

# ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ И ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ СТАЛЕЙ, ИСПОЛЬЗУЮЩИХСЯ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ НАСОСНЫХ ШТАНГ, В УГЛЕКИСЛОТНОЙ СРЕДЕ

Н.А. Кичигина, к.т.н., старший научный сотрудник отдела защиты от коррозии; Т.А. Сюр, к.х.н., доцент, начальник отдела защиты от коррозии, филиал ООО «ЛУКОЙЛ-Инжиниринг» «ПермНИПНефть», г. Пермь

Как известно, колонна насосных штанг в добывающих скважинах, оборудованных УШГН и УШВН и относящихся к фонду, осложненному коррозией, работает в тяжелых условиях одновременного и интенсивного действия механических и коррозионных нагрузок, следствием чего зачастую становится обрыв штанг и преждевременный выход скважин в ремонт. Решение проблемы коррозионной стойкости штанг должно привести к сокращению расходов на преждевременную их замену и в конечном итоге уменьшить расходы на эксплуатацию скважины.

Нами было изучено влияние структуры, легирования и химико-термической обработки на коррозионную стойкость материалов, используемых для изготовления насосных штанг, в модели пластовой воды, насыщенную углекислым газом, имитирующей условия эксплуатации штанг на ряде месторождений ООО «ЛУКОЙЛ-Пермь». Для исследования были выбраны стали феррито-перлитного класса 15Х2ГМФ и 40ХГМ, используемые для промышленного изготовления штанг, и для сравнения – низкоуглеродистая сталь мартенситного класса 15Х2Г2НМФБ в состоянии поставки и подвергнутая низкотемпературному (НТА) и высокотемпературному (ВТА) азотированию, а также коррозионно-стойкая сталь мартенситного класса 20Х13.

## ИСХОДНОЕ СОСТОЯНИЕ СТАЛЕЙ

Наиболее распространенными сталями для изготовления штанг насосных в нефтегазовой промышленности являются конструкционные низколегированные стали перлитного класса 15Х2ГМФ и 40ХГМ. Сталь 15Х2ГМФ легирована хромом, ванадием, марганцем и молибденом, сталь 40ХГМ легирована хромом, марганцем, молибденом (табл. 1, 2). Эти элементы обеспечивают необходимый уровень механических свойств и коррозионной стойкости после проведения соответствующего вида термической обработки. Уровень механических свойств сталей соответствует классу прочности D, удовлетворяющему требованиям международного стандарта API Spec. 11B (табл. 3).

Металлографические исследования позволили установить, что структура стали 15Х2ГМФ в состоянии поставки (нормализация + высокий отпуск) представлена феррито-перлитом, размер зерна, определенный по ГОСТ 5639, соответствует 12-му баллу. Структура стали 40ХГМ соответствует термообработанному состоянию (закалка + высокий отпуск) и представлена сорбитом с ориентацией по мартенситу, размер зерна соответствует 10-му баллу (рис. 1). Сталь 15Х2Г2НМФБ является высоколегированной высококачественной сталью мартенситного класса. Сталь легирована хромом, марганцем, ниобием, молибденом, ванадием, никелем для увеличения устойчивости аустенита (табл. 4, 5).

Таблица 1. Химический состав стали 15Х2ГМФ

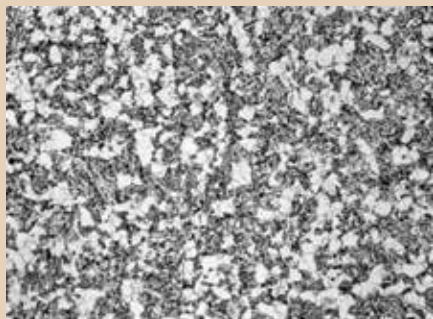
C, Δ = 0,024	Si, Δ = 0,03	Mn, Δ = 0,08	Cr, Δ = 0,08	Ni, Δ = 0,016	Mo, Δ = 0,03	Cu, Δ = 0,03	V, Δ = 0,012	P, Δ = 0,006	S, Δ = 0,008
0,15	0,28	0,91	1,90	0,19	0,20	0,20	0,10	0,016	0,012

