ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина»

ЭВОЛЮЦИЯ ТРЕБОВАНИЙ К СТАЛЯМ ПОВЫШЕННОЙ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ, ЭКСПЛУАТИРУЕМЫХ В НЕЙТРАЛЬНЫХ ВОДНЫХ СРЕДАХ, В ТОМ ЧИСЛЕ ПРИ КОНТАКТЕ С ГРУНТОВЫМИ ЭЛЕКТРОЛИТАМИ

Заместитель директора ЦФМК, д.т.н., Родионова И.Г.,
Амежнов А.В., Бакланова О.Н., Зайцев А.И.
ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П.Бардина»,

Ряховских И.В., Богданов Р.И.

Общая и локальная коррозия в нейтральных водных средах (pH 6 – 8)

Основные области применения сталей,

подвергающихся данным видам коррозии

- ✓ Внутрипромысловые трубопроводы,
- ✓ морская вода,
- ✓ тепловые сети,
- ✓ системы водоснабжения,
- ✓ конструкции и оборудование, работающие в атмосферных условиях
- ✓ магистральные газопроводы

Основная особенность поведения сталей в таких условиях возможность развития коррозионных процессов по классическому электрохимическому механизму (т.к. водные среды являются электролитами)

Роль электрохимической коррозии в процессах КРН магистральных газопроводов

Важными стадиями процесса коррозионного растрескивания под напряжением (КРН) МГ являются:

- возникновение очагов локальной коррозии на поверхности трубы по классическому электрохимическому механизму,
- развитие КРН по механизму анодного растворения металла в устье трещины или водородного охрупчивания.

Повышение стойкости стали против электрохимической коррозии в водных средах приведет к увеличению инкубационного периода появления очагов локальной коррозии при контакте поверхности трубопровода с грунтовым электролитом, а также снизит скорость анодного растворения металла в устье трещины на последующих стадиях развития КРН

Проблема резкого повышения аварийности нефтепромысловых трубопроводов Западной Сибири – сокращение срока эксплуатации с 8-10 до 1-3 лет и менее из-за образования сквозных коррозионных повреждений

Транспортируемая среда – кроме нефти, высокоминерализованная вода (90% и более), которую закачивают в пласт для повышения нефтеотдачи

Основные виды локальной коррозии :

«Канавочная» или «ручейковая»

Язвенная

Основной причиной повышенной аварийности нефтепромысловых трубопроводов из труб, которые были произведены в тот период, оказалось повышенное содержание в стали неметаллических включений определенного типа, которые назвали коррозионно-активные неметаллические включения (КАНВ)

Ситуация с эксплуатационной надежностью нефтепромысловых трубопроводов в 90-е годы

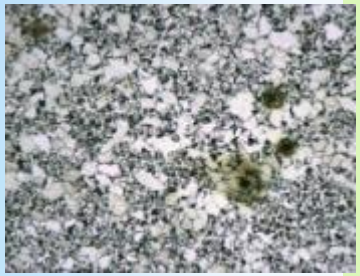
У нефтяников:

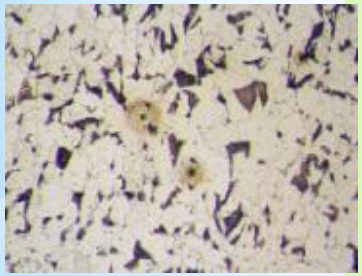
- Рост повреждаемости нефтепромысловых трубопроводов Западной Сибири, которую связывали, в первую очередь, с повышением обводненности транспортируемой среды.

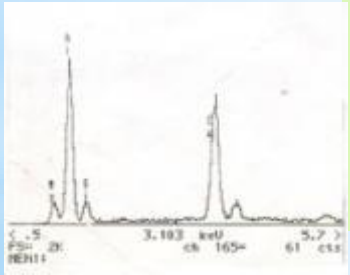
В науке:

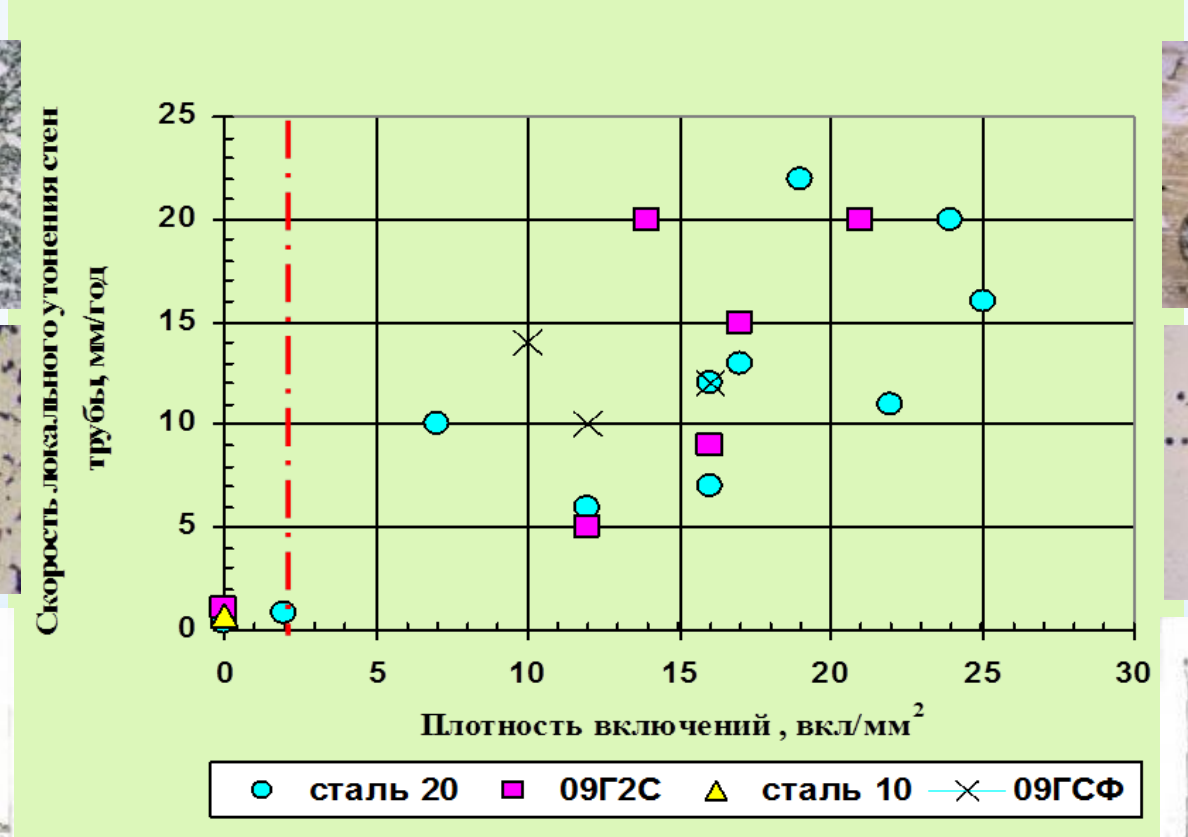
- Работы ФГУП «ЦНИИчермет им.И.П.Бардина» и НИФХИ им. Л.Я Карпова:
  - установление влияния на стойкость к локальной коррозии загрязненности стали кальцийсодержащими включениями, образующимися в процессе обработки стали в ковше при неоптимальных технологических параметрах,
  - введение понятия коррозионно-активные неметаллические включения (КАНВ),
  - разработка метода выявления КАНВ,
  - определение допустимого уровня загрязненности стали КАНВ.
- Работы ФГУП «ЦНИИчермет им.И.П.Бардина» в ОАО «Северсталь» и в ОАО «ВТЗ» по разработке технологии производства трубных сталей чистых по КАНВ, выпуск опытных партий стали и труб.

