МИСИС
УНИВЕРСИТЕТ

Исследование влияния агрессивных сред CO_2, H_2S, H_2 на коррозионную стойкость сталей с 2–9% Cr

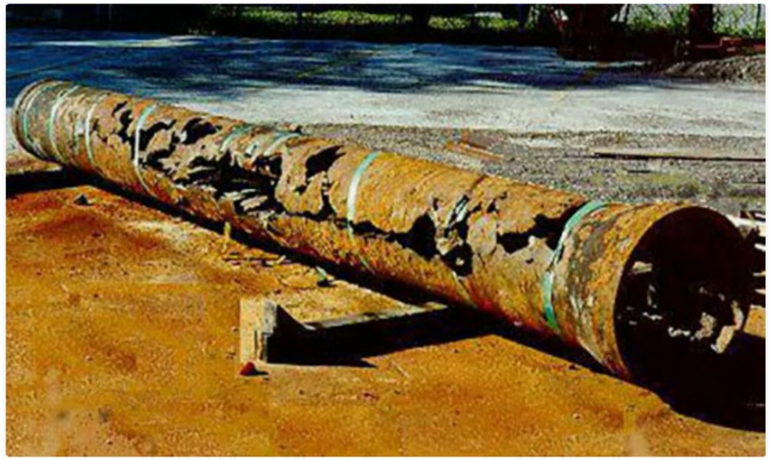
Долгач Егор

Инженер научного проекта НИЛ «ГНМ», аспирант кафедры металловедения и физики прочности (МиФП) университета науки и технологий МИСИС

Место проведения: г. Самара

Дата проведения: 3 сентября 2025 г.

Актуальность работы







Коррозионное разрушение нефтегазопроводных и нарезных труб

Химический состав лабораторных и эталонных сталей

Химический состав лабораторных и эталонных сталей, массовая доля, %

Обозначение	Марка стали	C	Si	Mn	Легирующая система
Лабораторные стали					
Э2	**Cr2,0**-Mo-Nb-V	0,09	0,22	0,32	Mo+Nb+V = 0,23
Э3	**Cr2,0**-Mn-Nb	0,09	0,29	0,92	Mn+Nb = 0,95
Э4	**Cr3,0**-Mo-Nb-V	0,09	0,24	0,31	Mo+Nb+V = 0,25
Э5	**Cr5,0-**Mn-Nb-Ti	0,08	0,25	0,90	Mn+Nb+Ti = 0,98
Э6	**Cr9,0**-Mo-Ni-Nb-V-Ti	0,07	0,31	0,55	Mo+Ni+Nb+V+Ti = 1,78
Эталонные стали					
15ХФ	Cr0,5-V (ГОСТ 4543-71)	0,14	0,20	0,52	V = 0,05
26ХМФБА	Cr1,0-Mo-Nb-V	0,26	0,25	0,48	Mo+Nb+V = 0,75

Технология изготовления лабораторных сталей на производственной площадке НИТУ МИСИС



Прошивка на стане «МИСиС 130Д»





Внешний вид черновых гильз после горячей винтовой прошивки

Схема получения исследуемых образцов

01 Нагрев исходных заготовок перед прошивкой

02 Зацентровка исходных заготовок перед черновой прошивкой

03 Прошивка гильз в черновую трубу промежуточных размеров

04 Окончательное формирование диаметра и толщины стенки трубы

Опытная раскатка



Нагревательная печь



Универсальный прокатный стан ДУО-210



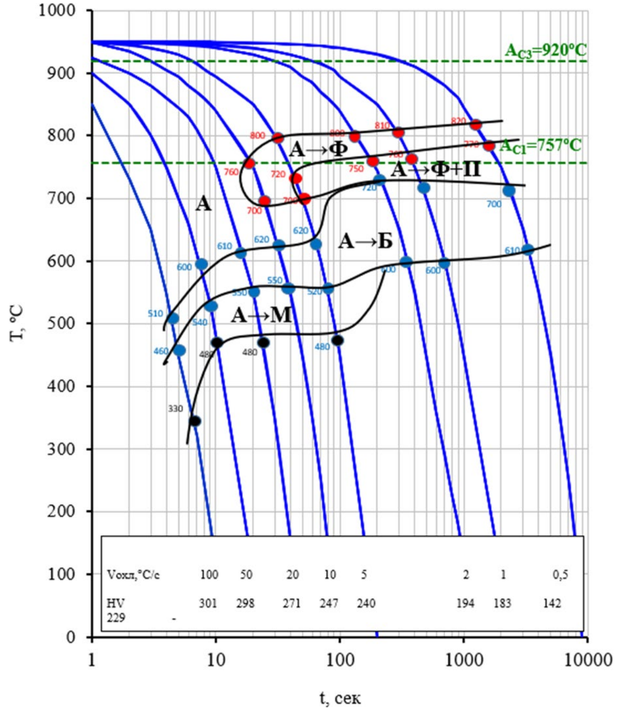
Образцы после прокатки

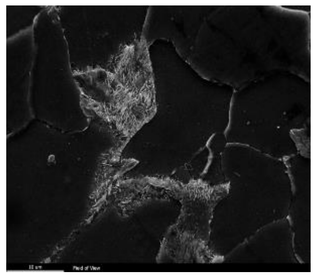


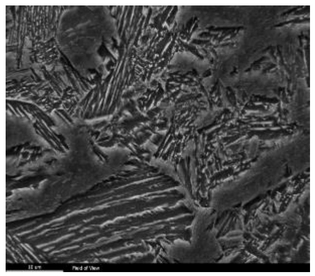
Образцы после прокатки

Финальная стадия подготовки темплетов для исследований – проведение ТО (закалка + отпуск)

