ерехинский³, В.И. Чернухин³, А.Б. Арабей³

¹ ОАО «РосНИТИ» (Челябинск, Россия).

² ПАО «Трубная Металлургическая Компания» («ТМК») (Москва, Россия).

³ ПАО «Газпром» (Москва, Россия).

Разработка коррозионно-стойких труб для сред, содержащих сероводород

Описаны общие закономерности коррозионного растрескивания сталей, которое оказывает определяющее влияние на возможности применения труб высоких групп прочности для добычи углеводородов при высоких концентрациях сероводорода. Предложены меры, позволяющие обеспечить стойкость к растрескиванию сталей с пределом текучести не менее 620 МПа в водном растворе, насыщенном сероводородом. Показано влияние химического состава, термической обработки и параметров микроструктур в возможности достижения высоких пороговых напряжений в экономно легированных сталях. Приведены основные требования СТО Газпром к металлу обсадных и насосно-компрессорных труб групп прочности С90, Т95 и С110 в сероводородостойком исполнении, опыт освоения производства такой продукции в рамках программы научно-технического сотрудничества ПАО «Газпром» и ПАО «Трубная Металлургическая Компания».

Ключевые слова: сульфидное коррозионное растрескивание, стали для высокопрочных труб, рациональное легирование, технические требования, термическая обработка, микроструктура.

I.Yu. Pyshmintsev¹, I.N. Veselov¹, A.G. Shiryaev², B.A. Yerkhinskiy³, V.I. Chernukhin³, A.B. Arabey³

¹ RosNITI JSC (Chelyabinsk, Russia).

² TMK Public Company (TMK) (Moscow, Russia).

³ Gazprom Public Company (Moscow, Russia).

Development of corrosion-resistant pipes for hydrogen sulphide containing media

The common patterns for corrosion cracking of steels are described; it has a determining impact on possible applications of pipes of high strength groups to produce hydrocarbons at high concentrations of hydrogen sulfide. The measures were suggested to ensure cracking resistance of steels with yield point min 620 MPa in water solution saturated with hydrogen sulfide. The impact of chemical composition, heat treatment and parameters of micro structures is shown in the possibility to achieve high threshold stresses in economically alloyed steels. The main requirements of STO Gazprom to metal of H2S resistant casing and tubing pipes of strength groups C90, T95 and C11, experience in manufacturing of such products are stated as part of the scientific-technical cooperation program of Gazprom Public Company and TMK Public Company.

Keywords: sulfide corrosion cracking, steels for high-strength pipes, rational alloying, technical specifications, heat treatment, micro structure.

Вопросы повышения эксплуатационных характеристик стальных труб в средах, отличающихся высокой коррозионной активностью, становятся все более актуальными. Это имеет значение для труб, предназначенных как для транспортировки, так и для добычи углеводородов. В последние годы повышение стойкости металла

труб для магистральных трубопроводов к коррозионному растрескиванию под напряжением (КРН, или Stress Corrosion Cracking – SCC) и, в качестве частного случая, к сульфидному растрескиванию под напряжением (СРН, или Sulfide Stress racking – SSC) стало основным направлением исследований научных подразделений как производителей,

так и потребителей труб. Следует подчеркнуть, что данные процессы, как и сопутствующие им, являются частными в общем явлении растрескивания в различных средах, проявляющемся для широкого круга конструкционных материалов (Environmental Cracking – EC). В данной статье рассмотрены вопросы обеспечения стойкости к сульфидному

растрескиванию под напряжением насосно-компрессорных и обсадных труб, применяемых для добычи углеводородов, с описанием основных подходов к решению задачи и результатов их практической реализации.

В общем случае растрескивание при нагружении в определенной среде, происходящее путем медленного стабильного и предсказуемого развития трещин или внезапного катастрофического разрушения, связывают с процессами коррозионного воздействия на поверхностные слои металла, в частном случае – стали, и их охрупчиванием в результате насыщения водородом. Для труб, применяемых для добычи углеводородов, содержащих значительное количество сероводорода, это означает развитие специфических видов разрушения. Внутренние разрывы либо вздутия на поверхности, называемые блистерингами, наблюдаются, как правило, в сталях, используемых для производства линейных труб с относительно невысокими прочностными свойствами, в результате диффузии водорода коррозионного происхождения и его скопления на дефектах кристаллического строения стали (ловушках). В результате становится возможной рекомбинация атомов в молекулы, главным образом на границах матрицы и неметаллических включений, на протяженных участках сопряжения феррита и вытянутых упрочняющих структурных составляющих, что может приводить к раскрытию трещин. Это происходит без приложения внешней нагрузки, только за счет напряжений, создаваемых вблизи таких мест, что определило название явления – растрескивание, вызванное водородом (Hydrogen Induced Cracking – HIC), или водородное растрескивание (ВР). Зарождению и развитию трещин может способствовать наличие внешних или внутренних растягивающих напряжений. Явление развивается достаточно быстро, поскольку определяется скоростью перемещения и рекомбинации

легко диффундирующего в железе при комнатной температуре атомарного водорода. Поэтому стандартный тест проводят путем погружения образцов в модельный раствор, насыщенный сероводородом, на 96 часов [1].

