

УДК 620.194

РОБОТОЗДАТНІСТЬ СТАЛІ 35ХФ У СІРКОВОДНЕВИХ СЕРЕДОВИЩАХ

Г. В. ЧУМАЛО

Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів

Досліджено корозійні та корозійно-механічні властивості низьколегованої сталі 35ХФ у сірководневих середовищах. Визначено корозійну тривкість та опірність ініційованому воднем розтріскуванню різних плавок цієї сталі в розчині NACE та синтетичній морській воді. Встановлено опірність сірководневого корозійному розтріскуванню під напруженням сталі у розчині NACE. Показано, що сталь 35ХФ можна використовувати для виготовлення відповідальних деталей водопідіймальної колони для перекачування пластової води.

Ключові слова: *сталь, сірководень, корозійне розтріскування, корозійна тривкість, ініційоване воднем розтріскування, пластова вода.*

Сірководень, який міститься у технологічних продуктах багатьох галузей промисловості, – надзвичайно агресивний компонент, що спричиняє корозійні, корозійно-водневі та корозійно-механічні руйнування обладнання. Конструкційні матеріали вибирають, ураховуючи їх механічні властивості та результати про корозійну тривкість і опірність розтріскуванню в технологічних середовищах, які частково отримують з досвіду експлуатації, а на стадії проектування – на підставі лабораторних досліджень.

Стандарт NACE MR0175-96 [1] встановлює умови для газових і нафтових родовищ, за яких слід використовувати матеріали, тривкі до сірководневого корозійного розтріскування під напруженням (СКРН). Нестандартизованим, але загальноприйнятим критерієм опірності сталей СКРН вважають порогове напруження, визначене у сірководневого розчині NACE (5% NaCl + 0,5% CH₃COOH + H₂S_{sat}, рН 3...4, 20°C) на базі 720 h: якщо $\sigma_{SSC} \geq 0,8\sigma_{0,2}$, сталь придатна до експлуатації. Під час експлуатації обладнання у середовищах з високим вмістом сірководню (нафті й газі, пластових водах) тріщини в сталях утворюються не лише внаслідок СКРН, але і в результаті воднем ініційованого розтріскування (ВІР). Під останнім розуміють зародження тріщин за відсутності навантажень під дією високого тиску молекулярного водню біля внутрішніх дефектів (включень), розшарувань, поверхневого пухиріння (блістерінг). ВІР проявляється в утворенні внутрішньо-структурних тріщин, переважно орієнтованих вздовж напрямку вальцювання труб та інших деталей. Сталі досліджують на схильність до ВІР, оскільки такий тест обов'язковий під час вибору матеріалів для трубопроводів та іншого обладнання, призначених для транспортування продуктів з домішками сірководню.

Слід зауважити, що чутливість сталей до СКРН залежить від концентрації і парціального тиску H₂S. Якщо на родовищах з порівняно невисоким вмістом сірководню використовувати матеріали із завищеною тривкістю до СКРН та ВІР, то це призведе до невиправданих затрат на облаштування родо-

Контактна особа: Г. В. ЧУМАЛО, e-mail: gchumalo@ipm.lviv.ua

вищ, а якщо з недостатньою – може відбутися руйнування обладнання з непередбачуваними наслідками.

Нижче досліджено роботоздатність низьколегованої сталі 35ХФ у сірководневих середовищах та оцінено можливість її використання для виготовлення відповідальних деталей водопідіймальної колони для перекачування пластової води.

Матеріали та методи випробувань. Вивчали сталь 35ХФ (ТУ 39-0147016-122-2000) виробництва ВАТ “Нижньодніпровський трубопрокатний завод” (табл. 1 і 2). Сталь виплавлена в мартенівській печі, оброблена РЗМ, вакуумована та звальцьована. Досліджено зразки: від труби розміром 273×10,2 mm у вигляді сегмента висотою 130 mm (з труб виготовляють гільзи водопідіймальної колони); від прокату розміром 360×75 mm у вигляді сегмента висотою 130 mm і товщиною стінки 45 mm (для з’єднувальних замків-муфт та ніпелів); від поковок розмічених розмірів у вигляді сегмента від кільця висотою 130 mm (з поковок виготовляють з’єднувальні фланці).

