

СТОЙКОСТЬ ИЗДЕЛИЙ ИЗ СТАЛИ МАРКИ 20ГЛ К СУЛЬФИДНОМУ КОРРОЗИОННОМУ РАСТРЕСКИВАНИЮ ПОД НАПРЯЖЕНИЕМ

© 2022

Н. М. Блажнов аспирант, инженер;
Самарский национальный исследовательский университет
имени академика С.П. Королёва;
nikita.blagnov@gmail.com

Е. А. Борисенкова кандидат технических наук, ведущий инженер;
ООО Научно-исследовательское производственное предприятие «Вальма»,
г. Самара;
Rudri@yandex.ru

М. В. Хардин кандидат технических наук, доцент;
Самарский национальный исследовательский университет
имени академика С.П. Королёва;
Khardin.mv@ssau.ru

Излагается краткий обзор истории развития отечественной и зарубежной нормативной документации в области испытаний на сульфидное коррозионное растрескивание под напряжением. Выявлена систематическая неоднозначность (дублируется во всем спектре рассмотренной нормативной документации) в выборе параметров испытательной среды и её влияние на трактовку полученных результатов. Проведена серия лабораторных испытаний, цель которых конкретизировать выбор наиболее благоприятных комбинаций параметров (сочетаний pH_2S/pH) испытательной среды.

Сероводород; сульфидное коррозионное растрескивание под напряжением; коррозионные испытания; агрессивная среда; нефтегазовые среды; трубопроводная арматура

Цитирование: Блажнов Н.М., Борисенкова Е.А., Хардин М.В. Стойкость изделий из стали марки 20ГЛ к сульфидному коррозионному растрескиванию под напряжением // Вестник Самарского университета. Аэрокосмическая техника, технологии и машиностроение. 2022. Т. 21, № 4. С. 88-96. DOI: 10.18287/2541-7533-2022-21-4-88-96

Проблема коррозии нефтяного оборудования на месторождениях с высоким содержанием сероводорода (H_2S) возникла сравнительно давно, но в последнее время стала более острой из-за резкого увеличения удельной частоты отказов добывающего оборудования [1].

На сегодняшний день нефтяные компании РФ заинтересованы в системном прогнозировании, контроле и выборе материалов для нефтяного оборудования и сопутствующих конструкций [2; 3]. Общеизвестно, что при эксплуатации материал оборудования зачастую контактирует со средой, содержащей коррозионно-активные компоненты, в том числе H_2S . При этом возможно существенное снижение механических свойств материалов. Если действующий коэффициент интенсивности напряжений (КИН) будет соотносим со значением понизившейся вязкости материала, произойдёт разрушение [4 – 6].

В работе был проведён анализ нормативно-технической документации, определяющей функционирование отрасли в последнее время.

Существующие разнообразные методы испытаний сталей и сплавов на коррозионное растрескивание (по виду образцов, составу коррозионной среды, по условиям испытаний – температуре, давлению и др.) можно разделить на три группы в зависимости от способа создания напряжённого состояния в образцах. Это испытания при постоянной деформации, постоянной нагрузке или при постоянной скорости нагружения [7]. Первые два вида испытаний широко используют для исследования материалов в

условиях эксплуатационных нагрузок. Для исследования поведения сталей и сплавов в средах с повышенным содержанием H_2S используют в основном второй вид испытаний – при постоянной нагрузке.

Подобные виды испытаний наиболее полно описаны в актуальных стандартах организации NACE (National Association of Corrosion Engineers), которая в настоящее время осуществляет деятельность в 130 странах мира [8]. К стандартам РФ, регламентирующим выбор и методику тестирования материалов в H_2S -средах относятся ГОСТ 26294-84, СТ ЦКБА 052-2008, а также руководящие документы отраслевых компаний [8 – 9].

