

**НАУЧНОЕ ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА НИЗКОЛЕГИРОВАННОЙ
СТАЛИ И ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ
НЕФТЕГАЗОПРОВОДНЫХ ТРУБ ПОВЫШЕННОЙ
КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ**

Т. А. Дергач, к. т. н.

*ГП «Научно-исследовательский и конструкторско-технологический
институт трубной промышленности им. Я.Е. Осады»*

При выборе низколегированной стали и технологии изготовления из нее нефтегазопроводных труб повышенной коррозионной стойкости необходимо руководствоваться данными:

- - о коррозионной активности нефтепромысловых сред: содержании в них агрессивных компонентов (хлоридов, углекислого газа, углекислоты, сероводорода), их кислотности, температуры, давления и др.;
- - о влиянии химического состава стали (легирующих элементов и примесей) на сопротивление труб коррозионному воздействию нефтепромысловым средам;
- - о влиянии температурно-деформационных параметров изготовления труб на их микроструктуру, коррозионные и механические свойства.

Анализ причин коррозионных повреждений трубопроводов в нефтегазодобывающей отрасли

Высокие темпы отбора нефти с извлечением огромного количества высокоминерализованных пластовых вод, всё возрастающие объёмы закачки в нефтяные пласты агрессивных сточных вод, а также широкое применение химических реагентов для увеличения нефтеотдачи пластов, приводит к ускоренному коррозионному и эрозийному износу нефтепромыслового оборудования и особенно нефтепроводов, водоводов для поддержания пластового давления, трубопроводов для перекачки соленых пластовых вод, выкидных трубопроводов, систем сброса воды и нефтегазосбора и других видов нефтяного оборудования [1].

Анализ литературы свидетельствует о преобладающем влиянии на аварийность промысловых трубопроводов внутренней коррозии (до 90% случаев) причинами которой является наличие в нефтяном газе и пластовых водах, добываемых совместно с нефтью, – коррозионно-агрессивных элементов: сернистых и кислородных соединений нефти, сероводорода и углекислого газа, а также минеральных солей, преимущественно хлорид-ионов [1-5].

Наиболее распространенными видами коррозии нефтегазопроводных труб являются: язвенная, обусловленная действием хлорид-ионов, увеличение концентрации которых способствует непрерывному росту скорости коррозии углеродистых сталей; углекислотная, обусловленная повышенным содержанием в водной фазе растворенного углекислого газа, кислорода и бикарбонатных ионов; водородное и сульфидное коррозионное растрескивание, происходящее в сероводородсодержащей среде.

Высокая интенсивность углекислотной коррозии обусловлена сложностью катодного процесса: восстановления как ионов водорода, так и самой угольной кислоты. Кроме того, в углекислотной среде на поверхности труб образуются осадки солей и оксидов, которые под действием механических и химических факторов могут удаляться, и места отслаивания оксидной плёнки становятся активными анодами [2].

С повышением давления CO_2 и температуры среды углекислотная коррозия усиливается, рисунке 1.

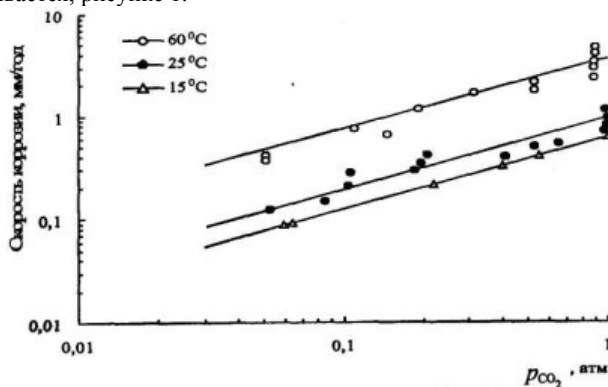


Рис. 1. Зависимость скорости коррозии углеродистой стали от температуры и давления CO_2 .

Контакт металла с сероводородсодержащими водными средами сопровождается общей и локальной коррозией, а также наводороживанием. Последнее считается наиболее опасным, поскольку инициирует развитие сульфидного коррозионного растрескивания под напряжением (СКРН) и водородного растрескивания (ВР) [1, 3].

