

УДК 672.116

DOI: 10.30987/2223-4608-2020-2020-2-3-9

А.А. Кошчева^{1,2}, аспирант,

В.А. Ревякин², к.х.н.,

А.В. Иоффе², д.т.н.

(¹ Самарский Государственный Технический Университет,
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244;

² ООО «ИТ-Сервис», 443001, г. Самара, ул. Ульяновская/Ярмарочная, д. 52/55)

E-mail: fmmt@samgtu.ru; Koscheevaaa@its-samara.com

Влияние режимов термической обработки на стойкость стали 09Г2С в средах с повышенным значением CO₂

Рассмотрено влияние режимов термической обработки на стойкость стали 09Г2С к углекислотной коррозии в лабораторных и промышленных условиях. Результаты приведенной работы свидетельствуют о необходимости в разработке новых специальных систем легирования, обеспечивающих повышенную стойкость металла в средах, содержащих высокую концентрацию CO₂.

Ключевые слова: углекислотная коррозия; коррозионные фрагменты; локальное разрушение металла; термическая обработка.

A.A. Koshcheeva^{1,2}, Post graduate student,

V.A. Revyakin², Can. Sc. Ch.,

A.V. Ioffe², Dr. Sc. Tech.

(¹ Samara State Technical University, 244, Molodogvardeyskaya Str., Samara, 443100,

² PC "IT-Service", 52/55, Uliyanovskaya/Yarmarochnaya Str., Samara, 443001)

Impact of thermal treatment modes upon steel 09G2S durability in environment with increased CO₂ values

The impact of thermal treatment modes upon durability of steel 09G2S to carbonic acid corrosion under laboratory and industrial conditions is considered. The results of the works carried out witness of the necessity in the development of new special systems of alloying ensuring the increase metal durability in environment containing CO₂ high concentrations.

Keywords: carbonic acid corrosion; corrosion fragments; local destruction of metal; thermal treatment.

Введение

Проблема выхода из строя нефтепромышленного оборудования в результате углекислотной коррозии в настоящее время является актуальной и требует разработки мер по ее предотвращению.

Особенностью CO₂-коррозии является локальный характер разрушения металла. Скорость роста язв в металле нефтепромышленных труб и место их образования спрогнозировать

сложно [1]. Углекислотная коррозия является сложным процессом, на который влияет большое количество параметров, основными из которых являются физические и металлургические свойства стали: химический состав, термическая обработка, микроструктура, механические свойства и др.

На данный момент не существует общепринятых методик оценки стойкости металла к CO₂-коррозии, соответственно, отсутствуют рекомендации по выбору химического состава

труб, а также термической обработки, обеспечивающие стойкость металла к CO₂-коррозии [2 – 5].

Наиболее широко используемой для производства бесшовных нефтепромысловых труб является сталь 09Г2С после нормализации с прокатного нагрева. Данная сталь является хладостойкой и характеризуется высокими прочностными показателями (группа прочности К50-56). Вместе с тем, она, как показывает практика, не обладает достаточной коррозионной стойкостью в CO₂-содержащих средах, особенно в средах с повышенной минерализацией.

В работе рассмотрено влияние режимов термической обработки (микроструктуры) на стойкость стали 09Г2С в CO₂-содержащих средах, а также рассмотрен механизм разрушения нефтепромысловых бесшовных труб из стали 09Г2С в средах с повышенным значением CO₂ в процессе эксплуатации.

Лабораторное моделирование CO₂-коррозии для стали 09Г2С с различными режимами термической обработки

Для лабораторного моделирования по исследованию влияния режимов термической обработки на стойкость стали 09Г2С в CO₂-содержащей среде были изготовлены образцы из металла труб после двух видов термической обработки:

- 1) нормализация с прокатного нагрева при температуре 920 °С – Режим 1;
- 2) закалка при 920 °С + отпуск при 600 °С (улучшение) – Режим 2.