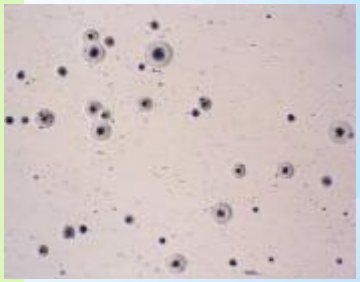
Зависимость скорости локальной коррозии от содержания КАНВ (90-ые годы)

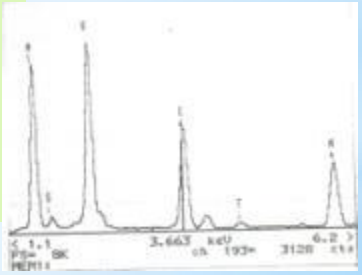








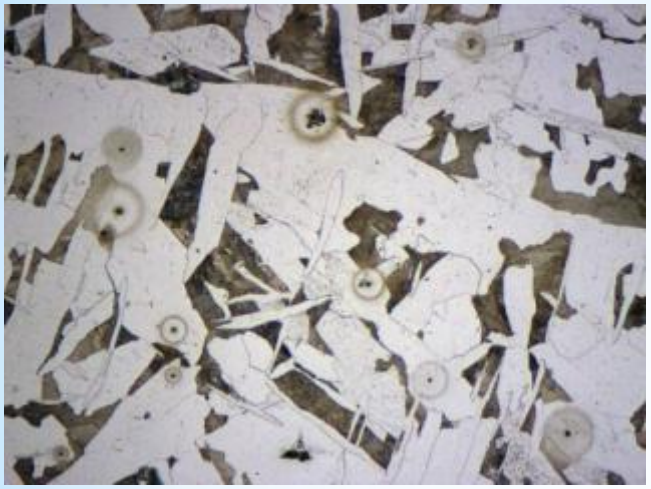
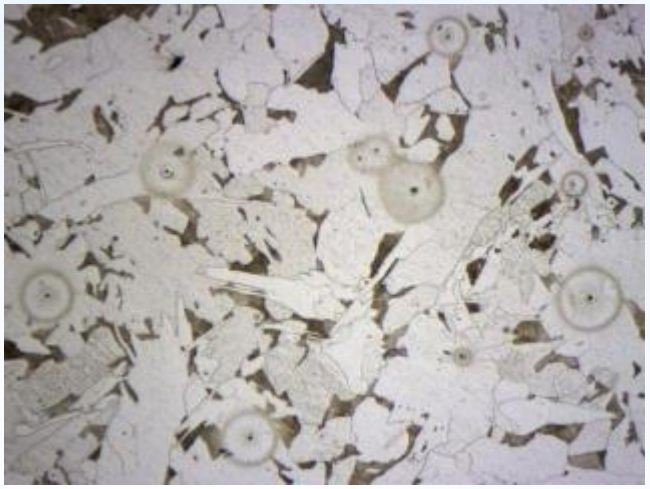
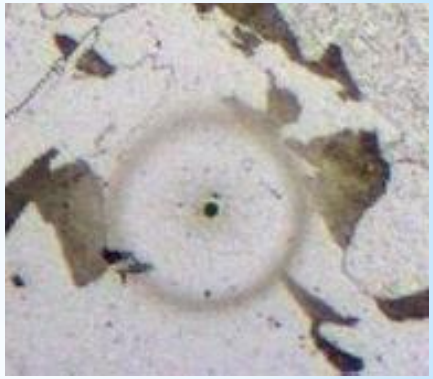




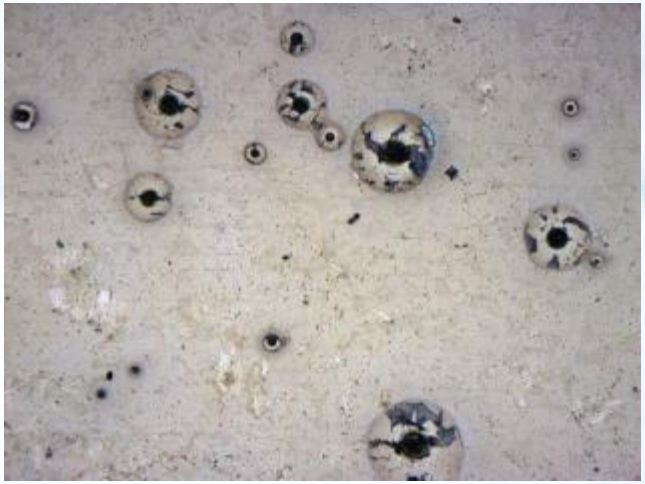
Требование к загрязненности стали КАНВ – не более 2 вкл/мм^2

Коррозионно-активные неметаллические включения (КАНВ)

Тип 1

Тип 2



Ситуация с эксплуатационной надежностью нефтепромысловых трубопроводов: первое пятилетие 21 века

- Внедрение технологий ковшовой обработки стали на российских заводах, производящих бесшовные трубы (ПАО «Тагмет», ПАО «Северский трубный завод»);

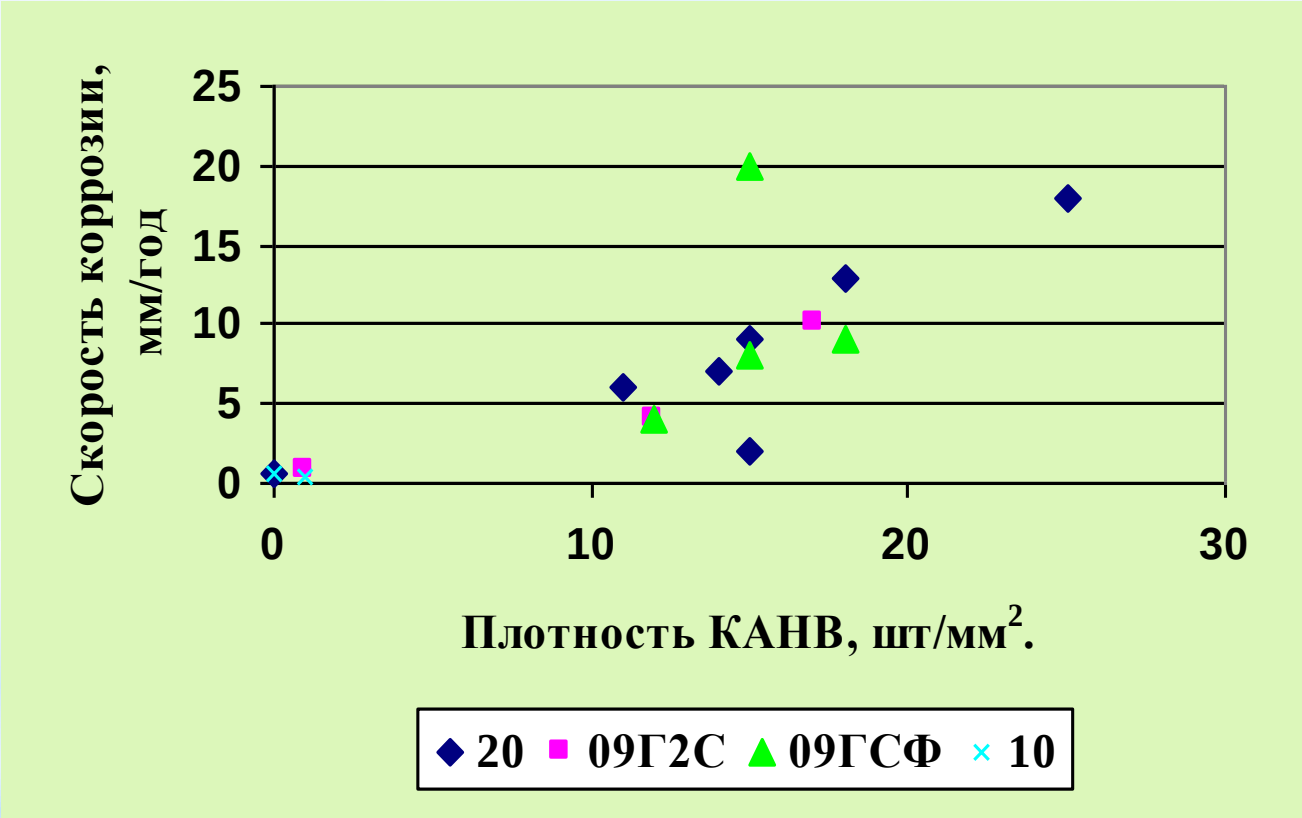
- На нефтепромыслах Западной Сибири резко возрастает аварийность трубопроводов из российских труб;

- Заводы с участием ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П.Бардина» разрабатывают и внедряют технологии производства стали чистой по КАНВ;

Ситуация с эксплуатационной надежностью нефтепромысловых трубопроводов: первое пятилетие 21 века

- Разработаны нормативные документы на трубы из стали с гарантированной чистотой по КАНВ (сталь 20-КСХ, сталь 20-КТ);
- Разработаны технологии производства сталей, чистых по КАНВ, и началась поставка труб из таких сталей, что позволило снизить преждевременные коррозионные повреждения нефтепромысловых трубопроводов.

