

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

Kravchenko A.V., Moltzen S.N., Polezhayev R.M., Simonov Yu.N., Pogorelov E.V. Analysis and selection testing methods for sulfide stress corrosion cracking (SSCC) of steels in H₂S environment. *Bulletin PNRPU. Mechanical engineering, materials science*, 2021, vol. 23, no. 2, pp. 43–54. DOI: 10.15593/2224-9877/2021.2.06

ВЕСТНИК ПНИПУ. Машиностроение, материаловедение
Т. 23, № 2, 2021
Bulletin PNRPU. Mechanical engineering, materials science
<http://vestnik.pstu.ru/mm/about/inf/>

DOI: 10.15593/2224-9877/2021.2.06
УДК 620.194.22

А.В. Кравченко^{1,2}, С.Н. Мольцен^{1,2}, Ю.Н. Симонов¹, Р.М. Полежаев^{1,2}, Е.В. Погорелов³

¹Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, Россия

²ЭЛКАМ-нефтемаш, Пермь, Россия

³Удмуртнефть, Ижевск, Россия

**АНАЛИЗ И ВЫБОР МЕТОДОВ ИСПЫТАНИЯ СТАЛЕЙ НА СТОЙКОСТЬ
К СУЛЬФИДНОМУ КОРРОЗИОННОМУ РАСТРЕСКИВАНИЮ ПОД НАПРЯЖЕНИЕМ
В H₂S-СОДЕРЖАЩИХ СРЕДАХ**

Сульфидное коррозионное растрескивание под напряжением является одним из самых опасных факторов, разрушающих детали металлических конструкций при добыче углеводородов. В настоящее время количество коррозионного фонда скважин, содержащих H₂S, увеличивается, а применение ингибиторов коррозии не приносит ожидаемого эффекта. Подбор резистентных материалов является основным эффективным способом повышения живучести оборудования с увеличением наработки в условиях агрессивной среды H₂S. Часто скважинные условия представляют собой набор осложненных факторов, оказывающих комплексное воздействие на материалы конструкций. В связи с этим разработан ряд экспериментальных процедур для оценки восприимчивости материалов к СКРН. Результаты этих тестов можно использовать для сравнения чувствительности различных металлов в специальных условиях и учитывать при выборе наиболее подходящего.

Для рассмотрения предложены общие теоретические сведения о причинах агрессивного воздействия сероводорода, отечественные и международные нормативные документы для выбора и тестирования материала в условиях кислой среды H₂S, методы испытания, оборудование, схемы и стандартные образцы.

Значимые достижения в разработке стандартов принадлежат Американской национальной ассоциации инженеров-коррозионистов NACE, которая в настоящее время осуществляет деятельность в 130 странах мира. Первая международная конференция на территории России состоялась сравнительно недавно – 30 мая 2019 г. – в Политехническом университете им. Петра Великого (г. Санкт-Петербург). На сегодняшний день международный опыт тестирования материалов в среде H₂S мало изучен в Российской Федерации, поэтому в статье большое внимание уделяется именно зарубежным методикам испытаний.

Ключевые слова: H₂S, сероводород, СКРН, водородное охрупчивание, NACE TM0177, NACE TM0198, NACE TM0284, NACE TM0316, NACE MR0175, коррозионные испытания, агрессивная среда, разрушение.

A.V. Kravchenko^{1,2}, S.N. Moltzen^{1,2}, Yu.N. Simonov¹, R.M. Polezhayev^{1,2}, E.V. Pogorelov³

¹ELKAM-neftemash, Perm, Russian Federation

²Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russian Federation

³Udmurtneft, Izhevsk, Russia

**ANALYSIS AND SELECTION TESTING METHODS FOR SULFIDE STRESS CORROSION
CRACKING OF STEELS IN H₂S ENVIRONMENT**

Sulfide stress corrosion cracking is one of the most harmful factors destroying production equipment. Currently the amount of the corrosive H₂S oil wells increases and the use of corrosion inhibitors does not bring the expected effect. The selection of resistant materials is the main effective way to increase the reliability of equipment and run life in an aggressive H₂S environment. Often, downhole conditions are a set of complicating factors that have a interferential impact to materials. In this regard, a number of tests have been developed to assess the materials susceptibility to SSCC. The results of these tests can be used to compare the sensitivity of different alloys under specific conditions and select the best one.

At paper presented a general theoretical information about aggressive impact of hydrogen sulfide environment, Russian and international standards for the selection and test methods, laboratory equipment, procedures and standard samples.

Significant achievements in the development of standards belong to the American National Association of Corrosion Engineers (NACE), which currently operates in 130 countries around the world. The first international conference in Russia was held relatively recently. Today the international experience of material test in the H_2S environment has been almost not known in the Russian Federation. Therefore, much attention paid to the international approach.

Keywords: H_2S , hydrogen sulfide, SSCC, hydrogen-induced cracking, NACE TM0177, NACE TM0198, NACE TM0284, NACE TM0316, NACE MR0175, corrosion tests, aggressive environment, environment cracking.

Введение

По оценкам РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, ущерб от коррозии и затраты на борьбу с ней составляют не менее 5 % от ВВП. Это миллиардные убытки, однако еще больший ущерб заключается в косвенных потерях, в число которых входит стоимость разрушившихся конструкций, простой оборудования, ремонтные работы и сопутствующие расходы по замене поврежденных коррозией деталей и узлов [1].

Для крупнейших нефтяных компаний РФ проблема добычи пластовой жидкости в условиях содержания H_2S вызывает существенные потери и заслуживает особого внимания. В частности, компания ПАО «НК „Роснефть“» заинтересована в разработке методики ранжирования фонда скважин по степени коррозии, в защите подземного оборудования от коррозии и системе прогнозирования процесса коррозии подземного оборудования [2–4].

В процессе эксплуатации поверхность металлических конструкций неизбежно контактирует с газами или жидкостями окружающей среды. При этом могут происходить существенные изменения механических свойств материалов. В случае если действующий коэффициент интенсивности напряжений (КИН) сравняется с понизившейся вязкостью материала, произойдет разрушение [5–10].

Водородное охрупчивание напоминает коррозию под воздействием напряжений в части того, что обычно пластичный металл разрушается хрупко при совместном воздействии напряжений и коррозионно-активной среды. Однако существует различие, которое обнаруживается в экспериментах с использованием электрического тока. Дело в том, что если катодная защита снижает или вообще исключает возможность коррозии под действием напряжений, то в случае водородного охрупчивания этот метод усугубляет коррозионное повреждение стали [11–14].

Особенность механизма разрушения стали в водородосодержащей среде требует рассматривать сульфидное коррозионное растрескивание под напряжением (СКРН) как отдельный частный случай КРН. Водород в форме атомов H (но не молекул H_2) диффундирует через кристаллографическую решетку с образованием молекул водорода H_2 во внутренних ловушках, таких как неметалли-

ческие включения, вакансии в кристаллической решетке, границы зерен, дислокации и частицы вторичных фаз, и его столь низкой концентрации, как несколько частей на миллион (ppm), достаточно, чтобы вызвать появление трещин (рис. 1). Как правило, трещины развиваются по границам зерен, хотя в некоторых сплавах было замечено прорастание транскристаллитных трещин¹ [11, 15–17].