Обязательным условием развития СКРН является совместное действие растягивающих напряжений и сероводорода содержащей среды. ВР может протекать в отсутствии растягивающих напряжений и инициироваться серосодержащими неметаллическими включениями, в частности, MnS . По имеющимся данным, минимальное парциальное давление H_2S , выше которого возможно ВИР, составляет 4×10^{-4} МПа. Согласно рекомендациями NACE, безопасными считаются газовые среды с $P_{\text{H}_2\text{S}} \leq 0,00035$ МПа, что соответствует содержанию в водной фазе 10,5 мг/л ($\sim 0,11\%$) H_2S .

Возникающие в трубопроводах различных типов кольцевые напряжения можно оценить по формуле: $\tau_{cp} = P \times R / 2S$, где P - внутреннее давление в трубопроводе, МПа; R - радиус трубопровода, м; S - толщина стенки трубы, мм.

Расчеты τ_{cp} показывают, что внутренние кольцевые напряжения в трубопроводах при транспортировке газовых, водных или водонефтегазовых смесей незначительны и в зависимости от диаметра при толщине стенки 8 мм составляют 0,1...0,3 $\sigma_{\text{ст}}$. Это дает основание заключить, что условия для развития СКРН в трубопроводах практически отсутствуют.

На рисунке 2 представлены данные о влиянии давления H_2S и CO_2 на развитие коррозии и ВИР трубной стали.

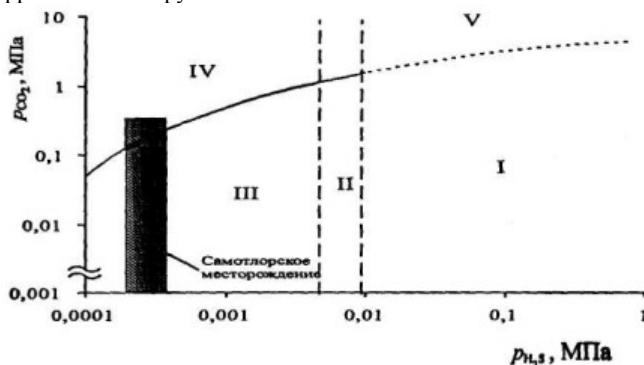


Рис. 2. Влияние парциального давления H_2S и CO_2 на развитие коррозии и ВИР: I - область ВИР; II - переходная; III - отсутствие влияния H_2S и CO_2 ; IV - область общей коррозии; V - область общей коррозии и ВИР.

Влияние на коррозионную стойкость химического состава и микро-структуры стали

Отрицательное влияние на коррозионную стойкость труб из углеродистых сталей в нефтепромысловых средах оказывает повышенное содержание марганца, который увеличивает ликвационную неоднородность, способствует образованию на поверхности труб в процессе эксплуатации рыхлых продуктов коррозии со слабой адгезией. При их отслаивании образуется гальванопара металл – продукты коррозии, и, как следствие, – язвенная коррозия, которая по имеющимся данным может достигать 8 мм/год. Кроме того, повышенное содержание марганца способствует образованию вредных с точки зрения стойкости к СКРН и ВИР сульфидов марганца. В последние годы большое внимание в публикациях российских исследователей коррозионистов уделяется отрицательному влиянию на коррозионную стойкость нефтегазопроводных труб наличия в стали так называемых коррозионно-активных неметаллических включений (КАНВ), в состав которых входят сульфиды кальция и марганца, которые в процессе эксплуатации труб способствуют развитию питтинговой и язвенной коррозии.

В соответствии с данными ведущих зарубежных фирм добавка в сталь 1-2% хрома повышает коррозионную стойкость труб в углекислотных и хлоридсодержащих средах и, следовательно, срок эксплуатации в 2-4 раза и более (рис.3, табл. 1) [4, 5].

Это объясняется миграцией хрома из объема стали на границу раздела сталь – осадок (продукты коррозии) и последующим переходом в состав продуктов коррозии (рис. 4). На стойкость сварных швов, а также труб, транспортирующих пластовую воду и труб нагнетательных скважин, значительное влияние оказывает содержание углерода в стали, рисунок 5.

