



# Выбор материалов для трубопроводов эксплуатируемых в сероводородной среде

С.Т. Адаир

Коррозия в нефтегазовой промышленности

5-7 декабря 2016

Самара



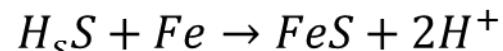
## ПОВЕСТКА ДНЯ

---

- 1) Обзор механизмов повреждений под воздействием H2S
- 2) Международный передовой опыт
- 3) Требования к свойствам материалов – Углеродистые стали
- 4) Опыт эксплуатации

## Коррозия под воздействием сероводорода

Повреждаются те области, в которых накапливается водород: **Водородное охрупчивание (потеря трещиностойкости)**



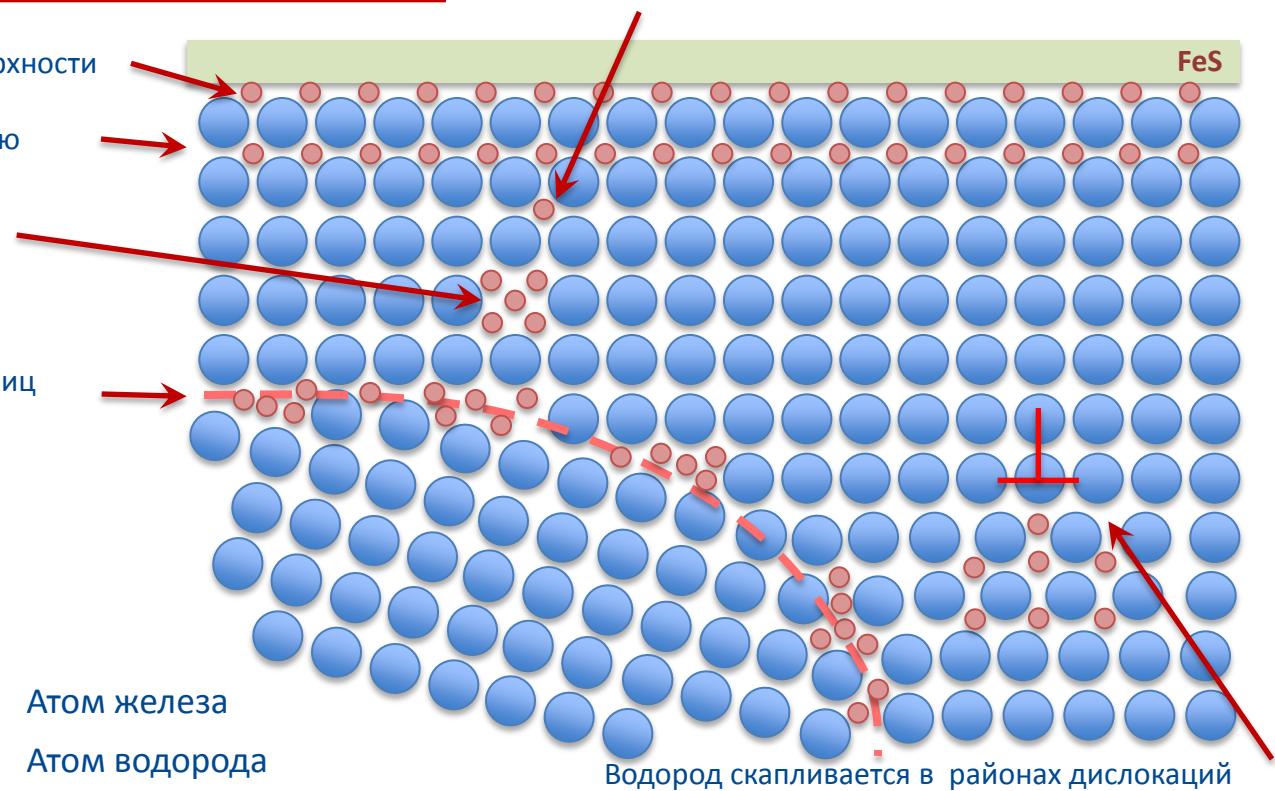
Водород занимает пустые пространства в решётке