Объектом исследования в данной работе является сталь 20ГЛ, широко применяемая в производстве задвижек клиновых литых (ЗКЛ) и другой трубопроводной арматуры. Одной из первых нефтяных компаний, разработавшей собственные единые технические требования (ЕТТ) к ЗКЛ, является нефтяная компания ПАО «НК «Роснефть». В 2014 году компанией был введен в действие нормативный документ «Методические указания компании. Единые технические требования. Задвижки клиновые № П1-01.05 М-0082 версия 1.00» (далее по тексту МУК ЕТТ ЗКЛ), в котором впервые были обозначены требования к стойкости к сульфидному коррозионному растрескиванию под напряжением (СКРН). Такое требование повлекло за собой необходимость регулярного проведения входного контроля и испытания материалов на стойкость к СКРН.

Позднее в МУК ЕТТ ЗКЛ версия 2.00 были внесены изменения, так как первая версия документа не учитывала требования ГОСТ Р 53678-2009. Кроме того, требования к материалам корпусных деталей ЗКЛ были введены на основе нормативного документа, внедрённого для контроля нефтегазопроводных труб (НГПТ), т.е. не была учтена разница в технологии изготовления, конструкции и условий эксплуатации ЗКЛ и НГПТ. В первой версии не были введены требования к химическому составу или маркам сталей. Не был установлен порядок проведения испытаний, в том числе не оговорено количество образцов.

В версии 2.00 МУК ЕТТ ЗКЛ появились требования к химическому составу материалов ЗКЛ (были обозначены допустимые интервалы содержания химических элементов). Необходимо отметить, что требования к СКРН остались без изменений, в том числе порядок проведения испытаний и количество образцов.

В версии 3.00 МУК ЕТТ ЗКЛ появилась классификация рабочих сред в зависимости от парциального давления H_2S и рекомендации по применению марок стали в зависимости от степени агрессивного воздействия. Кроме того, в этом документе устанавливались требования к порядку проведения испытаний и количеству образцов. Однако критерий оценки результатов испытаний стойкости к СКРН (допускаемое количество разрушившихся образцов) не был введен.

Необходимо отметить, что классификация рабочих сред введена в соответствии с зонами агрессивности, впервые приведёнными в стандарте NACE MR 0103, опубликованном в 1975 году [8]. На рис. 1 показаны условные области разграничения степени активности H_2S среды: цифрой 0 обозначена неагрессивная среда; далее с увеличением значения от 1 до 3 агрессивность возрастает. Для оценки стойкости материалов предусмотрены различные методики лабораторных испытаний.

В 2019 году в третью версию МУК ЕТТ ЗКЛ были введены изменения, в которых изменились требования к нагрузке при испытаниях на стойкость к СКРН. Испытательные среды остались без изменения.

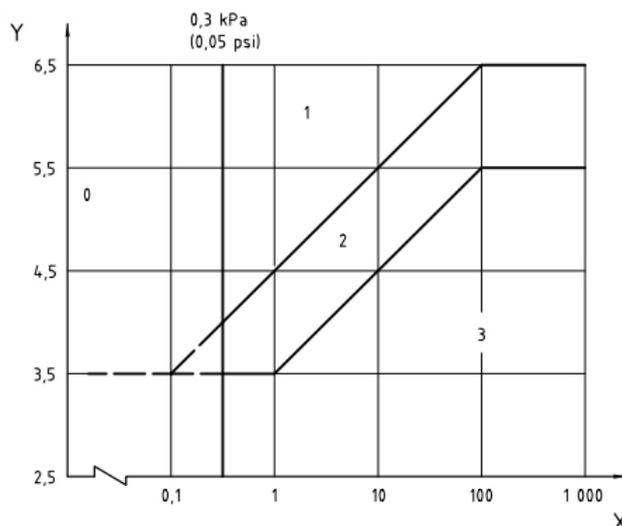


Рис. 1. Области сульфидного коррозионного растрескивания под напряжением углеродистых и низколегированных сталей (X – парциальное давление H₂S, кПа; Y – уровень pH)

Так как в третьей версии МУК ЕТТ ЗКЛ были внесены требования ГОСТ 53678-2009, аналогичные стандарту NACE MR 0103, возникла неоднозначность при выборе параметров испытательной среды: сочетание парциального давления H₂S и pH для зоны 1 может быть как 10/5,5, так и 100/6,5. Для зоны 2 – 10/4,5, так и 100/5,5. В табл. 1 приведены условия испытаний по ГОСТ 53678-2009.