Зависимость скорости коррозии от плотности КАНВ (по результатам исследования образцов с известным сроком эксплуатации за период 2004-2005 гг.)



При плотности КАНВ более 10 вкл./мм^2 скорость локальной коррозии составляла от 2 до 20 мм/год. Стали, чистые по КАНВ, имели скорость коррозии не более 0,9 мм/год.

Структурные факторы влияющие на коррозионную стойкость стали

- микроструктурная полосчатость (с ее повышением более 2 балла коррозионная стойкость снижается);

- появление в стали новых оксисульфидных включений, которые могут и не содержать кальций, но также снижать коррозионную стойкость;

- присутствие в стали мелкодисперсных выделений, вызывающих дисперсионное твердение.

Механизмы влияния КАНВ 1 на коррозию

Основная причина ускорения коррозионных процессов в присутствии КАНВ 1 - **наличие измененного напряженно-деформированного состояния матрицы вокруг включений.**

Из-за существенной разности в значениях коэффициента термического линейного расширения (ТКЛР) для включения и матрицы, при охлаждении металла в процессе различных технологических переделов вокруг неметаллических включений возникает зона с повышенным уровень растягивающих напряжений в матрице вокруг включения

Величина напряжений пропорциональна разнице в ТКЛР включения и матрицы

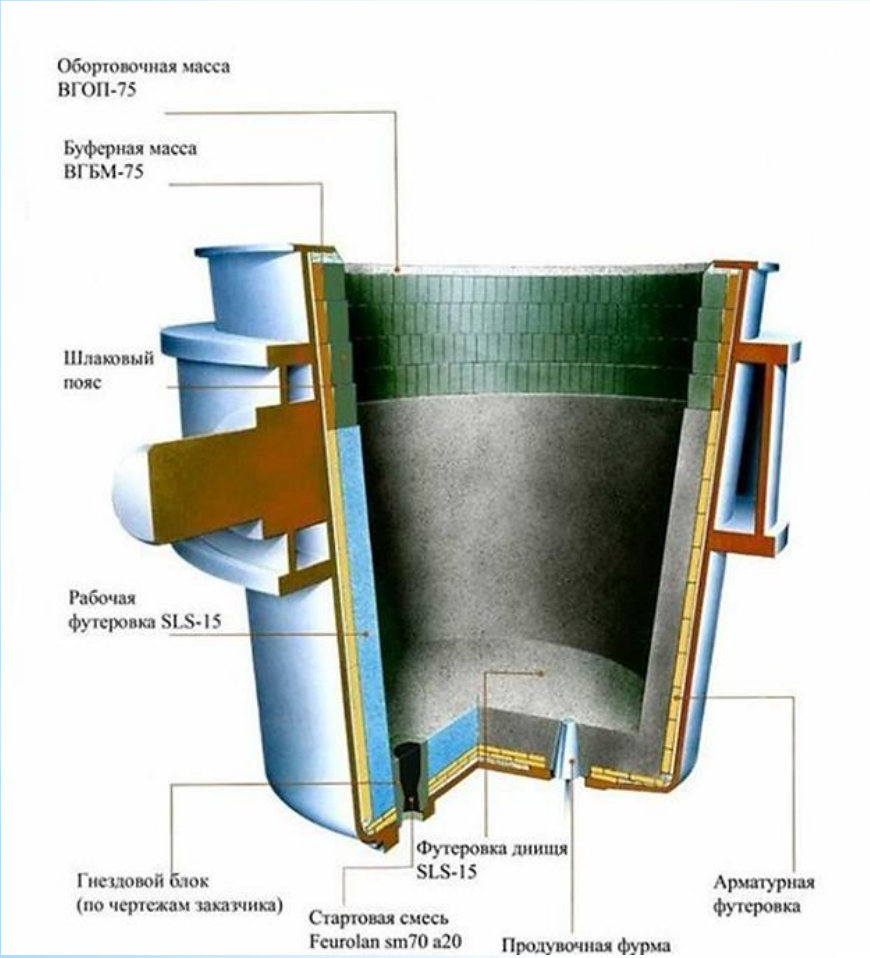
Исследование механизмов влияния КАНВ 1 на коррозию

Коэффициенты линейного расширения неметаллических включений различной природы

Включения	Состав	Коэффициент линейного расширения (0–800 °C) $\alpha_1 \cdot 10^{-6}$/ °C	Модуль Юнга $E_1 \cdot 10^6$ lbf/in^2	Коэффициент Пуассона ν_1
Сульфиды	MnS CaS	18,1 14,7	10-20	~0,30
Алюминаты кальция	$CaO{\cdot}6Al_2O_3$ $CaO{\cdot}2Al_2O_3$ $CaO{\cdot}Al_2O_3$ $12CaO{\cdot}7Al_2O_3$ $3CaO{\cdot}Al_2O_3$	8,8 5,0 6,5 7,8 10,0	16,4	0,234
Шпинели	$MgO{\cdot}Al_2O_3$ $MnO{\cdot}Al_2O_3$ $FeO{\cdot}Al_2O_3$	8,4 8,0 8,6	39,3	0,260
Алюминат	Al_2O_3	8,0	56,4	0,250
Окись хрома	Cr_2O_3	7,9		
Силикаты	$3Al_2O_3{\cdot}2SiO_2$ $3MnO{\cdot}2Al_2O_3{\cdot}5SiO_2$	5,0 2,0	20,8	0,24
Нитрид титана	TiN	9,4	46,0	0,192
Другие оксиды	MnO MgO CaO FeO Fe_2O_3 Fe_3O_4	14,1 13,5 13,5 14,2 12,2 15,3	25,8 44,4 26,5 33,8	0,306 0,178 0,21 0,26
Матрица	–	α_2	E_2	ν_2
Сталь (1% C, 1,5% Cr)	Аустенит (γ) (850°→M_s) Мартенсит (α′) (M_f→R.T.) γ>α′ (850°>R.T.)	23,0 10,0 12,5	30,2	0,290
Среднее				

Из НВ, наблюдаемых в современных сталях для нефтепромысловых трубопроводов, наибольшая опасность ускорения коррозии по указанному механизму существует для алюминатов кальция, имеющих наиболее низкий ТКЛР $CaO{\cdot}2Al_2O_3$ и $CaO{\cdot}Al_2O_3$ (то есть как раз для КАНВ1).

Эволюция состава неметаллических включений в современных сталях



- **Начиная с 2005-2007 г.,** в стали производства различных заводов вместо КАНВ на основе алюминатов кальция были выявлены КАНВ на основе алюминатов магния (алюмомагниевой шпинели) с сульфидной составляющей (из сульфида марганца и кальция).

- Причиной этого было изменение состава футеровки ковша, в котором проводили ковшевую обработку стали (стальковша), переход на периклазоуглеродистые изделия, который позволил существенно повысить стойкость стальковша (количество плавок без замены футеровки).

КАНВ на основе алюминатов магния (алюмомагниевой шпинели) с сульфидной составляющей (из сульфида марганца и кальция)

Для включений алюмомагниевой шпинели $MgO \cdot Al_2O_3$, являющейся основой КАНВ в современных сталях, значение ТКЛР существенно выше, чем у алюмината кальция, и составляет $8{,}4 \times 10^{-6}$ 1/°С.

Уровень напряжений в матрице вокруг таких включений будет ниже, а коррозионная стойкость выше.