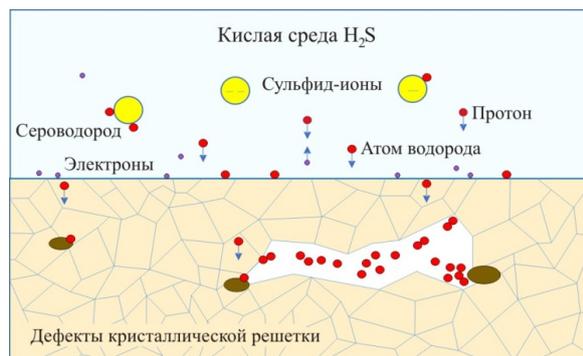


Рис. 1. Диффузия атомарного водорода в металлических материалах

Эффект водородного охрупчивания возникает в присутствии некоторых веществ, называемых ядами, например сероводорода (H_2S) или соединений мышьяка, которые ускоряют этот процесс. Эти вещества затормаживают образование молекулярного водорода, вследствие чего водород большее время находится на поверхности металла в атомарной форме. Наиболее сильным «ядом», скорее всего, является сероводород, который присутствует в нефти, природном газе, нефтяных резервуарах и геотермальных жидкостях [11].

Наибольшее количество H_2S на территории России содержится в природном газе Оренбургского (до 25 %) и Астраханского месторождений (4–6 %). В некоторых других странах содержание H_2S в природных газах достигает 50–70 об. %, например на месторождениях Харметтен, ПантерРивер и Барберри в Канаде, Миссисипи в США, Жаолангиуанг в КНР и др. [2].

Известно, что ингибиторы коррозии не в состоянии полностью защитить скважинное оборудо-

¹ РД 26-02-63–87. Технические требования к конструированию и изготовлению сосудов, аппаратов и технологических блоков установок подготовки нефти и газа, работающих в средах, вызывающих сероводородное коррозионное растрескивание.

вание от воздействия H_2S [18, 19], особенно если применяются чувствительные к СКРН материалы. В связи с этим наиболее эффективным способом борьбы с коррозией следует считать методы подбора соответствующих материалов для использования в коррозионно-активных средах² [20–22].

Рекомендации по оптимальным материалам под специфические условия с наличием H_2S наиболее полно описаны в актуальных стандартах NACE³ [23]. К стандартам РФ, регламентирующим выбор и методику тестирования материалов в среде H_2S , относятся ГОСТ 26294–84⁴, СТ ЦКБА 052–2008⁵, а также руководящие документы АО «ВНИИНЕФТЕМАШ» [8], ПАО «Газпром»⁶ и др.

Следует отметить наличие государственных стандартов серии ГОСТ 9.901⁷, описывающих об-

щие требования проведения испытаний материалов на стойкость КРН (H_2S не упомянут). Общий характер описания, с одной стороны, не содержит исчерпывающей информации о деталях тестирования, ставя под вопрос сопоставимость и воспроизводимость разных исследований, с другой стороны, отсутствие жестких рамок открывает обширные исследовательские возможности в рамках государственного стандарта.

Методики испытания металлических материалов в средах, содержащих сероводород

В 1975 г. опубликован первый стандарт ANSI/NACE MR0175/ISO 15156 «Материалы для применения в средах, содержащих сероводород, при добыче нефти и газа», учитывающий все механизмы растрескивания, которые могут быть вызваны H_2S .

Первое и последующие издания установили пределы парциального давления H_2S (0,3 кПа), выше которого необходимо предпринять меры предосторожности в отношении сульфидного растрескивания под действием СКРН. На рис. 2 показаны условные области разграничения степени активности H_2S -среды: 0 – неагрессивная среда; далее с увеличением значения от 1 до 3 агрессивность условий возрастает. Для оценки стойкости материалов на общей основе, с повторяемостью результатов, в дополнение NACE MR0175 предусмотрены различные методики лабораторных испытаний.

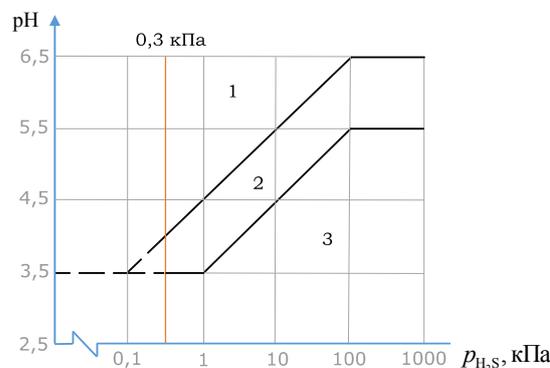


Рис. 2. Области СКРН углеродистых и низколегированных сталей

Основное отличие испытательных методик заключается в системе воздействия напряженного

² ВИАМ/2009-205332 академик РАН Е.Н. Каблов, А.П. Петрова, АР. Нарский, Г.В. Акимов – создатель отечественной науки о коррозии (1901–1953).

ANSI/NACE MR0175/ISO 15156-3:2015. Petroleum, petrochemical, and natural gas industries – Materials for use in H_2S -containing environments in oil and gas production. Part 3: Cracking-resistant CRAs (corrosion-resistant alloys) and other alloys.

³ ANSI/NACE MR0175/ISO 15156-1:2015. Petroleum, petrochemical, and natural gas industries – Materials for use in H_2S -containing environments in oil and gas production. Part 1: General principles for selection of cracking-resistant materials.

ANSI/NACE MR0175/ISO 15156-2:2015. Petroleum, petrochemical, and natural gas industries – Materials for use in H_2S -containing environments in oil and gas production. Part 2: Cracking-resistant carbon and low-alloy steels, and the use of cast irons.

NACE TM0316–2016. Standard test method four-point bend testing of materials for oil and gas applications.

NACE TM0284. Standard test method evaluation of pipeline and pressure vessel steels for resistance to hydrogen-induced cracking.

ANSI/NACE TM0177–2016. Standard test method laboratory testing of metals for resistance to sulfide stress cracking and stress corrosion cracking in H_2S environments.

⁴ ГОСТ 26294–84. Соединения. Сварные методы испытаний на коррозионное растрескивание.

⁵ СТ ЦКБА 052–2008. Арматура трубопроводная требования к материалам арматуры, применяемой для сероводородсодержащих сред.

⁶ СТО Газпром 2-5.1-148. Методы испытаний сталей и сварных соединений на коррозионное растрескивание под напряжением.

⁷ ГОСТ 9.901.1–89. Единая система защиты от коррозии и старения. Металлы и сплавы. Общие требования к методам испытаний на коррозионное растрескивание.

ГОСТ 9.901.2–89. Единая система защиты от коррозии и старения. Металлы и сплавы. Испытания на коррозионное растрескивание образцов в виде изогнутого бруса.

