ОСОБЕННОСТИ КОРРОЗИОННОГО РАСТРЕСКИВАНИЯ ПОД НАПРЯЖЕНИЕМ В СЕРОВОДОРОДНЫХ СРЕДАХ. ТРУБНАЯ ПРОДУКЦИЯ ДЛЯ МЕСТОРОЖДЕНИЙ СОДЕРЖАЩИХ СЕРОВОДОРОД

Симаков Максим Валерьевич

Конищев Константин Борисович

Семенов Александр Михайлович

Чабан Александр Сергеевич

ООО «Газпром ВНИИГАЗ»

Виды коррозионных разрушений трубных сталей в средах, содержащих сероводород

Коррозионное воздействие сероводорода проявляется в появлении различного вида трещин, распространяющихся по толщине стенки трубы при одновременном воздействии напряжений. Это воздействие сероводорода на металл труб является сульфидным коррозионным растрескиванием под напряжением (СКРН).

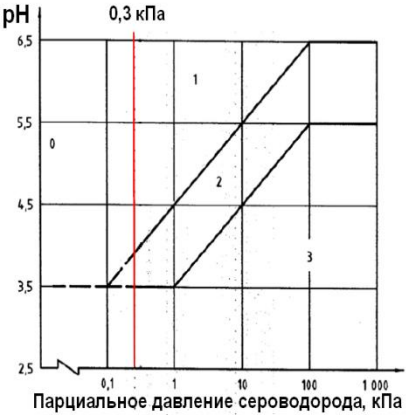
Для проведения коррозионных испытаний на СКРН руководствуются требованиями стандартов:

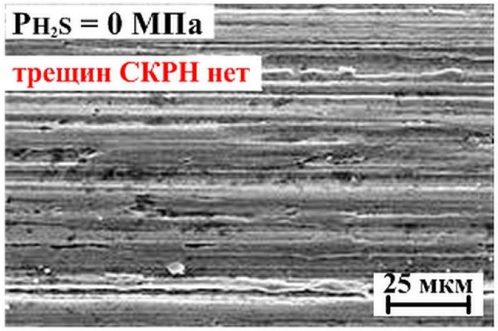
- **AISE/NACE MR0175/ISO 15156-2015**
- **NACE TM0177-2016**
- **EFC-16 и EFC-17**
- **ISO 7539-1:2012**

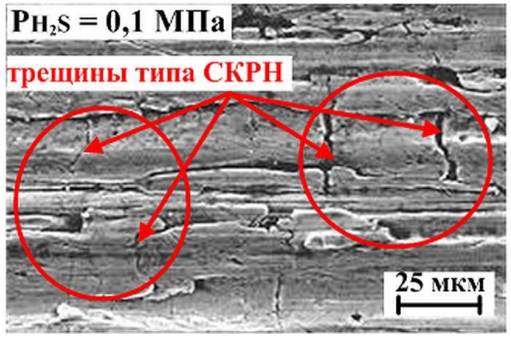
Показатели коррозионной стойкости металла труб

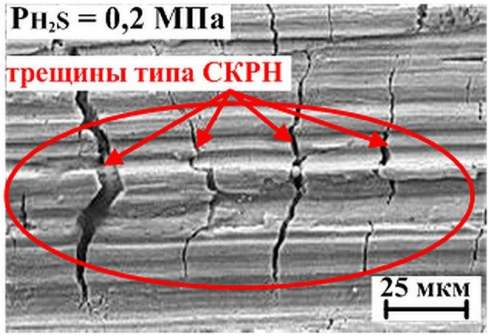
Категории стойкости по ВСН 51-3/2.38	Коэффициент порогового напряжения
С-1	0,8
С-2	0,7
С-3	0,6

Парциальное давление сероводорода важный фактор в зарождении, развитии и распространении трещин. Согласно СТО Газпром 9.3-011-2009 среды с парциальным давлением сероводорода превышающим 0,00015 МПа относят к коррозионно-опасным и следует учитывать влияние дополнительных факторов: температуры, водородного показателя pH.







