

УДК 620.194.4

## ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ МЕТАЛЛА НАСОСНО-КОМПРЕССОРНЫХ ТРУБ ПРИ ЭКСПЛУАТАЦИИ В УСЛОВИЯХ УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ

Марченко А.Ю., аспирант

(Харьковский национальный технический университет сельского хозяйства им. П. Василенко)

*В работе рассмотрены особенности структурной деградации стали насосно-компрессорных труб, применяемых в газодобывающей отрасли. На примере углекислотной коррозии под напряжением, которой подвержены трубы в эксплуатации, проанализированы механизмы деградации стали при одновременном воздействии напряжений растяжения и коррозионно-активной среды*

В процессе эксплуатации скважинного оборудования газовых месторождений, характеризующихся наличием углекислотной среды, часто происходят отказы в колонне насосно-компрессорных труб (НКТ) по причине возникновения сквозной коррозии в резьбовом соединении. Несмотря на выбор для НКТ марок сталей, специально разработанных для работы в вышеупомянутых средах, повреждаемость их в отдельных случаях происходит довольно быстро и имеет свои особенности. Интенсивная питтинговая повреждаемость металла труб, с образованием сквозных отверстий в резьбовых соединениях, в отдельных частных случаях, наблюдается только в верхнем участке колонны НКТ, что связано с наибольшей нагруженностью.

Изучение закономерностей эволюции структуры, сопровождающей этот вид коррозионной повреждаемости НКТ, в специальной литературе освещены не достаточно. Основные публикации посвящены изучению коррозионной повреждаемости НКТ в контексте анализа продуктов коррозии на внутренней поверхности металла труб. Т.е. оценивают качество материала поврежденных труб в аспекте выбора ингибиторов. Следует отметить, что лишь отдельные авторы указывают на важность структурного фактора при оценке коррозионной стойкости материалов НКТ.

В частности, авторы работы [1] констатируют факт несовершенства ГОСТ 633 "Трубы насосно-компрессорные и муфты к ним. Технические условия" в части требований к оценке структурных характеристик сталей, применяемых для производства НКТ. Данный стандарт, как отмечено в этой работе, не регламентирует такие характеристики структуры как полосчатость (по ГОСТ 5640), наличие неметаллических включений (по ГОСТ 1778), а также состояние рабочей поверхности металла труб, которые в значительной мере влияют на коррозионную стойкость.

Исходя из вышесказанного, большой практический интерес представляет

разработка эффективных методов неразрушающей оценки качества металла НКТ в условиях развития углекислотной коррозии. Актуальными с точки зрения технологии производства НКТ с заданными свойствами являются исследования аспектов деградации сталей при эксплуатации.

Изучению структурных особенностей последних и посвящены проведенные в данной работе исследования.

**Объект исследований.** В настоящей работе изучены особенности структурной деградации металла тела и элементов резьбовых соединений НКТ из стали Р-110 производства Китая (диам. трубы 73 мм, толщина стенки 5,5 мм), в процессе эксплуатации которых имеет место углекислотная коррозия. Химический состав исследуемого металла труб, % : 0.29С, 0.36Si, 0.72Mn, 1.1Cr, 0.1Ni.

Ниже приведены условия работы колонны НКТ. Параметры газожидкостных потоков в исследованной скважине характеризовались как коррозионно-активные и имели следующие показатели:

- концентрация  $\text{CO}_2$  в газовой фазе достигает 0,415 %, что обуславливает его парциальное давление 0,11– 0,12 МПа (при  $\geq 0,2$  МПа коррозионные условия эксплуатации относятся к критическим, при  $< 0,02$  МПа – среда коррозионно-безопасная);

- конденсация влаги в газе составляет 3,4– 3,6 %, что является достаточным для увлажнения поверхности НКТ и развития коррозионных процессов;

- в воде присутствуют хлорид-ионы, сульфат-ионы, бикарбонат-ионы, рН  $\sim 5$ , что создает условия как для общей, так и питтинговой коррозии;

- концентрация воды в жидкой фазе достигает 5 – 6 об. %;

- линейная скорость потока – 3 м/с.

