

## УГЛЕКИСЛОТНАЯ КОРРОЗИЯ НЕФТЕПРОМЫСЛОВЫХ ТРУБ В СРЕДАХ, НАСЫЩЕННЫХ $H_2S$ И $Cl$

© 2019

**М.А. Выбойщик**, доктор физико-математических наук, профессор,  
профессор кафедры «Нанотехнологии, материаловедение и механика»  
*Тольяттинский государственный университет, Тольятти (Россия)*

**А.О. Зырянов**, кандидат технических наук, ведущий инженер

**И.В. Грузков**, ведущий инженер

**А.В. Федотова**, ведущий инженер

*ООО «ИТ-Сервис», Самара (Россия)*

**Ключевые слова:** нефтепромысловые среды; промысловые испытания; насосно-компрессорные трубы; нефтегазопроводные трубы; коррозионная стойкость; вид и кинетика коррозионного разрушения; углекислотная коррозия; продукты коррозии.

**Аннотация:** Углекислотная коррозия является одной из наиболее распространенных причин разрушения нефтедобывающего оборудования. Этот вопрос особенно актуален для Российской Федерации, где содержание углекислого газа в нефтепромысловой среде большинства месторождений высокое.

Работа посвящена получению информации по базовым вопросам разработки трубных сталей, стойких к углекислотной коррозии: вид и уровень легированности сталей, снижающих стойкость углекислотной коррозии ниже 0,2 мм/год; влияние высокого содержания в углекислотной среде коррозионно-активных компонентов  $H_2S$  и  $Cl$  на механизм и кинетику коррозионного разрушения. Для получения этой информации проведены опытные промышленные испытания, максимально приближенные к условиям эксплуатации. Насосно-компрессорные трубы испытывали на семи действующих скважинах, проводя периодический мониторинг состояния труб. Промысловые испытания нефтегазопроводных труб проводили на испытательном полигоне Приобского месторождения, состоящего из действующего нефтепровода, параллельно которому смонтировали байпасную линию, составленную из труб исследуемых сталей.

Для испытаний использовали месторождения и скважины, в которых нефтепромысловые среды имеют высокое содержание  $CO_2$  и проявляется интенсивная углекислотная коррозия. В большинстве случаев это месторождения, в которых углекислая среда дополнительно насыщена коррозионно-агрессивными компонентами  $H_2S$  и  $Cl$ .

Исследуемые стали разделили на две группы: стали с высоким содержанием хрома ( $\approx 4,6\%$ ), образующие при эксплуатации пассивирующую пленку, и низколегированные трубные стали ( $Cr \leq 0,6\%$ ). Показано, что:

– высокохромистая сталь 15Х5МФБЧ является стойкой к углекислотной коррозии даже в углекислых средах с высоким содержанием  $H_2S$  и  $Cl$ ;

– в низколегированных трубных сталях высокое содержание хлора в нефтепромысловых средах интенсифицирует коррозионное разрушение и способствует переходу к более агрессивным формам локальной коррозии;

– по мере увеличения стойкости к углекислотной коррозии исследуемые стали располагаются в следующей последовательности: 09Г2С  $\rightarrow$  13ХФА  $\rightarrow$  08ХМФА  $\rightarrow$  15Х5МФБЧ.

### ВВЕДЕНИЕ

Многие месторождения нефти, особенно в Российской Федерации (Поволжье, Западная Сибирь, Восточная Сибирь и др.), имеют высокое содержание углекислого газа [1; 2]. Соответственно, работы по повышению стойкости сталей в  $CO_2$ -содержащих средах довольно многочисленны [3–5]. Характерно, что большинство авторов сходятся во мнении, что наиболее перспективным способом снижения интенсивности всех форм проявления углекислотной коррозии является обеспечение образования продуктов коррозии, которые обладают высокими когезионными и адгезионными свойствами, затрудняют или прерывают доступ агрессивной среды к металлу [6–8]. Фактически это разработка сталей, способных самопассивироваться при эксплуатации в определенном месторождении.

Процесс формирования защитных свойств продуктов коррозии определяется тремя основными факторами: составом и агрессивностью нефтепромысловой среды; условиями эксплуатации; составом, структурой

и свойствами используемых сталей. В настоящее время отсутствует надежная информация по влиянию каждого из перечисленных факторов на особенности и интенсивность развития коррозионных процессов в промышленных условиях. В первую очередь требуется внести ясность по следующим вопросам:

– вид и необходимый уровень легированности трубных сталей, обеспечивающий снижение скорости углекислотной коррозии ниже 0,20 мм/год;

– влияние высокого содержания коррозионно-активных компонентов  $H_2S$  и  $Cl$  в углекислотных средах на механизм и кинетику коррозионного разрушения;

– методика апробации труб по результатам промышленных испытаний в месторождениях контролируемого состава и повышенной агрессивности добываемых сред.

Цель работы – получение информации о механизмах влияния легирования хромом и присутствия в составе углекислых нефтепромысловых сред коррозионно-агрессивных компонентов ( $H_2S$  и  $Cl$ ) на кинетику углекислотного разрушения стальных труб.

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ И ИССЛЕДОВАНИЙ

### Объект исследований

В соответствии с целью исследований были выбраны трубные стали с высокой (15Х5МФБЧ), повышенной (13ХФА и 08ХМФА) и обычной (09Г2С) стойкостью к углекислотной коррозии (таблица 1), на которых изучали механизм и кинетику развития коррозионно-механического разрушения в углекислых нефтепромысловых средах с высоким содержанием  $H_2S$  и  $Cl^-$ . Сталь 15Х5МФБЧ используется для изготовления насосно-компрессорных труб. Высокое содержание хрома (4,6 %) и рациональное легирование (таблица 1) обусловили стойкость этой стали к углекислотной коррозии [9; 10]. Насосно-компрессорные трубы объединяются в лифтовые колонны резьбовыми соединениями, что, по сравнению с нефтегазопроводными трубами, снимает требования по обеспечению высокой свариваемости и позволяет значительно повысить уровень необходимого легирования.

Стали 09Г2С, 13ХФА и 08ХМФА используются для изготовления нефтегазопроводных труб и содержат хрома менее 0,62 %. Традиционная и широко распространенная сталь 09Г2С не обладает стойкостью к углекислотной коррозии, в работе используется для сравнения. Из нее изготовлен базовый трубопровод байпасных испытаний и многие нефтепромысловые трубопроводы. Относительно новые стали 13ХФА и 08ХМФА обладают повышенной стойкостью к водородному охрупчиванию, сульфидному коррозионному растрескиванию под напряжением и углекислотной коррозии [11; 12].

Все трубы из исследуемых сталей подвергли улучшению (закалка + высокий отпуск). Режимы представлены в таблице 1. Для стали 15Х5МФБЧ это нормализация + высокий отпуск [10]. Повышения ударной вязкости и стабильности свойств сталей 13ХФА и 08ХМФА обеспечили двухкратной закалкой (из аустенитной области и затем из межкритического интервала температуры) [13; 14].

Исследуемые стали после используемой термообработки (разные варианты улучшения) имеют один тип структуры, представленной частично рекристаллизованными зернами феррита и зернами ферритно-карбидной смеси (рис. 1). Количественное отношение этих зерен, степень рекристаллизации, вид и количество карбидной фазы для каждой из сталей индивидуальны.

Необходимо отметить, что в работе для испытаний специально выбраны стали и их структурное состояние, которые по существующим представлениям обеспечивают наиболее высокую коррозионную стойкость и работоспособность нефтепромысловых труб.

### Методы испытаний и исследований

Для получения более объективной информации о развитии коррозионной повреждаемости и работоспособности труб использовали опытно-промысловые испытания, максимально приближенные к условиям эксплуатации. Насосно-компрессорные трубы (сталь 15Х5МФБЧ) испытывали на действующих скважинах, проводя периодический мониторинг состояния труб. Скважина с лифтовой подвеской из испытуемых труб работает до ближайшей остановки на ремонт (обычно 6 месяцев). В процессе ремонтных работ из эксплуатируемой под-

вески отбирают три трубы (верхняя, средняя и нижняя часть подвески). Отбор труб проводился из ранее работающей подвески, а также при каждом ремонтном цикле эксплуатации опытной подвески, что позволило контролировать состояние труб по мере увеличения срока эксплуатации. Отобранные трубы подвергали дальнейшим лабораторным испытаниям.