Адсорбция водорода у поверхности  
Водород скапливается под поверхностью

Водород скапливается в пустотах

Водород скапливается вдоль границ зерна

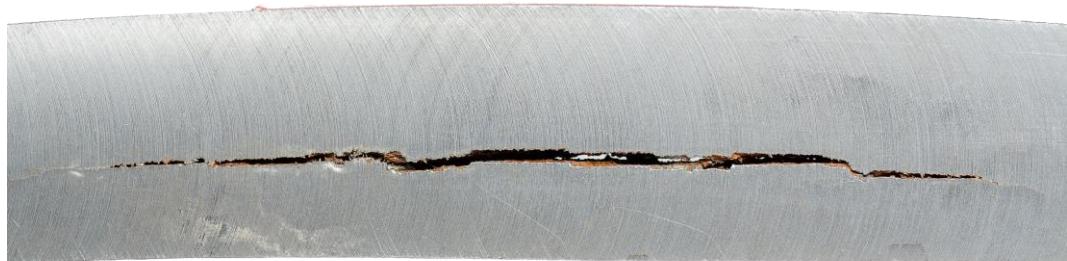
● Атом железа  
● Атом водорода



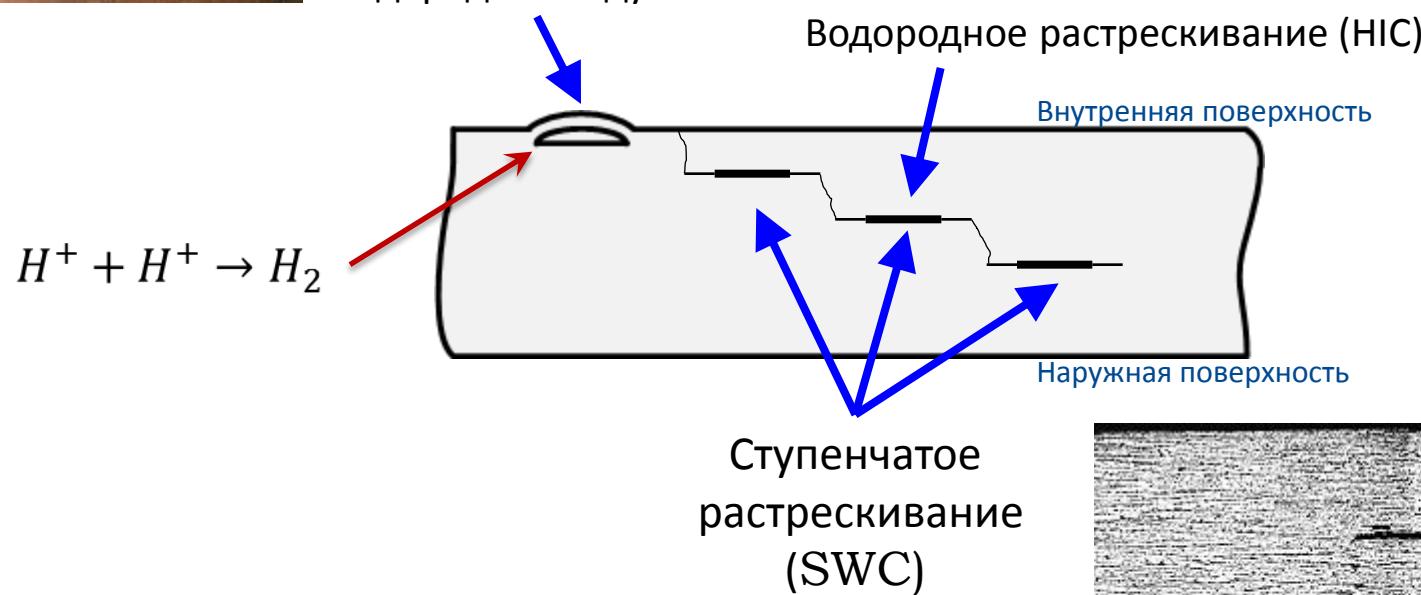
# ОБЗОР МЕХАНИЗМОВ ПОВРЕЖДЕНИЙ ПОВРЕЖДЕНИЯ НЕ СВЯЗАННЫЕ С НАПРЯЖЕНИЕМ



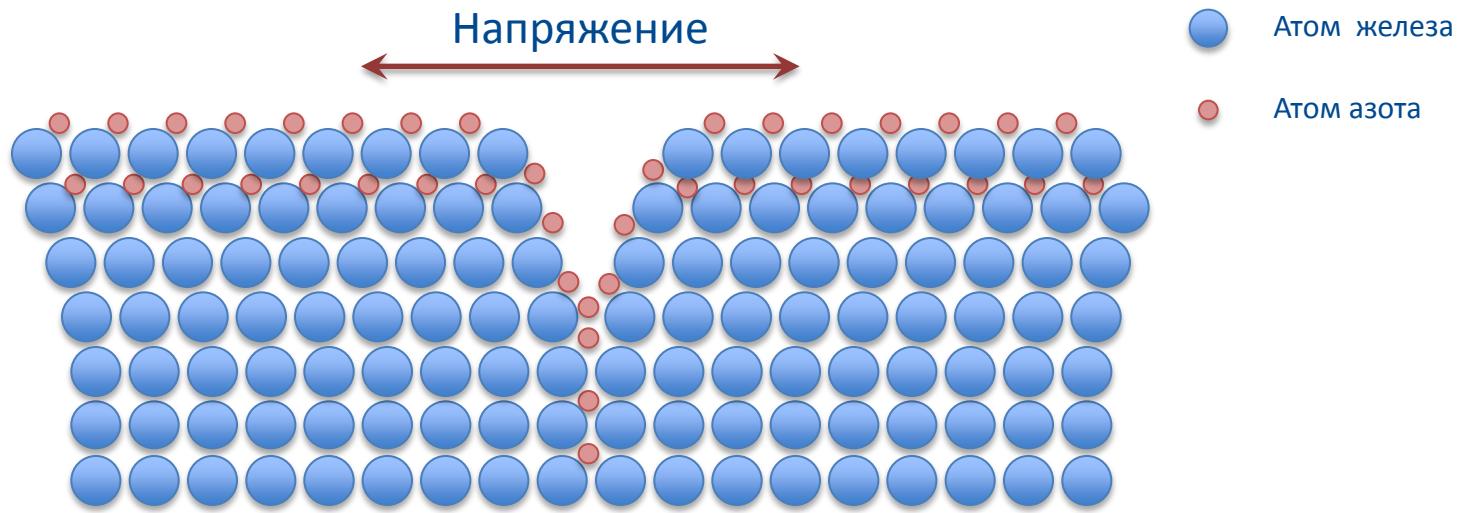
Водородное вздутие



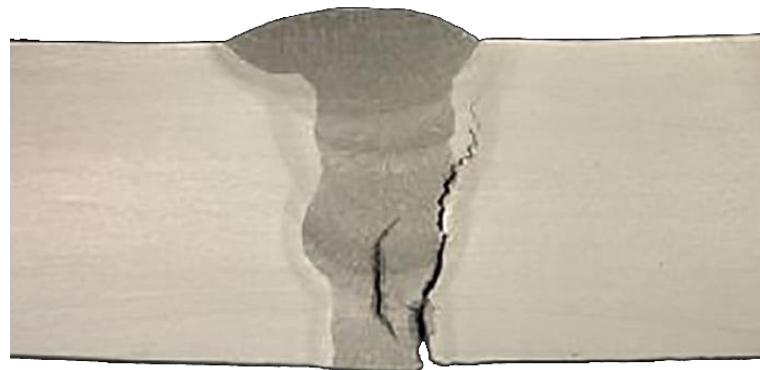
