

УДК 669.15:620.193:621.643

Б.А. Ерехинский¹, В.И. Чернухин¹, К.А. Попов², А.Г. Ширяев³, С.А. Рекин³, С.Г. Четвериков³¹ ПАО «Газпром» (Санкт-Петербург, Россия).² ООО «Газпром добыча Надым» (Надым, Россия).³ ПАО «ТМК» (Москва, Россия).

ТРУБЫ НЕФТЯНОГО СОРТАМЕНТА, СТОЙКИЕ ПРОТИВ УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ

Описаны общие закономерности коррозионного растрескивания сталей, которое оказывает определяющее влияние на возможности применения обсадных и насосно-компрессорных труб для добычи углеводородов при высоких концентрациях углекислого газа. Рассмотрены вопросы углекислотной коррозии оборудования скважин на Бованенковском и Уренгойском НГКМ, которая представляет большую опасность для оборудования скважин. Предложена методика лабораторных исследований фрагментов труб с дефектами в виде язв на внутренней поверхности и сквозных отверстий. Рассмотрены результаты исследований металла труб. Приведены результаты металлографического исследования материала труб, подвергнутых язвенной углекислотной коррозии. Проанализированы причины и механизм коррозионного углекислотного разрушения тела трубы. С целью предотвращения углекислотной коррозии даны предложения по применению обсадных и насосно-компрессорных труб из сталей мартенситного класса, содержащих 13% хрома. Сформулированы технические требования к обсадным и насосно-компрессорным трубам из сталей мартенситного класса, содержащих 13% хрома.

Ключевые слова: коррозионное растрескивание, обсадные и насосно-компрессорные трубы, технические требования, дефекты, микроструктура, углекислотная коррозия.

В последнее десятилетие наблюдается устойчивый рост потребности мирового рынка в трубах для добычи нефти и газа из высоколегированных коррозионно-стойких сталей и сплавов, предназначенных для месторождений, в продукции которых присутствуют коррозионно-агрессивные компоненты, такие как сероводород и диоксид углерода.

Несомненно, сульфидное коррозионное растрескивание под напряжением, которое вызывает сероводород, является наиболее опасным видом разрушения труб и внутрискважинного оборудования, и мерам по его предотвращению уделяется большое внимание во всем мире. Нельзя недооценивать и углекислотную коррозию, широко

распространенную на нефтяных и газовых месторождениях и представляющую большую опасность для оборудования скважин. Углекислый газ, растворяясь в воде, превращается в угольную кислоту, способствуя интенсивной общей коррозии, которую можно спрогнозировать в лабораторных условиях. Проблема в том, что зачастую коррозионные поражения не распределяются равномерно по поверхности труб, а носят явно выраженный язвенный (локальный) характер, при этом скорость локальной коррозии может быть в несколько раз больше средней скорости общей коррозии.

Для скважин Бованенковского месторождения характерно наличие в добываемом продукте углекисло-

ты, которая приводит к преждевременному выходу из эксплуатации труб и оборудования. Аналогичная проблема углекислотной коррозии наблюдается в районе Уренгойского нефтегазоконденсатного месторождения, на одной из скважин которого произошел обрыв резьбовой части труб $\varnothing 73,0 \times 5,51$ мм группы прочности L80 в соединении с фонтанной арматурой.

Для исследования были отобраны фрагменты труб с дефектами в виде язв на внутренней поверхности и сквозных отверстий. Изучались продукты коррозии, образовавшиеся на внутренней поверхности труб в процессе эксплуатации, и структура металла труб. Исследования проводились методами рентгеноструктурного анализа, оптической



Рис. 1. Общий вид участка трубы с дефектами

металлографии и просвечивающей электронной микроскопии.

Продукты коррозии счищались с поверхности металла, после чего осуществлялась их магнитная сепарация с целью разделения порошка на магнитные и немагнитные фракции, что увеличивало чувствительность метода. Затем проводился рентгеноструктурный анализ каждой из фракций. Фазовый состав (в порядке убывания содержания фаз) следующий: карбонат железа, окислы железа, α -кварц, гидроокислы железа, следы кальцита.

Окислы железа были представлены в виде Fe_3O_4 и Fe_2O_3 , а гидроокислы – $\gamma-FeOOH$ и $\beta-Fe_2O_3 \cdot H_2O$.