Для промысловых испытаний нефтегазопроводных труб на Приобском месторождении был создан испытательный полигон, состоящий из действующего нефтепровода, параллельно которому смонтирована байпасная линия, составленная из последовательно расположенных катушек труб  $\varnothing 159 \times 8$  мм исследуемых сталей 13ХФА и 08ХМФА, смонтированных в одну линию с помощью фланцев. Действующий базовый нефтепровод, выполненный на трубах из стали 09Г2С, подвержен интенсивному коррозионному разрушению со скоростью более 1,5 мм/год. Байпасные промысловые испытания проводили в течение 2 лет, после чего патрубки демонтировали, разрезали, очищали от нефтепродуктов и направляли для дальнейших исследований. Используемые методики опытных промысловых испытаний подробно описаны в работах [15; 16].

Для проведения испытаний выбирали месторождения и скважины, в которых добываемые среды имеют высокое содержание  $CO_2$  и проявляется интенсивная углекислотная коррозия. Предпочтительными были месторождения с углекислой средой, в которых дополнительно содержится большое количество агрессивных компонентов  $H_2S$  и  $Cl^-$  (таблица 2, таблица 3). Это позволило оценить влияние этих составляющих нефтепромысловых сред на интенсивность и особенности проявления углекислотной коррозии.

Для анализа вида, интенсивности коррозионного повреждения и формирования продуктов коррозии использовали следующие методы исследования:

- осмотр и анализ состояния наружной и внутренней поверхностей труб;
- описание вида коррозионных повреждений трубы и скорости общей и локальной коррозий;
- фазовый рентгеноструктурный анализ продуктов коррозии на внутренней поверхности труб с применением рентгеновского дифрактометра «Дрон-3»;
- анализ морфологии и химического состава продуктов коррозии на металлографических микрошлифах с использованием растрового электронного микроскопа фирмы “Philips” с энергодисперсионным анализатором фирмы “EDAX”;
- анализ коррозионного повреждения приповерхностного слоя методом послойной перешлифовки параллельно внутренней поверхности образцов труб.

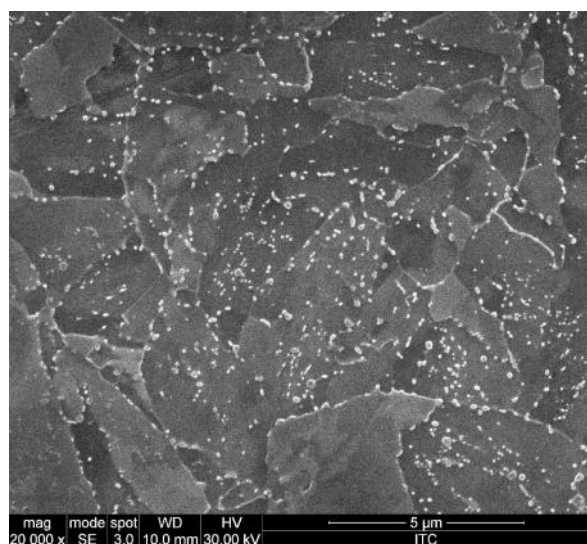
## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Насосно-компрессорные трубы из стали 15Х5МФБЧ

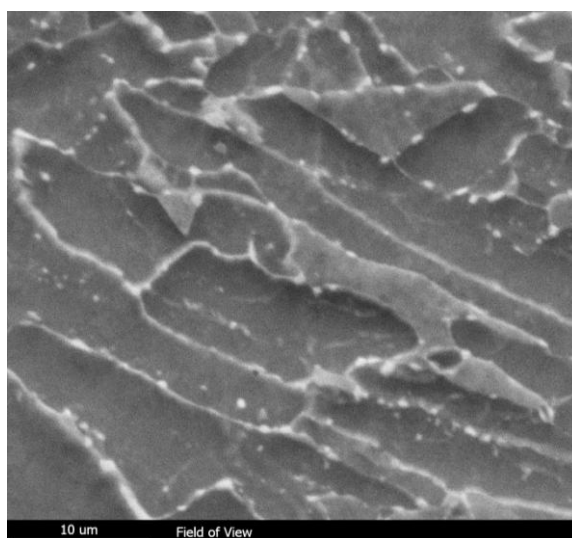
Проведенные исследования [10; 17] показали, что при содержании хрома ~5 % наблюдается резкое повышение стойкости низкоуглеродистых сталей к углекислотной коррозии. Это отражают испытания труб из стали 15Х5МФБЧ: снижение скорости коррозии до значения 0,15 мм/год и многократное увеличение срока наработки опытных труб по сравнению с трубами из традиционной стали 35Г2С (таблица 2). Можно

**Таблица 1.** Химический состав и термическая обработка исследуемых сталей

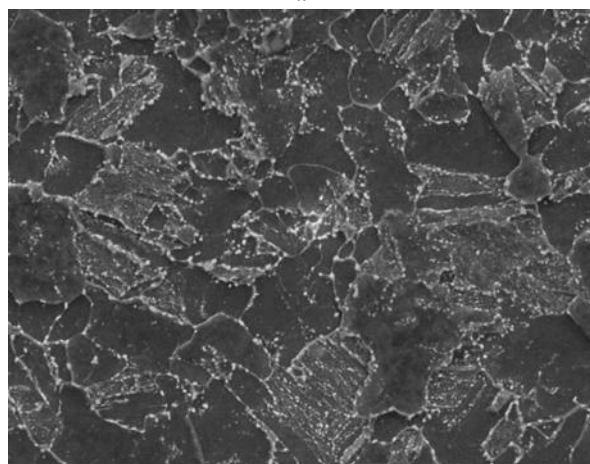
| Марка стали | Массовая концентрация, % |      |      |       |      |       |       |      |       |       |       | Режимы термической обработки                          |
|-------------|--------------------------|------|------|-------|------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------------------------------------------------------|
|             | C                        | Si   | Mn   | Al    | Cr   | Mo    | V     | Ni   | Cu    | P     | S     |                                                       |
| 15Х5МФБЧ    | 0,14                     | 0,35 | 0,60 | 0,05  | 4,6  | 0,42  | 0,08  | 0,10 | 0,145 | 0,007 | 0,007 | Нормализация 900 °С<br>+ отпуск 730 °С                |
| 09Г2С       | 0,08                     | 0,59 | 1,48 | 0,026 | 0,09 | 0,026 | 0,001 | 0,11 | 0,016 | 0,013 | 0,004 | Закалка 900 °С<br>+ отпуск 600 °С                     |
| 13ХФА       | 0,14                     | 0,36 | 0,55 | 0,043 | 0,57 | 0,012 | 0,052 | 0,09 | 0,13  | 0,013 | 0,002 | Закалка 920 °С<br>+ закалка 770 °С<br>+ отпуск 600 °С |
| 08ХМФА      | 0,11                     | 0,31 | 0,53 | 0,031 | 0,62 | 0,128 | 0,044 | 0,14 | 0,23  | 0,008 | 0,006 | Закалка 920 °С<br>+ закалка 770 °С<br>+ отпуск 600 °С |



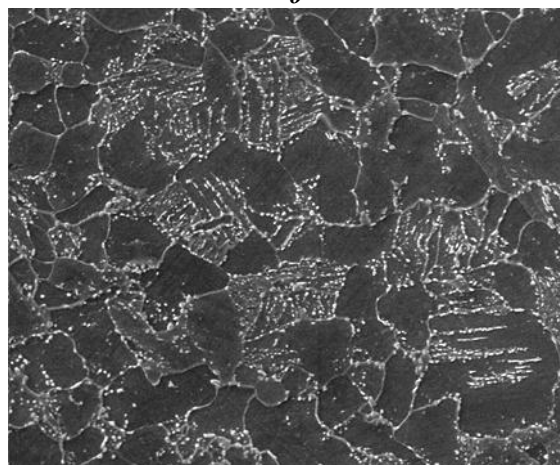
**а**



**б**



**в**



**г**

**Рис. 1.** Микроструктура труб из сталей:  
**а** – 15Х5МФБЧ; **б** – 09Г2С; **в** – 13ХФА; **г** – 08ХМФА (**в**, **г** –  $\times 5000$ )