Внешний вид термокинетических диаграмм сталей Э2, Э3 при непрерывном охлаждении

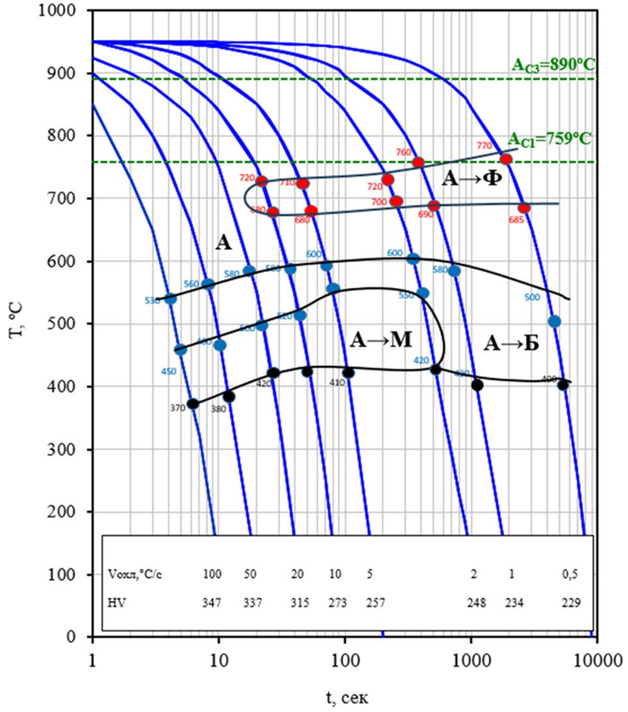


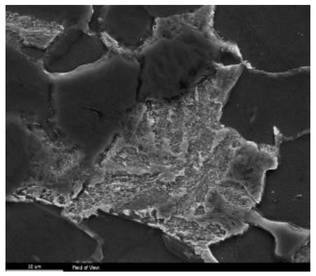


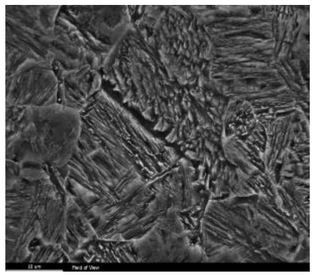


а) б)

Сталь Э2 при различных скоростях охлаждения при дилатометрическом исследовании (0,5 и 100 °С/с), увеличение х5000



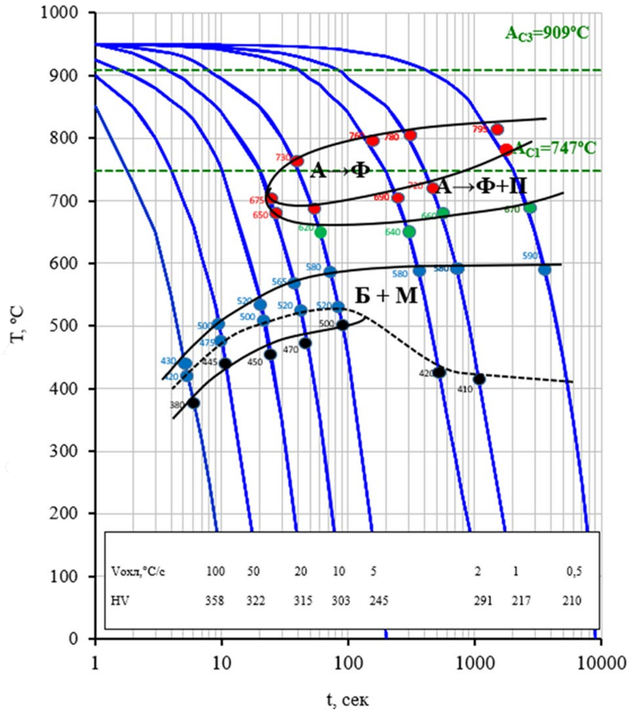


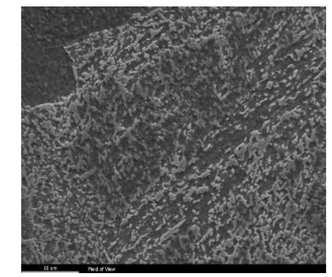


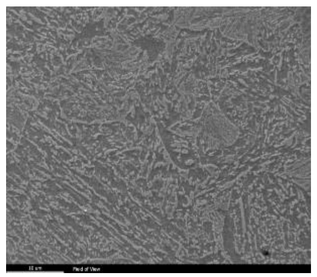
а) б)

Сталь Э3 при различных скоростях охлаждения при дилатометрическом исследовании (0,5 и 100 °С/с), увеличение х5000

Внешний вид термокинетических диаграмм сталей Э4, Э5, Э6 при непрерывном охлаждении