Следует отметить, что основной фазой, присутствовавшей в продуктах коррозии, был карбонат железа – $FeCO_3$.

Общий вид участка трубы с дефектами приведен на рисунке 1.

Сталь во всех исследованных образцах была достаточно чистой в отношении неметаллических включений – на нетравленном шлифе видны очень мелкие частицы, не более 10 мкм. Наблюдались отдельные включения размером до 30 мкм и очень редкие строчки, вытянутые вдоль направления деформации, длиной до 50 мкм (рис. 2).

Структура стали – мелкозернистый отпущенный бейнит (рис. 3), причем микроструктура металла припо-

верхностного слоя у внутренней стенки труб вблизи дефектов не отличалась от микроструктуры остального металла. Таким образом, структура металла труб была практически одинаковой по всей толщине стенки труб и не могла



Рис. 2. Строчки вытянутых вдоль оси трубы (в направлении деформации) неметаллических включений (при 500-кратном увеличении)

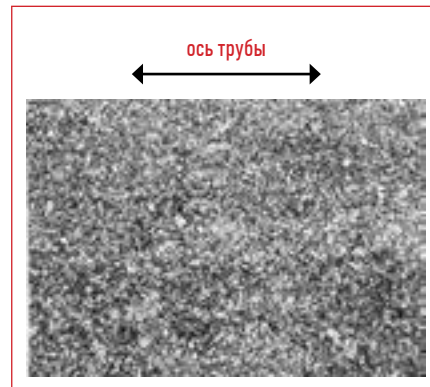


Рис. 3. Микроструктура металла трубы – отпущенный бейнит (при 200-кратном увеличении)



Рис. 4. Продольный шлиф (нетравленный образец). Коррозионные язвы и трещины в подповерхностном слое внутренней стенки трубы. Поперечное по отношению к направлению деформации трубы расположение трещин

Таблица. Химические составы сталей типа L80 9Cr, 13Cr по API 5CT

Марка стали	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Cu	P _{max}	S _{max}
L80-13Cr	0,15–0,22	≤ 1,00	0,25–1,00	≤ 0,5	12,0–14,0	–	≤ 0,5	0,020	0,010
L80-9Cr	≤ 0,15	≤ 1,00	0,30–0,60	≤ 0,5	8,0–10,0	0,90–1,10	≤ 0,5	0,020	0,010

служить основной причиной появления дефектов в процессе эксплуатации.

В дефектной зоне на нетравленном продольном шлифе под слоем продуктов коррозии виден слой металла, язвы и трещины в подповерхностном слое (рис. 4). Поперечное по отношению к оси трубы расположение трещин свидетельствует о том, что одной из причин их появления в процессе коррозии могли служить растягивающие напряжения, действующие на трубы.

Поскольку внутренняя стенка трубы была сильно загрязнена продуктами коррозии, что не позволяло выявить начало процесса, было решено начать исследование со значительно менее окисленной внешней стенки. На фотографии ее продольного шлифа (рис. 5) видны трещины, направленные от поверхности вглубь металла. Одна из трещин явно зарождалась на поверхностном дефекте. Однако дальнейшего развития вглубь металла трубы трещины не получили – протяженность их мала. Таким образом, условия на внешней поверхности труб не способствовали распространению уже образовавшихся трещин вглубь металла.

На внутренней поверхности трубы процесс происходил гораздо интенсивнее. Роль неметаллических включений в распространении процесса коррозии показана на фотографиях (рис. 6). Видно, что язвы, покрывавшие внутреннюю стенку трубы, не имели гладких краев. Внутри таких полостей процесс коррозии распространялся от язвы к язве вдоль оси трубы по неметаллическим включениям, вытянутым вдоль этого же направления. Вероятнее всего и зарождение процесса коррозионного разрушения не только на поверхностных дефектах,

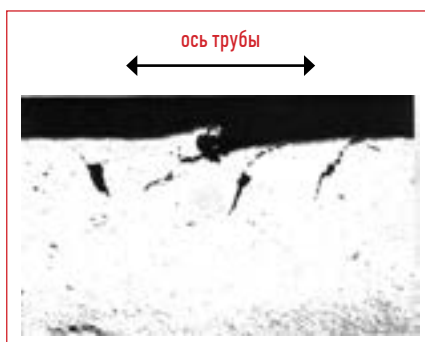


Рис. 5. Трещина на внешней поверхности трубы (при 400-кратном увеличении)