ГОСТ Р 9.901.3–2007. Единая система защиты от коррозии и старения. Металлы и сплавы. Общие требования к применению U-образных образцов для испытаний на коррозионное растрескивание.

ГОСТ 9.901.4–89. Единая система защиты от коррозии и старения. Металлы и сплавы. Испытания на коррозионное растрескивание образцов при одноосном растяжении.

состояния (с учетом специфики материала, условий эксплуатации и конструкции) образцов, помещенных в H_2S -раствор.

Вообще говоря, для обычных условий не требуется дополнительного лабораторного испытания материалов, выбранных из перечня NACE MR0175 или, например, СТ ЦКБА 052–2008⁸. Предложенные материалы имеют приемлемые технические характеристики при заявленных металлургических, логических и механических условиях на основе опыта эксплуатации месторождения и/или лабораторного испытания.

Методики тестирования стойкости материалов в насыщенной H_2S среде особенно востребованы для успешного подбора материалов в случае эксплуатации оборудования в специальных осложненных условиях, где потенциально могут возникнуть повреждения [24]. Кроме подбираемых сталей, как известно, существуют и другие сопутствующие факторы, влияющие на восприимчивость изделия к растрескиванию в среде H_2S , в том числе парциальное давление H_2S , pH, концентрация растворенного хлорида или другого галогена, присутствие элементарной серы или другого окислителя, температура, гальванические эффекты, механическое напряжение и содержание водной фазы в контактной среде (обводненность) и др [25]. Для подбора материалов к специальным условиям перечисленные выше осложняющие факторы могут быть учтены в лабораторном тестировании⁹.

Суть испытания заключается в помещении образцов под нагрузкой в подкисленный водный раствор, содержащий H_2S (требования для повышенных значений температуры и давления указаны в п. 7 NACE TM0177).

Общий порядок испытания для различных методик:

1. Подготовить образец. Измерить и записать рабочий диаметр с точностью до 0,025 мм.
2. Очистить и обезжирить образец, сосуд и захваты.
3. Собрать испытательный образец с сосудом.
4. Заполнить раствором ~80 % объема сосуда (более (30 ± 10) мл/см² поверхности образца).
5. Проверить на герметичность испытательный сосуд давлением инертного газа.

⁸ СТ ЦКБА 052–2008. Арматура трубопроводная требования к материалам арматуры, применяемой для сероводородсодержащих сред.

⁹ ANSI/NACE MR0175/ISO 15156-3:2015. Petroleum, petrochemical, and natural gas industries – Materials for use in H_2S -containing environments in oil and gas production. Part 3: Cracking-resistant CRAs (corrosion-resistant alloys) and other alloys.

6. Сбросить давление до атмосферного и откачать инертный газ.

7. Подать испытательный газ в сосуд так, чтобы пузырьки газа не попадали на образец.

8. Все газы и солевые растворы нейтрализовать перед утилизацией.

9. Проверить стенд и записать фактические параметры испытания.

10. Подготовленный сосуд установить в испытательную машину.

11. Подача и контроль нагрузки испытательного образца.

12. Фиксация времени и мониторинг испытания.

13. Завершить испытания через 720 ч (или после разрушения образца).

14. Сбросить давление в сосуде и охладить раствор до 38–68 °С.

16. Продуть сосуд инертным газом для удаления остаточного H_2S до безопасного уровня.

17. В вытяжном шкафу разгерметизировать сосуд и извлечь образец.

18. Промыть и высушить образец.

19. Выполнить визуальный осмотр (фото).

20. Металлографический анализ (при необходимости).

21. Оформление отчета и результатов исследования.

Для раствора применяются химически чистые (выше 99,5 %) испытательные газы, хлорид натрия (NaCl), уксусная кислота (CH_3COOH), дистиллированная вода и сероводород H_2S (более подробный состав указан в прил. В NACE TM0177). Все реактивы, добавляемые в испытательные растворы, должны измеряться с точностью $\pm 1,0$ % от количества, установленного для данного метода испытания. Для удаления кислорода применяется инертный газ высокой чистоты (азот, аргон и др.). Раствор насыщают H_2S при расходе не менее 100 мл/мин, не менее 20 мин на 1 л раствора. Поток H_2S в сосуде и в выпускном патрубке должен быть непрерывным в течение всего испытания при низком расходе (по несколько пузырьков в минуту, пузырьки не должны попадать на образцы). Избыточного давления сероводорода 250 Па в системе сосуда достаточно для предотвращения попадания кислорода через мелкие неплотности.

Следует тщательно продумать местоположение и ориентацию образцов, вырезаемых из изделия, с тем, чтобы исследовать корректные рабочие характеристики, ожидаемые от изделия в условиях эксплуатации. Для определения свойств основного материала используется испытание на растяжение в соответствии со стандартными методами испытаний, например по ГОСТ 1497–84. Вместе с результатами испытания на растяжение следует оп-

ределить и зафиксировать все данные о химическом составе, механических свойствах, термообработке и предшествующей обработке. Материалы с разными режимами термообработки и микроструктурами даже при одинаковом химическом составе должны испытываться как разные материалы [14].

В общем случае по любой из рассмотренных методик NACE три образца из партии подвергаются испытанию при постоянном или возрастающем напряжении. При постоянной статической нагрузке допустимо нагружение образца до 90 % σ_T с использованием схемы возрастающего нагружения SSR (англ. Slow Strain Rate – медленная скорость деформации). Образцы должны нагружаться до предела текучести. Полное испытание при постоянной нагрузке (без разрушения образца) длится 720 ч. Для сравнения: испытание SSR по NACE TM0198 длится несколько дней при постоянной скорости нагружения от $2,54 \cdot 10^{-9}$ до $2,54 \cdot 10^{-7}$ м/с (допустимая погрешность $\pm 2\%$)¹⁰.

Испытание по NACE TM0198

В тестировании SSR по NACE TM0198 испытываемый образец вытягивается до разрушения. Процедуру испытания SSR можно резюмировать следующим образом: испытательный образец непрерывно нагружается при постоянной медленной скорости одноосного растяжения в присутствии испытательной среды, насыщенной H_2S . Параметры пластичности и морфология поверхности излома используются как индикаторы устойчивости материала в испытательной среде (можно оценить относительное сужение и относительное удлинение). Полученные результаты сравнивают с результатами тестов в инертной среде.

С помощью оптических методов исследования (увеличение не менее $\times 20$) образец классифицируют по степени потери пластичности относительно исходного образца. Класс 1 – без потери пластичности; класс 2 – потеря пластичности менее 20 %; класс 3 – потеря пластичности более 20 %; класс 4 – СКРН, растрескивание. По мере повышения класса увеличивается количество трещин и повреждений. Оборудование для испытаний SSR должно допускать выбор скорости деформации и обладать достаточной мощностью, чтобы обеспечить требуемые нагрузки и выбор скоростей в указанном диапазоне.

Поскольку время воздействия невелико, а скорость деформации несколько произвольна, результаты SSR не предназначены для однозначной классификации и принятия решения о выборе материала. NACE TM0198 – это в первую очередь быстрый метод ранжирования, который следует использовать в сочетании с более обширной лабораторной оценкой, включая дополнительные испытания на коррозию и растрескивание.