Повышению коррозионной стойкости труб из низколегированных сталей в хлоридсодержащих и углекислотных средах способствует однородная феррито-перлитная структура стали без заметной перлитной полосчатости, с низкой плотностью дислокаций в феррите и пониженным содержанием неметаллических включений, особенно сульфидов марганца и КАНВ.

Для обеспечения стойкости к сульфидному коррозионному растрескиванию, как правило, необходима мелкозернистая структура стали с мелкодисперсными выделениями карбидов, которая достигается закалкой и отпуском труб. Трубы из низкоуглеродистых легированных сталей, могут выдерживать испытания на СКРН в горячекатаном или нормализованном состоянии.

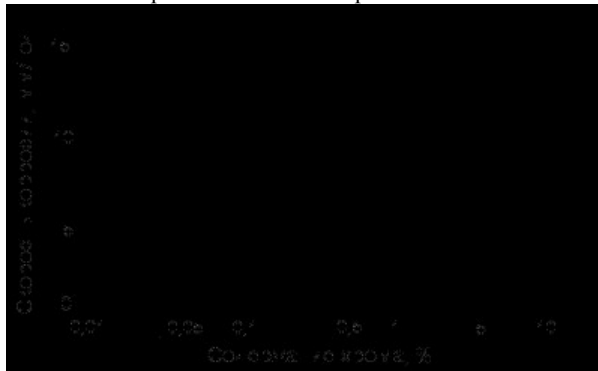


Рис. 3. Влияние содержания хрома в металле труб промышленной поставки на скорость коррозии образцов. Среда: водный раствор 3% NaCl, парциальное давление углекислого газа – 1 атм., температура – 60°C, продолжительность испытаний – 150 часов, скорость движения среды – 2,5 м/с. (по данным ф. «Sumitomo»).

Таблица 1.

Результаты промысловых испытаний в нефтепромысловых средах коррозионной стойкости труб из углеродистых и хромистых сталей (по данным ф. «Sumitomo»).

Параметры	Условия эксплуатации/ скорость коррозии, мм/год		
Состав скважины	Газ - сырая нефть - вода	Газ-конденсат - вода	Газ - сырая нефть - вода
Скорость газа, м/с	0,2-0,5	1,5-12	0,3-0,5
Давление CO ₂ , атм.	0,5	12-16	6
Температура, °C	25	60-110	60-90
Время испытаний, мес.	12	1,5	12
Вид стали и скорость коррозии, мм/год	Углерод.: 4,5-6,0 2%Cr ст.: 0,1 9%Cr ст.: 0,1 13%Cr ст.: 0,1	Низкоугл.: 0,4-1,8 Углерод.: 0,6-3,5 2%Cr ст.: 0,1-0,7 9%Cr ст.: 0,06 13%Cr ст.: 0,01	Углероди- стая: питтин- говая корро- зия, 2-13%Cr: 0,1

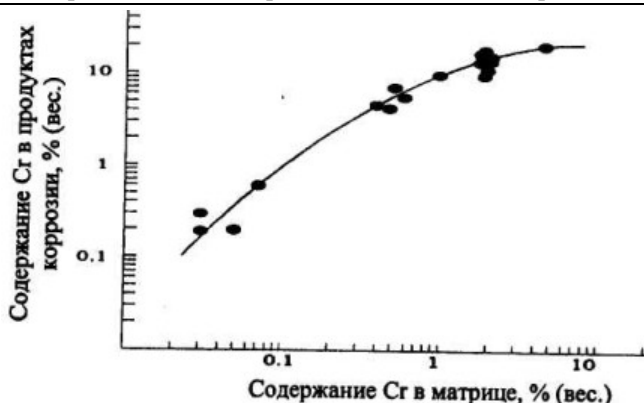


Рис. 4. Распределение содержания хрома в стали и продуктах коррозии.