**Таблица 2.** Состав среды и результаты промысловых испытаний насосно-компрессорных труб из стали 15Х5МФБЧ

| Месторождение/<br>№ скв. | Обводненность, % | в воде                    |                           | Cl <sup>-</sup> ,<br>г/л | Минерализация, г/л | Наработка труб обычного исполнения, сут <sup>*</sup> | Наработка опытных труб, сут | Изменение наработки относительно обычных труб | Ведущий механизм коррозии<br>+ отягчающие факторы |
|--------------------------|------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------------|--------------------|------------------------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------------------------|---------------------------------------------------|
|                          |                  | CO <sub>2</sub> ,<br>мг/л | H <sub>2</sub> S,<br>мг/л |                          |                    |                                                      |                             |                                               |                                                   |
| ООО «ЛУКОЙЛ-Коми»        |                  |                           |                           |                          |                    |                                                      |                             |                                               |                                                   |
| Усинское/4266            | 88               | 79,2                      | 92,9                      | 18,7                     | 31,2               | 230                                                  | 1100                        | 4,8                                           | Углекислотная коррозия<br>+ сульфиды + хлор       |
| Усинское/3035            | 49               | 239                       | 220                       | 40,7                     | 66,2               | 165                                                  | 952                         | 5,7                                           | Углекислотная коррозия<br>+ сульфиды + хлор       |
| Возейское/1177           | 95               | 202,4                     | 4,8                       | 34,6                     | 59,5               | 395                                                  | 827                         | 2,1                                           | Углекислотная коррозия<br>+ хлор                  |
| ОАО «Томскнефть» ВНК     |                  |                           |                           |                          |                    |                                                      |                             |                                               |                                                   |
| Западно-Полуденное/427   | >80              | 160                       | 0,0                       | 12,9                     | 22,0               | 122                                                  | 1107                        | 9,1                                           | Углекислотная коррозия                            |
| Северное/254             |                  | 980                       | 0,3                       | 9,9                      | 16,5               | 98                                                   | 1411                        | 14,4                                          | Углекислотная коррозия                            |
| Восточный Вах/824        |                  | 350                       | 0,1                       | 20,0                     | 32,8               | 77                                                   | 2083                        | 27,1                                          | Равномерная углекислотная коррозия                |
| Восточный Вах/879        |                  | 410                       | 0,0                       | 20,0                     | 33,0               | 111                                                  | 1687                        | 15,2                                          |                                                   |

\* Средняя наработка по трем последним подвескам.

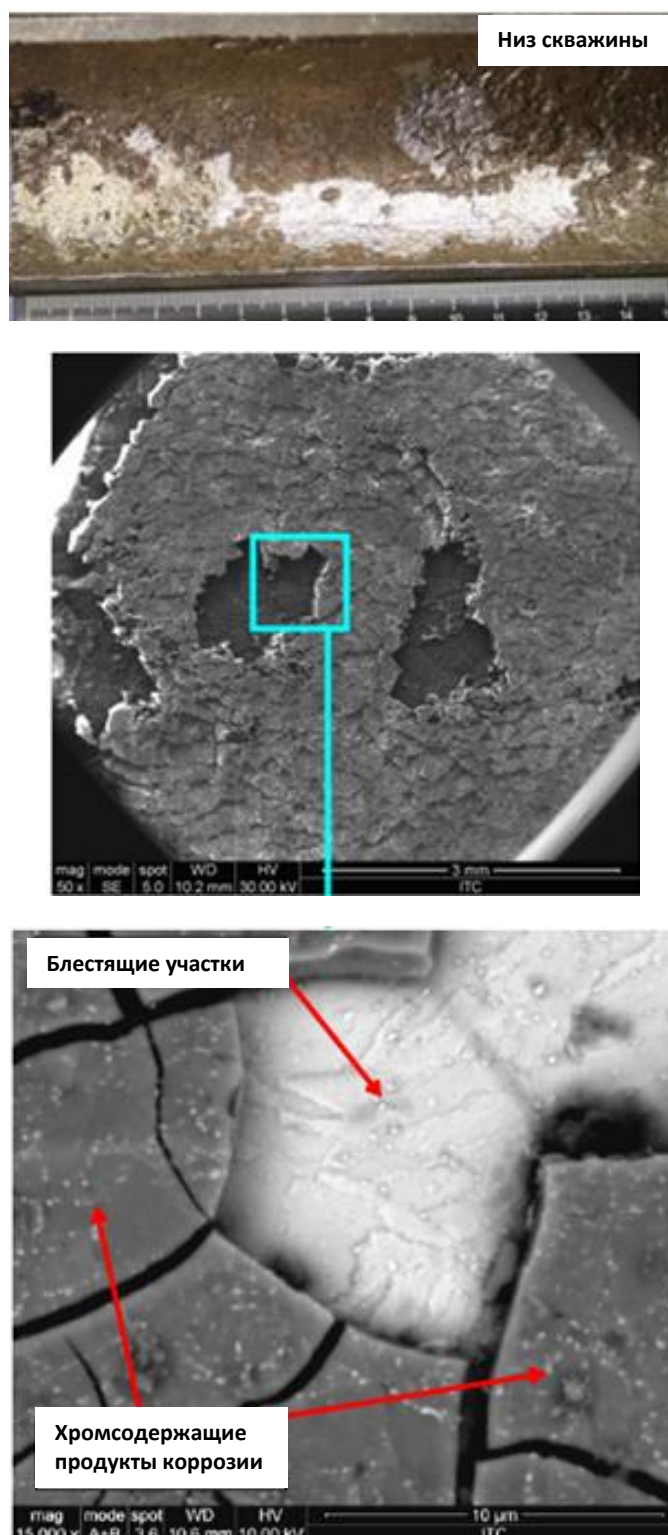
**Таблица 3.** Состав среды и результаты промысловых испытаний нефтегазопроводных труб

| Месторождение                          | Состав среды     |                    |                        |                        |                       | Марка стали | Параметры коррозии              |                                     |                                                  |
|----------------------------------------|------------------|--------------------|------------------------|------------------------|-----------------------|-------------|---------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------------------|
|                                        | Обводненность, % | Минеральность, г/л | CO <sub>2</sub> , мг/л | H <sub>2</sub> S, мг/л | Cl <sup>-</sup> , г/л |             | Скорость общей коррозии, мм/год | Скорость локальной коррозии, мм/год | Вид коррозионного повреждения                    |
| Приобское<br>ООО «Газпромнефть-Хантос» | 93               | 264,4              | 378                    | 20                     | 27,0                  | 09Г2С       | -                               | 1,5                                 | Канавочная коррозия с язвами «червоточного» типа |
|                                        |                  |                    |                        |                        |                       | 13ХФА       | 0,26                            | 0,65                                | Язвенная коррозия «червоточного» типа            |
|                                        |                  |                    |                        |                        |                       | 08ХМФА      | 0,20                            | 0,33                                | Язвенная коррозия                                |

предположить, что такое скачкообразное увеличение коррозионной стойкости связано с изменением в процессе эксплуатации характера взаимодействия коррозионной среды с поверхностью металла.

После длительной эксплуатации внутренние поверхности труб не содержит язвенных повреждений и покрыта ровным слоем продуктов коррозии. Четыре скважины месторождений ОАО «Томскнефть» и скважина № 1177 Возейского месторождения имеют высокое содержание CO<sub>2</sub> и незначительное количество H<sub>2</sub>S.

В продуктах коррозии присутствуют карбонаты железа (FeCO<sub>3</sub>), оксиды железа (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), рентгеноаморфная фаза (Cr(OH)<sub>3</sub>) и не взаимодействующая с агрессивной средой карбидная фаза стали 15Х5МФБЧ. Количество хрома в продуктах коррозии может превышать 30 %. Толщина слоя продуктов коррозии составляет ≈150 мм, скорость общей коррозии ≈0,13 мм/год. На некоторых участках продукты коррозии отслаиваются, и под ними отчетливо видна блестящая поверхность металла (рис. 2).



**Рис. 2.** Типичный вид внутренней поверхности насосно-компрессорных труб из стали 15Х5МФБЧ после эксплуатации ( $\geq 500$  суток) в углекислотных нефтепромысловых средах (таблица 2). Разное увеличение

Впервые образование блестящего слоя между продуктами углекислотной коррозии и корродирующего металла было обнаружено в работе [18], и дальнейшему исследованию этого явления во многом посвящены работы [16; 17]. Показано, что металл покрыт тонкой пленкой (менее 1 мкм), состоящей из оксидов хрома и железа, которая пассивирует корродирующий металл, прекращая контакт агрессивной среды с металлом. Эта

пассивирующая пленка образуется при длительной эксплуатации хромосодержащих сталей ( $\text{Cr} > 5\%$ ) в углекислотных нефтепромысловых средах. Среда, насыщенная  $\text{CO}_2$ , на начальном этапе эксплуатации вызывают интенсивную углекислотную коррозию и образование продуктов коррозии с высоким содержанием хрома. Для сталей с содержанием хрома от 0,5 до 5 % его концентрация в продуктах коррозии в 5–10 раз

превышает его концентрацию в корродирующей стали [19]. Для стали 15Х5МФБЧ (4,6 % Cr) содержание хрома в продуктах коррозии достигает 30 %. По нашему мнению, основными факторами, обуславливающими образование пассивирующей пленки из оксидов хрома при эксплуатации в углекислых нефтепромысловых средах, являются: высокое содержание хрома в продуктах; наличие кислорода в транспортируемых средах; длительность эксплуатации; повышенная температура и др.