Испытание по NACE TM0177

NACE TM0177¹¹ – первый и наиболее универсальный стандарт, описывающий реагенты, образцы, оборудование и процедуры тестирования на устойчивость к СКРН. Стандартом допускаются отклонения от перечня установленных процедур, которые необходимо отражать в соответствующей документации. На рис. 3 показаны стандартные методы тестирования.

Метод А – испытание на растяжение с целью определения максимального одноосного растягивающего напряжения без разрушения образца в течение 720 ч.

Для испытания по методу А пригодны различные типы приспособлений для нагружения образцов: кольцевой динамометр (proof rings), пружина и груз. Сосуды обычно похожи и выглядят, как показано на рис. 3. Подбор оборудования необходимо осуществлять таким образом, чтобы обеспечить постоянную контролируемую нагрузку с погрешностью нагружения не более 1 %.

Концы образца должны быть достаточно длинными, чтобы можно было разместить на них уплотнения сосуда с раствором и закрепить образец в захватах машины. Образцы нагружают усилием 0,65–0,9 от σ_T . Результат считается положительным, если в течение 720 ч разрушения образца не произошло.

Метод В – испытание на изгиб балки. Статистически обоснованный критический фактор напряжения (S_C) для 50 % вероятности разрушения в течение 720 ч.

Метод предназначен для испытания углеродистых и низколегированных сталей и позволяет оценить склонность материала к растрескиванию под воздействием внешних факторов (ЕС – Environment Cracking) при наличии концентрации напряжений. Каждый из серии образцов, помещенных в испытательный H_2S -раствор (без NaCl), подвергают изгибу и определяют результат в виде разрушения или его отсутствия.

¹⁰ NACE TM0198–2020. Slow Strain Rate Test Method for Screening Corrosion-Resistant Alloys for Stress Corrosion Cracking in Sour Oilfield Service.

¹¹ ANSI/NACE TM0177–2016. Standard test method laboratory testing of metals for resistance to sulfide stress cracking and stress corrosion cracking in H_2S environments.

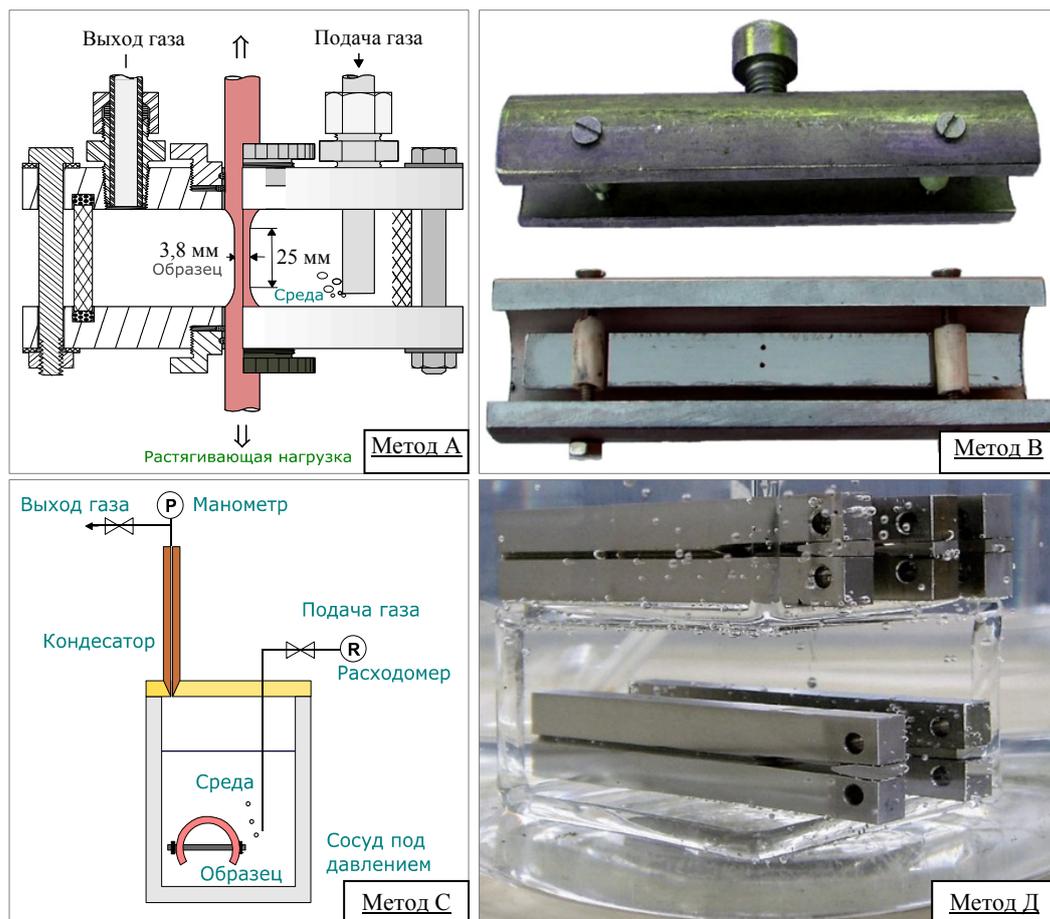


Рис. 3. Методы испытания по NACE TM0177

Под разрушением понимается наличие трещин в образце. Ввиду этого после испытания следует очистить поверхность образцов, согнуть их вручную на 20° и осмотреть на наличие трещин при 10-кратном увеличении.

В зависимости от величины прогиба можно получить статистический коэффициент критического напряжения (S_C) с 50%-ной вероятностью разрушения, которое служит мерой сопротивления материала СКРН.

Расчетное напряжение прогиба называют псевдонапряжением, так как оно не отражает: фактического напряжения и распределения напряжений в образце; отклонение от упругости, связанное с пластической деформацией, или снижение напряжений в образце по мере распространения в нем трещины. В связи с этим метод не пригоден для определения порогового напряжения.

Испытание осуществляется с помощью устройств, обеспечивающих постоянный прогиб при трехточечном изгибе образца. Нагрузка прикладывается в центр образца (цена деления прогиба 0,0025 мм).

Метод С – тестирование С-образного кольца с целью определения максимального радиально-го напряжения в течение 720 ч.

Метод особенно пригоден для изделий, испытывающих нагрузку по окружности (напряжения в ободе). С-образные образцы нагружают до определенного уровня напряжений в наружных волокнах и получают результат в виде наличия или отсутствия разрушения. При испытании серии образцов с разным уровнем напряжений можно получить условный пороговый уровень напряжений, при котором начинается растрескивание.

С-образный образец (без надреза по ASTM G38) может находиться в широком диапазоне размеров, однако образцы с наружным диаметром менее 15,9 мм не рекомендуются к испытанию в связи с возникающими сложностями механической обработки и пониженной точностью нагружения.

Образец под напряжением после предварительного обезжиривания погружают в испытательный раствор (рекомендуется испытательный раствор С в концентрациях, приближенных к условиям эксплуатации).