Водородное растрескивание (HIC)



## ПОВРЕЖДЕНИЯ СВЯЗАННЫЕ С НАПРЯЖЕНИЕМ



### Сероводородное растрескивание под напряжением (SSC)

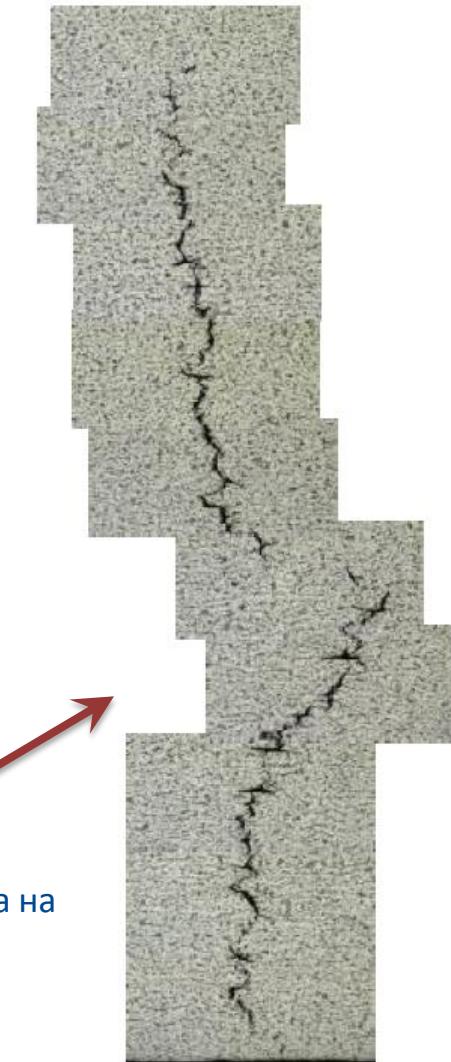


# ПОВРЕЖДЕНИЯ СВЯЗАННЫЕ С НАПРЯЖЕНИЕМ

**Растескивание мягкой зоны (SZC)** обычно связано со сварными соединениями, особенно в зоне термического влияния.

Данный участок обычно включает в себя разные типы микроструктур, при этом некоторые участки тверже и прочнее, а другие – мягче и хрупче.