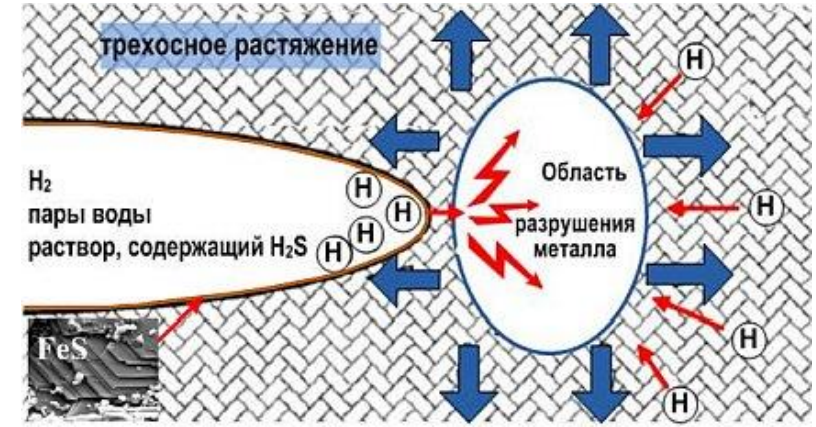


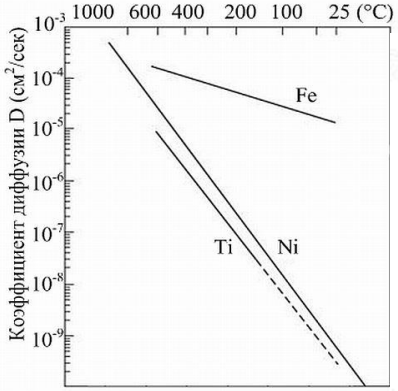
Влияние процессов водородного охрупчивания на разрушение сталей нефтегазового сортамента.

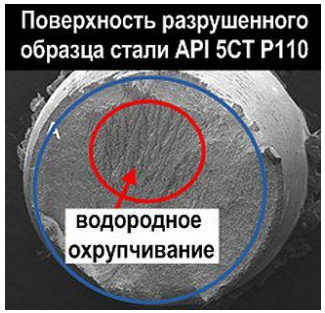
Водород способен оказывать существенное влияние на различные металлы. В процессе этого воздействия наблюдают потерю пластичности металла и разрушения при напряжениях ниже предела текучести вследствие поглощения водорода.

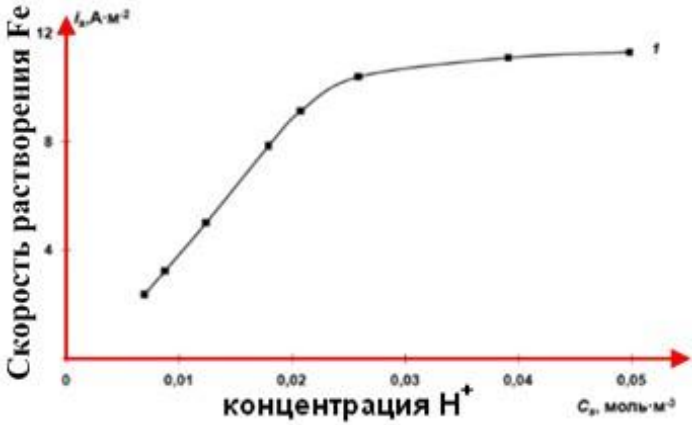
Водородное охрупчивание стали.

В процессе СКРН атомарный водород адсорбированный на поверхности трубной стали может проникать внутрь металла и приводить к его разрушению.









Скорость растворения железа от концентрации водорода в р-ре 1М NaCl+ 0,05 М HCl (ИФХиЭ РАН 2012 г).

Влияние водорода на процесс внутреннего растрескивания сталей нефтегазового сортамента.

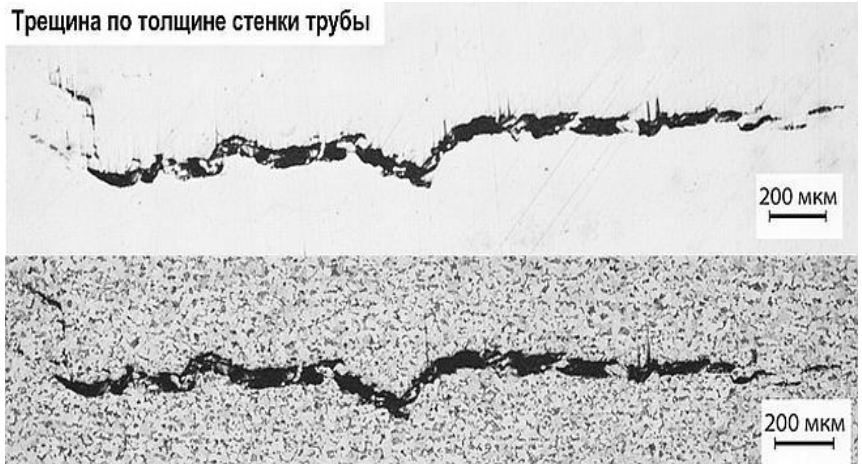
Внутренние расслоения в сталях за счет проникновения молекулярного водорода называет водородным растрескиванием. Трещины развиваются в толщине стенки трубы и распространяются параллельно поверхности. Эти трещины могут объединяться в колонии, доводя сталь до разрушения. Движущей силой процесса является давление водорода.