Таблица 2. Химический состав стали 40ХГМ

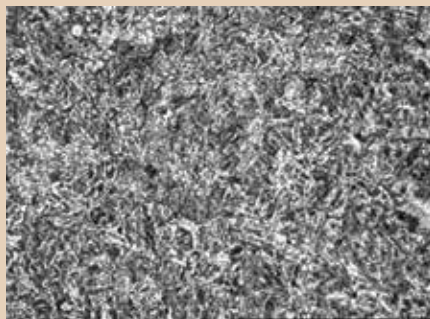
C, %, Δ = 0,024	Si, %, Δ = 0,03	Mn, %, Δ = 0,04	Cr, %, Δ = 0,08	Mo, %, Δ = 0,03	P, %, Δ = 0,006	S, %, Δ = 0,008
0,41	0,24	0,94	1,04	0,22	0,017	0,010

**Таблица 3. Механические свойства сталей, применяемых промышленно для изготовления штанг**

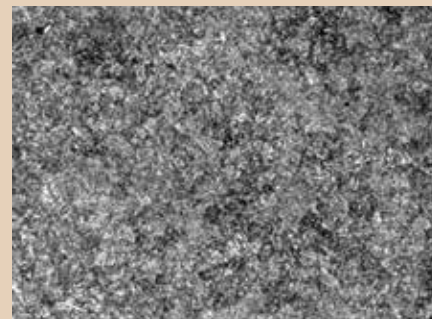
Класс стали	Механические свойства			
	$\sigma_r$ , МПа	$\sigma_B$ , МПа	$\delta$ , %	$\psi$ , %
ТУ 3665-020-48416997-2003, класс прочности «Д»	не менее 586	793–965	–	–
15Х2ГМФ	610	840	25,0	70,0
40ХГМ	680	910	20,0	60,0



**15Х2ГМФ**



**40ХГМ**



**Рис. 2. Микроструктура основы стали 15Х2Г2НМФБ**

**Рис. 1. Микроструктура сталей, применяемых для изготовления штанг**

**Таблица 4. Химический состав стали 15Х2Г2НМФБ**

C, $\Delta = 0,024$	Si, $\Delta = 0,03$	Mn, $\Delta = 0,04$	Cr, $\Delta = 0,08$	Mo, $\Delta = 0,03$	Ni, $\Delta = 0,012$	Cu, $\Delta = 0,02$	V, $\Delta = 0,02$	Nb, $\Delta = 0,02$	P, $\Delta = 0,006$	S, $\Delta = 0,008$
0,16	0,24	1,97	1,95	0,47	1,22	0,20	0,10	0,08	0,014	0,008

Структура стали 15Х2Г2НМФБ после закалки с температуры 980 °С и низкого отпуска при температуре 250 °С представляет собой пакетный мартенсит, размер пакета соответствует 8-му баллу (22 мкм) (рис. 2).

Для оценки влияния химико-термической обработки на коррозионную стойкость сталь 15Х2Г2НМФБ была подвергнута азотированию в расплавах солей по двум режимам:

- низкотемпературное азотирование (НТА): 570 °С 4 ч, среда – KСNO;
- высокотемпературное азотирование (ВТА): 900 °С 2 ч, среда – NaCl + K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 7% нитрида кремния.