Таблица 1. Условия испытаний образцов

pH	Требуемое парциальное давление H ₂ S для испытаний, кПа	
	Условия для зоны 1	Условия для зоны 2
3,5	–	1
4,0	0,3	–
4,5	1	10
5,5	10	100
6,5	100	–

Для уточнения и выбора режима испытаний был поставлен лабораторный эксперимент.

Материалы и испытания образцов

Испытываемые образцы были изготовлены из стали марки 20ГЛ. Данная сталь широко применяется для изготовления корпусных деталей трубопроводной арматуры методом литья. Отливки из стали 20ГЛ производятся по ГОСТ 977-88 и ГОСТ 21357-87. Изделия из стали 20ГЛ хладостойки (ударная вязкость не менее 19,6 Дж/см²) и могут применяться в районах с холодным климатом (исполнение ХЛ) по ГОСТ 15150.

Стойкость металла к растрескиванию оценивалась определением времени нагружения до разрушения. Образцы были помещены в сосуд с испытательным раствором (рис. 2), продуваемый инертным газом, и к ним прикладывали нагрузку, постепенно доводя её до требуемого значения.

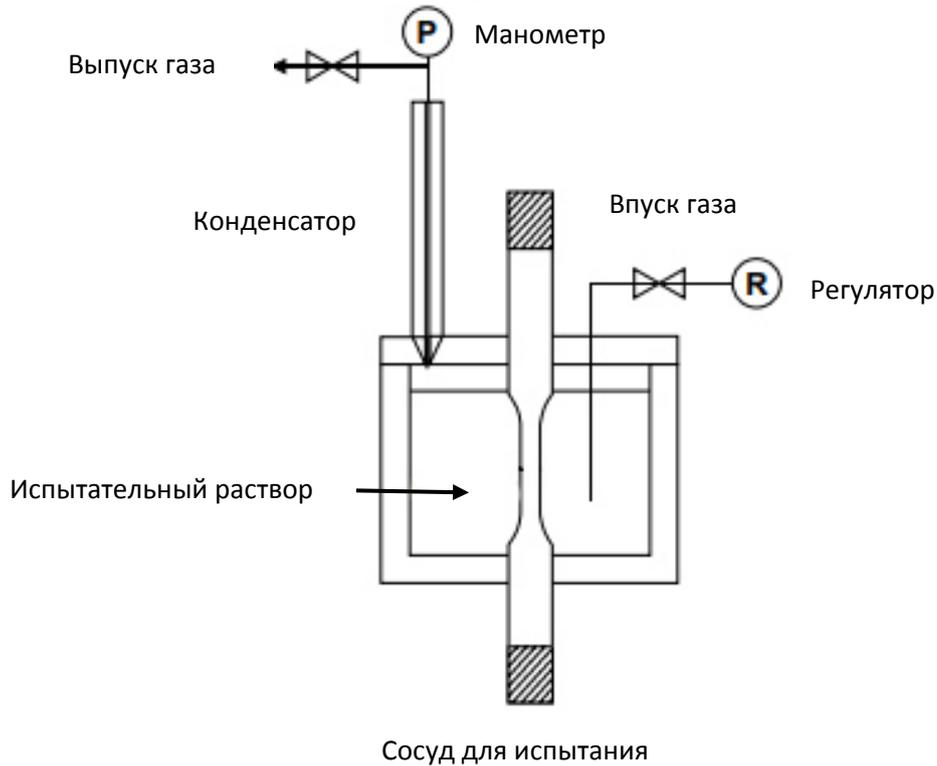


Рис. 2. Общая схема оборудования для испытаний

Для каждого режима испытаний было отобрано по 3 образца. Все образцы были нагружены постоянной нагрузкой, равной 72% от минимально гарантированного предела текучести в испытательных средах с различным сочетанием рН и сероводорода. Время испытаний составляло 720 часов. В табл. 2 приведены условия проведённых испытаний.