В таких случаях мягкие зоны могут подвергнуться напряжению, превышающему предел текучести.



**Водородное растескивание, ориентированное по напряжению (SOHIC)** похожа на **Ступенчатое растескивание (SWC)** но обычно происходит в зоне термического влияния сварных швов, и часто связано с растескиванием мягких зон.

## ВЫВОДЫ

- 1) Существует несколько различных типов повреждений, которые могут произойти в сероводородной среде;
- 2) Следующие типы повреждений не зависят от напряжения или от твердости:
  - Водородное охрупчивание
  - Водородное растрескивание (*HIC*)
  - Ступенчатое растрескивание (*SWC*)
- 3) Следующие типы повреждений зависят от напряжения и твердости:
  - Сероводородное растрескивание под напряжением *SSC*
- 4) Следующие механизмы зависят от напряжения, но не зависят от твердости:
  - Мягкая зона растрескивания (*SZC*)
  - Водородное растрескивание ориентированное по напряжению *SOHIC*

## NACE MR 0175

- Впервые опубликованы в 1975
- В настоящее время заменены на ISO 15156



## EFC 16: Указания по требованиям к материалам для углеродистых и низколегированных сталей для эксплуатации в средах с содержанием H<sub>2</sub>S в нефтегазовой добыве

- Впервые опубликованы в 1995
- 3-е издание опубликовано в 2009



## ISO 15156

- Впервые опубликованы в 2001
- 2-е издание опубликовано 2009



# МЕЖДУНАРОДНЫЕ ПЕРЕДОВЫЕ ОПЫТЫ

## СРАВНЕНИЕ МЕЖДУНАРОДНЫХ РУКОВОДСТВ ПО ЭКСПЛУАТАЦИИ В СЕРОВОДОРОДНОЙ СРЕДЕ

	NACE MR 0175	EFC 16	ISO 15156
Водородное вспучивание	✗	○	○
Водородное растрескивание (HIC)	✗	○	○
Ступенчатое растрескивание (SWC)	✗	○	○
Водородное охрупчивание	✗	✗	✗
Сероводородное растрескивание под напряжением(SSC)	●	●	●
Растрескивание мягкой зоны (PMZ)	✗	○	○
Водородное растрескивание ориентированное по напряжению (SOHIC)	✗	○	○

✗ – не упомянуто в данном документе

○ – только общие (не специфические) указания

● – даются специфические указания

## ВЫБОР МАТЕРИАЛОВ

### СТОЙКОСТЬ К ВР, СР, СКРН И НВР – ТРЕБОВАНИЯ ISO 15156

- 1) Максимально допустимая твердость = 22 HRC (твёрдость по шкале С Роквелла)
- 2) Режим Термообработки (горячая прокатка, нормализация, закалка и отпуск)
- 3) Учёт результатов испытаний на Водородное Растрескивание

#### Примечания:

- Операторы трубопроводов признают, что простое соответствие стандартам ISO 15156 не гарантирует максимальной стойкости к повреждениям от H<sub>2</sub>S.
- Оператор Компании используют подобные, но не идентичные дополнительные меры , такие как контроль химического состава, вакуумную дегазацию, ультразвуковой контроль и тестирования на H<sub>2</sub>S (водородное растрескивание, сероводородное растрескивание под напряжением).

# МЕЖДУНАРОДНЫЕ ПЕРЕДОВЫЕ ОПЫТЫ

## ВЫВОДЫ

- 1) Международные нормы и рекомендованные методы предусматривают специальные требования к сероводородному растрескиванию под напряжением (SSC), но для всех других повреждений вызванных сероводородом, предусмотрены только общие руководства.
- 2) Так как конкретные требования отсутствуют, соблюдение лучших международных стандартов не может обеспечить надёжной гарантии устойчивости к :
  - Водородное охрупчивание
  - Водородное растрескивание HIC
  - Ступенчатое растрескивание SWC
  - Водородному растрескиванию ориентированное по напряжению SOHIC
  - Растрескивание мягкой зоны SZC
- 3) Международный передовой опыт не может гарантировать устойчивость к сероводородному растрескиванию под напряжению; (в стандартах содержится специальная статья, в которой сказано, что соответствие стандарту повышает стойкость, но не гарантирует защиту)
- 4) Соблюдение лучшей международной практики не может исключить необходимость в подходящей программы инспектирования.