Химический состав исследуемого металла образцов, а также механические свойства и микроструктура после двух видов термической обработки представлены в табл. 1 и 2, рис. 1 и 2.

После нормализации с прокатного нагрева (режим 1) микроструктура стали характеризуется высокой полосчатостью и представлена феррито-перлитной смесью.

Микроструктура стали 09Г2С после термической

обработки «закалка+отпуск» (режим 2) (рис. 2) мелкозернистая, однородна по сечению и представлена зернами феррита и карбидами округлой формы, расположенными как по границам, так и внутри ферритных зерен.

Образцы металла подвергались выдержке в модельной CO₂-содержащей среде около 500 ч. По окончании эксперимента проводилось взвешивание образцов и исследование структуры продуктов коррозии, как с поверхности, так и в их сечении.

После испытания установлено, что поверхность образцов после двух режимов термообработки покрыта слоем кристаллических карбонатов (рис. 3), что подтверждается рентгеноструктурным анализом.

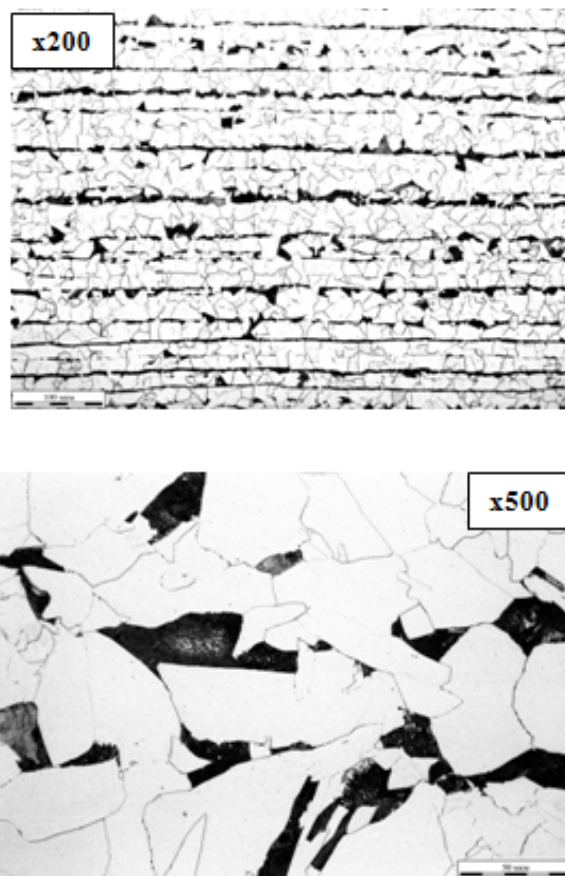


Рис. 1. Микроструктура стали 09Г2С (нормализация) (оптическая микроскопия)

1. Химический состав стали 09Г2С

Массовая концентрация, %							
Марка стали	C	Si	Al	Mn	P	S	Неизбежные примеси
09Г2С	0,07	0,59	0,026	1,48	0,013	0,004	Остальное

2. Механические свойства стали 09Г2С после двух видов термической обработки

Марка стали / вид термической обработки	σ_B , МПа	σ_T , МПа	δ , %	σ_T/σ_B	KCV – 60, Дж/см ²
09Г2С (нормализация с прокатного нагрева – режим 1)	547	360	31,7	0,66	110
09Г2С (закалка + отпуск – режим 2)	560	407	36,0	0,78	291