Компоновка колонны НКТ данной скважины была выполнена согласно проекту по следующей схеме: верхний участок собран из труб группы прочности Р-110, затем участок из группы прочности Е, нижний участок колонны скомпонован из труб группы прочности Д. Наружный диаметр трубы в состоянии поставки – 73мм, толщина стенки – 5,5мм. Все трубы колонны группы прочности Р-110 в исследованной скважине имели питтинговые коррозионные повреждения на внутренней поверхности. Максимальная коррозионная поврежденность (сквозные отверстия по резьбе и телу труб) наблюдались только в верхнем участке (14 верхних труб), что однозначно указывало на связь процесса коррозии с уровнем растягивающих напряжений. Как было показано в работе [2], основное количество отказов при эксплуатации НКТ по статистике происходит именно по причине стресс-коррозии или коррозии под напряжением. В ряде случаев такой тип коррозии провоцируется нагрузками, превышающими допустимый уровень. Выполненный расчет позволил сделать вывод о том, что в данном случае уровень растягивающих нагрузок не превышал предельно допустимых норм и ошибки при компоновке колонны отсутствуют.

В соответствии с нормативными документами, устанавливающими правила эксплуатации насосно-компрессорных труб, основной механической характеристикой, лимитирующей несущую способность колонны, является предел текучести  $\sigma_T$  тела труб верхнего участка.

Допустимые значения действующей нагрузки, регламентированные инструкцией, в верхнем участке колонны не должны превышать  $0.77\sigma_T$ . Расчеты показали, что для исследуемых труб марки Р-110 величина  $\sigma_T$  составляет 758МПа. В то время как допустимый уровень напряжений для труб верхнего участка колонны, вычисленный из выражения  $0.77\sigma_T$ , составил 584МПа.

Расчет осевых растягивающих напряжений был выполнен по формуле:

$$\sigma_z^i = Q^{n-i} / F, \quad (1)$$

где  $\sigma_z^i$  – напряжение в  $i$ -той трубе;  $Q^{n-i} = (m_{тр} + m_{муф})(n-i)$  – суммарный вес труб нижележащего участка колонны (отражает силу, действующую в направлении растяжения);  $m_{тр}$  – масса трубы из исследуемой марки стали;  $m_{муф}$  – масса муфты;  $n$  – количество труб в колонне;  $i$  – номер трубы, в которой определяется осевое напряжение растяжения;  $F$  – площадь эффективного сечения колонны, вычисленная из выражения (2):

$$F = \pi/4(D_{внеш} - D_{внутр}) \quad (2)$$

Напряжения составили 224МПа и 218МПа в верхней и в 14-й трубах соответственно.

От  $\sigma_T$  данные значения составили  $0.3\sigma_T$  и  $0.28\sigma_T$  для верхней и 14-й трубы соответственно.

**Обсуждение результатов.** Целью исследования явилось изучение особенностей структурной деградации, которая развивается в процессе эксплуатации наиболее нагруженного участка колонны НКТ. Для анализа структурных изменений проведены исследования с использованием металлографического и микрорентгеноструктурного анализов. Развитие деградационных процессов в металле трубы изучали, анализируя структуру шлифов, вырезанных из различных зон (подверженных коррозии и без нее).

Как было показано ранее в работе [2], верхний участок колонны работает в условиях повышенной нагрузки, в результате чего коррозия протекает более интенсивно. Фактически, на первом этапе имеет место растяжение, а затем развитие коррозии.

Степень развития коррозии зависит от локальной деформации трубы. Больше всего подвержено коррозии резьбовое соединение. Поэтому исследованию поврежденности резьбы НКТ было уделено особое внимание (рис.1).

Для установления возможных структурных механизмов коррозионной повреждаемости в данном исследовании были изучены нетравленные микрошлифы, вырезанные поперек оси по телу труб, и включающие участки с

питтинговой коррозией внутренней поверхности глубиной до 2,5мм (рис.4). Труба находилась в верхней части колонны, что обуславливало наличие в ней максимальных значений растягивающих механических напряжений. Плоскость шлифа была выбрана перпендикулярно оси трубы.



