

К ВОПРОСУ О ПРОВЕДЕНИИ ИСПЫТАНИЙ ОБРАЗЦОВ НАСОСНО-КОМПРЕССОРНЫХ ТРУБ ИЗ ВЫСОКОЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ И СПЛАВОВ ТИПА Cr-Ni-Mo НА ПИТТИНГОВУЮ КОРРОЗИЮ

УДК 620.193

С.А. Лубенский, к.т.н., ООО «Газпром ВНИИГАЗ» (Москва, РФ), S_Lubenskiy@vniigaz.gazprom.ru

К.И. Джафаров, д.т.н., ООО «Газпром ВНИИГАЗ»

Повышение надежности работы эксплуатационных скважин достигается путем использования насосно-компрессорных труб из высоколегированных сталей (типа Cr13) и сплавов (типа Cr-Ni-Mo). Однако при выборе таких труб для конкретных месторождений требуется проведение дополнительных автоклавных испытаний на стойкость к питтинговой коррозии, поскольку нет единой точки зрения на процесс зарождения, роста и репассивации питтингов. При проведении исследований стойкости труб к питтинговой коррозии одной из главных проблем является подготовка поверхности образцов, изготовленных из насосно-компрессорных труб, а также длительность испытаний. В статье даются рекомендации по подготовке поверхности образцов к проведению таких испытаний. Трубы предлагаются для обустройства газоконденсатных месторождений, пластовый флюид которых содержит H_2S и CO_2 . В качестве примера авторы приводят результаты испытаний образцов труб, предлагаемых к использованию на газоконденсатных месторождениях, в частности для наиболее агрессивной коррозионной среды, которой является пластовый флюид Астраханского газоконденсатного месторождения. В статье также представлены результаты автоклавных испытаний образцов стали типа Cr13, проводившихся при температуре 150 °С. Исследования показали, что дефекты на поверхности образцов труб из высоколегированных сталей и сплавов типа Cr-Ni-Mo и Cr13 не являются местами преимущественного зарождения коррозионных повреждений. Металлографические исследования образцов, поверхность которых была подготовлена согласно предлагаемым рекомендациям, позволяют оценивать влияние легирующих элементов на питтинговую коррозию высоколегированных сталей и сплавов.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: ПИТТИНГОВАЯ КОРРОЗИЯ, ГАЗОКОНДЕНСАТНЫЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ, НАСОСНО-КОМПРЕССОРНЫЕ ТРУБЫ, ПАРЦИАЛЬНОЕ ДАВЛЕНИЕ.

К числу наиболее агрессивных коррозионных сред относится пластовый флюид Астраханского газоконденсатного месторождения (АГКМ). При общем пластовом давлении 60 МПа и температуре более 115 °С содержание сероводорода (H_2S) во флюиде достигает 29 %, а диоксида углерода (CO_2) – 16 %. В этих условиях глубинный показатель коррозии труб из низколегированных сталей может достигать 5 мм/год. Помимо АГКМ, в пластовом флюиде которого содержание H_2S и CO_2 достигает значительных величин, имеются месторождения, на которых парциальные давления CO_2 достигают нескольких атмосфер, а парциальные давления H_2S находятся в пределах сотых долей атмосфер при содержании анионов хлора (Cl^-) в пластовой воде

от 1 до 140 г/дм³ и температуре до 150 °С. В этих условиях трубы категории прочности C75, C95 по API 5CT из низколегированных сталей подвержены интенсивной язвенной и питтинговой коррозии.

Например, диагностирование оборудования газодобывающих предприятий северных месторождений, проведенное в 2012 и 2013 гг., показало, что преобладающими дефектами являются коррозионный и эрозионный износ (24–63 %) [1, 2].

Статистический анализ результатов диагностирования оборудования показывает, что с длительностью эксплуатации растет число дефектов конструктивных элементов оборудования, в том числе и недопустимых (критических) дефектов. Внезапное

выявление при эксплуатации и диагностировании недопустимых дефектов, как правило, требует проведения внеплановых ремонтов или замены конструктивных элементов оборудования.

В ряде случаев повысить надежность работы эксплуатационных скважин можно за счет использования насосно-компрессорных труб (НКТ) из высоколегированных сталей (типа Cr13) и сплавов типа Cr-Ni-Mo. Однако при выборе таких труб для конкретных месторождений требуется проведение испытаний на стойкость труб к питтинговой коррозии, поскольку нет единого мнения по поводу процессов зарождения, роста и репассивации питтингов.