КАНВ на основе алюминатов магния (алюмомагниевой шпинели) с сульфидной составляющей (из сульфида марганца и кальция)

- Практика показывает, что **минимальный срок эксплуатации** трубопроводов из сталей, загрязненных **КАНВ на основе алюмомагниевой шпинели составляет 2-3 года**, в то время как для сталей, загрязненных **КАНВ1 на основе алюминатов кальция составлял менее 1 года**.

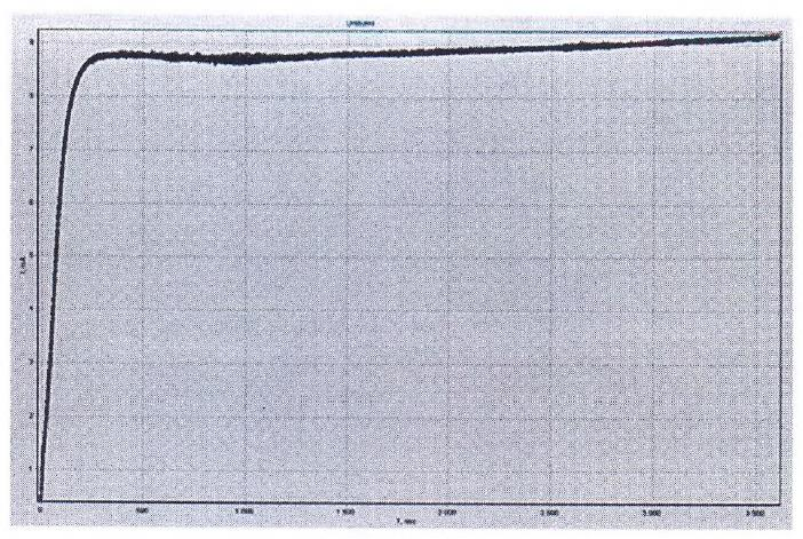
- Кроме того, существует возможность **снижения коррозионной активности таких включений путем их модицирования**, например, небольшим количеством кальция, что придает оксидной составляющей включения глобулярную форму, снижает уровень напряжений вокруг включения и повышает коррозионную стойкость стали.

Учитывая, что на данном этапе чистота по КАНВ на основе алюминатов кальция не гарантирует эксплуатационную надежность нефтепромысловых трубопроводов, был проведен ряд работ, целью которых было:

- разработка более объективной методики оценки коррозионной стойкости сталей;
- установление причин различных сроков безаварийной эксплуатации трубопроводов из современных сталей.

«**Потенциостатическая** методика оценки стойкости против общей коррозии по величине плотности тока насыщения при потенциостатической выдержке образца в модельной среде» (ИПТ)

ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П.Бардина» совместно с АО «ВМЗ» была разработана потенциостатическая методика «Методика определения коррозионной стойкости углеродистых и низколегированных сталей и изделий из них путем измерения плотности тока насыщения анодного растворения стали в коррозионной среде электрохимическим методом» (далее – Методика ИПТ).



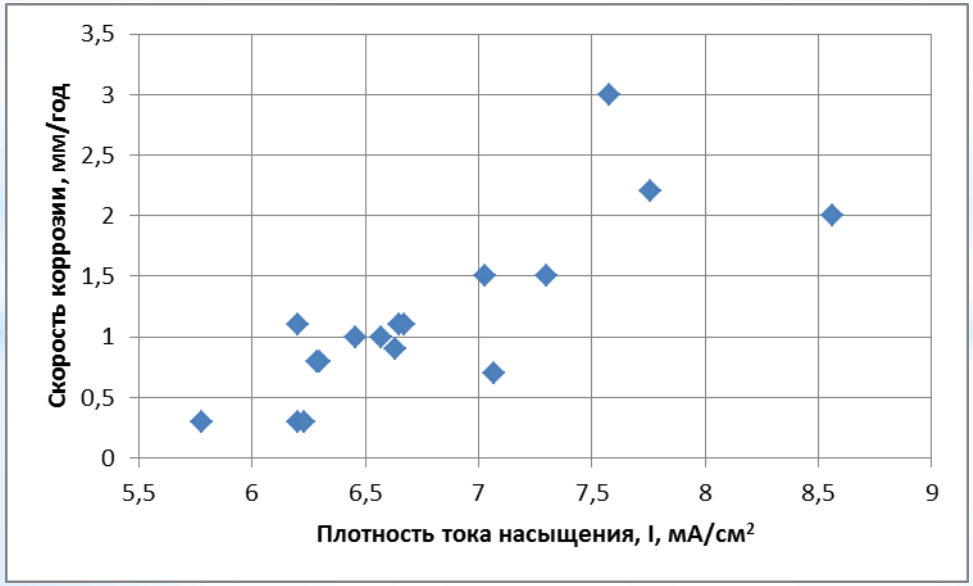
Методика заключается в **выдержке** образцов в модельной коррозионной среде при постоянном потенциале -300 мВ. **Состав раствора** - 0,17 моль/л NaCl + 0,035 моль/л $MgCl_2$ в дистиллированной воде, близкий по содержанию ионов - активаторов коррозии к пластовым водам нефтяных месторождений Западной Сибири.

Критерий коррозионной стойкости - плотность тока насыщения, установившегося в системе после потенциостатической выдержки в течение 60 мин.

«**Потенциостатическая** методика оценки стойкости против общей коррозии по величине плотности тока насыщения при потенциостатической выдержке образца в модельной среде» (ИПТ)

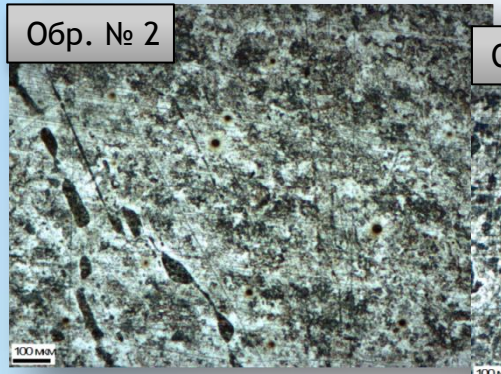
По результатам испытаний образцов от нефтепромысловых трубопроводов с известным сроком эксплуатации до образования сквозных коррозионных повреждений (от 2 до 33 лет) получена хорошая корреляция между скоростью коррозии (отношения толщины стенки трубопроводов к сроку эксплуатации до образования сквозных коррозионных повреждений) и плотностью тока насыщения при испытаниях по методике ИПТ.

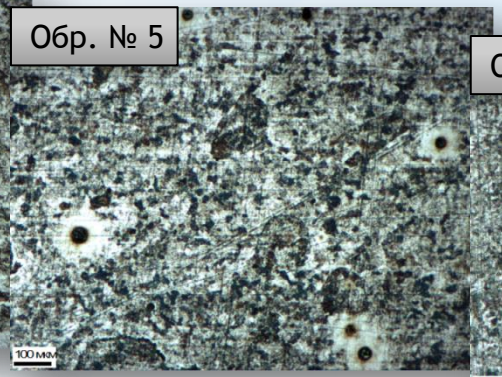
При снижении плотности тока насыщения наблюдается повышение срока эксплуатации и снижение скорости коррозии. При значениях плотности тока насыщения менее 6,5 – 7,0 мА/см^2 скорость коррозии составляет не более 0,3 – 1,1 мм/год.

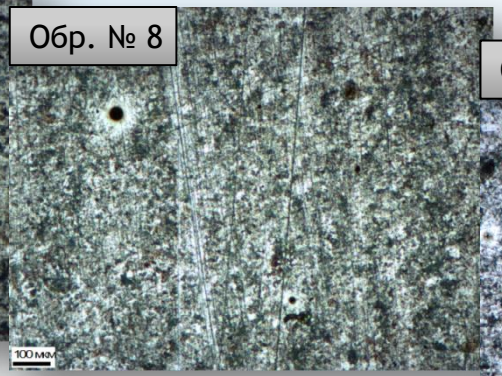


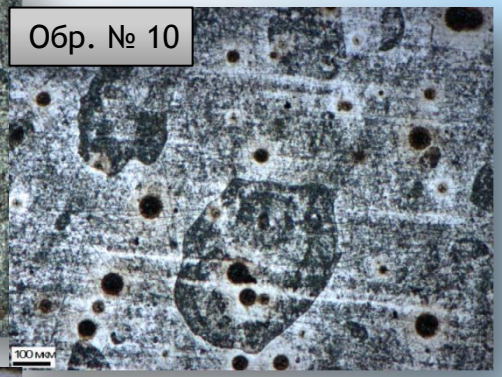
Параллельно проводили определение загрязненности стали КАНВ при обработке в новом реактиве, разработанном на базе реактива Обергоффера, который традиционно используют для выявления структурной неоднородности, связанной с ликвацией.

