

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Машиностроение

(институт)

Кафедра « Нанотехнологии, материаловедение и механика»

22.04.01. - Материаловедение и технологии материалов

(код и наименование направления подготовки, специальности)

Материаловедение и технологии наноматериалов и покрытий

(направленность (профиль))

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

на тему Повышение механических и коррозионных свойств муфт
НКТ

Студент(ка)

Р.А. Липатов

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Научный
руководитель

М.А. Выбойщик

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Консультанты

А.В. Иоффе

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель программы

д.т.н. профессор Г.В. Клевцов

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

(личная подпись)

« ____ » _____ 20 ____ г.

Допустить к защите

И.о. Заведующего кафедрой к.т.н. А.С. Селиванов

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

(личная подпись)

« ____ » _____ 20 ____ г.

Тольятти 2017

Содержание

Введение.....	4
1 Анализ состояния вопроса и задачи исследования	8
1.1. Изменение характеристик сталей при взаимодействии с сероводородом	8
1.2. Влияние химического состава на прочность и коррозионную стойкость сталей в сероводородсодержащих средах	13
1.3. Влияние микроструктурных параметров сталей на предрасположенность к развитию коррозионного растрескивания	16
Выводы	18
2 Объекты, методы и результаты исследований	19
2.1 Исследуемые материалы.....	19
2.2 Методы лабораторных исследований	19
2.2.1. Металлографические исследования	19
2.2.2. Локальный спектральный анализ	19
2.2.3. Измерение механических свойств	20
2.2.4. Анализ продуктов коррозии на наличие сульфидов по методу Баумана	21
2.2.5. Коррозионные испытания	21
Выводы	24
2.3. Изучение структуры и свойств муфт из стали 25Г2Ф разрушившихся при эксплуатации и выводы о их низкой эксплуатационной надежности	25
2.3.1. Визуальный осмотр и фрактографические исследования	26
2.3.2. Оценка наличия сульфидов по методу Баумана	29
2.3.3. Определение химического состава исследованных муфт НКТ	30
2.3.4.Определение механических свойств исследованных муфт НКТ из стали марки 25Г2Ф	31
2.3.5. Результаты металлографических исследований материала муфт НКТ из стали марки 25Г2Ф	32

2.3.6. Результаты металлографических исследований в области очагов разрушений	40
2.3.7. Результаты коррозионных испытаний металла муфт НКТ из стали марки 25Г2Ф	54
2.3.8. Анализ результатов исследований муфт НКТ из стали марки 25Г2Ф разрушившихся при эксплуатации.	64
Выводы	65
3. Разработка технологии повышения эксплуатационных свойств муфт НКТ из стали марки 25Г2Ф и выбор альтернативных материалов	66
3.1. Исследования свойств металла после проведения лабораторных термических обработок	66
3.1.1. Результаты металлографических исследования металла муфт НКТ из стали марки 25Г2Ф после проведения лабораторных термообработок	67
3.1.2. Результаты исследования механических свойств металла муфт НКТ из стали марки 25Г2Ф после проведения лабораторных термообработок	81
3.1.3. Результаты коррозионных испытаний металла муфт НКТ из стали марки 25Г2Ф после проведения лабораторных термических обработок	82
Выводы	83
3.2. Выбор альтернативных материалов для изготовления муфт, использующихся в средах содержащих сероводород	86
3.2.1. Результаты исследования муфты НКТ из стали марки 30ХМА разрушившейся при эксплуатации	87
Заключение	95
Список использованных источников	97

Введение

Погружное скважинное оборудование – насосно-компрессорные трубы и муфты к ним работают в жестких условиях, подвергаясь растягивающим нагрузкам, а также коррозионному воздействию добываемой среды. Кроме того, в настоящее время большое количество нефтяных месторождений находятся на поздней стадии разработки, вследствие чего добываемая продукция характеризуется высокой обводненностью, наличием H_2S и остатками кислот от обработок скважин. В этих условиях может происходить процесс наводороживания металла погружного оборудования и его охрупчивание. В данных условиях, основной причиной преждевременных отказов, является коррозионно-механическое разрушение, обусловленное повышением агрессивности извлекаемого флюида и неверным выбором материалов, не соответствующих условиям эксплуатации.

Коррозионное растрескивание стали в присутствии сероводорода (сульфидное коррозионное растрескивание под напряжением, СКРН или SSC) представляет собой один из наиболее опасных видов разрушения внутрискважинного оборудования, так как прогнозировать вероятность образования трещин и скорость их развития очень сложно. В связи с этим в 70-х годах прошлого века был разработан международный стандарт NACE MR0175 (ISO 15156), в котором содержится классификация коррозионных сред по их способности вызывать коррозионное растрескивание в зависимости от содержания в них сероводорода, pH и др. Кроме того стандарт описывает общие принципы выбора материалов для эксплуатации в сероводородсодержащих средах, и факторы, влияющие на их стойкость к растрескиванию. Стандарт устанавливает требования к химическому составу, твердости, термической и механической обработке материалов, обладающих стойкостью к СКРН.

В настоящий момент российская трубная промышленность поставляет потребителям насосно-компрессорные трубы по ГОСТ 633-80 и ГОСТ Р 53366-2009. ГОСТ Р 53366 является наиболее современным и рекомендуется

к использованию. Напротив, ГОСТ 633 не учитывает требования ISO 15156, такие как:

- ограничение максимальной твердости;
- требования к микроструктуре сталей и режиму термической обработки.

Следует отметить, что наибольшей распространенностью в условиях месторождений средней полосы России являются трубы групп прочности К по ГОСТ 633 и К-72 по ГОСТ Р 53566. Характерной особенностью данных групп прочности является то, что не ограничены максимальные значения прочностных свойств. Таким образом, трубы и муфты НКТ поставленные как группа К и К-72 могут обладать более высокими механическими свойствами.

Использование труб и муфт к ним в не коррозионно-стойком исполнении с высокой твердостью и прочностью в условиях месторождений с высокой концентрацией сероводорода в большинстве случаев может привести к развитию коррозионного растрескивания.

Таким образом, на основании проведенного анализа поставлена **цель работы:** Исследование причин преждевременного разрушения муфт НКТ из стали 25Г2Ф в средах содержащих сероводород и разработка технологии повышения их коррозионной стойкости.

Указанная цель достигается при решении следующих **задач:**

1. Изучить структуру и свойства муфт НКТ из стали марки 25Г2Ф.
2. Определить основной механизм разрушения муфт из стали 25Г2Ф при эксплуатации.
3. Разработать технологию повышения эксплуатационных свойств муфт из стали 25Г2Ф.
4. Предложить варианты замены материала муфт НКТ для повышения эксплуатационных свойств.

Объектом исследования являются муфты НКТ из стали марки 25Г2Ф разрушившиеся при эксплуатации

Предметом исследования являются структура механические и коррозионные свойства металла муфт НКТ из стали 25Г2Ф.

Научная новизна работы заключается в следующем:

- доказано, что основным механизмом разрушения муфт НКТ из стали марки 25Г2Ф в условиях месторождений, содержащих сероводород, является сульфидное коррозионное растрескивание под напряжением

- исследовано влияния режимов термообработки на структуру, механические и коррозионные свойства муфт из стали 25Г2Ф. Показано, что наилучшей стойкостью к СКРН обладает сталь после нормализации и отпуска со структурой отпущенного бейнита.

Практическая значимость. Проведенные исследования показали, что муфты НКТ из стали марки 25Г2Ф с бейнитной структурой без проведения последующего отпуска не пригодны для эксплуатации в средах содержащих сероводород и необходима замена материала на более стойкий к коррозионному растрескиванию, например 30ХМА. Это позволило уменьшить аварийность, снизить затраты на ремонт скважин и минимизировать потери добычи нефти на месторождениях ПАО «Оренбургнефть» и АО «Уралнефтесервис».

Положения выносимые на защиту:

1. Результаты исследований материала муфт НКТ из стали марки 25Г2Ф с выводами о причинах преждевременного разрушения при эксплуатации

2. Результаты лабораторных исследований, влияния режимов термической обработки на структуру, механические и коррозионные свойства муфт из стали марки 25Г2Ф

Методы исследований

При исследовании в рамках данной работы использован комплекс методов, включающий в себя: исследования на оптическом микроскопе; электронном микроскопе оснащенным энергодисперсионным анализатором; комплекс механических испытаний и коррозионные испытания. Испытания

проводились в аккредитованных лабораториях по стандартизированным российским и международным методикам.

Личный вклад автора состоит в изучении структуры и свойств металла муфт НКТ, определении ведущего механизма приведшего к разрушению муфт, проведении комплекса лабораторных исследований, обработка и обсуждение результатов исследований. Участие в написании статей и тезисов по результатам исследований.

Апробация результатов исследований

Результаты исследований докладывались на семинаре-совещании промышленные трубопроводы – 2015 (Пермь 2016г.); международной конференции Актуальные проблемы физического металловедения сталей и сплавов (Тольятти 2016г.); коррозия в нефтяной и газовой промышленности, (Самара, 2016 г.).

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 2 печатные работы.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка использованной литературы из 42 наименований. Работа изложена на 100 страницах основного текста, включает 52 рисунка и 12 таблиц.

1. Анализ состояния вопроса и задачи исследования

1.1. Изменение характеристик сталей при взаимодействии с сероводородом

Как правило, в условиях месторождений Поволжского региона, развитию разрушения стальных насосно-компрессорных труб способствует наличие в продукции скважины сероводорода, зачастую достигающего 10% (масс).

Применяемые при обустройстве месторождений углеродистые стали в присутствии извлекаемого флюида содержащего сероводород подвергаются усиленному коррозионному воздействию, механизмы данных процессов достаточно полно отражены в ряде исследований сотрудников отраслевых институтов [8, 9, 30, 32, 33]. Исследования, проведенные Ботвиной Л. Р. [8, 9], Кушнарченко В. М. [22], Тетюевой Т.В. [30], Иоффе А.В. [17, 18, 19, 20, 21], и другими авторами, позволили обобщить научный и практический материал о особенностях эксплуатации конструкционных сталей и сплавов в сероводородсодержащих средах.

Так как большинство месторождений находится на последнем этапе разработки, извлекаемый флюид характеризуется высокой степенью обводненности, достигающей, в некоторых случаях 98%. Насыщение водной фазы сероводородом, вызывает множество электрохимических процессов. Результатом данных процессов, являются образовавшиеся на поверхности металла отложения продуктов коррозии и атомы водорода, диффундирующие в металл, и вызывающие наводороживание стали. Наводороживание стали зачастую провоцирует развитие коррозионного растрескивания металла [10, 11].

Как было отмечено выше, присутствие сероводорода в водной фазе способствует протеканию на поверхностях насосно-компрессорных труб и муфт к ним, ряда электрохимических процессов, результатом которых являются отложения продуктов коррозии и водород (Рисунок 1.1.) [26].

Коррозионные процессы железа в растворе воды и сероводорода происходят по следующему уравнению:



Данные реакции протекают в три этапа:

1) сероводород ионизируется в водном растворе и образуются ионы водорода



2) железо ионизируется и ионы переходят в водный раствор (анодная реакция)



3) разрядка ионов водорода и образование атомарного водорода (катодная реакция) [31]:



Исходя из механизма, предложенного З.А. Иофа, атомы сероводорода увеличивают скорость реакции ионизации железа по следующим формулам [15, 16]:

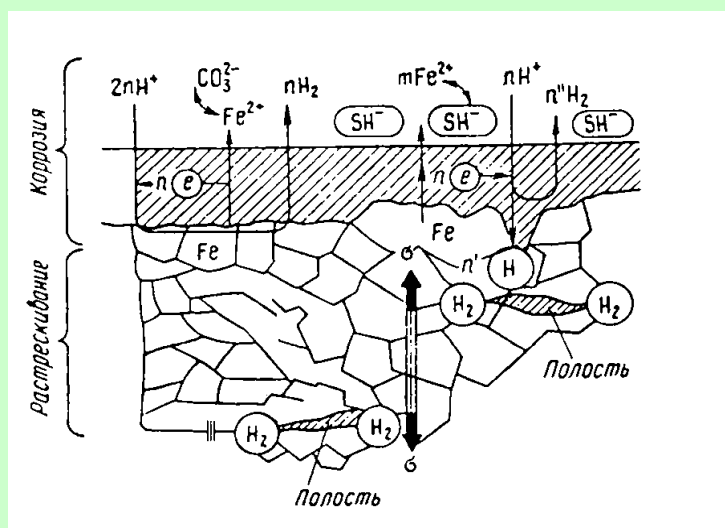
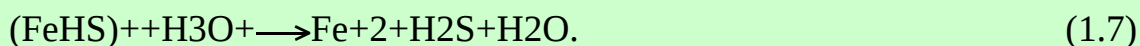
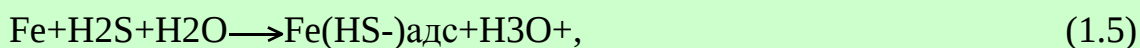


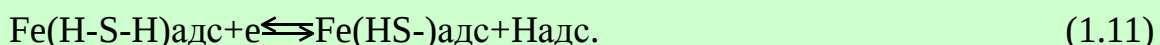
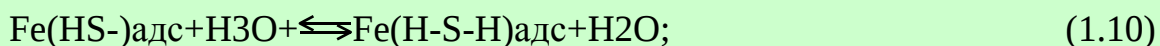
Рисунок 1.1.– Схематическое представление процесса воздействия коррозионно-опасной среды на металл [26].

Образовавшиеся на поверхностях слои хемосорбированных ионов гидросульфида HS- значительно ослабляют металлические связи кристаллических решеток железа из-за значительной схожести атомов железа с серой, что в свою очередь усиливает ионизацию железа. Данному процессу также способствует понижение приэлектродных концентраций иона железа Fe⁺ в процессе их взаимодействий с ионом гидросульфида HS- по следующей формуле:



В результате данной реакции происходит сдвиг электродного потенциала железа в отрицательную сторону, что ведет к увеличению скорости электрохимического разрушения.

Непосредственно в катодных процессах сероводород не участвует, но усиливает вероятность протекания электрохимической реакции, адсорбируя и на поверхности как правило образуются соединения типа Me(HS-)адс и Me(HS)адс. Данные соединения участвуют в катодных и анодных процессах, значительно повышая скорость последних [16]. Катодные реакции в процессах электрохимической коррозии протекают по следующим схемам:



Реакция по последней формуле, обладающая самой низкой скоростью, характеризует общие скорости катодных процессов. Сероводород (HS-, S-2) в данных реакциях замедляет процесс выделения водорода с этапа разрядки, при котором наводороживания не происходит, на этап молизации, при котором происходит абсорбция водорода [29, 31]. Восстановившиеся атомы водорода отчасти ре-комбинируются, оставшиеся атомы могут диффундировать в объемы металла. В настоящий момент, большинство исследований говорит о том, что присутствие сероводорода замедляет реакции рекомбинации атомов водорода, усиливая их концентрацию на поверхности стали и провоцируя их переход в объемы стали; данные

механизмы приводят к водородной хрупкости и провоцируют развитие коррозионно-механического разрушения металлов [14].

Исходя из стандарта Национальной ассоциации коррозионной техники (NACE) MR-0175/ISO 15156-2:2003 [24, 27], добываемый сернистый газ, содержащий H_2 с парциальным давлением более 0,35 кПа, может вызвать развитие сульфидного коррозионного растрескивания. Развитие коррозионного растрескивания происходит лишь при наличии сероводорода и воды [6, 23]. Коррозионное растрескивание стали, вызванное сероводородом, классифицируется следующим образом [22, 29]: а) водородное растрескивание (блистеринг), обозначаемое - HIC; б) сульфидное коррозионное растрескивание под напряжением - SSCC (СКРН).

В настоящее время значительно увеличилась агрессивность технологических сред. Это связано с разработкой новых месторождений нефти и газа с повышенной концентрацией сероводорода. Данные обстоятельства приводят к значительному снижению долговечности оборудования и его отказам из-за развития наиболее опасного вида разрушения – сероводородного коррозионного растрескивания. Совместное воздействие агрессивных сред и растягивающих нагрузок приводят к самопроизвольному разрушению материалов - сульфидному растрескиванию.

Одной из самых важных характеристик стойкости стали к развитию сульфидного коррозионного растрескивания под напряжением - коэффициент интенсивности напряжения в вершинах коррозионных трещин K_{Issc} . Данный коэффициент характеризует пороговое напряжение докритического роста трещин в средах содержащих сероводород. Методики определения коэффициента K_{Issc} на ДКБ-образцах вошли в стандарт NACE TM-0177 В 1990 г. [38]. Значительный вклад в развитие методики определения K_{Issc} , изучения степени взаимосвязи микроструктур и неметаллических включений на его величину, и исследованию различной стали в коррозионноопасных средах был внесен Астафьевым В.И., Ботвиной Л.Р., Тетюевой Т.В. [5, 6, 7, 8, 32, 33].

В трудах J. Hirth [36] приведены модели взаимодействия водорода и стали. Установлено, что водород достаточно мало влияет на свойства высокопрочных сталей ($\sigma_T < 700$ МПа). Влияние водорода на менее прочные стали не линейно. Механические свойства при наводороживании могут меняться в достаточно широком диапазоне в зависимости от условий наводороживания. Может происходить как упрочнение, так и разупрочнение стали.

В работах J. Sojka и J. Galland [37] рассмотрено изменение механических свойств катодно-наводороженной стали A508.3 при различных температурах (-196° , $+20^\circ\text{C}$). В результате работ, показано, прочность образцов в исходном состоянии и наводороженных, возрастает с понижением температуры. Температуры в диапазоне $-100^\circ - +20^\circ\text{C}$ дают уменьшение относительного сужения наводороженных образцов чем у не наводороженных, т.е. значительно падает пластичность при воздействии водорода.

В работе [40] Shuqi Zheng были изучены свойства стали A350LF2 под воздействием H_2S . В результате исследований установлено, что прочностные свойства увеличиваются, а пластические уменьшаются при росте концентраций водорода.

Исходя из анализа литературы, можно сделать вывод о неоднозначности влияния водорода на механические свойства стали. При взаимодействии с водородом может проявляться как охрупчивание стали, так и ее пластификация. Многими авторами были разработаны модели, объясняющие различные формы взаимодействия водорода со сталью.

В работе [35] приведена следующая классификация моделей взаимодействия водорода и сталей:

- модели, которые описывают адсорбцию, абсорбцию и диффузию водорода, которые контролируют рост трещины.

- модели, с внутренним давлением. Данные модели подразумевают то, что для появления трещины в объеме металла необходимо накопление водорода под большим давлением.
- модели пластификации под воздействием водорода, под воздействием водорода увеличивается подвижность дислокаций, зарождаются дислокации на поверхности и создается пластическая нестабильность.
- модели, при которых происходит изменение поверхностной энергии при воздействии водорода.
- модели, при которой в стали происходит образование гидридов.
- модели, с уменьшением когезивной силы при взаимодействии с водородом.

Использование одного простого механизма не достаточно для описания всех видов воздействия водорода на металл. Для описания процесса необходимо использовать комплексный подход, включающий в себя вклад различных конкурирующих механизмов воздействия [35, 39].

1.2. Влияние химического состава на прочность и коррозионную стойкость сталей в сероводородсодержащих средах

На сегодняшний момент, бытует мнение, что химический состав гораздо меньше чем структура металла, влияет на сопротивляемость стали к развитию растрескивания в средах с большой концентрацией сероводорода. Химический состав влияет на коррозионную стойкость, как на прямую, так и косвенно – через структуру и прочность. В своей работе Э.М. Гутман, отмечает, что изменение системы легирования является наиболее технологичным способом воздействия на структуру стали, чем проведение термообработок [13].

В технической литературе хорошо освещен вопрос влияния основных примесей и легирующих элементов стали; комплексное легирование и микролегирование сталей в настоящий момент изучены в меньшей степени.

Сера, фосфор, олово и сурьма, и их соединения затрудняют рекомбинацию атомов водорода и вызывают отпускную хрупкость стали. Повышение содержания серы приводит к образованию сульфидов, являющихся коллекторами молизирующегося водорода. Данные элементы (в большей степени фосфор) значительно сегрегируют на границах зерен и охрупчивают металл. Сегрегация серы и фосфора на границе зерна способствуют диффузии водорода вглубь металла.

Исходя из выше перечисленного, стали, стойкие к водородному охрупчиванию, должны иметь минимальное содержание этих элементов (не более 0,015% P, 0,01% S, 0,01% Sb, 0,01% Sn).

При повышении концентрации основного элемента в стали - углерода от 0,04 до 0,45%, при термообработке на одинаковый предел текучести, снижается коррозионная стойкость почти в 2 раза. При дальнейшем повышении концентрации C до 0,9% возрастает количество поглощенного водорода, и происходит взаимодействие водорода с некоторыми атомами углерода в твердом растворе. Углерод повышает риск развития водородного охрупчивания, и рекомендуется ограничивать его содержание концентрацией 0,25%.

Марганец оказывает положительное влияние на механические характеристики стали, хотя его влияние на стойкость сталей в H_2S -содержащих средах оценивается неоднозначно, вероятнее всего из-за образования включений MnS [28, 34]. Увеличение концентрации Mn (более 2%) нежелательно из-за появления в стали бейнитной составляющей (рисунок 1.2). Влияние Mn во многом зависит от содержания углерода в стали.

Таким образом, наличие Mn в высоких концентрациях (более 1,5%) в сталях для эксплуатации в средах содержащих H_2S , нежелательно.

Совместное влияние марганца и хрома оказывает существенное влияние на физико-химические процессы, которые протекают на границах металл - среда. Выявлена повышенная концентрация этих элементов в

продуктах сульфидной коррозии, это объясняется их ускоряющим (марганец) и тормозящим (хром) действием на скорость этапов коррозии.

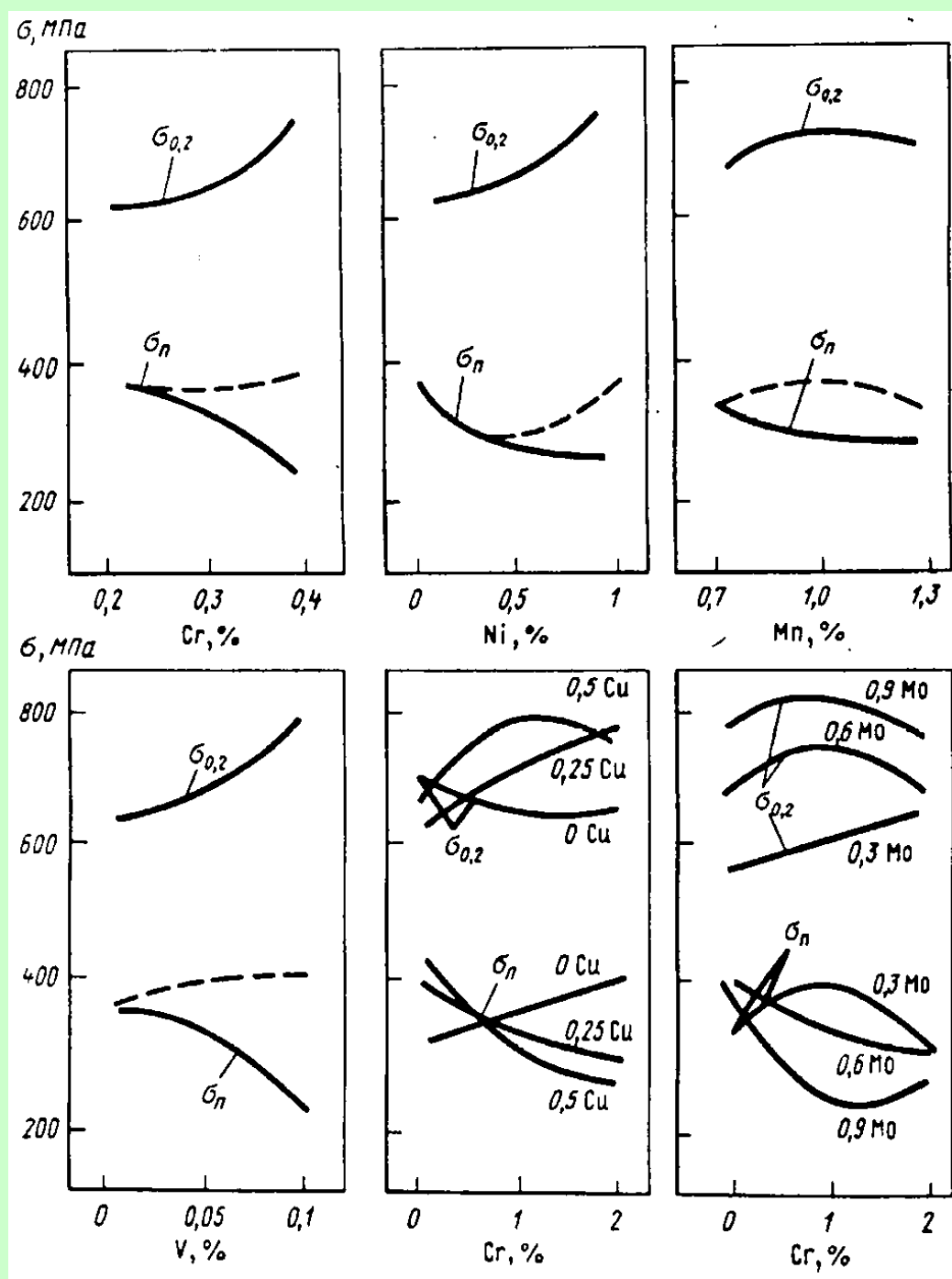


Рисунок 1.2.— Влияние легирующих элементов на предел текучести и пороговые напряжения при сульфидном растрескивании низколегированных сталей [7].

1.3. Влияние микроструктурных параметров сталей на предрасположенность к развитию коррозионного растрескивания

Микроструктура стали, ее химический состав, выбор режима термической обработки существенно влияет на стойкость стали к развитию сульфидного коррозионного растрескивания. [23].

Современные стали, как правило, отличаются сложной неоднородной структурой, что обуславливает многие факторы влияющие на стойкость к коррозионному растрескиванию. Коррозионному растрескиванию подвержены все виды микроструктур сталей: мартенситная, ферритная и феррито-перлитная.

По сопротивляемости структур стали к коррозионному растрескиванию располагаются в следующем порядке [1, 3, 29]: аустенит; структуры отпущенного мартенсита – бейнит, сорбит, троостит; феррит; перлит; мартенсит.

Диффузионные процессы проникновения водорода в углеродистую сталь растут при переходе от мартенситной к другим видам структур. Наибольшая степень растворения водорода наблюдается в сталях с гранецентрированными решетками (аустенит), чем с объемноцентрированными (феррит) [12, 28].

Стали перлитно-ферритного класса подвержены водородному охрупчиванию, особенно при наличии полосчатости, которая не должна превышать 2 балла по ГОСТ 5640.

Наиболее длительный период и наибольшие внутренние напряжения, способствующие развитию растрескивания, наблюдаются в ферритной структуре [31]. Отпуск мартенсита при достаточно высоких температурах приводит к образованию ферритной структуры с относительно мелкими равномерно распределенными сфероидальными карбидами. Данный тип структуры обладает повышенной сопротивляемостью к сульфидному растрескиванию. Увеличение стойкости к коррозионному растрескиванию

обеспечивается переходом от микроструктуры, напоминающей структуру закалки, к микроструктуре с равномерно распределенными карбидами в феррите [2, 29].

Структура мартенсита характеризуется присутствием атомов углерода в междоузлиях кристаллической решетки, не допускающих диффузии протонов [12, 25]. Данные факторы объясняют пониженную водородную проницаемость у мартенсита в средах содержащих сероводород при одинаковой скорости коррозии для разных структурных состояний [4].

В работе [31] рассмотрено влияние мартенсита на стойкость стали к коррозионному растрескиванию. Показано, что присутствие в стали мартенситных составляющих значительно увеличивает склонность упрочненных сталей к развитию СКРН даже при относительно малых напряжениях.

Наиболее склонным к развитию коррозионного растрескивания является мартенситная структура полученная при закалке, особенно если мартенситные зерна располагаются в виде сплошной сетки [9].

Если в структуре металла присутствуют локализованные области с мартенситной структурой, велика вероятность развития разрушения в данных областях т.к. твердость данных областей значительно выше, чем на соседних участках металла [8]. Исходя из этого, необходимо получать равномерную микроструктуру однородно закаленного мартенсита с хорошо распределенными карбидами [2].

Выводы

В результате изучения и анализа используемых источников можно сделать следующие выводы:

1. На современных нефтяных месторождениях погружное оборудование находится под воздействием весьма агрессивных сред, содержащих H_2S , отличающихся высокой обводненностью, что вызывает интенсивное коррозионно-механическое разрушение.
2. Основными причинами разрушения НКТ являются сульфидное коррозионное растрескивание под напряжением, обусловленное водородом.
3. Механизмы коррозионно-механического разрушения сталей в средах содержащих H_2S остается до конца не выясненным.

2. Объекты и методы исследования

2.1. Исследуемые материалы

В качестве объектов исследований в данной работе представлены муфты насосно-компрессорных труб изготовленных из стали марки 25Г2Ф.

2.2. Методы лабораторных исследований

2.2.1. Металлографические исследования

Исследование микроструктуры металла муфт НКТ проводилось на оптическом (Olympus QX-51) и растровом электронном микроскопе фирмы Philips, марки XL 30 в диапазоне увеличений $\times 100$ – $\times 5000$.

Оценку микроструктуры проводили на продольных и поперечных микрошлифах после травление в четырех процентном растворе азотной кислоты (nital), позволяющего получить четкие границы зерен.

2.2.2. Локальный спектральный анализ.

Исследование химического состава отложений продуктов коррозии с поверхности муфт и в сечении металлографических шлифов проводили на электронном микроскопе оснащенном энергодисперсионным анализатором EDAX. Данный метод позволяет оценить как состав отложений продуктов

Выполнение исследований

Анализ отложений продуктов коррозии выполнялся с использованием характеристического рентгеновского излучения по отдельным химическим элементам: S, Ca, Cl, O, Si, Mn, Fe, Cr.

В процессе исследования продуктов коррозии в сечении металлографических шлифов проводилась:

- оценка структуры продуктов коррозии;
- точечный послойный и полуколичественный (по элементам S, Ca, Cl, O, Si, Mn, Fe, Cr) анализы химического состава продуктов коррозии.

- анализ послойного распределения химических элементов, входящих в состав определенных продуктов коррозии, по сечению слоя продуктов коррозии в характеристическом рентгеновском излучении.

2.2.3. Измерение механических свойств

Испытания на растяжение

Механические испытания на одноосное растяжение проводили на разрывных машинах Р-5 и Tinius Olsen H50КТ на стандартных цилиндрических пятикратных образцах диаметром 5 мм. При испытаниях оценивали значения предел прочности, текучести и относительное удлинение σ_B , $\sigma_{0,2}$ и δ .

Измерение твердости

Измерение твердости проводили методом Роквелла по ГОСТ 9013-59 путем вдавливания алмазный конуса с углом 120° при вершине при нагрузке $P=150$ кг (шкала С). Значением твердости являлась величина, обратная глубине вдавливания (h).

Значение твердости определялось как среднее из пяти измерений. Погрешность измерений при этом не превышала ± 1 ед. HRC.

Оценка ударной вязкости

Испытания на ударный изгиб проводили по ГОСТ 9454-78 на маятниковом копре JB-W300 при температурах $+20^\circ$ и -40°C на образцах с V-образным надрезом. Рабочее сечение в месте надреза составляло 8×5 мм.

При проведении испытаний при отрицательных температурах образцы перед установкой на копер, подвергались переохлаждению.

2.2.5. Анализ продуктов коррозии на наличие сульфидов методом отпечатков (по Бауману)

Оценка наличия сульфидов железа на наружной поверхности исследуемой муфты осуществлялась методом серных отпечатков по Бауману, сущность которого заключается в следующем: на поверхность металла плотно прикладывают лист фотобумаги, предварительно смоченный в 10%-ном водном растворе серной кислоты, и выдерживают в течение 3 минут. По истечении выдержки, фотобумагу отделяют от анализируемой поверхности, промывают в воде и фиксируют в растворе гипосульфита (фотозакрепитель). При контакте поверхности металла с фотобумагой протекают следующие реакции:



На участках поверхности, содержащих сульфиды, имеет место выделение сероводорода, который, взаимодействуя с AgBr, образует осадок Ag₂S. Осадки фиксируются фотобумагой как коричневые пятна различной интенсивности в зависимости от содержания сульфидов на поверхности металла.

2.2.4. Коррозионные испытания

Испытания по NACE TM0177

Испытание металла муфт НКТ на стойкость к сульфидному коррозионному растрескиванию под напряжением (СКРН) по стандарту NACE TM0177.

Суть испытаний заключается в следующем: образец нагружают до определенной нагрузки и помещают в емкость со средой содержащей сероводород [23]. Согласно методики, образец металла не разрушившийся в течение 720 ч выдержки под нагрузкой, равной 72% от минимально гарантированного НД предела текучести $\sigma_{0,2}$, считается стойким к СКРН. Данные испытания проводились на установках «Cortest» (Рисунок 2.1.).

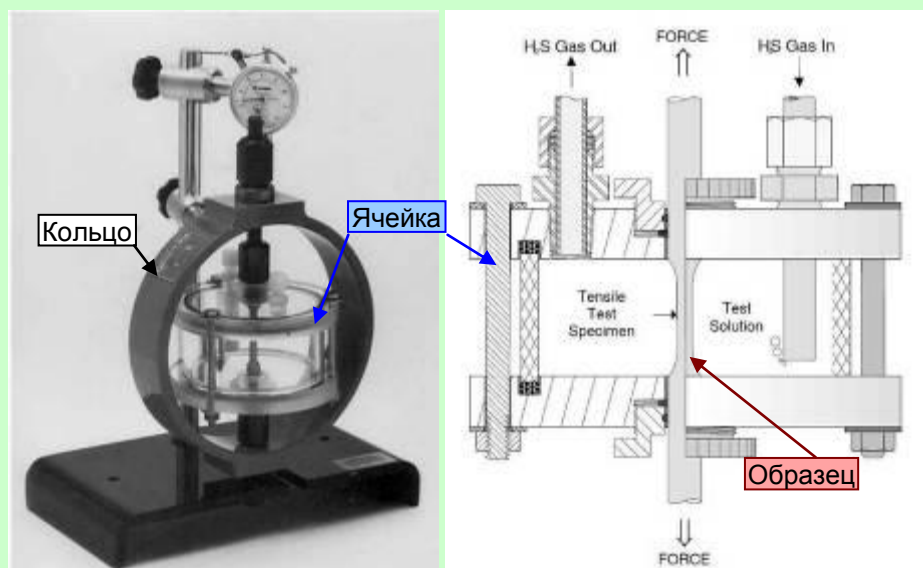


Рисунок 2.1.– Установка «Cortest» для проведения испытаний на стойкость к СКРН по стандарту NACE TM0177, метод А.

Среда для испытаний представляет собой насыщенный сероводородом раствор, содержащий 5% NaCl, 0,5% раствор уксусной кислоты, pH раствора 3,4, концентрация сероводорода не менее 2400 мг/л.

После монтажа подготовленного образца в ячейке, ее продували инертным газом и заполняли раствором. Постоянство концентрации сероводорода поддерживается барботированием H_2S через ячейку. На нагружающем устройстве устанавливают испытательную нагрузку, рассчитанную по формуле (2.3):

$$P = \sigma_{0,2} S \sigma_{th}, \quad (2.3)$$

где: P - нагрузка на образец, кгс;

S - площадь рабочего сечения образца, мм²;

$\sigma_{0,2}$ - предел текучести, кгс/мм²,

σ_{th} - коэффициент пороговой нагрузки.

Продолжительность испытаний – 720 час.

Если разрушению образца произошло до истечения 720 часов, испытания прекращаются, и фиксируется время до разрушения.