связанных с обработкой, но и на неметаллических включениях. На рисунке 6а видна строчка неметаллических включений у внутренней стенки трубы. Именно эта строчка в месте выхода на поверхность служит зародышем для образования коррозионной трещины, а в дальнейшем способствует распространению трещины вдоль оси трубы. Учитывая все изложенное, можно предположить, что появление сквозных отверстий в стенке трубы происходило по следующей схеме. Причиной появления трещины в каждом конкретном месте поверхности являются дефекты обработ-

ки и неметаллические включения. Появляющиеся в процессе эксплуатации на поверхности трубы мелкие трещины практически не развиваются вглубь металла на внешней поверхности (рис. 5). На внутренней поверхности трещины развиваются дальше под воздействием слабокислой среды, которая возникает в результате взаимодействия воды и углекислого газа, присутствующих в конденсате. Об этом свидетельствует присутствие карбоната железа на внутренней поверхности трубы.

В коррозионно-активной среде внутри трубы поверхность трещин корродирует, образуются и растут язвы. При пересечении такой язвой строчки неметаллических включений коррозия распространяется и по осевому направлению (рис. 6). В результате появляются подповерхностные коррозионные дефекты (рис. 6а). Металл над этими дефектами оказывается слабо связанным с основой и может отслаиваться в результате абразивного процесса (в конденсате присутствуют абразивные частицы – кварц, частицы окислов), что

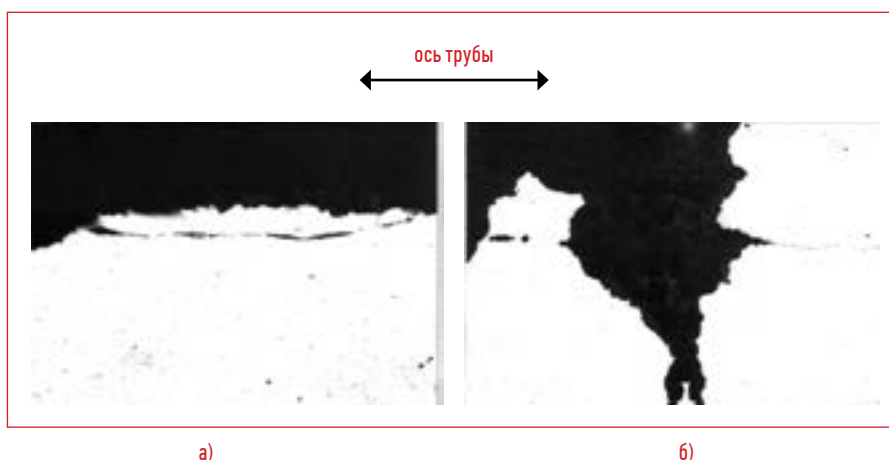


Рис. 6. Внутренняя поверхность трубы. Продольный нетравленный шлиф (при 200-кратном увеличении): а) строчка неметаллических включений у края трубы; б) распространение процесса коррозии по строчкам неметаллических включений

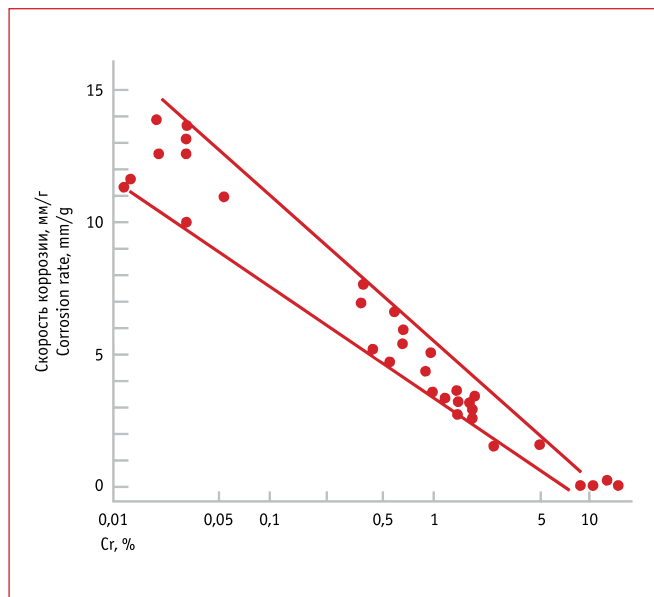


Рис. 7. Влияние содержания хрома в стали на коррозионную стойкость (искусственная морская вода: температура 60 °С; парциальное давление CO_2 , 0,1 МПа; скорость потока 2,5 м/с; длительность испытаний 150 ч)