Согласно определению питтинговая коррозия – это коррозион-

Lubensky S.A., Candidate of Sciences (Engineering), Gazprom VNIIGAZ LLC (Moscow, Russian Federation),
S_Lubenskiy@vniigaz.gazprom.ru

Dzhafarov K.I., Doctor of Sciences (Engineering), Gazprom VNIIGAZ LLC

To the question of testing of the pump-compressor pipes samples made of high-alloy steels and the Cr-Ni-Mo alloys on the pitting corrosion

Application of pump-compressor pipes made of high-alloy steels (Cr13) and Cr-Ni-Mo alloys can increase the performance reliability of producing wells. However, selection of pipes for the specified fields requires the additional autoclave tests on pitting resistance, because there is no single point of view on the process of origin, growth and repassivation of pitting. The main problems in testing the pipes on resistance to pitting corrosion are the sample surface preparation and the test duration. The article provides suggestions for the sample surface preparation. The pipes are provided for the arrangement of gas condensate fields with reservoir fluid containing H₂S and CO₂. The results of sample testing for pipes proposed to use at the gas condensate fields with the most aggressive corrosive environment are shown by the authors on the example of the Astrakhan gas condensate field. That article also presents the results of autoclave tests of Cr13 steel samples, which were carried out at a temperature of 150 °C. The performed studies have shown that defects on the surface of the pipe samples made of high-alloy steels and alloys of Cr-Ni-Mo and Cr13 types are not the points of the predominant origin of the corrosion damage. The metallographic studies of samples with surface prepared accordingly to abovementioned suggestions allow evaluating the influence of alloying elements on the pitting corrosion of high-alloy steels and alloys.

KEYWORDS: PITTING CORROSION, GAS CONDENSATE FIELD, PUMP-COMPRESSOR PIPE, PARTIAL PRESSURE.

ное поражение, глубина которого значительно больше ширины [3].

В растворах сероводорода и хлоридов на поверхности стали сероводород хемосорбируется и блокирует активирующую роль сульфида марганца (MnS) на начальной стадии питтингообразования. Зарождение питтинга происходит в локальных неоднородностях, не связанных с MnS.

Обоснование выбора труб, обладающих повышенной стойкостью к питтингообразованию, для газоконденсатных месторождений с высоким содержанием H₂S и CO₂ требует проведения дополнительных автоклавных испытаний образцов металла труб на стойкость к питтинговой коррозии [1].

ВОЗМОЖНЫЕ МЕСТА ПРЕИМУЩЕСТВЕННОГО ЗАРОЖДЕНИЯ КОРРОЗИОННЫХ ЯЗВ И ПИТТИНГОВ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛА НАСОСНО-КОМПРЕССОРНЫХ ТРУБ

На сегодняшний день нет единого мнения о местах преимущественного зарождения коррозионных язв и питтингов на поверхности металла труб из высоколегированных сталей (типа Cr13) и сплавов типа Cr-Ni-Mo. По одним данным, питтинги зарождаются вблизи включений MnS.

Согласно другим данным при зарождении питтинга определяющими являются наличие в растворе активирующих анионов (в частности, Cl⁻) и энергетическая неоднородность поверхности, т. е. процесс зарождения и роста питтингов не связан с наличием на поверхности металла неметаллических включений [4, 5].

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ПОДГОТОВКА ПОВЕРХНОСТИ ОБРАЗЦОВ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ИСПЫТАНИЙ

При проведении металлографических исследований особое внимание должно быть уделено подготовке поверхности образцов к испытаниям на стойкость к питтинговой коррозии, что позволит отличить питтинги, образовавшиеся при взаимодействии с коррозионной средой, от различных включений типа MnS и других неоднородностей на поверхности металла. Поэтому перед проведением испытаний особое внимание должно быть уделено подготовке поверхности испытуемых образцов.

Механическую обработку образцов необходимо проводить на режимах, исключающих перегрев. Образцы маркируют вне рабочей части.