Образцы, не разрушившиеся в результате испытаний за 720 часов, формально считаются прошедшими испытание при заданной нагрузке и

пригодными для сред, содержащих сероводород. После испытаний в металле могут присутствовать достаточно крупные трещины, по этому рекомендуется проведение металлографических исследований.

Испытание металла труб на стойкость к общей коррозии в модельной среде содержащей H_2S и HCl

Данные испытания позволяют оценить стойкость металла к коррозионному растрескиванию в кислой среде содержащей сероводород.

Испытуемый образец без приложения внешних напряжений выдерживается в растворе заданной минерализации, насыщенном сероводородом при комнатной температуре и при атмосферном давлении.

Проведение испытаний

Испытуемые образцы помещаются в емкость для испытаний и герметизируются, емкость продувают азотом для удаления воздуха (рисунок 2.2). Насыщенный сероводородом коррозионный раствор перекачивается с помощью азота в испытательную емкость с образцами. Начало испытаний считать с момента заполнения емкости до определенного объема. Начальное значение pH фиксируется. В процессе испытаний необходимо контролировать расход сероводорода и поддерживать его на заданном уровне. Для этого проводят отбор пробы коррозионного раствора каждые 2-4 часа, исключая попадание кислорода в испытательную емкость.

По истечении 24ч источник H_2S перекрывается. В испытательную емкость с образцами через штуцер (для подачи H_2S) дозируется раствор соляной кислоты ($HCl=1,068г/см^3$) до содержания 2% в объеме раствора. Выход на поглотитель должен быть открыт. После добавления соляной кислоты (до необходимого содержания) через штуцер подсоединяется источник H_2S .

Длительность испытаний составляет 48ч со времени добавления раствора соляной кислоты. Температура испытательного раствора должна составлять 22 -30 С.

В качестве метода оценки проводился анализ микроструктуры и характера растрескивания, на металлографических шлифах с использованием оптической и электронной микроскопии.

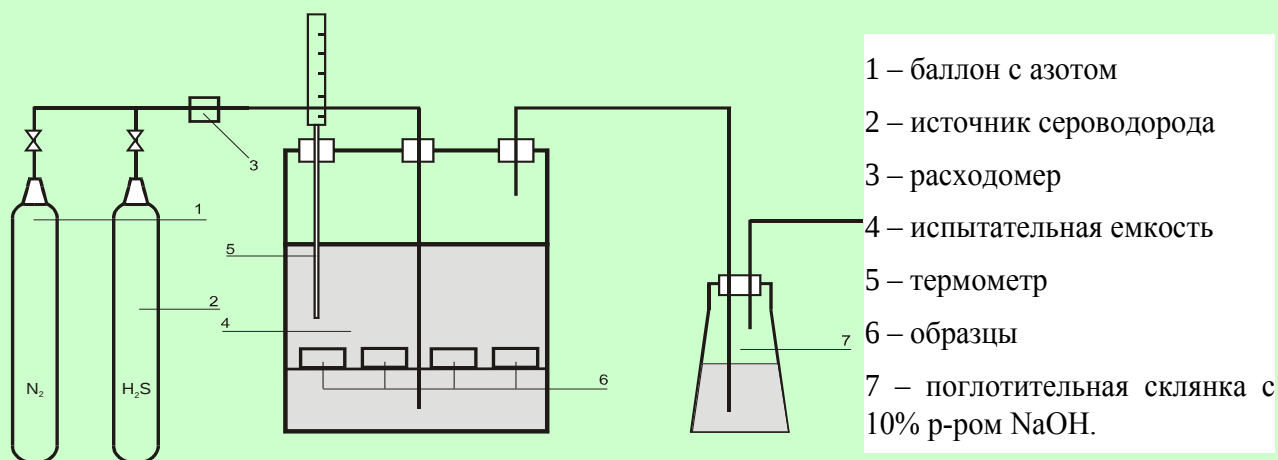


Рисунок 2.2. Схема установки для проведения коррозионных испытаний в H_2S -содержащей среде с добавлением соляной кислоты.

Выводы

Полученные в результате исследований данные обрабатывали в соответствии с ГОСТ Р 50.2.038-2004.

Лабораторные испытания металла муфт НКТ под растягивающей нагрузкой в сероводородсодержащей среде на установке «Cortest» позволяют оценить стойкость материала к воздействию среды с высоким содержанием сероводорода.

2.3. Изучение структуры и свойств муфт из стали 25Г2Ф и выводы о их низкой эксплуатационной надежности.

При написании магистерской диссертации было исследовано 13 муфт НКТ изготовленных из стали марки 25Г2Ф группы прочности К по ГОСТ 633-80. Характерной чертой данных муфт является относительно короткий период эксплуатации и характер их разрушения – магистральная хрупкая трещина, ориентированная вдоль оси муфты.

Зачастую разрушение указанных муфт потребители (нефтяники) связывали с различными механическими дефектами на наружной поверхности: следами от ключей задержки, рисками и забоинами полученными при спуске компоновки в скважину. В таблице 2.1 приведен перечень исследованных муфт.

Таблица 2.1. Перечень исследованных муфт НКТ из стали марки 25Г2Ф.

№	Наработка		Марка стали	Наличие концентратора в области очага разрушения
	СПО	Сутки		
1	0,5	44	25Г2Ф	Вмятина
2	1	80	25Г2Ф	Нет
3	0,5	57	25Г2Ф	Вмятина
4	1,5	470	25Г2Ф	Вмятина
5	1	13	25Г2Ф	Вмятина
6	1	31	25Г2Ф	Вмятина
7	0,5	28	25Г2Ф	Вмятина
8	0,5	5	25Г2Ф	Нет
9	1	17	25Г2Ф	Вмятина
10	1	15	25Г2Ф	Вмятина
11	1	9	25Г2Ф	Вмятина
12	0,5	208	25Г2Ф	Нет
13	1	14	25Г2Ф	Вмятина

2.3.1. Визуальный осмотр и фрактографические исследования

Характер разрушения всех исследованных муфт схож. Разрушение представлено сквозной продольной трещиной по всей длине муфты. В большинстве случаев в области магистральной трещины присутствуют различные механические повреждения на наружной поверхности. Очаги разрушения расположены близ торца муфты.

На поверхности изломов всех муфт четко просматривается шевронный рельеф, указывающий направление развития трещины и соответственно ее очаг. Вид поверхности излома магистральной трещины характерен для хрупкого разрушения, таким образом, развитие трещины происходило практически мгновенно, с большой скоростью.

Характерные примеры разрушения муфт представлены на рисунках 2.3 – 2.4

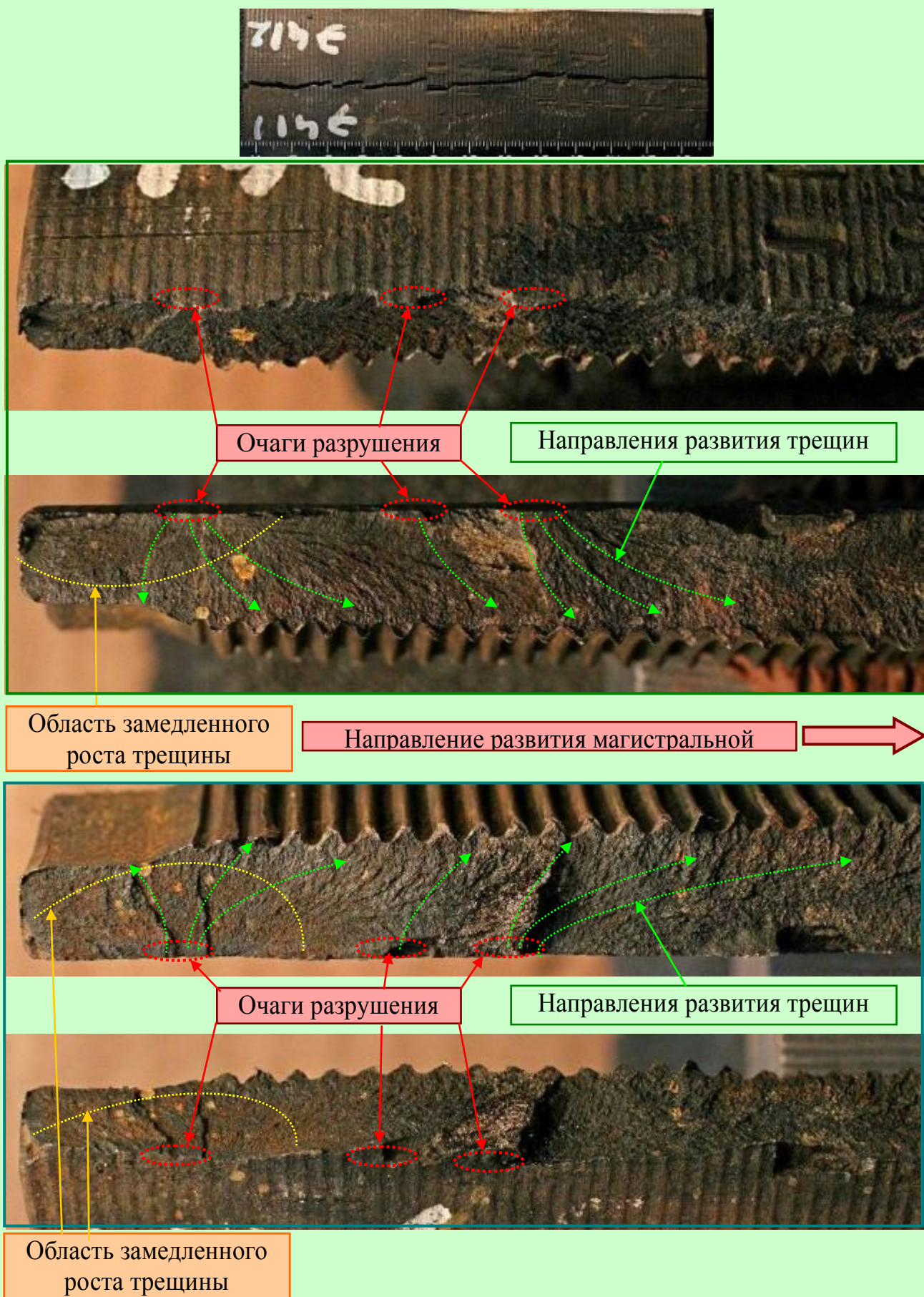


Рисунок 2.3. Вид разрушившийся при эксплуатации муфты из стали марки 25Г2Ф.

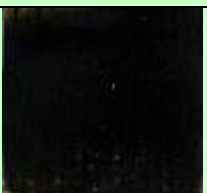
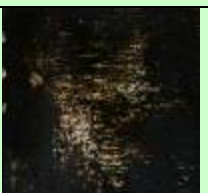
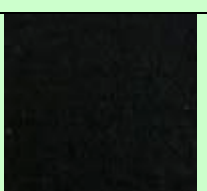
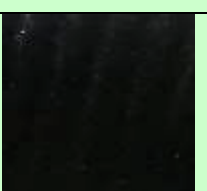
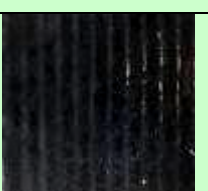
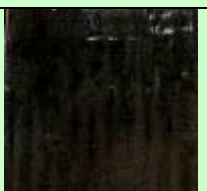


Рисунок 2.4. Вид разрушившийся при эксплуатации муфты из стали марки 25Г2Ф.

2.3.2. Оценка наличия сульфидов по методу Баумана

Вид серных отпечатков с наружной поверхности муфт представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2. Вид отпечатков на серу по методу Баумана.

№	Вид отпечатка	№	Вид отпечатка	№	Вид отпечатка	№	Вид отпечатка
1		2		3		4	
5		6		7		8	
9		10		11		12	
13							

Интенсивное потемнение серных отпечатков свидетельствует о том, что на наружной поверхности муфт НКТ присутствуют сульфиды железа, являющиеся результатом сероводородной коррозии. Следовательно, данная муфта в процессе эксплуатации находилась в контакте со средой содержащей H_2S и подвергалась охрупчиванию под воздействием проникающего в металл водорода.

2.3.3. Определение химического состава материала исследованных муфт.

В таблице 2.3 приведены результаты оценки химического состава металла исследованных муфт. Химический состав исследованных муфт соответствует требованиям, предъявляемым к стали 25Г2Ф, легированной марганцем и ванадием и в свою очередь, соответствуют требованиям ГОСТ 633 к содержанию вредных примесей – серы и фосфора.

Таблица 2.3. Химический состав исследованных муфт НКТ.

№	Массовая концентрация, %											
	Fe	C	Si	Mn	Cr	Ni	Cu	V	Mo	Al	S	P
1	Осн.	0,25	0,34	1,54	0,15	0,12	0,22	0,12	0,01	0,02	0,005	0,010
2	Осн.	0,25	0,28	1,52	0,08	0,10	0,17	0,12	0,01	0,02	0,005	0,012
3	Осн.	0,25	0,28	1,53	0,22	0,13	0,23	0,12	0,04	0,02	0,003	0,014
4	Осн.	0,25	0,25	1,45	0,13	0,09	0,23	0,11	0,01	0,01	0,009	0,010
5	Осн.	0,25	0,27	1,54	0,25	0,12	0,23	0,12	0,04	0,01	0,004	0,008
6	Осн.	0,25	0,26	1,61	0,25	0,12	0,22	0,11	0,04	<0,01	0,005	0,007
7	Осн.	0,27	0,28	1,55	0,18	0,17	0,20	0,11	0,02	<0,01	0,008	0,005
8	Осн.	0,26	0,23	1,61	0,12	0,12	0,22	0,11	0,02	0,01	0,006	0,010
9	Осн.	0,25	0,33	1,62	0,14	0,12	0,22	0,11	0,01	0,01	0,006	0,010
10	Осн.	0,25	0,28	1,57	0,26	0,12	0,22	0,11	0,05	0,01	0,004	0,012
11	Осн.	0,25	0,35	1,64	0,16	0,11	0,22	0,12	0,02	0,01	0,006	0,007
12	Осн.	0,25	0,31	1,49	0,14	0,11	0,01	0,23	0,11	0,02	0,004	0,009
13	Осн.	0,25	0,34	1,55	0,16	0,11	0,01	0,22	0,12	0,02	0,004	0,010
Сталь марки 25Г2Ф												
≥	Осн.	0,22	-	1,35	-	-	-	0,06	-	0,020	-	-
≤	Осн.	0,27	0,55	1,65	0,35	0,30	0,30	0,15		0,040	0,025	0,025
Требования ГОСТ 633-80												
≤	Не регламентируется										0,045	0,045

2.3.4. Определение механических свойств материала исследованных муфт.

Результаты оценки исследования механических свойств муфт НКТ представлены в таблице 2.4.

Таблица 2.4. Механические свойства исследованных муфт НКТ из стали марки 25Г2Ф.

№	σ _B	σ _{0,2}	δ ₅	KCV +20°C	KCV -40°C	HRC
	МПа		%	Дж/см ²		ед.
1	850	670	17,0	18	7,3	25,0
2	780	640	15	32	13	23,5
3	850	690	16,5	33	13	27,0
4	800	670	18,5	24	7,5	24,0
5	860	670	17,5	33	11	26,5
6	800	700	15,0	24	11	25,0
7	780	680	14,0	27	11	24,5
8	760	630	15,5	43	15	23,0
9	810	670	16,0	18	10	24,0
10	840	740	16,5	30	10	25,5
11	820	660	16,0	17	6,2	24,5
12	810	700	17,5	26	8,7	24,0
13	830	660	20,0	27	8,4	25,5
Требования ГОСТ 633-80, группа прочности К						
≥	687	491	12,0	Не регламентируется		
≤	Не регламентируется					
Требования ГОСТ 633-80, группа прочности Л						
≥	758	654	12,3	Не регламентируется		
≤	—	862	—			

Все исследованные муфты отличаются высокой прочностью и твердостью. Предел прочности некоторых муфт достигает 860 МПа, предел текучести 740 МПа, твердость достигает 27,0 ед. HRC. Следует отметить что ГОСТ 633 для группы прочности К, не регламентирует максимальные механические свойства такие как предел прочности и предел текучести. Таким образом, механические свойства исследованных муфт гораздо ближе свойствам группы прочности Л, для которой предел прочности должен быть выше 758 МПа, а значение предела текучести должно быть в диапазоне – 654 – 862 МПа.

Уровень ударной вязкости находится в диапазоне 17 – 33 Дж/см², данный параметр не регламентирован требованиями ГОСТ 633, но свидетельствует о склонности металла к хрупкому разрушению даже при положительной температуре.

Твердость металла муфт находится в диапазоне 23,0 – 27,0 ед. HRC. Данный параметр не регламентирован требованиями ГОСТ 633-80, но существенно выше максимально допустимого значения требований ISO 15156 к материалам эксплуатирующийся в средах содержащих сероводород.

2.3.5. Результаты металлографических исследований

Металлографические исследования материала муфт проводились на продольных полнотолщинных образцах с использованием оптического и растрового электронного микроскопов. Характерная микроструктура металла исследованных муфт по толщине стенки представлена на рисунках 2.5 – 2.10.

Микроструктура металла муфты представлена бейнитом, зерна избыточного феррита выделились в виде замкнутой сетки по границам бывших аустенитных зерен. Бейнитная структура представлена разнонаправленными рейками бейнитного феррита с цементитными выделениями по границам. Внутри ферритных реек встречаются игольчатые выделения. Также наблюдаются микрообъемы тонкопластинчатого перлита и светло-травящиеся участки – остаточного аустенита.

Размер ферритных зерен составляет 10-30 мкм, что соответствует 10 - 7 номеру по ГОСТ 5639. Размер бывшего аустенитного зерна от 50 до 120 мкм (5, 4 номер). Внутри бывшего аустенитного зерна наблюдаются иглы феррита длиной до 50 мкм с прослойками тонкопластинчатого перлита или остаточного аустенита.

Данный тип микроструктуры, учитывая химический состав, свидетельствует о том, что металл был охлажден на воздухе с закалочной температуры, без проведения отпуска для снятия напряжений.

Металл с такой структурой отличается высокой прочностью и твердостью, а так же характеризуются высоким уровнем остаточных напряжений, которые могут спровоцировать развития коррозионного растрескивания.

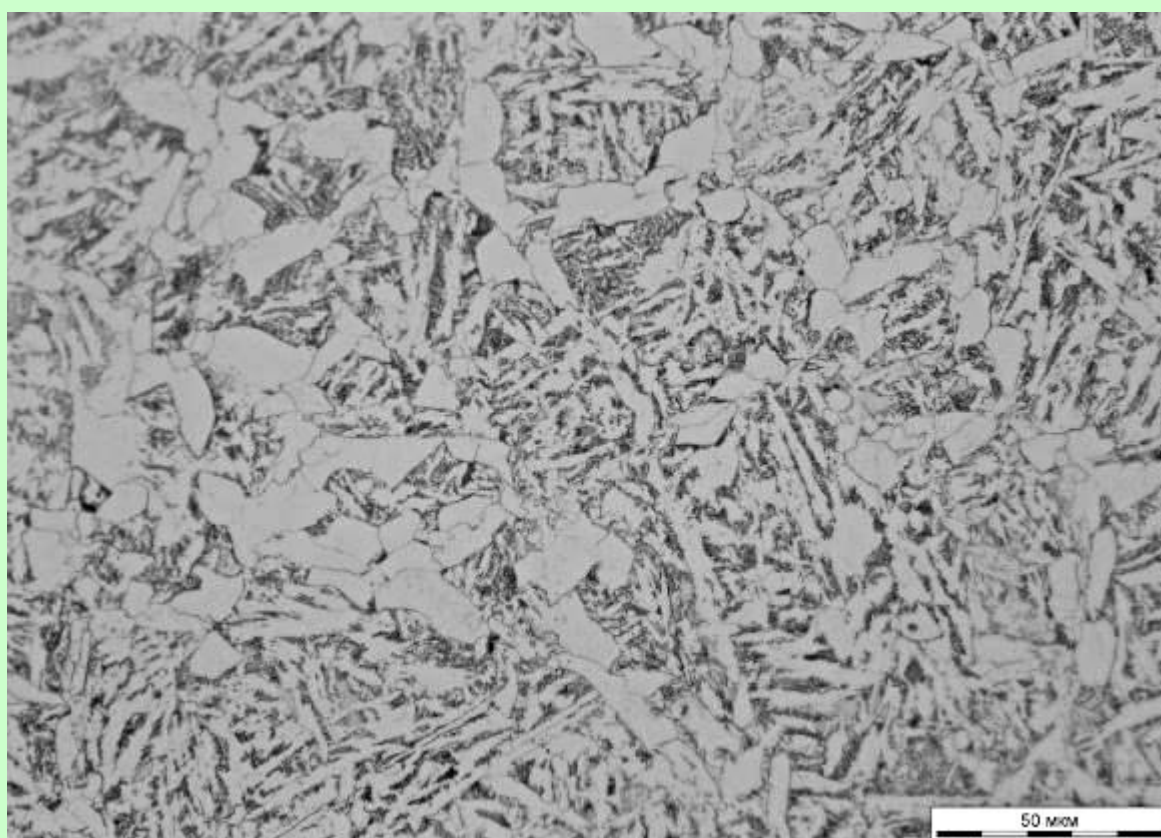
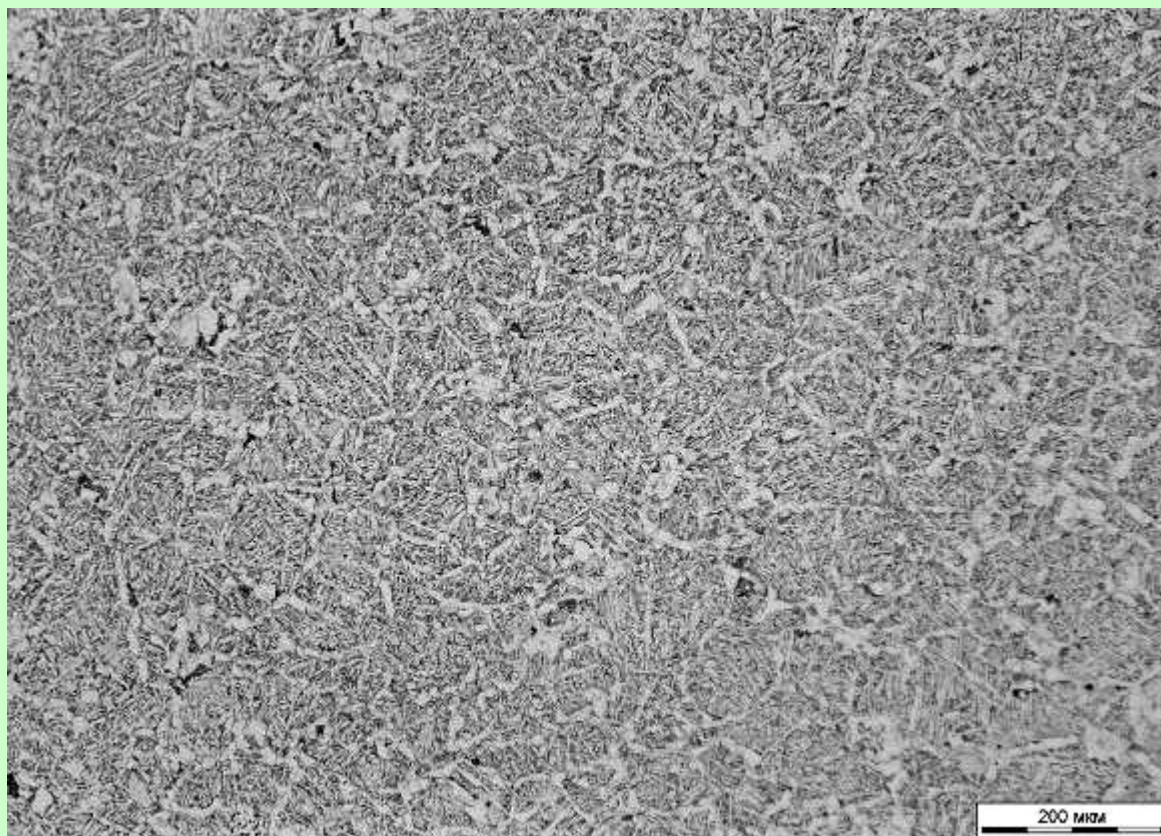


Рисунок 2.5. Характерная микроструктура материала муфт НКТ из стали марки 25Г2Ф у наружной поверхности.
Оптическая микроскопия x100, x500.

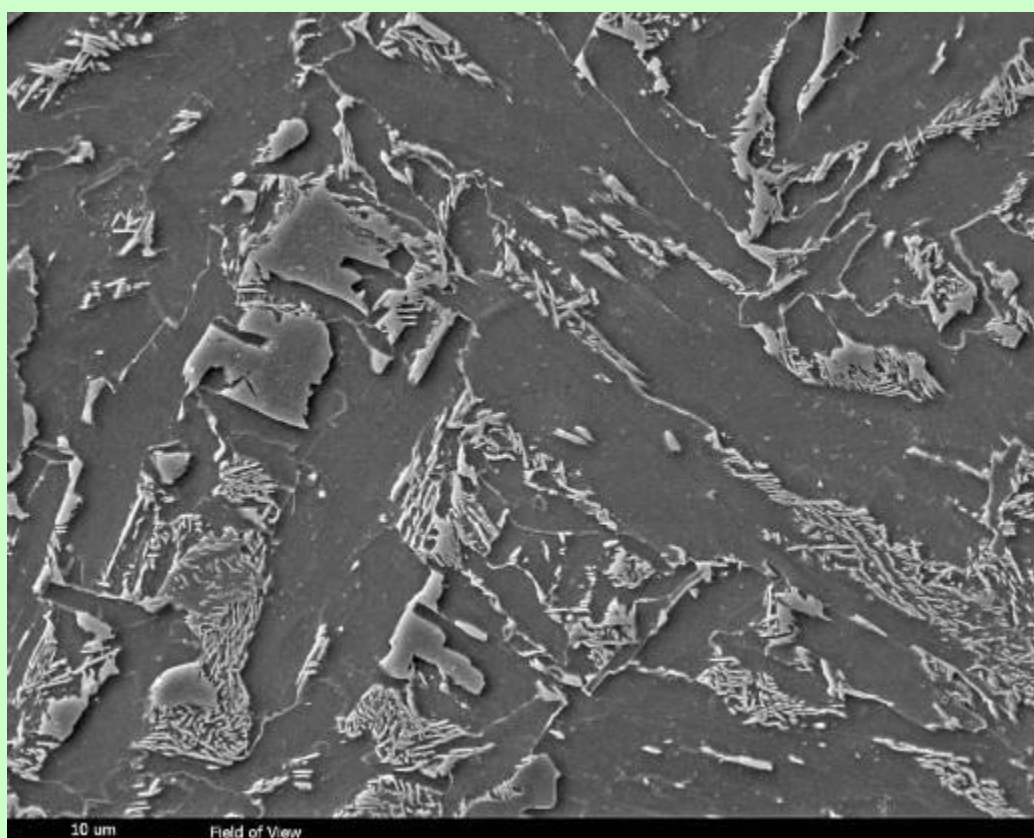
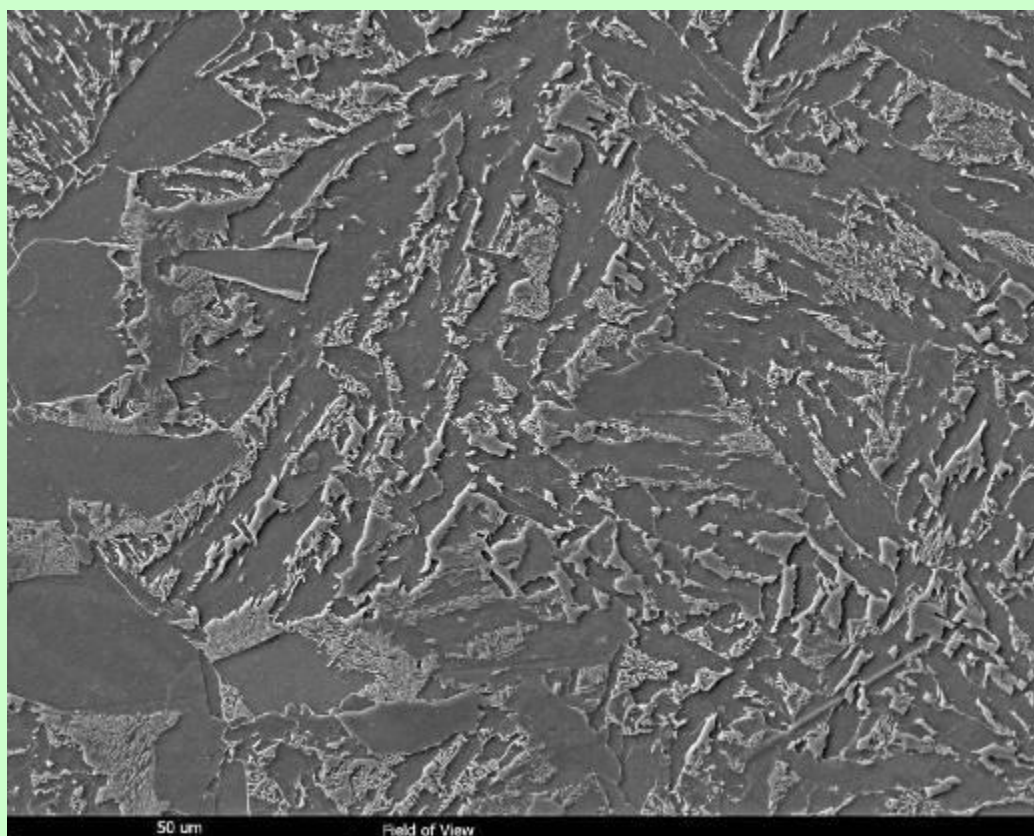


Рисунок 2.6. Характерная микроструктура материала муфт НКТ из стали марки 25Г2Ф у наружной поверхности.
Растровая электронная микроскопия x1000, x5000.

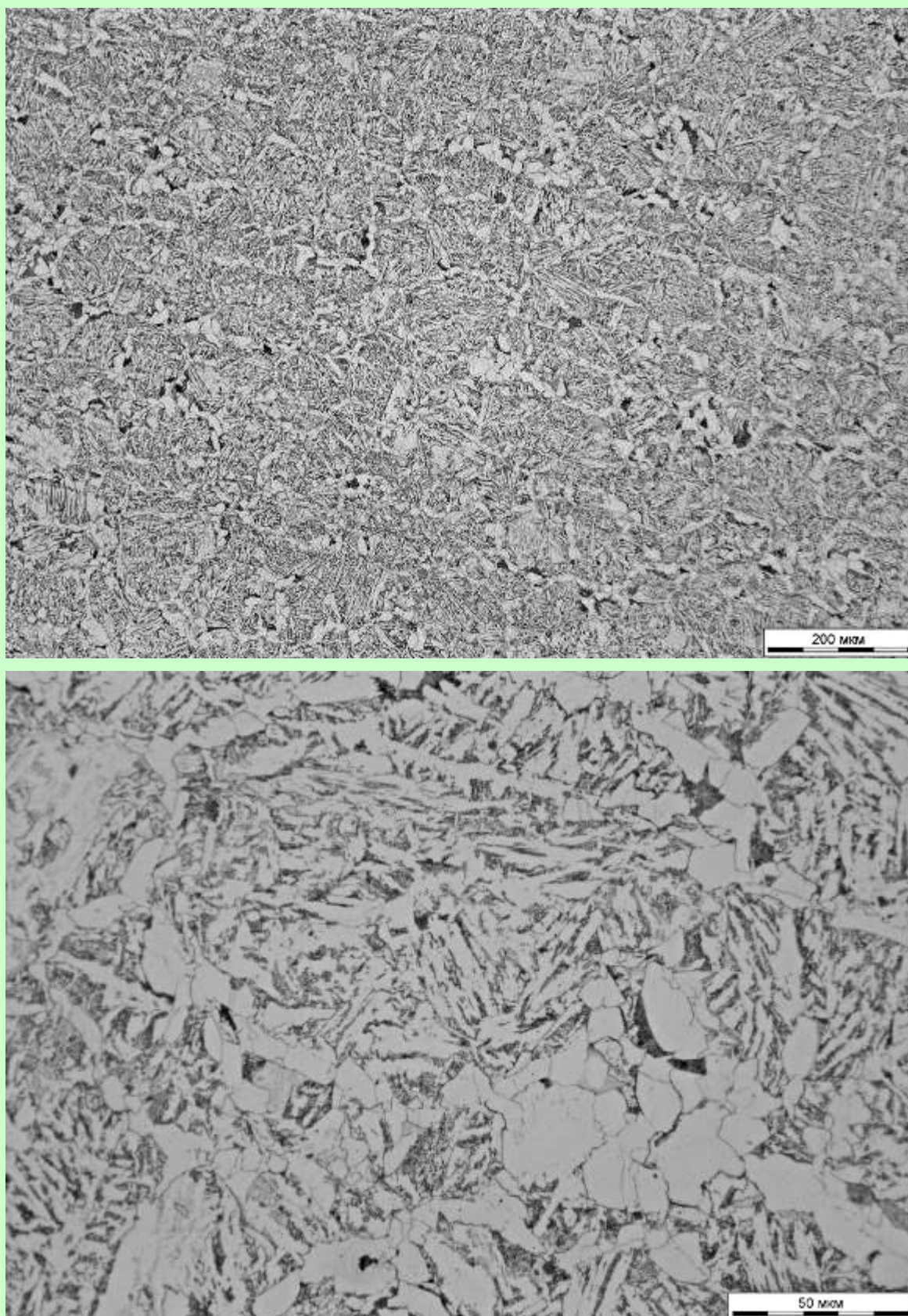


Рисунок 2.7. Характерная микроструктура материала муфт НКТ из стали марки 25Г2Ф в центре сечения.
Оптическая микроскопия x100, x500.

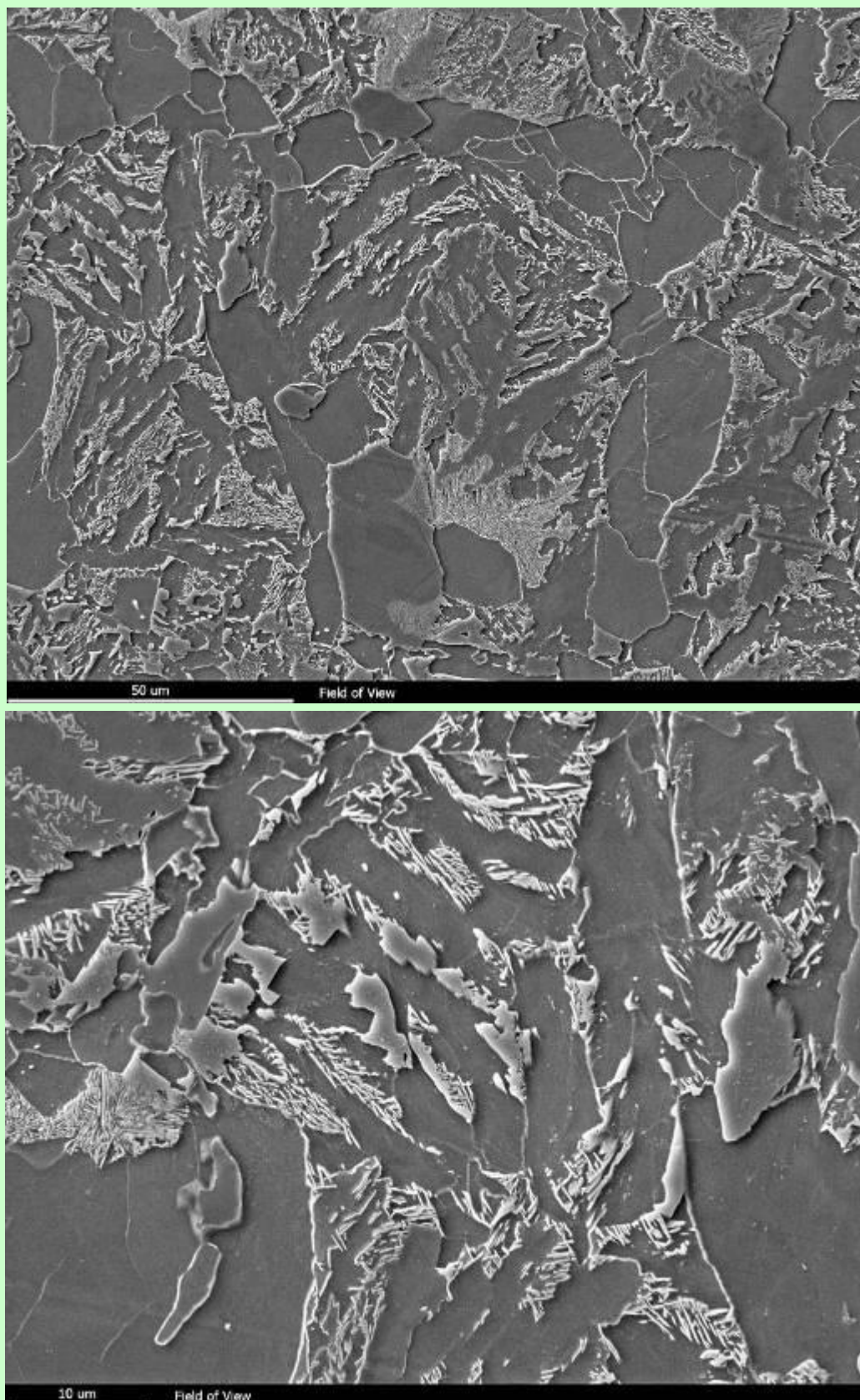


Рисунок 2.8. Характерная микроструктура материала муфт НКТ из стали марки 25Г2Ф в центре сечения.