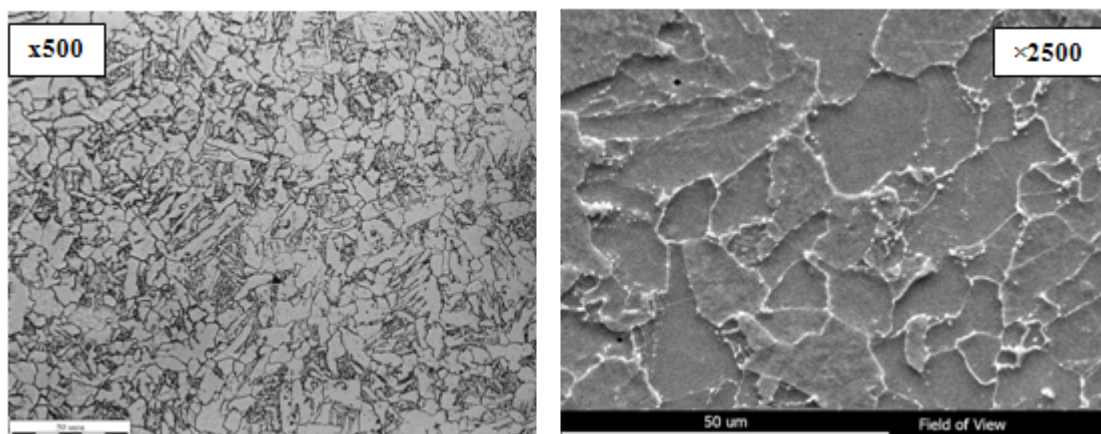
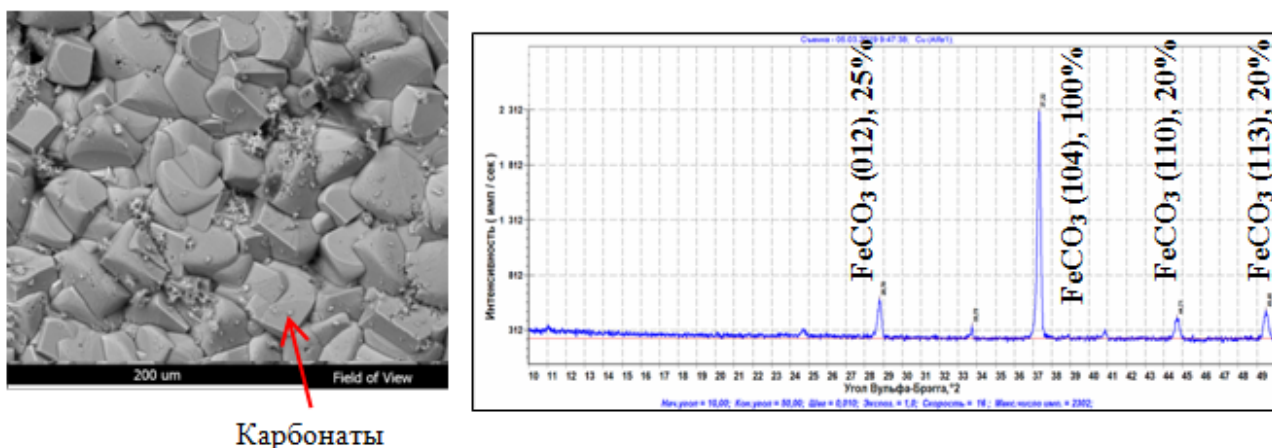


Рис. 2. Микроструктура стали 09Г2С после термической обработки «закалка + отпуск» (электронная микроскопия)



Карбонаты

Рис. 3. Вид и химический состав продуктов коррозии на поверхности образца из стали марки 09Г2С после выдержки в модельной CO₂-содержащей среде (электронная микроскопия)

На шлифах, изготовленных перпендикулярно поверхностям образцов (рис. 4, рис. 5), в продуктах коррозии выявлено наличие двух слоев, отличающихся друг от друга структурой. Их суммарная толщина составляет около 200 мкм. Верхний слой (1) после рассматриваемых режимов термической обработки состоит из кристаллических карбонатов. Микрорентгеноспектральным методом установлено, что на границе раздела «металл – кристаллические карбонаты» наблюдается коррозионный слой (2) с повышенным содержанием кремния (до 2%).