ячейка для испытания образцов на водородное растрескивание

Неметаллические включения, термообработка влияют на наличие мест в металле где может накапливаться молекулярный водород.

Снижение в стали содержания серы и фосфора позволяет повысить стойкость к водородному растрескиванию.

Низколегированные стали с максимальной твердостью 22 HRC стойки к водородному растрескиванию.



Испытания проводят по стандарту NACE TM0284-2016; после испытаний металлографическим методом проводят оценку трещин: длину, ширину.

Газовые месторождения, содержащие в добываемой продукции сероводород

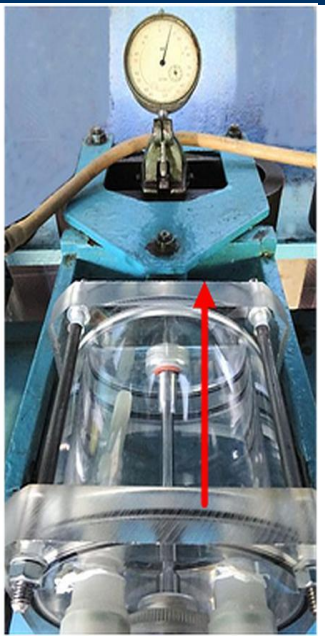
ООО «Газпром добыча Астрахань» ведёт разработку Астраханского газоконденсатного месторождения (ГКМ) с 1981 г. Месторождение характеризуется высоким содержанием в добываемой продукции H_2S (до 35 % об) и CO_2 (до 17 % об), высокими пластовыми давлениями до 65 МПа и температурой до плюс 110 °С.

ООО «Газпром добыча Оренбург» ведёт разработку Оренбургского газоконденсатного месторождения (ГКМ) с 1974 г. Месторождение характеризуется повышенным содержанием в добываемой продукции H_2S (до 10 % об) и CO_2 (до 6 % об), пластовое давление 22 МПа и температура плюс 50 °С.

В рамках реализации программы научно-технического сотрудничества между ПАО «Газпром» и трубными компаниями осуществляется разработка и освоение новых видов трубной продукции. ООО «Газпром ВНИИГАЗ» совместно с заводами-производителями труб проведен ряд лабораторных, стендовых и опытно-промышленных испытаний и освоено производство труб для Астраханского и Оренбургского ГКМ.

Впервые было освоено производство НКТ из коррозионно-стойкого сплава 110CrNi, рассчитанных для эксплуатации в условиях повышенного содержания H_2S и CO_2 в добываемой продукции.

Стендовое оборудование ООО «Газпром ВНИИГАЗ» по исследованию процессов сульфидного коррозионного растрескивания под напряжением

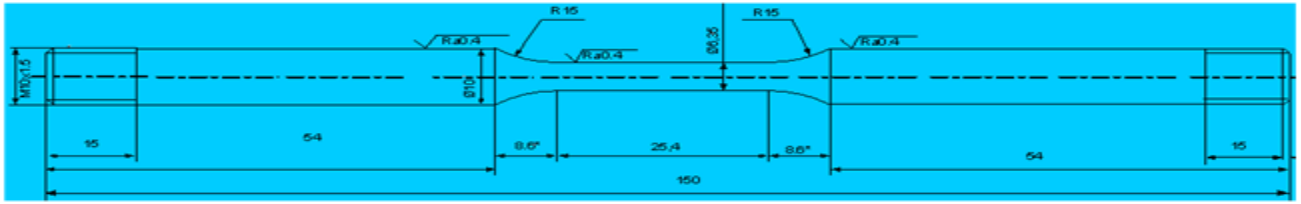


Метод одноосного растяжения с медленной скоростью деформации образца до 10 $^{-9}$ 1/с. ISO 7539-1:2012

Метод одноосного растяжения для испытаний на сульфидное коррозионное растрескивание под напряжением. NACE TM0177-2016

термобарические параметры:
P 50 МПа; T 110 °C.