Метод D – испытание двухконсольной балки (ДКБ) с целью определения коэффициента интенсивности напряжений K_{ISSC} .

Метод позволяет определить численное значение параметра трещиностойкости и не зависит от результата (разрушен или не разрушен). K_{ISSC} не является внутренним свойством материала, но зависит от условий воздействия окружающей среды и метода тестирования. Тем не менее полученные значения можно использовать для сравнительных целей.

Стандартная толщина образца 9,53 мм, шероховатость 0,81 мкм, допустимая длина усталостной трещины составляет 1–3 мм от ее основания (детальные размеры указаны в NACE TM0177).

Для нагрузки испытательного образца ДКБ применяется двусторонний клин из того же материала, что и образец. Рекомендуется использовать один из способов повышения твердости клина, например закалку или наклеп. Клин необходимо ввести заподлицо с торцом испытуемого образца, для полного введения клина удобно использовать настольные тиски или машину для испытания на растяжение/сжатие.

Толщину клина и значение роста трещины выбирают по табл. 4 и 5 NACE TM0177 в зависимости от интервала значений предела текучести и группы прочности материала.

Во избежание получения ошибочно высоких результатов максимальная нагрузка предварительного растрескивания должна быть меньше 70 % от ожидаемого начального K_I , создаваемого клином (отношение минимальной нагрузки к максимальной должно находиться в диапазоне от 0,1 до 0,2). В случае ожидаемого низкого значения K_{ISSC} допустимо использовать U-образный надрез или короткий паз (с помощью электроэрозионной обработки).

Раствор может быть приготовлен по стандартным методикам А, В или С.

По результатам испытания строят график «нагрузка – смещение».

После удаления клина, образец раскрывают для исследования поверхности растрескивания, оценки длины и характера развития трещины. Ко-

эффициент интенсивности напряжений для СКРН определяют по формуле

$$K_{ISSC} \text{ (для плоского образца ДКБ)} = \frac{Pa(2\sqrt{3} + 2,38h/a)(B/B_n)^{1/\sqrt{3}}}{Bh^{3/2}},$$

где K_{ISSC} – коэффициент интенсивности напряжений порога SSC; P – равновесная (конечная) нагрузка на клин в плоскости нагружения; a – длина трещины; h – высота каждой консоли; B – толщина образца в виде двухконсольной балки; B_n – толщина перемычки.

В протокол включают все индивидуальные значения K_{ISSC} , полученные при испытании, и указывают перемещение трещины.

Испытание по NACE TM0316, ASTM G39–99 и ГОСТ 26294–84

Сущность метода заключается в погружении и выдержке образца в испытательном коррозионном растворе под воздействием четырехточечного изгиба. Таким образом, создаются условия, при которых одна сторона образца находится в напряжении (и равномерно напряженно между внутренними роликами), а другая в сжатии.

Напряжение в середине толщины образца равно нулю, ближе к поверхности напряжение возрастает и наиболее заметно для тонких образцов.

Как следствие – возникающие под напряжением трещины могут задерживаться или скорость их роста снижается. Исходя из этого, не всегда происходит полное разрушение в процессе тестирования. Важными параметрами являются расстояние между роликами, соотношение между внешним и внутренним пролетами, размеры образца, отношение ширины к толщине и диаметр ролика.

По зарубежным стандартам длина пролета между опорами часто выбирается так, чтобы $A = 1/4H$ (рис. 4), расстояние между внутренними роликами 40–60 мм, расстояние между внешними роликами 90–130 мм, диаметр ролика 5–10 мм, ширина образца не менее 1,5 толщины.

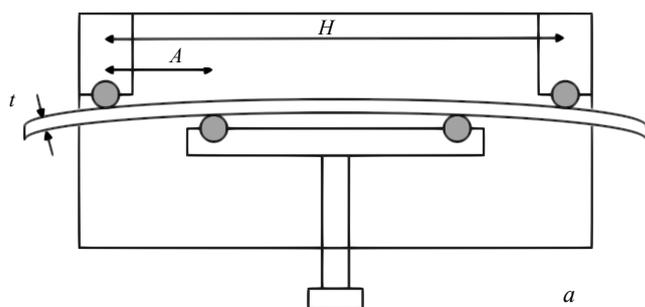


Рис. 4. Схема нагружения образца по NACE TM0316 (а) и расположение в сосуде с раствором, насыщенным H_2S (б)

Требования ГОСТ 26294–84 несколько отличаются и предусматривают равное расстояние между опорами ($A = \frac{1}{2}H$), выбор длины образца в зависимости от толщины (от 50 до 250 мм при толщине образца до 100 мм), ширина образца не менее двух толщин.

В случае использования поперечного фрагмента трубы допускаются образцы в исходном состоянии с вогнутой и выпуклой поверхностями. При испытании сварных соединений растягивающие напряжения создаются со стороны контролируемой поверхности сварного соединения. Трехточечная схема нагружения оценивает стойкость к растрескиванию в центральной точке образца (зона приложения нагрузки), при четырехточечном изгибе напряжение распределяется более равномерно, выявляя слабую зону по телу образца.

Для испытания на четырехточечный изгиб применяют стандартные растворы А, В или С по NACE TM0177. Для проведения испытания по ГОСТ 26294–84 предусмотрены испытательные среды для различных морских условий, сельских и промышленных, щелочные и нитратные среды, аммиачные, хлоридные и другие среды, в том числе сероводородсодержащая среда (состав совпадает с методом А по NACE TM0177).

По ГОСТ 26294–84, контроль появления коррозионных трещин на образцах проводят через 0,5, 1, 2, 4, 8 ч после начала испытаний, далее один раз в сутки. За результаты испытания принимают: время до появления первой коррозионной трещины в контролируемой зоне сварного соединения при определенном уровне напряжений; уровень максимальных напряжений, при котором не происходит появления трещины за установленный срок испытаний. В качестве сравнительной характеристики при испытаниях на коррозионное растрескивание рекомендуется определять кривую зависимости времени до разрушения образцов (до появления коррозионных трещин) от уровня действующих в них напряжений. На десяти образцах и более полученные данные подлежат математической обработке с построением вероятностных кривых в координатах, соответствующих определяемому критерию. При количестве образцов менее 10 определяют среднее арифметическое значение параметра с указанием интервала разброса результатов. Строят кривую зависимости времени до разрушения (до появления коррозионных трещин) от напряжений.

По NACE TM0316, оценка результатов проводится после завершения испытаний¹².

Испытание по NACE TM0284

Испытание ненагруженного образца на стойкость к водородному растрескиванию (НЦ – Hydrogen-Induced Cracking, термин введен NACE).

Длительность испытания 96 ч, в течение которых образцы помещают в один из растворов А или В по NACE TM0177 (рис. 5). Испытания не предназначены для дублирования условий эксплуатации, целью стандарта является создание воспроизводимых условий испытания, способных за относительно короткий срок определить различие в чувствительности разных образцов стали к водородному растрескиванию. Стандарт не содержит критериев приемлемости или отклонения, а длительность испытания может быть недостаточной для развития максимального растрескивания в материале, тем не менее методы и сроки тестирования позволяют достичь цели данного стандарта.

