

УДК 620.194.3

КОРОЗИЯ ТА МЕХАНІЧНЕ РУЙНУВАННЯ СТАЛЕЙ ДЛЯ ОБСАДНИХ ТРУБ ЗА ВПЛИВУ ПІДВИЩЕНИХ ТЕМПЕРАТУР ТА ТИСКУ ВУГЛЕКИСЛОГО ГАЗУ

М. С. ХОМА¹, В. А. ВИНАР¹, Б. М. ДАЦКО¹, В. Р. ІВАШКІВ¹,
М. Р. ЧУЧМАН¹, Ю. Я. МАКСІШКО¹, Р. Л. БУКЛІВ²

¹ Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів;

² Національний університет "Львівська політехніка"

Досліджено вплив температури та тиску вуглекислого газу на корозію та корозійно-механічне руйнування сталей класів міцності Q-125 та P-110 у модельній пластовій воді (МПВ). Електрохімічними дослідженнями виявлено, що на початку експозиції у МПВ при 25°C і тиску $P_{\text{CO}_2} = 0,1$ МПа корозія протікає за катодного контролю з водневою деполаризацією. Гравіметричні випробування в автоклаві засвідчили, що за зростання температури до 60°C та тиску до 6 МПа швидкість корозії цих сталей більша, ніж за стандартних умов. Встановлено, що границі плинності та міцності сталей у повітрі та МПВ за тиску $P_{\text{CO}_2} = 0,1$ МПа відрізняються незначно, а відносні видовження та звуження зменшуються суттєвіше для сталі Q-125. Корозивне середовище мало впливає на пластичні властивості сталі P-110. Фрактографічний аналіз виявив, що у повітрі їй притаманне в'язке руйнування, а сталі Q-125 – в'язко-крихке. За впливу МПВ за $P_{\text{CO}_2} = 0,1$ МПа у зламах зростає вміст складників крихкого руйнування.

Ключові слова: сталь, модельна пластова вода, вуглекислий газ, корозія, механічні властивості, структура, руйнування.

The influence of carbon dioxide temperature and pressure on corrosion and corrosion-mechanical fracture of steel elements of two steels of grades Q-125 and P-110 in model stratal water (MSW) are studied. Electrochemical studies show that at the beginning of exposure to MSW and at $t = 25^\circ\text{C}$ and $P_{\text{CO}_2} = 0.1$ MPa corrosion occurs under cathodic control with hydrogen depolarization. Gravimetric studies in the autoclave show that with increasing temperature and pressure to $t = 60^\circ\text{C}$ and $P_{\text{CO}_2} = 6$ MPa, the corrosion rate of these steels is higher than under standard conditions. It is found that the yield strength and strength of P-110 and Q-125 steels in air and in model stratal water at $P_{\text{CO}_2} = 0.1$ MPa differs slightly, and the relative elongations and narrowings decrease more significantly for Q-125 steel. For P-110 steel the corrosive environment has little effect on the plastic properties. Fractographic analysis shows that in air it is characterized by viscous fracture and for Q-125 steel mixed – viscous-brittle fracture. Under the influence of MSW at $P_{\text{CO}_2} = 0.1$ MPa the component of brittle fracture in fractures increases.

Keywords: steel, model stratal water, carbon dioxide, corrosion, mechanical properties, structure, fracture.

Вступ. Корозія металевих виробів у нафтогазовидобувній, хімічній, нафто-хімічній, енергетичній галузях промисловості, а також у будівництві – основна причина ($\approx 70\%$ випадків) виходу з ладу металоконструкцій, яка завдає значних економічних збитків через втрату до 30% металу, простоювання обладнання, недовироблення корисної продукції, витрати на ремонтні роботи і усунення несприятливих екологічних наслідків [1]. Під час вибору матеріалів для виготов-

лення обсадних труб (ОТ) важливо врахувати склад пластових вод, які є багатокомпонентними системами та мають високу електропровідність, що сприяє електрохімічній корозії [2]. Основними внутрішніми чинниками, які впливають на корозію та корозійно-механічне руйнування сталей ОТ, є вміст легувальних елементів, технологічних додатків, а також структура сталі, яка залежить від деформаційного і температурного оброблення під час їх виготовлення [3–7] і яку можна коригувати.