До настоящего времени образование такой пассивирующей пленки в лабораторных испытаниях не наблюдали. Нами предпринята попытка моделировать условия эксплуатации и получить пленку. Для этого были проведены специальные испытания в значительно более жестких условиях по сравнению с используемой методикой [20; 21] лабораторных углекислотных испытаний: длительность выдержки образцов увеличена с обычных 120 до 1500 часов, концентрация  $\text{CO}_2$  в испытательной среде составила 600 мг/л, температура +60 °С, парциальное давление  $\text{CO}_2$  2,5 атм. Для поддержания интенсивности коррозионных процессов проводили периодическую смену испытательной среды. После таких испытаний на поверхности стали 15Х5МФБЧ под слоем легко удаляемых продуктов коррозии появились области с блестящей поверхностью (рис. 3), идентичные наблюдаемым после промысловых испытаний.

Таким образом, образование защитной оксидной пленки (самопассивация) сталей, содержащих  $\geq 5$  % Cr, в углекислотной среде не является случайным механизмом развития процесса. Это явление имеет фундаментальный характер и может быть применено как перспективное направление в разработке сталей стойких к углекислотной коррозии.

Опытные промысловые испытания насосно-компрессорных труб проводили в нефтепромысловых средах, в которых в зависимости от месторождения содержание  $\text{Cl}^-$  находились в интервале от 10 до 40,7 г/л (таблица 2). Металлографические исследования строения продуктов коррозии, а также характеристики работоспособности не показали существенных отличий. По-видимому, для стали 15Х5МФБЧ в условиях дополни-

тельной защиты пассивирующей пленкой содержание  $\text{Cl}^-$  в диапазоне 10–40,7 г/л не вносит существенных изменений в интенсивность происходящих коррозионных процессов.

Для Усинского месторождения добываемая среда по сравнению с другими месторождениями характеризуется крайне высоким содержанием  $\text{H}_2\text{S}$ : скважина № 4266 – 92,9 мг/л, скважина № 3035 – 220 мг/л (таблица 2). Это отражается в составе и строении продуктов коррозии (рис. 4).

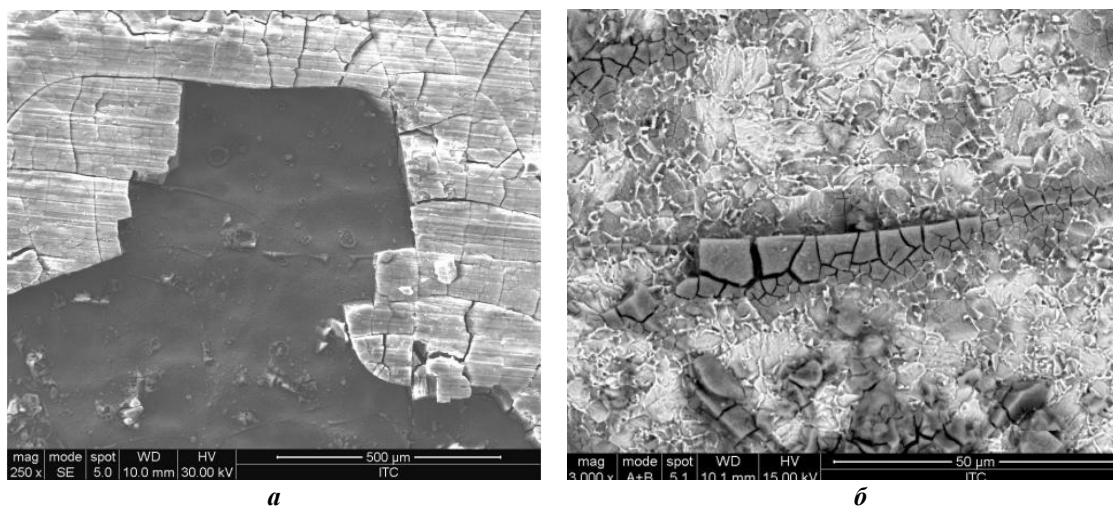
Кроме известных фаз в составе продуктов коррозии появилось большое количество сульфидов железа, отвечающих соотношению  $\text{Fe}_3\text{S}_8$  и расположенных в виде слоистой сетки (рис. 4, светлые прожилки). Образовавшиеся продукты коррозии более пористые, содержат большое количество полостей, расслоений и других нарушений сплошности, что, по-видимому, и обусловило некоторое снижение работоспособности труб из стали 15Х5МФБЧ при эксплуатации в углекислых средах, насыщенных  $\text{H}_2\text{S}$ .

### Нефтегазопроводные трубы

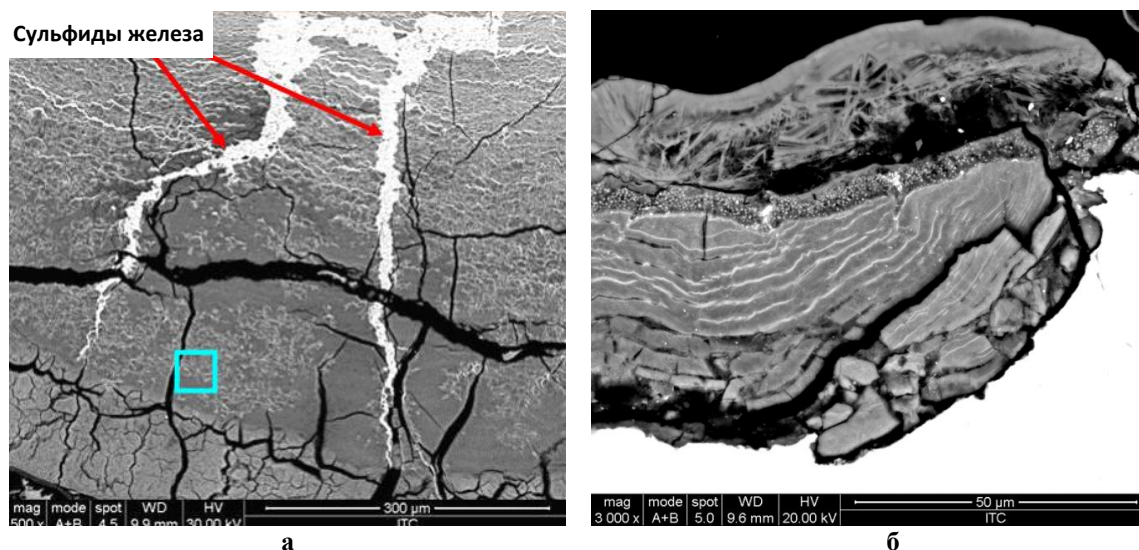
Байпасные испытания проводили на Приобском месторождении. Состав нефтепромысловых сред, интенсивность и вид коррозионных повреждений исследуемых сталей приведены в таблице 3. Высокое содержание  $\text{CO}_2$  и  $\text{Cl}^-$  обусловили коррозионную агрессивность среды и жесткие условия эксплуатации трубных сталей 09Г2С, 13ХФА, 08ХМФА. Хлор по существующим представлениям интенсифицирует процессы углекислотной коррозии и способствует ее переходу к более агрессивным локальным формам.

После двух лет байпасных испытаний внутренняя поверхность труб имеет значительные коррозионные повреждения (рис. 5).