Оптическая микроскопия x1000, x5000.

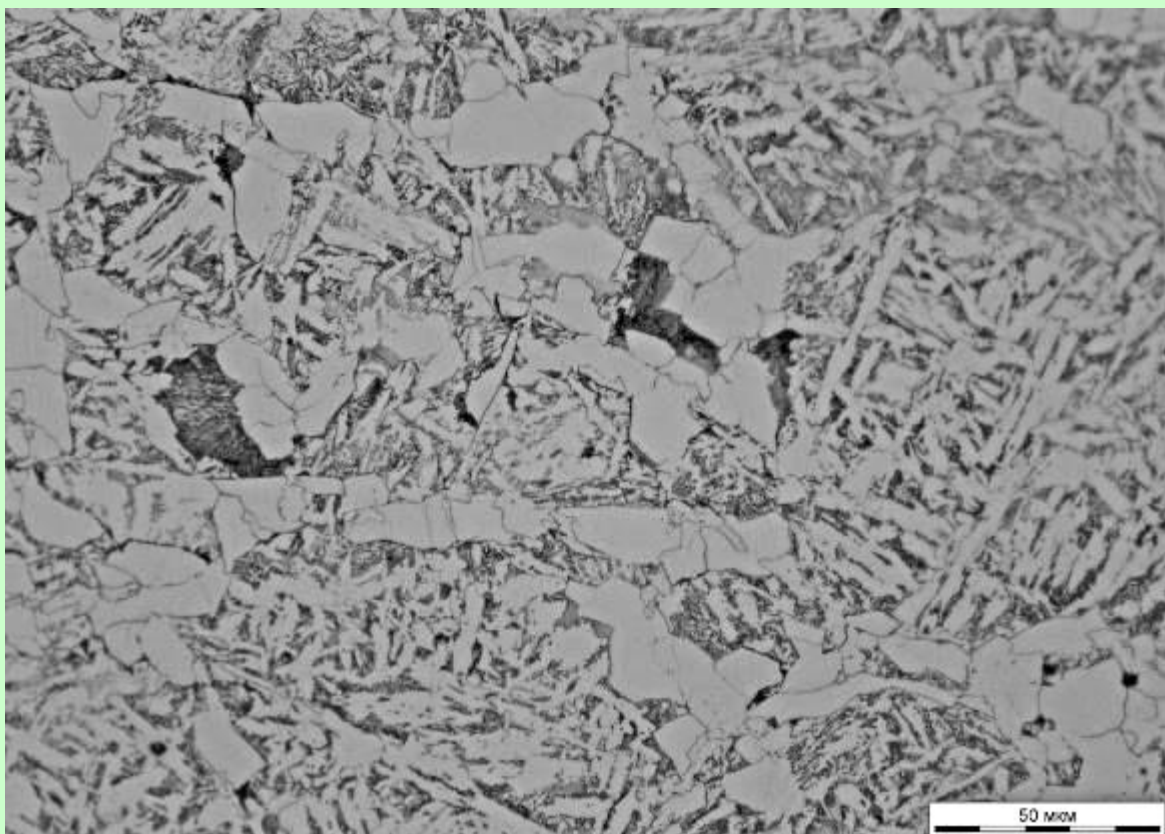
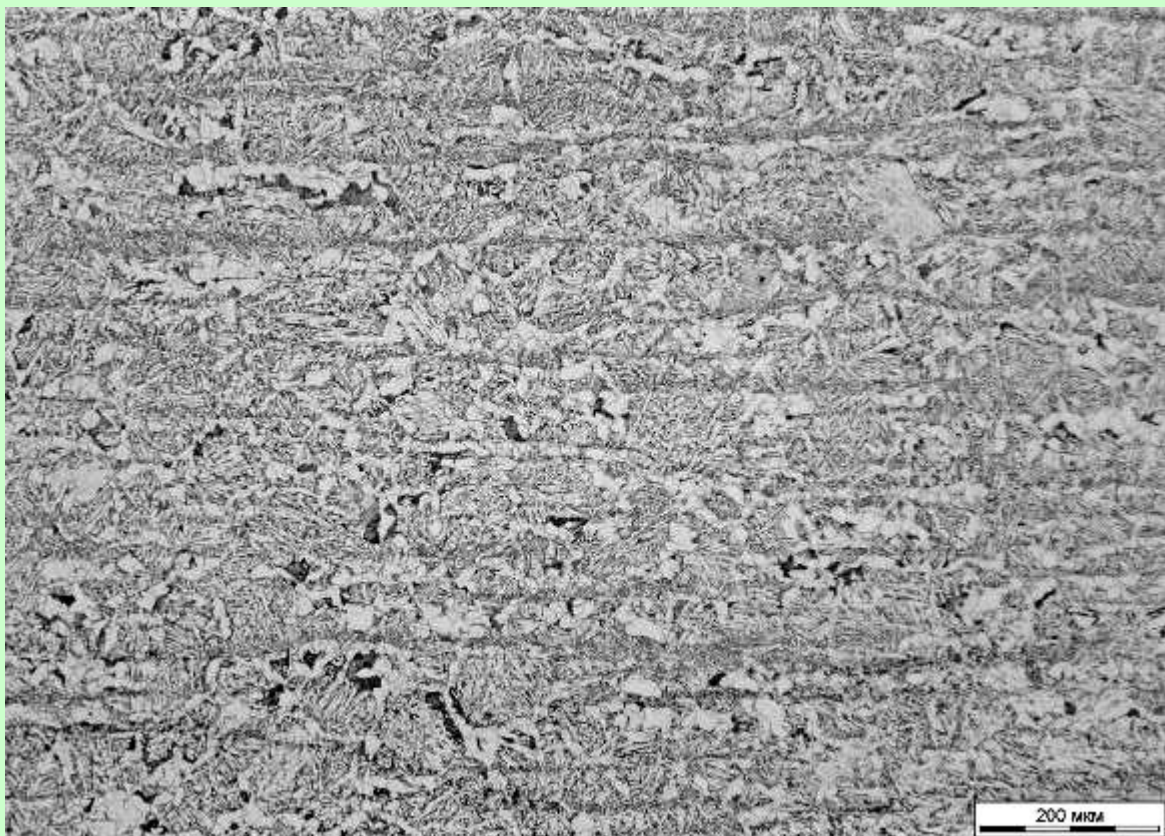


Рисунок 2.9. Характерная микроструктура материала муфт НКТ из стали марки 25Г2Ф у внутренней поверхности.

Оптическая микроскопия x100, x500. продольный шлиф

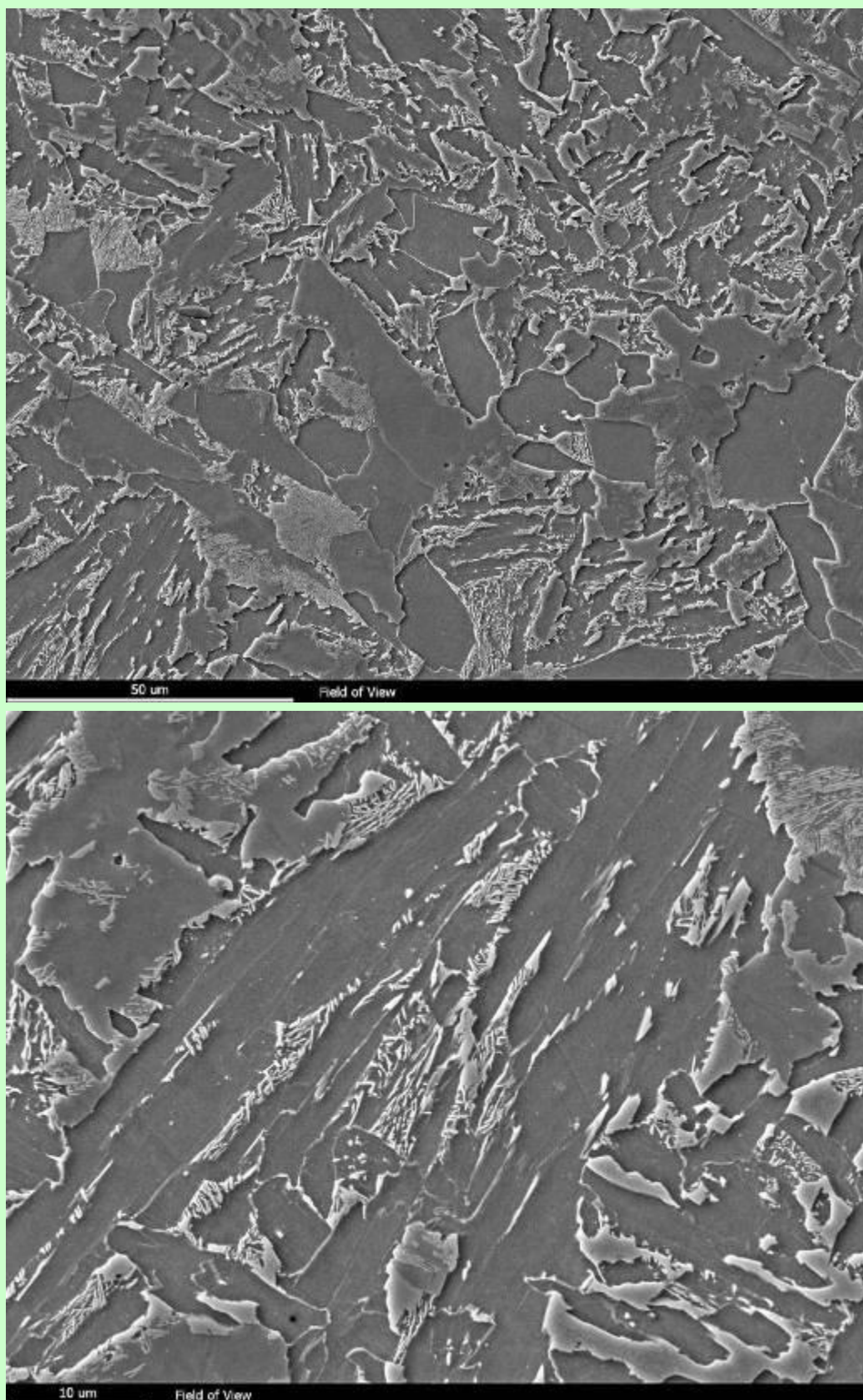


Рисунок 2.10. Характерная микроструктура материала муфт НКТ из стали марки 25Г2Ф у внутренней поверхности.

Растровая электронная микроскопия x1000, x5000. продольный шлиф

2.3.6. Результаты металлографических исследований в области разрушения.

С целью определения причин разрушения аварийных муфт был произведен металлографический анализ поперечных шлифов, изготовленных перпендикулярно поверхности излома в области очагов развития трещин.

Результаты металлографических исследований металла и отложений продуктов коррозии представлены на рисунках 2.11 – 2.23.

В структуре материала как на границе с изломами в области очагов, так и на расстоянии до 5мм на наружной поверхности наблюдаются многочисленные вторичные трещины. Трещины развиваются преимущественно транскристаллитно.

Отложения продуктов коррозии во вторичных трещинах состоят в основном из сульфида железа.

Наличие множества хрупких вторичных трещин и наличие в них отложений продуктов коррозии содержащих сульфиды железа, свидетельствует о том, что развитие магистральной хрупкой трещины происходило по механизму сульфидного коррозионного растрескивания под напряжением.

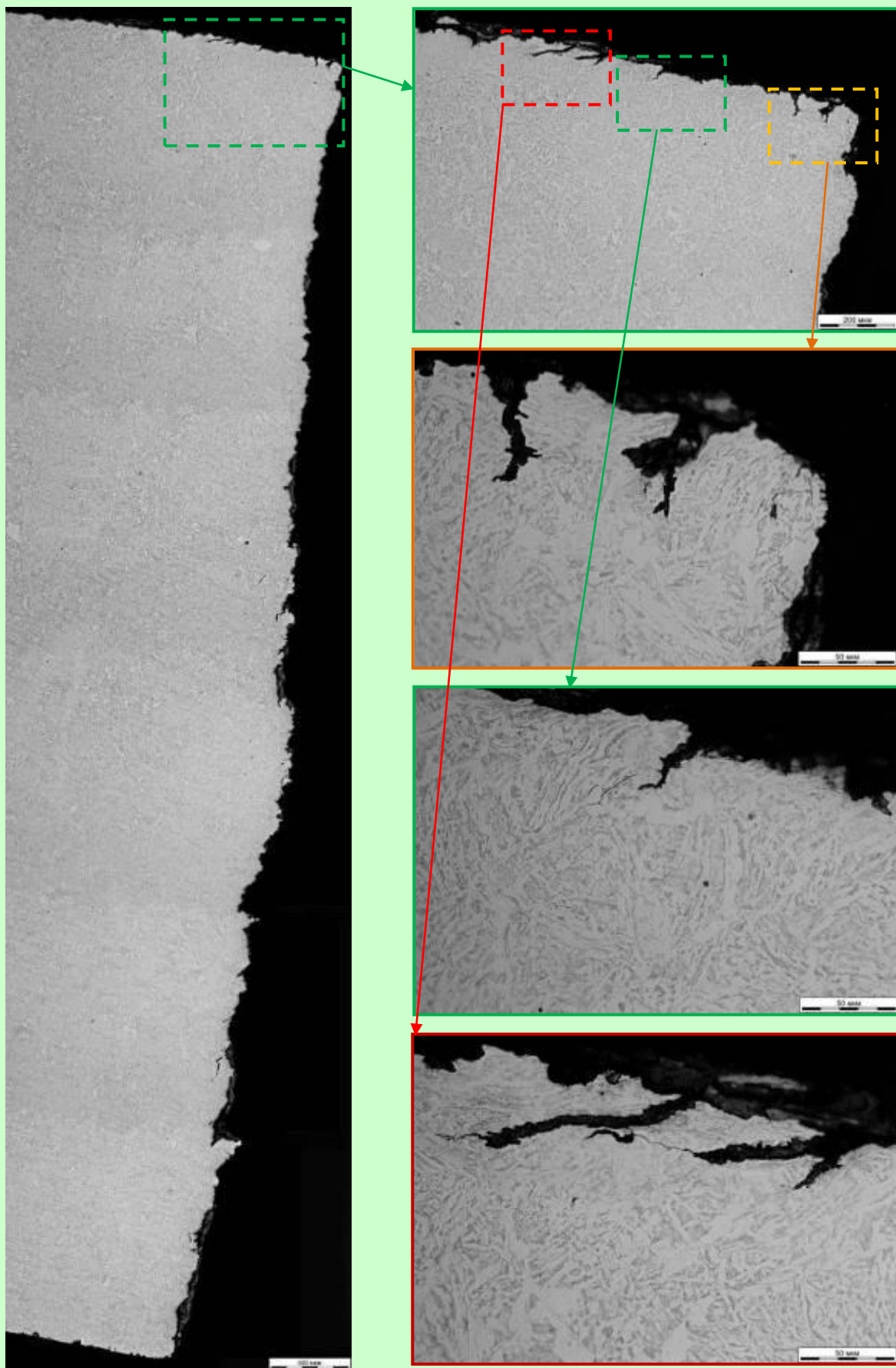


Рисунок 2.11. Микроструктура металла в области излома. Оптическая микроскопия.

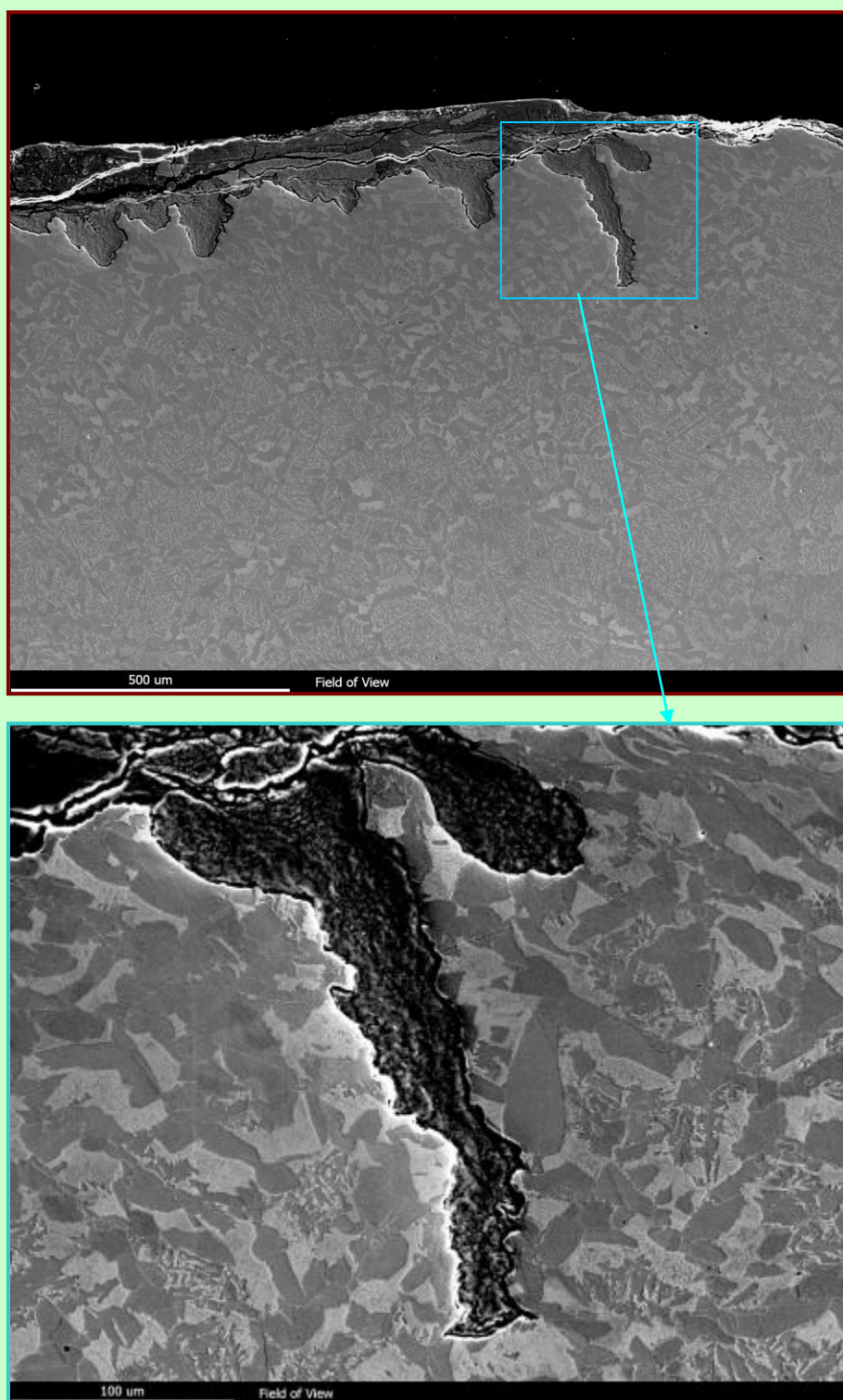
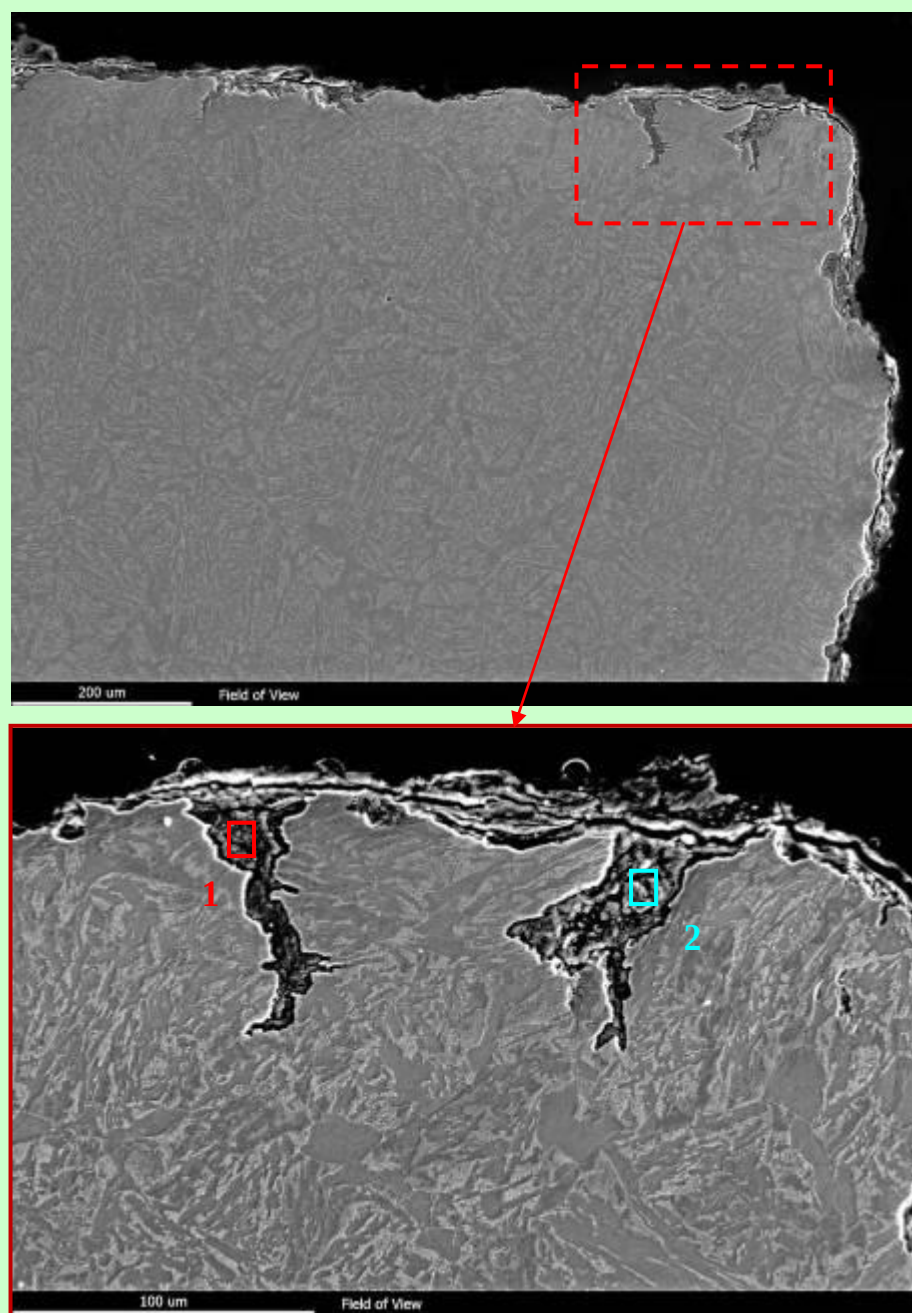
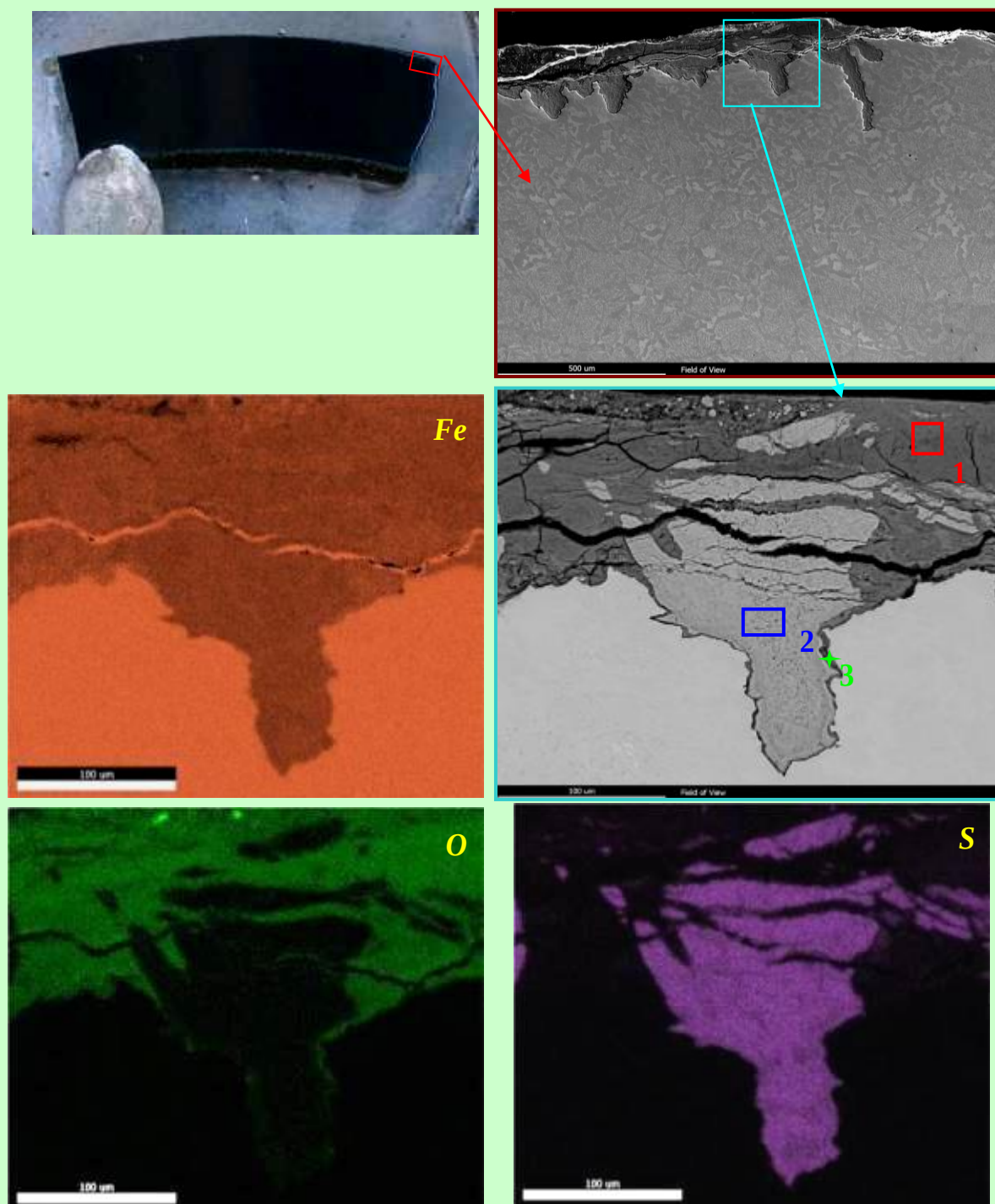


Рисунок 2.12. Микроструктура металла у наружной поверхности муфты рядом с изломом магистральной трещины и химический состав отложений продуктов коррозии во вторичных микротрещинах. Растровая электронная микроскопия



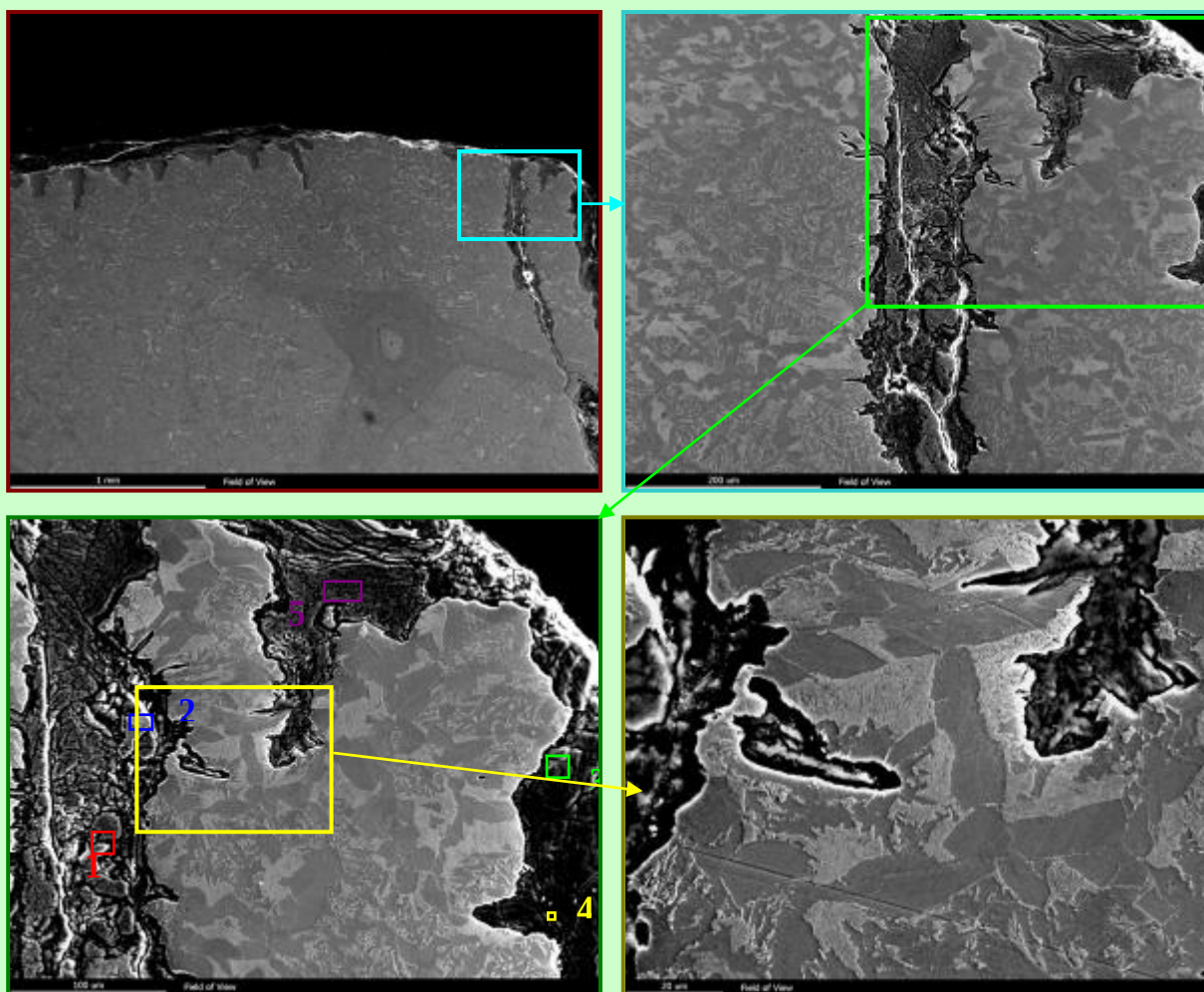
	%	Fe	C	O	Na	S	Ca	Zn
1	Wt	55,74	12,05	11,66	01,58	18,10	00,86	-
	At	29,48	29,63	21,54	02,03	16,68	00,63	-
2	Wt	56,29	08,59	23,96	-	04,73	00,64	05,79
	At	29,02	20,60	43,12	-	04,25	00,46	02,55

Рисунок 2.13. Микроструктура металла у наружной поверхности муфты рядом с изломом магистральной трещины и химический состав отложений продуктов коррозии во вторичных микротрещинах. Растровая электронная микроскопия.