При подготовке поверхности образцов к проведению испы-

таний на питтинговую коррозию следует учитывать, что после электрополировки на поверхности могут образовываться дефекты, что затрудняет изучение механизма зарождения питтингов. Подготовку поверхности образцов необходимо проводить в следующей последовательности:

- 1) крепление образцов в струбцинах;
- 2) зачистка на наждачном круге с зерном 100/300 мкм;
- 3) шлифовка сухая на шкурках:
 - зерно 125/100 мкм;
 - зерно 63/50 мкм;
- 4) шлифовка на алмазных папках (подложка – твердая бумага):
 - зерно 60/40;
 - зерно 28/20;
 - зерно 20/14;
- 5) полировка на алмазной пасте (подложка – сукно). Зерно 1/0;
- 6) полировка на грубом оксиде алюминия (подложка – войлок);
- 7) доводка на оксиде алюминия (подложка – сукно);
- 8) контроль состояния поверхности образцов – визуальный и под микроскопом при увеличении от х5 до х400;
- 9) разбивка поверхности образцов на 18 секторов, каждому из которых был присвоен индивидуальный индекс (рис. 1).

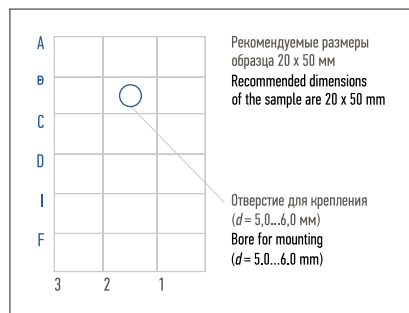


Рис. 1. Рекомендуемая схема разбивки образцов для проведения коррозионных испытаний
Fig. 1. Suggested scheme of marking the samples for carrying out the corrosion tests

Обозначение и фиксация неметаллических включений после проведения металлографических исследований выполняются на приборе, предназначенном для проведения измерений микротвердости. Согласно ГОСТ 9012–59 [6] толщину образцов выбирают так, чтобы на противоположной стороне образца не было заметно следов деформации;

10) фотосъемка обнаруженных участков с увеличением $\times 200$ и $\times 400$;

11) обезжиривание образцов до и после проведения испытаний органическим растворителем и промывка дистиллированной водой, сушка, помещение в эксикатор. Стоит отметить, что после обезжиривания образцы допускается брать только за торцы руками в хлопчатобумажных перчатках.

Удаление продуктов коррозии с поверхности образцов из сплавов типа Cr–Ni–Mo после окончания коррозионных испытаний проводили, промывая их последовательно при температуре 100 °C в водных растворах: 10 % NaOH + 3 % KMnO_4 (в течение 5 мин), далее в 15 % $(\text{NH}_4)_2\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (в течение 3 мин).

ИСПЫТАТЕЛЬНЫЕ СРЕДЫ

При выборе сред для проведения испытаний необходимо учитывать прежде всего состав пластового флюида конкретного газоконденсатного месторожде-

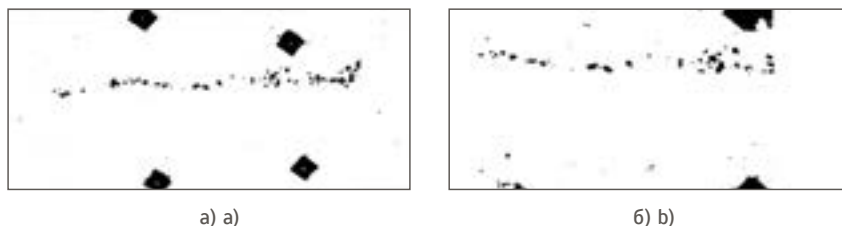


Рис. 2. Участок поверхности образца (труба категории прочности P110 по API 5CT 88,9 x 6,45 мм, сплав типа SM2550):
а) до испытаний ($\times 400$); б) после проведения испытаний ($\times 500$)
Fig. 2. Area of the sample surface (the pipe strength categories is P110 according to API 5CT 88.9 x 6.45 mm, SM2550 alloy):
a) before testing ($\times 400$); b) after testing ($\times 500$)

Таблица 1. Химический состав металла трубы диаметром 88,9 x 6,45 мм, сплав типа SM2550
Table 1. Chemical composition of the metal of the pipe with a diameter of 88.9 x 6.45 mm, SM2550 alloy

Химический состав, масс. % Chemical composition, wt. %									
C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	W	Cu
0,01	0,35	0,62	0,013	0,0004	24,35	51,55	6,12	0,38	0,72

ния, на котором планируется использование труб, в частности для АГКМ может быть рекомендована среда 5 % NaCl + 0,5 % $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2$ ($p_{\text{H}_2\text{S}} = 1,5$ МПа; $p_{\text{CO}_2} = 1,5$ МПа) [7].