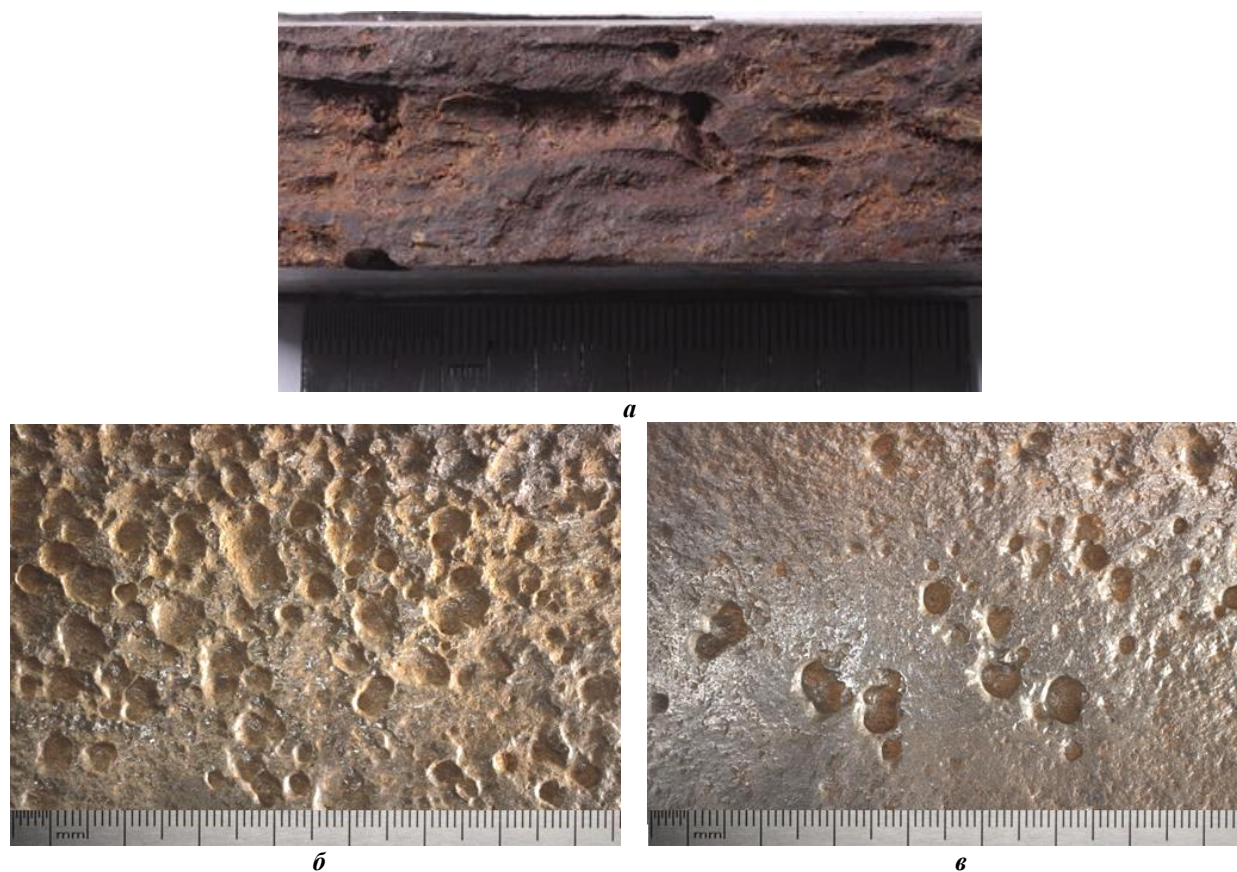
Для труб из стали 09Г2С это «бороздки» и «канавки», более глубокие в области нижней образующей трубы (рис. 5 а). На внутренней поверхности труб из сталей 13ХФА и 08ХМФА имеются многочисленные язвы диаметром 5–7 мм. На трубах из стали 13ХФА язвы более многочисленные (почти сплошная корка). Некоторые язвы объединяются (рис. 5 б). На поверхности



**Рис. 3.** Поверхность образцов из стали 15Х5МФБЧ после выдержки 1500 часов в  $\text{CO}_2$ -содержащей среде: *а* – общий вид; *б* – участок с блестящей поверхностью и остатками продуктов коррозии



**Рис. 4.** Сечение продуктов коррозии на стали 15X5MФБЧ:  
**а** – скважина № 4266, наработка 1100 суток; **б** – скважина № 3035, наработка 952 дня



**Рис. 5.** Внутренняя поверхность труб, очищенных от отложений, после двух лет байпасных испытаний:  
**а** – сталь 09Г2С; **б** – сталь 13ХФА; **в** – сталь 08ХМФА

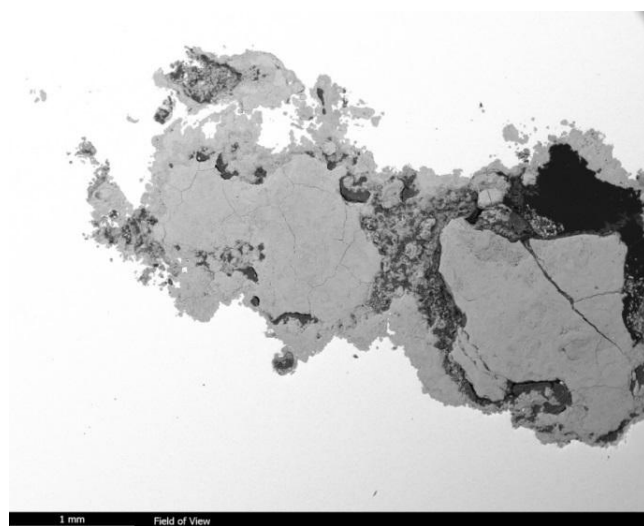
труб из стали 08ХМФА язв значительно меньше (рис. 5 в). Преимущественно они располагаются в виде отдельных полос шириной до 40 мм, направленных по длине трубы.

Исследование особенностей коррозионных повреждений, состава и строения продуктов коррозии показало, что происходит интенсивная углекислотная корро-

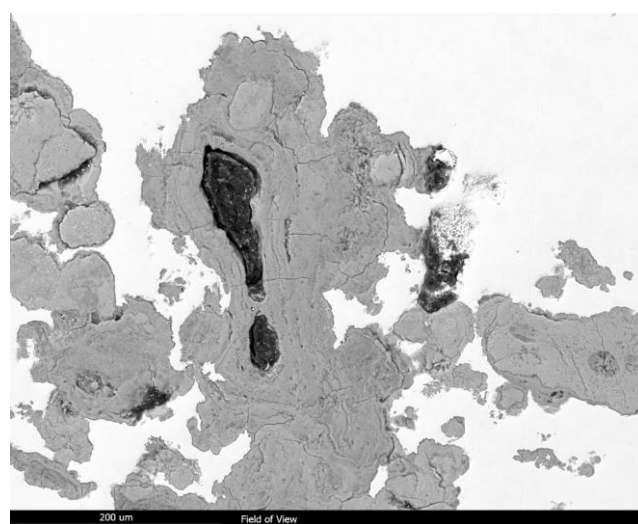
зия. Соответственно, продукты коррозии имеют типичный фазовый состав: карбонаты и оксиды железа, гидроксиды легирующих элементов (Cr, Mo, Si и др.), устойчивых в коррозионной среде, и карбидная фаза корродирующей стали. Кроме общей, происходит ускоренная локальная коррозия, проникающая на глубину до 2 мм (рис. 6–8). Для стали 09Г2С это канавочная



а



б



в

**Рис. 6.** Коррозионное повреждение труб из стали 09Г2С после двух лет эксплуатации:  
 а – канавочная коррозия (шлифовка на глубину 0,5 мм от поверхности трубы);  
 б, в – язвенное повреждение перпендикулярно «канавке» вглубь металла

коррозия с отходящими от «канавок» вглубь металла многочисленными язвенными повреждениями (рис. 6). Сталь 13ХФА имеет отдельные участки со значительной локальной коррозией (рис. 7 а, 7 б). Коррозионные повреждения различных размеров и геометрии произвольно располагаются в виде отдельных фрагментов в объеме приповерхностного слоя. На шлифе (рис. 7 б) не просматривается прямой контакт фрагментов коррозионного разрушения с транспортируемой средой. Для стали 08ХМФА локальная коррозия выражается в виде отдельных язв, опережающих фронт общей коррозии (рис. 8). Форма проявления и интенсивность локальной коррозии зависят от исследуемой стали.