	%	Fe	C	O	Si	S	Cl	K	Ca	V	Cr	Mn
1	At	28,36	09,89	58,95	-	01,88	00,19	00,21	00,20	-	-	00,32
	Wt	57,66	04,32	34,33	-	02,19	00,25	00,30	00,29	-	-	00,64
2	At	41,14	21,00	-	-	37,86	-	-	-	-	-	-
	Wt	61,04	06,70	-	-	32,25	-	-	-	-	-	-
3	At	45,61	15,01	29,83	01,60	03,90	00,47	00,62	00,71	00,63	00,51	01,13
	Wt	71,47	05,06	13,39	01,26	03,51	00,47	00,68	00,79	00,90	00,75	01,74

Рисунок 2.14. Микроструктура металла у наружной поверхности муфты рядом с изломом магистральной трещины и химический состав отложений продуктов коррозии во вторичных микротрещинах. Растровая электронная микроскопия



	%	Fe	C	O	Si	S	Cl	K	Ca	V	Cr	Mn
1	At	38,35	14,83	11,83	-	34,99	-	-	-	-	-	-
	Wt	58,99	04,91	05,21	-	30,89	-	-	-	-	-	-
2	At	36,90	11,89	47,13	01,06	01,13	-	00,31	00,43	00,24	00,22	00,69
	Wt	66,17	04,59	24,21	00,95	01,17	-	00,38	00,56	00,39	00,37	01,22
3	At	29,72	10,68	55,28	01,16	01,51	00,50	-	00,55	-	00,12	00,48
	Wt	58,74	04,54	31,30	01,15	01,71	00,63	-	00,78	-	00,23	00,93
4	At	38,66	14,96	10,57	-	35,81	-	-	-	-	-	-
	Wt	59,05	04,92	04,62	-	31,41	-	-	-	-	-	-
5	At	33,57	17,46	24,74	00,55	23,67	-	-	-	-	-	-
	Wt	57,60	06,44	12,16	00,47	23,32	-	-	-	-	-	-

Рисунок 2.15. Микроструктура металла у наружной поверхности муфты рядом с изломом магистральной трещины и химический состав отложений продуктов коррозии во вторичных микротрещинах. Растровая электронная микроскопия

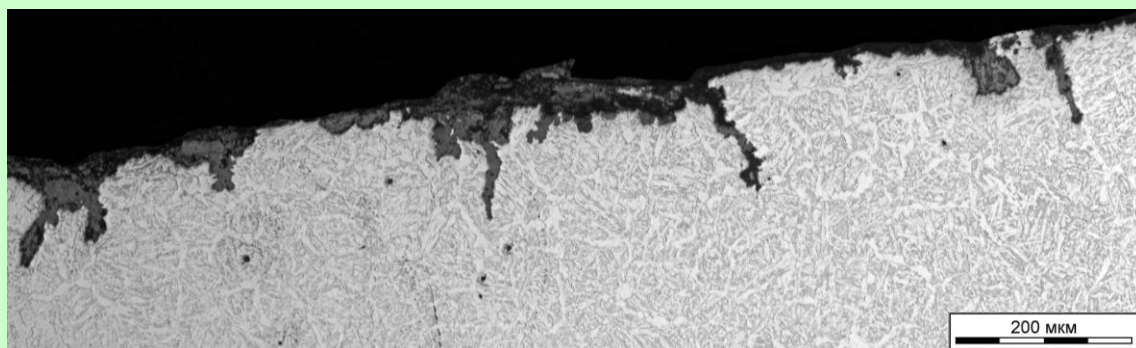
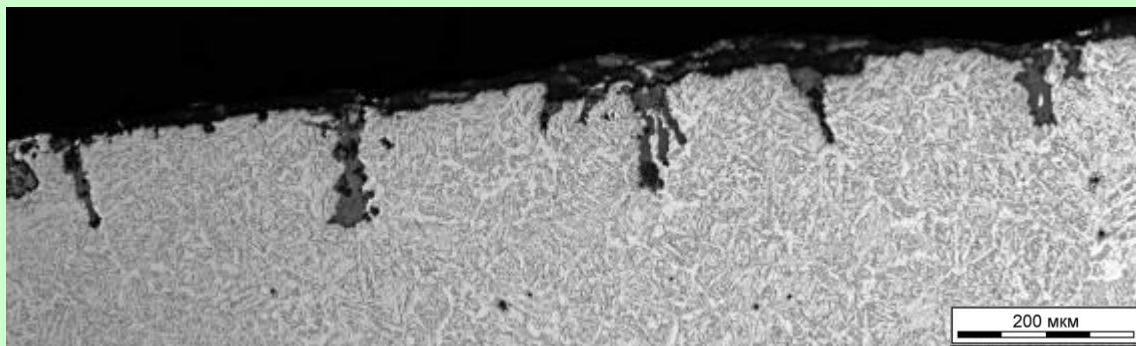
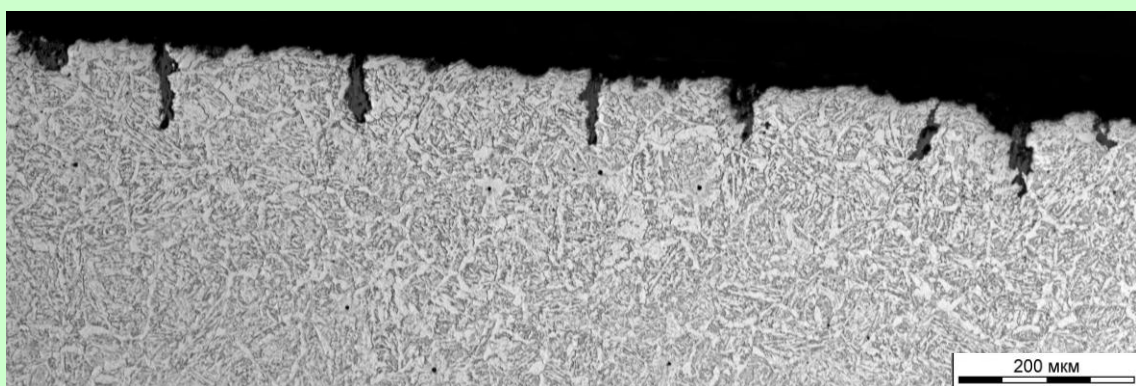
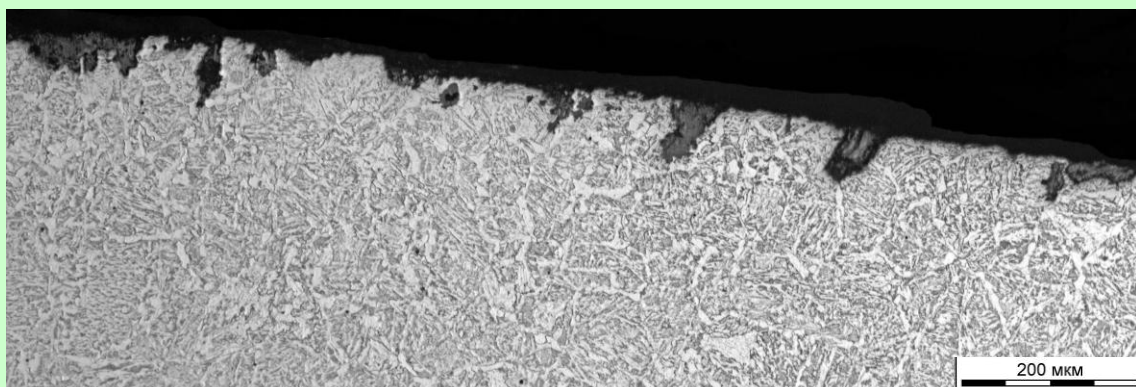
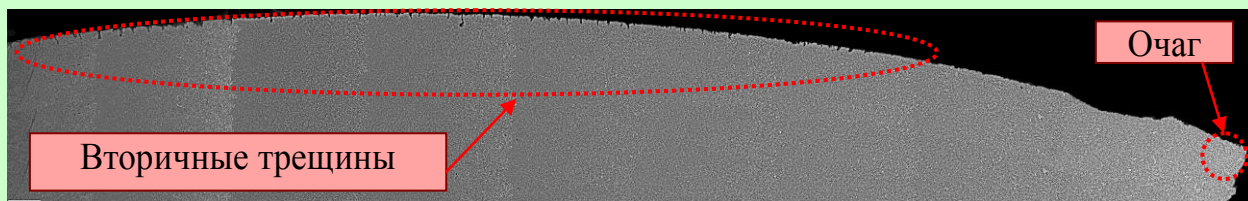


Рисунок 2.16. Микроструктура металла у наружной поверхности муфты на отдалении от излома магистральной трещины. Оптическая микроскопия.

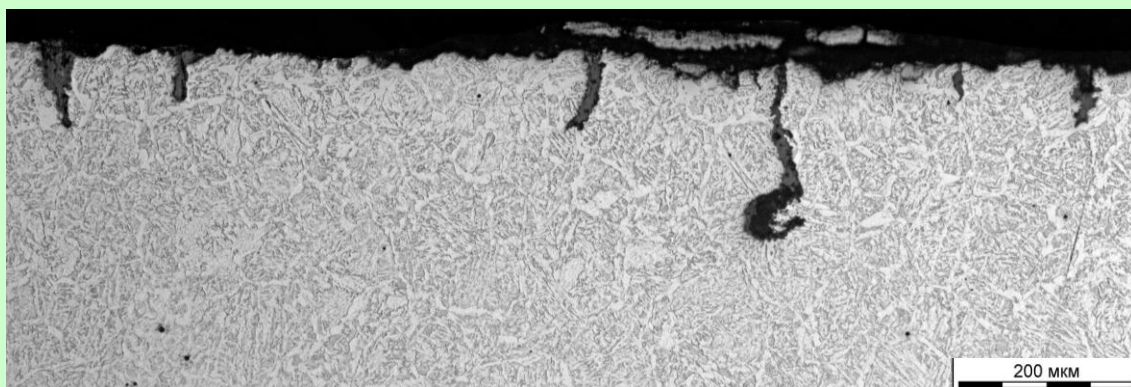
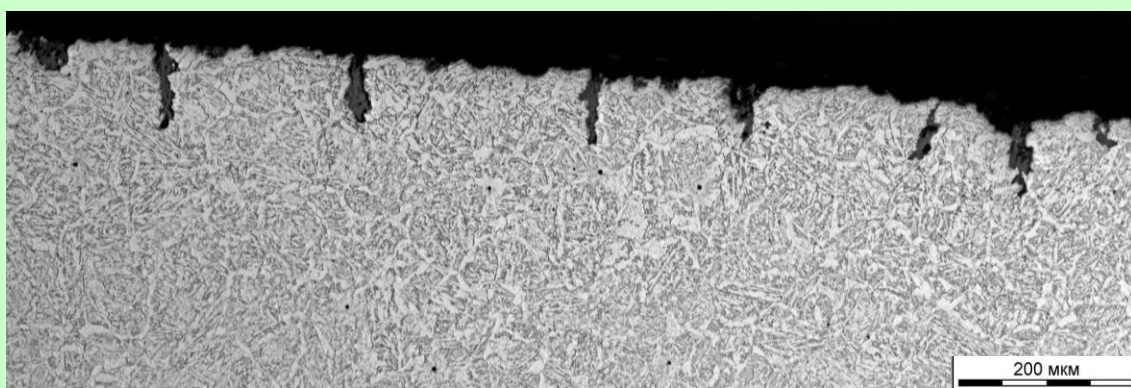
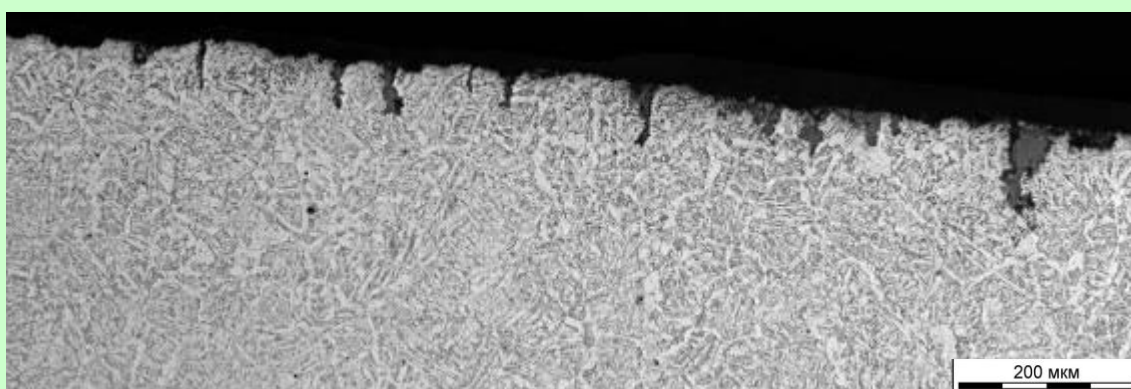
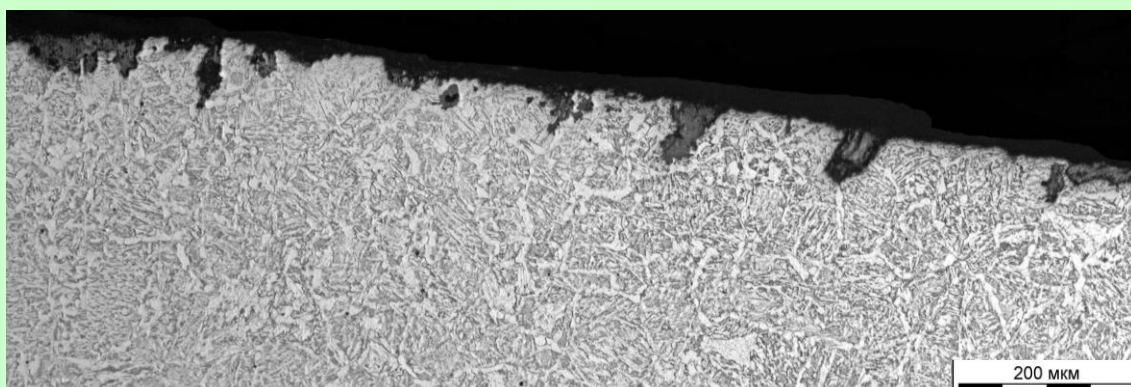
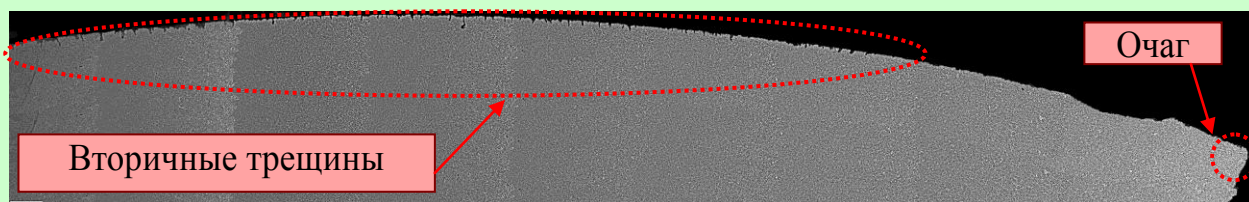
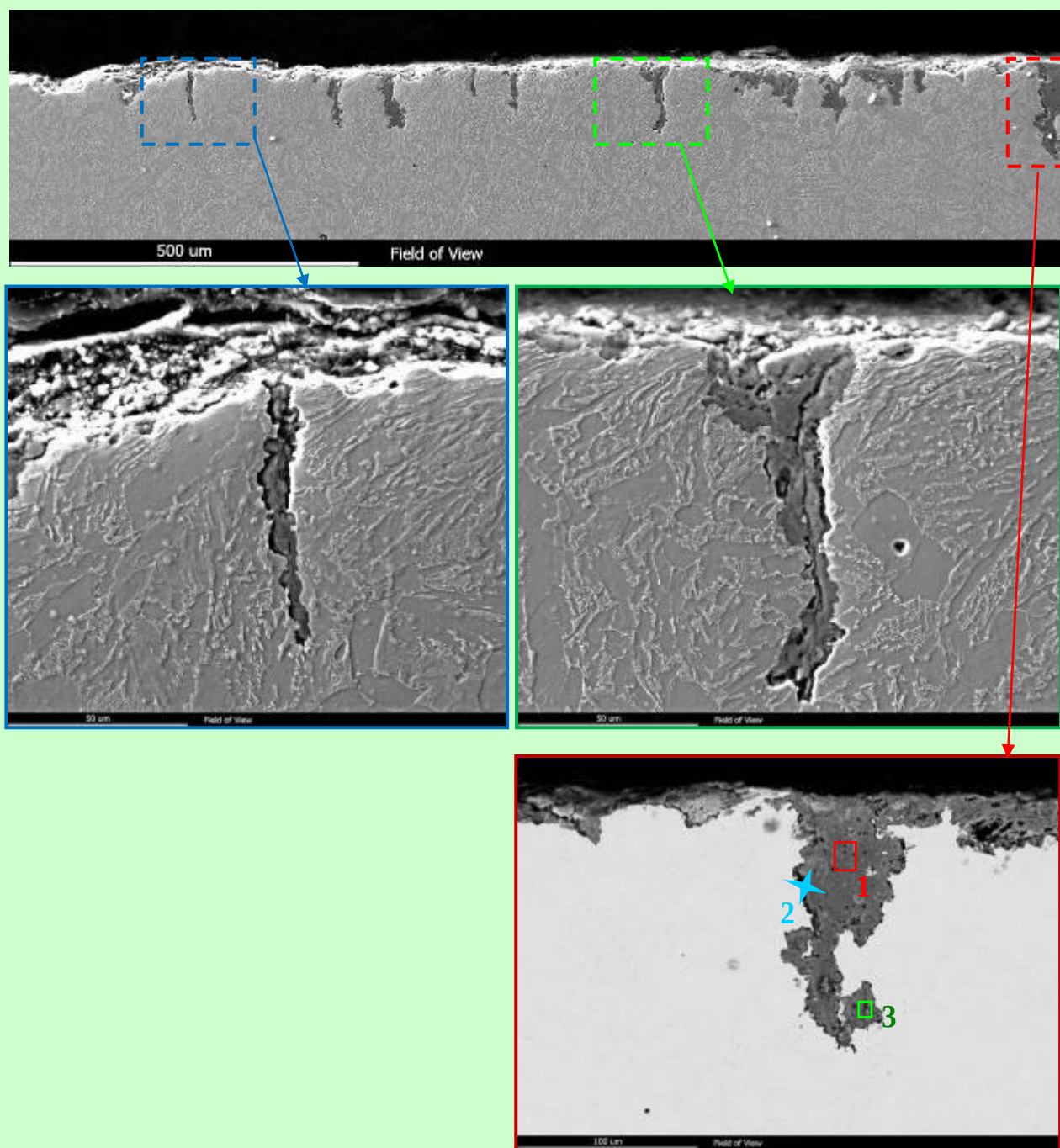


Рисунок 2.17. Микроструктура металла у наружной поверхности муфты на отдалении от излома магистральной трещины. Оптическая микроскопия.



	%	Fe	C	O	Si	S	Ca	Cr	Mn	Zn
1	Wt	51,16	10,47	29,55	-	02,55	00,83	-	00,95	04,49
	At	23,97	22,82	48,33	-	02,08	00,55	-	00,45	01,80
2	Wt	75,26	07,83	07,18	00,90	06,63	-	00,89	01,32	-
	At	49,39	23,90	16,45	01,17	07,58	-	00,62	00,88	-
3	Wt	62,40	09,40	25,65	-	01,18	-	-	01,36	-
	At	31,34	21,96	44,96	-	01,04	-	-	00,70	-

Рисунок 2.18. Микроструктура металла у наружной поверхности муфты на отдалении от излома магистральной трещины и химический состав отложений продуктов коррозии во вторичных микротрещинах. Растровая электронная микроскопия.

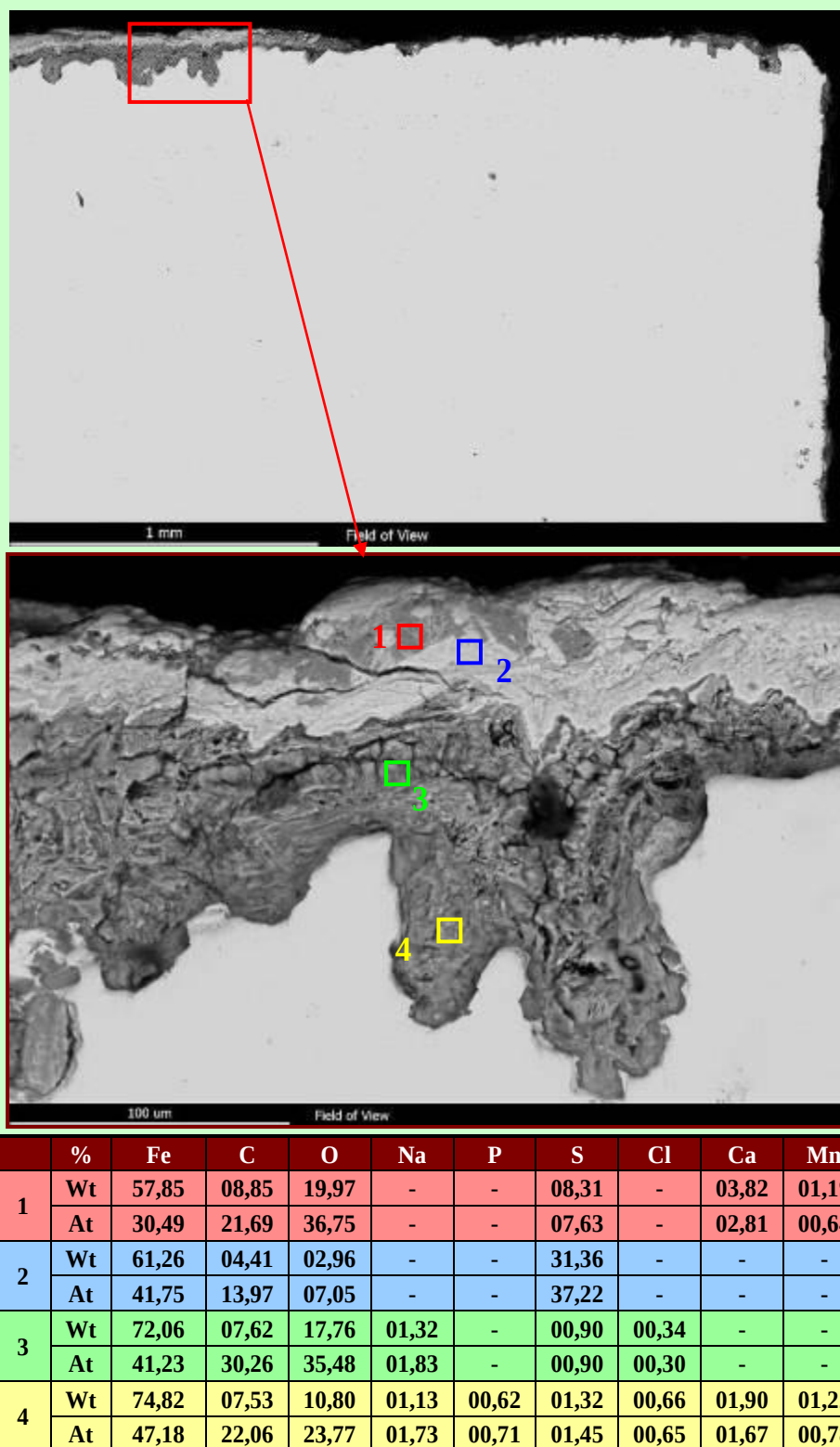
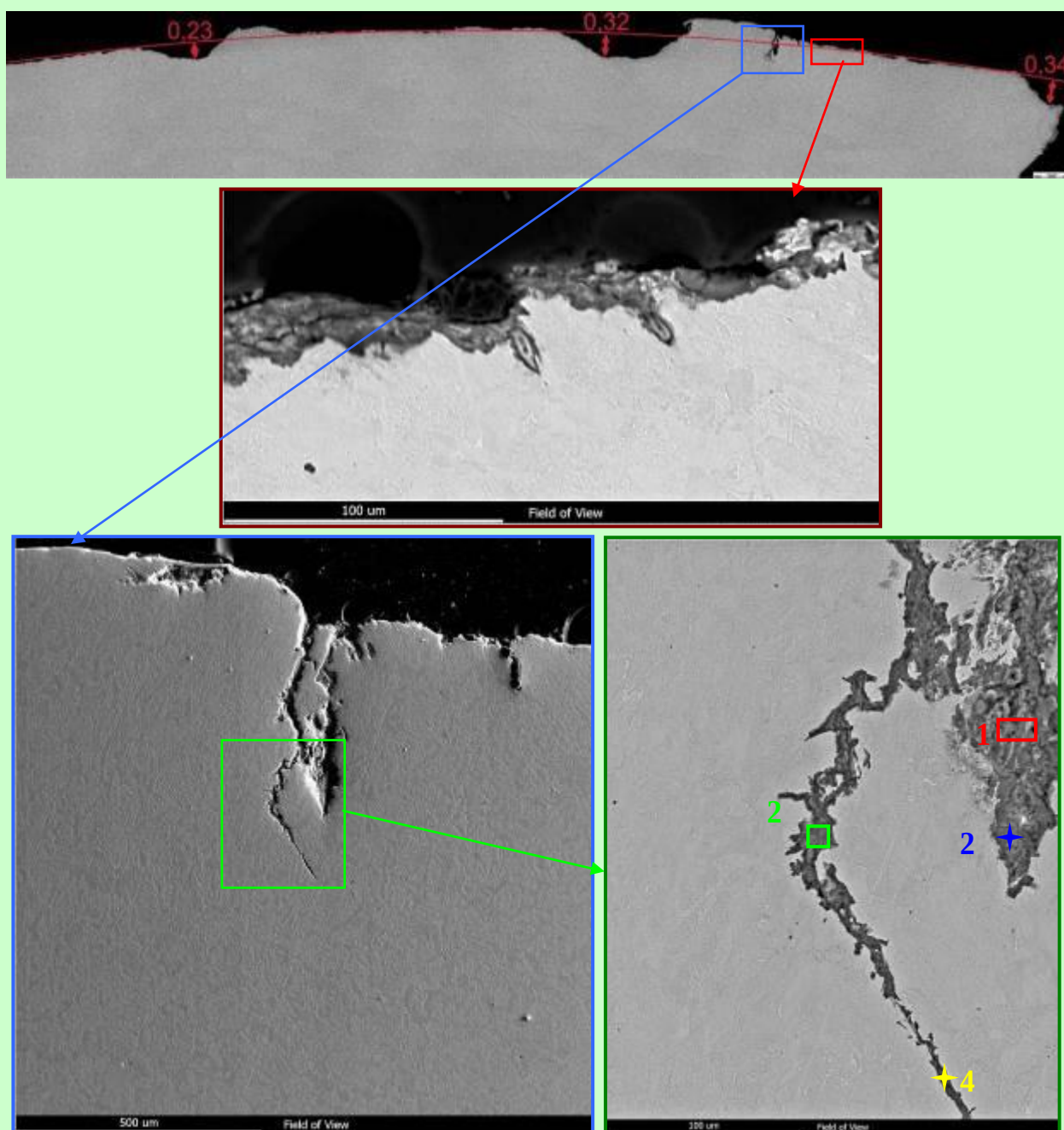


Рисунок 2.19. Микроструктура металла у наружной поверхности муфты на отдалении от излома магистральной трещины и химический состав отложений продуктов коррозии во вторичных микротрещинах. Растровая электронная микроскопия.



	%	Fe	C	O	P	S	Ca	Mn
1	Wt	61,93	10,31	22,03	00,96	01,71	01,36	01,69
	At	31,74	24,58	39,41	00,89	01,53	00,97	00,88
2	Wt	61,83	09,31	24,79	-	01,75	00,98	01,33
	At	31,32	21,93	43,83	-	01,54	00,69	00,69
3	Wt	69,41	11,42	15,47	-	01,11	00,66	01,92
	At	38,28	29,29	29,78	-	01,06	00,51	01,08
4	Wt	94,02	04,22	-	-	-	-	01,76
	At	81,46	16,99	-	-	-	-	01,55

Рисунок 2.20. Микроструктура металла у наружной поверхности муфты на отдалении от излома магистральной трещины и химический состав отложений продуктов коррозии во вторичных микротрещинах. Растровая электронная микроскопия.

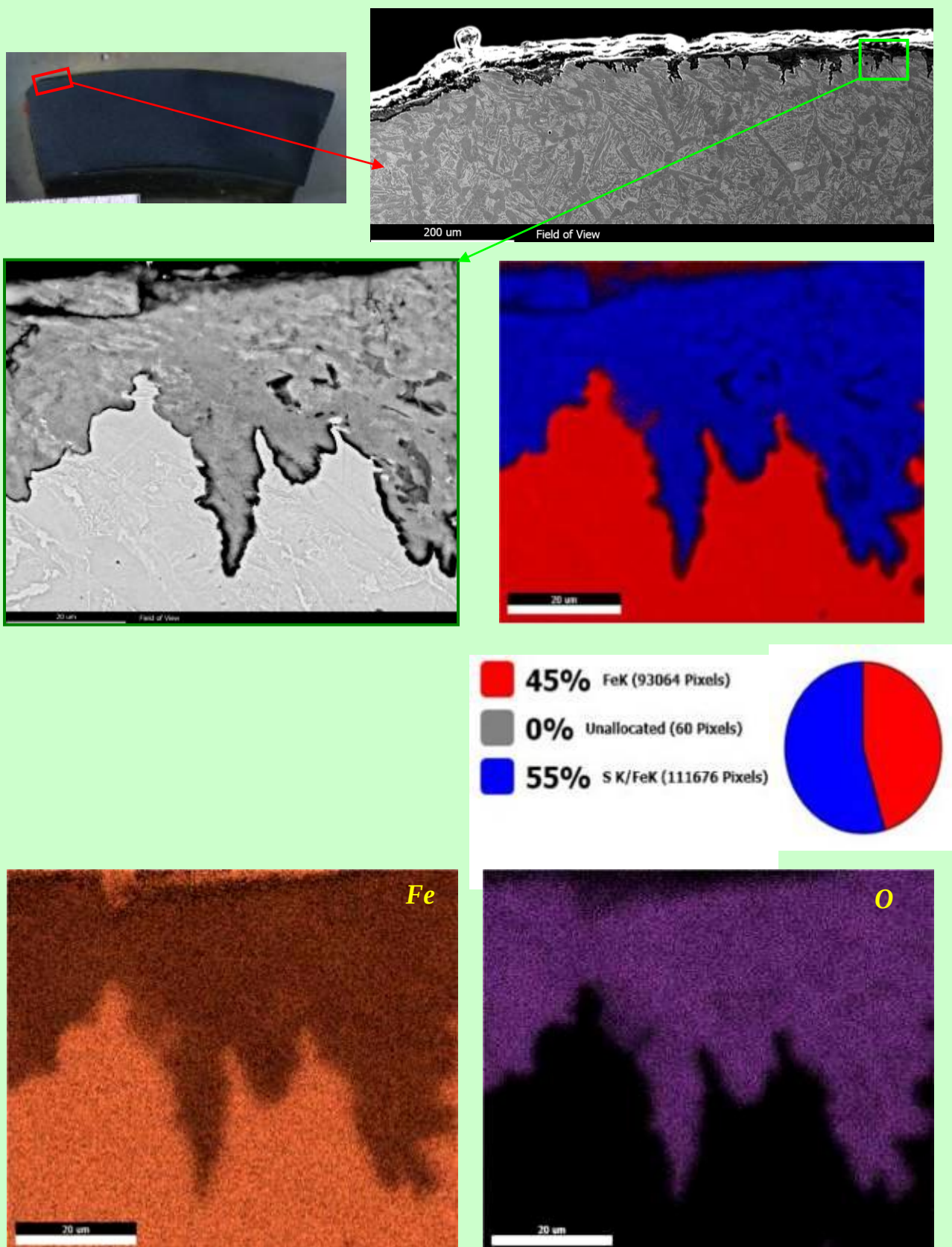


Рисунок 2.21. Микроструктура металла у наружной поверхности муфты на отдалении от излома магистральной трещины и химический состав отложений продуктов коррозии во вторичных микротрещинах. Растровая электронная микроскопия.

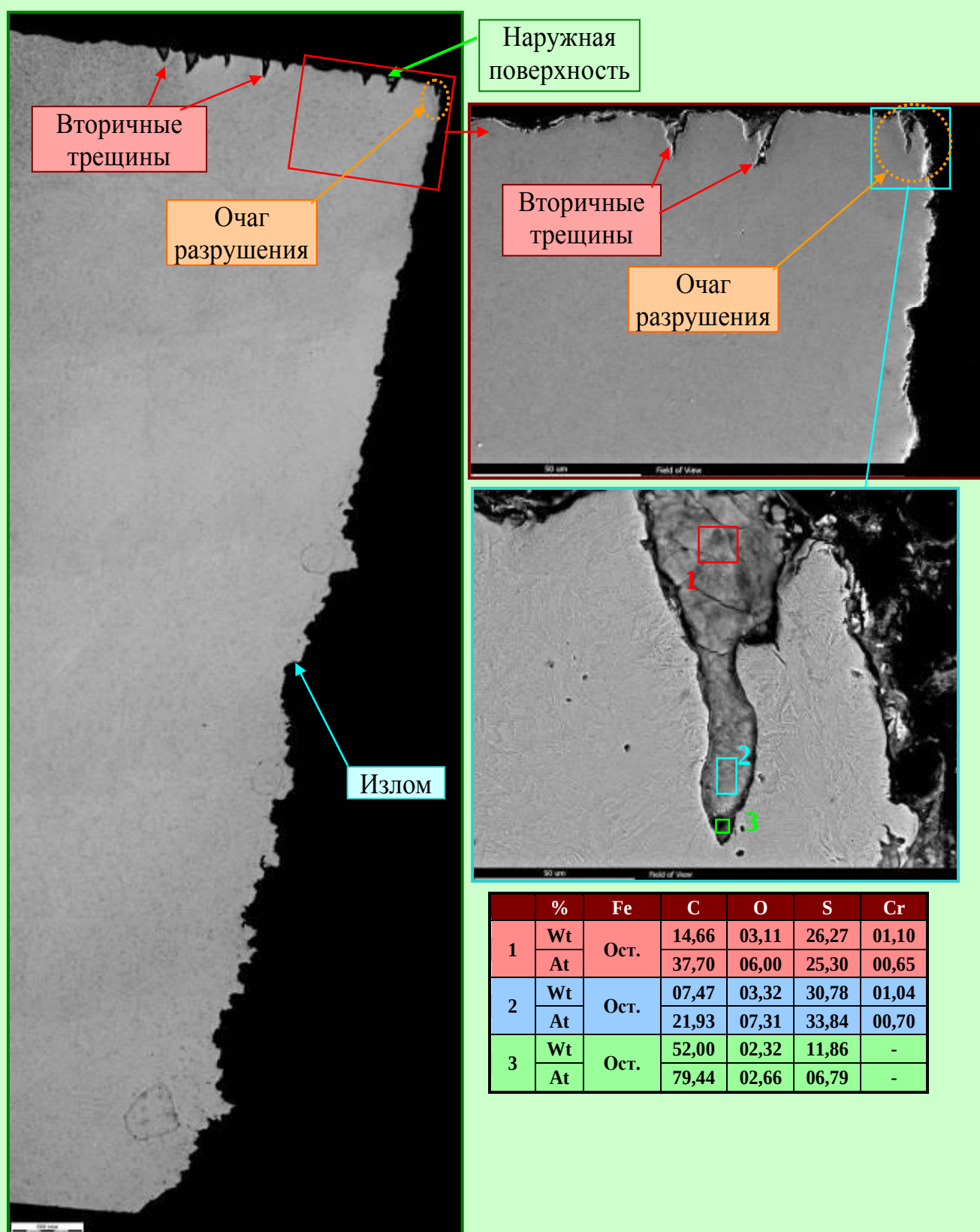


Рисунок 2.22. Микроструктура металла у наружной поверхности муфты на отдалении от излома магистральной трещины и химический состав отложений продуктов коррозии во вторичных микротрещинах. Растровая электронная микроскопия.

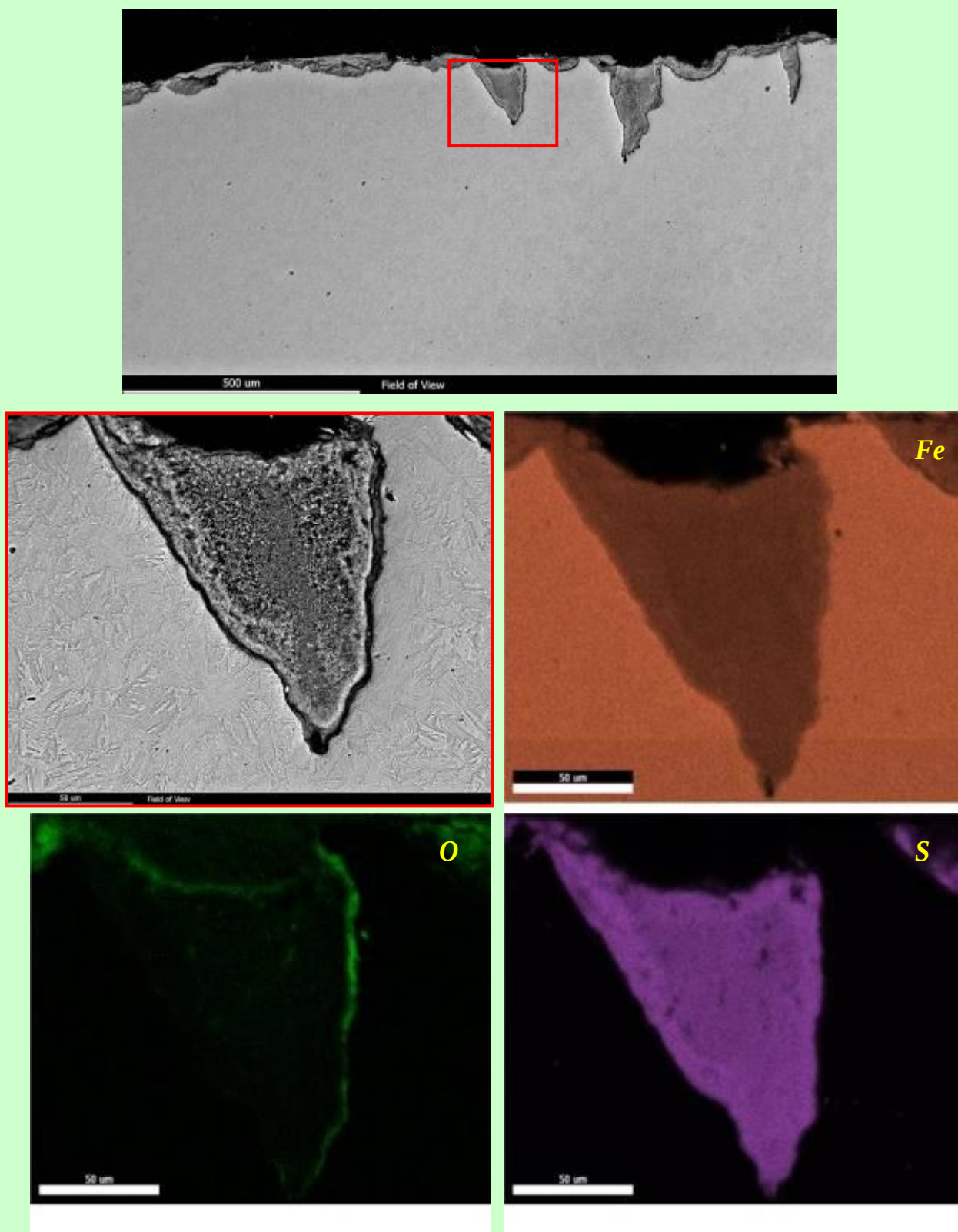


Рисунок 2.23. Микроструктура металла у наружной поверхности муфты на отдалении от излома магистральной трещины и химический состав отложений продуктов коррозии во вторичных микротрещинах. Растровая электронная микроскопия.