Найважчі умови експлуатації характерні для внутрішньої поверхні ОТ. Відомо, що вуглекислий газ пришвидшує їх корозію, а з підвищенням його парціального тиску зростає агресивність середовища, що пов'язано зі зниженням рН і утворенням вуглекислоти [8]. Встановлено [9, 10], що основними типами руйнування сталей під напруженням у середовищі з вмістом CO_2 є міжзеренне та кризьзеренне корозійне розтріскування. Тому актуально вивчити опірність трубних сталей корозії та руйнуванню у високомінералізованих пластових водах, щоб розробити рекомендації для використання низьколегованих матеріалів для виготовлення обладнання у нафтогазовидобувній галузі.

Методика дослідження. Випробовували сталь класу міцності Q-125 виробництва Voestalpine Tubulars GmbH & Co KG (Kindberg, Austria) та вітчизняну класу P-110, виготовлену згідно зі специфікацією API 5CT (табл. 1).

Таблиця 1. Хімічний склад сталей

Сталь	Вміст елементів, mass%										
	C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	Cu	Mo	Al	додатки
Q-125	0,32	0,25	0,81	0,0019	0,007	0,90	0,019	0,011	0,464	0,051	≈ 0,049
P-110	0,32	0,48	1,35	0,0019	0,015	0,15	0,104	–	0,013	0,011	≈ 0,076

Електрохімічні властивості сталей визначали у потенціодинамічному режимі, застосовуючи вольтамперометричну систему СВА-1Б-М. Електрод порівняння – хлоридерібний типу ЭВЛ-1М1, допоміжний – платиновий. Швидкість розгортання потенціалу 1 mV/s. Досліджували у модельній пластовій воді (МПВ) такого складу (mass%): 48,45 Cl^- ; 41,33 Na^+ ; 0,51 HCO_3^- ; 0,3 K^+ ; 6,5 Ca^{2+} ; 1,87 Mg^{2+} ; 0,04 SO_4^{2-} , насичений вуглекислим газом. Мікроструктуру і хімічний склад неметалевих включень сталей вивчали на сканівному електронному мікроскопі EVO 40XVP зі системою мікрорентгеноспектрального аналізу, використовуючи енергодисперсійний спектрометр INCA ENERGY 350.

Корозійні дослідження зразків виконували у лабораторному автоклаві АСКР-ТТ при 60°C і за тиску $P_{\text{CO}_2} = 6$ МПа в умовах, максимально наближених до внутрішньосвердловинних (з відтворенням складу пластової води). Для порівняння випробовували у МПВ за 25°C і тиску 0,1 МПа, які характерні для верхньої частини свердловини. Швидкість корозії розраховували за формулою $K_m = (m_0 - m)/(S \cdot \tau)$, де m_0, m – маса зразків до і після експерименту, відповідно, г; S – площа зразка, m^2 ; τ – час витримки у корозивному середовищі, h. Схильність до корозійно-механічного руйнування досліджували на установці УВП-6 за сталої швидкості деформації зразків 10^{-6} s^{-1} у лабораторному повітрі та корозивно-активному середовищі. Визначали їх час до руйнування, зміну пластичності та міцності.

Результати досліджень та їх обговорення. Встановили, що сталь класу міцності Q-125 має мартенситну структуру (рис. 1a), де мартенсит представлений смугами темних і світлих голок, натомість, сталь P-110 володіє ферито-перлітно-бейнітною будовою зі здебільшого дрібнодисперсним пластинчастим перлітом та подекуди глобулярним, а зерна фериту неправильної форми з бейнітом всередині (рис. 2b).

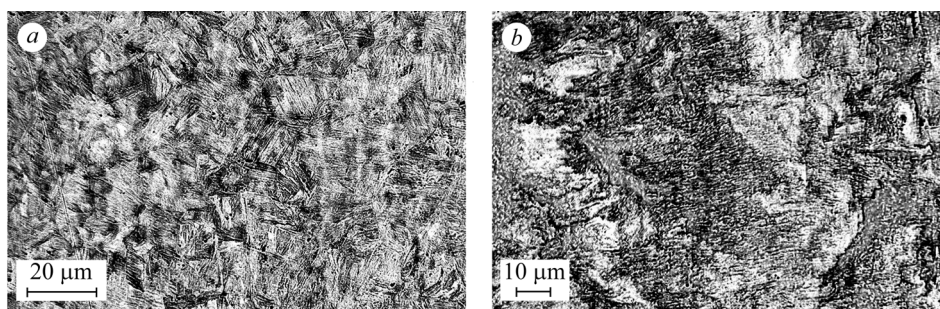


Рис. 1. Структура сталей Q-125 (a) та P-110 (b).