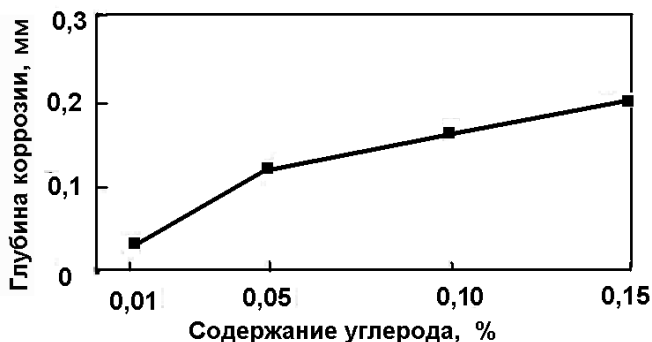


Рис. 5. Влияние содержания углерода на коррозионную стойкость нефтегазопроводных труб.

С учетом вышеизложенного, ГП «НИТИ» предложена экономичная низкоуглеродистая низкохромистая сталь марки 06X1-Y регламентированного химического состава, с низким углеродным эквивалентом (не более 0,40) и на ЗАО «Никопольский завод стальных труб «ЮТиСТ» разработана технология производства нефтегазопроводных труб $\varnothing 76-114 \times 6-9$ мм повышенной коррозионной стойкости и хладостойкости [6, 7].

При производстве труб использовали горячекатаную трубную заготовку производства ОАО «Донецкий электрометаллургический завод» («ДЭМЗ») и ОАО «Оскольский электрометаллургический комбинат» («ОЭМК»), табл. 3.

Трубы из стали 06X1-Y изготавливали без термической обработки с отдельного нагрева, путем горячей и нормализационной прокатки в потоке трубопрокатного агрегата ТПА 140.

Химический состав трубных заготовок из стали 06Х1-У.

№ плавки	Содержание элементов, %							
	C	Cr	Cu	Mn	P	S	Si	Nb
26475 ¹⁾	0,062	1,11	0,19	0,49	0,004	0,004	0,27	–
32321 ²⁾	0,06	1,26	0,06	0,64	0,007	0,013	0,22	0,025
Треб. ТУ	≤0,07	1,0-1,3	≤0,25	0,40-0,65	≤0,020	≤0,015	0,17-0,37	–

Примечание: 1) заготовки «ДЭМЗ»; 2) заготовка «ОЭМК».

Температурный режим прокатки был выбран с учетом результатов испытаний трубной заготовки на технологическую пластичность в горячем состоянии, термокинетической диаграммы, согласно которой область критических температур для стали 06Х1 находится в пределах 730-850° С, и имеющегося оборудования, и осуществлен путем регулирования температур нагрева исходной трубной заготовки и нагрева труб в печи с шагающими балками перед калибровочным станом.

Результаты комплексных исследований нефтегазопроводных труб из стали 06Х1-У

Результаты испытаний и исследований показали, что трубы из стали 06Х1-У, изготовленные по технологиям горячей и нормализационной прокатки имели аналогичные структуры и свойства. Их результаты представлены в таблицах 4-6 и на рисунках 6 и 7.

Таблица 4.

Результаты испытаний механических свойств на растяжение.

Размеры труб, (к-во партий)	Механические свойства				
	σ_B , Н/мм ²	$\sigma_{0,2}$, Н/мм ²	$\sigma_{0,2} / \sigma_B$	δ_5 , %	Примеч.
Ø 76×6 мм (8)	430-470	310-340	0,67-0,70	32-37	Образцы-сегменты
Ø 89-114× 8-9 мм (46)	440-480	330-355	0,69-0,72	30-36	точечные образцы
Ø 114×9 мм(6)	490-540	380-420	0,74-0,78	29-35	Сталь с 0,02% Nb
Требования ТУ	не менее		не более	не менее	в скобках – для ст. с Nb
	413 (455)	289 (359)	0,83	25	

Таблица 5

Результаты испытаний на ударную вязкость (по Шарпи).

Размер труб, (количество образцов)	KCV, Дж/см ² , при температуре, °С:		
	минус 20	минус 40	минус 60
Ø 89×8 мм, Ø 76×6 мм (40)	381-413	378-403	356-396
Требования ТУ, не менее	196	147	147

Из приведенных данных следует, что полученные трубы из стали 06Х1-У обладают высоким комплексом механических свойств, соответствуют классу прочности Х42 и Х52 (для стали, микролегированной ниобием) по стандарту API 5L, имеют высокую ударную вязкость при отрицательных температурах, твердость 72-90 ед., отношение $\sigma_{0,2}/\sigma_B = 0,70-0,83$. Микролегирование стали 06Х1-У ниобием способствовало повышению прочностных характеристик труб на 10-20 % при сохранении высокой пластичности (табл. 4).