Обычно в более прочных сталях (с пределом текучести 500 МПа и выше) данное явление не наблюдается. Для таких сталей, применяемых для изготовления обсадных и насосно-компрессорных труб, характерно другое явление – СРН, заключающееся в зарождении на поверхности изделия трещин коррозионного происхождения и их распространении внутрь, в плоскости, преимущественно перпендикулярной приложенной растягивающей нагрузке. Зарождение и рост трещин происходит только в случае воздействия в течение длительного времени напряжения выше определенного, которое является свойством материала. Характерно, что к такому разрушению в общем случае оказываются склонными наиболее прочные материалы, что предопределило невозможность применения высокопрочных сталей в контакте со средой, содержащей влажный сероводород, с одной стороны, и необходимость поиска эффективных решений по подбору материалов и способов их упрочнения, совместимых с эксплуатацией в так называемых кислых средах под воздействием значительных напряжений, с другой стороны. Такая работа привела к постепенному перемещению сферы применимости конструкционных сталей в область более высоких напряжений, однако вопросы сопротивления СРН высокопрочных сталей продолжают привлекать внимание исследователей и инженеров во всем мире.

На сегодня не существует достаточно строгих теорий, которые бы полностью объясняли поведение материалов, наблюдаемое в лабораторных условиях или на практике. Тем не менее последние достижения в области металлургии стали и технологий ее обработки позволили обеспечить определенный про-

гресс при разработке материалов для труб различного назначения, обладающих повышенной стойкостью против СРН. Очевидно, что распространение трещин при этом является результатом комбинированного и синергетического взаимодействия приложенной механической нагрузки и коррозионных процессов. Синергетическое воздействие – одно из основных условий этого явления. Зачастую СРН ошибочно трактуют как последовательные процессы образования дефектов на поверхности в результате коррозионного воздействия и их раскрытия при достижении критической для данного материала величины. Наличие растягивающих напряжений, величиной не превышающих предела текучести материала, является необходимым условием для развития данного процесса. Напряжения могут быть приложенными (внешними), а также внутренними (остаточными), однако на практике создание остаточных сжимающих напряжений зачастую является эффективным способом предотвращения разрушений.

Принято считать, что по ряду признаков рассматриваемое явление можно отнести к задержанному разрушению, при котором трещина после зарождения развивается с очень малой скоростью (от 10^{-9} до 10^{-6} м/с) до тех пор, пока величина напряжения в оставшемся сечении не приблизится к пределу прочности материала. Обычно выделяют три стадии данного процесса:

- стадия 1 – зарождение трещины;
- стадия 2 – стабильный рост трещины;
- стадия 3 – ускоренный рост трещины и полное разрушение.

Проявление данных стадий обычно более или менее заметно в зависимости от выбранных методов исследования. Наименее изученным и однозначным в настоящее время является процесс зарождения трещины, что в большой степени связано с трудностями экспериментального наблюдения данной стадии. Тем не менее признаются три основных механизма зарождения КРН:

Ссылка для цитирования (for citation):

Пышминцев И.Ю., Веселов И.Н., Ширяев А.Г., Ерехинский Б.А., Чернухин В.И., Арабей А.Б. Разработка коррозионно-стойких труб для сред, содержащих сероводород // Территория «НЕФТЕГАЗ». 2016. № 7–8. С. 62–70.

Pyshmintsev I.Yu., Veselov I.N., Shiryaev A.G., Yerkhinskiy B.A., Chernukhin V.I., Arabey A.B. Development of corrosion-resistant pipes for hydrogen sulphide containing media (In Russ.). Territorija «NEFTEGAZ» = Oil and Gas Territory, 2016, No. 7–8, pp. 62–70.

Таблица 1. Механические свойства насосно-компрессорных труб и муфт в сероводородостойком исполнении [8]
Table 1. Mechanical properties of H2S resistant tubing pipes and couplings [8]

Наименование показателя Indicator	Значение показателя при группе прочности стали Value of indicator at steel strength group			
	(L80)	(C90)	Л (T95)	М (P110)
Временное сопротивление σ_r , Н/мм ² , не менее Ultimate strength σ_r , N/mm ² , min	(655)	690	758 (724)	823 (862)
Предел текучести σ_r , Н/мм ² : Yield point σ_r , N/mm ² : • не менее • min • не более • max	(552) (655)	(621) (724)	655 (655) 862 (758)	724 (758) 921 (965)
Относительное удлинение δ , %, не менее Relative elongation δ , %, min	12,0			11,0
Ударная вязкость KCV при 0 °С, Дж/см ² , не менее: KCV impact strength at 0 °С, J/cm ² , min: • на продольных образцах* • on longitudinal specimen* • на поперечных образцах • on transverse specimen	50 30			60 40
Твердость HRC, не более Hardness HRC, max	22,0	24,0	25,0	30,0
Твердость после закалки HRC, не менее As-quenched hardness HRC, min	58·(%C _{min}) ^{**} +27			

* Испытание на продольных образцах проводятся только в случае невозможности изготовления поперечных образцов.

** Минимальная марочная массовая доля углерода.

Примечание: В скобках указаны группы прочности в соответствии с требованиями ISO 11960:2004 [1].

* Tests on longitudinal specimen are conducted only if transverse specimen manufacturing is impossible.

** Minimum brand weight content of carbon.

Note: Strength groups are specified in the brackets in accordance with the requirements of ISO 11960:2004 [1].

- на поверхностных дефектах;
- на питтингах коррозионного происхождения;
- путем межкристаллитной коррозии или растворения на плоскостях скольжения.

Поверхностные дефекты, как правило, являются результатом процесса обработки или эксплуатации и включают царапины, подрезы, плены, заусенцы, грат и др. Холодный наклеп поверхности, сопутствующий появлению дефекта при механическом воздействии, способствует проявлению КРН.