Fig. 1. Structure of Q-125 (a) and P-110 (b) steels.

Гравіметричним методом виявили (табл. 2), що швидкість корозії низьколегованих сталей Q-125 з мартенситною структурою та P-110 з ферито-перлітно-бейнітною у МПВ, насиченій вуглекислим газом, за 25°C та експозиції 504 h однакова та становить 0,296 g/(m²·h). Дослідженнями у лабораторному автоклаві встановили, що за підвищення температури від 25 до 60°C та тиску CO₂ у МПВ до 6 МПа швидкість їх корозії зростає (табл. 2), причому середня швидкість корозії сталі Q-125 більша на ~ 6,1%, ніж сталі P-110.

Таблиця 2. Швидкість корозії низьколегованих сталей у МПВ

Сталі	Час, h	K , g/(m ² ·h)	l , mm/year	i , mA/cm ²	K , g/(m ² ·h)	l , mm/year	i , mA/cm ²
		$t = 25^\circ\text{C}; P = 0,1 \text{ МПа}$			$t = 60^\circ\text{C}; P = 6 \text{ МПа}$		
P-110	504	0,315	0,33	0,03	2,313	2,575	0,221
Q-125		0,296	0,329	0,028	2,454	2,753	0,236

За температури 60°C і тиску 6 МПа у МПВ для сталей Q-125 (рис. 2a) та P-110 (рис. 2b) характерна нерівномірна корозія з виразками глибиною ~ 100... 150 μm. При 25°C у насиченій вуглекислим газом МПВ корозія рівномірна з поодинокими неглибокими виразками.

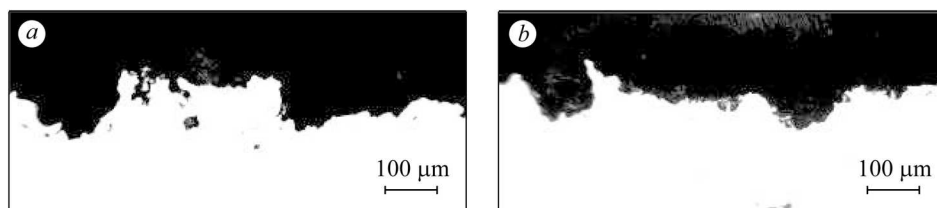


Рис. 2. Характер корозійних пошкоджень сталей Q-125 (a) та P-110 (b) після випроб у МПВ при $t = 60^\circ\text{C}; P = 6 \text{ МПа}, \tau = 504 \text{ h}$.

Fig. 2. Character of corrosion damage of Q-125 (a) and P-110 (b) steels after corrosion in model stratal water (MSW) at $t = 60^\circ\text{C}; P = 6 \text{ МПа}, \tau = 504 \text{ h}$.

Поляризаційні криві, зняті у МПВ за $t = 25^\circ\text{C}$ та тиску $P_{\text{CO}_2} = 0,1 \text{ МПа}$, свідчать, що потенціали корозії обох сталей практично однакові та рівні $-650 \pm 5 \text{ mV}$. Коефіцієнти Тафеля катодної реакції становлять у середньому 0,11 V на декаду. Це вказує на те, що основним катодним процесом за таких умов є воднева деполіаризація, яка може бути передумовою наводнювання сталі. Коефіцієнти Тафеля анодної реакції знаходяться в межах 0,076...0,084 V. Струми корозії становлять 0,01... 0,013 mA/cm². Корозія відбувається за катодного контролю (табл. 3; рис. 3).

Таблиця 3. Електрохімічні показники корозії сталей у МПВ

Сталі	E_{cor} , V	I_{cor} , mA/cm ²	b_a , V	b_c , V
P-110	-0,65	0,013	0,0787	0,1132
Q-125	-0,65	0,01	0,0842	0,1133