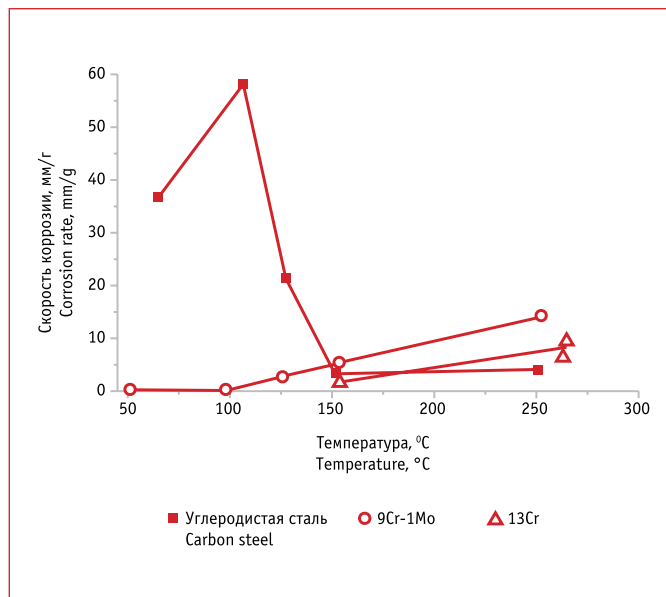


Рис. 8. Влияние температуры на скорость коррозии (искусственная морская вода: парциальное давление CO_2 , 3,0 МПа; длительность испытания 72 ч; скорость потока 2,5 м/с)

приводит к появлению и росту язв в теле трубы вплоть до появления сквозных отверстий.

Таким образом, к появлению дефектов в трубе привел ряд факторов, основным из которых является наличие CO_2 в продукции скважины.

Для борьбы с углекислотной коррозией применяются обсадные и насосно-компрессорные трубы из сталей мартенситного класса, содержащих 13% хрома. Для эксплуатации на месторождениях, где трубы подвергаются воздействию углекислого газа и ионов хлора (морская вода), хорошие результаты показала сталь с 13% хрома, технические требования к которой

для группы прочности L80 сформулированы в стандарте API 5CT (табл.).

Сопrotивление общей коррозии (потере веса) и точечной коррозии (питтингу) в сталях типа L80 13Cr достигается за счет формирования устойчивой пассивной пленки на поверхности материала. Процент содержания хрома в стали определяется следующим образом. При повышении содержания хрома в стали до 10% скорость коррозии в среде, содержащей CO_2 , заметно снижается, а затем изменяется незначительно (рис. 7). Таким образом, для обеспечения коррозионной стойкости хрома в стали должно быть не менее 10%.

В среде, содержащей CO_2 , нержавеющие стали 13Cr обладают значительно более высокой коррозионной стойкостью вплоть до температур 150 °С, нежели углеродистые и стали 9Cr (рис. 8).

Сопrotивление общей коррозии (потери веса) и точечной коррозии (питтинг) в сталях типа L80 13Cr достигается за счет формирования устойчивой пассивной пленки на поверхности материала.

Освоение производства труб из стали 13Cr впервые в отечественной практике было осуществлено на ОАО «Волжский трубный завод» (обсадные трубы) и ОАО «Синарский трубный завод» (насосно-компрессорные трубы).

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 H_2S -содержащих средах. NACEInternational, 2005. 39 с.
3. 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.
4. Стандарт API Spec 5CT. Обсадные и насосно-компрессорные трубы. Технические условия. 9-е изд. Американский нефтяной институт, 2011. 287 с.
5. 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.: Стандартинформ, 2010. 190 с.
6. 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.
7. 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.