Таблиця 1. Фактичний хімічний склад сталі 35ХФ (вміст елементів у mass.%)

Виріб	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Cu	Al	V
Труба, плавка 22742	0,33	0,55	0,26	0,004	0,007	0,60	0,24	0,05	0,027	0,064
Замки і фланці, плавка 21742	0,35	0,58	0,27	0,004	0,007	0,59	0,24	0,05	–	–

Таблиця 2. Вимоги до хімічного складу металу (ТУ 39-0147016-122-2000) (вміст елементів у mass.%)

Сталь	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Al	V
35ХФ	0,26... 0,36	0,45... 0,65	0,17... 0,37	≤0,015	≤0,015	0,5... 0,7	0,2... 0,5	0,02... 0,04	0,06... 0,1

Деталі виготовлені і термічно оброблені на ТОВ “Дніпропетровський завод бурового обладнання” згідно з ТУ 27.2-32698053-007-2005 на водопідіймальну колону для відкачування пластових вод: $\sigma_B = 550$ МПа (не менше), $\sigma_{0,2} = 450...620$ МПа. Фактичні механічні властивості металу виробів: $\sigma_B = 690$ МПа, $\sigma_{0,2} = 500$ МПа для труби; $\sigma_B = 550$ МПа, $\sigma_{0,2} = 450$ МПа для замків та фланців. Для оцінки опірності СКРН випробовували стандартні зразки діаметром робочої частини 6,4 mm під статичним навантаженням на установках важільного типу. Експерименти виконано згідно зі стандартом NACE TM0177-90 [2] у сірководневому розчині NACE (5% NaCl + 0,5% CH₃COOH, насичення H₂S до 3500 mg/l, рН 3,0; 22±3°C).

Для визначення схильності до ВІР [3] ненапружені плоскі зразки витримують впродовж 96 h (за необхідності витримку збільшують до ~200 h) у сірководневому розчині. Швидкість корозії визначали масометричним методом за втратою маси зразка за одиницю часу з одиниці поверхні: $K_m = (m_0 - m_1) / S\tau$, g/(m² · h), де m_0 – маса вихідного зразка, g; m_1 – маса зразка після випробувань, g; S – площа поверхні зразка, m²; τ – час випробувань, h.

Корозивними середовищами для досліджень швидкості корозії та схильності до ВІР служили стандартний розчин NACE та розчин-імітатор пластових вод нафтових родовищ, насичений сірководнем. Склад розчину-імітато-

ра, розрахований на основі аналізу пластових вод 40 нафтових родовищ Тюмені та Долинського нафтового родовища, такий: $\text{Na}^+ + \text{K}^+ - 15,96 \text{ g/l}$, $\text{Ca}^{2+} - 2,30 \text{ g/l}$, $\text{Mg}^{2+} - 0,335 \text{ g/l}$, $\text{K}^+ - 0,179 \text{ g/l}$, $\text{Cl}^- - 27,26 \text{ g/l}$, $\text{SO}_4^{2-} - 1,20 \text{ g/l}$, $\text{HCO}_3^- - 2,35 \text{ g/l}$, $\text{CO}_3^{2-} - 0,78 \text{ g/l}$. Загальна мінералізація – $49,48 \text{ g/l}$, рН 6,3...6,4 (до насичення сірководнем), після насичення розчину $\text{H}_2\text{S} - \text{pH} \sim 5,0$.

Результати випробувань та обговорення. Схильність сталі до СКРН (табл. 3) досліджували за напружень, визначених замовником (ТОВ “Дніпропетровський завод бурового обладнання”): для труб – $0,8\sigma_{0,2 \text{ min}}$ та $0,7\sigma_{0,2 \text{ min}}$, де $\sigma_{0,2 \text{ min}} = 500 \text{ МПа}$; для замків та фланців – $0,7\sigma_{0,2 \text{ min}}$ та $0,6\sigma_{0,2 \text{ min}}$, де $\sigma_{0,2 \text{ min}} = 450 \text{ МПа}$

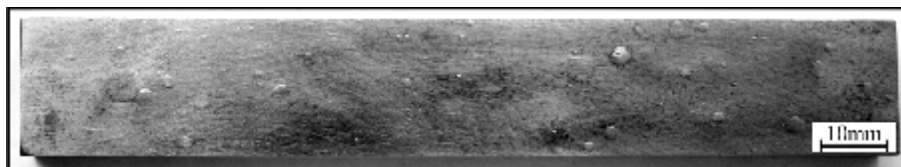
Таблиця 3. Сірководневе корозійне розтріскування під напруженням зразків ($\varnothing 6,4 \text{ mm}$) зі сталі 35ХФ

Найменування виробу	$\sigma_{0,2 \text{ min}}$, МПа	Навантаження σ_{SSC} , МПа	$\sigma_{SSC} / \sigma_{0,2 \text{ min}}$	Час до руйнування, h
Труба, плавка 22742	500	400	0,8	620
	500	350	0,7	720*
Замки, плавка 21742	450	315	0,7	720*
	450	270	0,6	720*
Фланці, плавка 21742	450	315	0,7	720*
	450	270	0,6	720*

*) зразки не зруйнувалися за вказаний час випробувань.