При приложении постоянной нагрузки к образцам без предварительно нанесенных надрезов фиксируется время до полного разрушения в данной среде. Как показано на диаграмме (рис. 1а), по мере снижения приложенного напряжения время до полного разрушения резко увеличивается. Общее время до разрушения состоит из времени, необходимого для зарождения трещины (инкубационного периода) t_{in} , и времени

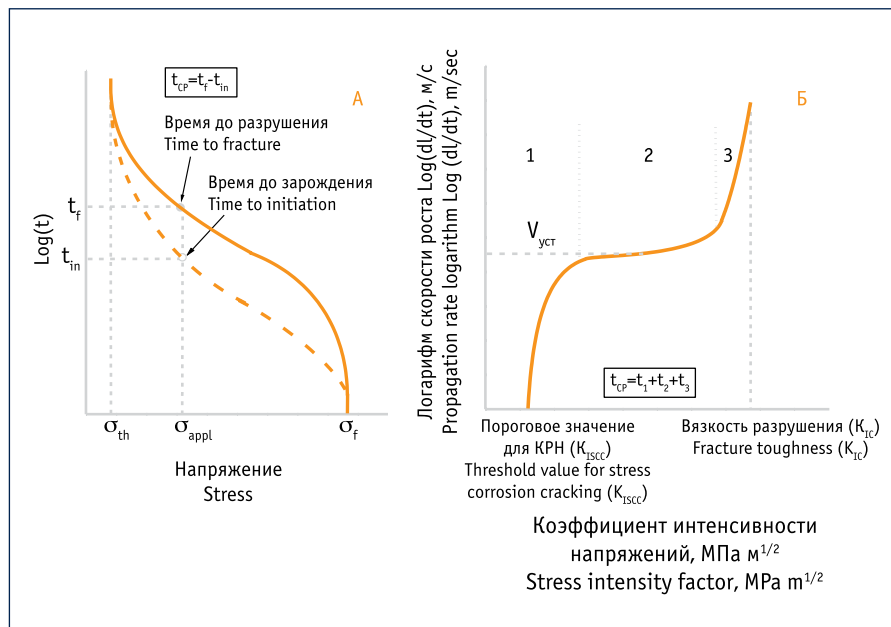


Рис. 1. Схемы процесса разрушения в координатах: напряжение – логарифм времени до разрушения (а); коэффициент интенсивности напряжений – логарифм скорости роста трещины (б) [3]

Fig. 1. Diagrams of fracture process in coordinates: stress – time-to-fracture logarithm (a); stress intensity factor – crack propagation rate logarithm (b) [3]

развития трещины t_{cr} . Пороговое напряжение S_{th} определяется как максимальное напряжение, при котором в данной среде разрушение не происходит. Данный подход использован при реализации теста на одноосное растяжение цилиндрического образца (метод А) по стандарту NACE0177 [2], нашедшего широкое применение при квалификации материалов для использования в кислых средах. Проведение данных экспериментов позволяет определить уровень напряжений, при которых можно избежать разрушения, установить период инспекционного обследования объектов, а также определить влияние металлургических факторов и изменения параметров среды на проявление и развитие трещин. Следует отметить, что продолжительность инкубационного периода определяется многими факторами, включая состояние поверхности, наличие на которой трещинообразных дефектов значительно сокращает время зарождения коррозионных трещин. При испытаниях образцов с предварительно нанесенной трещиной регистрируется скорость распространения трещины dl/dt для данного уровня интенсивности напряжений в ее вершине, задаваемая постоянной нагрузкой или фиксированным раскрытием трещины (рис. 16). Расчет коэффициента интенсивности напряжений ведется на основании известных соотношений для данного типа образцов, длины трещины в текущий момент времени и приложенной (создаваемой) нагрузки. Важно, что

ниже порогового значения интенсивности напряжений K_{ISCC} трещины не имеют тенденции к росту. Это пороговое значение определяется не только природой материала, но также характеристиками среды и такими свойствами материала, как фазовый состав, структура, наличие примесей, количество и морфология неметаллических включений. Кроме того, данное значение можно считать минимальным значением напряжения, необходимым для синергетического взаимодействия со средой. Данный подход реализован в виде испытания материалов по методу D стандарта NACE 0177 [2] и в последнее время находит все большее применение. На первой стадии с низким уровнем напряжений в вершине трещины скорость ее распространения увеличивается достаточно быстро с ростом коэффициента интенсивности напряжений. На промежуточной стадии скорость распространения трещины может рассматриваться как близкая к постоянной и практически слабо зависящая от механической движущей силы. Данная скорость $V_{уст}$ является характеристикой комбинации «среда – материал» и определяется (лимитируется) скоростью процессов взаимодействия со средой, таких как скорость массопереноса в области вершины трещины. На завершающей третьей стадии скорость роста превышает скорость установившейся стадии, а коэффициент интенсивности напряжений приближается к критическому значению K_{IC} для инертной среды.