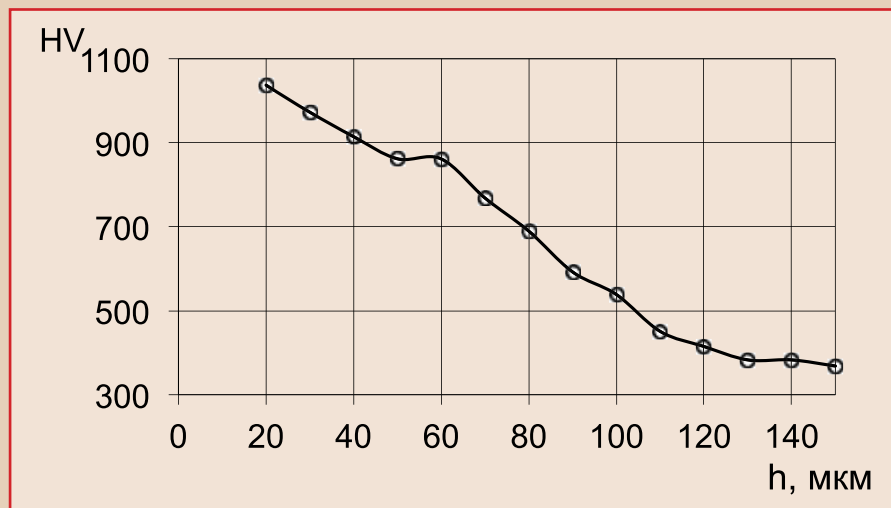
При НТА наблюдается однородное распределение нитридов в поверхностном слое, это является следствием высокой плотности дефектов. Высокая дефектность кристаллического строения низкоуглеродистого мартенсита и развитая субструктура, сохраняющиеся в процессе НТА-обработки, исключают образование нитридных сеток. НТА-насыщение стали с мартенситной структурой имеет ряд особенностей: ускорение насыщения элементами внедрения по сравнению с ферритной структурой; формирование в процессе высокого отпуска стабильных диффузионно проницаемых для элементов внедрения дислокационных границ приводит к увеличению градиентных слоев.

В процессе НТА низкоуглеродистых мартенситных сталей в расплавах экологически безопасных солей на основе цианата калия образуются нехрупкие диффузионные слои протяженностью до 120 мкм и твердостью до 1000 HV (рис. 3). Общая толщина слоя, соответствующая среднему значению твердости сердцевины (300 HV), составляет 130 мкм на расстояния от поверхности.

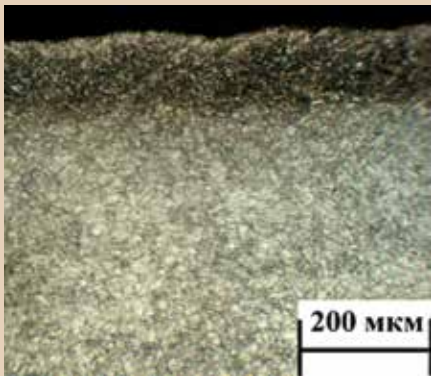
На поверхности стали после НТА наблюдается тонкая (5–10 мкм) слабо травящаяся каемка. Глубже этой зоны расположены зона толщиной 30–50 мкм и последующая переходная диффузионная зона, размер которой составляет от 50 до 90 мкм. Белая зона, расположенная на поверхности, представляет собой слой карбонитридов ( $\epsilon$ -фаза). Глубже этой зоны располо-

**Таблица 5. Механические свойства стали 15Х2Г2НМФБ**

$\sigma_r$ , МПа	$\sigma_B$ , МПа	$\delta$ , %	$\psi$ , %
1140	1360	15	60



**Рис. 3. Распределение микротвердости по глубине азотированного слоя образцов из стали 15Х2Г2НМФБ, НТА, охлаждение на воздухе**



**Рис. 4.** Микроструктура стали 15X2Г2НМФБ после НТА

**Таблица 6.** Химический состав стали 20X13

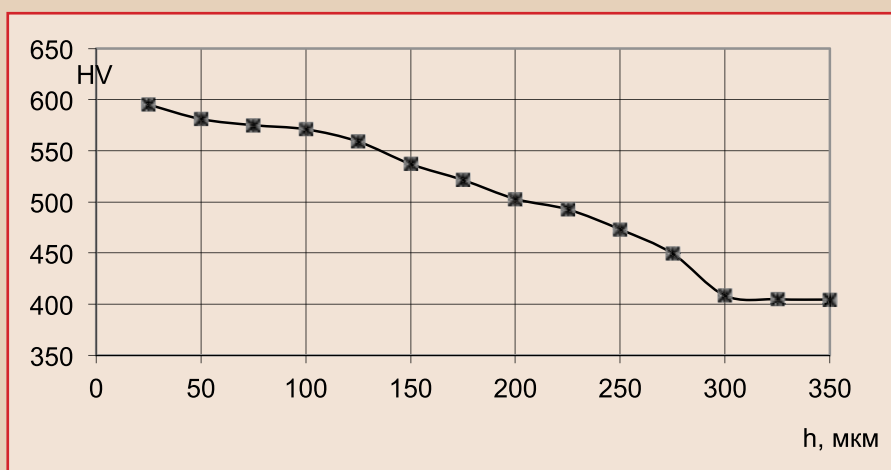
C, Δ = 0,024	Si, Δ = 0,03	Mn, Δ = 0,024	Cr, Δ = 0,16	P, Δ = 0,006	S, Δ = 0,008
0,23	0,33	0,34	12,28	0,018	0,024