Образец для испытаний на одноосное растяжение

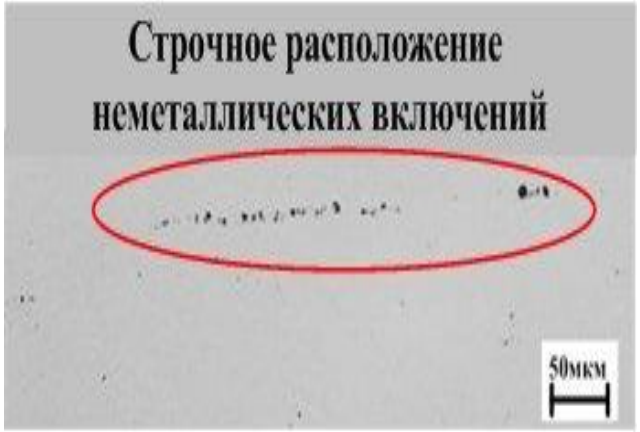


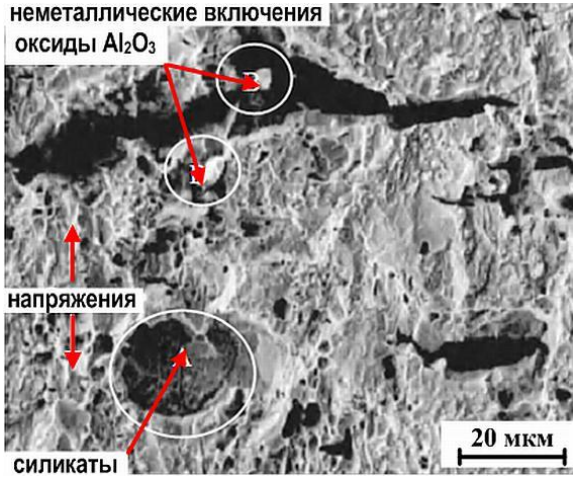
Испытания в автоклавах позволяют имитировать условия эксплуатации скважины в присутствии пластовых вод.

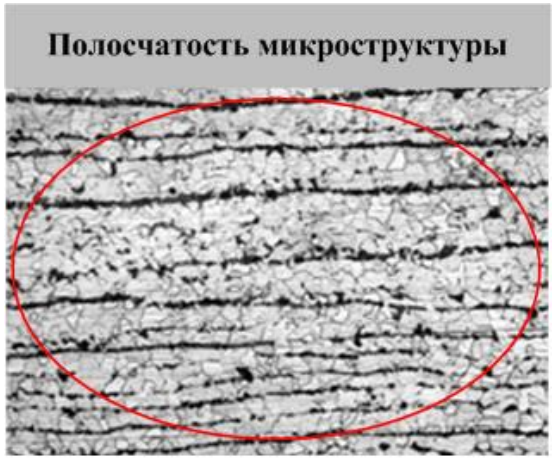
Влияние металлургических факторов при изготовлении трубной продукции на процесс сульфидного коррозионного растрескивания под напряжением.

Химический состав	Термическая обработка	Микроструктура и неметаллические включения
контроль содержания серы и фосфора в стали применение коррозионностойких сталей	закалка с отпуском	контроль размера зерна (не крупнее 7 номера); контроль полосчатости (1-2 сплошные полосы на фоне равноосных зерен); контроль количества оксидных и сульфидных неметаллических включений

Металлургические факторы способствующие развитию трещин СКРН



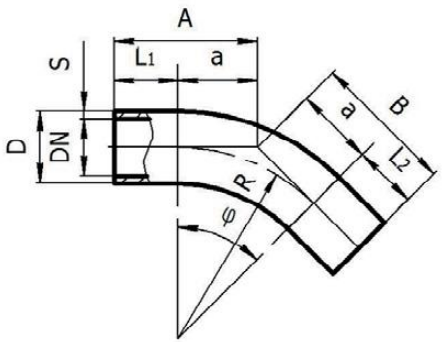




Контроль качества химического состава сталей, количества неметаллических включений, полосчатости структуры, размера зерна, а также термическая обработка сталей – факторы способные повысить сопротивление СКРН.