2.3.7. Результаты коррозионных испытаний металла муфт из стали 25Г2Ф

Коррозионные испытания по стандарту NACE TM 0177

В результате проведения испытаний на стойкость металла муфт к сульфидному коррозионному растрескиванию под напряжением установлено что в случае исследуемого материала, образец, нагруженный всего до 70% от минимального предела текучести группы К, то есть с запасом прочности, более чем в 2 раза, разрушился по истечении 18 часов испытаний (таблица 2.5). Вид образца после испытаний представлен на Рисунках 2.24 – 2.21.

Таблица 2.5. Данные о испытаниях на стойкость к СКРН

Ø, мм	t, °C	рН исходный	рН в конце испытаний	H ₂ S, ppm	Напряжение от предела текучести, %	Нагрузка, кгс	Время, час.
3,80	22,1	2,71	3,32	2606	70	396,94	18

Область хрупкого разрушения занимает практически всю поверхность излома, и ориентирована строго перпендикулярно оси образца. Разрушение имеет многоочаговый характер.

С целью изучения характера разрушения образца был изготовлен продольный металлографический шлиф через излом (плоскость изготовления микрошлифа отмечена на Рисунке 2.25). Микроструктура материала в области излома представлена на Рисунках 2.26 – 2.28

В области очага разрушения, вторичных трещин не обнаружено. Это связано с тем, что разрушение развилось очень быстро: менее чем через сутки. Вероятно, первая же зародившаяся на поверхности трещина развилась почти на все сечение образца. Под изломом наблюдаются множественные вторичные трещины, ориентированные перпендикулярно плоскости развития магистральной трещины (Рисунок 2.27).

На наружной поверхности образца на отдалении от излома обнаружены вторичные микротрещины глубиной до 100 мкм (Рисунок 2.28).

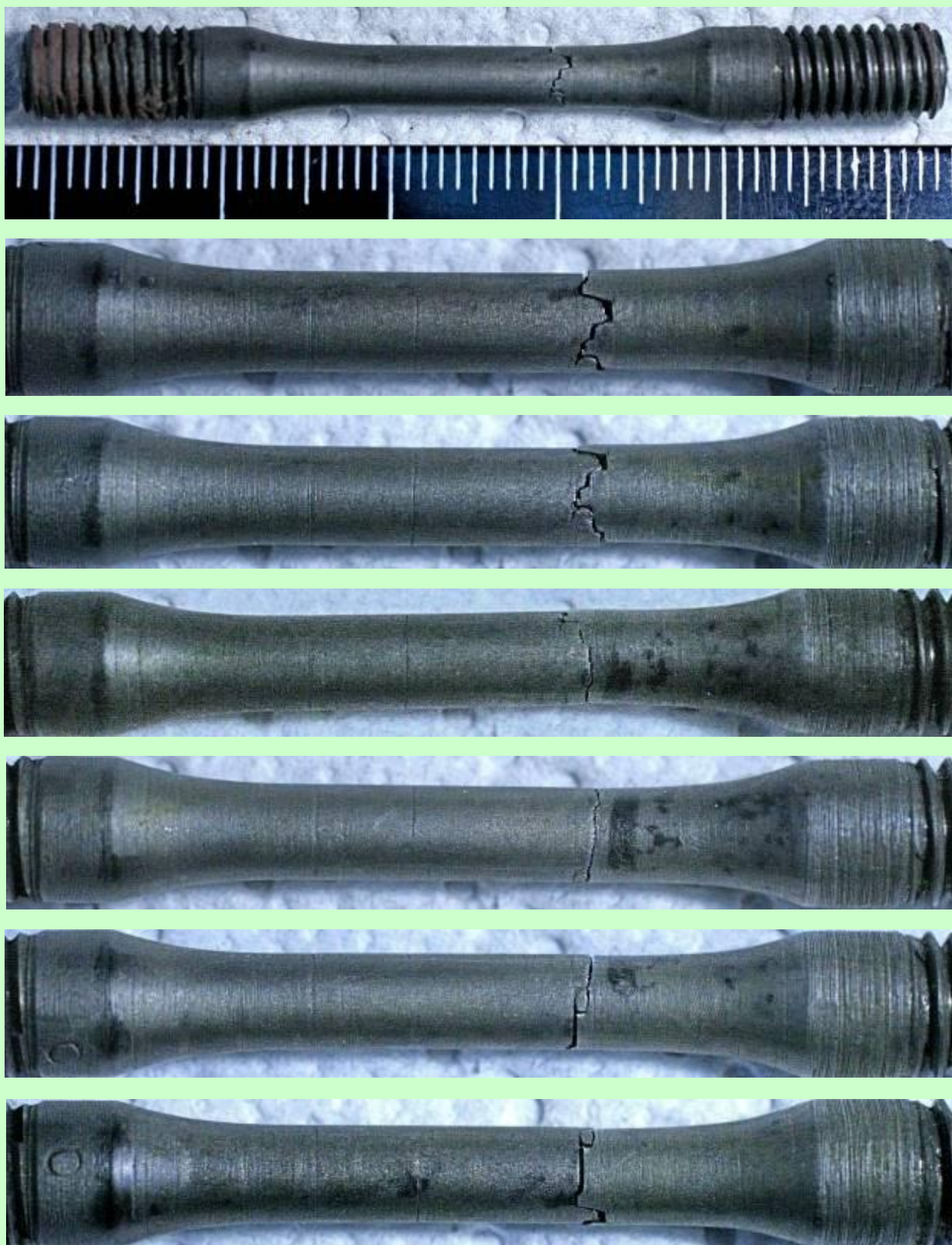


Рисунок 2.24. Вид образца после испытаний на СКРН

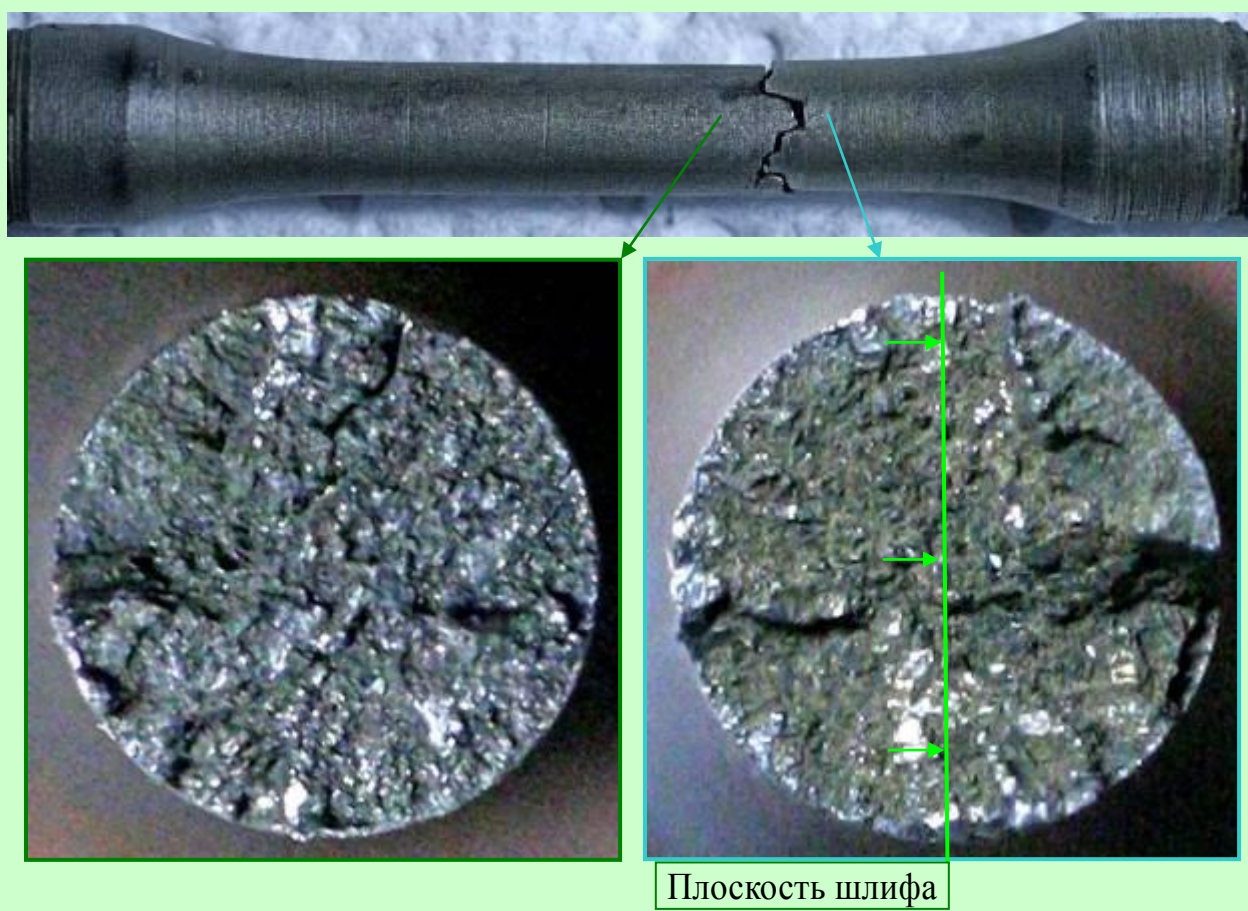


Рисунок 2.25. Вид излома образца после испытания на СКРН

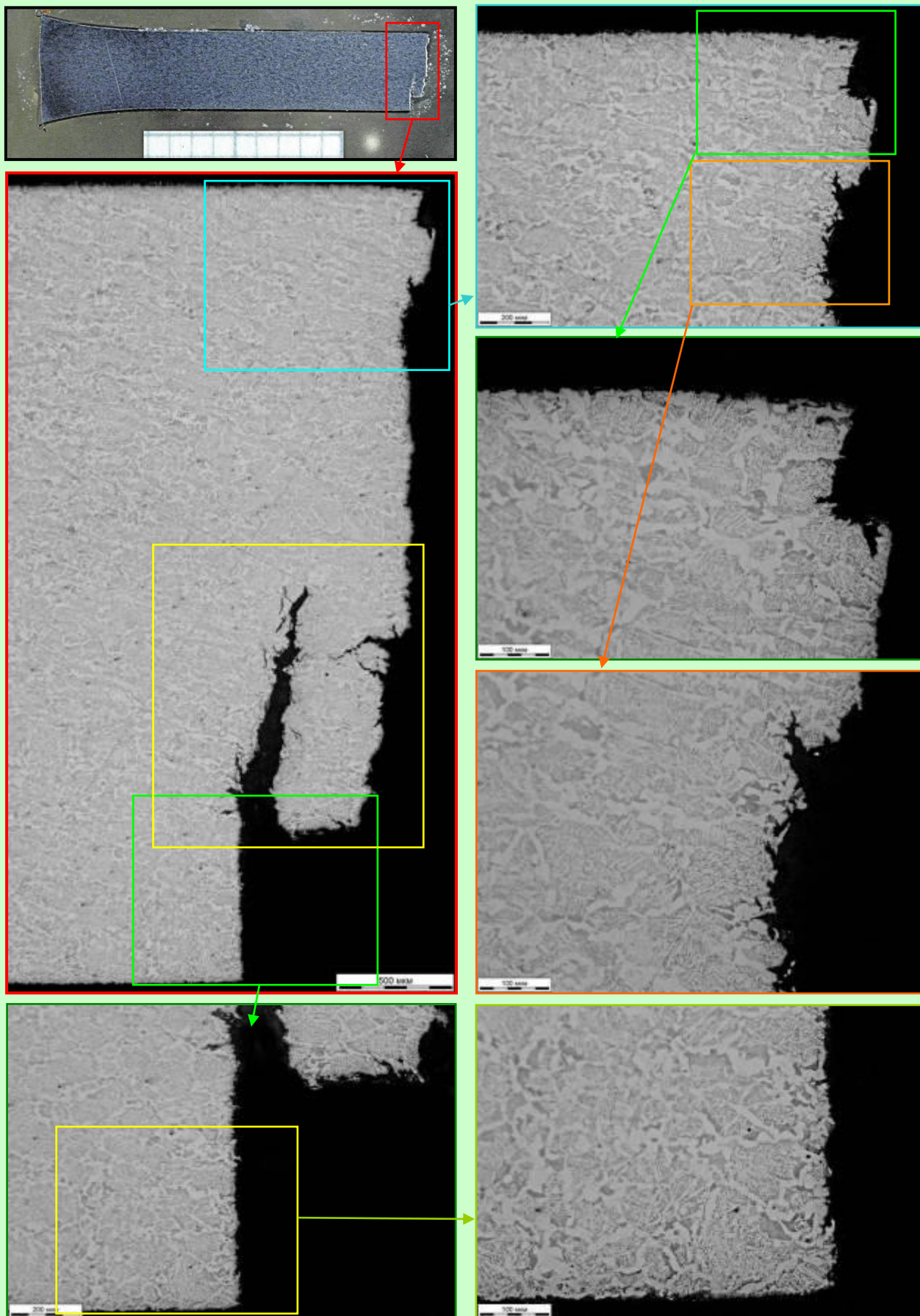


Рисунок 2.26. Микроструктура материала в области излома,
оптическая микроскопия

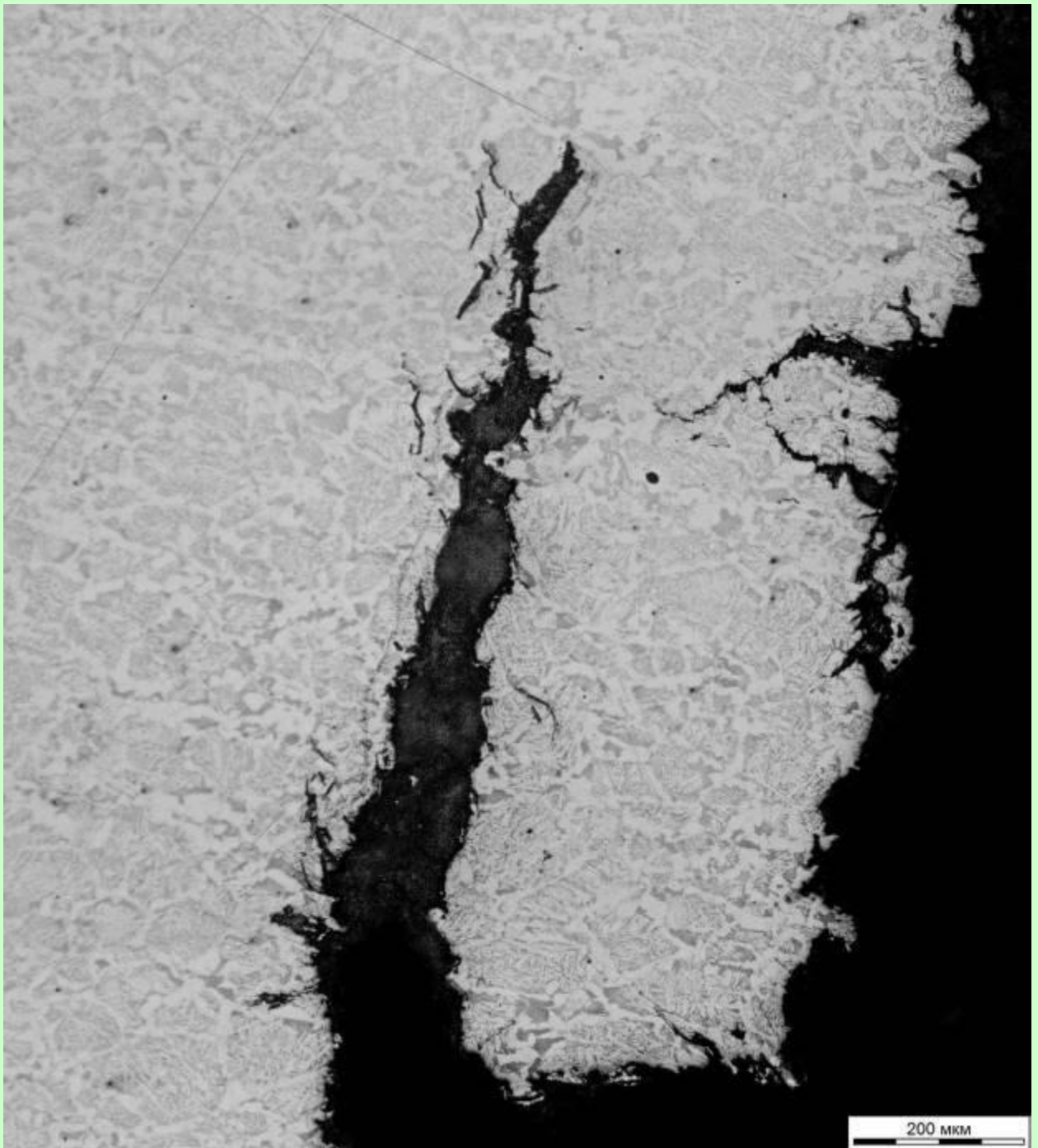


Рисунок 2.27. Микроструктура материала в области вторичной трещины.
Оптическая микроскопия, панорама x100

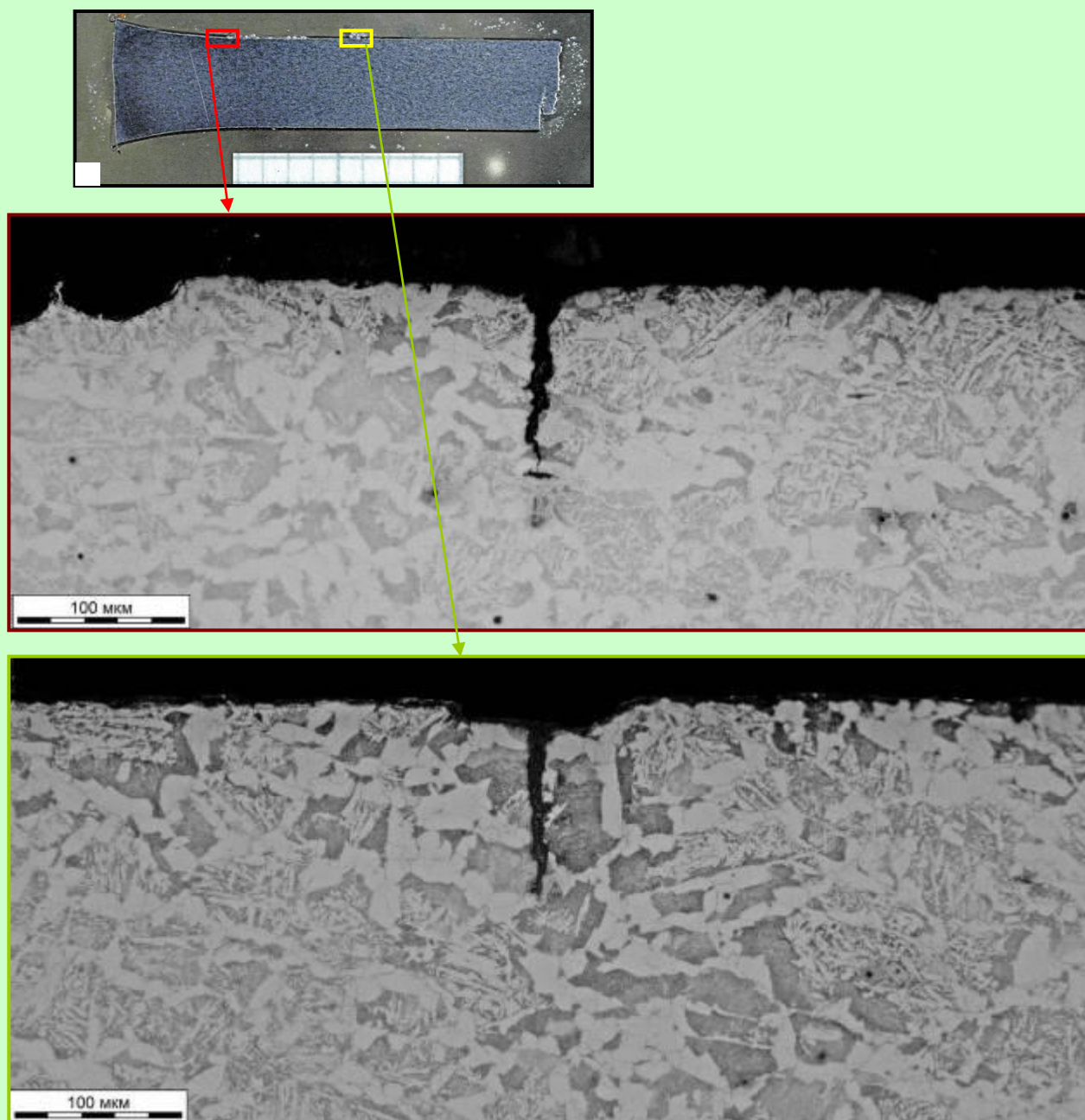


Рисунок 2.28. Микроструктура материала в области вторичной трещин на наружной поверхности образца, на отдалении от излома.

Оптическая микроскопия x200

Результаты коррозионных испытаний металла муфт из стали 22Г2Ф в среде содержащей H₂S и HCl

На Рисунке 2.29 представлен вид образца после испытаний, результаты металлографических исследований приведены на Рисунках 2.30 – 2.32. На поверхностях образца выявлена система коррозионных трещин СКРН (Рисунок 2.30) а также в объеме развилась трещина НИС (Рисунки 2.31 – 2.32).

Коррозионные трещины на поверхности и в объеме металла развились лишь за счет внутренних напряжений, вызванных режимом термообработки, приведшим к образованию бейнитной структуры.

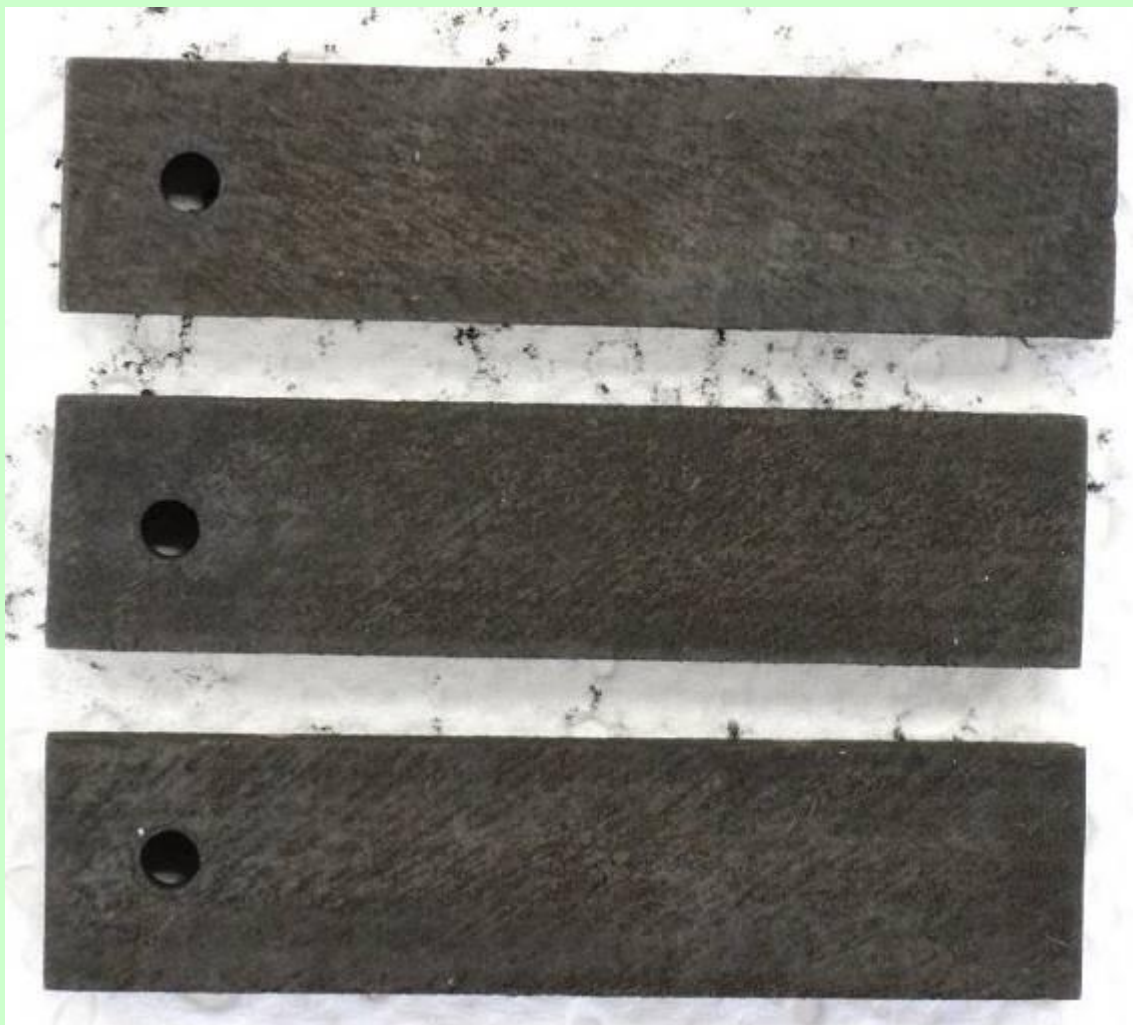


Рисунок 2.29. Вид образцов после испытаний в среде содержащей H₂S и HCl.

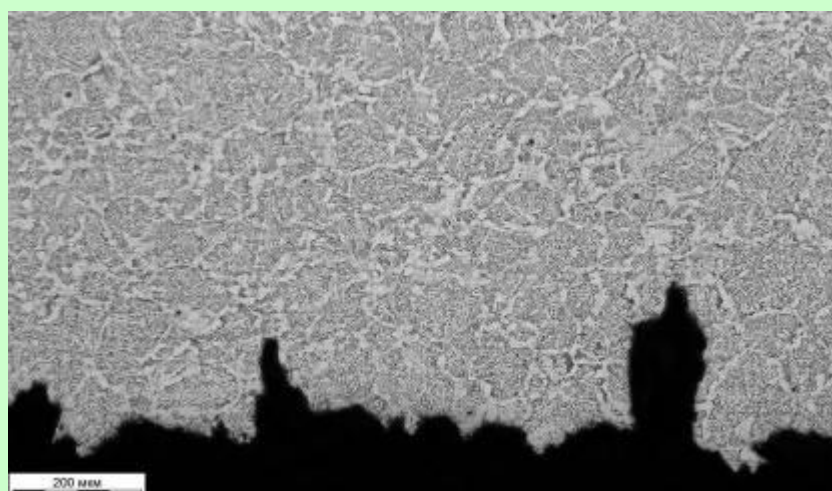
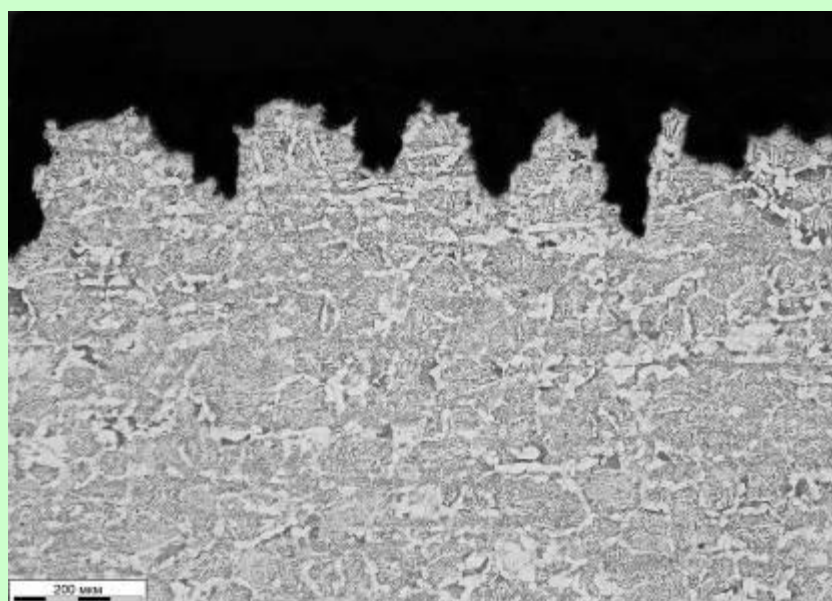
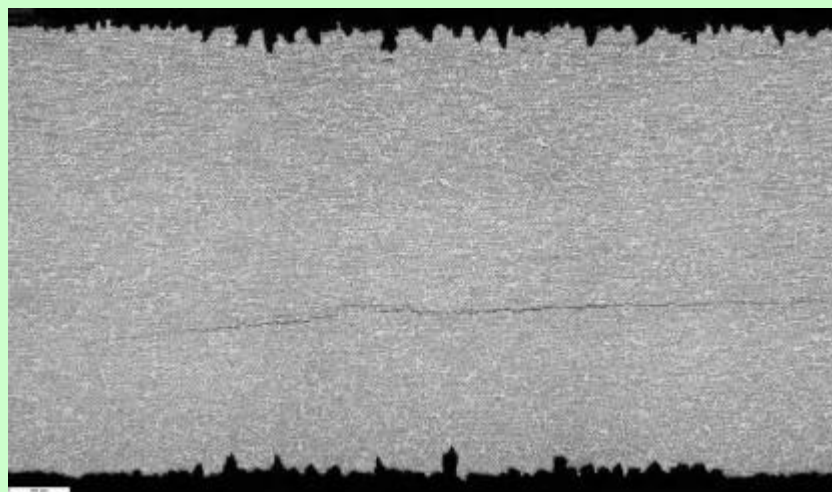


Рисунок 2.30. Микроструктура материала в области наружной поверхности образца. Оптическая микроскопия x200

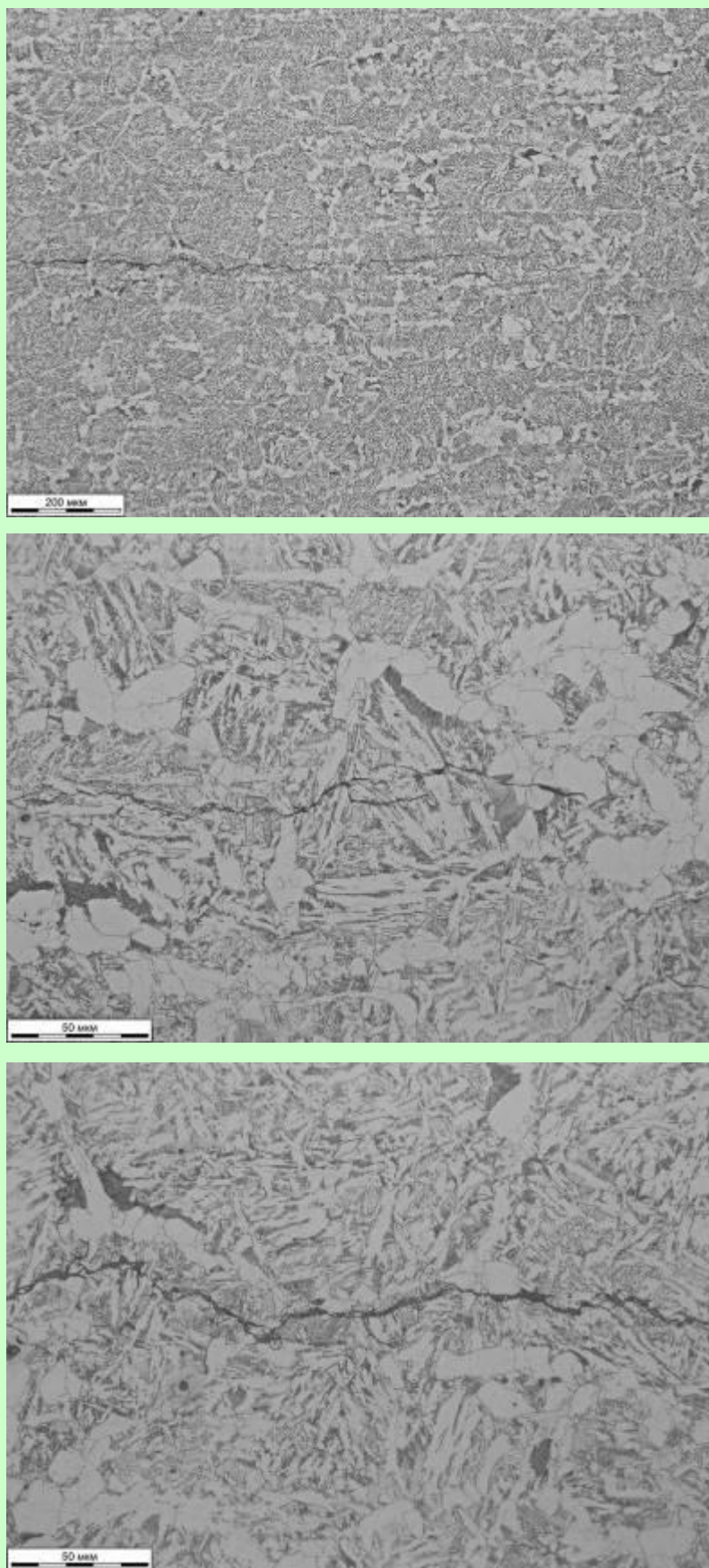


Рисунок 2.31. Вид трещины НС в центре сечения образца.

Оптическая микроскопия

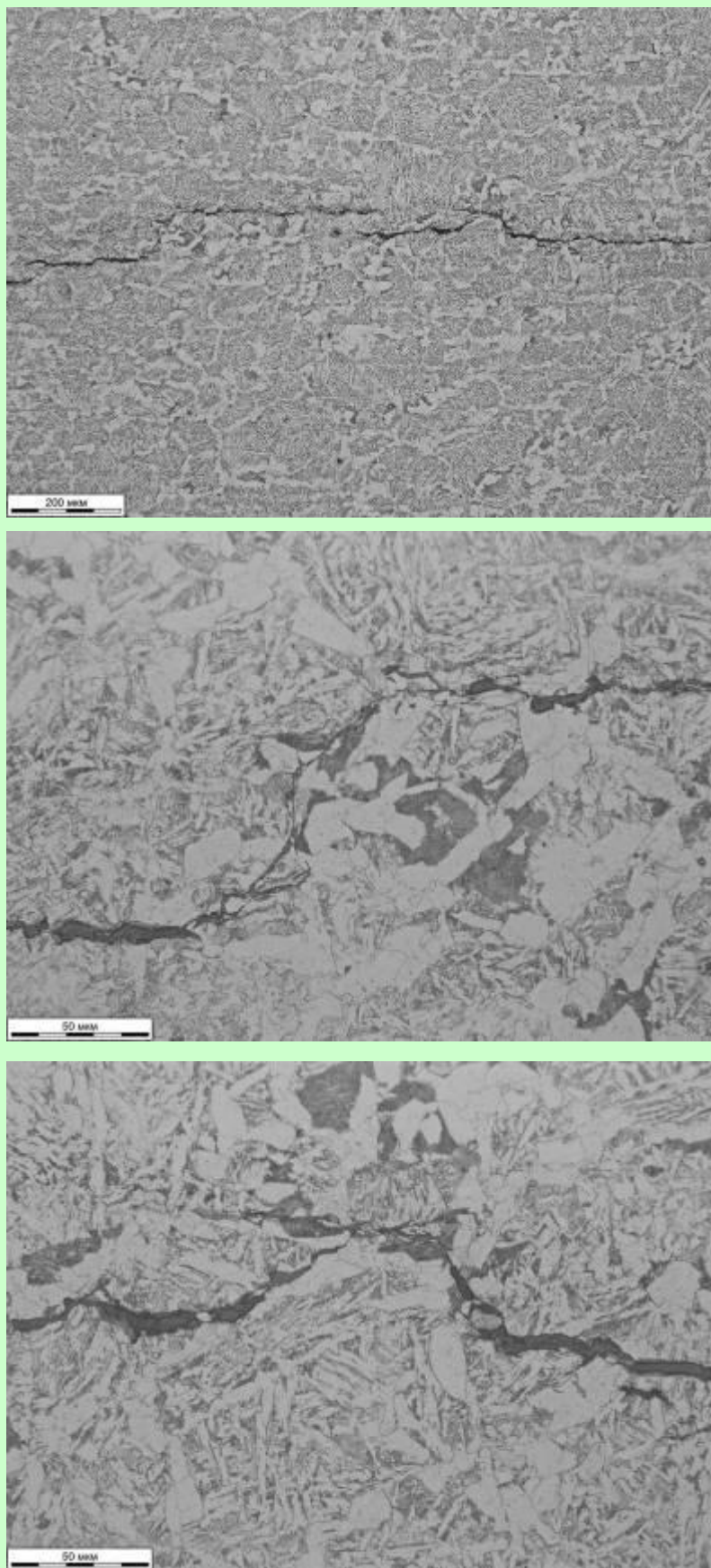


Рисунок 2.32. Вид трещины НС в центре сечения образца.