Распространение трещины становится возможным в результате определенной последовательности процессов, развивающихся в вершине трещины независимо от доминирующего коррозионного механизма – анодного или катодного. Анодный механизм предполагает ускоренное растворение атомов металла в вершине трещины, в то время как катодный механизм предусматривает образование водорода, его абсорбцию, диффузию и, как следствие, охрупчивание материала. При одинаковой активности негативное влияние водорода на вязкость разрушения с увеличением прочностных характеристик стали возрастает. В сталях с пределом текучести выше 1000 МПа достаточно небольшой активности водорода, который поглощается при коррозии в свободных от присутствия кислорода слабокислых растворах, чтобы произошло заметное снижение вязкости. Более того, говоря о большой роли локализации водорода в объеме металла для развития разрушения, связанного с водородом, следует иметь в виду склонность водорода образовывать скопления у границ зерен, включений, пор, областей с повышенной плотностью дислокаций и растворенных атомов. В связи с этим водородное разрушение контролируется местами локального скопления водорода, которые в определенных условиях являются более чувствительными к разрушению. Основными параметрами водной среды, определяющими скорость распространения трещин, являются температура,



Алл Импекс 2001. ООО
Датчики давления,
манометры, термометры
реле давления
и температуры
ASHCROFT
ADZ NAGANO
NAGANO KEIKI



Таблица 2. Требования к чистоте по неметаллическим включениям сталей для изготовления насосно-компрессорных труб и муфт в сероводородостойком исполнении [8]

Table 2. Cleanliness requirements for nonmetallic inclusions of steels for manufacturing H₂S resistant tubing pipes and couplings [8]

	Вид неметаллических включений Type of nonmetallic inclusions					
	Оксиды точечные Spot oxides	Оксиды строчечные Line oxides	Силикаты пластичные Plastic silicates	Силикаты хрупкие Brittle silicates	Силикаты недеформирующиеся Nondeflecting silicates	Сульфиды Sulfides
Загрязненность, балл Impurity rating, point	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,0

Таблица 3. Значения коэффициентов пороговых напряжений при испытаниях изделий на стойкость к СРН [8]

Table 3. Values of threshold stress factors during tests of items for sulphide stress cracking resistance [8]

Группа прочности Strength group	Тип исполнения Type of design	Коэффициент порогового напряжения, %, не менее Threshold stress factor, %, min	
		Образец полного размера, диаметр рабочей части 6,35 мм Full-size specimen, working section diameter 6.35 mm	Образец малого размера, диаметр рабочей части 3,81 мм Small-size specimen, working section diameter 3.81 mm
L80; C90; T95	S*	85	77
L80; C90; T95	SS**	90	81
P110	S	80	72
P110	SS	85	77

* Для эксплуатации в скважинах, парциальное давление сероводорода в которых не превышает 1,5 МПа.

** Для эксплуатации в скважинах, парциальное давление сероводорода в которых выше 1,5 МПа.

давление, растворенные вещества и их концентрации, pH, электрохимический потенциал, вязкость, наличие циркуляции и перемешивания. Наряду с параметрами среды на скорость развития трещин в общем случае оказывают влияние:

- величина приложенных напряжений и коэффициент их интенсивности;
- напряженное и деформированное состояние, включая плоское напряженное и плоское деформированные состояния;
- способ нагружения в вершине трещины (растяжение, кручение);
- состав сплава, имея в виду его номинальный (марочный) состав и фактическое содержание легирующих элементов, примесей и сопутствующих элементов;
- металлургические характеристики, включая уровень прочностных свойств, наличие вторых фаз в матрице и на границах зерен, состав этих фаз, размер зерна, наличие зернограницных сегрегаций, уровень остаточных напряжений, распределение и плотность дислокаций и др.;
- характеристики состояния поверхности, включая наличие поверхностных дефектов и глубину концентраторов.

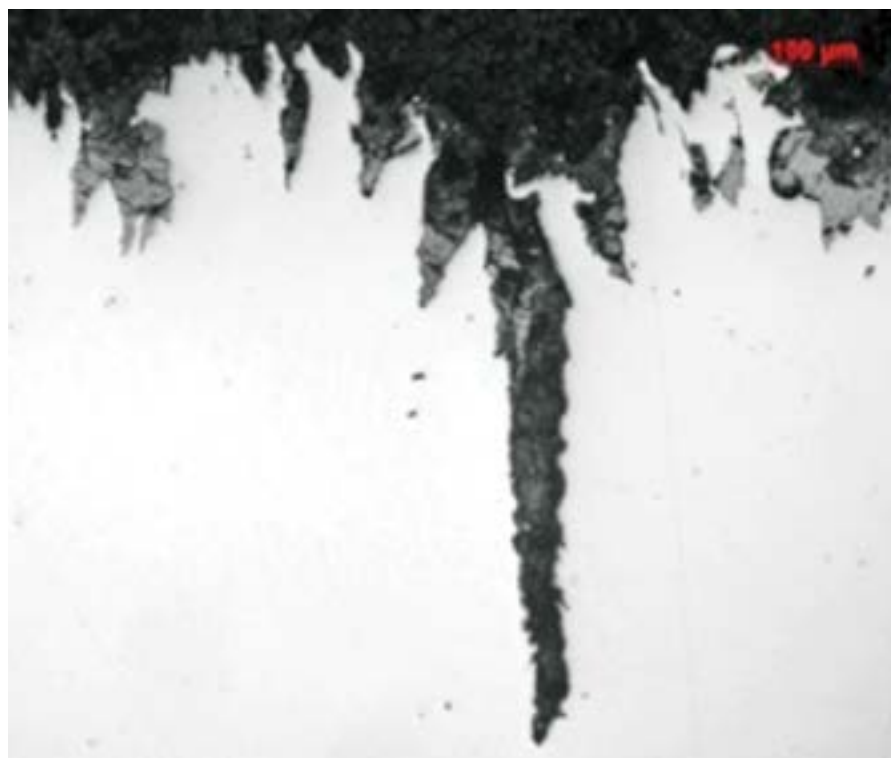


Рис. 2. Коррозионная трещина в сечении образца трубной стали, возникшая в результате воздействия растягивающего напряжения и модельной среды (NACE), насыщенной сероводородом. Образец разрушился в процессе испытания