В сечении образца со структурой, харак-

терной для нормализации с прокатного нагрева (рис. 4), видно множество трещин и несплошностей как на границе раздела «кристаллические карбонаты – продукты коррозии (слой 2)», так и в самом коррозионном слое, которые интенсифицируют коррозионное разрушение в CO₂-содержащей среде.

В сечении образца со структурой, характерной для закалки и отпуска (рис. 5), продукты коррозии имеют более плотную структуру, по сравнению с режимом 1. Наблюдаются единичные трещины на границе раздела «слой 1 – слой 2». Структура слоя 2 наследует расположение карбидов в основном металле.

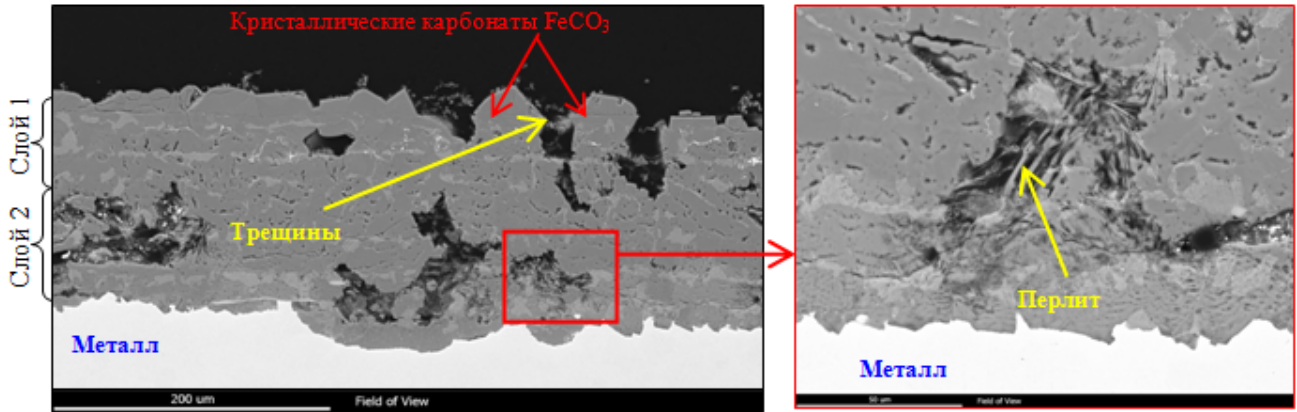


Рис. 4. Вид продуктов коррозии в сечении поверхности образца из стали 09Г2С (режим 1) после выдержки в модельной CO₂-среде