Рис.1 - Фрагменты резьбового соединения (слева) и тела НКТ с критической степенью поврежденности



Рис.2 - Участок тела трубы с сильной степенью поврежденности

Рис.3 - Участок тела трубы с умеренной степенью поврежденности

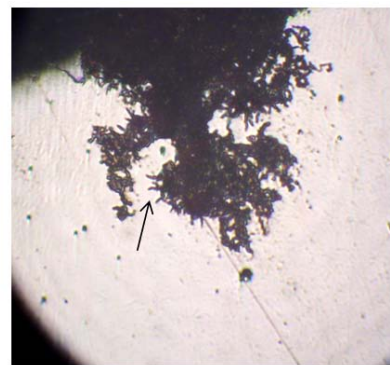
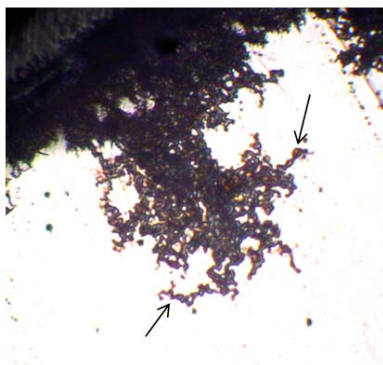


Рис.4 - Области питтинга на теле НКТ(нетравленный шлиф), x260

**Анализ морфологии микроструктуры зоны питтинга** исследованных образцов (рис.4) выявил разветвленную структуру коррозионных образований, идущих с поверхности каверны в глубину металла. Образования имеют хорошо развитые боковые отростки с полностью и частично замкнутыми областями, которые можно соотнести с границами зерен металла. Данный тип коррозионного повреждения имеет черты, характерные для межкристаллитной коррозии.



Область шлифа, прилегающая к концу коррозионных образований, характеризуется наличием точечных включений, характер распределения которых указывает на их связь с процессом развития коррозии (рис.5). Состав данных включений в дальнейшем исследовали методом микрорентгеноспектрального анализа.

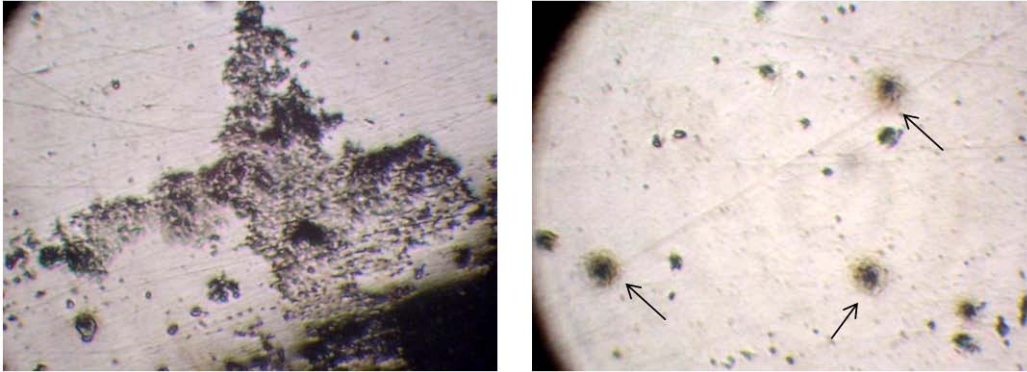


Рис.5 - Точечные включения в металла НКТ с питтингом.

**Микрорентгеноструктурный анализ** выполнялся в ходе изучения локальных процессов в микроструктуре поврежденных участков труб, при больших увеличениях на сканирующем электронном микроскопе JSM-6390 LV фирмы JEOL (Япония) с системой рентгеновского анализа INCA Energy 350 (Oxford Instruments Analytical Ltd.).

Для изучения перераспределения компонентов использовали локальный спектральный анализ. Данные, полученные в ходе анализа спектров (см. рис.6) характерны для общего содержания элементов в анализируемом образце трубы. В зонах сканирования было зафиксировано следующее распределение химических элементов. Данные для соответствующих спектров приведены в табл. 1.