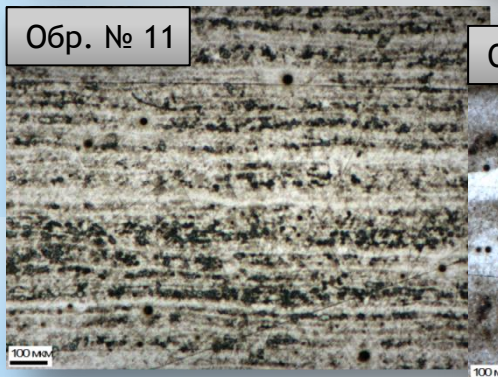
Характерный вид КАНВ и ореолов вокруг них при травлении новым реактивом, увеличение, ×100

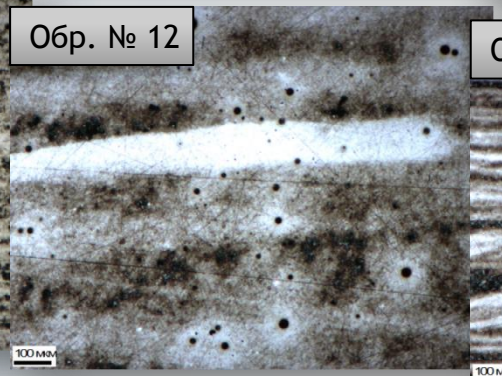


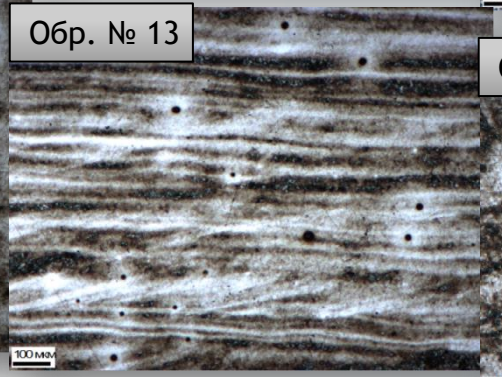


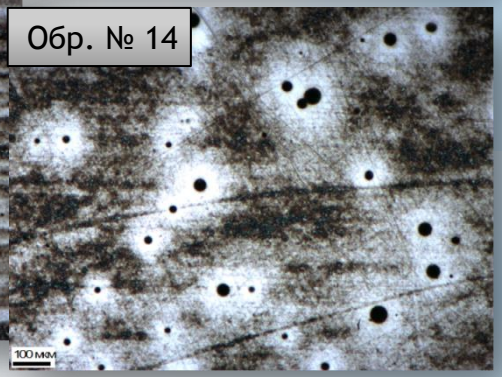


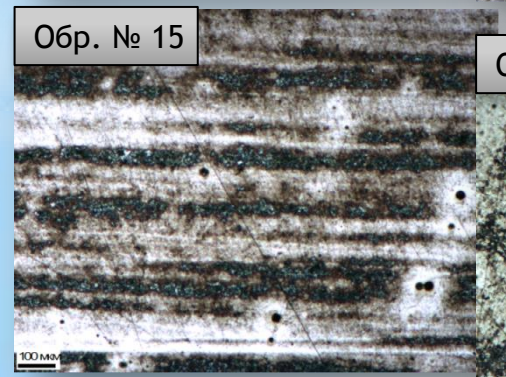


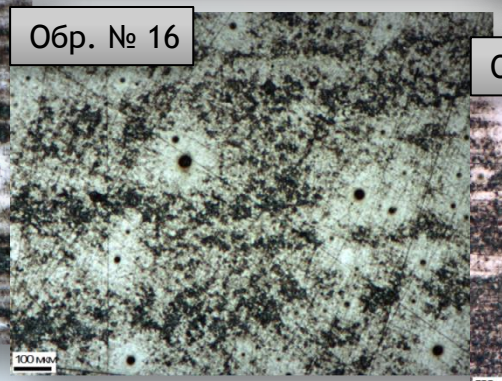


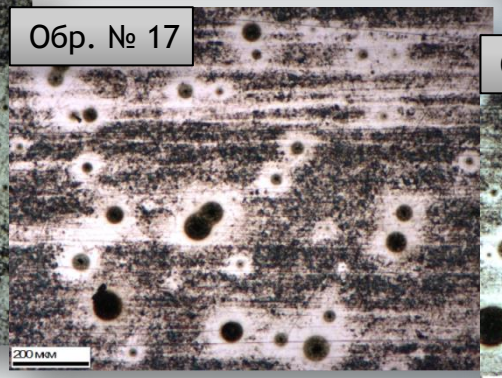


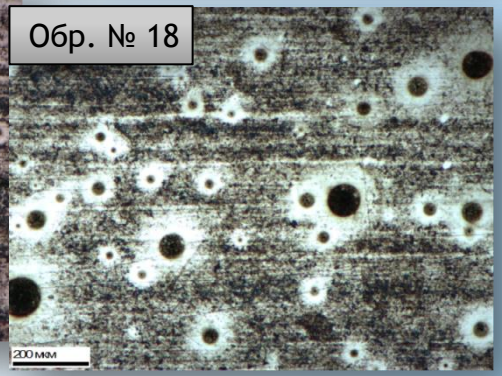












В большинстве сталей с аномально коротким сроком эксплуатации присутствуют КАНВ, выявляемые новым реактивом.

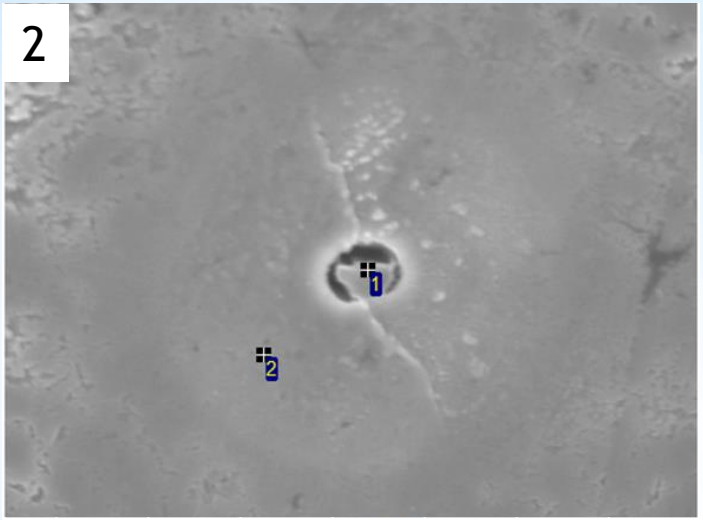
Однако попытка связать срок безаварийной эксплуатации с характеристиками включений (их количеством, размерами большого или малого ореолов – диаметром или их площадью) не увенчалась успехом.

Было высказано предположение, что на активность КАНВ может влиять их химический состав.