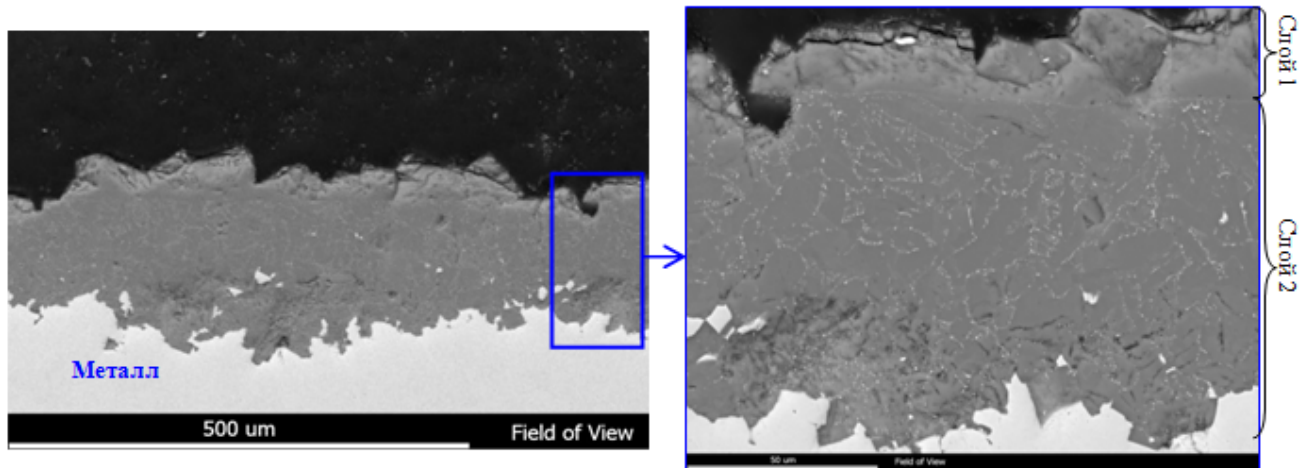


Рис. 5. Вид и химический состав продуктов коррозии в сечении образца из стали марки 09Г2С (режим 2) после выдержки в модельной CO₂-содержащей среде (электронная микроскопия)

После испытания образцов была определена скорость коррозии стали 09Г2С гравиметрическим методом (табл. 3).

3. Скорость коррозии стали 09Г2С в модельной CO₂-содержащей среде в зависимости от режимов термической обработки

Вид термической обработки	№ образцов	Скорость коррозии, мм/г
Закалка + отпуск	1	1,01
	2	1,05
	3	0,87
Нормализация с прокатного нагрева	1	1,95
	2	1,90
	3	1,85

По результатам видно, что у стали 09Г2С после нормализации с прокатного нагрева скорость коррозии почти в 2 раза выше, чем после термической обработки «закалка + отпуск». Однако данный результат не исключает низкую долговечность стали 09Г2С.

Механизм разрушения бесшовной нефтепромысловой трубы из стали 09Г2С в CO₂-содержащей среде в процессе эксплуатации

Приведен анализ коррозионного разрушения бесшовной нефтепромысловой трубы из стали 09Г2С после 2 лет эксплуатации в промышленных средах, содержащих CO₂. Химический состав и механические свойства металла объекта исследования представлены в табл. 4, табл. 5.

4. Химический состав металла объекта исследования

Бесшовная нефтепромысловая труба	Массовая концентрация, %						Неизбежные примеси
	C	Si	Al	Mn	P	S	
09Г2С	0,09	0,60	0,026	1,54	0,011	0,004	Остальное

5. Механические свойства металла объекта исследования

Бесшовная нефтепромысловая труба	σ_B , МПа	σ_T , МПа	δ , %	σ_T/σ_B	KCV – 60, Дж/см ²
09Г2С (K56)	565	415	37,0	0,73	296

Микроструктура металла нефтепромысловой бесшовной трубы представлена высокодисперсной феррито-карбидной смесью, характерной для стали после закалки и высокотемпературного отпуска.

Вид коррозионного повреждения внутренней поверхности объекта исследования в CO₂-содержащей среде представлен на рис. 6. Верхняя образующая трубы коррозионному

повреждению не подвергалась. Разрушение идет преимущественно по нижней образующей и характеризуется наличием борозд шириной до 6 мм и глубиной до 8 мм. На нижней образующей были обнаружены характерные для CO₂ сквозные язвы. Был изготовлен шлиф, сечение которого идет вблизи язвы (чтобы сохранить продукты коррозии) (рис. 7).