**Таблица 7.** Механические свойства ПА-ЖГр1Д15

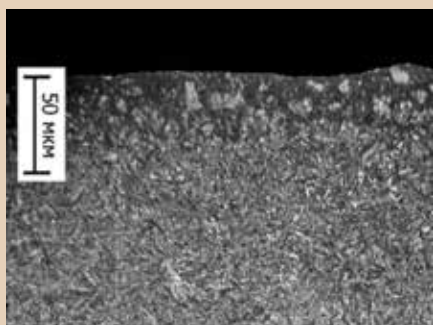
$\sigma_B$ , МПа	$\delta$ , %	Твердость, НВ
400	1,5	190

**Таблица 8.** Химический состав ПА-ЖГр1Д15

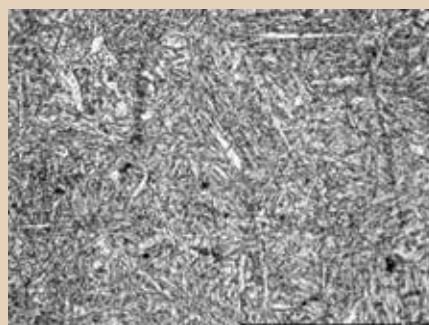
C, Δ = 0,024	Si, Δ = 0,03	Mn, Δ = 0,08	Cr, Δ = 0,08	Cu, Δ = 0,03
0,75	0,07	0,20	0,11	14,13



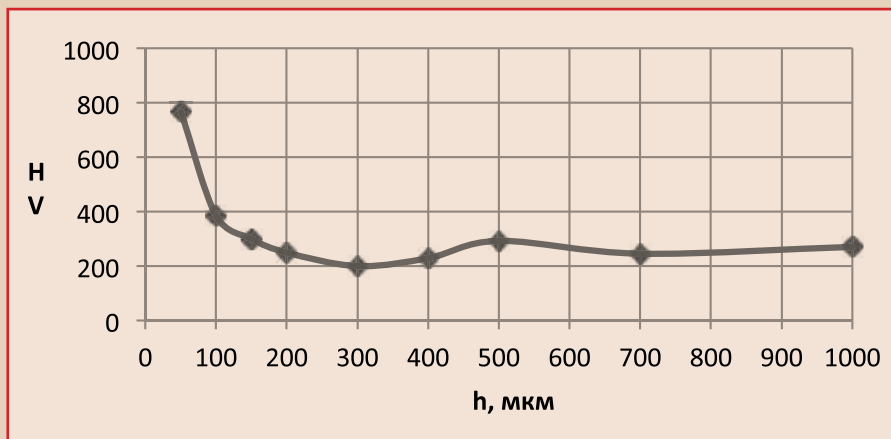
**Рис. 5.** Распределение микротвердости по глубине азотированного слоя образцов из стали 15X2Г2НМФБ, ВТА, охлаждение на воздухе



**Рис. 6.** Микроструктура стали 15X2Г2НМФБ после ВТА



**Рис. 7.** Микроструктура стали 20X13



**Рис. 8.** Распределение микротвердости по толщине поверхностного слоя ПА-ЖГр1Д15 после НТА, охлаждение на воздухе

жена зона, состоящая из нитридной зоны ( $\epsilon + \gamma'$ ) и подслоя, состоящего из твердого раствора азота и углерода в  $\alpha$ - и  $\gamma$ -Fe (рис. 4).

При ВТА мартенситной стали 15X2Г2НМФБ в экологически безопасных расплавах солей образуются диффузионные слои глубиной до 0,3 мм за 1–2 часа (рис. 5).

Металлографическим анализом установлено, что после ВТА поверхностный слой содержит главным образом мартенсит, менее 10% остаточного аустенита (на расстоянии от поверхности 40 мкм) и дисперсные нитриды. Структура сердцевины – высокоотпущенная  $\alpha$ -фаза, сохранившая пакетное строение (рис. 6).