# ВЫБОР МАТЕРИАЛОВ

СТОЙКОСТЬ К ВОДОРОДНОМУ РАСТРЕСКИВАНИЮ, СТУПЕНЧАТОМУ РАСТРЕСКИВАНИЮ, СЕРОВОДОРОДНОМУ РАСТРЕСКИВАНИЮ ПОД НАПРЯЖЕНИЕМ И ВОДОРОДНОМУ РАСТРЕСКИВАНИЮ ОРИЕНТИРОВАНННОМУ ПО НАПРЯЖЕНИЮ – ТРЕБОВАНИЯ УСТАНОВЛЕННЫЕ В КПО

## 1. Ограничения по химсоставу:

Элемент	Ограничение
Углерод (C)	0.16
Марганец(Mn)	1.40
Фосфор (P)	0.020
Сера (S)	0.008
Кремний(Si)	0.350
Никель(Ni)	0.200
Хром (Cr)	0.200
Молибден(Mo)	0.200
Медь (Cu)	0.350
Алюминий(Al)	0.015 – 0.050
Кальций(Ca)	0.006
Азот(N)	0.012
Ниобий(Nb)	0.040
Титан(Ti)	0.025
Ванадий(V)	0.015 – 0.050
Бор (B)	0.0005
Nb + V	0.015 – 0.060
углеродный эквивалент(CE <sub>IIW</sub> )	0.38
углеродный эквивалент(CE <sub>Pcm</sub> )	0.19

$$C.E. = C + \frac{M_n}{6} + \frac{C_r + M_o + V}{5} + \frac{N_i + C_u}{15}$$

$$P_{cm} = C + \frac{Si}{6} + \frac{Mn}{20} + \frac{Cu}{20} + \frac{Ni}{60} + \frac{Cr}{20} + \frac{Mo}{15} + \frac{V}{10} + 5B$$

2. Вакуумная дегазация
3. Максимальная твёрдость = 230 Hv
4. Минимальная температура отпуска = 720°C
5. Выполнить испытание растрекивания под воздействием водорода
6. "Z" Качественная сталь
7. Ультразвуковое инспекция(пластины и трубы)

### Примечания:

Оптимизировать стойкость к водородному растрекиванию

Оптимизировать устойчивость к сероводородному растрекиванию под напряжением

Оптимизировать устойчивость как к водородному растрекиванию так и к сероводородному растрекиванию под напряжением.

## **ВЫБОР МАТЕРИАЛОВ**

**УСТОЙЧИВОСТЬ К СЕРОВОДОРОДНОМУ РАСТРЕСКИВАНИЮ ПОД НАПРЯЖЕНИЕМ, ВОДОРОДНОМУ РАСТРЕСКИВАНИЮ ОРИЕНТИРОВАННому ПО НАПРЯЖЕНИЮ И РАСТРЕСКИВАНИЮ МЯГКИХ ЗОН– ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ ТРЕБОВАНИЯ В КПО**

### **Устойчивость к сероводородному растескиванию под напряжением :**

- 1. Ограничение твердости** (ферритные стали – не выше 230 Hv./сварные соединения не выше 248 Hv.)
- 2. Контроль термообработки** (минимальная температура отпуска 700°C)
- 3. Термообработка** после сварки при 650°C
- 4. Испытания на закаливаемость**
- 5. Испытания на свариваемость**

### **Устойчивость к водородному растескиванию ориентированному по напряжению и растескиванию мягких зон**

- 1. Термообработка** после сварки при 650°C

**Примечание:** требование ISO 15156 ; Требование КПО

## Выводы

1. Передовые Международные стандарты и практика предусматривают только основные принципы **обработки материалов** (обычно ограничиваясь только методами определения твёрдости и общей термообработки).
2. Следовательно, не достаточно строго следовать требованиям международных стандартов по химической обработке и **технологии производства**, чтобы обеспечить сопротивление всем видам сероводородного повреждения
3. Требуются дополнительные технические данные материала, чтобы обеспечить технологичность трубопровода и целостность трубопровода на протяжении «всего срока эксплуатации».