Fig. 2. Corrosion crack in the section of the pipe steel specimen as a result of impact of the tension stress and model media (NACE) saturated with hydrogen sulfide. Specimen was destroyed in the test process

Вид характерной коррозионной трещины, возникающей на поверхности образца трубной стали в результате воздействия напряжения и модельной среды, насыщенной сероводородом, приведен на рисунке 2. Очевидно, что данная трещина имела тенденцию к постоянному росту, о чем свидетельствует острая вершина, а ее полость заполнена продуктами коррозии, которые, по данным микрорентгеноспектрального анализа, представляют собой сульфид железа. Проведенные систематические исследования показали, что в продольном сечении цилиндрических образцов, успешно выстоявших в модельной среде под напряжением без разрушения в течение 720 часов, подобные трещины не наблюдаются. Однако следы локальной коррозии на поверхности присутствуют, не превращаясь в зародышевые трещины. Если напряжение превышает пороговое значение, это приводит к формированию трещин, способных к росту, на всей рабочей поверхности. Способность сопротивляться формированию таких трещин определяется особенностями микроструктуры стали, которая для достижения целевых свойств формируется и контролируется особыми методами. Необходимо отметить, что скорость общей коррозии материала при стандартных испытаниях в среде NACE [1, 2] не может рассматриваться как структурно чувствительное свойство.

Таким образом, в настоящее время сложились устойчивые представления о существовании явления в сталях различного назначения, включая трубные. Соответственно, к настоящему времени в международных, национальных и корпоративных стандартах сформулированы основные требования к трубам, стойким к воздействию сероводородсодержащих (кислых) сред [4–6]. Применительно к трубам из сталей с относительно невысоким содержанием легирующих элементов групп прочности С90, Т95 и С110 (минимальные пределы текучести – 621, 655 и 758 МПа соответственно) основные из них можно сформулировать следующим образом. Для изготовления должна применяться высококачественная мелкозернистая сталь с низким содержанием примесей и минимальным уровнем загрязнений по всем видам

неметаллических включений. Это стало возможным в результате внедрения в практику массового производства трубной промышленностью современных средств выплавки и внепечной обработки, позволивших, например, снизить фактическое содержание серы в стали, ответственной за формирование сульфидов, до уровня 0,002 масс.% при признанной международным стандартом ISO11960 норме не более 0,005 масс.%. Типичные требования к свойствам предельной загрязненности стали труб для кислых сред неметаллическими включениями и другие ключевые параметры приведены в таблицах 1–3 [8]. Отдельного внимания заслуживают пределы содержания основных легирующих элементов и микроструктурных

аспектов труб данных групп прочности. Традиционно нормируют ряд взаимосвязанных параметров. Это минимальное количество мартенсита на полную толщину стенки непосредственно после закалки, которое должно составлять не менее 90%, а в наиболее ответственных случаях – 95% в структуре. Как правило, для остальных групп прочности данное требование значительно ниже и составляет 50%. Известно, что структура отпущенного мартенсита обладает лучшим сочетанием прочности и хладостойкости, чем отпущенный на ту же твердость (прочность) бейнит. Традиционные объяснения такого влияния характеристик микроструктуры относят к более дисперсному строению мартенсита в сравнении с бейнитом, что, кроме

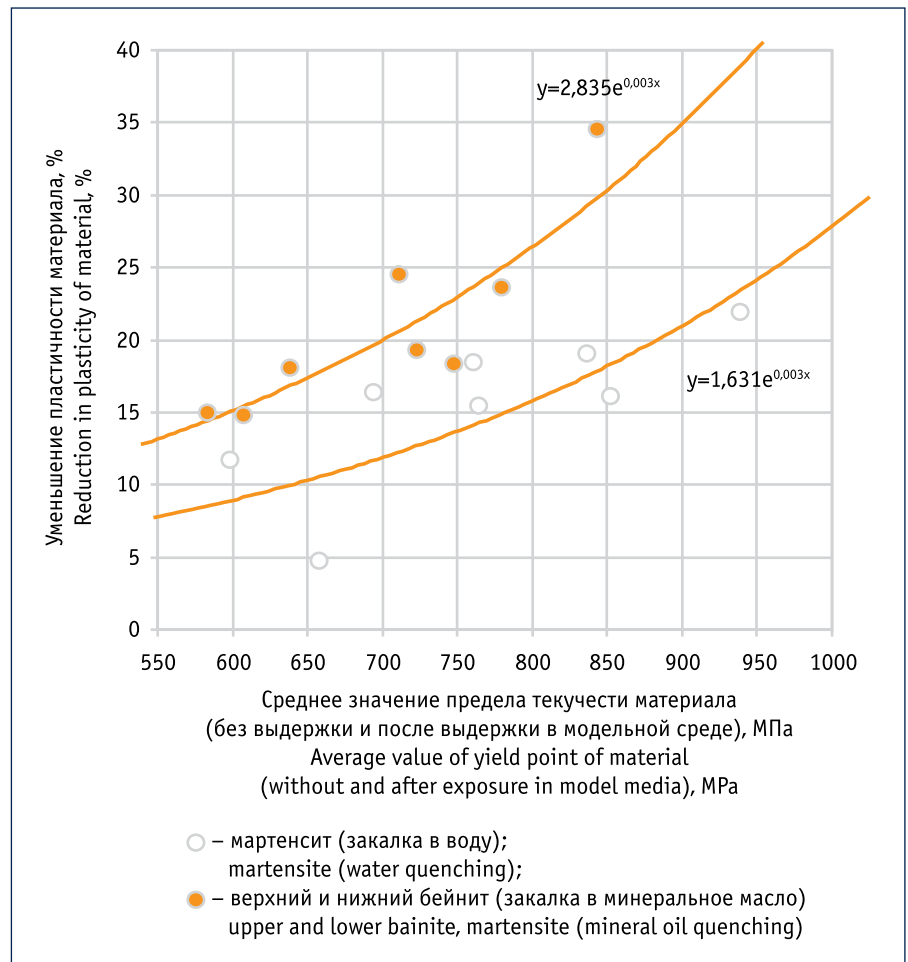


Рис. 3. Относительное снижение пластичности хром-молибден-ванадиевой стали после наводороживания в модельной сероводородсодержащей среде в зависимости от среднего значения предела текучести и типа микроструктуры