Горячекатаные и нормализованные трубы, изготовленные по разработанной технологии, имеют однородную феррито-перлитную микроструктуру с равноосными ферритными зернами 15...21 мкм, отсутствием ликвационной полосчатости (рис. 6а) и наличием специальных низкоэнергетических границ в феррите, рисунок 6б.

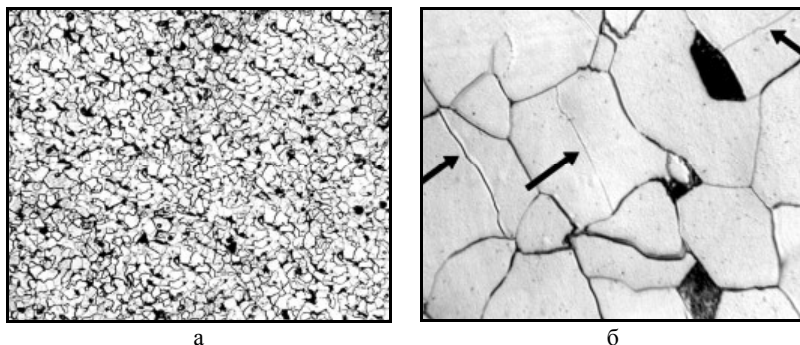


Рис. 6. Микроструктура труб из стали 06Х1-У, изготовленных на ТПА «140» методом горячей прокатки: а – $\times 100$; б – $\times 800$.

Образцы труб из стали 06Х1-У показали высокую стойкость к СКРН и ВР при испытаниях в насыщенном сероводородом растворе хлорида натрия и уксусной кислоты: 0,1н NaCl + 0,5г/л CH_3COOH , pH ~ 4 , – по методам NACE TM 0177 (метод А) и NACE TM 0284 соответственно (табл. 6).

Таблица 6

Результаты испытаний труб из стали 06Х1-У на стойкость к СКРН по методике NACE TM 0177 (А).

Размеры труб, мм	К-во образцов, гр. прочности	Напряжение, спор., МПа	Время до разрушения, часы
$\varnothing 76 \times 6$	15, Х42	200 ($0,7 \sigma_{0,2}$),	>720
$\varnothing 89 \times 8$	15, Х52	250 ($0,7 \sigma_{0,2}$),	>720
$\varnothing 114 \times 9$	15, Х52	285 ($0,8 \sigma_{0,2}$)	от 676 до 720

Скорость общей коррозии образцов труб из стали 06Х1-У в хлоридсодержащей среде (120 г/л NaCl) при испытании в течение 500 часов составила не более 0,025 мм/год, при испытании в течение 98 часов в сероводородсодержащей среде метода NACE TM 0177– 0,29-0,30 мм/год, а в этом же растворе в

течение 1000 часов, но без сероводорода – до 0,03 мм/год, при этом наблюдалась пассивация стали по мере увеличения выдержки образцов в растворе. При этом было отмечено положительное влияние на коррозионную стойкость труб наличия на их поверхности оксидной пленки прокатного происхождения.

Трубы из стали 06Х1-У в течение от 5 до 15 лет без разрушений эксплуатируются на ряде нефтегазодобывающих предприятий ПАО «Укрнефть»: НГДУ «Ахтырканефтегаз», «Полтаванефтегаз», «Надвирнанефтегаз» в качестве трубопроводов поддержания пластового давления (ППД) и перекачки соленых пластовых вод, где другие трубы в ряде случаев выходят из строя по причине коррозии в течение 1-3-х лет.