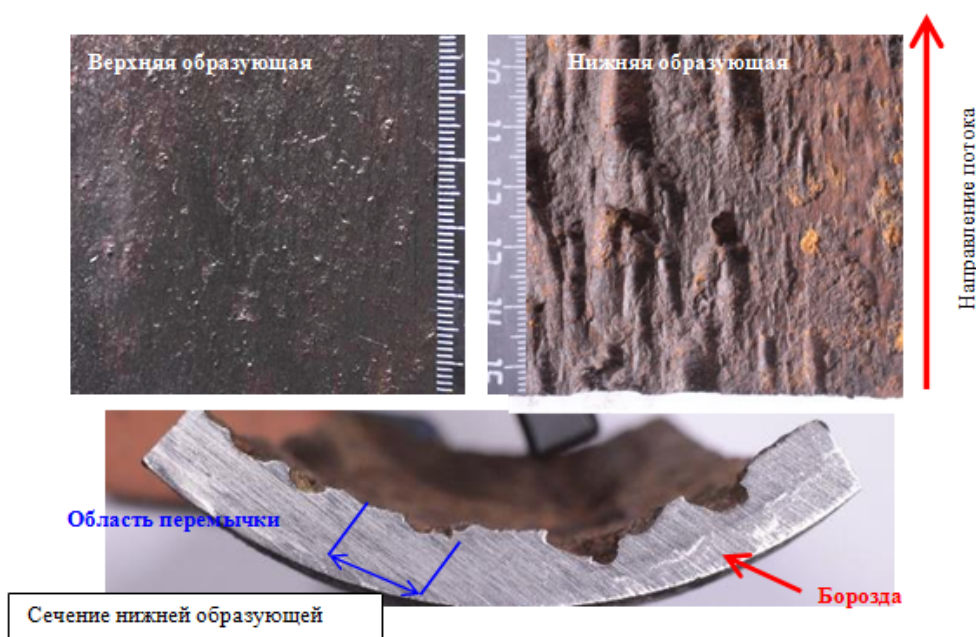


Рис. 6. Вид коррозионного повреждения внутренней поверхности нефтепромысловых труб из стали 09Г2С в CO₂-содержащей среде

Фазовым рентгеноструктурным анализом соскобов отложений на внутренней поверхности было выявлено наличие кристаллических карбонатов FeCO₃, что согласуется с данными лабораторного моделирования.

Область разрушения объекта условно была разделена на 2 части – зона дна язвы (борозды) и зона перемычки.

Область дна язвы характеризуется повышенной концентрацией хлорид-ионов, что говорит о проведении возможных технологиче-

ских операций с использованием кислот для повышения нефтеотдачи пластов. Область перемычки отличается от области язвы наличием червеобразных «коррозионных фрагментов» и отдельных «коррозионных фрагментов», не имеющих прямого контакта со средой (рис. 8). «Коррозионные фрагменты» уходят на глубину до 150 мкм и могут вызывать язвенную локальную коррозию. Область перемычки также характеризуется повышенной концентрацией хлорид-ионов и кислорода.

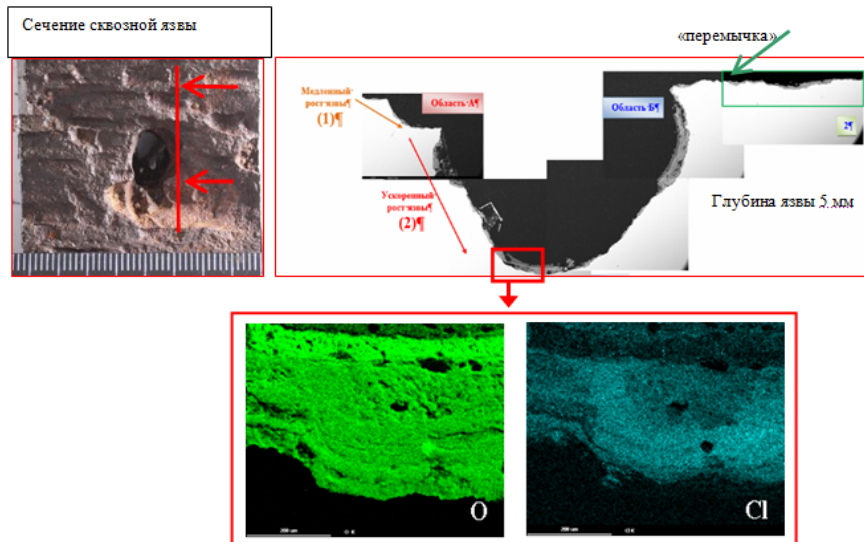


Рис. 7. Химический состав продуктов коррозии на дне язвы нефтесборного коллектора ($\varnothing 273 \times 18$) из стали 09Г2С в CO_2 -содержащей среде