Fig. 3. Relative reduction in plasticity of chromium -molybdenum-vanadium steel after hydrogenation in a model hydrogen sulfide-containing media depending on the average value of yield point and micro structure type

отличия в морфологии карбидной фазы, обеспечивает более однородную и мелкую микроструктуру в конечном состоянии. Аналогичная закономерность проявляется в способности близких по виду, но отличающихся по морфологии структур в высокоотпущенном состоянии противостоять охрупчиванию под действием водорода.

Проведенные экспресс-оценки степени относительного снижения пластичности после наводороживания в течение 96 часов в растворе А по стандарту NACE0177, периодически продуваемого сероводородом, наглядно демонстрируют связь данного параметра с типом структуры, формирующейся в процессе закалки. Для эксперимента была взята сталь марки 26ХМФА, легированная (масс.%) молибденом – 0,17, хромом – 0,97, V – 0,05 при содержании углерода 0,25 масс.%. Относительно невысокое содержание элементов, определяющих прокаливаемость, обеспечило заметную зависимость твердости образцов после закалки в воду, соответствующей пре-

имущественно мартенситной микроструктуре, и в масло – соответствующей преимущественно бейнитной микроструктуре. Образцы в этих исходных состояниях были отпущены при различных температурах для достижения различных уровней прочности. После этого половина из них была помещена в указанный выше раствор с целью наводороживания, а непосредственно после выдержки была подвергнута испытаниям на растяжение. Относительное снижение пластичности определяли по формуле:

$$F_{\psi} = (\psi_0 - \psi_H) / \psi_0 \cdot 100\%,$$

где ψ_0 – величина относительного сужения без выдержки в модельной сероводородсодержащей среде, %;

ψ_H – величина относительного сужения после выдержки в модельной сероводородсодержащей среде, %.

Рассчитанное таким образом снижение пластичности исследованной стали в зависимости от среднего значения пре-

дела текучести материала приведено на рисунке 3. Хотя наблюдаемое изменение нельзя отнести непосредственно к коррозионному растрескиванию под напряжением, его можно интерпретировать как степень чувствительности стали к наводороживанию в зависимости от типа микроструктуры и сопротивления деформации. Несмотря на отличающийся механизм разрушения в данном случае от СРН, очевидна более сильная зависимость данного параметра для менее дисперсной исходной структуры. Вторым очевидным фактом является заметное нарастание влияния наводороживания на относительное снижение пластичности при повышении предела текучести, что особенно важно с точки зрения поиска путей решения задачи создания высокопрочных труб, стойких к воздействию сероводорода. Анализ литературных данных и проведенные исследования показали, что формирование однородной структуры отпущенного мартенсита при термообработке является необходимым, но недостаточным условием обеспечения стойкости к СРН высокопрочной стали. Поскольку данное свойство является, безусловно, структурно чувствительным, особое внимание должно уделяться формированию конечной структуры. Неслучайно требования признанных международных стандартов на насосно-компрессорные и обсадные трубы в сероводородостойком исполнении касаются процедуры отпуска, тепловой правки и других операций, определяющих тонкую микроструктуру стали [4, 5]. Фактически это означает необходимость обеспечения заданного уровня прочностных характеристик в состоянии после закалки и отпуска при максимально допустимой температуре. Строго говоря, известные нормативные документы определяют минимальную температуру отпуска и тепловой правки, а в практике производства используются температуры с существенным запасом выше указанного минимума. При этом верхняя температурная граница определяется двумя обстоятельствами. Это, во-первых, критическая температура начала образования аустенита и, во-вторых, температура, при которой разупрочнение стали заданного состава