Для приготовления растворов используются дистиллированная вода и реактивы квалификации «Х.Ч.» или «Ч.Д.А.».

ПОРЯДОК ПРОВЕДЕНИЯ ИСПЫТАНИЙ И ОБРАБОТКА ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Согласно ГОСТ 9.908–85 [3] показателем коррозионной стойкости в первую очередь является время достижения допустимой глубины коррозионного поражения. Это во многих случаях определяет срок службы, долговечность и сохранность конструкций, оборудования и изделий. Рекомендуемая длительность испытаний была определена опытным путем после проведения ряда испытаний и составляет 2800 ч (117 сут).

Температура испытаний зависит от температуры пластового флюида каждого конкретного газоконденсатного месторождения. Например, в случае АГКМ она составляет 112 °C.

Давление среды при проведении испытаний также определя-

ется в зависимости от условий эксплуатации труб на конкретном газоконденсатном месторождении.

Испытания проводятся в автоклавах, позволяющих проводить исследования в коррозионно-агрессивных средах при температурах до 150 °C и давлениях до 50 МПа. Минимальное число образцов при проведении испытаний – 6 шт. от каждого изделия. Образцы рекомендуется крепить с помощью фторопластовой ленты (ФУМ).

Основным показателем коррозионной стойкости против питтинговой коррозии является отсутствие питтингов или минимальное время проникновения питтинга на допустимую глубину [3].

ПРИМЕРЫ ПРАКТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МЕТОДИКИ

Исследования поверхности образцов всех труб из сплавов типа Cr–Ni–Mo после проведения испытаний показали, что неметаллические включения и поры не являлись местами преимущественного зарождения коррозионных язв и питтингов [1] (рис. 2).

Химический состав испытанного сплава типа SM2550 представлен в табл. 1.

Результаты исследований поверхности образцов металла труб из сталей типа Cr13 с различным содержанием Mo (табл. 2), которые предлагаются для месторождений, где парциальные давления CO₂ достигают нескольких атмосфер, а парциальные давления H₂S лежат в пределах сотых долей атмосфер при содержании анионов хлора (Cl⁻) в пластовой воде от 1 до 140 г/дм³ и температуре до 150 °С, представлены на рис. 3.

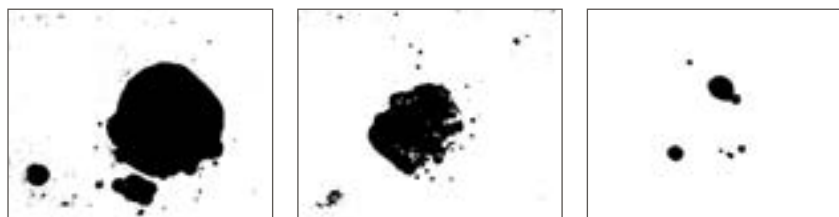
Исследования проводили в NaCl-CH₃COOH-CH₃COONa (p_{H₂S} = 0,001 МПа; p_{CO₂} = 3,0 МПа) и температуре 80 °С, pH = 3,0.

Таким образом, выполненные исследования показали, что увеличение содержания Mo в стали до 2,15 % (вес.) приводит к повышению стойкости труб к образованию на поверхности коррозионных повреждений в виде язв и питтингов.

Однако необходимо учитывать, что трубы из стали типа Cr13 могут разрушаться по причине коррозионного растрескивания, поэтому требуется проведение дополнительных коррозионно-механических испытаний в средах, близких по своему химическому составу к пластовым флюидам конкретных газоконденсатных месторождений.