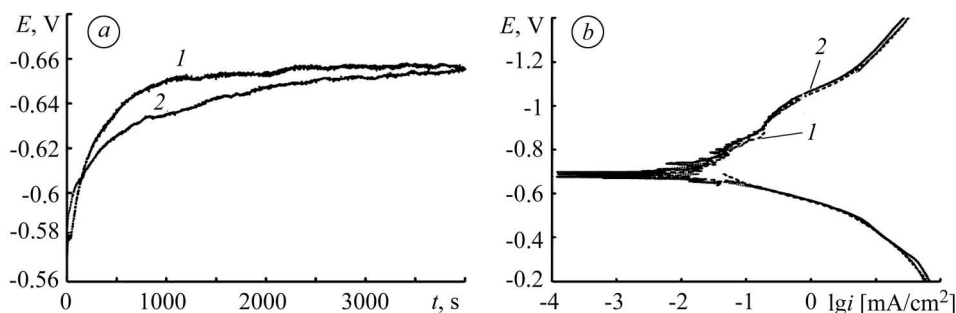


Рис. 3. Зміна потенціалу корозії в часі (а) та поляризаційні криві (b) сталей P-110 (1) та Q-125 (2) у МПВ за $t = 25^\circ\text{C}$ та $P_{\text{CO}_2} = 0,1$ МПа.

Fig. 3. Curves of corrosion potential changes in time (a) and polarization curves (b) of investigated P-110 (1) and Q-125 (2) steels in MSW at $t = 25^\circ\text{C}$ and $P_{\text{CO}_2} = 0.1$ МПа.

Струми корозії, визначені за масовим показником (табл. 2), приблизно втричі більші, ніж розраховані за поляризаційними кривими (рис. 3b, табл. 3). Отже, швидкість корозії з часом зростає внаслідок формування пухких продуктів корозії. За повільного розтягу границі плинності та міцності сталей у повітрі та МПВ за тиску $P_{\text{CO}_2} = 0,1$ МПа відрізняються незначно (табл. 4; рис. 4).

Таблиця 4. Механічні властивості сталей Q-125 та P-110

Сталі	Середовище	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	ψ , %	δ , %	τ , h
Q-125	Повітря	690	826	56,8	9,54	49,52
	МПВ	720	800	12,9	1,6	28,53
P-110	Повітря	330	520	65,5	17,0	69,13
	МПВ	330	530	39,2	16,9	53,73

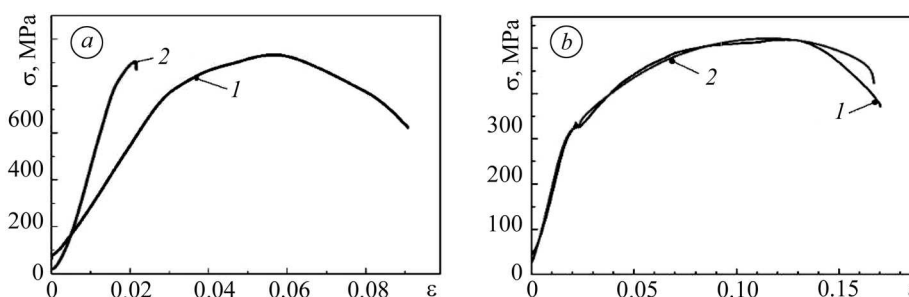


Рис. 4. Діаграма розтягу сталей Q-125 (а) та P-110 (b) у повітрі (1) та МПВ за температури 25°C та тиску $P_{\text{CO}_2} = 0,1$ МПа (2) з постійною швидкістю деформації 10^{-6} s⁻¹.

Fig. 4. Tensile diagram of Q-125 (a) and P-110 (b) steels in air (1) and in MSW at temperature 25°C and pressure $P_{\text{CO}_2} = 0.1$ МПа (2) with a constant strain rate of 10^{-6} s⁻¹.

Встановили, що корозивне середовище із вуглекислим газом ($P_{\text{CO}_2} = 0,1$ МПа) суттєво впливає на пластичні властивості сталі Q-125: відносне звуження ψ зни-

жується в $\sim 4,4$ рази (від 56,8 до 12,9%), а видовження δ – в ~ 6 разів (від 9,54 до 1,6%) (табл. 4), натомість, для сталі P-110 значення ψ знижується лише в $\sim 1,7$ разів, а δ змінюється несуттєво. За дії корозивного середовища також скорочується час до руйнування сталей – в $\sim 1,9$ та $\sim 1,3$ рази, відповідно. Такий вплив корозивного середовища, ймовірно, пов'язаний з різною схильністю сталей до наводнювання, що залежить від їх структури.

Отже, механічні властивості сталі P-110 менше змінюються за впливу МПВ ($P_{CO_2} = 0,1$ МПа), ніж сталі Q-125, хоча вона має в $\sim 1,6$ рази вищі значення границь міцності та плинності. Відносні звуження та видовження сталі P-110 як у повітрі, так і в середовищі більші, ніж сталі Q-125.