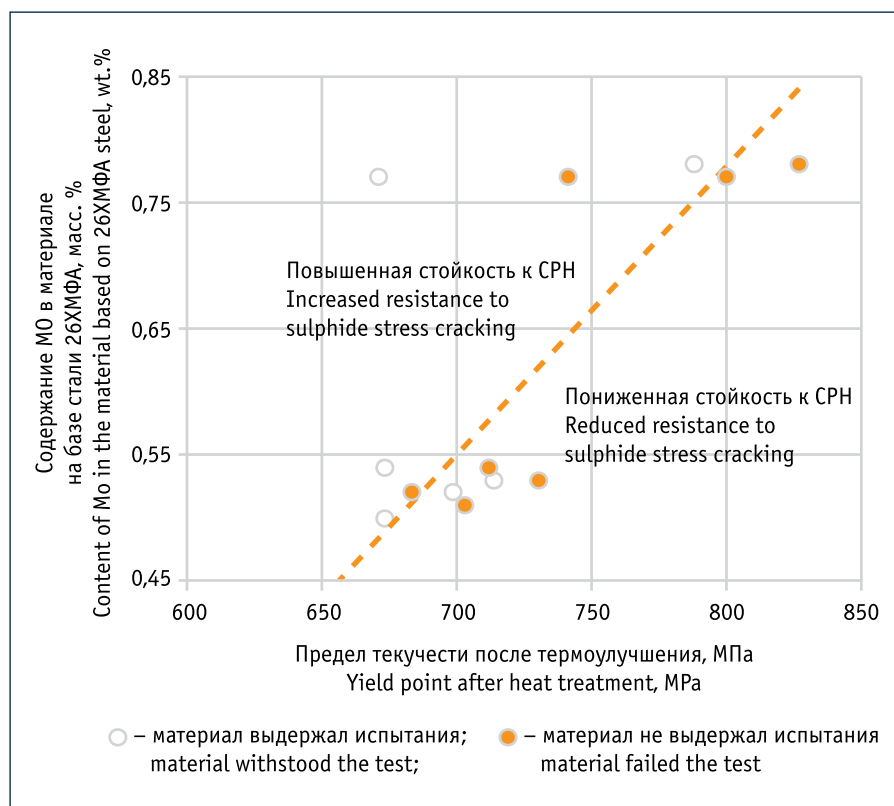


Рис. 4. Стойкость к СРН сталей семейства 26ХМФА с повышенным содержанием Мо (пороговое напряжение составляло 80% от предела текучести)

Fig. 4. Resistance to sulphide stress cracking (RSC) of 26ХМФА steels with increased content of Mo (threshold stress was 80% of the yield point)

может вывести предел текучести ниже минимального значения для заданной группы прочности.

С практической точки зрения это означает выбор состава стали со строго регламентированным содержанием элементов, определяющих ход структурных превращений при отпуске. По известным подходам к легированию среднеуглеродистых хром-молибденовых сталей для сероводородостойких труб нефтяного сортамента молибден рассматривается в качестве такого элемента. Это связано с его специальными характеристиками, определяющими как очень сильное влияние на прокаливаемость, что благоприятно с точки зрения необходимости формирования мартенситной микроструктуры при закалке, так и для существенного замедления коагуляции карбидов цементитного типа при высоком отпуске, что определяет более плавное, чем в безмолибденистой стали, разупрочнение и, соответственно, возможность сохранить заданную прочность при предельных температурах отпуска вблизи 700 °С.

На рисунке 4 приведено обобщение результатов серии лабораторных исследований влияния содержания молибдена на закономерности формирования структуры и свойств, включая испытания на стойкость к СРН по NACE0177, метод А сталей семейства 26ХМФА с различным содержанием молибдена. Видно, что при соблюдении прочих условий для достижения необходимого сопротивления растрескиванию стали группы прочности Т95 (минимальный предел текучести 655 МПа) в среде, насыщен сероводородом, целесообразно легирование стали молибденом в количестве от 0,45 до 0,60 масс.%. Очевидно, что обеспечение требуемых свойств в пределах каждой группы прочности для обеспечения оптимальных служебных, технологических свойств целесообразно нормирование содержания данного элемента в определенном диапазоне в отличие от стандартного [4–6] подхода с определением верхней границы содержания молибдена, например, в 0,85 масс.%. В результате длительной отработки данного подхода в лабора-

торных и промышленных условиях в рамках программы научно-технического сотрудничества ПАО «Газпром» и ПАО «Трубная МЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ КОМПАНИЯ» были определены оптимальные составы стали для производства насосно-компрессорных и обсадных труб групп прочности С90, Т95, С110 с различным уровнем требований к стойкости к растрескиванию в средах, насыщенных сероводородом. Данные по динамике освоения производства таких труб на одном из заводов ТМК с целью импортозамещения приведены в таблице 4. Результатом научно-технического сотрудничества ПАО «Газпром» и ПАО «ТМК» явилась разработка технических условий на высокопрочные обсадные и насосно-компрессорные трубы в сероводородостойком исполнении: ТУ 14-ЗР-138-2014 «Трубы стальные бесшовные насосно-компрессорные и муфты к ним группы прочности С90 в сероводородостойком исполнении для месторождений ПАО «Газпром» и 14-ЗР-140-2014 «Трубы стальные бесшовные обсадные и муфты к ним группы

СТАЛЬНЫХ ТРУБ ДЛЯ СТРОИТЕЛЬСТВА НЕФТЕГАЗОПРОВОДОВ

ВНУТРЕННЯЯ И НАРУЖНАЯ ИЗОЛЯЦИЯ



ООО «ЮКОРТ» ОКАЗЫВАЕТ СЛЕДУЮЩИЕ ВИДЫ УСЛУГ:

- нанесение наружного двух-, трехслойного антикоррозионного покрытия на основе экструдированного полиэтилена на трубы диаметром 89–720 мм;
- нанесение внутреннего антикоррозионного покрытия на основе высоковязких материалов на трубы диаметром 114–720 мм;
- нанесение внутреннего и наружного антикоррозионного покрытия на основе порошковых эпоксидных композиций на СДТ приварные диаметром 57–219 мм;
- нанесение наружного антикоррозионного покрытия на основе эпоксидных и полиуретановых композиций на запорную арматуру и СДТ диаметром до 1420 мм;
- изготовление кривых холодного гнутья диаметром 108–530 мм с наружным и/или внутренним антикоррозионным покрытием и без покрытия;
- изготовление гнутых отводов с нагревом ТВЧ диаметром 89–426 мм;
- изготовление и антикоррозионная изоляция стальных свай, погружаемых в грунт, а также крупноформенных сварных изделий и крановых узлов.