Сталь 20X13 является коррозионно-стойкой сталью мартенситного класса. Она легирована хромом в количестве 12,0–14,0%, который находится в твердом растворе для обеспечения коррозионной стойкости (электрохимический потенциал в сплаве больше нуля) (табл. 6).

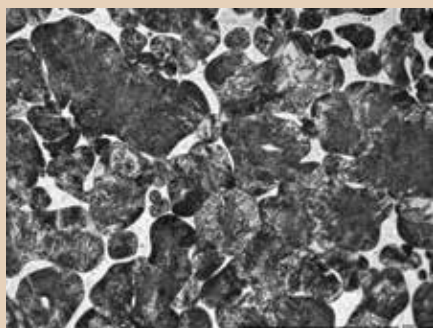
Металлографическим анализом установлено, что структура стали после термической обработки (закалка 1000 °С + отпуск 450 °С) представляет собой пакетный мартенсит, размер иглы мартенсита соответствует 8-му баллу (рис. 7).

Первое промышленное применение инфильтрованных медью порошковых сталей относится к началу 2-й половины XX в., но приемлемые механические свойства были получены только после разработки технологии пропитки из взаимных растворов, исключаящей эрозию поверхности. Это позволило уже в 1980-е гг. 10% всей продукции порошковой металлургии (ПМ) в США инфильтровать медными сплавами. В России в нефтедобывающей промышленности применя-

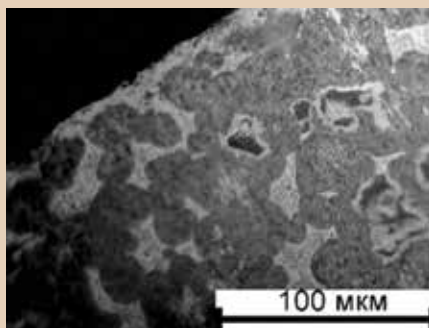


**Таблица 9.** Результаты коррозионных испытаний в модели пластовой воды, насыщенной углекислым газом

Наименование материала	Скорость коррозии $K$ , г/(м <sup>2</sup> ·ч)	Среднее значение скорости коррозии, $K_{cp}$
20X13	0,0764	0,0767 ± 0,0012
	0,0774	
	0,0762	
15X2ГМФ	0,3030	0,2983 ± 0,0339
	0,3140	
	0,2780	
40ХГМ	0,3830	0,3933 ± 0,0253
	0,3880	
	0,4090	
15X2Г2НМФБ	0,5240	0,5137 ± 0,0167
	0,5100	
	0,5070	
ПА-ЖГр1Д15	0,6420	0,6557 ± 0,2352
	0,5350	
	0,7900	
ПА-ЖГр1Д15, НТА	0,7990	0,8167 ± 0,0413
	0,8090	
	0,8420	
15X2Г2НМФБ, НТА	1,2200	0,8725 ± 0,3561
	0,5250	
15X2Г2НМФБ, ВТА	1,4600	1,3200 ± 0,6023
	1,1800	



**Рис. 9.** Микроструктура ПА-ЖГр1Д15, x500



**Рис. 10.** Микроструктура ПА-ЖГр1Д15 после НТА, x500

ется, к примеру, сталь порошковая антифрикционная (ПА) медистая ЖГр1Д15 с содержанием углерода 0,7–1,3 и меди 14,8–17,0. Химический состав и механические свойства представлены в таблицах 7 и 8 соответственно.

Режим низкотемпературного азотирования в расплаве солей  $K_2CO_3$ , NaCl, нитрида кремния – 560 °С, 2 часа (НТА), охлаждение на воздухе. Максимальная твердость поверхностного слоя – 790 HV, толщина слоя составила ~ 170 мкм (рис. 8).

Структура стали ПА-ЖГр1Д15 в исходном состоянии – перлит, включения феррита и фазы на основе меди. Структура стали после проведения операции НТА – перлит, включения феррита и меди, на поверхности сформировался слой главным образом  $\gamma$ - и  $\alpha$ -фазы (рис. 9, 10).