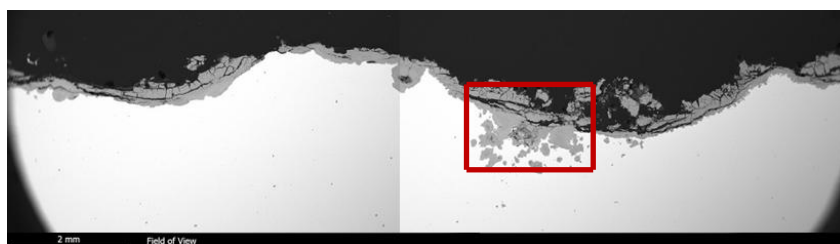
Анализ состава продуктов коррозии показал, что хлор располагается и концентрируется на границе раздела продуктов коррозии и металла. Он присутствует в отдель-

ных фрагментах коррозионного разрушения (рис. 7 в) и самых удаленных областях локальной коррозии (рис. 8 б). По существующим представлениям на поверхности металла образуются хлориды железа, которые легко растворяются и удаляются коррозионной средой.

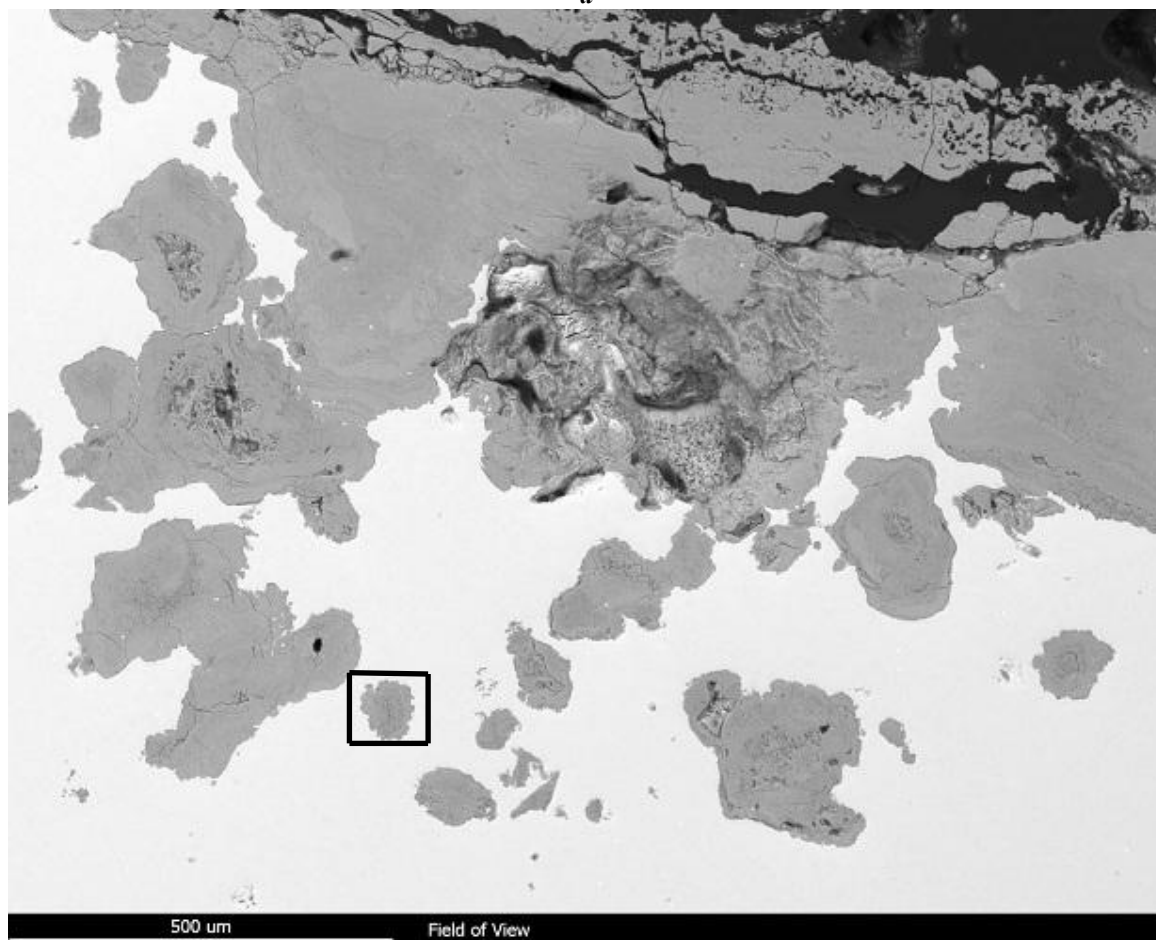
Таким образом, высокое содержание ионов хлора (27,0 г/л) в углекислотных нефтепромысловых средах интенсифицирует процессы углекислотной коррозии и способствует ее переходу в более агрессивную локальную форму.

### ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

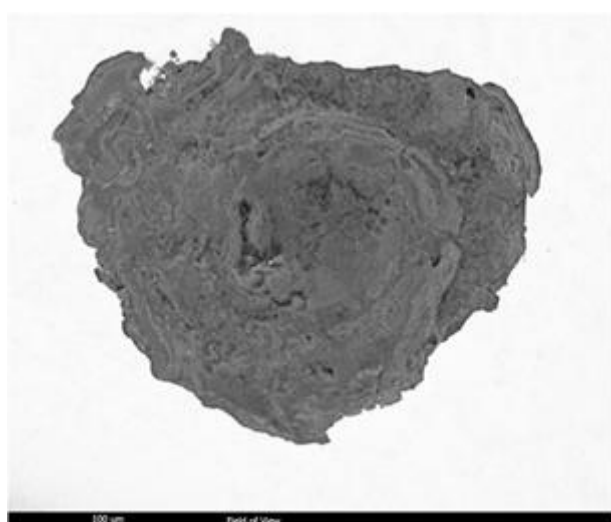
1. В продуктах углекислотной коррозии в средах с высоким содержанием  $H_2S$ , кроме обычных составляющих карбонатной коррозии, присутствуют сульфиды железа в виде слоистой сетки.



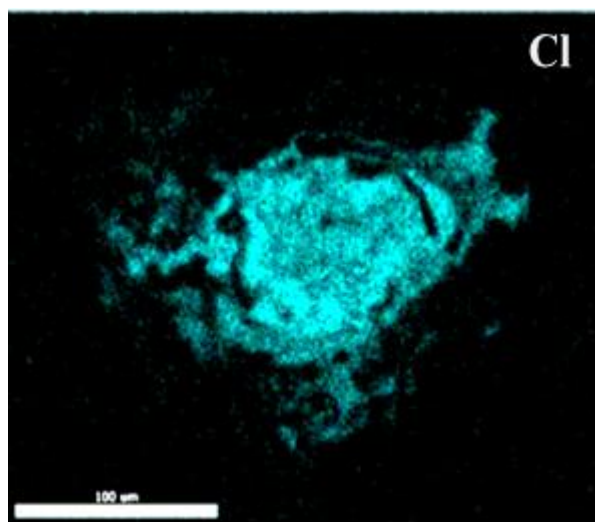
*a*



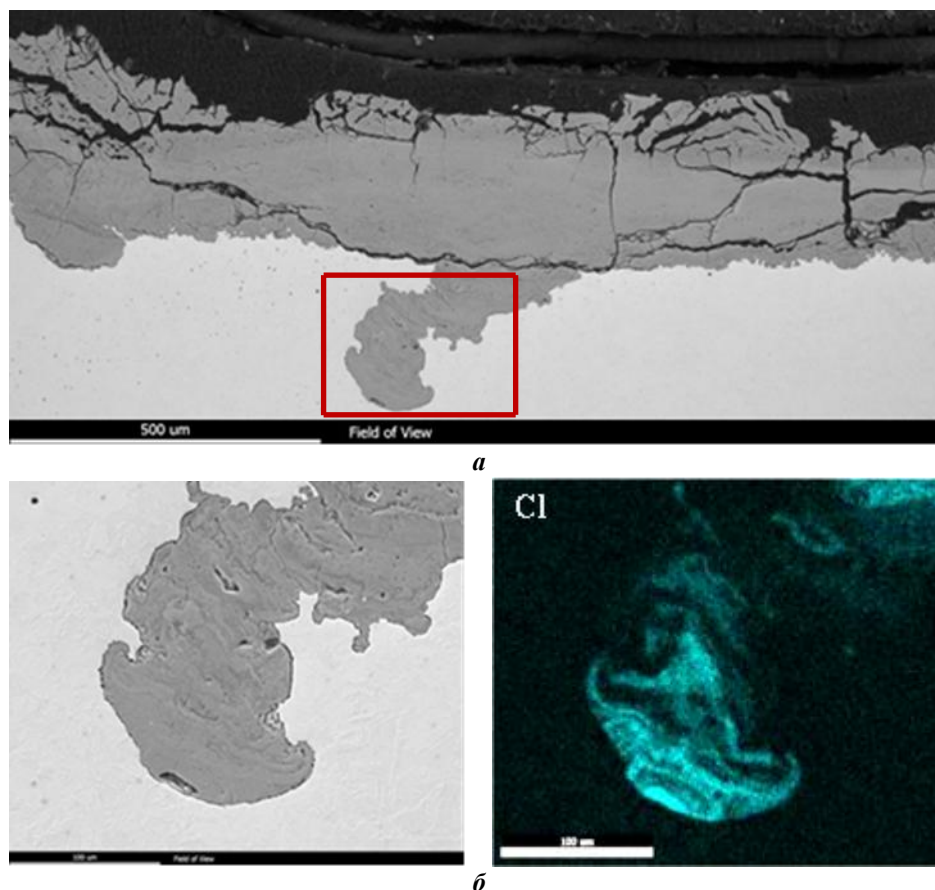
*б*



*в*



**Рис. 7.** Коррозионное повреждение труб из стали 13ХФА:  
*a* – общий вид; *б* – участок локальной ускоренной коррозии (выделенная область на рис. *a*);  
*в* – отдельный фрагмент участка локальной коррозии и содержание хлора  
 в продуктах коррозии этого фрагмента (выделенная область на рис. *б*)