Таблица 2. Условия лабораторных испытаний на стойкость к сульфидному коррозионному растрескиванию под напряжением для эксплуатации в среде, содержащей H₂S

№ образца	Состав испытательной среды
1 2 3	5% NaCl + 0,4% CH ₃ COONa в дистиллированной воде. Концентрация сероводорода – 300 ± 100 мг/л, рН = 5,5
4 5 6	5% NaCl + 0,4% CH ₃ COONa в дистиллированной воде. Концентрация сероводорода – 2800 ± 200 мг/л, рН = 6,5
7 8 9	5% NaCl + 0,4% CH ₃ COONa в дистиллированной воде. Концентрация сероводорода – 300 ± 100 мг/л, рН = 4,5
10 11 12	5% NaCl + 0,4% CH ₃ COONa в дистиллированной воде. Концентрация сероводорода – 2800 ± 200 мг/л, рН = 5,5

Обсуждение результатов

Для определения механических свойств, таких как временное сопротивление разрыву (σ_b), предел текучести (σ_t), относительное удлинение (δ) и относительное сужение (ψ), при одноосном растяжении были отобраны по два образца из трёх от каждой группы образцов, прошедшей испытания по различным режимам, представленным в табл. 2. Деградация пластических свойств металла оценивалась по уменьшению относительного удлинения по отношению к аналогичному показателю до проведения испытаний. Полученные результаты испытаний представлены в табл. 3. За время испытаний образцы не разрушились. Обработка результатов эксперимента показывает, что увеличение парциального давления сероводорода с 10 до 100 кПа оказывает значительно большее уменьшение относительного удлинения, чем уменьшение рН испытательной среды на одну единицу.

Таблица 3. Результаты механических испытаний образцов

№ образца	Временное сопротивление разрыву σ_b , МПа	Изменение временного сопротивления, %	Предел текучести σ_t , МПа	Изменение предела текучести, %	Относительное удлинение δ , %	Изменение относительного удлинения, %	Относительное сужение ψ , %	Изменение относительного сужения, %
1	587	-40	413	-37	23	5	28,2	35,8
2	507	40	359	17	19,2	8,8	32	32
4	582	-5	396	-20	20,8	7,2	35,1	28,9
5	572	5	395	-19	30,8	-2,8	72,9	-8,9
7	587	-34	405	-29	22,8	5,2	35	29
8	568	-15	408	-32	17,2	10,8	30,2	33,8
10	566	-13	386	-10	18,5	9,5	25,6	38,4
11	561	-8	385	-9	26	2	65,3	-1,3

На рис. 3 представлен график зависимости относительного удлинения образцов, из которого видно, что сокращение относительного удлинения при испытаниях в среде с рН = 5,5 при парциальном давлении 10 кПа составило 8%, тогда как при испытаниях в среде рН = 5,5 при парциальном давлении 100 кПа сокращение относительного удлинения составило 44%, изменение рН с 5,5 до 4,5 при парциальном давлении 10 кПа привело к сокращению относительного удлинения на 8 и 20% соответственно. В случае среды со 100 кПа при изменении рН с 6,5 до 5,5 сокращение относительного удлинения составило 29 и 44% соответственно.

На рис. 4 представлены снимки продольного сечения испытанных образцов от каждой группы, прошедшей испытания по различным режимам. Для лучшей визуализации перед съёмкой образцы предварительно протравили. Выявлено, что трещин СКРН не образовалось ни на одном образце, однако небольшие (~50 мкм) питтинги могли стать зародышами трещин СКРН при увеличении времени испытания.