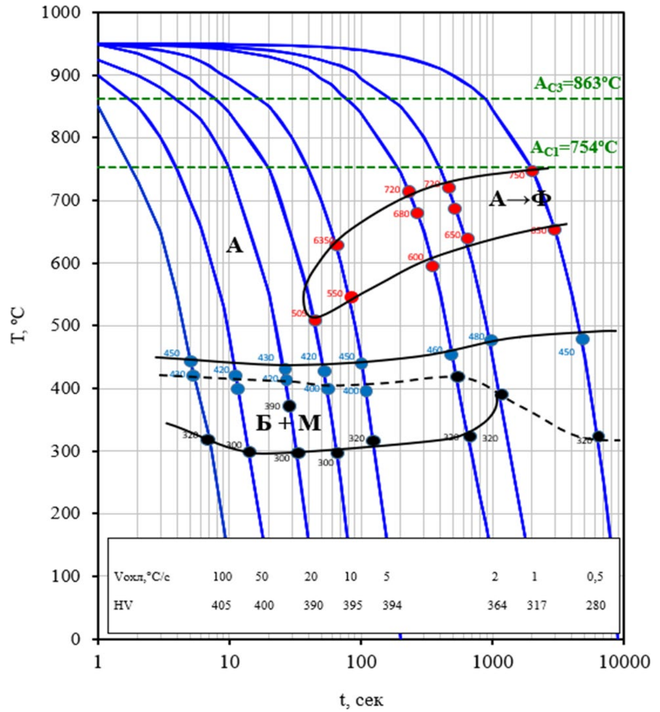


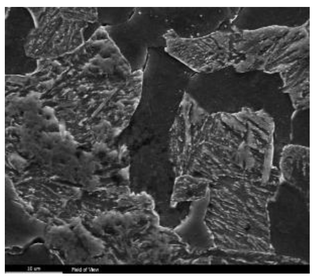


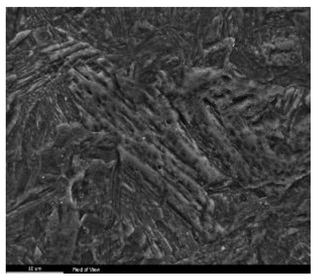


а) б)

Сталь Э4 при различных скоростях охлаждения при дилатометрическом исследовании (0,5 и 100 °С/с), увеличение х5000

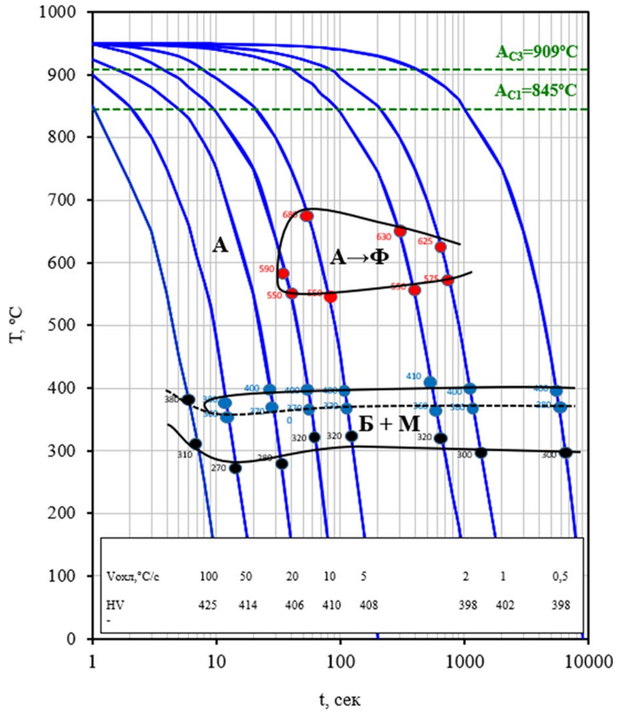


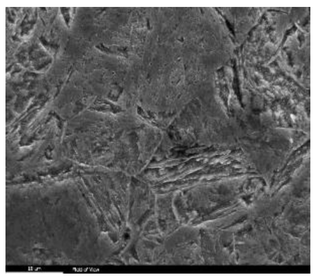


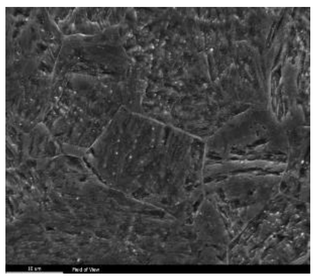


а) б)

Сталь Э5 при различных скоростях охлаждения при дилатометрическом исследовании (0,5 и 100 °С/с), увеличение х5000



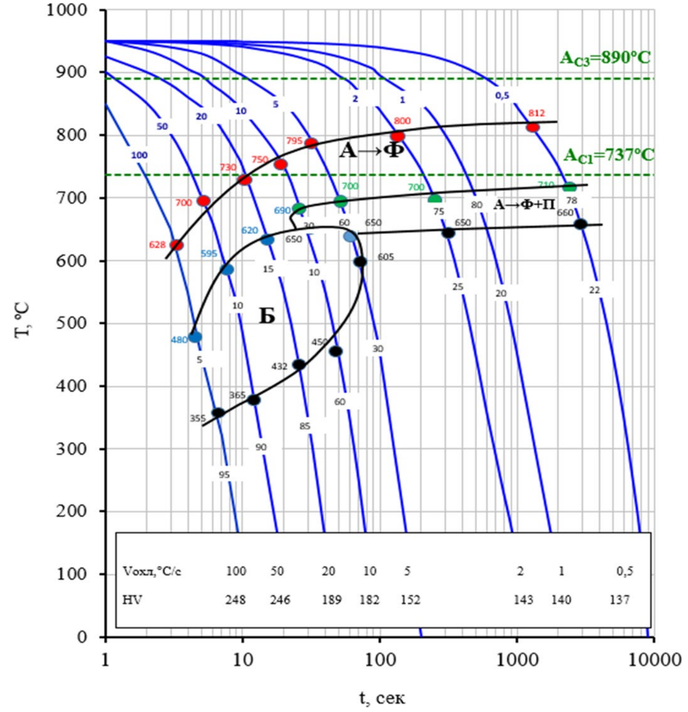


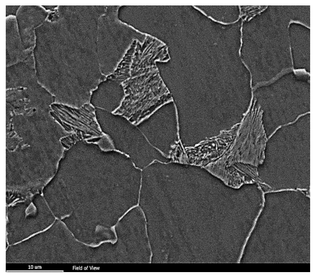


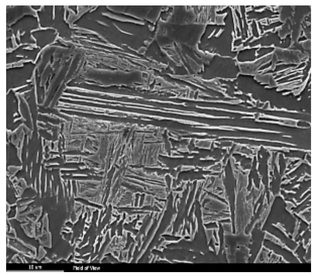
а) б)