Як бачимо, зразки (плавка 21742) пройшли повний цикл випробувань за напружень $0,7\sigma_{0,2 \text{ min}}$ і $0,6\sigma_{0,2 \text{ min}}$, порогове напруження становить $0,7\sigma_{0,2 \text{ min}}$, що відповідає 315 МПа . Це свідчить про високу опірність матеріалу СКРН під напруженням і підтверджує можливість застосування прокату та поковки зі сталі 35ХФ для виготовлення деталей обладнання, яке працює в контакт з технологічними сірководневими середовищами. Встановлено, що лише два зразки з п'яти не зруйнувалися впродовж 720 h під навантаженням $0,8\sigma_{0,2 \text{ min}}$. Мінімальний час до руйнування 620 h . Під навантаженням $0,7\sigma_{0,2 \text{ min}}$ усі зразки витримали повну базу випробувань і не зруйнувалися. Це свідчить про опірність СКРН сталі під напруженням $0,7\sigma_{0,2 \text{ min}}$.

Зразки (плавка 21742) успішно пройшли випробування у пластовій воді, насиченій сірководнем, та розчині NACE і не виявили схильності до ВІР ні через 96 h , ні через 200 h . Не зафіксовано також поверхневого пухиріння (блістерів) на поверхні зразків. Зразки (плавка 22742) у середовищі NACE зазнали пухиріння (див. рисунок).



Зразок з трубної сталі після випробувань на ВІР у розчині NACE.

Specimens from the pipe steel after HIC testing in NACE solution.

Однак у менш агресивному середовищі-імітаторі пластової води всі зразки з трубної сталі успішно пройшли випробування і не зазнали ВІР та пухиріння. Результати досліджень швидкості загальної корозії зразків зі сталі

35ХФ, виконані у сірководневих середовищах NACE та розчині-імітаторі пластової води, подано в табл. 4.

Таблиця 4. Швидкість корозії зразків зі сталі 35ХФ

Найменування виробу зі сталі 35ХФ	Розчин NACE		Розчин-імітатор пластової води +H ₂ S (нас.)	
	g/(m ² ·h)	mm/year	g/(m ² ·h)	mm/year
Труба, плавка 22742	0,4761	0,5304	0,0829	0,0924
Замки, плавка 21742	0,5556	0,6190	0,0759	0,0846
Фланці, плавка 21742	0,5201	0,5794	0,0847	0,0944

Встановлено, що середні значення швидкості корозії зразків різних плавків у середовищі NACE знаходяться в межах 0,5304...0,6190 mm/year, а в синтетичній пластовій воді 0,0846...0,0944 mm/year. Отже, середовище NACE значно агресивніше, оскільки в середньому швидкість загальної корозії зразків у пластовій воді в 6,4 рази нижча, ніж у ньому.

ВИСНОВКИ

Виявлено, що вальцьована та кована сталь 35ХФ має високу опірність СКРН; її порогове напруження становить $0,7\sigma_{0,2 \text{ min}}$, що відповідає 350 МПа для трубної сталі та 315 МПа для прокату та ковки (замки та фланці). Показано, що замки та фланці у пластовій воді, насиченій сірководнем, та розчині NACE не виявили схильності до ВІР. Зразки з трубної сталі у середовищі NACE зазнали пухиріння, однак у менш агресивному середовищі-імітаторі пластової води цих ознак немає. Середні значення швидкостей корозії зразків зі сталі 35ХФ всіх видів (труба, замки, фланці) одного порядку і відрізняється суттєво. Враховуючи високу опірність СКРН, відсутність проявів поверхневого пухиріння та ВІР, а також невисоку швидкість загальної корозії у пластовій воді, сталь 35ХФ можна використовувати для виготовлення відповідальних деталей водопідіймальної колони, призначеної для перекачування пластової води.

РЕЗЮМЕ. Исследовано коррозионные и коррозионно-механические свойства низколегированной стали 35ХФ в сероводородсодержащих средах. Определена коррозионная стойкость и сопротивление растрескиванию, инициированному водородом, разных плавок этой стали в растворе NACE и синтетической морской воде. Установлена сопротивляемость сероводородному коррозионному растрескиванию под напряжением стали в растворе NACE. Показано, что ее можно использовать для изготовления ответственных деталей водоподъемной колонны для перекачки пластовой воды.

SUMMARY. Corrosion and corrosion- mechanical properties of 35ХФ low-alloy steel have been studied. Corrosion rate and hydrogen-induced cracking resistance for different melting of this steel in NACE solution and synthetic sea water have been determined. Sulfide stress corrosion cracking resistance of steel in NACE solution has been established. It has been shown that 35ХФ steel can be used for production of important elements of water-rising column, used for brine water transportation.

1. NACE Standard MR0175-96. Standard Material Requirements. Sulfide Stress Cracking Resistance Metallic Materials for Oilfield Equipment. – Houston, Tx.: National Association of Corrosion Engineers (NACE). – 1996. – 30 p.
2. NACE Standard TM0177-90. “Standard Test Method. Laboratory Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking in H₂S Environment”. – Houston, Texas, 1990. – P. 22.
3. NACE Standard TM0284 – 2003. Standard Test Method Evaluation of Pipeline and Pressure Vessel Steels for Resistance to Hydrogen – Induced Cracking. – Houston, Tx.: National Association of Corrosion Engineers (NACE), 2003. – 15 p.

Одержано 22.01.2010