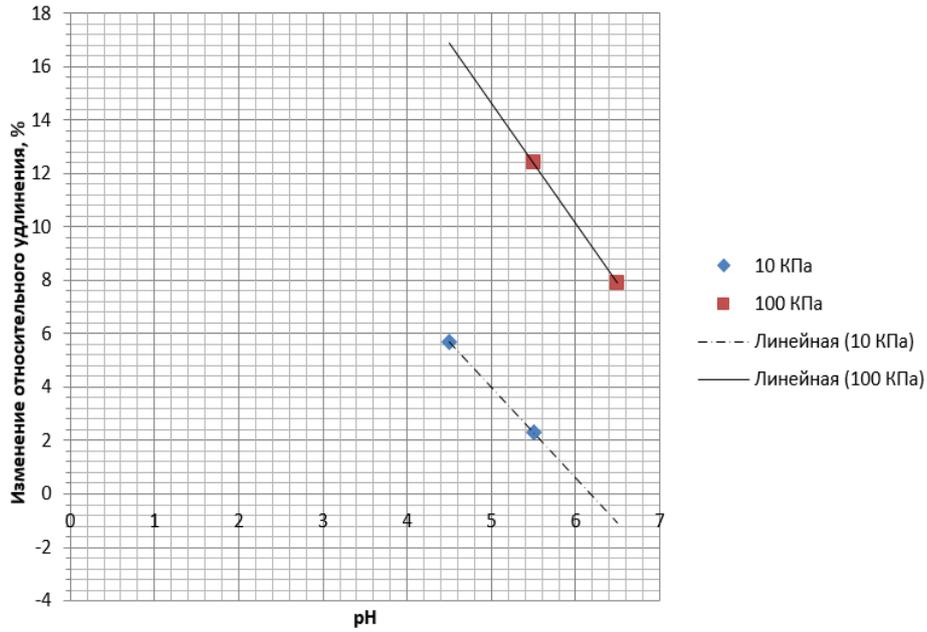


Рис. 3. График зависимости относительного удлинения образцов, испытанных при различных концентрациях, от рН

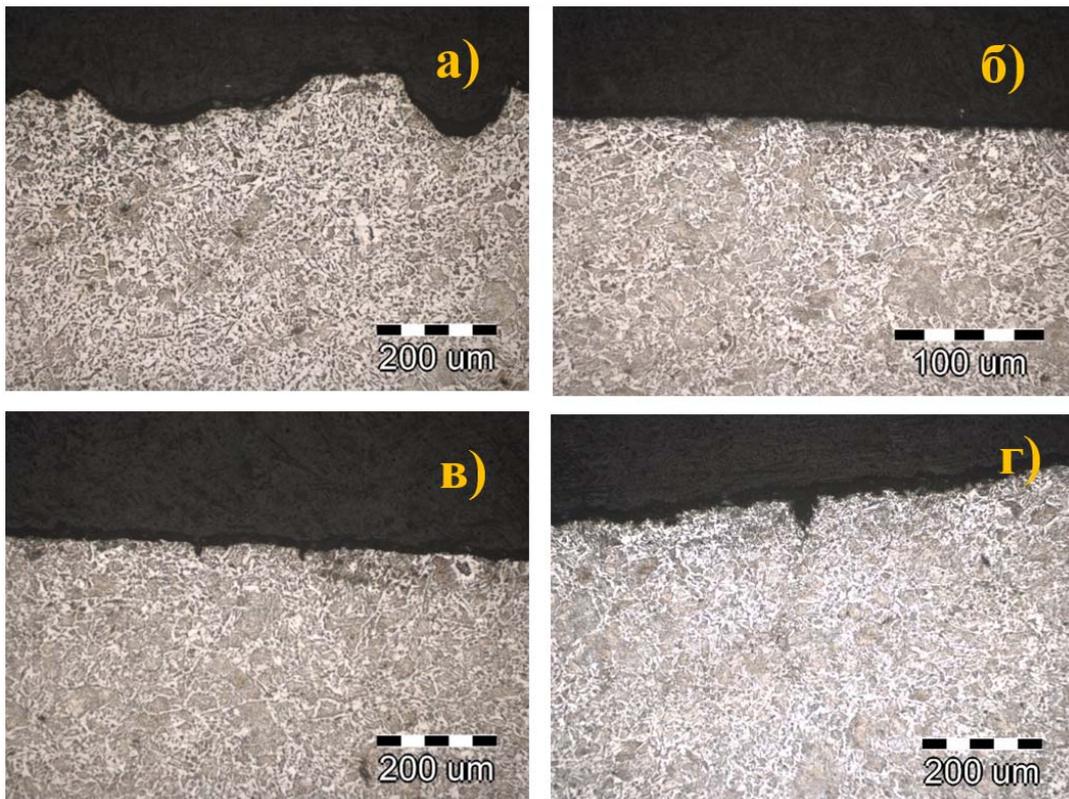


Рис. 4. Продольное сечение образца:

- а – №1, испытанного при концентрации сероводорода 300 ± 100 мг/л, рН = 5,5;
- б – №5, испытанного при концентрации сероводорода 2800 ± 200 мг/л, рН = 6,5;
- в – №8, испытанного при концентрации сероводорода 300 ± 100 мг/л, рН = 4,5;
- г – №11, испытанного при концентрации сероводорода 2800 ± 200 мг/л, рН = 5,5

Заключение

Испытания образцов проводились на производственной базе ООО НИПП «Вальма» в 2022 году в рамках контрактов с предприятиями отрасли. Во время исследований все образцы выстояли полный срок испытания без разрушений. Все испытанные образцы имеют одинаковую морфологию отложений на поверхности и схожий профиль продольного сечения. Выявлено различие в уменьшении относительного удлинения образцов при различных сочетаниях парциального давления сероводорода и рН. Установлено, что увеличение концентрации сероводорода в 10 раз в испытательной среде оказывает значительно большее влияние на уменьшение относительного удлинения, чем уменьшение рН на одну единицу.

Библиографический список

1. Зырянов А.О. Исследование коррозионного разрушения насосно-компрессорных труб из стали 15Х5МФБЧ в высоко агрессивных нефтепромысловых средах и усовершенствование технологии термической обработки этих труб. Дис. ... канд. техн. наук. Тольятти, 2018. 179 с.
2. Якимов С.Б. Виды коррозии корпусов ПЭД и ЭЦЕН на месторождениях ТНК-ВР // Инженерная практика. 2010. № 6. С. 44-55.
3. Иоффе А.В., Липатов Р.А., Зырянов А.О. Надёжность элементов погружного оборудования при эксплуатации в условиях коррозионно-активных сред. Расследование причин преждевременных отказов // Инженерная практика. 2017. № 1-2. С. 30-42.
4. Георгиев М.Н, Симонов Ю.Н. Трещиностойкость железоуглеродистых сплавов. Пермь: Изд-во Перм. нац. исслед. политех. ун-та, 2013. 419 с.
5. Шрейлер А.В., Шпарбер И.С., Арчаков Ю.И. Влияние водорода на нефтяное и химическое оборудование. М.: Машиностроение, 1976. 144 с.
6. Гоник А.А. Коррозия нефтепромыслового оборудования и меры её предупреждения. М.: Недра, 1976. 192 с.
7. Альхименко А.А., Харьков А.А., Шемякинский Б.А., Шапошников Н.О. Разработка методики ускоренных испытаний трубных сталей нефтяного сортамента на коррозионное растрескивание // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2020. № 86 (9). С. 70-76. DOI: 10.26896/1028-6861-2020-86-9-70-76
8. Кравченко А.В., Мольцен С.Н., Симонов Ю.Н., Полежаев Р.М., Погорелов Е.В. Анализ и выбор методов испытания сталей на стойкость к сульфидному коррозионному растрескиванию под напряжением в H₂S-содержащих средах // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение. 2021. Т. 23, № 2. С. 43-54. DOI: 10.15593/2224-9877/2021.2.06
9. Пышминцев И.Ю., Веселов И.Н., Ширяев А.Г., Ерехинский Б.А., Чернухин В.И., Арабей А.Б. Разработка коррозионно-стойких труб для сред, содержащих сероводород // Территория Нефтегаз. 2016. № 7-8. С. 62-71.