Выполненные работы ООО «Газпром ВНИИГАЗ» по применению труб в сероводородсодержащих средах и оценка их стойкости к СКРН

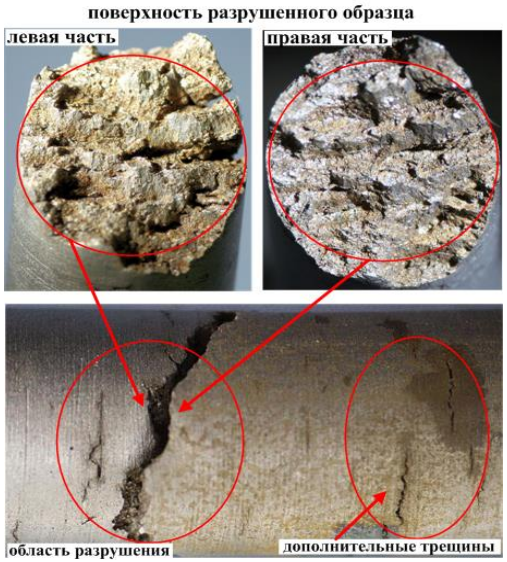
ООО «Газпром ВНИИГАЗ» проводило коррозионные испытания металла соединительных деталей (отводов и тройников) горячегнутых, изготовленных из бесшовных или электросварных труб с использованием индукционного нагрева, с наружными диаметрами D:от 377 мм до 1020 мм, предназначенных для трубопроводов высокого давления до 9,8 МПа



Оценку стойкости к сульфидному растрескиванию под напряжением проводили методом одноосного растяжения по методу А стандарта NACE TM 0177 при напряжении 80% от минимального гарантированного предела текучести стали, что соответствует группе стойкости металла против сероводородного растрескивания под напряжением С-1.

При испытаниях СКРН образцы разрушились. Характер разрушения образцов - хрупкий с изломом соответствующим СКРН. На участках разрушения имеются дополнительные трещины СКРН.

Охрупчивание стали произошло в результате неправильного подбора режима нагрева и изгиба.



Выполненные работы ООО «Газпром ВНИИГАЗ» по применению труб в сероводородсодержащих средах и оценка их стойкости к СКРН

Обсадные трубы группы прочности T95SS применяют при строительстве и эксплуатации скважин на месторождениях, содержащих сероводород с парциальным давлением P_{H2S} более 1,5 МПа.

Испытания на сопротивление СКРН в ООО «Газпром ВНИИГАЗ» в 2016 г

Объект испытаний	№ Образца	Диаметр рабочей части образца мм	Предел текучести, МПа	Коэффициент порогового напряжения, %	Нагрузка на захватах, кН	Время до разрушения, час
(плавка № 52114, партия № 41811)						
Металл трубы 168,3x10,6 мм	1	6,40	655	0,90	18,6	164
	2	6,37			18,7	→720
	3	6,26			18,1	→720
	4	6,19			17,7	201
	5	6,24			18,0	→720
Металл муфты 190,0x25,0 мм	1	6,29			18,3	→720
	2	6,29			18,3	→720
	3	6,16			17,5	→720
	4	6,22			17,9	→720
	5	6,28			18,2	64
(труба № 15, плавка № 52156, партия № 41590)						
Металл труб 168,28×10,59 мм	1	6,41	655	0,90	19,0	29
	2	6,40			18,94	119
	3	6,39			18,88	90
	4	6,45			19,24	снят
	5	6,40			18,94	43
(труба № 160, № 52154, партия № 41592)						
Металл труб 168,28×10,59 мм	1	6,40	655	0,90	18,94	68
	2	6,45			18,24	снят
	3	6,40			18,94	снят
	4	6,37			18,76	71
	5	6,38			18,82	100
(труба № 25, плавка № 60371, партия № 4331)						
Металл труб 168,28×10,59 мм	1	6,37	655	0,90	18,70	→ 720
	2	6,27			18,20	→ 720
	3	6,35			18,67	→ 720
	4	6,37			18,78	408
	5	6,37			18,78	613
(труба № 49, плавка № 60371, партия № 4331)						
Металл труб 168,28×10,59 мм	1	6,35	655	0,90	18,67	53
	2	6,36			18,73	снят
	3	6,36			18,73	снят
	4	6,25			18,09	201
	5	6,38			18,84	102

(→) – образцы не разрушились по истечению 720 часов.
Значение водородного показателя pH до испытания – 2,78
Значение водородного показателя pH, после испытания – 3,5-3,7

Анализ технологического процесса изготовления обсадных труб группы прочности T95SS ТУ 14-Р-140-2014