Сталь Э6 при различных скоростях охлаждения при дилатометрическом исследовании (0,5 и 100 °С/с), увеличение х5000

Внешний вид термокинетических диаграмм сталей Э7, Э8 при непрерывном охлаждении

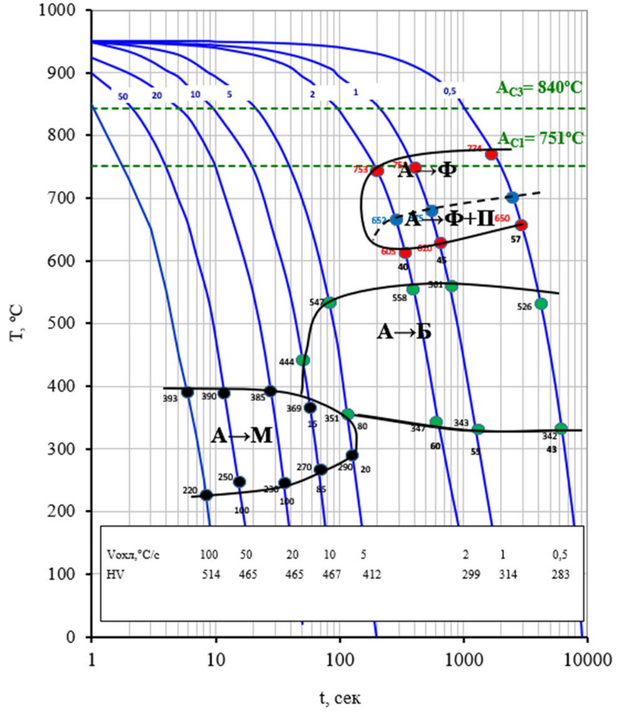


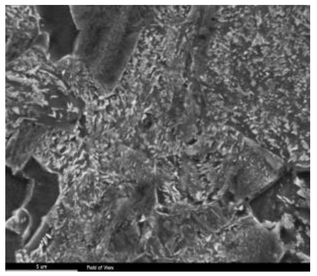


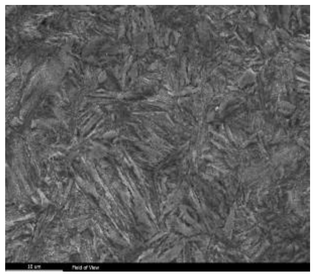


а) б)

Сталь 15ХФ при различных скоростях охлаждения при дилатометрическом исследовании (0,5 и 100 °С/с), увеличение х5000







а) б)

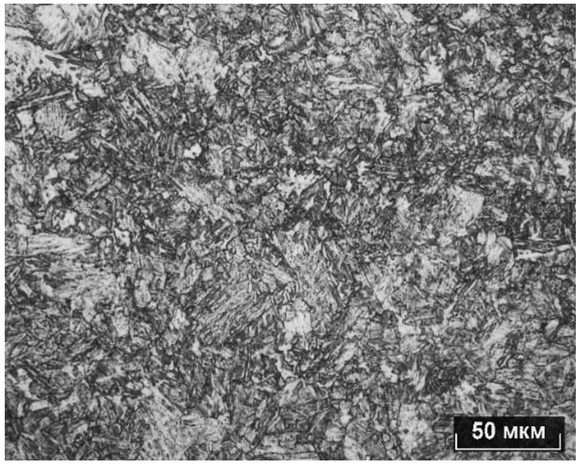
Сталь 26ХМФБА при различных скоростях охлаждения при дилатометрическом исследовании (0,5 и 100 °С/с), увеличение х5000

Результаты механических испытаний после экспериментальных режимов ТО

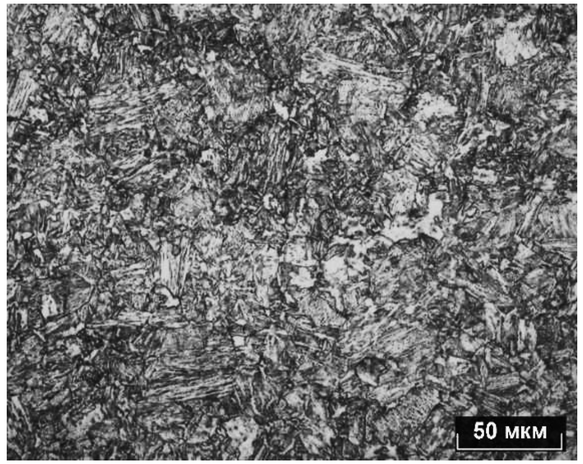
Образец	Вид ТО			*Предел текучести $\sigma_т$, МПа	*Предел прочности $\sigma_в$, МПа	*Относительное удлинение δ, %	*Ударная вязкость KCV^{-60}, Дж/см^2	*Микротвердость, HV	
	Режим закалки		Температура отпуска, °С						
	Температура, °С	среда							
Э2 (A_{C3} = 910 °С, A_{C1} = 757 °С)	920	вода	650 (L80)	609	679	19	285	241	
Э3 (A_{C3} = 890 °С, A_{C1} = 759 °С)	910	вода	650 (L80)	581	656	18	271	243	
Э4 (A_{C3} = 909 °С, A_{C1} = 747 °С)	920	вода	700 (К60)	484	570	23	298	242	
Э5 (A_{C3} = 863 °С, A_{C1} = 754 °С)	910	воздух	650 (К60)	505	632	20	204	236	
Э6 (A_{C3} = 909 °С, A_{C1} = 845 °С)	1050	воздух	750 (L80)	590	718	18	107	243	
15ХФ (A_{C3} = 890 °С, A_{C1} = 737 °С)	910	вода	680 (К56)	469	578	21	326	161	
26ХМФБА (A_{C3} = 840 °С, A_{C1} = 751 °С)	880	вода	750 (L80)	637	738	21	286	248	
Нормируемые значения для классов прочности			К56	410-528	550-668	≥20,0	≥100	≤250**	≤300***
			К60	460-578	590-708	≥20,0	≥100		
			L80	552-655	≥655	≥11	≥100		≤255***