Оптическая микроскопия

2.3.8. анализ результатов исследований муфт нкт из стали марки 25Г2Ф разрушившихся при эксплуатации.

Наличие множества вторичных трещин на наружной поверхности рядом с изломом свидетельствует о сульфидном коррозионном растрескивании под напряжением. Представляется следующая последовательность разрушения муфт:

- на первом этапе разрушения под воздействием эксплуатационных напряжений и сероводородсодержащей среды на наружной поверхности муфт образовалась система микротрещин. Этап зарождения и развития коррозионных микротрещин может продолжаться достаточно долго.

- развитие трещин на некоторую критическую глубину и достижение в их вершине критической интенсивности напряжений приводит ко второму этапу разрушения – образованию магистральной хрупкой трещины. Магистральные хрупкие трещины развиваются практически мгновенно по всему сечению муфты.

Возникновение магистральных трещин связано с низкой ударной вязкостью металла муфты и хрупким характером изломов даже при комнатной температуре. Металл дополнительно охрупчивается под воздействием водорода поступающего из транспортируемой среды насыщенной H_2S .

Развитие хрупких трещин по механизму СКРН обусловлено несколькими факторами:

1. Высокая коррозионная активность среды в затрубном пространстве, что способствует аномально быстрому развитию разрушения.

2. Высокая хрупкость используемого материала, обусловленная неблагоприятной бейнитной структурой (верхний бейнит) без проведения последующего отпуска.

Выводы

Разрушение муфт НКТ, в процессе эксплуатации произошло по механизму сульфидного коррозионного растрескивания под напряжением. Очаги магистральной трещины расположены у торца муфты. У очагов на наружной поверхности муфт обнаружена система микротрещин коррозионного растрескивания под напряжением, которые образовались в следствии воздействия на поверхность муфт агрессивной добываемой среды, содержащей сероводород. Концентратором для развития хрупких магистральных трещин послужили коррозионные микротрещины.

Основой причиной интенсивного развития сульфидного СКРН является хрупкое структурное состояние стали 25Г2Ф, полученное при выбранных производителем режимах термообработки.

3. Разработка технологии повышения эксплуатационных свойств муфт НКТ из стали 25Г2Ф и выбор альтернативных материалов

3.1. Исследование свойств стали марки 25Г2Ф после проведения лабораторных термических обработок

С целью повышения работоспособности муфт из стали марки 25Г2Ф в средах содержащих сероводород был проведен комплекс лабораторных исследований металла после различных режимов термической обработки. Перечень проведенных термических обработок представлен в таблице 3.1.

Таблица 3.1. Режимы термической обработки, проведенные в рамках лабораторных исследований

	Режим термообработки	Температура	продолжительность
1	Нормализация	920	1
2	Нормализация + отпуск	600	1
3	Нормализация + отпуск	700	1
4	Закалка	920	1
5	Закалка + отпуск	600	1
6	Закалка + отпуск	700	1

Для оценки свойств металла после различных термических обработок, был проведен комплекс лабораторных исследований включающий в себя:

- исследование микроструктуры с использованием оптической и растровой электронной микроскопии;
- проведение механических испытаний, на одноосное растяжение и измерение твердости;
- испытание на стойкость к сульфидному коррозионному растрескиванию под напряжением при нагрузке 70 % от минимально гарантированного предела текучести группы К по ГОСТ 633.

Результаты исследований представлены ниже.

3.1.1. Результаты металлографических исследования металла муфт НКТ из стали марки 25Г2Ф после проведения лабораторных термообработок

Структура металла после нормализации (охлаждения на воздухе с температуры 920°C) представлена зернами доэвтектоидного феррита, выделившихся в виде незамкнутой сетке по границам бывшего аустенитного зерна, и бейнитоподобными продуктами распада преохлажденного аустенита (рисунки 3.1, 3.2). Размер зерен доэвтектоидного феррита составляет 25 мкм. Размер зерен первичного аустенитного зерна составляет 100 мкм.

Бейнитная структура представлена разнонаправленными рейками бейнитного феррита с цементитными выделениями по границам. Внутри ферритных реек встречаются игольчатые выделения. Также наблюдаются микрообъемы тонкопластинчатого перлита и светло-травящиеся участки – остаточного аустенита.

Данный тип структуры характерен для стали 22Г2Ф, подвергнутой ускоренному охлаждению из аустенитной области и аналогичен структуре и режиму термообработки, используемому при изготовлении муфт НКТ на заводе.

Структура металла муфты после нормализации и отпуска при температуре 600°C представлена на рисунках 3.3, 3.4. Следует отметить, что существенного изменения морфологии микроструктуры относительно исходного состояния описанного выше, не произошло за исключением распада зерен остаточного аустенита на феррито-карбидную смесь.

Структура металла муфты после нормализации и отпуска при температуре 700°C представлена зернами феррита и зернами с феррито-карбидной смесью (рисунки 3.5, 3.6). Доля сформировавшегося доэвтектоидного феррита не изменилась и составляет 15%, размер ферритного зерна не превышает 25 мкм. В процессе отпуска произошел распад бейнитной структуры на феррито-карбидную смесь. Карбидная составляющая структуры выделилась как по границам ферритных зерен, так

и внутри них. Карбиды имеют преимущественно округлую форму. Внутри отдельных зерен наблюдаются скопления игольчатых разнонаправленных выделений. Процессы рекристаллизации феррита развиты слабо.

Структура стали 22Г2Ф в закаленном состоянии представлена смесью мартенсита и бейнита (рисунки 3.7, 3.8). Вероятнее всего, аустенит, оставшийся не превращённым в бейнитном интервале, при охлаждении частично превратился в мартенсит. Размер бывшего аустенитного зерна не превышает 30 мкм. Длина реек мартенсита достигает 20 мкм. На границах бывшего аустенитного зерна и между мартенситными рейками наблюдаются микрообъемы остаточного аустенита. Зерен доэвтектоидного феррита не выявлено.

Структура стали 22Г2Ф после закалки с последующим отпуском при 600°C представлена мелкозернистой феррито-карбидной смесью (рисунки 3.9, 3.10). Зерен доэвтектоидного феррита не выявлено. Зерна феррита унаследовали свою форму и размер от реек мартенсита. Карбидная составляющая структуры представлена крайне мелкодисперсными округлыми выделениями. Процессы рекристаллизации и полигонизации феррита не развиваются.

В процессе отпуска при 700°C произошел распад мартенситно-бейнитной структуры на мелкозернистую феррито-карбидную смесь (рисунки 3.11, 3.12).

При сравнении структуры после отпуска при 600 и 700°C выявлено, что повышение температуры отпуска приводит к коагуляции (коалиценции) карбидов в структуре.

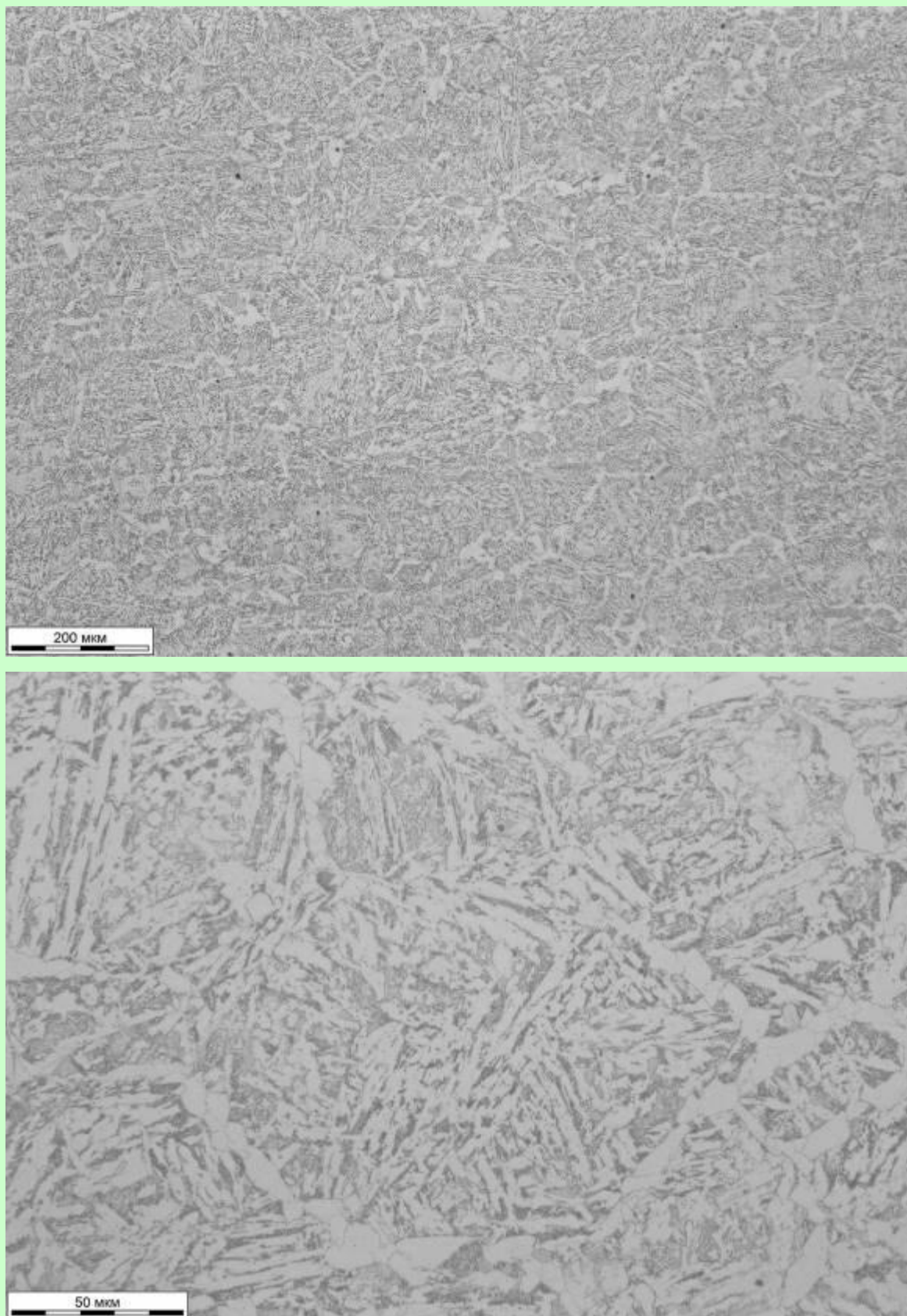


Рисунок 3.1. Микроструктура металла муфты НКТ из стали марки 25Г2Ф в нормализованном состоянии, идентичном состоянии поставки. Оптическая микроскопия, продольный шлиф.

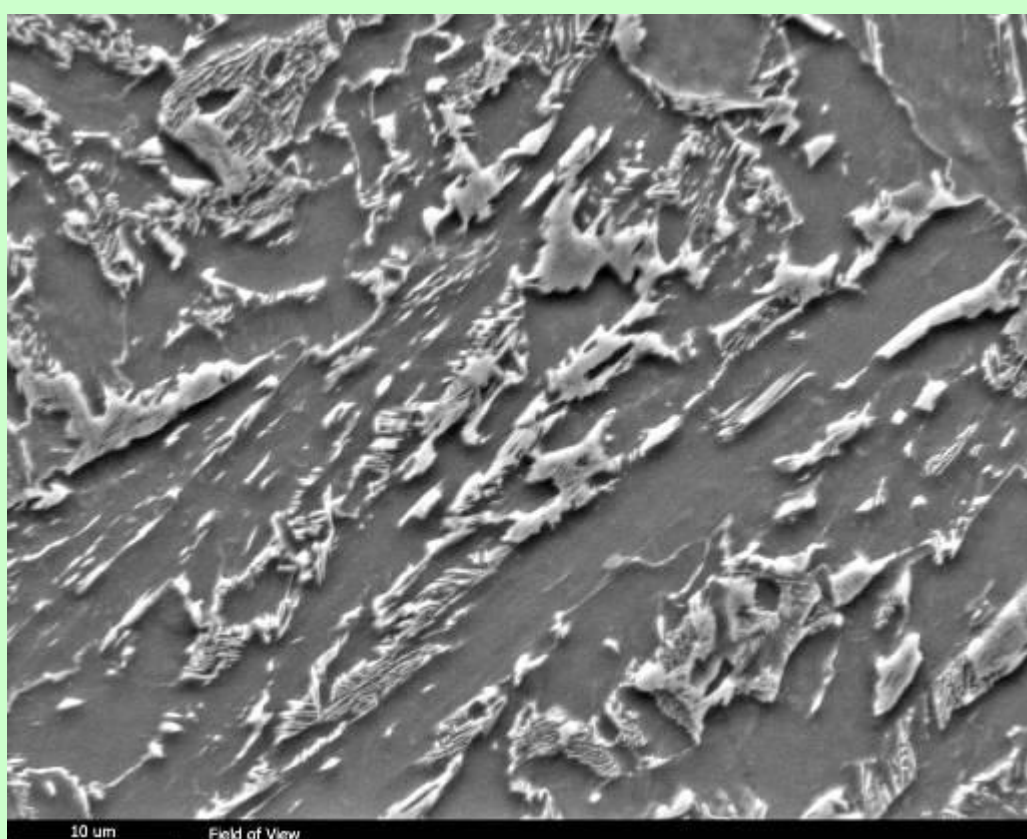
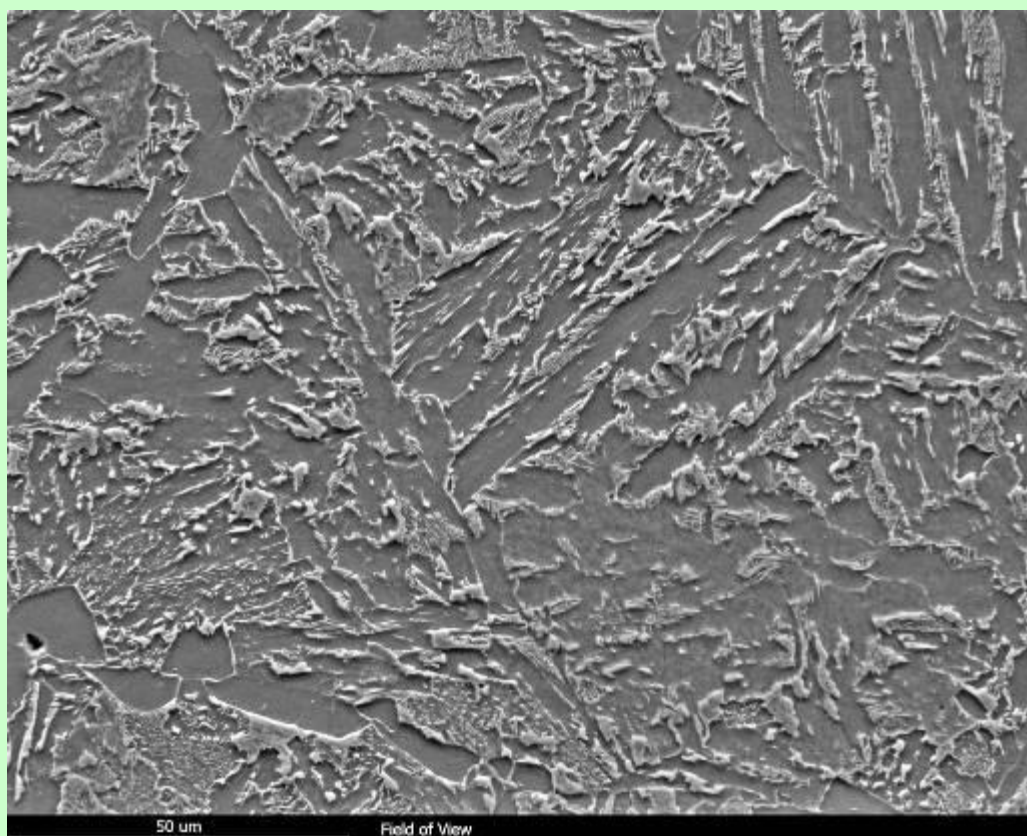


Рисунок 3.2. Микроструктура металла муфты НКТ из стали марки 25Г2Ф в нормализованном состоянии, идентичном состоянии поставки. Электронная микроскопия, продольный шлиф.

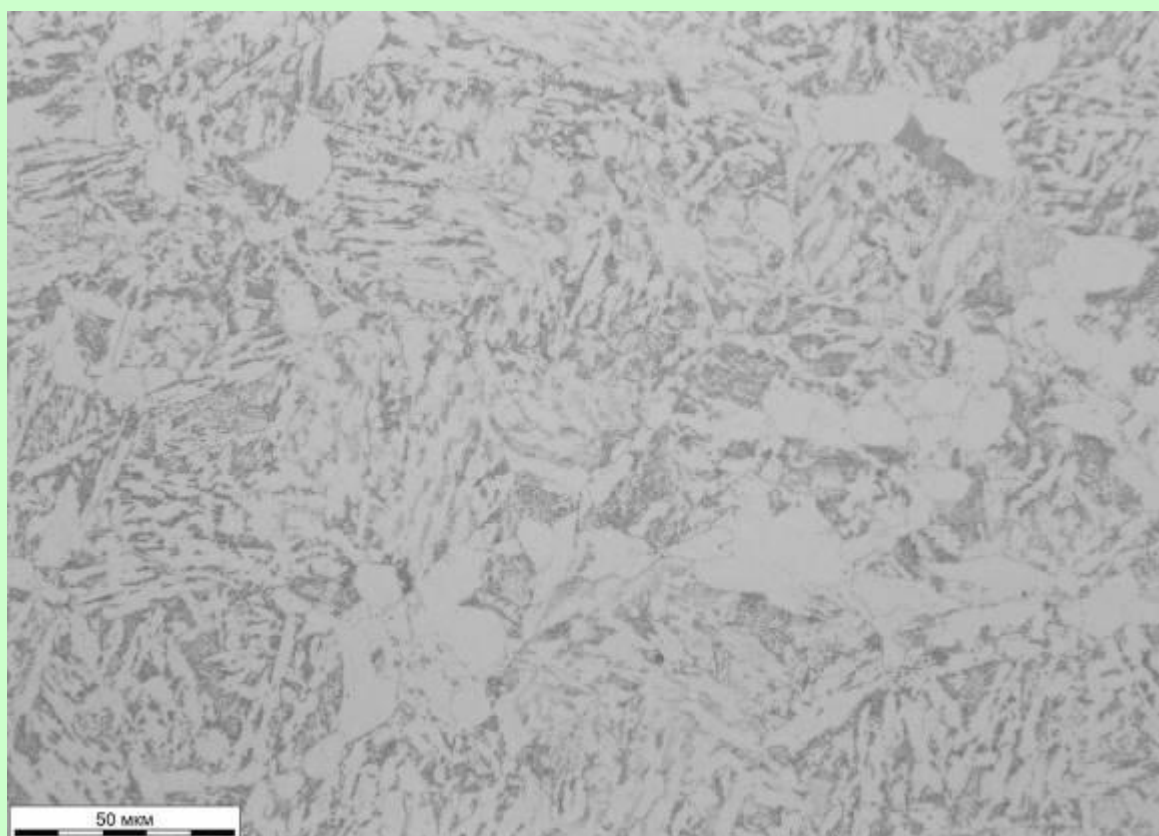
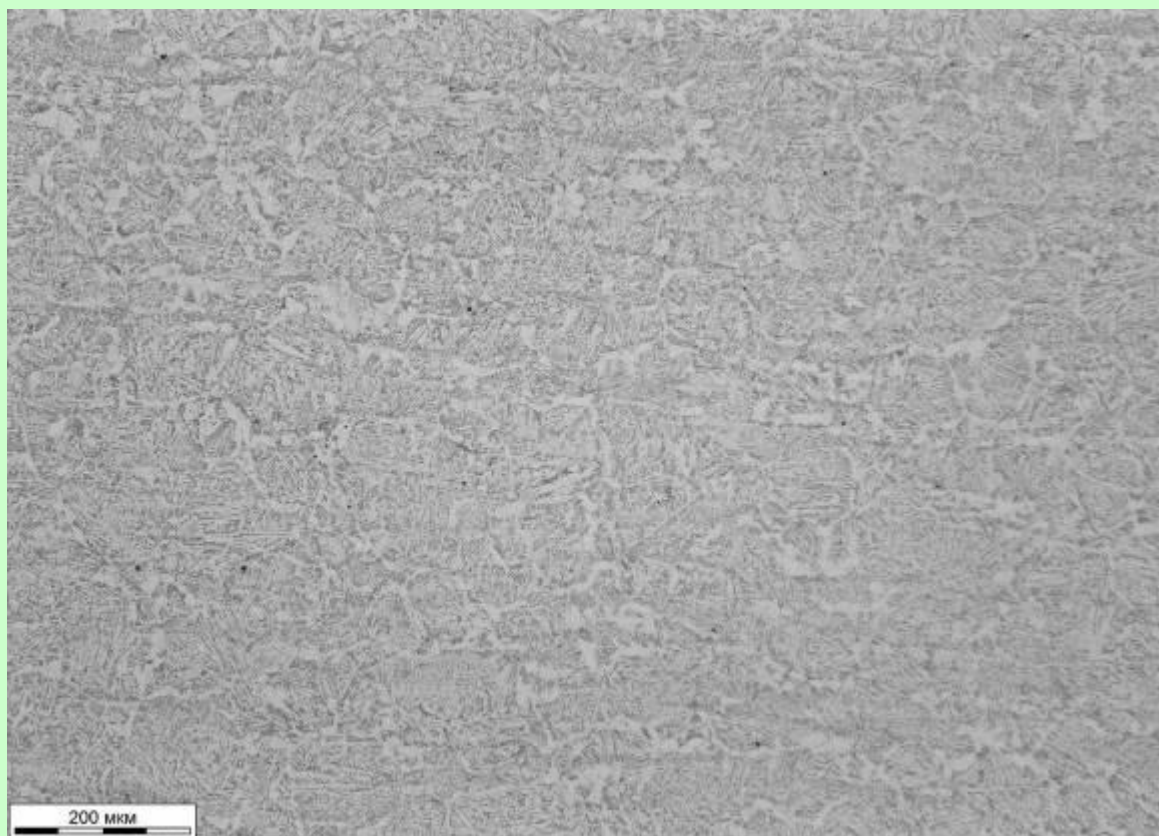


Рисунок 3.3. Микроструктура металла муфты НКТ из стали марки 25Г2Ф после проведения нормализации и отпуска при температуре 600°C продолжительностью 1 час. Оптическая микроскопия, продольный шлиф.

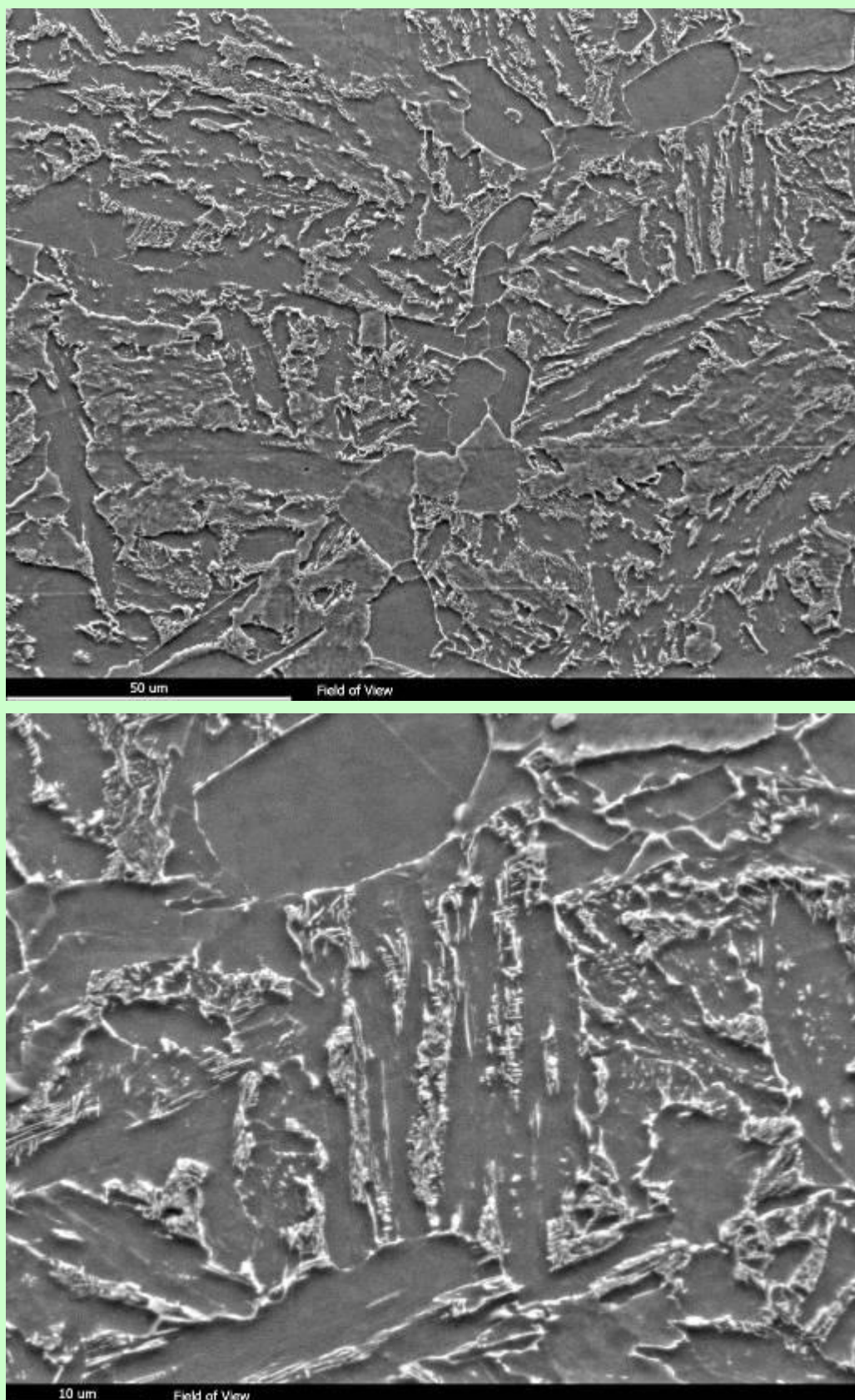


Рисунок 3.4. Микроструктура металла муфты НКТ из стали марки 25Г2Ф после проведения нормализации и отпуска при температуре 600°C продолжительностью 1 час. Электронная микроскопия, продольный шлиф.

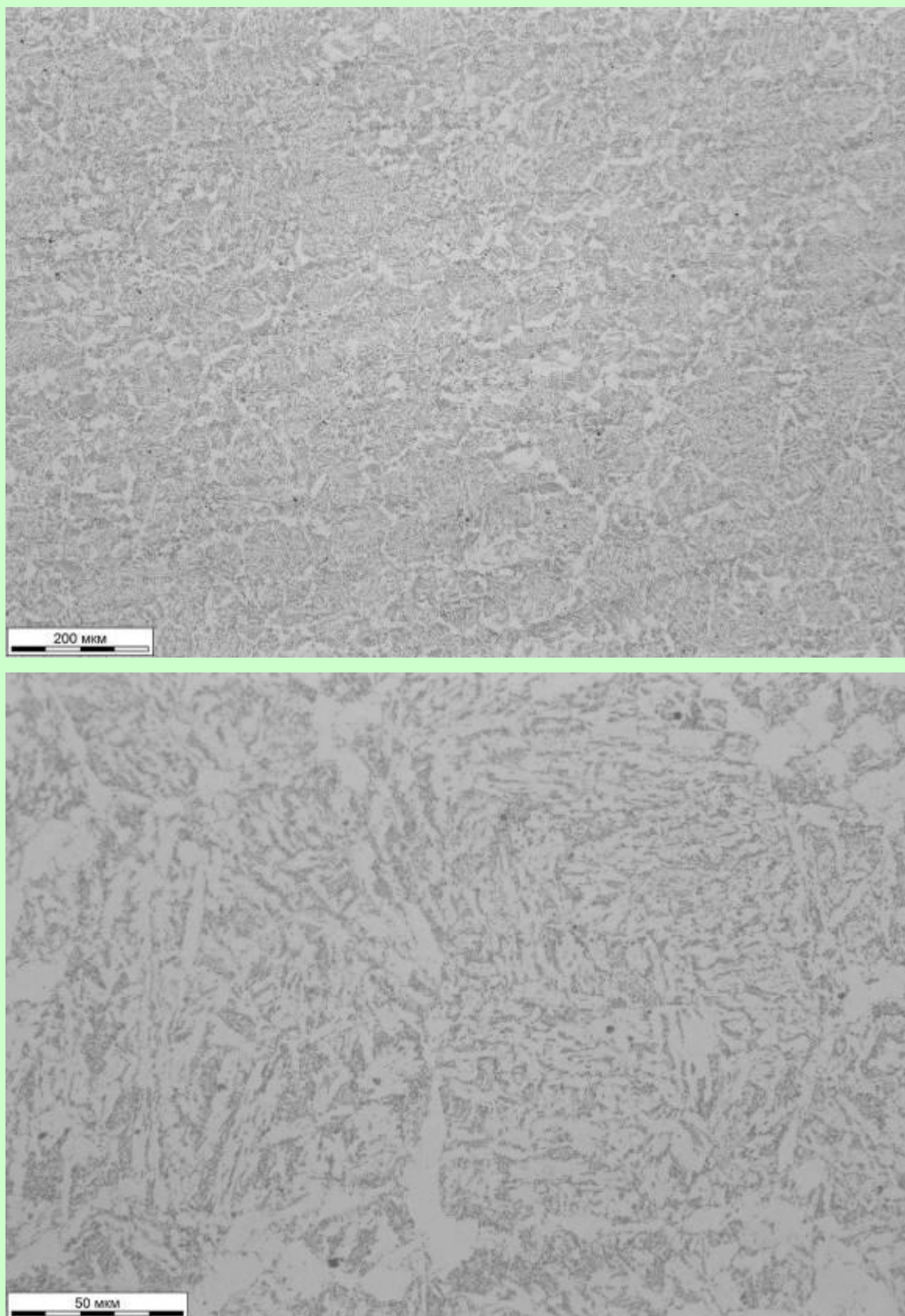


Рисунок 3.5. Микроструктура металла муфты НКТ из стали марки 25Г2Ф после проведения нормализации и отпуска при температуре 700°C продолжительностью 1 час. Оптическая микроскопия, продольный шлиф.

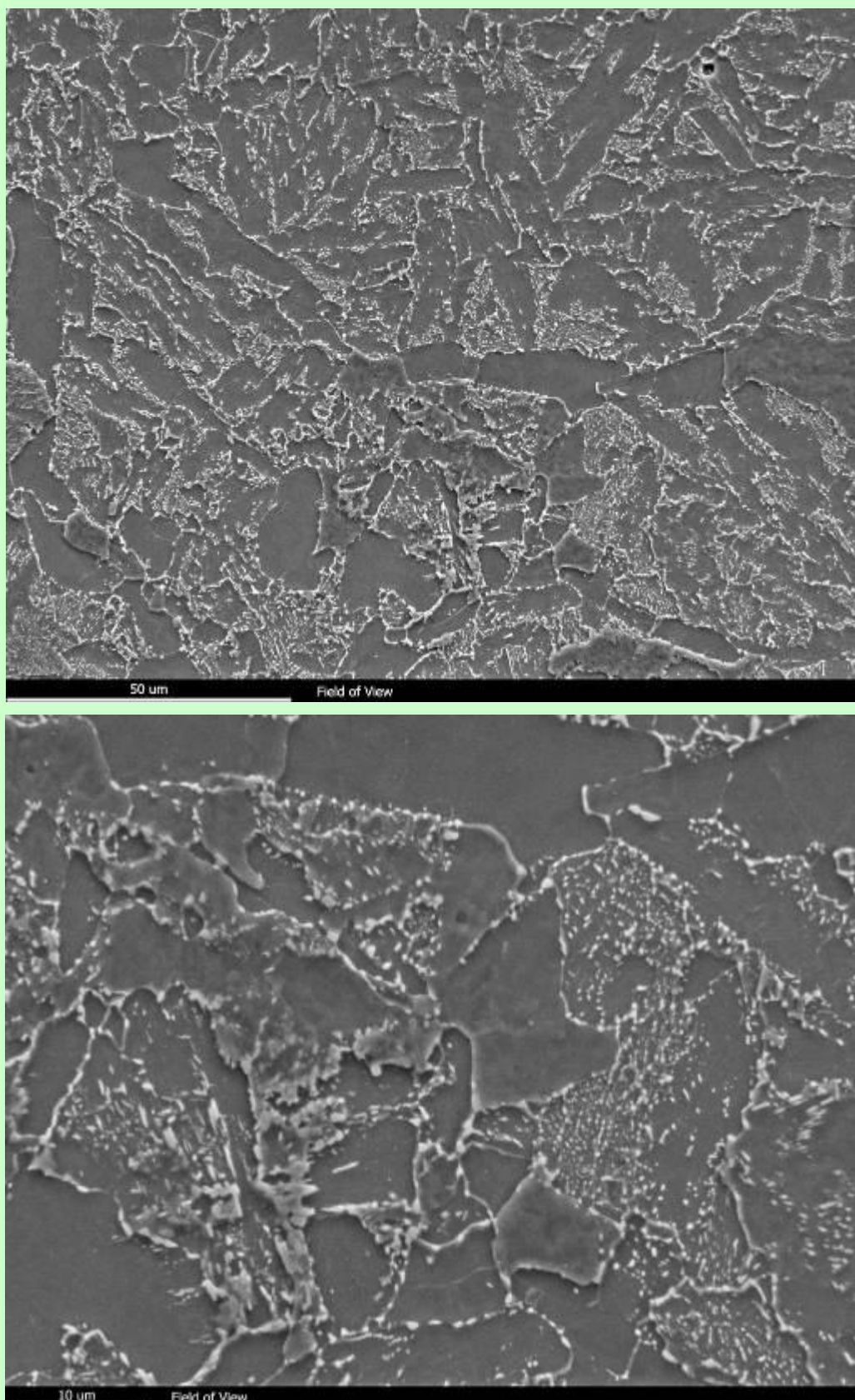


Рисунок 3.6. Микроструктура металла муфты НКТ из стали марки 25Г2Ф после проведения нормализации и отпуска при температуре 700°C продолжительностью 1 час. Электронная микроскопия, продольный шлиф.