Место контроля	Технологические операции	Проверяемые объекты, характеристики	Отметка о контроле проверяемых характеристик	Сведения о производстве партии
Цех сопровождения производства ТПЦ2, Склад слитков	Входной контроль НЛЗ	Маркировка согласно сертификату Геометрические размеры, ОТ 157-ЭСПЦ-008, Качество поверхности СТО ТМК 566010560008	Журнал входного контроля слитков	Слитки соответствуют НД
Кольцевые печи №1 и №2	Нагрев заготовки	Температура по зонам печи, время выдержки в соответствии с требованиями п.5.3, Приложения А ОТ 157-ТПЦ-203	Ведомость посада, технологический рапорт, диаграмма	В кольцевой печи произведен нагрев 80 заготовок диаметром 210 мм плавки 62619 и 20 заготовок диаметром 250 мм плавки 62868
Прошивной стан KSW 1150 VD	Прошивка заготовки	Номер плавки, качество поверхности, наружный диаметр гильзы, положение оправки, температура поверхности гильзы ОТ 157-ТПЦ-204 ОТ 157-ТПЦ-200	Технологический рапорт, журнал контроля технологических и настроечных параметров прошивного стана	Плавка 62619: температура прошивки 1195 -1210 °С, наружный диаметр гильзы 223,19 - 225,04, выдвижение оправки за пережим составило 55 мм. Плавка 62868: температура прошивки 1190 -1200 °С, наружный диаметр гильзы

Испытания на сопротивление СКРН в ООО «Газпром ВНИИГАЗ» в 2017 г

№ Образца	Предел текучести, МПа	Коэффициент порогового напряжения, %	Время до разрушения, час	Значение водородного показателя pH, после испытания
1	655	90	→720	3,6
2			→720	
3			→720	
4			→720	
5			→720	

Выполненные работы ООО «Газпром ВНИИГАЗ» комплексное исследование металла бесшовных труб класса прочности X42SS в условиях Астраханского ГКМ

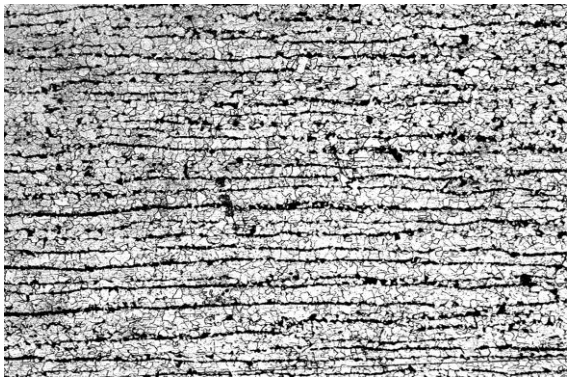
Для проведения исследований был смонтирован трубопровод из труб опытной партии в количестве 219 шт. По трубопроводу-шлейфу транспортировалась газожидкостная смесь с содержанием 25% об. сероводорода. Температура рабочей среды плюс 50°С. Программой промысловых эксплуатационных испытаний на первый год эксплуатации предусматривалось подконтрольное обслуживание: шлейфовый трубопровод был обустроен колодцами для проведения периодической толщинометрии. После 12 месяцев испытаний было проведено обследование трубопровода с помощью ультразвукового поршня для определения толщины стенок трубы. В результате ультразвуковой диагностики выявлено 33 внешних и 86 внутренних участков с утонением стенки трубы. Глубина «внутренних утонений» варьировалась от 0,53 до 2,21 мм (от 5 до 21%).

Металлографические исследования структуры металла труб внутритрубных дефектов установило, что обнаруженные в металле расслоения (несплошности) образовались в зонах скопления неметаллических включений.

В результате проведенных в ООО «Газпром ВНИИГАЗ» работ по корректировке требований по неметаллическим включениям в стали были внесены изменения в технические условия.

ТУ	Загрязненность металла труб неметаллическими включениями по среднему (максимальному) баллу должна быть не более		
	Сульфиды (С)	Оксиды (ОТ, ОС)	Силикаты (СН, СХ)
2007 г.	1,0 (2,0)	2,0 (2,5)	2,0 (2,5)
2013 г.	1,0 (1,5)	2,0 (2,5)	2,0 (2,5)

Феррито-перлитная структура. Размер зерна 9 балл. Послосчатость микроструктуры по ГОСТ 5640 (ряд А) соответствует баллу 3