Фрактографічними дослідженнями встановили різний характер руйнування сталей. Для сталі P-110 у повітрі характерне в'язке руйнування (рис. 5a). На фрактограмах у середині шийки зруйнованого зразка виявили ямки внаслідок зародження, росту мікропор та подальшого їх злиття з утворенням та ростом тріщин. На верхній частині шийки руйнування відбувається шляхом відриву з локальним розшаруванням у площині руйнування. У середовищі механізм руйнування змінюється на в'язкий з елементами окрихчування (рис. 5b), оскільки площа в'язкого складника зменшується і зростає крихкого, що супроводжується множинним тріщиноутворенням. Тріщини на зламі більші за розміром як у напрямку поширення, так і у напрямку їх розкриття.

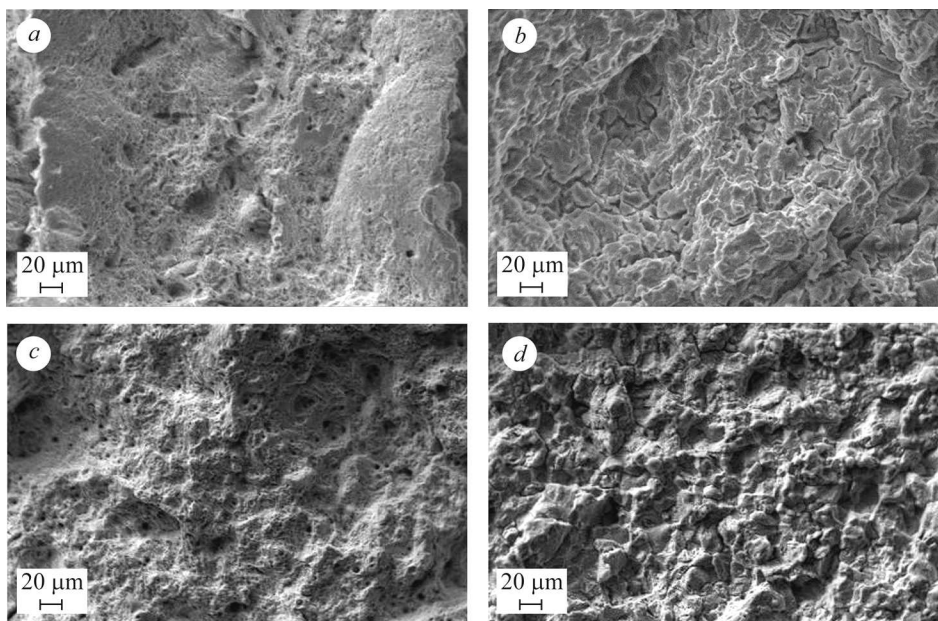


Рис. 5. Фрактографія зразків сталей Q-125 (a, b) та P-110 (c, d) після руйнування у повітрі (a, c) та МПВ (b, d) за сталої швидкості деформування 10^{-6} s^{-1} .

Fig. 5. Fractography of samples of Q-125 (a, b) and P-110 (c, d) steels after fracture in air (a, c) and in MSW (b, d) at a constant deformation rate of 10^{-6} s^{-1} .

Сталь Q-125 у повітрі за сталої швидкості деформації руйнується за змішаним в'язко-крихким механізмом: на поверхні зламу виявили ямки та пори внаслідок відриву, а також фасетки (рис. 5c). На відміну від сталі P-110 кількість і розмір тріщин тут зростає. Особливо чітко змінюється характер руйнування за впливу середовища: на зламі виокремлюються зерна, що свідчить про міжзерне руйнування з утворенням на межах зерен тріщин (рис. 5d).

Отже, фрактографічні дослідження засвідчили, що у повітрі сталь P-110 руйнується в'язко, а Q-125 – в'язко-крихко. За впливу МПВ за $P_{CO_2} = 0,1$ МПа в зламах зростає складник крихкого руйнування, що може свідчити про наводнювання сталей під час корозії з водневою деполяризацією. Сталь P-110 менш схильна до руйнування у МПВ за наявності вуглекислого газу, ніж сталь Q-125.