**Рис. 8.** Коррозионное повреждение труб из стали 08ХМФА:  
*а* – общий вид; *б* – участок локальной ускоренной коррозии и содержание хлора в продуктах коррозии этого участка (выделенная область на рис. *а*)

2. Сталь 15Х5МФБЧ с содержанием хрома 4,6 %, благодаря образованию пассивирующей пленки, обладает высокой стойкостью в углекислых средах, насыщенных  $H_2S$  и  $Cl$ .

3. Для нефтегазопроводных труб ( $Cr \leq 0,6 \%$ ) ионы хлора интенсифицируют коррозионное разрушение и вызывают локальные, более агрессивные формы. Скорость локальной коррозии более чем в четыре раза превышает скорость общей коррозии.

4. По стойкости к углекислотной коррозии в средах с высоким содержанием ионов хлора (27,0 г/л) исследуемые стали располагаются в следующей последовательности: 09Г2С  $\rightarrow$  13ХФА  $\rightarrow$  08ХМФА  $\rightarrow$  15Х5МФБЧ.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Маркин А.Н., Низамов Р.Э.  $CO_2$ -коррозия нефтепромыслового оборудования. М.: ВНИИО-ЭНГ, 2003. 188 с.
- Программа повышения надёжности ОАО «НК Роснефть»: материалы по реализации 2012 // Российский союз промышленников и предпринимателей. URL: рспп.рф/.
- Sun J., Sun C., Lin X., Cheng X., Liu H. Effect of Chromium on Corrosion Behavior of P110 Steels in  $CO_2$ - $H_2S$  Environment with High Pressure and High Temperature // Materials. 2016. Vol. 9. № 3. P. 200.
- Li D.-P., Zhang L., Yang J.-W., Lu M.-X., Ding J.-H., Liu M.-L. Effect of  $H_2S$  concentration on the corrosion behavior of pipeline steel under the coexistence of  $H_2S$  and  $CO_2$  // International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials. 2014. Vol. 21. № 4. P. 388–394.
- Choy Y.-S., Nesic S., Ling S. Effect of  $H_2S$  on the  $CO_2$  corrosion of carbon steel in acidic solution // Electrochimica Acta. 2011. Vol. 56. № 4. P. 1752–1760.
- Выбойщик М.А., Иоффе А.В. Разработка стали, стойкой к углекислотной коррозии в нефтедобываемых средах // Перспективные материалы. Т. 7. Тольятти: ТГУ, 2017. С. 115–160.
- Ko M., Ingham B., Laycock N., Williams D.E. In situ synchrotron X-ray diffraction study of the effect of chromium additions to the steel and solution on  $CO_2$  corrosion of pipeline steels // Corrosion Science. 2014. Vol. 80. P. 237–246.
- Guo S., Xu L., Zhang L., Chang W., Lu M. Corrosion of alloy steels containing 2% chromium in  $CO_2$  environments // Corrosion Science. 2012. Vol. 63. P. 246–258.
- Тетюева Т.В., Иоффе А.В., Выбойщик М.А., Князькин С.А., Трифонова Е.А., Зырянов А.О. Влияние модифицирования, микролегирования и термической обработки на коррозионную стойкость и механические свойства стали 15Х5М // Металловедение и термическая обработка металлов. 2012. № 10. С. 15–22.
- Зырянов А.О. Исследование коррозионного разрушения насосно-компрессорных труб из стали 15Х5МФБЧ в высоко агрессивных нефтепромысловых средах

- и усовершенствования технологии термической обработки этих труб : автореф. ... дис. канд. техн. наук. Самара, 2018. 23 с.
- Июффе А.В., Тетюева Т.В., Ревякин В.А., Борисенкова Е.А., Князькин С.А., Денисова Т.В. Коррозионно-механическое разрушение трубных сталей в процессе эксплуатации // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2012. № 10. С. 22–28.
  - Денисова Т.В. Разработка стали повышенной прочности и коррозионной стойкости для производства нефтегазопроводных труб : автореф. ... дис. канд. техн. наук. Пенза, 2013. 23 с.
  - Маковецкий А.Н., Мирзаев Д.А. Влияние термической обработки на хладостойкость стали для нефтяных трубопроводов // *Физика металлов и металловедение*. 2010. Т. 110. № 4. С. 417–423.
  - Маковецкий А.Н., Мирзаев Д.А. Влияние исходной структуры трубной стали на механические свойства после закалки из межкритического интервала // *Физика металлов и металловедение*. 2014. Т. 115. № 6. С. 656–663.
  - Методика «Проведение промысловых испытаний соединительных деталей нефтегазопроводов в условиях реальных нефтепроводов». Самара: ИТ-Сервис, 2012. 25 с.
  - Князькин С.А. Выбор состава и структуры стали для изготовления насосно-компрессорных труб с повышенными эксплуатационными характеристиками : автореф. ... дис. канд. техн. наук. Пенза, 2013. 23 с.
  - Июффе А.В. Научные основы разработки сталей повышенной прочности и коррозионной стойкости для производства нефтепромысловых труб : автореф. ... дис. д-ра техн. наук. Пенза, 2018. 43 с.
  - Трифонов Е.А. Влияние легирования и структуры на коррозионно-механическое разрушение труб из низколегированных сталей H<sub>2</sub>S- и CO<sub>2</sub>-содержащих средах : автореф. ... дис. канд. техн. наук. Тула, 2010. 20 с.
  - Июффе А.В., Выбойщик М.А., Трифонова Е.А., Суворов П.В. Влияние химического состава и структуры на стойкость нефтепроводных труб к углекислотной коррозии // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2010. № 2. С. 9–14.
  - Заботин А.Л., Юффе А.В., Стогова С.В. Способ коррозионных испытаний сталей: патент РФ № 2235309, 2004.
  - Методика № 004-2009 «Оценка скорости общей коррозии в модельной CO<sub>2</sub>-содержащей среде». Самара: ИТ-Сервис, 2013. 32 с.
  - Markin A.N., Nizamov R.E. *CO<sub>2</sub>-korroziya neftepromyslovogo oborudovaniya* [CO<sub>2</sub>-corrosion of oilfield equipment]. Moscow, VNIIO-ENG Publ., 2003. 188 p.
  - Reliability improvement program of OAO “NK Rosneft”: the materials on implementation 2012. *Russian Union of Industrialists and Entrepreneurs*. URL: eng.rspp.ru/.
  - Sun J., Sun C., Lin X., Cheng X., Liu H. Effect of Chromium on Corrosion Behavior of P110 Steels in CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S Environment with High Pressure and High Temperature. *Materials*, 2016, vol. 9, no. 3, p. 200.
  - Li D.-P., Zhang L., Yang J.-W., Lu M.-X., Ding J.-H., Liu M.-L. Effect of H<sub>2</sub>S concentration on the corrosion behavior of pipeline steel under the coexistence of H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub>. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2014, vol. 21, no. 4, pp. 388–394.
  - Choy Y.-S., Nesic S., Ling S. Effect of H<sub>2</sub>S on the CO<sub>2</sub> corrosion of carbon steel in acidic solution. *Electrochimica Acta*, 2011, vol. 56, no. 4, pp. 1752–1760.
  - Vyboishchik M.A., Ioffe A.V. The development of steel resistant to carbon dioxide corrosion in oilfield media. *Perspektivnye materialy*. Togliatti, TGU Publ., 2017. Vol. 7, pp. 115–160.
  - Ko M., Ingham B., Laycock N., Williams D.E. In situ synchrotron X-ray diffraction study of the effect of chromium additions to the steel and solution on CO<sub>2</sub> corrosion of pipeline steels. *Corrosion Science*, 2014, vol. 80, pp. 237–246.
  - Guo S., Xu L., Zhang L., Chang W., Lu M. Corrosion of alloy steels containing 2% chromium in CO<sub>2</sub> environments. *Corrosion Science*, 2012, vol. 63, pp. 246–258.
  - Tetyueva T.V., Ioffe A.V., Knyaz'kin S.A., Trifonova E.A., Zyryanov A.O., Vyboishchik M.A. Effect of inoculation, microalloying and heat treatment on corrosion resistance and mechanical properties of steel 15KH5M. *Metal science and heat treatment*, 2013, Vol. 54, no. 9-10, pp. 504–511.
  - Zyryanov A.O. *Issledovanie korrozionnogo razrushe-niya nasosno-kompressornykh trub iz stali 15XMFBCb v vysoko agressivnykh neftepromyslovykh sredakh i uslo-vershenstvovaniya tekhnologii termicheskoy obrabotki etikh trub*. Avtoref. diss. kand. tekhn. nauk [The study of corrosion failure of oil-well tubing of 15H5MFBCh steel in highly aggressive oilfield media and the improvement of technology for thermal treatment of these tubes]. Samara, 2018. 23 p.
  - Ioffe A.V., Tetyueva T.V., Revyakin V.A., Borisenkova E.A., Knyaz'kin S.A., Denisova T.V. Corrosion-mechanical fracture of tube steels in operation. *Metal science and heat treatment*, 2013, vol. 54, no. 9-10, pp. 512–518.
  - Denisova T.V. *Razrabotka stali povyshennoy prochnosti i korrozionnoy stoykosti dlya proizvodstva nefte-gazovykh trub*. Avtoref. diss. kand. tekhn. nauk [The development of steel with high strength and corrosion resistance for production of oil-and-gas pipeline tubing]. Penza, 2013. 23 p.
  - Makovetskii A.N., Mirzaev D.A. Effect of a heat treatment on the cold resistance of steels for oil pipelines. *The Physics of Metals and Metallography*, 2010, vol. 110, no. 4, pp. 398–404.
  - Makovetskii A.N., Mirzaev D.A. Influence of initial structure of tube steel on its mechanical properties after quenching from intercritical range. *The Physics of Metals and Metallography*, 2014, vol. 115, no. 6, pp. 617–624.
  - Metodika “Provedenie promyslovykh ispytaniy soedinitelnykh detaley neftegazoprovodov v usloviyakh realnykh nefteprovodov” [Methodology “Carrying out of field tests of connecting parts of oil-and-gas pipelines in the conditions of the existing oil-pipelines”]. Samara, IT-Servis Publ., 2012. 25 p.
  - Knyaz'kin S.A. *Vybor sostava i struktury stali dlya izgotovleniya nasosno-kompressornykh trub*