Примечание – **минимальное получаемое значение; **Требования ПАО «Газпром»; *** Требования НК «Роснефть»*

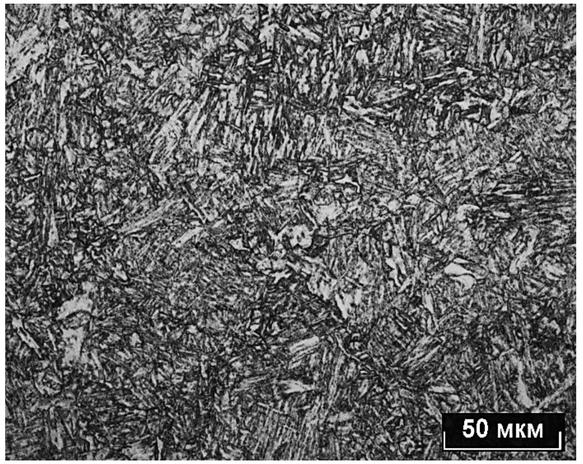
Микроструктура лабораторных и эталонных сталей после оптимальных режимов ТО (увеличение х500)



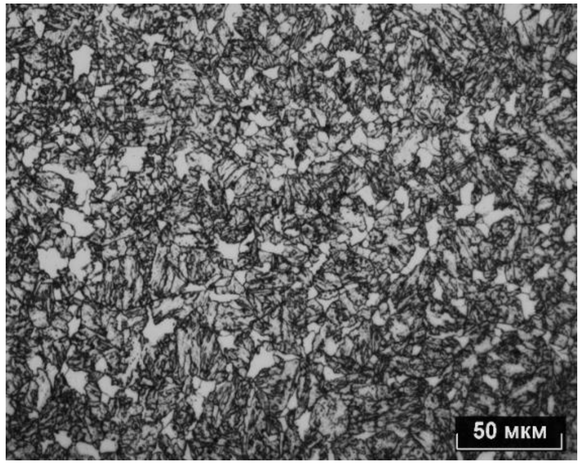
Э2, отпуск 650 °С



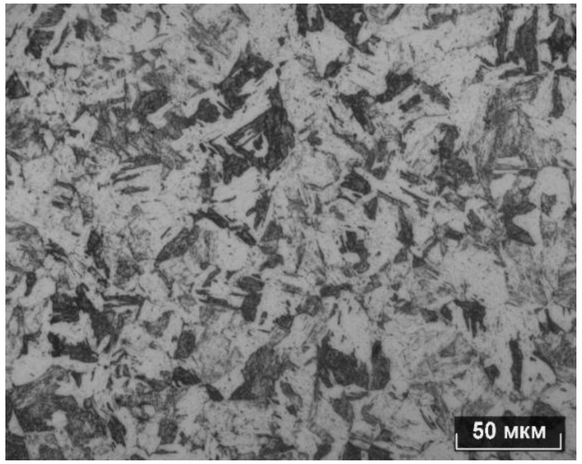
Э3, отпуск 650 °С



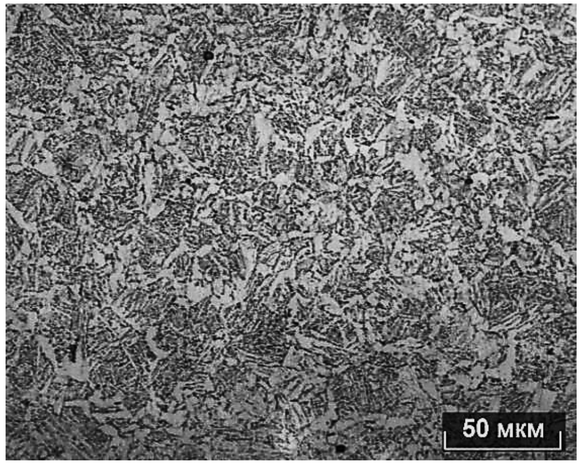
Э4, отпуск 700 °С



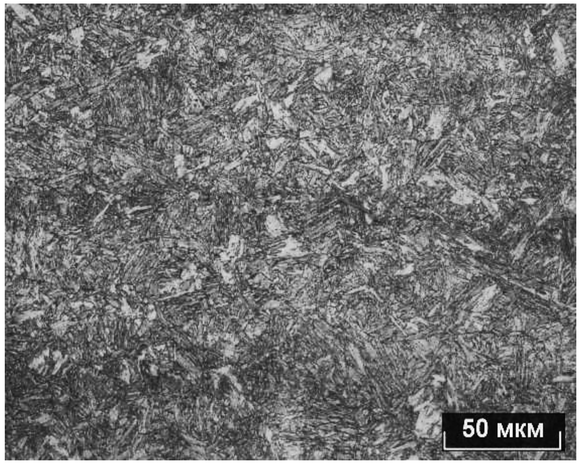
Э5, отпуск 650 °С



Э6, отпуск 750 °С

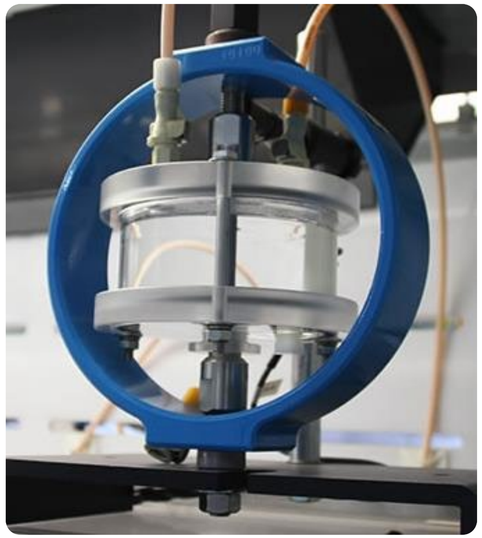


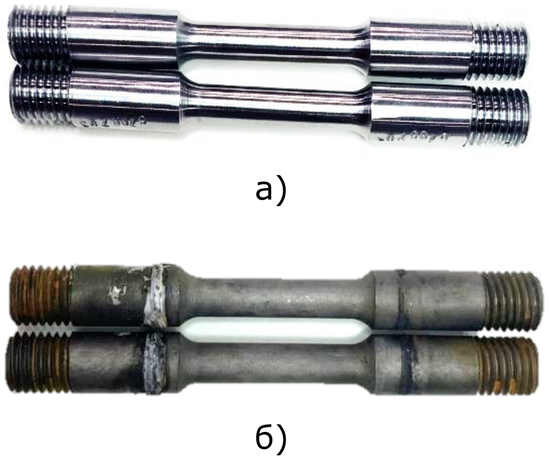
15ХФ, отпуск 680 °С



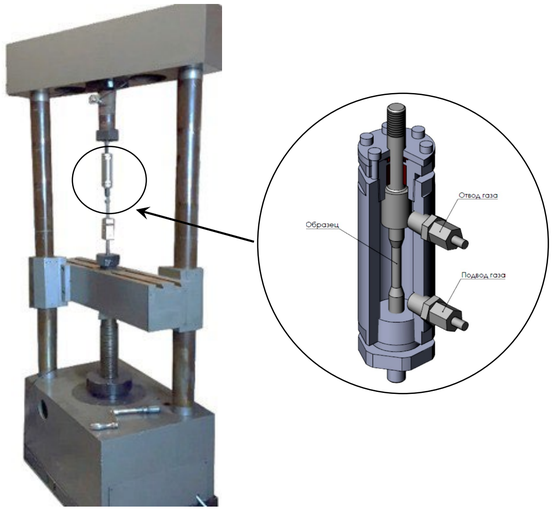
26ХМФБА, отпуск 750 °С

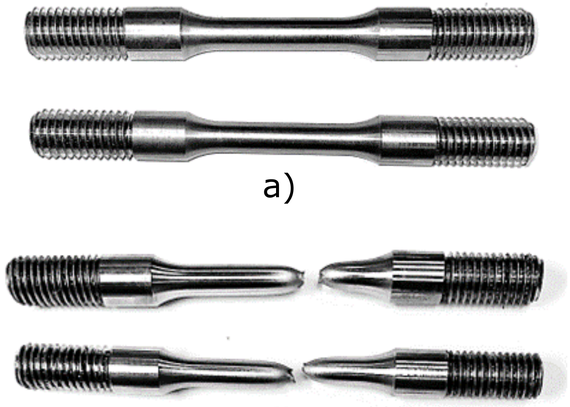
Методики коррозионных испытаний





Установка и внешний вид образцов для проведения испытаний на SSC в среде H_2S (NACE TM0177, метод А)