Таблица 1 Данные спектров

Элемент	Спектр 1	Спектр 2	Спектр 3	Спектр 4	Спектр 5
	Вес. %	Вес. %	Вес. %	Вес. %	Вес. %
C	21.78	20.52	69.54	32.78	17.37
O	-	40.42	16.91	31.16	37.51
Al	-	-	-	0.10	-
Si	-	-	-	0.11	-
S	-	-	0.15	0.57	0.09
Cl	-	2.40	0.74	2.14	4.16
Ca	-	-	0.15	0.27	-
Cr	-	0.40	3.40	1.90	-
Mn	1.12	-	-	0.85	-
Fe	77.10	36.26	9.11	30.10	40.87

Анализ спектров 1–5 (рис.6) обнаружил в соответствующих зонах шлифа следующие компоненты:

- спектр 1: соединения железа с углеродом (карбид  $Fe_3C$  в матрице,

неповрежденной коррозией), марганец (легирующий элемент стали);

- спектр 2: карбонатные соединения железа и хлор (продукты электрохимической коррозии), хром (легирующий элемент стали);

- спектр 3: карбонатные соединения железа и хлор (продукты электрохимической коррозии), хром (легирующий элемент стали), кальций и сера (металлургического происхождения и/или из транспортируемой газожидкостной среды);

- спектр 4: хром (легирующий элемент стали), кальций и сера (и/или из транспортируемой газожидкостной среды), алюминий и кремний (металлургического происхождения);

- спектр 5: карбонатные соединения железа и хлор (продукты электрохимической коррозии), сера (металлургического происхождения и/или из транспортируемой газожидкостной среды).

Присутствие в зоне питтинга высокой концентрации кислорода (до 38% в спектре 5) характеризует наличие на его поверхности значительного количества окислов сложного состава. Обобщая анализ данной зоны образца, можно заключить следующее.

Спектр 1 имеет типичный для данной марки стали химический состав (кроме хрома) и характеризует зону металла НКТ, не подверженную коррозионному воздействию. В спектрах 2–5, кроме химических элементов металла трубы (хром, марганец, алюминий и кремний), присутствуют хлор, сера, а также карбонатные соединения железа и кальция. Это указывает на протекание химических реакций, свойственных углекислотной коррозии.

Следует отметить неоднородное распределение хрома. В исходной стали его содержание составляло 1,1%. В исследуемых зонах (рис.6) его концентрация изменяется от 0 до 0,4– 3,4%, что, вероятно, связано с его диффузией под напряжением. При этом, в зоне питтинга хром не выявлен, а максимальная его концентрация 3,4% имеет место в спектре 3 (рис.6), где наблюдалась особо высокая концентрация углерода. Можно предположить наличие в этой зоне карбидной фазы с минимальной долей железа (9,11% Fe).

В анализируемом образце отмечается и неоднородное распределение марганца. Его концентрация изменяется от 0 до 0,85– 1,12% при 0,72% по данным спектрального анализа стали.

В ходе анализа образцов были также изучены области металла, содержащие поры и включения (рис. 7). В табл. 2 приведены данные анализа соответствующих спектров одной из таких типовых зон.

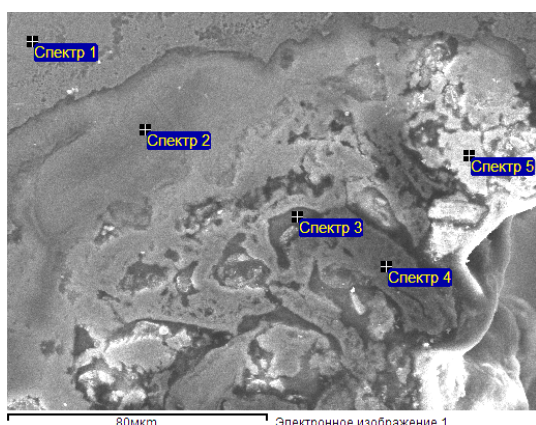
Анализ пор показал, что они могут быть заполнены различными компонентами. Одинаковые по характеру поры (спектры 1 и 2, а также спектры 3 и 4) заметно отличаются.