Таблица 2. Химический состав металла труб, масс. %
Table 2. Chemical composition of metal of pipes, wt. %

Сталь Steel	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo
Сталь 1 Steel 1	0,02	0,3	0,44	0,02	0,002	0,01	0,11	12,87	-
Сталь 2 Steel 2	0,03	0,18	0,41	0,02	0,001	-	4,35	12,84	0,93
Сталь 3 Steel 3	0,02	0,25	0,40	0,02	0,001	-	5,46	13,05	2,15



а) а)

б) б)

в) в)

Рис. 3. Коррозионные повреждения на поверхности образцов трубы из стали типа 13Cr (x50):

а) с содержанием 0,11 % Ni (Сталь 1) после проведения испытаний; б) с содержанием 0,11 % Ni и 0,93 % Mo (Сталь 2) после проведения испытаний; в) с содержанием 0,11 % Ni и 2,15 % Mo (Сталь 3) после проведения испытаний

Fig. 3. Corrosion damage on the surface of 13Cr (x50) steel pipes samples:

а) Ni content is 0.11 % (Steel 1) after testing; б) Ni content is 0.11 % and Mo content is 0.93 % (Steel 2) after testing; в) Ni content is 0.11 % and Mo content is 2.15 % (Steel 3) after testing

ВЫВОДЫ

Металлографические исследования образцов, поверхность которых была подготовлена согласно предлагаемым рекомендациям, позволяют оценивать влияние легирующих элементов

на питтинговую коррозию высоколегированных сталей и сплавов.

Экспериментально доказано, что дефекты на поверхности стали не являются местами преимущественного зарождения коррозионных повреждений. ■

ЛИТЕРАТУРА

- Лубенский С.А. Экспериментальное обоснование выбора труб, обладающих повышенной стойкостью к питтингообразованию, для газоконденсатных месторождений с высоким содержанием H₂S и CO₂ // Газовая промышленность. 2017. № 4. С. 56–61.
- Ерехинский Б.А. Диагностика оборудования газодобывающих предприятий северных месторождений // Газовая промышленность. 2014. № 3. С. 80–84.
- ГОСТ 9.908–85. Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Металлы и сплавы. Методы определения показателей коррозии и коррозионной стойкости (с Изменением № 1) [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/1200007383> (дата обращения: 12.12.2017).
- Мач С., Бени Х. Влияние температуры на локальную коррозию нержавеющей стали // Электрохимия. 2000. Т. 36. № 10. С. 1268–1274.
- Попов Ю.А. Электрохимическая теория развития питтингов // Защита металлов. 2001. Т. 37. № 5. С. 504–510.
- ГОСТ 9012–59. Металлы. Метод измерения твердости по Бринеллю [Электронный ресурс]. Режим доступа: www.internet-law.ru/gosts/gost/874 (дата обращения: 12.12.2017).
- NACE Standard Test Method TM0177–90. Laboratory Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking in H₂S Environments. Houston: National Association of Corrosion Engineers, 1990.

REFERENCES

- Lubensky S.A. Experimental Justification of Selecting Pipes Which are Highly-Resistant to Pitting for Gas Condensate Fields with High Content of H₂S and CO₂. Gazovaya promyshlennost' = Gas Industry, 2017, No. 4, P. 56–61. (In Russian)
- Erekhinsky B.A. Diagnostics of Equipment of Gas Producing Enterprises of the Northern Gas Fields. Gazovaya promyshlennost' = Gas Industry, 2014, No. 3, P. 80–84. (In Russian)
- State Standard GOST 9.908–85. The Unified Protection System against Corrosion and Precipitation Hardening (ESZKS). Metals and Alloys. Methods for Corrosion and Corrosion Resistance Indicators Determination (with Change No. 1) [Electronic source]. Access mode: <http://docs.cntd.ru/document/1200007383> (Access date: December 12, 2017). (In Russian)
- Match S., Benny H. The Temperature Influence on Stainless Steel Local Corrosion. Elektrokhimiya = Electrochemistry, 2000, Vol. 36, No. 10, P. 1268–1274. (In Russian)
- Popov Yu.A. The Electrochemical Theory of Pitting Developmet. Zatshita metallov = Metal Protection, 2001, Vol. 37, No. 5, P. 504–510. (In Russian)
- State Standard GOST 9012–59. Metals. Brinell Scale Method for Solidity Measurement [Electronic source]. Access mode: www.internet-law.ru/gosts/gost/874 (Access date: December 12, 2017).
- NACE Standard Test Method TM0177–90. Laboratory Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking in H₂S Environments. Houston: National Association of Corrosion Engineers, 1990.