а – образец до испытаний; б – образец после проведения SSC





Динамический автоклав на базе универсальной испытательной машины на растяжение и внешний вид образцов для проведения испытания на растяжение с малой скоростью деформации в среде H_2 (SSRT)
а – образец до испытаний; б – образец после проведения SSRT

Параметры проведения SSC

Время испытания: 720 часов
Среда испытания: 5% NaCl и 0,5% CH_3COOH
pH: 2,6-2,8
$T_{исп}$: 23-25 °C
Раствор насыщения: H_2S

Параметры проведения SSRT

Время испытания: до разрушения
Среда испытания: H_2
Давление газа: 70 атм.
$T_{исп}$: 21-27 °C
Скорость деформации: не выше $1 \cdot 10^{-6}$ $с^{-1}$

Методики коррозионных испытаний в многокомпонентной среде



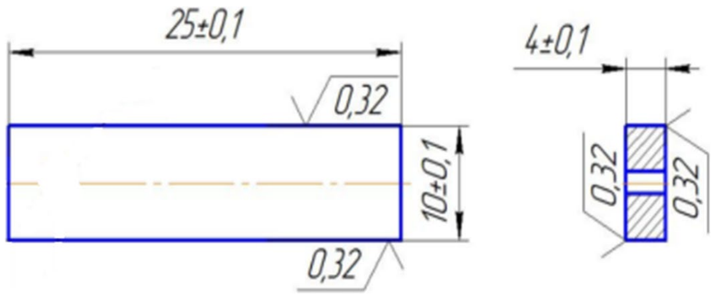




Установка для проведения коррозионных испытаний в многокомпонентной среде, содержащей CO_2 и H_2S