Так, спектры 1 и 2 отличаются концентрацией кислорода и марганца, наличие алюминия и хрома. В спектрах 3 и 4, (табл. 8 и 9, рис.7) оценивающих точечные поры, также в них выявлены отличия по содержанию компонентов. Они отличаются концентрацией кислорода (27,5 и 19,3%), марганца (1,42 и

0.62%), железа (30.7 и 57.7%) и серы (0.47 и 0.15%), а также наличие хрома, алюминия, кальция, калия, кремния и натрия.

Таблица 2 - Данные анализа соответствующих спектров зоны

Элемент	Спектр 1	Спектр 2	Спектр 3	Спектр 4
	Вес. %	Вес. %	Вес. %	Вес. %
C	28.76	28.97	27.57	19.30
O	9.68	13.34	27.52	19.26
Al	0.15	-	10.71	-
Si	0.12	0.39	-	0.42
S	0.23	0.51	0.47	0.15
Cl	0.13	0.31	-	0.57
Ca	0.29	0.22	1.55	-
Cr	0.31	-	-	1.17
Mn	0.76	0.95	1.42	0.65
Fe	58.75	54.65	30.76	57.70
K	0.19	0.20	-	0.31
Na	0.62	0.46	-	0.46



Указаны зоны локального микрорентгеноструктурного анализа образца НКТ

Рис 6. - Электронное изображение поверхности питтинга.

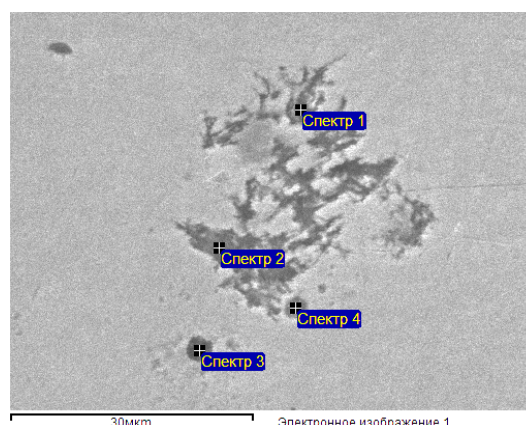


Рис.7. Электронное изображение зоны металла НКТ, поры и неметаллические включения

Наличие большого количества углерода во всех дефектных зонах свидетельствует о его диффузии и важнейшей роли в происходящих процессах деградации металла НКТ. Спектры 1 и 2 содержат данные микрорентгеноструктурного анализа пор в металле образца НКТ (рис. 7). Анализ обнаружил присутствие в порах, кроме основного ряда элементов стали, также группу неметаллов. Спектр 2 отличает наличие Al и Cr в составе пор. Наличие кальция, алюминия и кислорода свидетельствуют о том, что анализируемые включения в порах относятся к алюмосиликатам близкого химического состава. Анализ спектров 1-4 также выявил присутствие в исследуемых зонах металла компонентов (C, O, Na, S, Cl, Ca, K) из транспортируемой газожидкостной среды, типичных для углекислотной коррозии [3].

Распределение углерода, как элемента матрицы исследуемого металла, во многом определяющего прочностные свойства, показало значительный рост градиента его концентрации в направлении из глубины металла на поверхность коррозионного поражения (питтинга). Относительная концентрация углерода в данном направлении для исследованной зоны питтинга выросла более чем в 2 раза (сравнение характеристик спектров 2 и 3, рис.6). Установленный факт свидетельствует о диффузии углерода под напряжением. Процессы окисления интенсифицируются и вокруг неметаллических включений, коэффициенты линейного расширения которых отличаются от основного металла (рис.7). Это происходит в результате создания локальных деформаций при растяжении в процессе эксплуатации.