### ИСПЫТАНИЯ В МОДЕЛИ ПЛАСТОВОЙ ВОДЫ, НАСЫЩЕННОЙ УГЛЕКИСЛЫМ ГАЗОМ

Результаты коррозионных испытаний в модели пластовой воды, насыщенной углекислым газом, в порядке



**Рис. 11.** Поверхность стали 20X13 после коррозионных испытаний в МПВ, насыщенной углекислым газом, x44

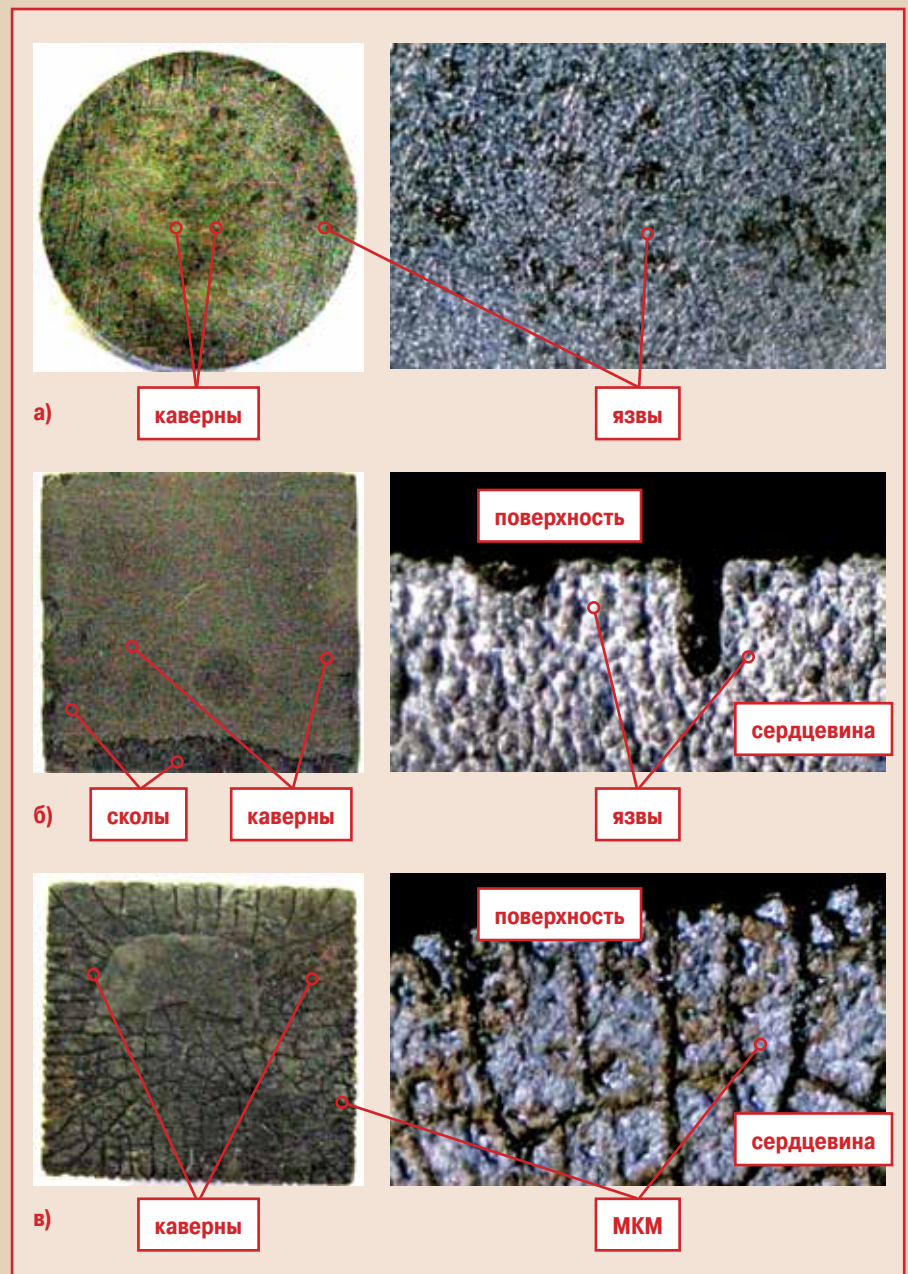
уменьшения коррозионной стойкости представлены в таблице 9.