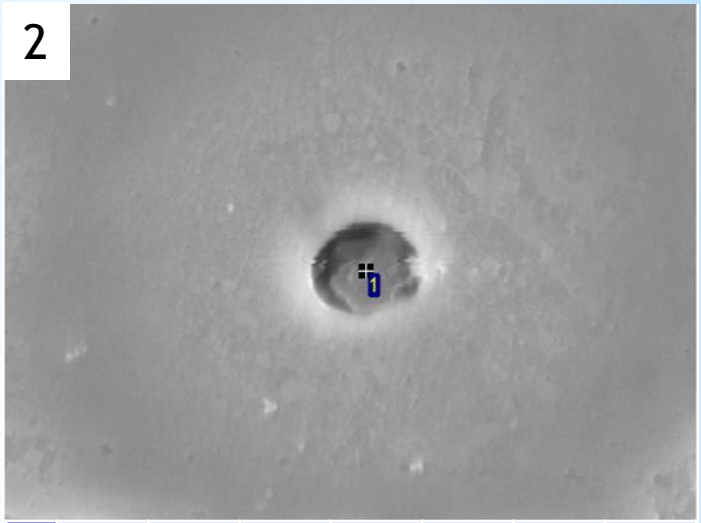
При исследовании на сканирующем электронном микроскопе был определен химический состав сохранившейся после обработки новым реактивом части неметаллического включения для образцов сталей от трубопроводов со сроками безаварийной эксплуатации 2, 3, 4 и 9 лет.

Установлено, что указанные включения имеют **сложный химический состав**. При этом оксидная составляющая обязательно содержит магний и алюминий, то есть в ее составе присутствует **алюмомагниевая шпинель**.

Результаты исследования состава неметаллических включений

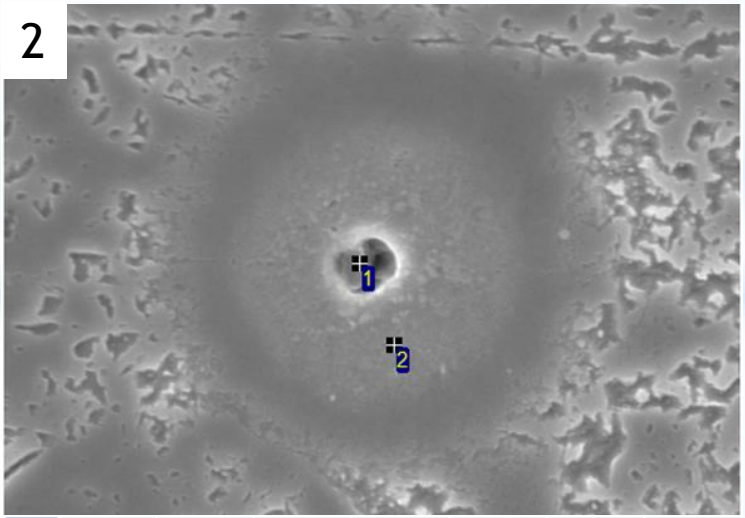


	C	O	Mg	Al	S	Ca	Mn
1	0.98	4.05	1.49	3.65	0.08	0.07	0.49
2	2.42	1.01	0.00	0.00	0.13	0.00	0.44



	C	O	Mg	Al	S	Ca	Mn
1	1.90	9.53	2.24	8.12	0.05	0.00	0.54

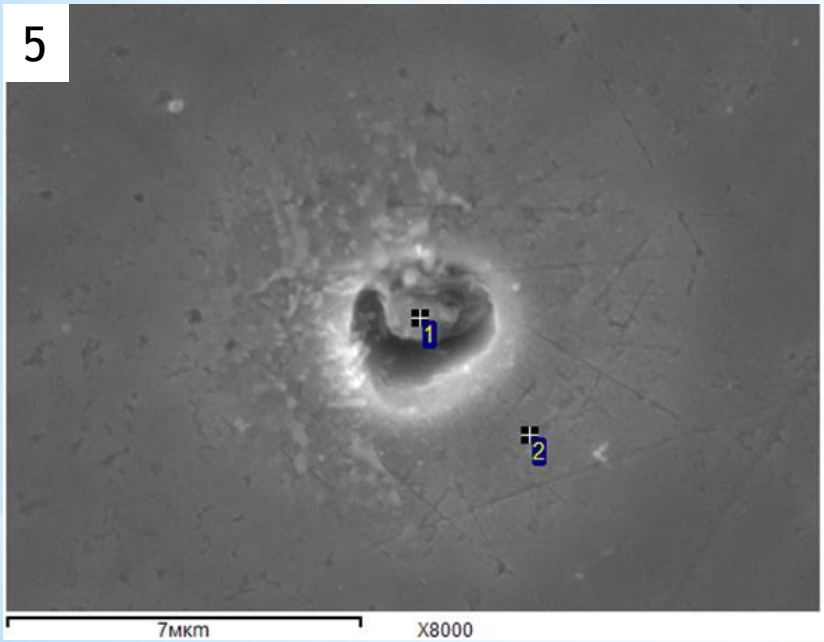
срок эксплуатации 2 года

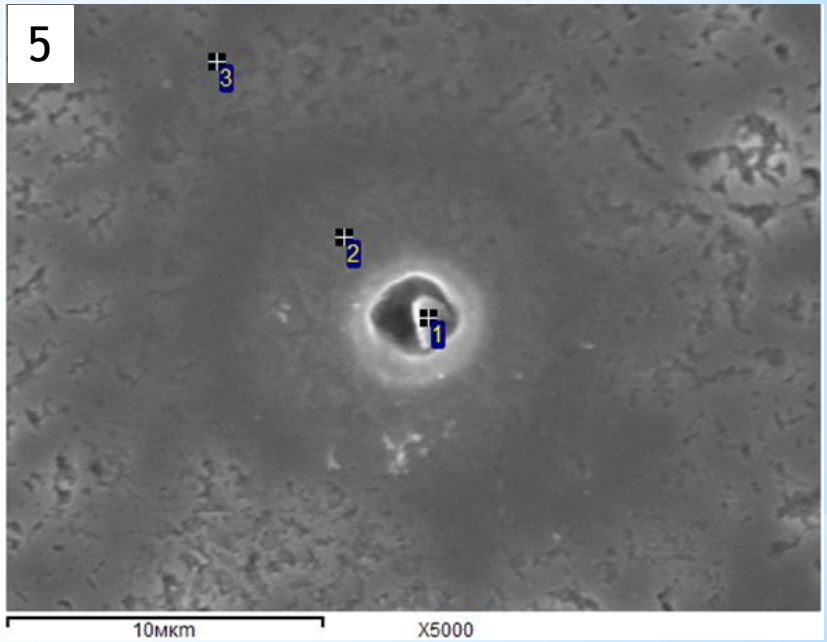


	C	O	Mg	Al	Si	S	Mn
1	2.77	8.29	2.50	6.75	0.30	0.19	0.41
2	3.71	1.37	0.00	0.17	0.34	0.16	0.49

Результаты исследования состава неметаллических включений

срок эксплуатации 3 года



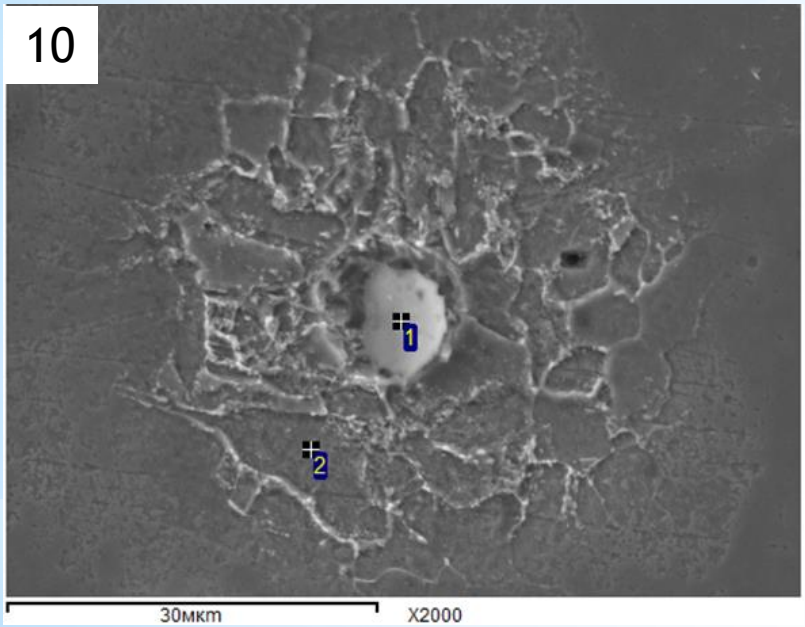


	C	O	Mg	Al	Si	S	Ca	Mn	Zr
1	2.58	13.88	6.81	11.64	0.31	0.42	0.10	0.54	0.98
2	3.16	1.11	0.18	0.00	0.36	0.13	0.00	0.35	0.00