ВИСНОВКИ

Встановлено, що швидкість корозії сталей класів міцності P-110 та Q-125 у МПВ при 60°C та за тиску $P_{CO_2} = 6$ МПа у $\sim 7,8$ та $8,3$ рази більша, ніж при 25°C та тиску $0,1$ МПа, що пов'язано зі зростанням ефективності електродних процесів з підвищенням цих параметрів. Електрохімічними дослідженнями виявлено, що на початку експозиції у МПВ корозія відбувається за катодного контролю з водневою деполяризацією та швидкістю $0,01 \dots 0,013$ mA/cm^2 . Границі плинності та міцності обох сталей у повітрі та МПВ за тиску $P_{CO_2} = 0,1$ МПа відрізняються незначно, а відносні видовження та звуження змінюються суттєвіше: для сталі Q-125 – у ~ 6 та $4,4$ рази. У корозивному середовищі пластичні властивості сталі P-110 змінюються несуттєво: значення ψ знижується в $\sim 1,7$ рази, а δ змінюються незначно. Фрактографічні дослідження виявили, що у повітрі для сталі P-110 характерне в'язке руйнування, а для Q-125 – в'язко-крихке. За впливу МПВ за $P_{CO_2} = 0,1$ МПа в зламах зростає складник крихкого руйнування. Отже, МПВ за наявності вуглекислого газу менше впливає на руйнування сталі P-110, ніж Q-125.

1. Dergach T., Vakhrusheva V., and Sukhomlin G. On the modern requirements to the corrosion resistance of pipes made of especially low-carbon stainless steels for the nuclear power-generating industry // *Vopr. Atom. Nauki Tekh.* – 2008. – № 2 (92). – P. 73–77.
2. Development of new compositions for reducing the corrosive aggressiveness of oil-containing water / M. Shuryberko, M. Gomelya, N. Gluchenko, K. Chuprova, and T. Overchenko // *Technology audit and production reserves.* – 2018 – № 6/3 (44). – P. 25–30.
3. Хома М. С., Івашків В. Р., Галайчак С. А. Вплив структури сталей на корозію, наводнювання та корозійне розтріскування у сірководневих середовищах // *Фіз.-хім. механіка матеріалів.* – 2019. – **55**, № 2. – С. 121–125.
(Influence of the structure of carbon steels on the corrosion, hydrogenation, and corrosion cracking in hydrogen-sulfide media / M. S. Khoma, V. R. Ivashkiv, S. A. Halaichak, M. R. Chuchman, and Kh. B. Vasylyv // *Materials Science.* – 2019. – **55**, № 2. – P. 272–276.)
4. Corrosion cracking of ferrite-pearlitic steels of different structure in the hydrogen sulfide environment under static load / M. S. Khoma, V. R. Ivashkiv, M. R. Chuchman, Ch. B. Vasylyv, N. B. Ratska, and B. M. Datsko // *Proc. Struct. Integrity.* – 2018 – **13**. – P. 2184–2189.
5. Analytical model of oil pipeline overground transitions, laid in mountain areas / A. S. Velychkovych, A. V. Andrusyak, T. O. Pryhorovska, and L. Y. Ropyak // *Oil & Gas Sci. and Technol. – Rev. IFP Energies nouvelles.* – 2019. – **74**. – P. 9.
6. Ryakhovskikh I., Bogdanov R., and Ignatenko V. Intergranular stress corrosion cracking of steel gas pipelines in weak alkaline solution electrolytes // *Engng. failure analysis.* – 2018. – **94**. – P. 87–95.
7. Application of a deep eutectic solvent to prepare nanocrystalline Ni and Ni/TiO₂ coatings as electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction // V. S. Protsenko, D. A. Bogdanov, S. A. Korniy, A. A. Kityk, A. S. Baskevich, and F. I. Danilov // *Int. J. of Hydrogen Energy.* – 2019. – **44**. – P. 24604–24616.
8. Сизоненко А. В., Ткаченко М. В. Проблема корозії насосно-компресорних труб, що експлуатуються у вуглекислотних середовищах // *Нафтова інженерія.* – 2016. – № 1. – С. 163–168.
9. Environmental aspects of near-neutral pH stress corrosion cracking of pipeline steel / W. Chen, F. King, T. Jack, and M. Wilmott // *Metallurgical and Mat. Transact. A.* – 2002. – **33**. – P. 1429–1436.
10. Exploring the susceptibility of P110 pipeline steel to stress corrosion cracking in CO₂-rich environments / K. Majchrowicz, T. Brynk, M. Wieczorek, D. Miedzińska, and Z. Pakieła // *Engng. Failure Analysis.* – 2019. – 104. – P. 471–479.

Одержано 27.01.2021