Анализ полученных данных позволил установить, что лучшей стойкостью к углекислотной коррозии среди исследованных сталей мартенситного класса обладает сталь 20Х13. Ее коррозионная стойкость выше в 6,7 раза, чем у стали 15Х2Г2НМФБ, в 11,4 раза – чем у стали 15Х2ГНМФБ, подвергнутой НТА, и в 17,2 раза – чем у стали 15Х2ГНМФБ, подвергнутой ВТА. Если сравнивать сталь 15Х2ГНМФБ, подвергнутую различным видам ХТО, то установлено, что проведение операции азотирования стали 15Х2Г2НМФБ привело к повышению скорости коррозии в углекислотной среде по сравнению с исходным состоянием в 1,7 раза после проведения НТА и в 2,6 раза после проведения ВТА. И если на поверхности образцов из стали 20Х13 после испытаний были заметны лишь зачатки язв, то на поверхности образцов из стали 15Х2Г2НМФБ сформировались крупные язвы. Образцы из стали 15Х2Г2НМФБ НТА также подверглись интенсивной язвенной коррозии, наблюдалось скалывание азотированного слоя. На поверхности стали 15Х2Г2НМФБ, подвергнутой ВТА, азотированный слой подвергся разрушению с образованием коррозионных язв и сеткой межкристаллитных трещин. Поверхность образцов после испытаний представлена на рисунках 11 и 12.

Металлографические исследования показали, что нержавеющая сталь мартенситного класса 20Х13 подверглась сплошной равномерной коррозии на глубину 15 мкм (рис. 13). Образцы из стали 15Х2Г2НМФБ подверглись сплошной равномерной коррозии на глубину до 60 мкм (рис. 14). На поверхности стали 15Х2Г2НМФБ НТА реализовалась сплошная неравномерная коррозия на глубину до 120 мкм, а также язвы. На поверхности стали 15Х2Г2НМФБ ВТА в азотированном слое сформировалась равномерная коррозия, распространяющаяся на глубину до 160 мкм.

Таким образом, по результатам проведенных исследований установлено, что наилучшей коррозионной стойкостью обладает сталь 20Х13 со структурой мартенсита, легированная хромом в количестве 12–14%.

В ходе коррозионных испытаний в углекислотной среде было установ-



**Рис. 12.** Поверхность сталей после коррозионных испытаний в МПВ, насыщенной углекислым газом: а) 15Х2Г2НМФБ, х44, б) 15Х2Г2НМФБ НТА, х128, в) 15Х2Г2НМФБ ВТА, х128

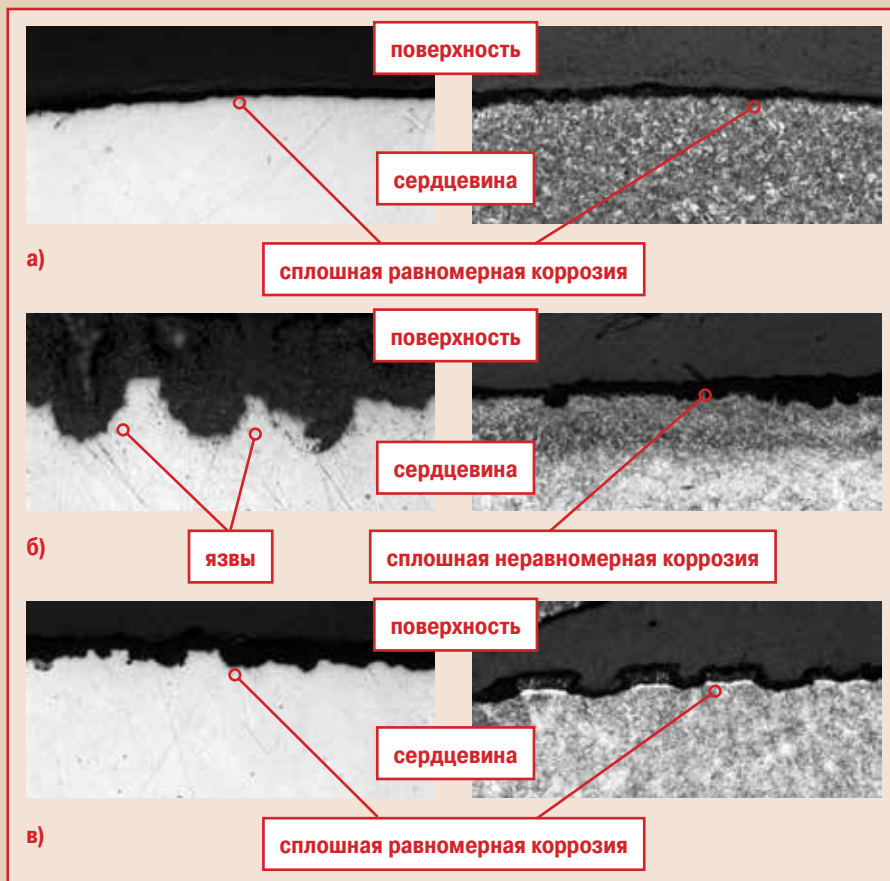
лено, что лучшей коррозионной стойкостью среди исследуемых сталей феррито-перлитного класса обладает сталь 15Х2ГМФ. Скорость ее коррозии