## REFERENCES

- Markin A.N., Nizamov R.E. *CO<sub>2</sub>-korroziya neftepromyslovogo oborudovaniya* [CO<sub>2</sub>-corrosion of oilfield equipment]. Moscow, VNIIO-ENG Publ., 2003. 188 p.
- Reliability improvement program of OAO “NK Rosneft”: the materials on implementation 2012. *Russian Union of Industrialists and Entrepreneurs*. URL: eng.rspp.ru/.
- Sun J., Sun C., Lin X., Cheng X., Liu H. Effect of Chromium on Corrosion Behavior of P110 Steels in CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S Environment with High Pressure and High Temperature. *Materials*, 2016, vol. 9, no. 3, p. 200.

- s povyshennymi ekspluatatsionnymi kharakteristikami. Avtoref. diss. kand. tekhn. nauk [The selection of composition and structure of steel for production of oil-well tubing with the improved performance characteristics]. Penza, 2013. 23 p.
17. Ioffe A.V. *Nauchnye osnovy razrabotki staley povyshennoy prochnosti i korroziionnoy stoykosti dlya proizvodstva neftepromyslovyykh trub*. Avtoref. diss. dokt. tekhn. nauk [The scientific basis for the development of steels with the increased strength and corrosion resistance for production of oilfield tubing]. Penza, 2018. 43 p.
  18. Trifonova E.A. *Vliyaniye legirovaniya i struktury na korroziynno-mekhanicheskoye razrusheniye trub iz nizkolegirovannykh staley H<sub>2</sub>S- i CO<sub>2</sub>-soderzhashchikh sredakh*. Avtoref. diss. kand. tekhn. nauk [The influence of alloying and structure on the corrosion-mechanical failure of pipes made of low-alloyed steels in H<sub>2</sub>S- and CO<sub>2</sub>-containing media]. Tula, 2010. 20 p.
  19. Ioffe A.V., Vyboishchik M.A., Trifonova E.A., Suvorov P.V. Effect of chemical composition and structure on the resistance of oil pipelines to carbon dioxide corrosion. *Metal science and heat treatment*, 2010, vol. 52, no. 1-2, pp. 46–51.
  20. Zabolotin A.L., Ioffe A.V., Stogova S.V. *Sposob korroziionnykh ispytaniy staley* [Method for corrosion testing of steels]. Patent RF, no. 2235309, 2004.
  21. *Metodika № 004-2009 "Otsenka skorosti obshchey korrozii v modelnoy CO<sub>2</sub>-soderzhashchey srede"* [Methodology No. 004-2009 "The assessment of general corrosion velocity in simulated CO<sub>2</sub>-containing medium"]. Samara, IT-Servis Publ., 2013. 32 p.

## CARBON DIOXIDE CORROSION OF OILFIELD CASING AND TUBULAR GOODS IN MEDIA SATURATED WITH H<sub>2</sub>S AND Cl

© 2019

**M.A. Vyboishchik**, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor,  
professor of Chair "Nanotechnologies, Materials Science and Mechanics"

*Togliatti State University, Togliatti (Russia)*

**A.O. Zyryanov**, PhD (Engineering), leading engineer

**I.V. Gruzkov**, leading engineer

**A.V. Fedotova**, leading engineer

*LLC "IT-Service", Samara (Russia)*

**Keywords:** oilfield media; field test; oil-well tubing; oil-and-gas tubing; corrosion resistance; type and kinetics of corrosion failure; carbon dioxide corrosion; corrosion products.

**Abstract:** Carbon dioxide corrosion is one of the most common reasons for the failure of oil-production equipment. This issue is very urgent for the Russian Federation where the carbon dioxide content is high in the oilfield medium of the most production fields.

The paper deals with the obtaining of information on the basic issues of development of tube steels resistant to the carbon dioxide corrosion: the type and the level of alloying of steels reducing carbon dioxide corrosion lower than 0.2 mm per year; the influence of high content of corrosive H<sub>2</sub>S and Cl<sup>-</sup> components in the carbon dioxide medium on the mechanism and kinetics of corrosion failure. To get this information, the authors carried out pilot tests maximally proximal to operating conditions. Oil-well tubing was tested on seven working wells with intermittent monitoring of pipe condition. The authors carried out field tests of oil-and-gas tubing on testing field of Priobskoye production field consisting of operating oil-pipeline, parallel with which a bypass line made of pipes of experimental steels was mounted.

The production fields and wells where the oilfield media have high CO<sub>2</sub> content and the intensive carbon dioxide corrosion is manifested were used for the tests. In most cases, they are the production fields where the carbon dioxide medium is additionally saturated with the corrosive H<sub>2</sub>S and Cl<sup>-</sup> components.

The authors divided steels under the study in two groups: steels with high chromium content (≈4.6 %) forming the passivating film when in operation and low-alloyed tube steels (Cr≤0.6 %). The tests show that:

- high-chromium 15H5MFBCh steel is resistant to carbon dioxide corrosion even in carbon dioxide media with high H<sub>2</sub>S and Cl<sup>-</sup> content;
- the high chlorine content in oilfield media intensifies corrosion failure and promotes the transition to more aggressive forms of local corrosion in low-alloyed tube steels;
- according to the increase of resistance to carbon dioxide corrosion, the steels under the study can be arranged in the following sequence: 09G2S→13HFA→08HMFA→15H5MFBCh.