Размеры образца: длина (100 ± 1) мм, ширина (20 ± 1) мм, толщина образца до 30 мм (полная стенка трубы).

Образцы помещают в сосуд так, чтобы их широкие торцы располагались вертикально и были отделены от сосуда и других испытываемых образцов стеклянными или иными неметаллическими стержнями диаметром не менее 6 мм. Продольная ось образцов может быть либо вертикальной, либо горизонтальной, количество образцов в сосуде не ограничено, при соблюдении объема раствора 3 мл/см² площади образца.

Использование относительно большого объема раствора в сочетании с небольшой площадью металла, контактирующего с раствором, или обновление раствора в процессе испытаний позволяет избежать значительного изменения рН¹³.

Анализ и измерения полученного результата проводят с использованием оптических и металлографических методов.

Испытания при циклических нагрузках

Циклические испытания представляют особый интерес, так как большинство деталей, работающих в среде сероводорода, испытывают именно циклические напряжения.

Сложность в том, что положительные испытания в среде H₂S по вышеописанным методикам не гарантируют ожидаемого результата в условиях циклических нагрузок.

¹² NACE TM0316–2016. Standard test method four-point bend testing of materials for oil and gas applications.

¹³ NACE TM0284. Standard test method evaluation of pipeline and pressure vessel steels for resistance to hydrogen-induced cracking.

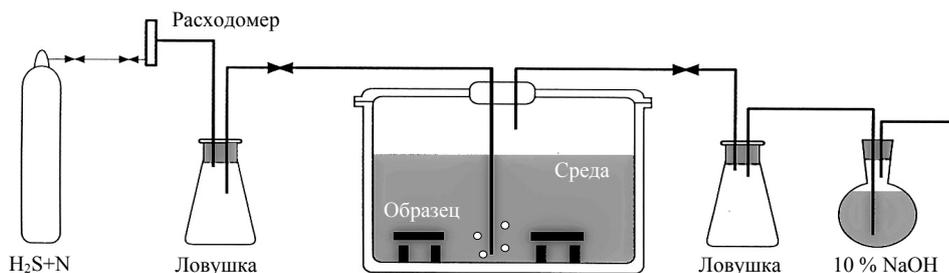


Рис. 5. Схема испытания по NACE TM0284

Одновременно с этим усталостная стойкость стали без воздействия H_2S не равна способности сопротивляться циклическим нагрузкам в среде H_2S (рис. 6). Такое неравенство не линейно и не может быть оценено косвенным образом.

Известны стандартные методики испытания материала при циклических нагрузках, например тестирование по ГОСТ 25.502–79 или ASTM (E466–07 и E606–04). Стандартизированных методик циклических испытаний в среде H_2S нет. Но теоретически осуществить тестирование можно с помощью стандартных методов, оснатив стенд циклических испытаний камерой агрессивной среды вокруг испытательного образца [26–29]. На рис. 7 показан один из вариантов реализации поставленной задачи.

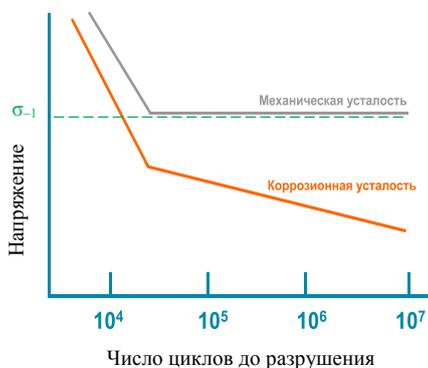


Рис. 6. Влияние циклических нагрузок на устойчивость образца в коррозионной среде и без нее



Рис. 7. Образец стенда Cortest для усталостных испытаний в коррозионной среде

Выводы

1. На сегодняшний день существуют различные методики тестирования материалов для оценки стойкости в среде H_2S . Различие подходов к тестированию обусловлено разнообразием применяемых стальных конструкций и способов нагружения во время эксплуатации.

2. Отсутствия разрушения при эксплуатации можно добиться путем тестирования стали в близкой по составу среде, в том числе насыщенной H_2S . Испытания следует организовать таким образом, чтобы получить максимально быстрый достоверный результат о стойкости и применимости стали к реальным условиям эксплуатации.

3. Способы испытания при статическом (постоянном) напряжении обладают высокой достоверностью, но требуют значительных временных затрат. Испытания при медленной скорости деформации примерно в 10 раз быстрее, однако полученный результат следует воспринимать с осторожностью, подкрепляя дополнительной лабораторной оценкой.

4. Наличие напряжения – это не обязательное условие для диффузии атомарного водорода в материал. Для оценки стойкости материалов трубопроводов и сосудов к водородному растрескиванию разработан единственный в своем роде, относительно быстрый тест по стандарту NACE TM0284.

5. Следует отметить сложность, длительность и высокую стоимость проводимых испытаний стали по рассмотренным методикам в среде, насыщенной H_2S . Результат же часто представляет собой малоинформативный вывод о наличии или отсутствии разрушения образца (стойкости или нестойкости материала в испытательной среде). Подобный результат в некоторых случаях является достаточным, однако процессы разрушения стали в растворах, насыщенных H_2S , весьма многообразны, малоизучены и представляют научный интерес. Например, практическую пользу могли бы представлять результаты оценки зависимости ско-

рости распространения трещины от коэффициента интенсивности напряжения или наличие упорядоченного перечня стойких материалов к циклическим нагрузкам в H₂S-среде.