	C	O	Mg	Al	Si	S	Ca	Mn
1	3.27	23.95	6.18	17.07	0.18	0.13	0.00	0.24
2	2.14	1.43	0.00	0.00	0.38	0.00	0.00	0.49
3	2.22	0.94	0.00	0.09	0.29	0.00	0.09	0.36

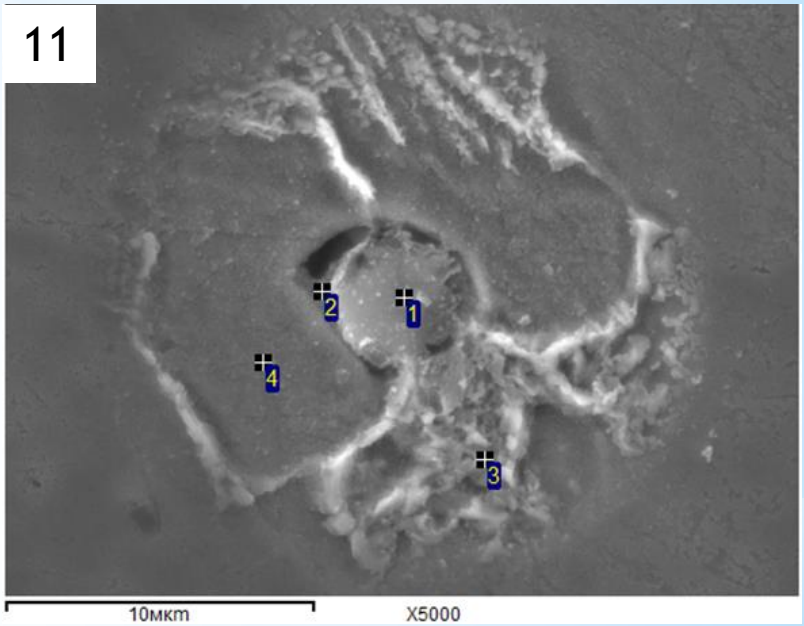
Результаты исследования состава неметаллических включений

срок эксплуатации 9 лет



	C	O	Mg	Al	Si	S	Ca	Mn
1	3.69	49.31	2.77	24.91	3.09	0.09	9.41	0.07
2	2.61	1.65	0.00	0.17	0.31	0.33	0.00	0.40

срок эксплуатации 4 года



	C	O	Mg	Al	Si	S	Ca	Mn
1	3.68	25.87	1.56	23.47	0.46	0.51	1.57	0.30
2	3.46	5.23	0.44	4.64	0.10	0.45	0.10	0.42
3	6.55	3.41	0.00	0.00	0.27	0.62	0.06	0.53
4	2.10	1.69	0.12	0.12	0.23	0.41	0.05	0.41

- Для образцов с минимальным сроком эксплуатации (2 и 3 года) оксидная составляющая представляет собой алюмомагниевую шпинель, при отсутствии в составе кальция.
- Для образца со сроком эксплуатации 4 года в составе оксидной составляющей появляется кальций.
- Для образца со сроком эксплуатации 9 лет содержание кальция во включении увеличивается.

В отличие от КАНВ на основе алюминатов кальция, повышение содержание кальция в КАНВ на основе алюмомагниевой шпинели снижает их коррозионную активность.

Количественная оценка плотности включений не характеризует однозначно коррозионную стойкость современных сталей и, соответственно, ресурс эксплуатации.

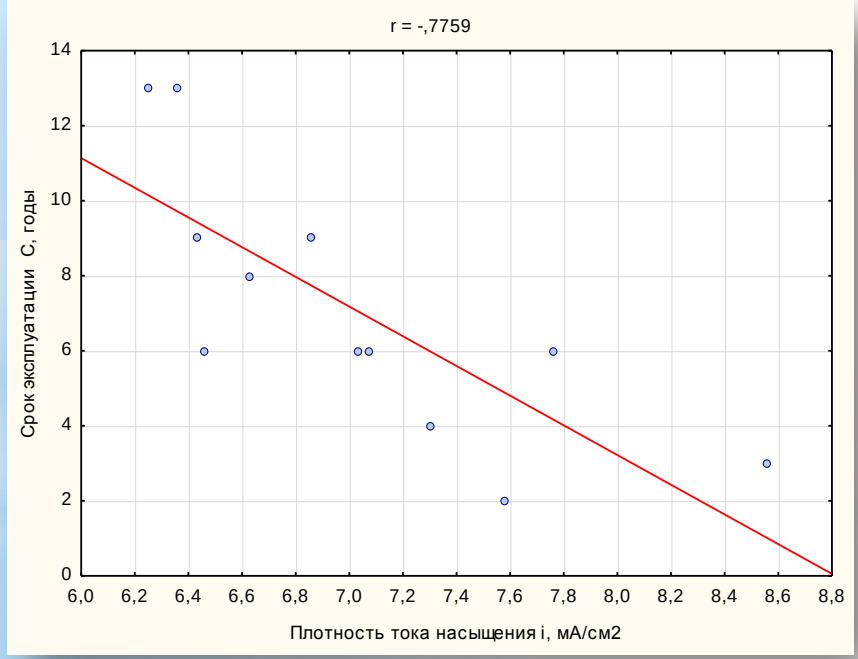
- В зависимости от химического состава **неметаллические включения могут иметь разную коррозионную активность**.
- На коррозионную стойкость современных сталей влияют **химический состав и характеристики структурного состояния.**
- **Плотность тока насыщения характеризует коррозионную стойкость стали, в зависимости от всех указанных характеристик**.

Статистический анализ зависимости срока эксплуатации и скорости коррозии от плотности тока насыщения

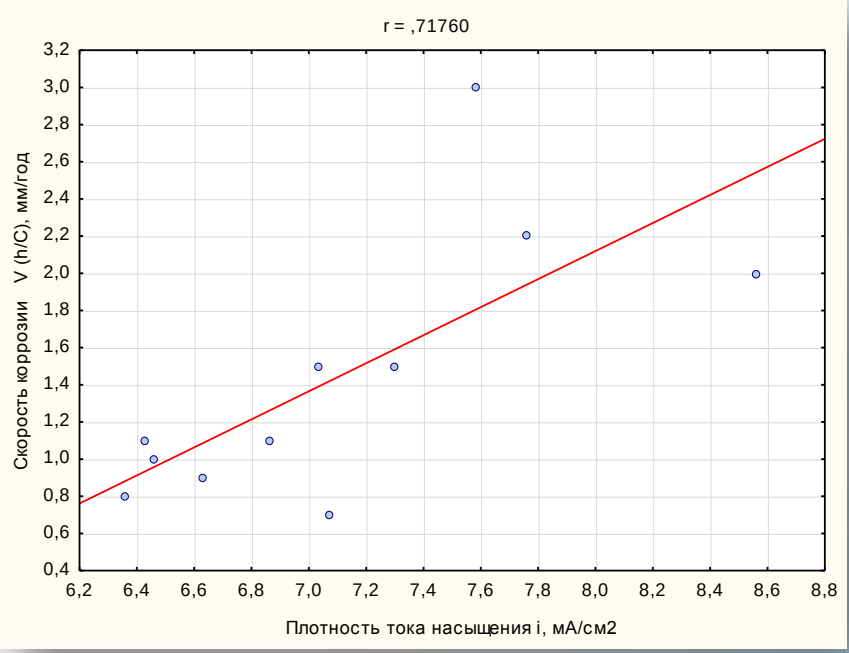
Коэффициенты парной корреляции для плотности тока насыщения

	Срок эксплуатации С, годы	Скорость коррозии V (h/C), мм/год
Плотность тока насыщения i, мА/см^2	-0,775878	0,717599

Корреляционная зависимость плотности тока насыщения от срока эксплуатации



от скорости коррозии



Уравнение регрессии:
$C = 34{,}893 - 3{,}959 * i$

Уравнение регрессии:
$V = -3{,}917 + {,}75451 * i$

Схема подготовки Технических Условий на прокат и трубы с новой методикой оценки коррозионной стойкости

ОАО «Сургутнефтегаз» и ПАО «ГАЗПРОМ НЕФТЬ» планируют в ближайшее время внести в технические условия на поставку труб испытания по указанной методике (взамен методики определения КАНВ)

Исследование с помощью методики ИПТ влияния химического состава и характеристик микроструктуры на коррозионную стойкость стали в водных средах

Коррозионная стойкость стали в водных средах зависит

- от содержания легирующих элементов, участвующих в **образовании на стальной поверхности защитных пленок** продуктов коррозии (хрома, никеля и меди),

- от присутствия в структуре стали **компонентов**, вызывающих повышенный уровень напряжений и, тем самым, **способствующих разрушению защитных пленок.** К таким компонентам структуры могут относиться, в частности неметаллические включения, в том числе КАНВ, ферритно-перлитная полосчатость, а также **выделения избыточных фаз, в том числе наноразмерные**.