Как показали ранее выполненные исследования [4], это связано с микродеформациями и развитием соответствующих им напряжений, которым подвергается НКТ при эксплуатации. Кроме того, было установлено, что процесс, связанный с диффузией углерода к поверхности отмечается (в начальной стадии) уже при прокатке. В работе [4] также было установлено, что при пластической деформации стали 20 (состав по углероду близок к исследуемым образцам НКТ) происходит дробление цементитных пластин движущимися дислокациями вдоль направления действия нагрузки. В процессе дробления легированного цементита имеет место диффузия углерода, хрома и марганца, часть атомов которых уходит в поры ОЦК-решетки, часть – на стенки дислокаций, где в дальнейшем они выступают зародышами карбидных фаз. По данным исследований [5], источником свободного углерода в сталях являются также его особые соединения – фуллерены. Согласно результатам, полученным в работе [5], образовавшийся и присутствовавший в металле труб свободный углерод может объединяться в фуллереновые комплексы  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , что в дальнейшем приводит к "разрыхлению" металла, ослаблению химических связей и возникновению дополнительных гальванических пар.

В свою очередь, это стимулирует коррозию по уголекислотному типу и возникновению питтингов на внутренней поверхности НКТ.

**Выводы.** В результате воздействия больших механических деформаций в трубах колонны, интенсифицируются процессы порообразования, диффузии углерода (за счет разрушения цементита перлитной фазы) и компонентов – хрома и марганца, уголекислотная коррозия протекает не только на поверхности металла, но и в его глубине. При этом анодом могут выступать границы зерен, содержащие свободный углерод, карбидные фазы и неметаллические включения, обладающие резко отличающимися электрохимическим потенциалом и прочностными свойствами.

Повышенная концентрация углерода, порообразование и насыщение поверхности элементами, входящими в состав активно-коррозионной среды способствуют развитию процессов деградации НКТ при их эксплуатации (особенно на внутренней поверхности труб), а также определяют порог растягивающих напряжений, инициирующих возникновение уголекислотной коррозии в добывающих скважинах.



## Список литературы

1. Денисов П.Ю., Кобка Ю.А., Якимов С.Б. Исследование причин повышенной коррозии НКТ на Вер-Тарском месторождении и разработка мероприятий по ее снижению // Производственно-технический портал "Инженерная практика". 2011. №1. С. 37–42.
2. Скобло Т.С., Марченко А.Ю. Исследование характера поврежденности металла стальных насосно-компрессорных труб неразрушающим методом контроля качества // Сталь – 2013 – №7 – С.79–83.
3. Даминов А.А.: Коррозионные повреждения подземного оборудования добывающих скважин на месторождениях Западносибирского региона. Исследование причин коррозии, разработка и применение мероприятий по снижению коррозионного воздействия // Инженерная практика – 2010–№6–С.26–36.
4. Скобло Т.С., Безлюдько Г.Я., Власовец В.М., Клочко О.Ю., Марченко А.Ю. Влияние пластической деформации на структуру и свойства стали 20// Промышленность в Фокусе. –2013.–№11.– С.25–30.5.
5. Кузеев И.Р., Закирничная М.М., Попова С.В., Гималова М.Р. Формирование фуллеренов в структуре железоуглеродистых сплавов в процессе кристаллизации, фазовых переходов и деформации // Электронный научный журнал "Нефтегазовое дело". 2011. №6. С. 411-419.

## Анотація

### **Особенности структурных изменений металла насосно-компрессорных труб под час експлуатації в умовах вуглекислотної корозії**

Марченко О.Ю.

*В роботі розглянуто особливості структурної деградації сталі насосно-компресорних труб, що застосовуються в газовидобувній галузі. На прикладі вуглекислотної корозії під напруженням, якої зазнають труби в експлуатації, проаналізовані механізми деградації сталі за одночасної дії напруг розтягу та корозійно-агресивного середовища*

## Abstract

### **Features of structural changes in the metal of casing during service under carbon dioxide corrosion**

Marchenko A.Y.

*The paper discusses the features of structural degradation of casing used in the gas industry. On the example of carbon dioxide corrosion under stress, which exposed pipes in service, degradation mechanisms of steel have become under the simultaneous action of tensile stresses and corrosive environment were analyzed*