Список литературы

1. Ивановский В.Н. Теоретические основы процесса коррозии нефтепромыслового оборудования // Инженерная практика. – 2010. – № 6. – С. 4–14.
2. Савченков А.Л. Первичная переработка нефти и газа: учеб. пособие / ТюмГНГУ. – Тюмень, 2014. – 128 с.
3. Якимов С.Б. Виды коррозии корпусов ПЭД и ЭЦЕН на месторождениях ТНК-ВР // Инженерная практика. – 2010. – № 6. – С. 48–55.
4. Иоффе А.В., Липатов Р.А., Зырянов А.О. Надежность элементов погружного оборудования при эксплуатации в условиях коррозионно-активных сред. Расследование причин преждевременных отказов // Инженерная практика. – 2017. – № 1-2. – С. 30–42.
5. Новые разработки АО «ПНТЗ» в рамках системы выбора материалов OCTG для эксплуатации в агрессивных средах // Территория Нефтегаз. Материаловедение. – 2020. – № 1 (43). – С. 18–34.
6. Георгиев М.Н., Симонов Ю.Н. Трещиностойкость железоуглеродистых сплавов: монография. – Пермь: Изд-во Перм. нац. исслед. политехн. ун-та, 2013. – 419 с.
7. Симонов Ю.Н., Георгиев М.Н., Симонов М.Ю. Основы физики и механики разрушения. – Пермь: Изд-во Перм. нац. исслед. политехн. ун-та, 2012. – 184 с.
8. Шрейдер А.В., Шпарбер И.С., Арчаков Ю.И. Влияние водорода на нефтяное и химическое оборудование. – М.: Машиностроение, 1976. – 144 с.
9. Саакян Л.С., Ефремов А.П. Защита нефтепромыслового оборудования от коррозии. – М.: Недра, 1985. – 206 с.
10. Гоник А.А. Коррозия нефтепромыслового оборудования и меры ее предупреждения. – М.: Недра, 1976. – 192 с.
11. Каллистер У., Ретвич Д. Материаловедение: от технологии к применению (металлы, керамика, полимеры): пер. с англ. яз. / под ред. А.Я. Малкина. – СПб.: Научные основы и технологии, 2011. – 896 с.
12. Brown B.F. Stress corrosion cracking control measures / University of Michigan Library. – Michigan, 1976. – 86 p.
13. Арчаков Ю.И. Водородная коррозия стали. – М.: Металлургия, 1985. – 192 с.
14. Артамошкин С.В., Астафьев В.И., Тетюева Т.М. Влияние микроструктуры и неметаллических включений на склонность низколегированных сталей к сульфидному разрушению под напряжением // Физико-химическая механика материалов. – 1991. – Т. 2.7, № 6. – С. 60–66.
15. Хайдерсбах Р. Защита от коррозии и материаловедение оборудования для добычи нефти и газа: пер. с англ. яз. / под ред. Ф.М. Хуторянского; ЦОП «Профессия». – СПб., 2015. – 480 с.
16. Hara T., Asahi H., Kaneta H. Galvanic corrosion in oil and gas environments // Paper presented at the CORROSION 96, Denver, Colorado, March 1996. – Denver, Colorado, 1996. – Paper Number: NACE-96063.

17. Иофа З.А., Кам Фан Лыонг О механизме ускоряющего действия сероводорода на реакцию разряда ионов водорода на железе // Защита металлов. – 1974. – Т. 10, № 1. – С. 17–21.
18. Иофа З.А., Кам Фан Лыонг Влияние сероводорода, ингибитора и pH среды на скорость электрохимических реакций и коррозию железа // Защита металлов. – 1974. – Т. 10, № 3. – С. 300–303.
19. ASM Handbook. Corrosion: fundamentals, testing, and protection / eds. S.D. Cramer, B.S. Covino; Metals Park, OH: ASM International. – 2003. – Vol. 13A. – 2597 p.
20. Smart J. Corrosion failure of offshore steel platforms // Materials Performance. – 1980. – Vol. 19. – P. 41–48.
21. Kelly J. Stainless steel // Handbook of Materials Selections / ed. M. Kutz. – New York: Wiley, 2004. – P. 77.
22. Norsworthy R. Selection and use of coatings for underground or submersion service // Uhlig's Corrosion Handbook / ed. R.W. Revie. – 3rd ed. – John Wiley & Sons, 2000. – P. 166–181.
23. Roberge P.R. Corrosion basics: an introduction. – 2nd ed. – Houston, TX: NACE International, 2006. – 364 p.
24. Оценка склонности сталей к сульфидному коррозионному растрескиванию под напряжением / В.И. Астафьев, Д.Ю. Рагузин, Т.В. Тетюева, П.С. Шмелев // Зав. лаборатория. – 1994. – № 1. – С. 37–40.
25. Wicks M., Fraser J.P. Entrainment of water by flowing oil // Materials Performance. – 1975. – No. 14 (5). – P. 9–12.
26. Романив О.Н., Никифорчин Г.Н. Механика коррозионного разрушения конструкционных сплавов. – М.: Металлургия, 1986. – 292 с.
27. Стеклов О.И. Стойкость материалов и конструкций коррозии под напряжением. – М.: Машиностроение, 1990. – 387 с.
28. Испытания сталей и сварных соединений в наводороживающих средах / О.И. Стеклов, Н.Г. Бодрихин, В.М. Кушнаренко [и др.]. – М.: Металлургия, 1992. – 127 с.
29. Коррозионная стойкость оборудования химических производств: Способы защиты оборудования от коррозии: справ. изд. / под ред. Б.В. Строкана, А.М. Сухотина. – Л.: Химия, 1987. – 280 с.

References

1. Ivanovskii V.N. Teoreticheskie osnovy protsesssa korrozii neftepromysloвого oborudovaniia [Theoretical basis of the corrosion process of oilfield equipment]. *Inzhenernaia praktika*, 2010, no. 6, pp. 4–14.
2. Savchenkov A.L. Pervichnaia pererabotka nefiti i gaza: uchebnoe posobie [Throughput of oil and gas]. *TiumGNGU*, 2014, 128 p.
3. Iakimov S.B. Vidy korrozii korpusov PED i ETsEN na mestorozhdeniakh TNK-VR [Types of corrosion of ESP and ECEN casings at TNK-BP fields]. *Inzhenernaia praktika*, 2010, no. 6, pp. 48–55.
4. Ioffe A.V., Lipatov R.A., Zyrianov A.O. Nadezhnost' elementov pogruzhnogo oborudovaniia pri ekspluatatsii v usloviakh korrozionno-aktivnykh sred. Rassledovanie prichin prezhdevremennykh otkazov [Reliability of components of submersible equipment when operated in corrosive environments. Investigation of causes of

premature failures]. *Inzhenernaia praktika*, 2017, no. 1-2, pp. 30–42.

5. Novye razrabotki AO «PNTZ» v ramkakh sistemy vybora materialov OCTG dlia ekspluatatsii v agresivnykh sredakh [New developments at PNTZ as part of the OCTG material selection system for operation in corrosive environments]. *Territoria Neftegaz. Materialovedenie*, 2020, no. 1 (43), pp. 18–34.

6. Georgiev M.N., Simonov Iu.N. Treshchinostoikost' zhelezouglerodistykh splavov: monografiia [Crack resistance of iron-carbon alloys: a monograph]. Perm': Izdatel'stvo Permskogo natsionalnogo issledovatel'skogo politekhnicheskogo universiteta, 2013, 419 p.

7. Simonov Iu.N., Georgiev M.N., Simonov M.Iu. Osnovy fiziki i mekhaniki razrusheniia [Fundamentals of Fracture Physics and Mechanics]. Perm': Izdatel'stvo Permskogo natsionalnogo issledovatel'skogo politekhnicheskogo universiteta, 2012, 184 p.

8. Shreider A.V., Shparber I.S., Archakov Iu.I. Vliianie vodoroda na neftianoe i khimicheskoe oborudovanie [Effects of hydrogen on oil and chemical equipment]. Moscow: Mashinostroenie, 1976, 144 p.

9. Saakii L.S., Efremov A.P. Zashchita neftepromyslovogo oborudovaniia ot korrozii [Corrosion protection of oilfield equipment]. Moscow: Nedra, 1985, 206 p.

10. Gonik A.A. Korroziia neftepromyslovogo oborudovaniia i mery ee preduprezhdeniia [Corrosion of oilfield equipment and measures to prevent it]. Moscow: Nedra, 1976, 192 p.