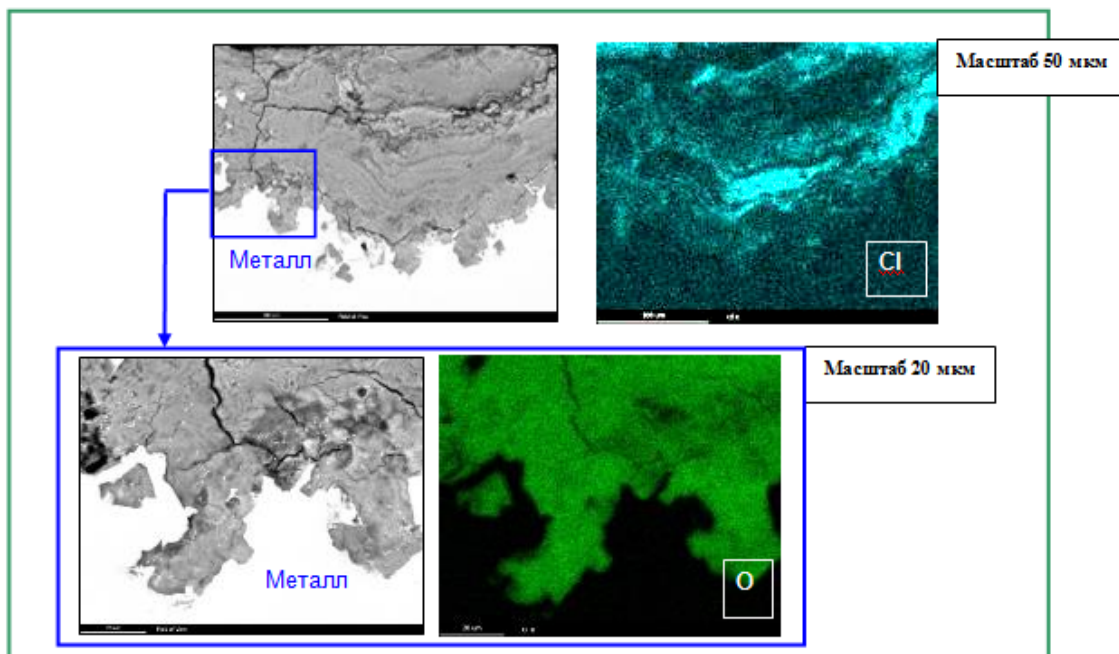


Рис. 8. Структура и химический состав продуктов коррозии в области перемычки на нижней образующей нефтесборного коллектора ($\varnothing 273 \times 18$) из стали 09Г2С в CO_2 -содержащей среде

Для исследования траектории развития «коррозионных фрагментов» был применен метод послойной шлифовки параллельно внутренней поверхности. Видно (рис. 9), что с увеличением глубины шлифовки, «коррозионные фрагменты» существенно видоизменяются. С увеличением глубины шлифования уменьшается размер «коррозионного фрагмента».

Химический состав «коррозионных фрагментов», выявленных на глубине 7 мм, представлен повышенной концентрацией кислорода, кремния и хлорид-ионов, что еще раз подтверждает углекислотный характер коррозии в присутствии остатков технологических кислот.

Стоит отметить, что при «червивой» коррозии глубина и характер распространения «коррозионного фрагмента» непредсказуемы и могут приводить к быстрому локальному коррозионному разрушению металла нефтепромысловых труб в процессе эксплуатации.

Результаты исследований показывают, что при наличии в среде повышенного количества хлорид-ионов, процесс CO_2 -коррозии интенсифицируется. На нижней образующей труб и отводов образуются глубокие борозды и язвы.