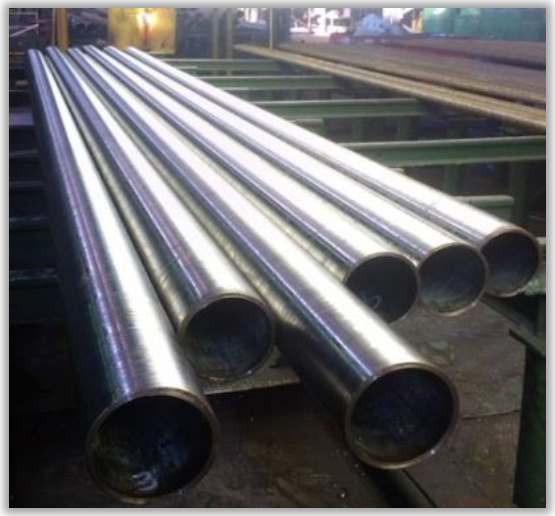
Трубы, изготовленные по ТУ в соответствии с внесенными в них корректировками не подвержены воздействию СКРН.

Выполненные работы ООО «Газпром ВНИИГАЗ» по оценке качества металла НКТ из коррозионностойкого сплава 110CrNi и сопротивления к СКРН в сероводородных средах

ООО «Газпром ВНИИГАЗ» были проведены приемочные испытания опытной партии НКТ из коррозионостойкого сплава 110CrNi группы прочности Р110

Массовая доля элементов в сплаве, %								
C	Cr	Ni	Mn	Mo	Cu	Si	S	P
≤ 0,020	24,0÷27,0	29,5÷36,5	0,50÷1,00	2,50÷4,00	0,90÷1,50	≤ 0,30	≤ 0,010	≤ 0,030

Наименование показателя		Значение показателя
Предел прочности $\sigma_в$ МПа не менее		793
Предел текучести $\sigma_{0,2}$ МПа	не менее	758
	не более	965
Ударная вязкость KCV, при 0 °С, Дж/см^2 не менее	на продольных образцах	60
	на поперечных образцах	40
Твердость HRC не более		32,0



Испытания в ООО «Газпром добыча Астрахань»

Испытания в ООО «Газпром ВНИИГАЗ»

Стенд для испытаний на СКРН под комбинированной нагрузкой

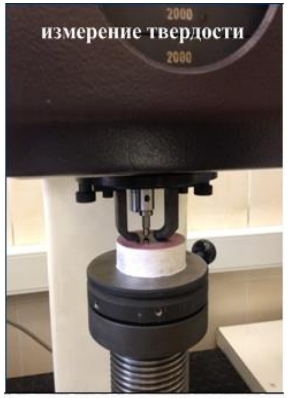
Стенд для испытаний труб и резьбовых соединений при действии комбинированной нагрузки: внутренне давление коррозионно-активной среды с содержанием H_2S и CO_2 75 МПа; механическое растяжение, изгиб, температура 115 °С. Растягивающие усилия 120 тонн.

Исследование воздействия смеси газов метана и водорода на структурно-механические свойства трубных сталей

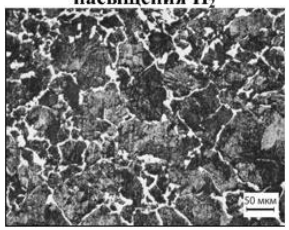
Метан является одним из основных энергоресурсов. Ограниченность природных запасов метана диктует необходимость поиска альтернативных ресурсов. Водород наиболее экологичный, имеющий высокие энергетические показатели, рассматривается в качестве альтернативы метану. Водород способен вызывать охрупчивание металла и это может сказаться на насосно-компресорных трубах при закачке в ПХГ. ООО «Газпром ВНИИГАЗ» в партнерстве с германской компанией провели исследования по влиянию различных концентраций водорода на НКТ.

Термобарические параметры испытаний: P = 10 МПа; T = 40 °C.
Среда- влагосодержащая газовая смесь: H_2 (5-20 %) и CH_4 (95-80 %).

Сравнительные испытания по определению механических свойств до и после воздействия газовой смеси проводили на углеродистых сталях различных типов и групп прочности, и нержавеющей стали мартенситного класса 13Cr.