11. Kallister U., Retvich D. Materialovedenie: ot tekhnologii k primeneniiu (metally, keramika, polimery) [Materials science: from technology to application (metals, ceramics, polymers)]. Ed. A.Ia. Malkina. Saint-Petersburg: Nauchnye osnovy i tekhnologii, 2011, 896 p.

12. Brown B.F. Stress corrosion cracking control measures. University of Michigan Library. Michigan, 1976, 86 p.

13. Archakov Iu.I. Vodorodnaia korroziia stali [Hydrogen corrosion of steel]. Moscow: Metallurgii, 1985, 192 p.

14. Artamoshkin C.B., Astaf'ev V.I., Tetiueva T.M. Vliianie mikrostruktury i nemetallicheskih vklucheniia na sklonnost' nizkolegirovannykh stali k sul'fidnomu razrusheniiu pod napriazheniem [Influence of microstructure and non-metallic inclusions on the susceptibility of low-alloy steels to sulfide stress fracture]. *Fiziko-khimicheskaia mekhanika materialov*, 1991, vol. 2.7, no. 6, pp. 60–66.

15. Khaidersbakh R. Zashchita ot korrozii i metallovedenie oborudovaniia dlia dobychi nefi i gaza [Corrosion protection and metallurgy of oil and gas production equipment]. Ed. F.M. Khutorianskogo; TsOP «Professii». Saint-Petersburg, 2015, 480 p.

16. Hara T., Asahi H., Kaneta H. Galvanic corrosion in oil and gas environments. *Paper presented at the CORROSION 96, Denver, Colorado, March 1996. Denver, Colorado, 1996. Paper Number: NACE-96063.*

17. Iofa Z.A., Kam Fan Lyong O mekhanizme uskoriaiushchego deistviia serovodoroda na reaktsiiu razriada ionov vodoroda na zheleze [On the mechanism of the accelerating effect of hydrogen sulfide on the discharge reaction of hydrogen ions on iron]. *Zashchita metallov*, 1974, vol. 10, no. 1, pp. 17–21.

18. Iofa Z.A., Kam Fan Lyong Vliianie serovododnogo inhibitora i rN sredy na skorost' elektrokhimicheskikh reaktsii i korroziiu zheleza [Effect of hydrogen sulfide, in-

hibitor and pH on the rate of electrochemical reactions and corrosion of iron]. *Zashchita metallov*, 1974, vol. 10, no. 3, pp. 300–303.

19. ASM Handbook. Corrosion: fundamentals, testing, and protection. Ed. S.D. Cramer, B.S. Covino; *Metals Park, OH: ASM International*, 2003, vol. 13A, 2597 p.

20. Smart J. Corrosion failure of offshore steel platforms. *Materials Performance*, 1980, vol. 19, pp. 41–48.

21. Kelly J. Stainless steel. Handbook of Materials Selections. Ed. M. Kutz. New York: Wiley, 2004, p. 77.

22. Norsworthy R. Selection and use of coatings for underground or submersion service. UHlig's Corrosion Handbook Ed. R.W. Revie. 3rd. John Wiley & Sons, 2000, pp. 166–181.

23. Roberge P.R. Corrosion basics: an introduction. 2nd. Houston, TX: NACE International, 2006, 364 p.

24. Astaf'ev V.I., Raguzin D.Iu., Tetiueva T.V., Shmelev P.S. Otsenka sklonnosti stali k sul'fidnomu korrozionnomu rastreskivaniu pod napriazheniem [Assessment of the susceptibility of steels to sulfide stress corrosion cracking]. *Zavodskaya laboratoriya*, 1994, no. 1, pp. 37–40.

25. Wicks M., Fraser J.P. Entrainment of water by flowing oil. *Materials Performance*, 1975, no. 14 (5), pp. 9–12.

26. Romaniv O.N., Nikiforchin G.N. Mekhanika korrozionnogo razrusheniia konstruksionnykh splavov [Mechanics of corrosion fracture of structural alloys]. Moscow: Metallurgii, 1986, 292 p.

27. Steklov O.I. Stoikost' materialov i konstruksii korrozii pod napriazheniem [Resistance of materials and structures to corrosion under stress.]. Moscow: Mashinostroenie, 1990, 387 p.

28. Steklov O.I., Bodrikhin N.G., Kushnarenko V.M. Ispytaniia stali i svarykh soedinenii v navodorozhivaiushchikh sredakh [Testing of steels and welded joints in hydrogen-inhibiting environments]. Moscow: Metallurgii, 1992, 127 p.

29. Korroziionnaia stoikost' oborudovaniia khimicheskikh proizvodstv: Sposoby zashchity oborudovaniia ot korrozii [Corrosion resistance of chemical production equipment: Ways to protect equipment from corrosion]. Ed B.V. Strokana, A.M. Sukhotina. Leningrad: Khimiia, 1987, 280 p.

Получено 14.12.2020

Опубликовано 25.06.2021

Сведения об авторах

Мольцен Станислав Николаевич (Пермь, Россия) – студент Пермского национального исследовательского политехнического университета, директор по качеству АО «ЭЛКАМ-нефтемаш», e-mail: stanislav@vputehod.ru.

Кравченко Андрей Владимирович (Пермь, Россия) – студент Пермского национального исследовательского политехнического университета, инженер по качеству АО «ЭЛКАМ-нефтемаш», e-mail: andrew@vputehod.ru.

Симонов Юрий Николаевич (Пермь, Россия) – доктор технических наук, профессор, завкафедрой металлостроения и термической обработки металлов Пермского национального исследовательского политехнического университета, e-mail: Simonov@pstu.ru.

Полежаев Роман Михайлович (Пермь, Россия) – соискатель кафедры металловедения и термической обработки металлов Пермского национального исследовательского политехнического университета, технический директор АО «ЭЛКАМ-нефтемаш», e-mail: prm@elkam.ru.

Погорелов Егор Владимирович (Ижевск, Россия) – начальник отдела качества АО «Удмуртнефть», e-mail: EVPogorelov@udmurtneft.ru.

About the authors

Stanislav N. Moltsen (Perm, Russian Federation) – Student, Department of Metals and Heat Treatment, Perm National Research Polytechnic University, Head of Quality Service JSC “ELKAM-neftemash”, e-mail: stanislav@vputehod.ru.

Andrew V. Kravchenko (Perm, Russian Federation) – Student, Department of Metals and Heat Treatment, Perm National Research Polytechnic University, Expert of Quality “ELKAM-neftemash”, e-mail: andrew@vputehod.ru.

Yuri N. Simonov (Perm, Russian Federation) – Doctor of Engineering Science, Professor, Head, Department of Metals and Heat Treatment, Perm National Research Polytechnic University, e-mail: Simonov@pstu.ru.

Roman M. Polezhaev (Perm, Russian Federation) – Researcher, Department of Metals and Heat Treatment, Perm National Research Polytechnic University, Head of Technical Departments “ELKAM-neftemash”, e-mail: prm@elkam.ru.

Egor V. Pogorelov (Izhevsk, Russian Federation) – Head of the Quality, Department of JSC “Udmurtneft”, e-mail: EVPogorelov@udmurtneft.ru.