Параметры проведения испытаний

Время испытания: 240 часов
Среда испытания: CO_2 и H_2S
Давление газа: 0,9/0,1 атм.
$T_{исп}$: 50 °C
Модельные растворы: 5%-ый раствор NaCl дистиллированной воды, насыщенный газовой баллонной смесью CO_2 и H_2S



Геометрические характеристики образцов

Результаты коррозионных испытаний

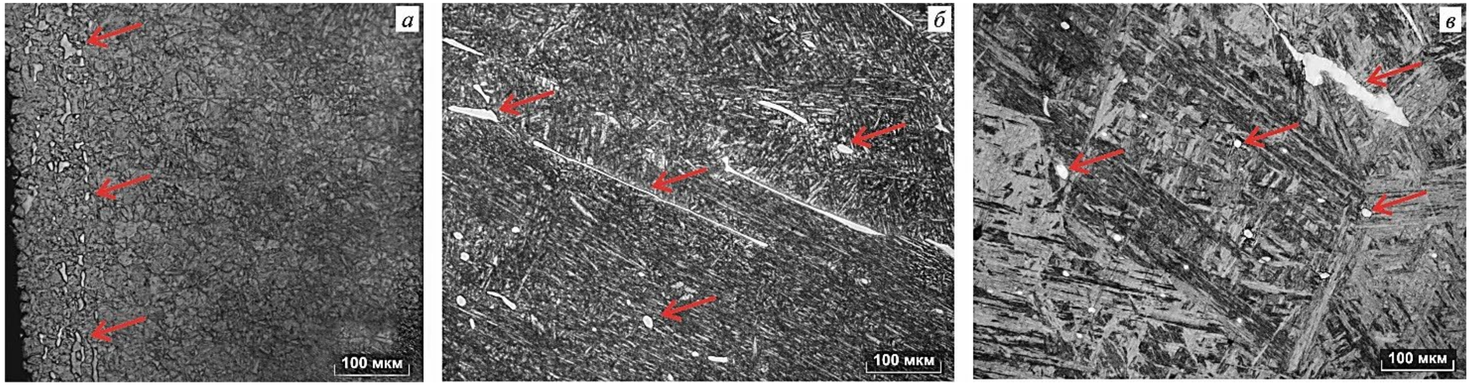
Результаты коррозионных испытаний SSC

Образец	Температура отпуска, °С	Минимальный предел текучести $\sigma_т$, МПа	Напряжение испытания, МПа	Процент от минимального предела текучести $\sigma_т$, %	Наличие/отсутствие дефекта (трещина)
		460 (К60) 552 (L80)	368 (для К60) 442 (для L80)	80	Отсутствие трещин и разрушения
15ХФ (К56)	680				
26ХМФБА (L80)	750				
Э2 (L80)	650				
Э3 (L80)	650				
Э4 (К60)	700				
Э5 (К60)	650				
Э6 (L80)	750				Разрушение образцов через 47 и 407 часов

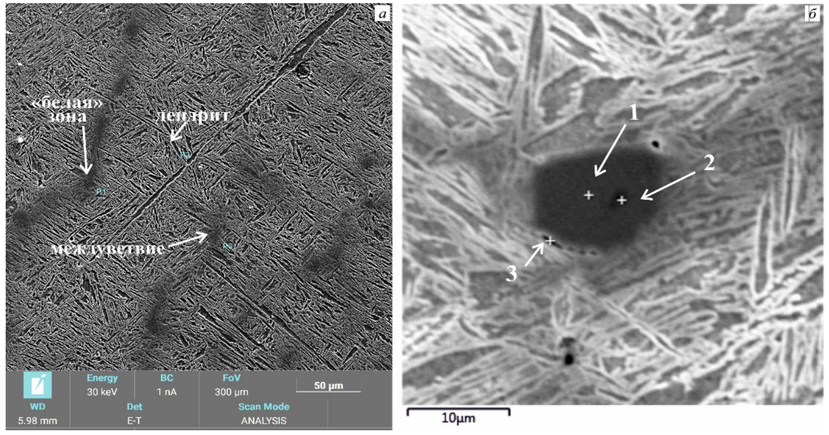
Результаты коррозионных испытаний SSRT

Образец	Температура отпуска, °С	Предел текучести $\sigma_т$, МПа	$\beta\sigma_т$ по отношению к испытаниям на воздухе, %	Временное сопротивление разрыву $\sigma_в$, МПа	$\beta\sigma_в$ по отношению к испытаниям на воздухе, %	Относительное удлинение δ_5, %	Коэффициент относительного удлинения $\beta\delta_5$, %
Э1 (К60)	700	477	88	561	92	21	25
15ХФ (К56)	680	436	94	533	92	21	22
26ХФМБА (L80)	750	659	100	716	97	21	21
Э2 (L80)	650	590	97	647	95	19	21
Э3 (L80)	650	511	88	577	88	18	22
Э4 (К60)	650	466	92	569	90	20	25
Э5 (L80)	750	564	96	680	95	18	19
Нормативное значение – не менее 80 %							

Определение первопричин снижения стойкости стали Э6 к СКРН



а – внешняя стенка трубной заготовки толщиной 12 мм (раствор Марбле); б – поперечное сечение верхнего горизонта слитка на расстоянии 0,5R от поверхности (двойное травление: реактив Оберхоффера + 2% спиртовой раствор HNO_3); в – поперечное сечение верхнего горизонта слитка на расстоянии 0,5R от поверхности (тройное травление: пересыщенный раствор пикриновой кислоты с добавкой ПАВ + раствор Каллинга + раствор Марбле) Аномальные «белые» зоны (указаны красными стрелками), выявленные после травления различными реактивами