Исследование влияния химического состава и характеристик микроструктуры на коррозионную стойкость стали лабораторной выплавки с высоким содержанием углерода

Химический состав	Среднее содержание элемента, массовая доля, %													i, мА/см^2
Плавка	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Cu	Al	Ti	V	Nb	
Л9	0,220	0,31	1,26	<0,003	<0,003	0,064	<0,005	<0,01	**0,009**	**<0,005**	**0,004**	**<0,005**	**<0,001**	5,88
Л10	0,180	0,45	1,68	<0,003	<0,004	**0,016**	<0,005	<0,01	**0,011**	**<0,005**	**0,010**	**0,063**	**0,035**	***8,00***
														8,93
Л11	0,175	0,35	1,05	<0,003	<0,002	**0,30**	<0,005	<0,01	0,009	0,024	0,005	<0,005	<0,001	5,58
Л12	0,180	0,34	1,02	<0,003	<0,003	**0,30**	<0,005	<0,01	**0,20**	0,045	0,002	<0,005	<0,001	5,07

Микролегирование Ti , Nb и V, при отсутствии легирования Cr и Cu, резко снижает коррозионную стойкость стали с повышенным содержанием углерода.

№ образца	Т конца прокатки, ^oC	Т смотки, ^oC	i, мА/см^2
Л10-1	830	650	8,00
Л10-2	800	600	8,93

Сталь Л9 близкого химического состава, но без микролегирования, имеет существенно более высокую коррозионную стойкость. Легирование Cr (плавка Л11) дополнительно повышает коррозионную стойкость. К еще большему ее повышению приводит совместное легирование Cr и Cu (плавка Л12).

Электронномикроскопическое исследование стали лабораторных плавок с высоким содержанием углерода и различным содержанием Cr, Cu, V и Al

изображение наночастиц карбонитридов межфазного типа в образце Л10-1 с размерами частиц до 4-5 нм,

изображение наночастиц карбонитридов межфазного типа в образце Л10-2 с размерами частиц не более 1 нм

Можно предположить, что частицы в образце Л10-2 когерентны с матрицей, что вызывает повышенный уровень напряжений, приводящий к большему снижению коррозионной стойкости такой стали, по сравнению со сталью с более крупными частицами.

Обеспечение высокой коррозионной стойкости в водных средах сталей с высоким содержанием углерода (0,15% и более) возможно только при отсутствии микролегирования.

Выводы по влиянию химического состава и структурных характеристик на коррозионную стойкость стали

- Подтверждены возможности обеспечения высокой коррозионной стойкости стали путем ее легирования Cr и Cu,
- Подтверждено отрицательное влияние на коррозионную стойкость выделений карбонитридных или карбидных избыточных фаз, в том числе наноразмерных, формирующихся с участием микролегирующих элементов. Это влияние усиливается с уменьшением размеров частиц, особенно до 1-2 нм и менее.
- Для стали с высоким содержанием углерода вклад наноразмерных выделений в снижение коррозионной стойкости может составлять 35-50%, что существенно больше, чем для сталей с меньшим содержанием углерода.

Современные подходы к повышению коррозионной стойкости стальной металлопродукции различного назначения, эксплуатируемой в водных средах

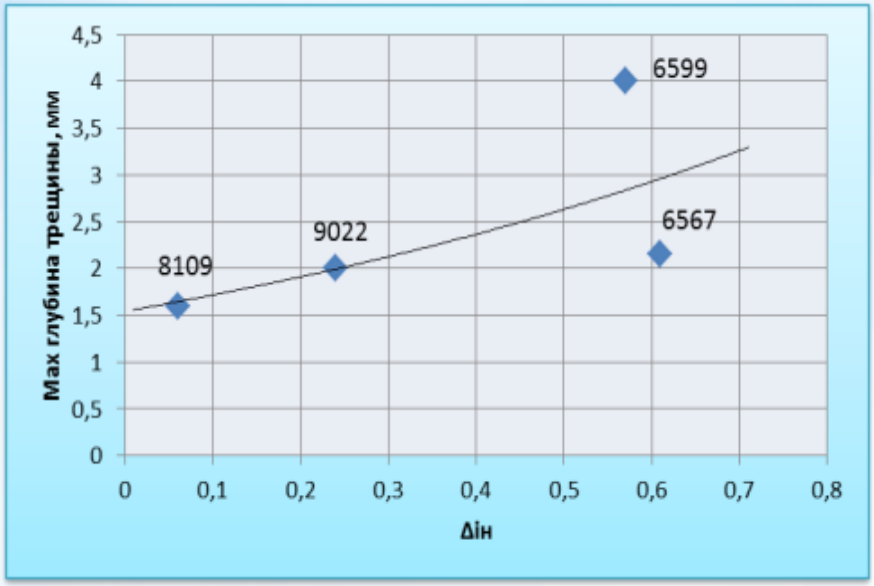
- Разработка адекватных методов испытаний, в том числе аттестационных, которые должны быть включены в НТД
- Разработка требований к стальной металлопродукции повышенной эксплуатационной надежности
- Разработка сквозных технологий производства металлопродукции, отвечающей указанным требованиям

Результаты испытаний по методике ИПТ образцов труб МГ с дефектами КРН небольшой глубины (не более 4 мм) после их эксплуатации, а также после дополнительных гидравлических натурных испытаний

Показано, что **критерием для прогнозирования скорости развития дефектов КРН и возможности дальнейшего использования труб с дефектами КРН на поздней стадии эксплуатации трубопроводов может быть прирост плотности тока насыщения при испытаниях по электрохимической методике после гидравлических натурных испытаний $\Delta i_н$.**

Плотность тока насыщения при испытаниях по электрохимической методике образцов труб МГ и ее прирост при гидравлических испытаниях

№ трубы	Max глубина трещины, мм	Плотность тока насыщения $i_н$ в исходном состоянии	Вид испытаний	Плотность тока насыщения $i_н$ после испытаний	$\Delta i_н$
6599	4,0	7,37	статика	7,94	0,57
6567	2,15	7,53	статика статика NS_4 статика H_2S	8,37 8,11 7,93	0,84 0,58 0,40
8109	1,6	7,41	циклика NS_4	7,47	0,06
9022	2,0	8,71	циклика NS_4	8,95	0,24



Зависимость глубины трещины от разности плотности тока до и после испытаний

Для сталей с высоким значением $\Delta i_н$ наблюдается и **увеличение содержания в стали низкотемпературных фракций водорода, который скапливается вокруг структурных дефектов, в том числе неметаллических включений.**

Отсутствие признаков водородного охрупчивания свидетельствует, что отрицательная роль поступающего в сталь водорода может заключаться лишь в некотором снижении стойкости стали против электрохимической коррозии.

- По результатам проведенных исследований, на данном этапе, до набора статистических данных, предлагается ввести граничное значение прироста плотности тока насыщения после гидравлических натурных испытаний 0,3 мА/см^2.

- Если прирост данного показателя ниже указанного значения, вероятность дальнейшего развития дефектов КРН минимальна, и такие трубы МГ можно рекомендовать для дальнейшего использования.

СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!