На основании полученных данных, можно сделать выводы, что сталь 09Г2С в улучшенном состоянии (после закалки и отпуска) ха-

рактически характеризуется низкой долговечностью в промышленных условиях, несмотря на то, что стойкость стали в модельной CO₂-содержащей

среде после данного режима термообработки в 2 раза выше, чем после нормализации с прокатного нагрева.



Рис. 9. Изменение структуры коррозионного разрушения по мере шлифовки параллельно внутренней поверхности трубы

Заключение

1. Лабораторным моделированием выявлено, что режимы термической обработки оказывают существенное влияние на стойкость стали 09Г2С в CO₂-содержащих средах. Скорость коррозии после нормализации с прокатного нагрева в 2 раза выше, чем после термической обработки «закалка + отпуск». Однако данный результат не исключает низкую долговечность стали 09Г2С в CO₂-содержащих средах.

2. Нефтепромысловые бесшовные трубы из стали 09Г2С, подвергнутые термической обработке «закалка + отпуск», после длительной эксплуатации подвергаются локальному разрушению преимущественно по нижней образующей, в виде глубоких борозд и язв. Возможно, такой вид коррозии инициируется проведением технологических операций с применением кислот для повышения нефтеотдачи пластов.

Для решения проблемы интенсивного локального разрушения нефтепромысловых бесшовных труб в средах с повышенным CO₂, необходимо проведение научно-исследовательских работ по влиянию легирующих элементов на стойкость металла в агрессивной CO₂-среде.

Наибольший интерес может представлять комплексное легирование, включающее синергетический эффект, который позволит заменить дорогостоящие легирующие элементы, соответственно, снизит себестоимость стали, а также повысит ее механические и коррозионные свойства.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Жук, Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов: учеб. пособ. / Н.П. Жук. – 2-е изд., стереотип. Перепечатка изд. 1976. – Москва: ООО ТИД «Альянс», 2006. – 472 с.
2. M.B. Kermani and A. Morshed, «Carbon Dioxide Corrosion in Oil and Gas Production – A Compendium», Corrosion, Vol. 59, 2003, pp. 659-683.
3. Taihui Chen, Lining Xu, Minxu Lu, Wei Chang, Lei Zhang, «Study On Factors Affecting Low Cr Alloy Steels In a CO₂ Corrosion System», CORROSION, – 2011, 13-17 March, Houston, Texas.
4. Yoon-Seok Choi, Srdjan Nesic Effect of Alloying Elements on the Corrosion Behavior of Carbon Steel in CO₂ Environments, CORROSION, 2018, – pp. 2-13.
5. Федонин, О.Н. Обеспечение коррозионной стойкости изделий машиностроения // Научно-технические технологии в машиностроении. – 2018. – №10(88). – С. 33-38.

REFERENCES

1. Zhuk, N.P. *Course of Theory of Corrosion and Metal Protection: manual* / N.P. Zhuk. – 2-d Edition stereotyped. Reprinting of Edition 1976. – Moscow: PC TID “Alliance”, 2006. – pp. 472.
2. M.B. Kermani and A. Morshed, «Carbon Dioxide Corrosion in Oil and Gas Production – A Compendium», Corrosion, Vol. 59, 2003, pp. 659-683.
3. Taihui Chen, Lining Xu, Minxu Lu, Wei Chang, Lei Zhang, «Study On Factors Affecting Low Cr Alloy Steels In a CO₂ Corrosion System», CORROSION, – 2011, 13-17 March, Houston, Texas.
4. Yoon-Seok Choi, Srdjan Nesic Effect of Alloying Elements on the Corrosion Behavior of Carbon Steel in CO₂ Environments, CORROSION, 2018, – pp. 2-13.
5. Fedonin, O.N. Assurance of corrosion resistance of engineering products // *Science Intensive Technologies in Mechanical Engineering*. – 2018. – No.10(88). – pp. 33-38.

Рецензент д.т.н. О.Н. Федонин