в 1,3 раза ниже скорости коррозии стали 40ХГМ. Поверхность образцов из сталей 15Х2ГМФ и 40ХГМ после коррозионных испытаний характери-



**Рис. 13.** Микроструктура 20Х13 после коррозионных испытаний в МПВ, насыщенной углекислым газом, х100





**Рис. 14.** Микроструктура сталей мартенситного класса после коррозионных испытаний в МПВ, насыщенном углекислым газом: а) 15X2Г2НМФБ, x100, б) 15X2Г2НМФБ НТА, x500, x100, в) 15X2Г2НМФБ ВТА, x100



**Рис. 15.** Поверхность 15X2ГМФ после коррозионных испытаний в МПВ, насыщенном углекислым газом, x44



**Рис. 16.** Поверхность 40ХГМ после коррозионных испытаний в МПВ, насыщенном углекислым газом

зается наличием коррозионных пятен и язв различной ширины и глубины (рис. 15, 16).

Анализ приповерхностной зоны показал, что образцы из сталей 15X2ГМФ и 40ХГМ помимо язвенной коррозии подверглись сплошной равномерной коррозии на глубину 10 мкм и 60 мкм соответственно.

Лучшей коррозионной стойкостью среди исследуемых композиционных материалов обладает сталь ПА-ЖГр1Д15 в состоянии поставки. Ее коррозионная стойкость выше в 1,25 раза коррозионной стойкости ПА-ЖГр1Д15, подвергнутой НТА.

На поверхности образцов из ПА-ЖГр1Д15 образовались язвы. На поверхности образцов из ПА-ЖГр1Д15 НТА также сформировались каверны, наблюдается разрушение азотированного слоя.

Металлографические исследования исследуемых композиционных материалов после коррозионных испытаний в углекислотной среде показали, что образцы из КМ ПА-ЖГр1Д15 после испытаний подверглись общей равномерной коррозии, распространяющейся на глубину до 140 мкм. На поверхности стали ПА-ЖГр1Д15, подвергнутой НТА, реализовалась общая равномерная коррозия, идущая через азотированный слой вглубь образца на глубину до 370 мкм.

## ВЫВОДЫ

1. Среди исследованных сталей мартенситного класса лучшую стойкость к углекислотной коррозии показала сталь 20X13. Худшая стойкость – у азотированной стали 15X2Г2НМФБ.
2. Применение азотирования в расплаве солей композиционного материала ПА-ЖГр1Д15 уменьшает его коррозионную стойкость на 25%. Причина – ускоренное растворение карбонитридных фаз.
3. Проведение операции азотирования стали 15X2Г2НМФБ привело к снижению ее коррозионной стойкости в МПВ, насыщенном углекислым газом, по сравнению с исходным состоянием на 70% после проведения НТА и на 160% после проведения ВТА.
4. Перспективно применение стали 20X13 для отдельных элементов в нефтепромышленности, функционирующих в углекислотных средах.
5. Применение азотирования для защиты от углекислотной коррозии нецелесообразно и неэффективно.