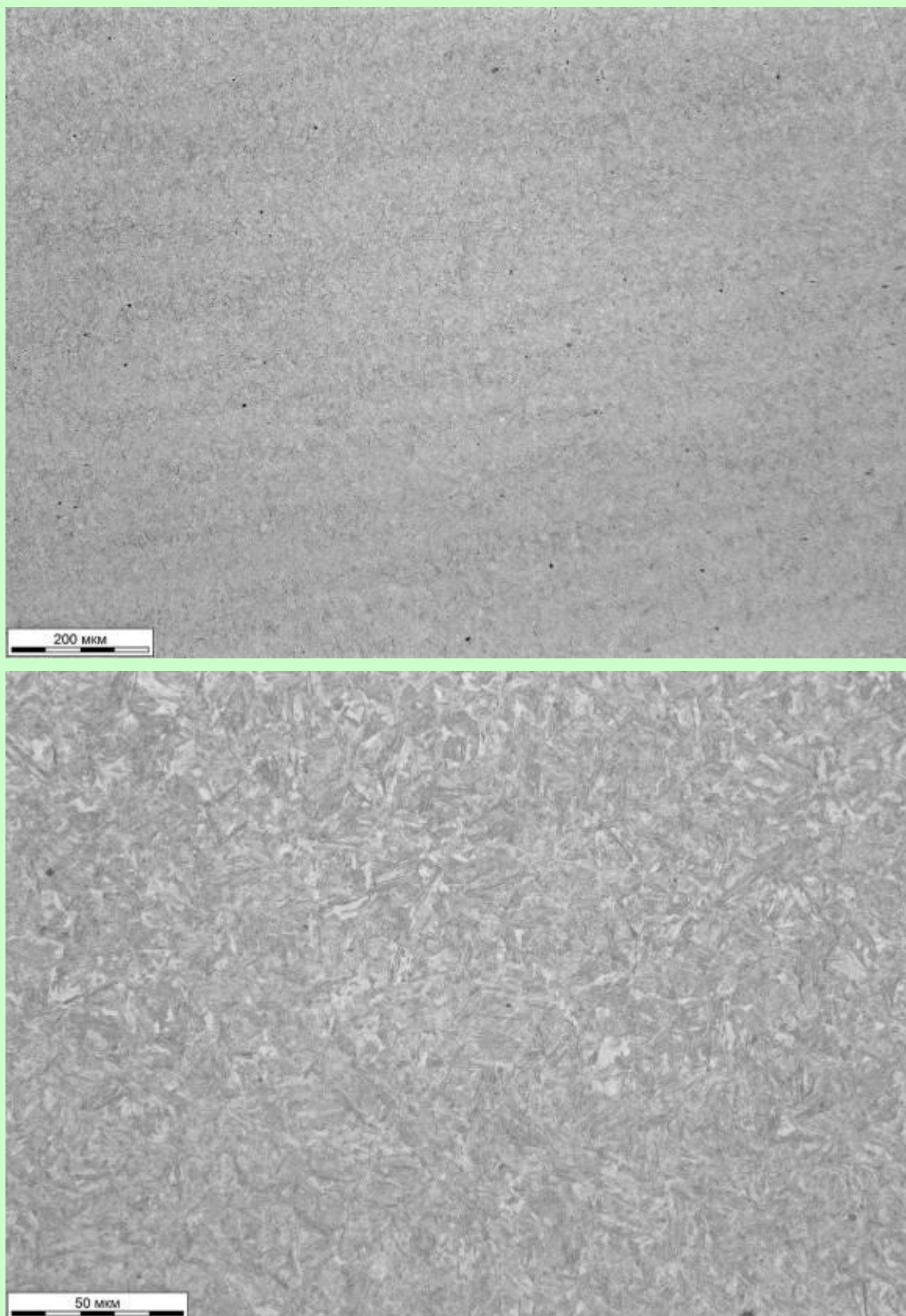


Рисунок 3.7. Микроструктура металла муфты НКТ из стали марки 25Г2Ф после проведения лабораторной закалки в воду с температуры 900°C.

Оптическая микроскопия, продольный шлиф.

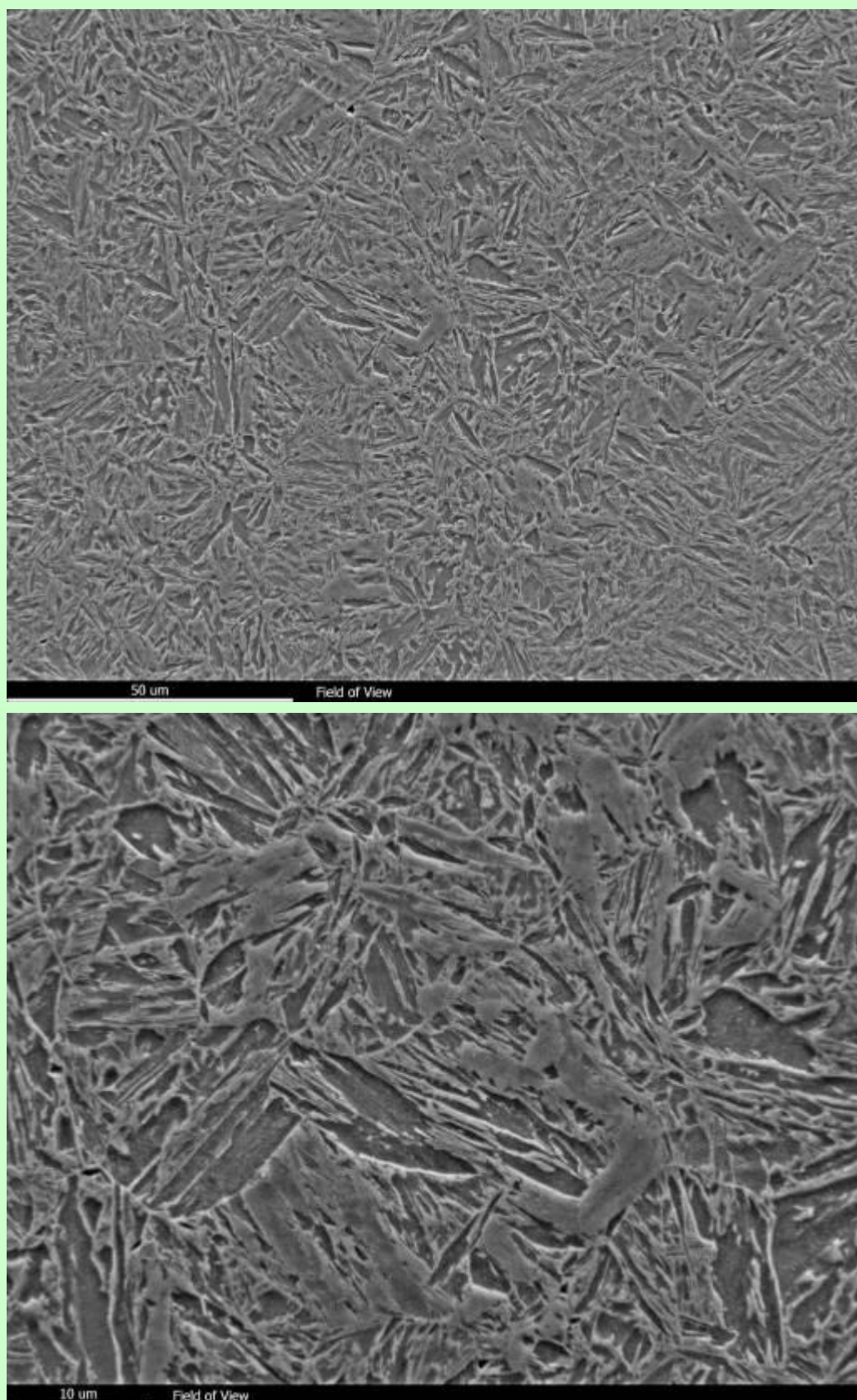


Рисунок 3.8. Микроструктура металла муфты НКТ из стали марки 25Г2Ф после проведения лабораторной заковки в воду с температуры 900°С.

Электронная микроскопия, продольный шлиф.

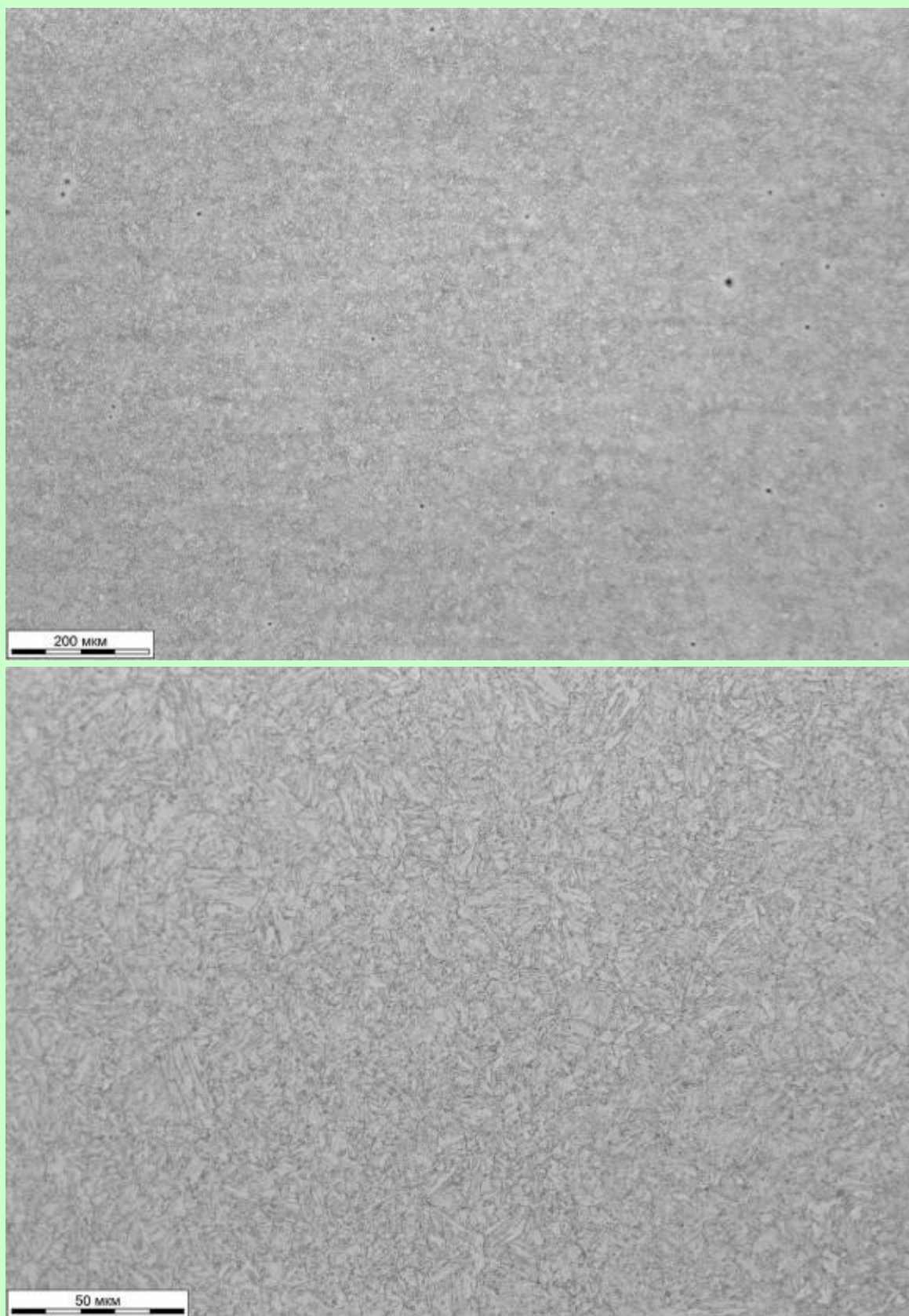


Рисунок 3.9. Микроструктура металла муфты НКТ из стали марки 25Г2Ф после проведения лабораторного отпуска при температуре 600°C продолжительностью 1 час с закаленного состояния. Оптическая микроскопия, продольный шлиф.

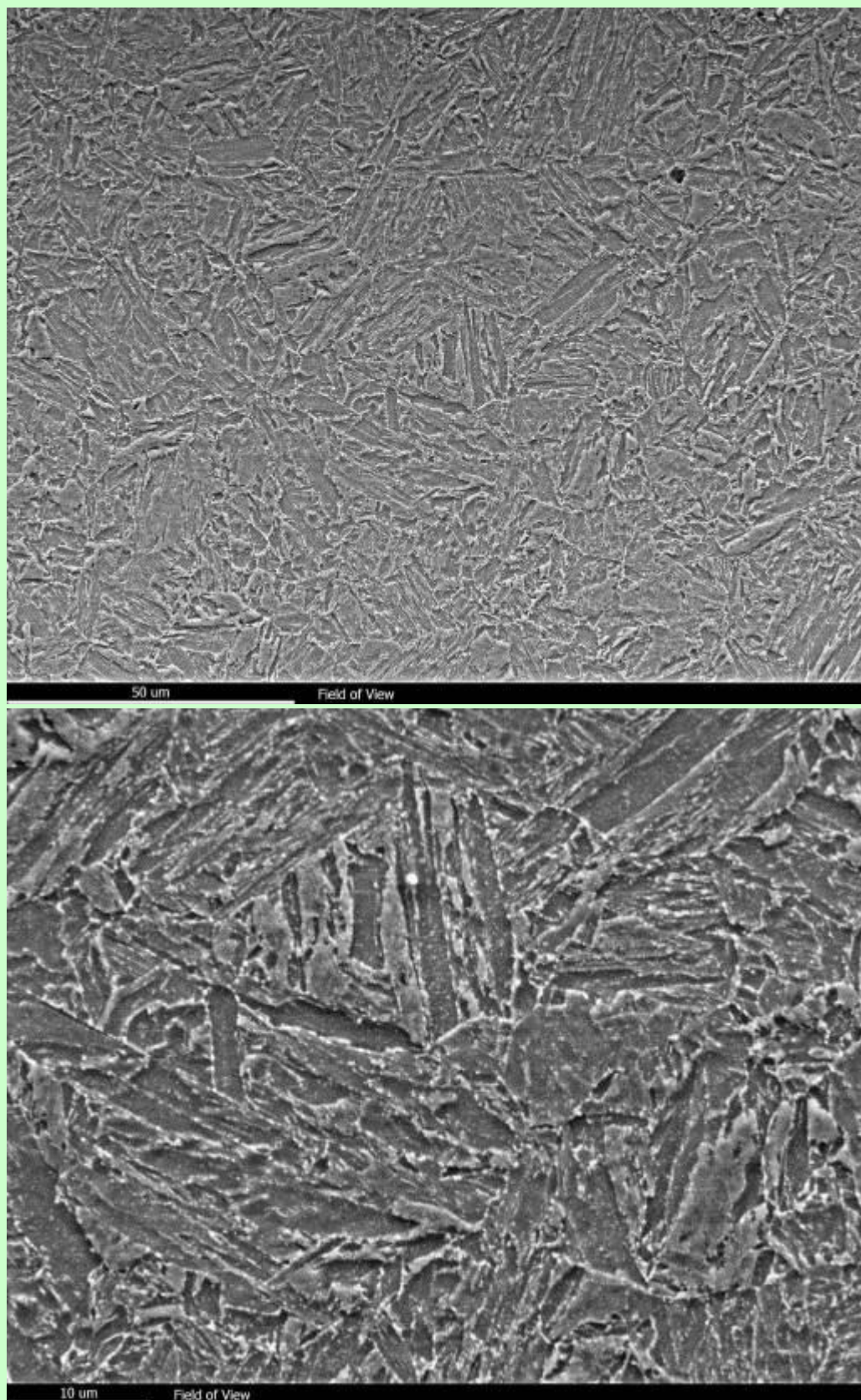


Рисунок 3.10. Микроструктура металла муфты НКТ из стали марки 25Г2Ф после проведения лабораторного отпуска при температуре 600°С продолжительностью 1 час с закаленного состояния. Электронная микроскопия, продольный шлиф.

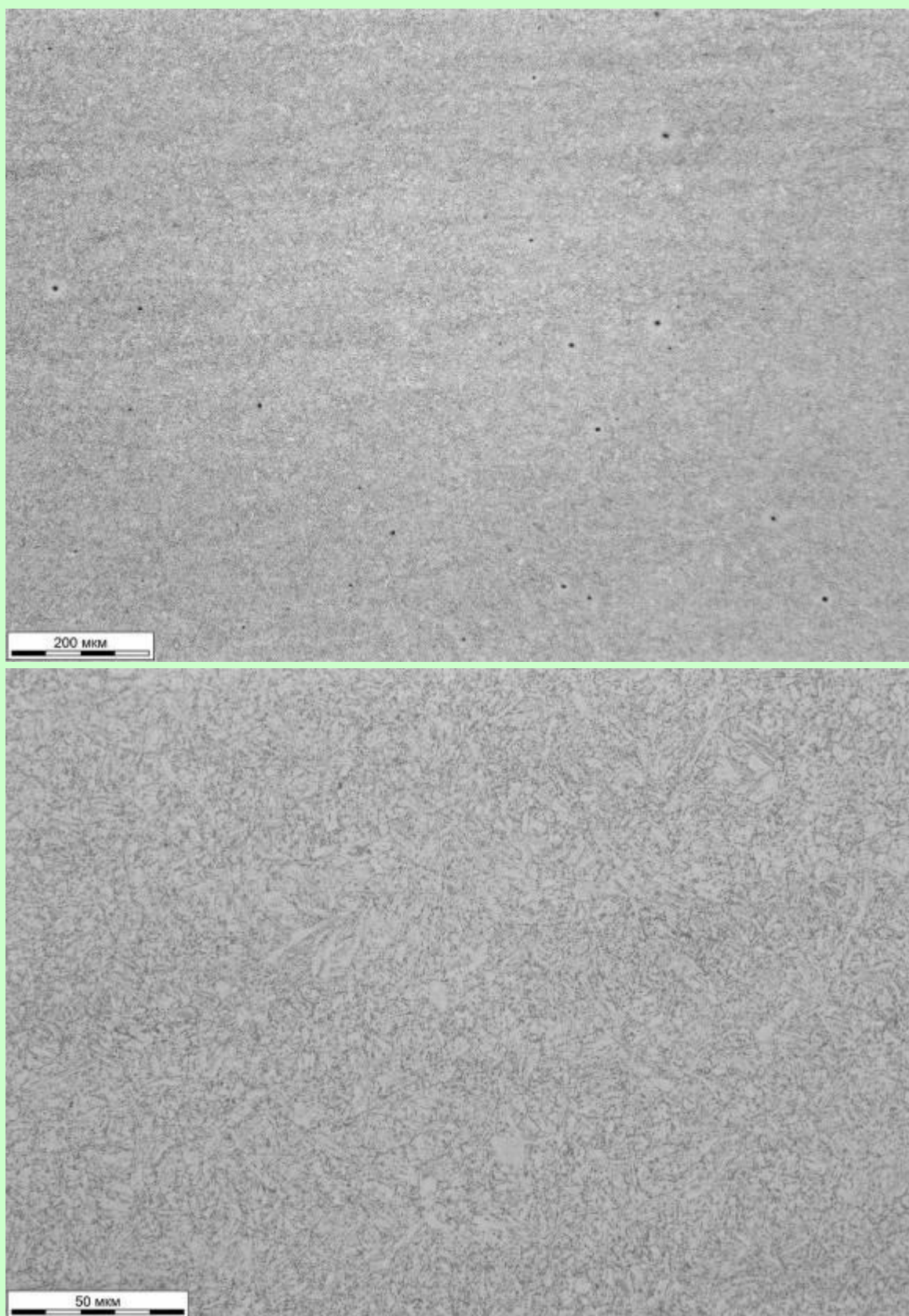


Рисунок 3.11. Микроструктура металла муфты НКТ из стали марки 25Г2Ф после проведения лабораторного отпуска при температуре 700°C продолжительностью 1 час с закаленного состояния. Оптическая микроскопия, продольный шлиф.

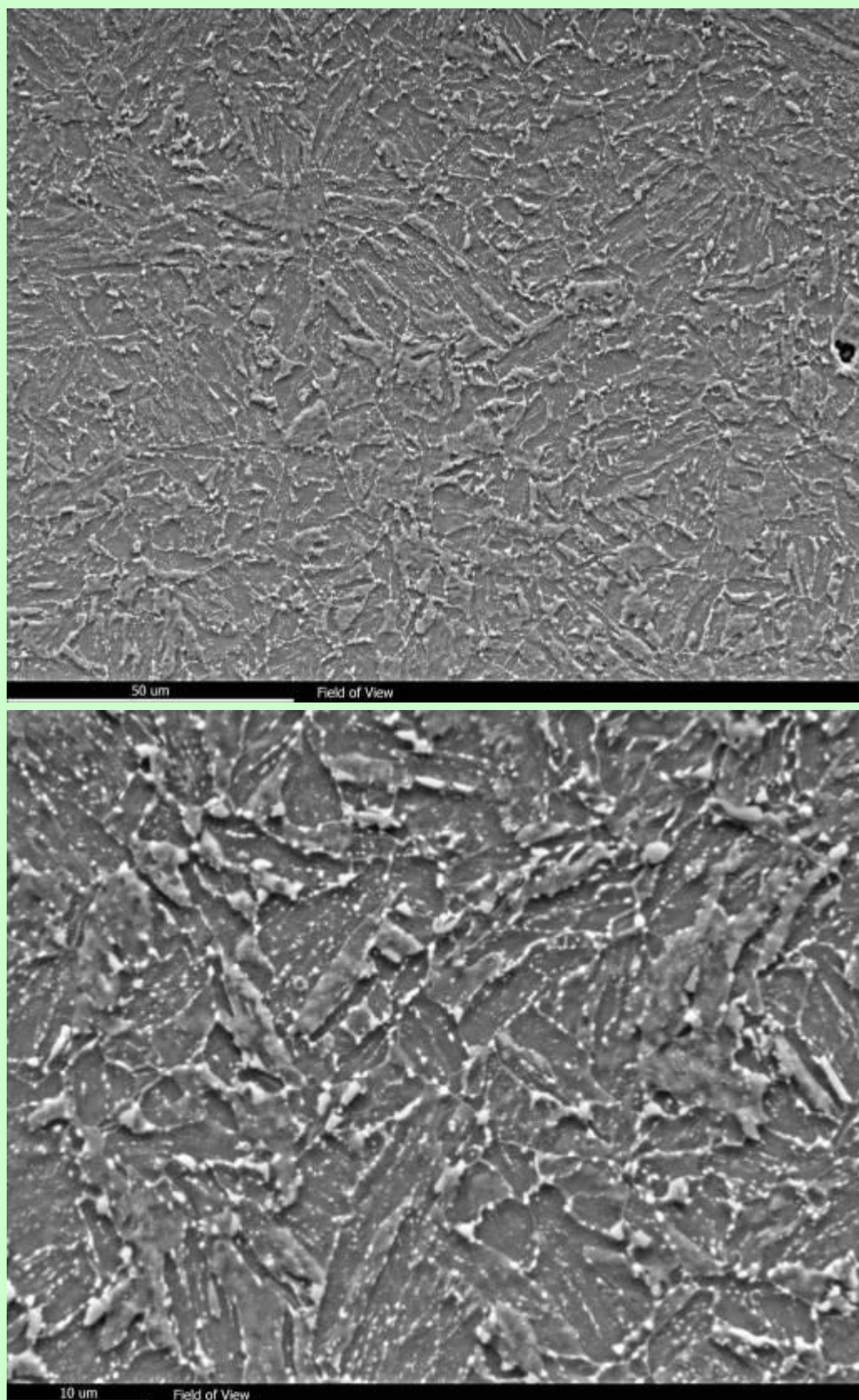


Рисунок 3.12. Микроструктура металла муфты НКТ из стали марки 25Г2Ф после проведения лабораторного отпуска при температуре 700°С продолжительностью 1 час с закаленного состояния. Электронная, продольный шлиф.

3.1.2. результаты исследований механических свойств металла муфт НКТ из стали марки 25Г2Ф после проведения лабораторных термических обработок.

Механические свойства металла муфт НКТ из стали марки 25Г2Ф после различных режимов термической обработки представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2. Механические свойства металла муфт НКТ из стали марки 25Г2Ф после проведения лабораторных термообработок.

Режим термообработки	σ_B^*	$\sigma_{0,2}^*$	δ_5	HRC
	МПа		%	ед.
Нормализация	840	700	22,0	25,5
Отпуск 600°C	870	730	16,5	26,0
Отпуск 700°C	740	620	21,0	21,0
Закалка	1560*	-	-	49,0
Закалка + отпуск 600°C	1000	950	16,0	33,5
Закалка + отпуск 700°C	770	650	22,0	23,5
* Примерное значение, полученное пересчетом твердости				

Металл муфт НКТ из стали марки 25Г2Ф после нормализации характеризуется высокой прочностью, твердостью и идентичен состоянию металла на исследованных ранее муфтах НКТ.

После проведения отпуска при температуре 600°C нормализованного металла муфт, прочностные свойства металла несколько выросли, но снизилась пластичность, это можно объяснить распадом остаточного аустенита.

Отпуск нормализованного металла при температуре 700°C привел к существенному понижению прочностных свойств, относительно нормализованного состояния, что объясняется распадом бейнитной структуры.

Закалка металла в воду с температуры 920°C привела к значительному росту прочности (до 1500МПа), что обуславливается мартенсито-бейнитной структурой.

Режим термической обработки, включающий в себя закалку и низкий отпуск при температуре 600°C привел к значительному росту прочностных свойств металла относительно исходного состояния.

Отпуск закаленного металла при температуре 700°C при относительно высокой прочности позволил повысить пластичность металла. Однако, такой отпуск был недостаточен для обеспечения требований стандарта ISO 15156 к сероводородстойким низколегированным сталям: получено значение твердости 23,5 HRC, а стандарт ограничивает твердость 22 HRC

3.1.3. Результаты коррозионных испытаний металла муфт НКТ из стали марки 25Г2Ф после проведения лабораторных термических обработок

Результаты исследований коррозионной стойкости стали марки 25Г2Ф после различных термических обработок представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3. Результаты коррозионных испытаний стали марки 25Г2Ф после различных термических обработок.

Режим ТО	Ø, мм	t, °C	pH исх.	pH в конце исп.	H ₂ S, ppm	Напряжение от предела текучести, %	Нагрузка, кгс	Время, час.
Нормализация	3,75	22,4	2,70	3,15	2548	70	386,56	36
Отпуск 600°C	3,75	23,1	2,70	2,97	2608	70	386,56	24
Отпуск 700°C	3,80	22,3	2,68	3,02	2590	70	396,94	720*
Зак. + отп. 600°C	3,80	21,6	2,68	2,93	2581	70	396,94	24
Зак. + отп. 700°C	3,75	22,8	2,70	2,98	2596	70	386,56	84
* образец не разрушился								

В результате проведенных исследований коррозионной стойкости металла муфт НКТ из стали марки 25Г2Ф после различных термических обработок, установлено:

- металл в нормализованном состоянии характеризуется низкой стойкостью к развитию СКРН. Разрушение испытуемого образца произошло по истечении 36 часов.

- металл подвергнутый термической обработке, включающей в себя нормализацию и последующий отпуск при температуре 600°C разрушился в течении 24 часов.

- режим термической обработки нормализация + высокий отпуск при температуре 700°C привел к значительному увеличению коррозионной стойкости металла: испытуемый образец выдержал испытания продолжительностью 720 часов.

- металл после проведения заковки и отпуска при температуре 600°C отличается низкой стойкостью к коррозионному растрескиванию, разрушение произошло в течении 24 часов.

- отпуск закаленной структуры при температуре 700°C привел к незначительному росту стойкости металла к СКРН относительно отпуска при температуре 600°C, разрушение произошло за 84 часа.

Полученные результаты согласуются с рекомендациями ISO 15156 – наилучшую стойкость к СКРН показали образцы, твердость которых менее 22,0 HRC.

Выводы

По результатам проведенных исследований влияния термической обработки на структуру, механические и коррозионные свойства металла муфт НКТ из стали марки 25Г2Ф можно сделать следующие выводы:

- после нормализации микроструктура металла представлена бейнитом, состоящим из реек бейнитного феррита с цементитными выделениями по их границам. В структуре наблюдаются микрообъемы остаточного аустенита. Металл после нормализации отличается высокой прочностью и твердостью (σ_B – 840Мпа и 25,5 ед. HRC). Достаточно высокое относительное удлинение обусловлено наличием остаточного аустенита (δ_5 – 22,0%). Металл муфты

после термической обработки, включающей в себя нормализацию, не обладает стойкостью к сульфидному коррозионному растрескиванию под напряжением (в процессе лабораторных коррозионных испытаний, металл разрушился через 36 часов при нагрузке 70% от минимально-гарантированного предела текучести).

- отпуск нормализованной структуры при температуре 600°C, продолжительностью 1 час, приводит к распаду остаточного аустенита на смесь феррита и мелкодисперсных карбидов. При этом прочностные свойства увеличиваются, а относительное удлинение падает ($\sigma_B - 870 \text{ МПа}$, $\delta_5 - 16,5\%$). Повышения коррозионной стойкости не происходит: время до разрушения составляет 24 часа.

- отпуск нормализованной структуры при температуре 700°C, продолжительностью 1 час, приводит к распаду бейнитной структуры на феррито-карбидную смесь. Прочность металла понижается ($\sigma_B - 740 \text{ МПа}$) относительное удлинение при этом составляет $\delta_5 - 21,0\%$. Проведенные коррозионные испытания показывают, что после термообработки по данному режиму, стойкость к развитию трещин СКРН возрастает: при нагрузке 70% от минимального гарантированного предела текучести металла муфты группы К, разрушения не произошло в течении 720 часов.

- после закалки в воду с температуры 920°C, формируется мартенсито-бейнитная структура. Вероятнее всего, аустенит оставшийся не превращенным в бейнитном интервале, при дальнейшем охлаждении частично превратился в мартенсит. На границах бывшего аустенитного зерна и между мартенситными рейками наблюдаются микрообъемы остаточного аустенита. Прочность металла после проведения закалки достигает 1500 МПа.

- в процессе отпуска закаленной структуры при температуре 600°C происходит распад мартенсито-бейнитной структуры на феррито-карбидную смесь. Зерна феррита унаследовали свою форму и размер от реек мартенсита. Карбидная составляющая структуры представлена мелкодисперсными

округлыми выделениями. Процесса рекристаллизации феррита не наблюдается. Прочность металла при данном режиме термообработки достигает σ_b 1000Мпа, а относительное удлинение δ_5 – 16,0%. Это обуславливает низкую стойкость к развитию СКРН: разрушение испытуемого образца произошло через 24 часа.

- отпуск закаленной структуры при температуре 700°C приводит к распаду закаленной мартенсито-бейнитной структуры на феррито-карбидную смесь, процессов рекристаллизации не наблюдается, при этом существенно понижается прочность и повышается пластичность (σ_b – 770Мпа, δ_5 – 22,0%). При сравнении с микроструктурой полученной в результате отпуска при температуре 600С выявлено, что повышение температуры отпуска приводит к коагуляции карбидов в структуре. Соответственно такая термообработка не пригодна для повышения коррозионной стойкости, что подтверждается данными полученными при проведении коррозионных испытаний: разрушение испытуемого образца произошло через 84 часа.

Таким образом, в результате проведенных исследований о влиянии режима термической обработки на структуру, механические и коррозионные свойства металла муфт НКТ из стали марки 25Г2Ф установлено:

1. Режимы термической обработки закалка с отпуском 600-700°C, для стали марки 25Г2Ф не обеспечивают повышения коррозионных свойств.
2. Наибольшей стойкостью к развитию сульфидного коррозионного растрескивания под напряжением является металл подвергнутый режиму термической обработки, включающей в себя нормализацию и последующий отпуск при температуре 700°C.
3. Проведение дальнейших исследований бейнитной структуры полученной после нормализации стали марки 25Г2Ф является перспективными с точки зрения повышения ее коррозионных свойств.

3.2. Выбор альтернативных материалов для использования в средах содержащих сероводород

Ранее в лаборатории ООО «ИТ-Сервис» проводились исследования стойкости труб и муфт НКТ из стали марки 30ХМА. Трубы были изготовлены по ТУ1308-206-0147016-2002, группа прочности Л по ГОСТ 633.

Химический состав металла трубы представлен в Таблице 3.4, механические свойства представлены в таблице 3.5.

Таблица 3.4. Химический состав исследуемых сталей

Марка стали	Содержание элементов, %										
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Cu	Mo	V	Al	S	P
30ХМА	0,32	0,27	0,50	0,91	0,12	0,17	0,15	0,03	0,031	0,005	0,007

Таблица 3.5. Механические свойства металла исследуемых труб

Марка стали	Нормативный документ	Группа прочности	Одноосное растяжение				Ударный изгиб, Дж/см ² / ДВС*, %		Твердость HRB	Стойкость к растрескиванию σ_{th} , % от $\sigma_{0,2}$ (NACE TM0177 метод A)
			σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_T / σ_B	δ_5 , %	KCV +20°C	KCV -40°C		
30ХМА	ТУ1308-206-0147016-2002	Л	791	712	0,90	20,8	227/100	208/100	100	75

Исходя из полученных результатов проведенных исследований, установлено, что трубы из стали 30ХМА, отличаясь высокой прочностью, показали приемлемый результат по сопротивляемости развитию сульфидного коррозионного растрескивания под напряжением. Пороговое напряжение для данной марки стали составило 75%. Данные исследования подтверждены результатами проведенных промысловых испытаний и успешной эксплуатации труб из марки стали 30ХМА в условиях месторождений содержащих высокую концентрацию сероводорода.

В подтверждение данной рекомендации ниже будет рассмотрено разрушение муфт НКТ из стали марки 30ХМА в условиях месторождения, содержащего высокую концентрацию сероводорода.

3.2.1. Результаты исследования муфты НКТ из стали марки 30ХМА разрушившейся при эксплуатации

На рисунке 3.13 представлен вид разрушившейся муфты из стали марки 30ХМА после эксплуатации в течении 760 суток на месторождениях с большой концентрацией сероводорода. В области близ торца муфты имеются следы от сухарей ключа. Магистральная хрупкая трещина развилась на всю длину муфты. На изломе хорошо виден шевронный рельеф, что свидетельствует о хрупком механизме развития магистральной трещины. Большая часть излома почти перпендикулярна стенкам (зона ускоренного развития трещины). Очаг зарождения трещины расположен близ торца муфты во вмятине от сухарей ключа задержки.