Повышенная коррозионная стойкость труб из стали 06Х1-У объясняется образованием на их поверхности в процессе эксплуатации в нефтепромысловых средах хлоркальциевого типа плотной оксидной пассивирующей плёнки с повышенным (в среднем более, чем в 2,5 раза, по сравнению с основным металлом) содержанием хрома. Кроме того, положительное влияние на стойкость к ВР и СКРН, связанными с абсорбцией металлом водорода, по-видимому, оказывает наличие в микроструктуре стали специальных низкоэнергетических границ зерен, обладающих наряду с повышенной коррозионной стойкостью, также пониженной диффузионной подвижностью и адсорбционной способностью, в частности, по отношению к водороду.

Приведенные результаты свидетельствуют о том, что для обеспечения высокой коррозионной стойкости нефтегазопроводных труб из низколегированной стали не всегда обязательным является применение при их изготовлении энергоемкой операции термической обработки.

Разработанная ГП «НИТИ» на ЗАО «НЗСТ «ЮТиСТ» энергосберегающая технология производства нефтегазопроводных труб повышенной коррозионной стойкости предложена для опробования на ООО «ИНТЕРПАЙП НИКО ТЮБ», располагающим станами непрерывной прокатки 30-102.

Поскольку в пластовых водах нефтегазодобывающих предприятий Украины отсутствует сероводород, а основными агрессивными компонентами являются хлориды и углекислый газ, разработка будет направлена, в первую очередь, на обеспечение коррозионной стойкости труб в указанных средах. Требуемые результаты будут достигнуты использованием усовершенствованной стали 06Х1-У, высоких степеней горячей деформации, корректировкой температуры труб перед редукионным станом и последующей температуры нагрева труб в индукторе перед редукионным станом, а также регламентированием температуры конца деформации. Кроме того, правка труб будет осуществлена при температуре не ниже 550 °С. Это в комплексе должно обеспечить: удовлетворительную пластичность стали при деформации труб в редукионном стане, образование мелкозернистой структуры стали с низкой плотностью дислокаций и максимально возможным содержанием специаль-

ных низкоэнергетических границ в ферритной составляющей, высокий комплекс коррозионных и механических свойств готовых труб.

Выводы

1. На основе анализа литературы и результатов исследований научно обоснован выбор химического состава стали и энергосберегающей технологии изготовления нефтегазопроводных труб повышенной коррозионной стойкости.

2. Комплексные исследования промышленных партий нефтегазопроводных труб из стали 06Х1-У, изготовленных на ЗАО «НЗСТ «ЮТиСТ» по разработанной технологии, подтвердили их высокую коррозионную стойкость и эксплуатационную надежность.

3. Показана возможность получения нефтегазопроводных труб повышенной коррозионной стойкости по энергосберегающей технологии на ООО «ИНТЕРПАЙП НИКО ТЬЮБ».

Использованная литература

1. Завьялов В.В. Проблемы эксплуатационной надёжности трубопроводов на поздней стадии разработки месторождений. - М.: ОАО «ВНИИОЭНГ», 2005.- 332 с.
2. Маркин Н. О механизме углекислотной коррозии стали. // Защита металлов. 1996, Т. 32, № 5, С. 497-503.
3. Рождественский Ю.Г., Гетманский М.Д., Гоник А.А. и др. Внутренняя коррозия нефтепровода под действием обводнённой нефти, содержащей сероводород. Реферативный научно-технический сборник "Коррозия и защита в нефтегазовой промышленности", М., ВНИИОЭНТ, выпуск №11, 1975.
4. A. Ikeda, M. Ueda, S. Mucai, CO₂ – behaviour of Carbon and Cr Steels Advances in CO₂-corrosion, vol. 1, Proc. corros. 83, Symp. CO₂ Corros.Oil and Gas Ind. Anaheim, Calif. Ap. 18-19, 1984.
5. Состояние и перспективы развития трубного производства в России // Металлург. 2003, №5, с.2-3.
6. Сталь підвищеної корозійної стійкості та труби, виготовлені з неї. / Сокуренко В.П., Вахрушева В.С., Дергач Т.О. та ін. Патент України на винахід № 82568 від 25.04.2008 р.
7. Дергач Т.А., Круцан А.М. Разработка, исследование и опыт эксплуатации нефтегазопроводных труб повышенной коррозионной стойкости. Проблемы коррозии та протикорозійного захисту матеріалів. // Фізико-хімічна механіка матеріалів. Львів. 2004. № 4. – С. 387-391.