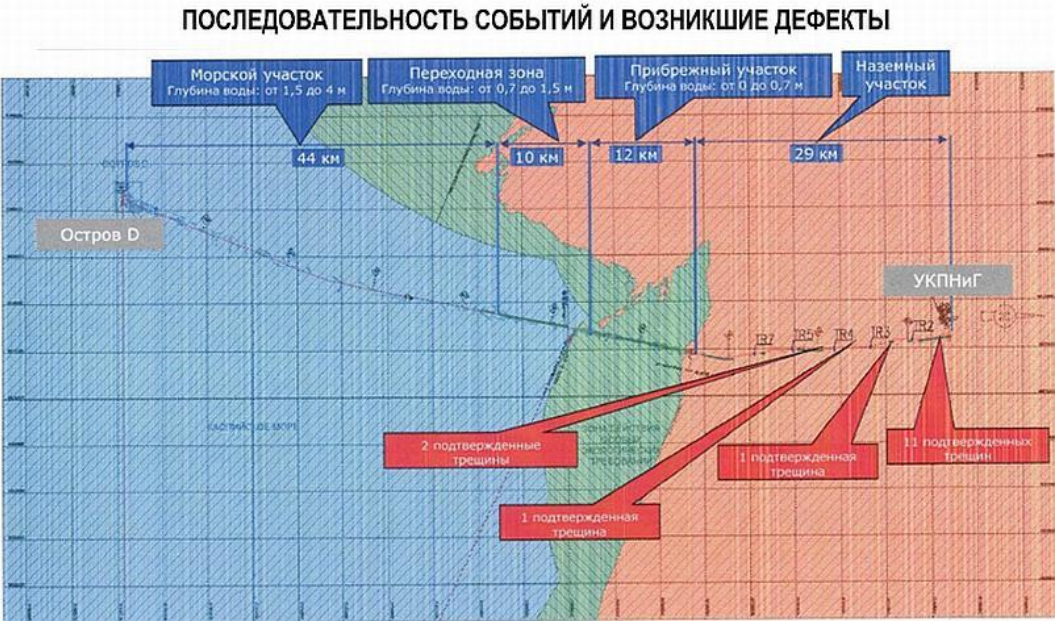
микроструктура после насыщения H_2



В настоящее время не существует единой общей теории механизма водородного охрупчивания сталей. Эксперимент – наиболее корректный способ определения влияния водородосодержащего газа на конкретные марки стали.

Проблемы Кашаганского месторождения газа с высоким содержанием сероводорода.

Добыча нефти на месторождении «Кашаган» началась 11 сентября 2013 года. 24 сентября эксплуатация месторождения была приостановлена после обнаружения утечек газа из наземного трубопровода, идущего с острова на завод по переработке углеводородов.



Место прокладки трубопровода	Наземный и морской комплексы
Транспортируемая среда	Газ, содержащий сероводород высокой концентрации
Наружный диаметр трубопровода	711,0 мм
Номинальная толщина стенки трубы	15,9/17,5 мм
Материальное исполнение трубопровода	Углеродистая сталь L415MCS
Покрытие трубы	Трехслойный пропилен (наплавляемое эпоксидное покрытие, клеевой подслой, полипропилен)
Бетонное покрытие	Толщина от 40 до 90 мм

- **При высоком содержании сероводорода в газе до 19% необходимо принимать специальные меры противокоррозионной защиты. По всей видимости, в таких условиях необходима замена стали более коррозионно-стойкой.**
- **Учитывая то обстоятельство, что большая часть разрушений приходиться на кольцевые сварные швы можно предположить, что укладка и сварка трубопровода была осуществлена с нарушением технологий. Некачественные работы по подготовке и сварке труб, высокий класс прочности труб, коррозионно-активная среда привели к образованию трещин.**

ВЫВОДЫ

- Сульфидное коррозионное растрескивание под напряжением (СКРН) является следствием наводораживания и снижения пластических свойств металла в процессе электрохимической общей коррозии в присутствии сероводорода. СКРН процесс, который развивается под воздействием растягивающих напряжений. На развитие СКРН оказывают влияние металлургические факторы: химический состав стали, термическая обработка, микроструктура стали, тип, количество и расположение неметаллических включений. Пониженное содержание серы и фосфора в сталях приводит к повышению сопротивления СКРН.

- Лабораторное и стендовое оборудование ООО «Газпром ВНИИГАЗ» позволяет проводить испытания на сопротивление СКРН и другим видам коррозии в сероводородных и углекислотных средах. После проведения лабораторных испытаний трубная продукция апробируется на испытательных стендах до поставки на месторождения ПАО «Газпром».

- ООО «Газпром ВНИИГАЗ» имеет достаточный опыт разработки технических требований к стальным трубам для эксплуатации в коррозионно-активных средах с учетом особенностей химического состава, характера микроструктуры, механических свойств и пластических характеристик, а также режимов термообработки.

- Новое направление работ ООО «Газпром ВНИИГАЗ»: исследование и оценка возможности применения действующей инфраструктуры магистральных газопроводов для транспортировки водорода.

СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