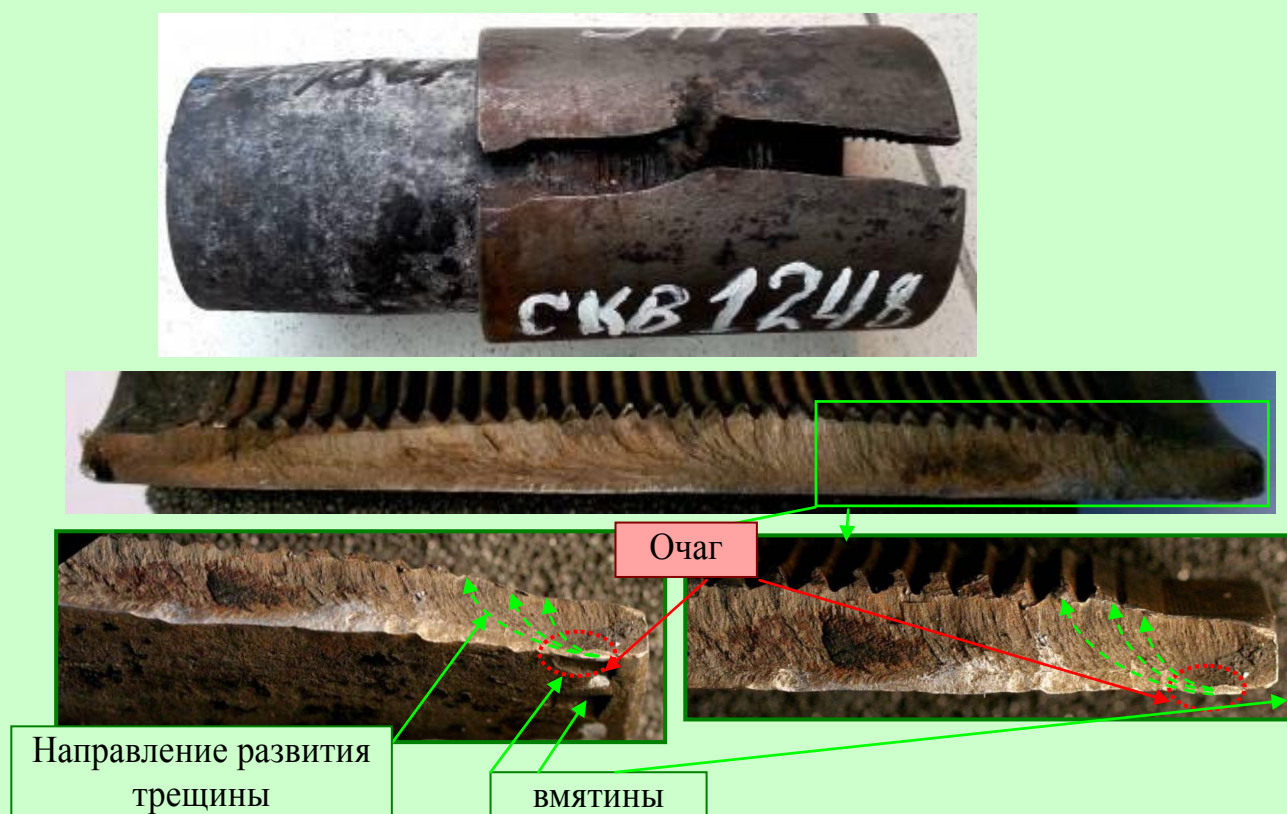


Рисунок 3.13. Вид разрушившейся муфты из стали марки 30ХМА после эксплуатации в течении 760 суток.

Химический состав исследованной муфты представлен в таблице 3.6. Муфта изготовлена из стали марки 30ХМА, по содержанию вредных примесей металл соответствует требованиям ГОСТ 633.

Таблица 3.6. Химический состав исследованной муфты НКТ из стали 30ХМА.

Марки- ровка	Массовая концентрация, %											
	Fe	C	Si	Mn	Cr	Ni	Cu	V	Mo	Al	S	P
30ХМА	Осн.	0,30	0,29	0,52	0,86	0,07	0,02	<0,01	0,16	0,04	0,003	0,014
Сталь марки 30ХМА ГОСТ 4543-71												
≥	Осн.	0,26	0,17	0,40	0,80				0,15	-		
≤		0,33	0,37	0,70	1,10	0,30	0,30	0,05	0,25		0,025	0,025
Требования ГОСТ 633-80												
≤	-										0,045	0,045

Механические свойства исследованной разрушившейся муфты НКТ из стали марки 30ХМА представлены в таблице.

Таблица 3.7. Механические свойства исследованной муфты НКТ из стали 30ХМА.

Марки- ровка	σ_B	$\sigma_{0,2}$	δ_5	KCV		HRC
				+20°C	-40°C	
	МПа		%	Дж/см ²	Дж/см ²	Ед.
30ХМА	850	740	17,5	170	166	24,5 – 27,5
Требования ГОСТ 633-80, группа прочности К и Л						
К	≥	687	491	12,3	Не регламентируется	
	≤	Не регламентируется				
Л	≥	758	654	12,3	Не регламентируется	
	≤	-	862	-		

Механические свойства материала, соответствуют требованиям ГОСТ 633-80, к группе прочности Л. Твердость материала находится в диапазоне 24,5-27,5 ед. HRC. Материал муфты характеризуется высокой ударной вязкостью и хладостойкостью. Таким образом, в исходном состоянии, в отсутствие воздействия коррозионно-активной среды, металл муфты не склонен к хрупкому разрушению даже в при динамических нагрузках и при пониженной температуре. Следует отметить повышенную твердость металла муфты. В соответствии со стандартом ИСО 15156 металл, имеющий

твёрдость более 22 HRC может быть подвержен растрескиванию и охрупчиванию в сероводородсодержащих средах.

Металлографические исследования материала аварийной муфты проводились на продольном полнотолщинном микрошлифе с использованием оптического и электронного микроскопов. Характерная микроструктура материала муфты представлена на рисунке 3.14.

Структура металла муфты мелкозернистая, однородная по сечению и представлена феррито-карбидной смесью. Структура соответствует термической обработке: закалка + высокотемпературный отпуск. Структурной полосчатости металла не выявлено. В структуре можно наблюдать ориентировку выделения карбидов, сохранившуюся от бывших мартенситных или бейнитных игл. В структуре наблюдаются зерна рекристаллизованного феррита. Металл с такой структурой должен характеризоваться одновременно высокой прочностью и высокой трещиностойкостью.

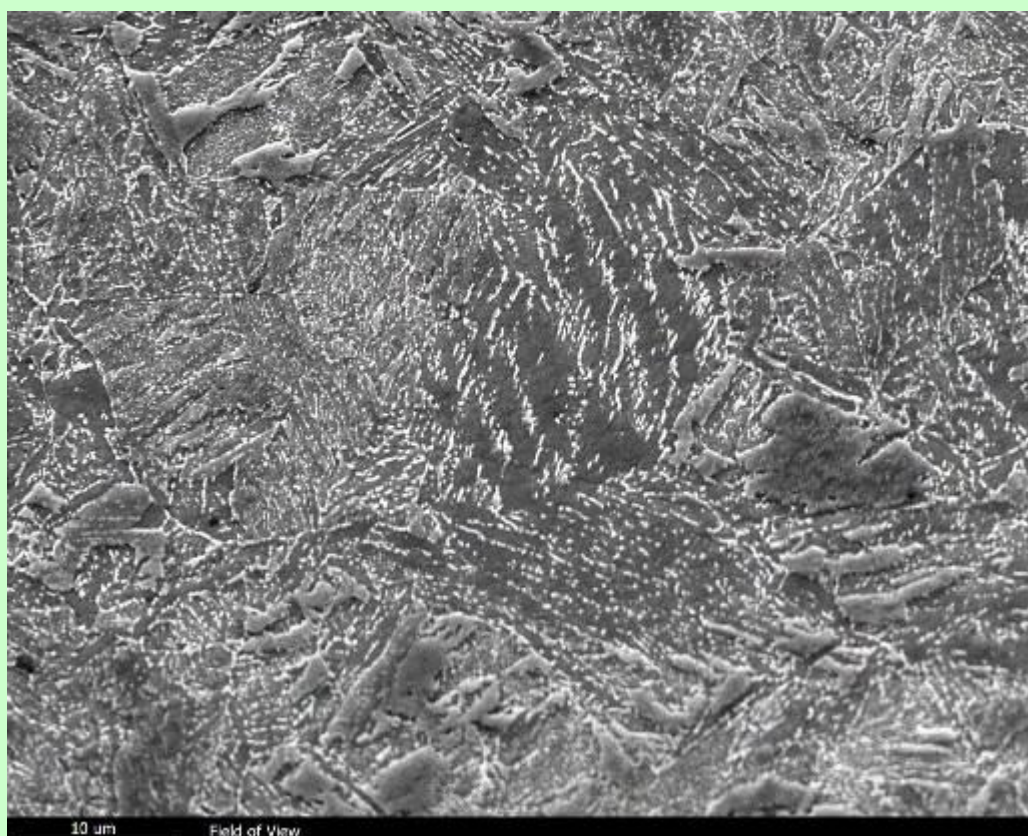
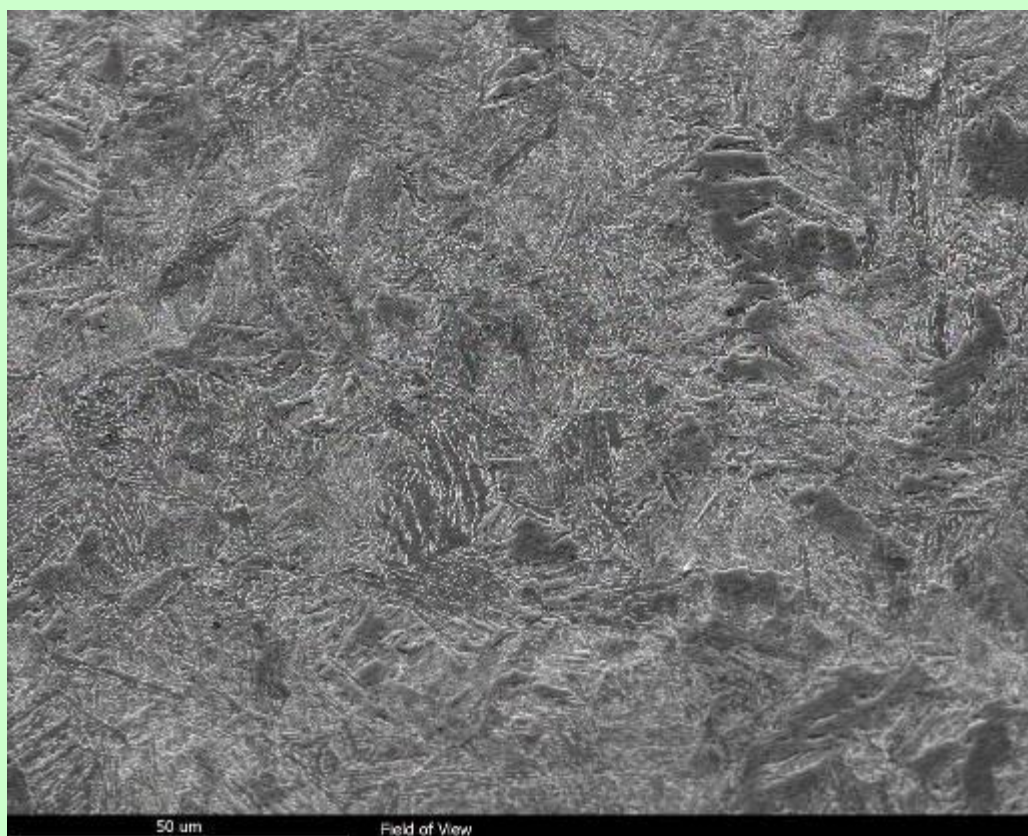


Рисунок 3.14. Характерная микроструктура материала муфты НКТ из стали марки 30ХМА.

С целью определения причин разрушения аварийной муфты был произведен металлографический анализ поперечного шлифа, изготовленного перпендикулярно поверхности излома в области очага развития трещины (рисунок 3.15).

Вид шлифа и микроструктура в области очага представлены на рисунках 3.16 – 3.17. Несмотря на благоприятную микроструктуру и высокую трещиностойкость (вязкость) металла, под вмятинами от ключей обнаружены трещины. Трещины развиваются вдоль волокна, сформировавшегося при пластической деформации под воздействием ключа. Следует отметить, что глубина вмятин в данном случае превышает 1 мм, степень деформации металла под вмятинами существенно превышает 10%.

Металл в области трещин покрыт продуктами коррозии, содержащими сульфиды (рисунок 3.18). Таким образом, деформированный по воздействию ключей металл подвергался воздействию сероводородсодержащей среды. Наклепанный металл обладает повышенной чувствительностью к зарождению и росту трещин сульфидного коррозионного растрескивания под напряжением (СКРН). В соответствии с требованиями стандарта ИСО 15156 метал, имеющий степень остаточной холодной деформации более 5% непригоден для использования в средах, содержащих сероводород.

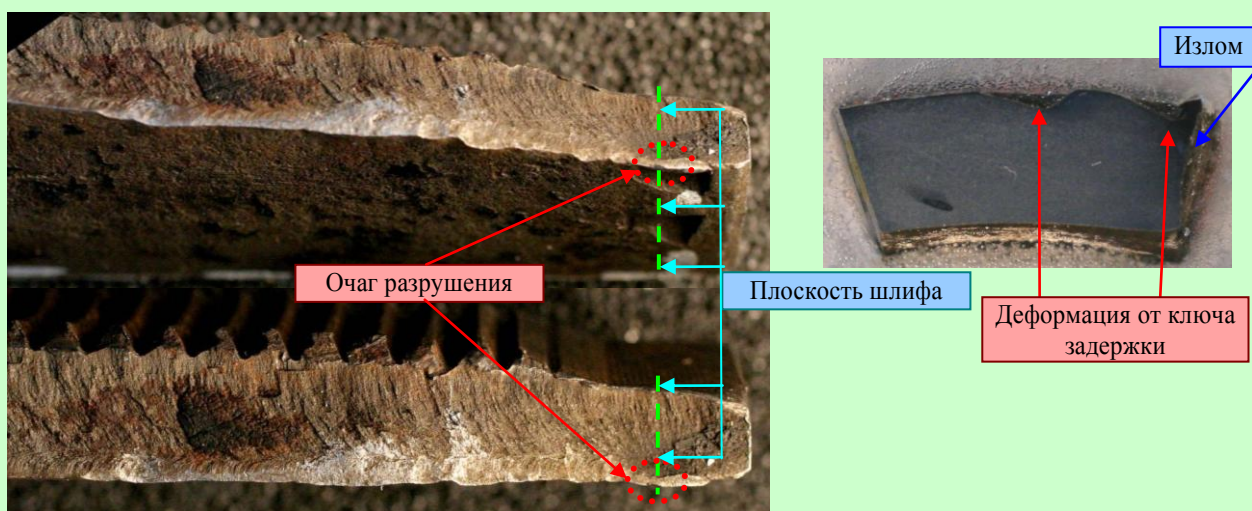


Рисунок 3.15. Схема вырезки поперечного металлографического шлифа через очаг трещины.

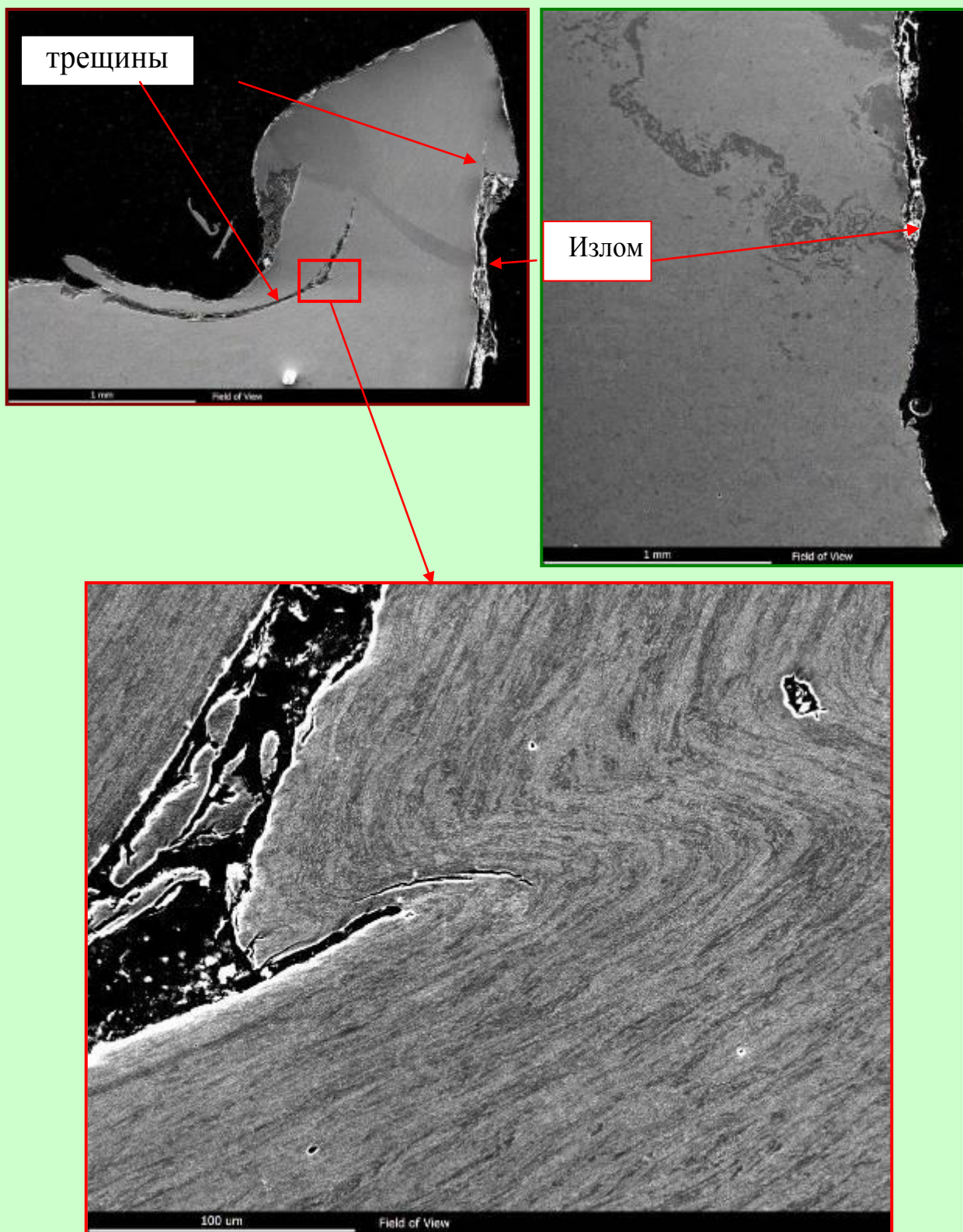


Рисунок 3.16. Микроструктура в области очага развития трещины, поперечный шлиф

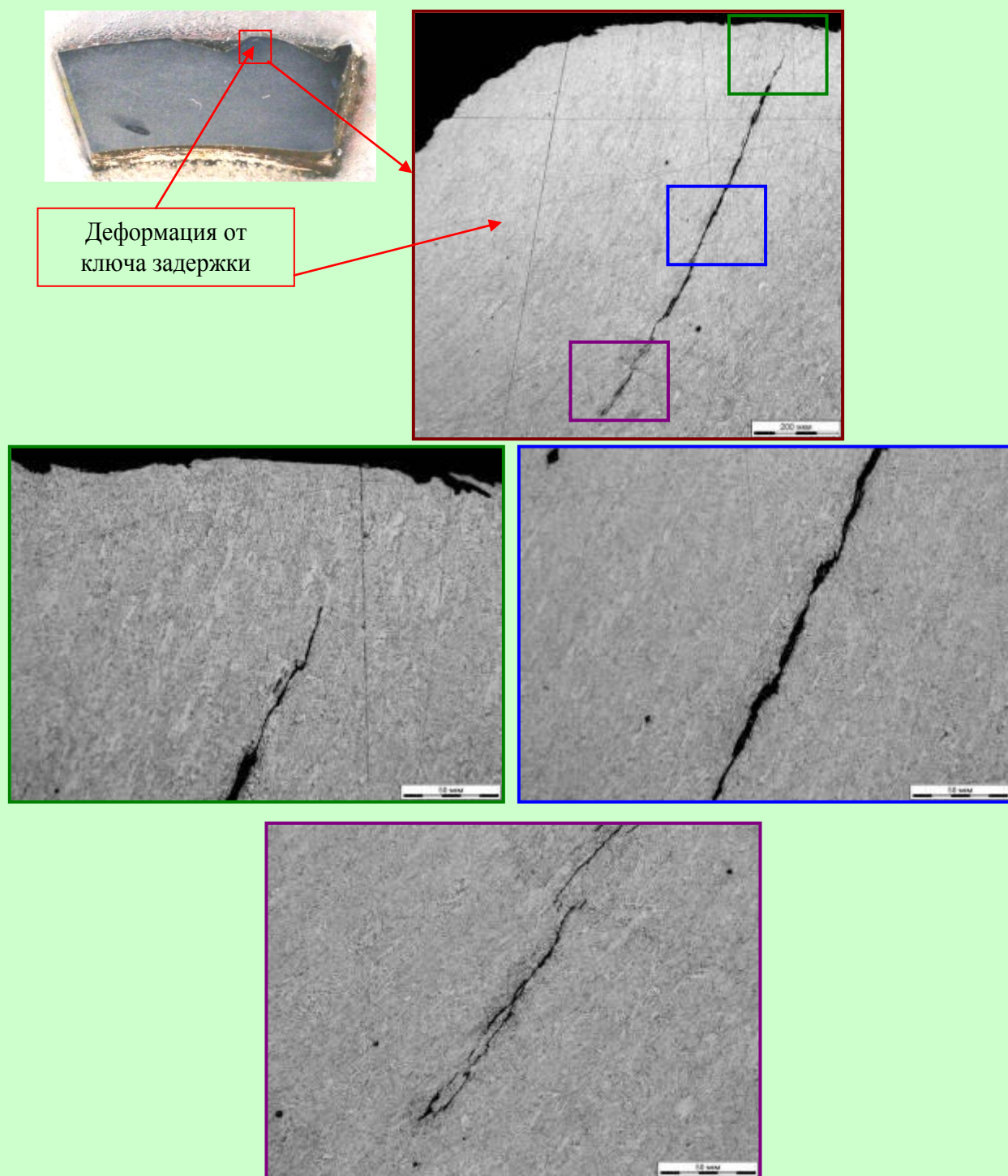
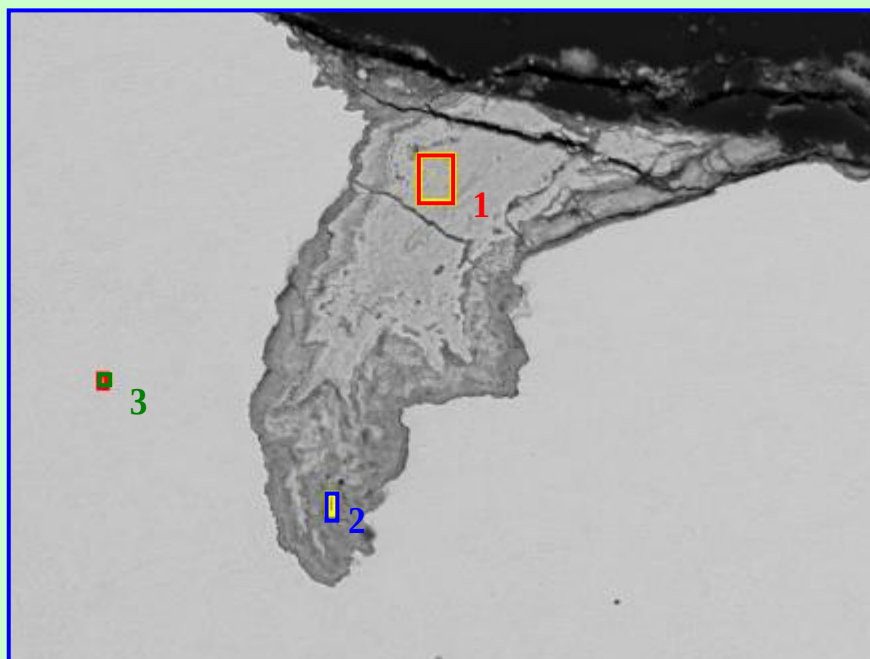


Рисунок 3.17. Микроструктура в области очага развития трещины,
поперечный шлиф



	%	Fe	C	O	Si	S	K	Ca	Cr	Mn
1	At	38,25	10,80	13,97	-	35,57	-	-	01,20	00,21
	Wt	57,67	03,50	06,04	-	30,79	-	-	01,68	00,32
2	At	31,06	08,00	57,75	-	01,29	00,41	00,23	00,89	00,37
	Wt	60,06	03,33	31,99	-	01,43	00,55	00,32	01,61	00,71
3	At	80,73	08,71	08,30	00,68	-	-	-	00,97	00,61
	Wt	92,98	02,16	02,74	00,40	-	-	-	01,04	00,70

Рисунок 3.18. Химический состав отложений продуктов коррозии во вторичной трещине на наружной поверхности муфты.

Таким образом, трещины под вмятинами могли образоваться или сразу в результате механического воздействия ключа или в процессе эксплуатации в результате воздействия на металл сероводорода и насыщения деформированного ключом участка атомарным водородом.

Зарождение магистральной трещины связано с развитием одной из трещин под вмятиной. Дальнейшее распространение магистральной трещины происходило по хрупкому механизму и не сопровождалось существенной пластической деформацией. Хрупкий механизм развития магистральной трещины обусловлен воздействием коррозионной среды, содержащей сероводород, поскольку при испытаниях на воздухе металл муфты показал удовлетворительную ударную вязкость и, соответственно, трещиностойкость.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разрушение всех исследуемых муфт из стали 25Г2Ф связано с развитием сульфидного коррозионного растрескивания под напряжением (СКРН). Низкая стойкость стали к СКРН связана тем, что ее микроструктура представляет собой неотпущенный верхний бейнит, который характеризуется высокой твердостью и хрупкостью. Таким образом, разрушение обусловлено неправильным выбором материала для эксплуатации в средах содержащих сероводород.
2. Для исследования влияния термической обработки на стойкость стали 25Г2Ф к СКРН была проведена серия лабораторных опытов. В результате установлено:
 - при охлаждении на воздухе из аустенитной области (нормализации) сталь закаливается на бейнит, при этом она обладает низкой стойкостью к СКРН;
 - закалка стали в воду приводит к формированию мартенситно-бейнитной структуры. Отпуск закаленной стали в диапазоне температур 600-700С не позволяет существенно повысить стойкость стали к СКРН.
 - отпуск нормализованной стали с бейнитной структурой при температуре 600С приводит к его упрочнению, а при 700 – к разупрочнению, что связано с карбидными превращениями в стали. Наилучшей стойкостью к СКРН обладает сталь после нормализации и отпуска 700С. Данный режим термической обработки является перспективным для дальнейших исследований
3. Анализ имеющихся на рынке освоенных материалов показал, что на настоящий момент наиболее пригодным материалом муфт НКТ, предназначенный для эксплуатации в H_2S -содержащих средах, является сталь марки 30ХМА после закалки и отпуска.
4. По результатам проведенных исследований разрушившихся при эксплуатации муфт из стали марки 25Г2Ф со структурой

неотпущенного бейнита были даны рекомендации об их исключении из эксплуатации на скважинах содержащих сероводород. Это позволило существенно уменьшить аварийность, снизить затраты на ремонт скважин и минимизировать потери добычи нефти на месторождениях ПАО «Оренбургнефть» и АО «Уралнефтесервис».

Список использованных источников

1. Ажогин Ф.Ф. Коррозионное растрескивание и защита высокопрочных сталей / Ажогин Ф.Ф. – М.: - Металлургия, 1974.
2. Акользин А. П. Кислородная коррозия оборудования химических производств / Акользин А. П. Жуков А. П. – М.: Химия, 1985г.
3. Артамошкин С.В. Влияние микроструктуры и неметаллических включений на склонность низколегированных сталей к сульфидному разрушению под напряжением / Артамошкин С.В., Астафьев В.И., Тетюева Т.М. Физико-химическая механика материалов. – 1991. Т. 2.7. – № 6 – С. 60-66.
4. Арчаков Ю.И. Водородная коррозия стали / Арчаков Ю.И. – Москва: Металлургия, 1985
5. МР. Расчеты и испытания на прочность. Методы механических испытаний материалов. Определение трещиностойкости трубных статей в условиях сульфидного коррозионного растрескивания под напряжением /Астафьев В.И., Полилов А.Н., Тетюева Т.Е., Шмелев П.С. - М.: Госстандарт, 1993. 36 с.
6. Астафьев В.И. Методы механических испытаний металлов. Определение трещиностойкости трубных сталей в условиях сульфидного коррозионного растрескивания под напряжением / Астафьев В.И., Тетюева Т.В., Полилов А.Н., Шмелев П.С., Казаков В.А. - Самара: изд-во СамГУ,1995.24с.
7. Астафьев В.И. Оценка склонности сталей к сульфидному коррозионному растрескиванию под напряжением / Астафьев В.И., Рагузин Д.Ю., Тетюева Т.В., Шмелев П.С. // Зав. Лаборатория. – 1994. – №1. – С. 37-40.
8. Ботвина Л. Р. Закономерность повреждаемости низколегированных сталей в коррозионно-активных сероводородсодержащих средах /

- Ботвина Л. Р., Тетюева Т. В., Крупнин С. А. // Физико-химическая механика материалов, 1990, N 2, с. 27-33.
9. Ботвина Л. Р. Кинетика разрушения конструкционных материалов / Ботвина Л. Р. - М.: Наука, 1989г.
 10. Герцог Э. Коррозия металлов./ Герцог Э. - М.: Metallurgia, 1964. 11
 11. Гоник А.А. Коррозия нефтепромыслового оборудования и меры ее предупреждения / Гоник А.А. – М., "Недра", 1976.
 12. Гуляев А.П. Металловедение / Гуляев А.П. – Москва: Metallurgia 1986.
 13. Гутман Э.М. Защита газопроводов нефтяных промыслов от сероводородной коррозии / Гутман Э.М., Гетманский М.Д., Клапчук О.В., Кригман Л.Е. - М.: Недра, 1988.
 14. Дорофеев А.Г. Обработка стали для защиты от сульфидного растрескивания / Дорофеев А.Г., Лившиц Л.С., Медведева М.Л. – Москва: Metallurgia, 1977. – С.25-26.
 15. Иофа З.А. Влияние сероводорода, ингибитора и pH среды на скорость электрохимических реакций и коррозию железа / Иофа З.А., Кам Фан Лыонг. // Защита металлов, 1974, т.10, N3, С.300-303.
 16. Иофа З.А. О механизме ускоряющего действия сероводорода на реакцию разряда ионов водорода на железе / Иофа З.А., Кам Фан Лыонг. // Защита металлов, 1974, т.10, №1, С.17-21.
 17. Иоффе А.В. Влияние легирования хромом на развитие коррозионно-механического разрушения нефтепроводных труб в месторождениях с высокой агрессивностью транспортируемых сред / Иоффе А.В., Ревякин В.А., Борисенкова Е.А., Князькин С.А. // Вектор науки Тольяттинского Государственного Университета. – 2010. – №4(14) – С. 47-49.

18. Иоффе А.В. Коррозионно-механическое разрушение насосно-компрессорных труб углеродистых и легированных сталей при эксплуатации в средах, содержащих сероводород / Иоффе А.В., Тетюева Т.В., Выбойщик М.А., Князькин С.А., Зырянов А.О. // Металловедение и термическая обработка металлов. - Москва, 2012. №10. – С.4-9.
19. Иоффе А.В. Коррозионно-механическое разрушение трубных сталей в процессе эксплуатации / Иоффе А.В., Тетюева Т.В., Ревякин В.А. и др. // Металловедение и термическая обработка металлов. – Москва, 2012. №10. – С.22-28.
20. Иоффе А.В. Насосно-компрессорные трубы высокой коррозионной стойкости / Иоффе А.В., Тетюева Т.В., Выбойщик М.А., Трифонова Е.А. // МиТОМ. - 2010. - №1. - С.24-31.
21. Иоффе А.В. Особенности развития коррозионной повреждаемости нефтепроводных труб при эксплуатации в условиях Западной Сибири / Иоффе А.В., Выбойщик М.А., Борисенкова Е.А., Князькин С.А. // Актуальные проблемы прочности: Сб. мат. ч. 2. – Витебск, 2010. – с.197-199.
22. Испытания сталей и сварных соединений в наводороживающих средах. Стеклов О.И., Бодрихин Н.Г., Кушнаренок В.М. и др. - М.: Металлургия, 1992.
23. Карпенко Г.В. Коррозионное растрескивание сталей / Карпенко Г.В., Василенко И.И. -К.: Техніка, 1971.
24. ГОСТ 53678 Материалы используемые для сред содержащих сероводород. ч2-3
25. Новиков И.И. Теория термической обработки металлов изд. 4 / Новиков И.И. – Москва: Металлургия, 1986.
26. Саакян Л.С. Защита нефтепромыслового оборудования от коррозии. / Саакян Л.С., Ефремов А.П. - М.: Недра, 1982.

27. Стандарт NACE MR-0175/ISO 15156-2:2003. Металлические материалы с сопротивлением сульфидному растрескиванию под напряжением, предназначенные для нефтепромыслового оборудования.
28. Стеклов О.И. Стойкость материалов и конструкций коррозии под напряжением / Стеклов О.И. – Москва: Машиностроение, 1990г.
29. Структура и коррозия металлов и сплавов: Атлас. Справ. изд. /Сокол А.Я., Ульянин Е.А., Фельдгандлер Э.Г. и др. - М., Metallurgy, 1989.
30. Тетюева Т. В. Стадийность множественного разрушения низколегированных сталей в среде сероводорода / Тетюева Т. В., Ботвина Л. Р., Иоффе А. В. // МиТОМ, 1998, N2, С. 14 – 22.
31. Шрейдер А.В. Влияние водорода на нефтяное и химическое оборудование / Шрейдер А.В., Шпарбер И.С., Арчаков Ю.И. – М.: Машиностроение, 1976.
32. Dugstad. Mechanism of protective film formation during CO₂ corrosion of carbon steel / A. Dugstad. // Corrosion98 – 1998 – paper 31.
33. Artamoshkin S.V. Influence of microstructure and nonmetallic inclusions on sulfide stress corrosion cracking in low-alloy steels. / Artamoshkin S.V., Astafiev V.I. and Tetjueva T.V. // Proc., 10th Int.. Congr on Mater. Test. Budapest 199L - Budapest: SSME, 1991, vol. 1, pp. 299-305.
34. Grobner P.J. Development of higher strength H₂S-resistant steels for oil field applications / Grobner P.J., Sponseller D.L., Cias W.W. // Mater. Perform. 1975. V.14. No.6. P.35-43.
35. Han J. Roles of passivation and galvanic effects in localized CO₂ corrosion of mild steel / Han J., Yang Y., Nešić S. et al. // Corrosion. 2008. Paper № 08332.
36. J. P. Hirth. Effects of hydrogen on the properties of iron and steel / J. P. Hirth // Metallurgical transactions A, 1980, Vol. 11A, pp. 861-890.

37. J. Sojka. Effects of internal hydrogen on behavior of A508.3 steel at low temperatures / J. Sojka, J. Galland, L. Hyspecka, M. Tvrdy // Mechanisms and Mechanics of Damage and Failure, Proceedings of the 11th Biennial European Conference on Fracture - ECF 11 - ed. J. Petit, 1996, Vol. 2, pp. 1563 -1568.
38. Mora-Mendoza J.L., Turgoose S. Fe₃C influence on the corrosion rate of mild steel in aqueous CO₂ systems under turbulent flow conditions // Corrosion. 2002. Science 44. P. 1223-1246.
39. Shiaparelli E. Relation between different inclusion-matrix interfaces in steels and susceptibility to hydrogen embrittlement / Shiaparelli E., Prado S., Tiebas J. J., Garibaldi J. // Journal of material science, 1992, Vol. 27, N8, pp. 2053-2060.
40. Shuqi Zheng. Effect of hydrogen and inclusions on the tensile properties and fracture behavior of A350LF2 steels after exposure to wet H₂S environments / Shuqi Zheng, Yameng Qi, Changfeng Chen, Shengyi Li // Corrosion. 2012. Science 60. P. 59–68.
41. Липатов Р.А. Коррозионно-механическое разрушение муфт НКТ, изготовленных из стали марки 22Г2Ф / Липатов Р.А., Иоффе А.В., Седых А.А.// XXII Уральской школы металловедов-термистов, посвященная 100-летию со дня рождения профессора А.А. Попова Актуальные проблемы физического металловедения сталей и сплавов; VII Международная школа с элементами научной школы для молодежи «Физическое материаловедение» Сб. мат., - Тольятти Изд. ТГУ, - 2016. - С. 77-79.
42. Иоффе А.В. Надежность элементов погружного оборудования при эксплуатации в условиях коррозионно-активных сред. Расследование причин преждевременных отказов / Иоффе А.В., Липатов Р.А., Зырянов А.О. // Инженерная практика № 1-2/2017г. Москва - 2017. - С. 30-42.