RESISTANCE OF PRODUCTS MADE OF STEEL 20GL TO SULFIDE STRESS CORROSION CRACKING

© 2022

N. M. Blazhnov Postgraduate Student, Engineer;
Samara National Research University, Samara, Russian Federation;
nikita.blagnov@gmail.com

E. A. Borisenkova Candidate of Science (Engineering), Lead Engineer;
Valma Research and Production Enterprise, LLC, Samara, Russian Federation;
rudri@yandex.ru

M. V. Khardin Candidate of Science (Engineering); Associate Professor;
Samara National Research University, Samara, Russian Federation;
Khardin.mv@ssau.ru

The paper provides a short review of the history of the development of native and foreign regulatory requirements of testing for sulfide stress corrosion cracking. Systematic ambiguity (duplicated in the reviewed regulatory requirements) in the choice of test environment parameters and its influence on the interpretation of the results was revealed. A series of laboratory tests, the purpose of which was to specify the choice of the most favorable combinations of parameters (pH₂S/pH combinations) of the test medium was conducted.

Hydrogen sulfide; corrosion tests; sulfide stress corrosion cracking; aggressive environment; oil and gas environments; pipeline valves

Citation: Blazhnov N.M., Borisenkova E.A., Khardin M.V. Resistance of products made of steel 20GL to sulfide stress corrosion cracking. *Vestnik of Samara University. Aerospace and Mechanical Engineering*. 2022. V. 21, no. 4. P. 88-96. DOI: 10.18287/2541-7533-2022-21-4-88-96

References

1. Zyryanov A.O. *Issledovanie korrozionnogo razrusheniya nasosno-kompressornykh trub iz stali 15Kh5MFBCh v vysoko agressivnykh neftepromyslovykh sredakh i usovershenstvovanie tekhnologii termicheskoy obrabotki etikh trub. Dis. ... kand. tekhn. nauk* [Study of corrosion failure of tubing made of steel 15Cr in highly aggressive oilfield environments and improvement of pipe heat treatment. Candidate's Dissertation (Engineering)]. Togliatti, 2018. 179 p.
2. Yakimov S.B. Types of corrosion of SEM and ESP casings at TNK-BP fields. *Inzhenernaya Praktika*. 2010. No. 6. P. 44-55. (In Russ.)
3. Ioffe A.V., Lipatov R.A., Zyryanov A.O. Reliability of elements of submersible equipment during operation in conditions of corrosive environment. Investigation of the causes of premature failures. *Inzhenernaya Praktika*. 2017. No. 1-2. P. 30-42. (In Russ.)
4. Georgiev M.N., Simonov Yu.N. *Treshchinostoykost' zhelezouglerodistykh splavov* [Crack resistance of iron-carbon alloys]. Perm: Perm National Research Polytechnic University Publ., 2013. 419 p.
5. Shreyler A.V., Shparber I.S., Archakov Yu.I. *Vliyanie vodoroda na neftyanoe i khimicheskoe oborudovanie* [Influence of hydrogen on oil and chemical equipment]. Moscow: Mashinostroenie Publ., 1976. 144 p.
6. Gonik A.A. *Korroziya neftepromyslovogo oborudovaniya i mery ee preduprezhdeniya* [Corrosion of oilfield equipment and measures to prevent it]. Moscow: Nedra Publ., 1976. 192 p.
7. Alkhimenko A.A., Kharkov A.A., Shemyakinskiy B.A., Shaposhnikov N.O. Development of the methodology of accelerated testing of oil – gas pipe steels for stress corrosion cracking. *Industrial Laboratory. Materials Diagnostics*. 2020. No. 86 (9). P. 70-76. (In Russ.). DOI: 10.26896/1028-6861-2020-86-9-70-76

8. Kravchenko A.V., Moltsen S.N., Simonov Yu.N., Polezhayev R.M., Pogorelov E.V. Analysis and selection testing methods for sulfide stress corrosion cracking of steels in H₂S environment. *Bulletin PNRPU. Mechanical Engineering, Materials Science*. 2021. V. 23, no. 2. P. 43-54. (In Russ.). DOI: 10.15593/2224-9877/2021.2.06

9. Pyshmintsev I.Yu., Veselov I.N., Shiryayev A.G., Yerkhinskiy B.A., Chernukhin V.I., Arabey A.B. Development of corrosion-resistant pipes for hydrogen sulfide containing media. *Oil and Gas Territory*. 2016. No. 7-8. P. 62-71. (In Russ.)