Продукция ООО «ЮКОРТ» сертифицирована в системе добровольной сертификации ГОСТ Р. Система менеджмента качества ООО «ЮКОРТ» соответствует требованиям стандарта ISO 9001.



на правах рекламы

Таблица 4. Опыт ПАО «СинТЗ» поставок труб в сероводородостойком исполнении

Table 4. Experience of SinTZ Public Company in supplying H₂S resistant pipes

Вид труб и НД Type of pipes and ND	Сортамент Range of products	Группа прочности Strength group	Объем поставок, т Score of supplies, t			
			2012	2013	2014	10 мес. 2015 10 months 2015
Обсадные по API 5CT и ГОСТ Р 53366 Casing pipes according to API 5CT and GOST R 53366	139,7x10,54	С 90 тип 1 С 90 type 1	284,4	1597,9	109,9	957,2
	168,28x8,94 (10,59; 12,06)	Т 95 тип 1 Т 95 type 1		538,5	906,3	49,2
		С 110			342,7	168,2
Насосно-компрессорные по API 5CT и ГОСТ Р 53366 Tubing pipes according to API 5CT and GOST R 53366	73,02x5,51 (7,01)	С 90 тип 1 С 90 type 1	2214,8	3772,2	3254,6	3037,3
	88,9x6,45 (9,52)	Т 95 тип 1 Т 95 type 1		324,2	2030,8	

прочности Т95 в сероводородостойком исполнении для месторождений ПАО «Газпром». В данных нормативных документах закреплены, с одной стороны, наработки, достигнутые за последние годы в области разработки химических составов трубных сталей, технологии производства труб нефтегазового сортамента. С другой стороны, документы отражают технологические возможно-

сти заводов, входящих в ПАО «ТМК», достигнутые в результате проведенной глобальной технической модернизации трубопрокатного производства. Упомянутые выше технические условия опираются на требования, изложенные в соответствующих международных и национальных стандартах [4–6], а также в корпоративных стандартах ПАО «Газпром» [7, 8], и полностью со-

ответствуют им. Однако в отличие от данных стандартов в разработанных технических условиях прописаны более узкие интервалы химических составов сталей и уточнены температурные параметры операций термической обработки труб, что позволяет стабильно получать требуемые эксплуатационные свойства продукции, в том числе одно из ключевых – стойкость к СРН.

Литература:

1. NACETM0284-2003 Стандартный метод испытаний. Оценка сталей для трубопроводов и сосудов высокого давления на стойкость к водородному растрескиванию. NACEInternational, 2003. 13 с.
2. NACETM0177-2005 Стандартный метод испытаний. Лабораторные испытания металлов на сопротивление сульфидному растрескиванию под напряжением и коррозионному растрескиванию под напряжением в H₂S содержащих средах. NACEInternational, 2005. 39 с.
3. ASM Handbook V13A. Corrosion: Fundamentals, Testing and Protection. ASM International. Ohio, 2003, 2597 p.
4. Стандарт ISO 11960 «Нефтяная и газовая промышленность – трубы стальные, применяемые в качестве обсадных или насосно-компрессорных труб для скважин». 4-е изд. Международная организация по стандартизации, 2011. 269 с.
5. Стандарт API Spec 5CT «Обсадные и насосно-компрессорные трубы. Технические условия». 9-е изд. Американский нефтяной институт, 2011. 287 с.
6. ГОСТ Р 53366-2009 Трубы стальные, применяемые в качестве обсадных или насосно-компрессорных труб для скважин в нефтяной и газовой промышленности. Общие технические условия. М.: Стандартиформ, 2010. 190 с.
7. СТО Газпром 2-4.1-158-2007 «Технические требования к обсадным трубам для месторождений ОАО «Газпром». М.: ООО «Информационно-рекламный центр газовой промышленности», 2007. 23 с.
8. СТО Газпром 2-4.1-228-2008 «Технические требования к насосно-компрессорным трубам для месторождений ОАО «Газпром». М.: ООО «Информационно-рекламный центр газовой промышленности», 2008. 32 с.

References:

1. NACETM0284-2003 Standard test method. Evaluation of steels for pipelines and high-pressure vessels for hydrogen cracking resistance. NACEInternational, 2003, 13 pp. (In Russian)
2. NACETM0177-2005 Standard test method. Laboratory tests of metals for sulphide stress cracking and stress corrosion cracking resistance in H₂S media. NACEInternational, 2005, 39 pp. (In Russian)
3. ASM Handbook V13A. Corrosion: Fundamentals, Testing and Protection. ASM International, Ohio, 2003, 2597 pp. (In Russian)
4. Standard ISO 11960 "Oil and gas industry – steel pipes used as casing or tubing pipes for wells". 4rd ed. International Organization for Standardization, 2011, 269 pp. (In Russian)
5. Standard API Spec 5CT "Casing and tubing pipes. Technical specifications". 9rd ed. American Petroleum Institute, 2011, 287 pp. (In Russian)
6. GOST R 53366-2009 Steel pipes used as casing and tubing pipes for wells in the oil and gas industry. General technical specifications. Moscow, Standatinform, 2010, 190 pp. (In Russian)
7. STO Gazprom 2-4.1-158-2007 "Technical specifications for casing pipes for fields of Gazprom JSC". Moscow, Information and Advertising Center of the Gas Industry LLC, 2007, 23 pp. (In Russian)
8. STO Gazprom 2-4.1-228-2008 "Technical specifications for tubing pipes for fields of Gazprom JSC". Moscow, Information and Advertising Center of the Gas Industry LLC, 2008, 32 pp. (In Russian)