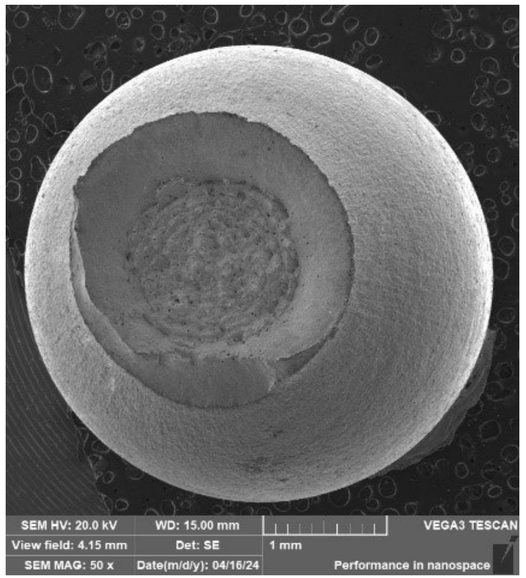


Электронная микроскопия (двойное травление) набор импульсов по точкам для определения состава

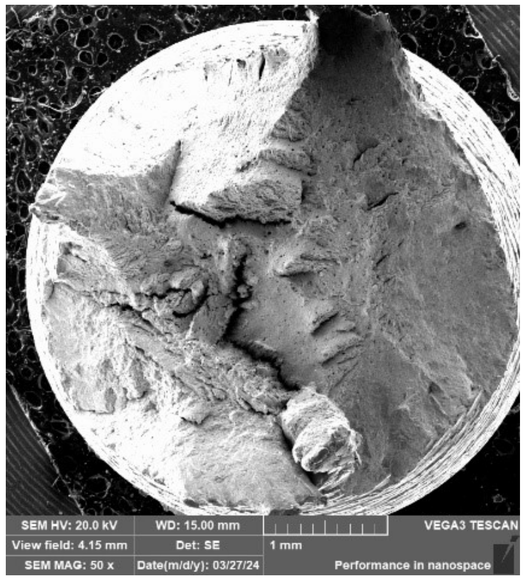
Локальная концентрация элементов в микроликвационных зонах

Элемент	Зоны микроликвации		Характер остаточной микроликвации	«Белая» зона
	Оси дендритных ветвей, $C^i_Д$, % масс.	Междендритное пространство $C^i_{МД}$, % масс.		
Хром	9,09	10,09	прямая	10,89
Молибден	0,70	1,08		2,25
Кремний	0,30	0,40		0,48
Марганец	0,23	0,33		0,45
Ванадий	0,16	0,30		0,43
Никель	0,25	0,30		0,33
Ниобий	0,06	0,08		0,12
Титан	0,02	0,023		0,023

Фрактографический анализ изломов после растяжения на воздухе и в среде H_2 (1% Cr)

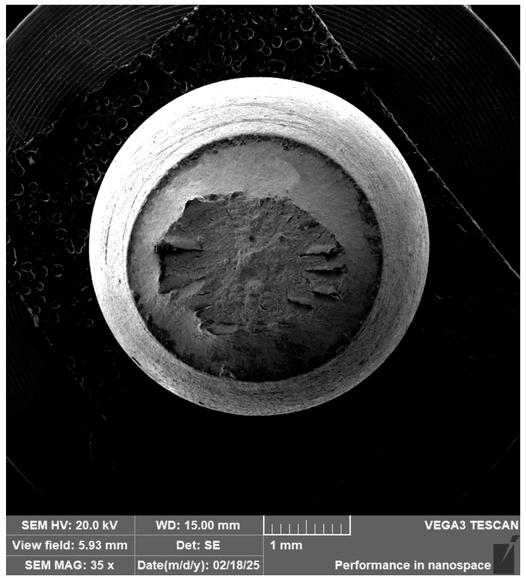


а)

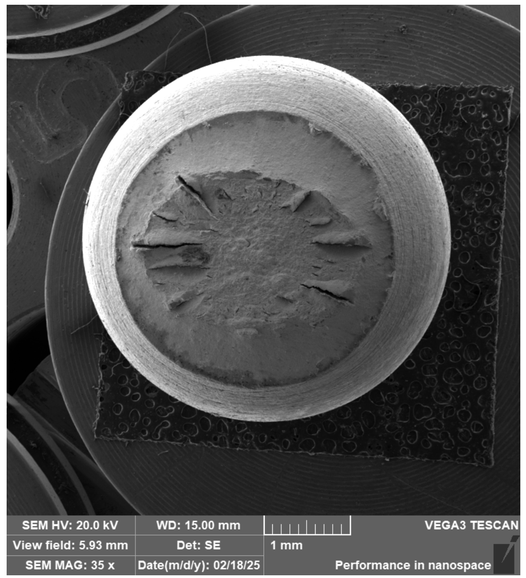


б)

Сталь 15ХФ (отпуск 680 °С, класс прочности К56) после одноосного растяжения при комнатных условиях (а) и в среде газообразного водорода (б)



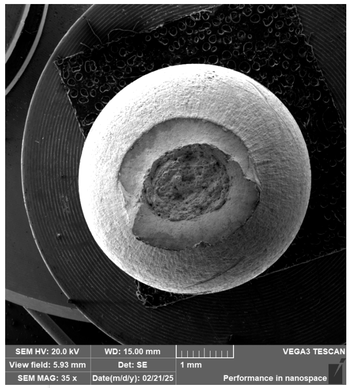
а)



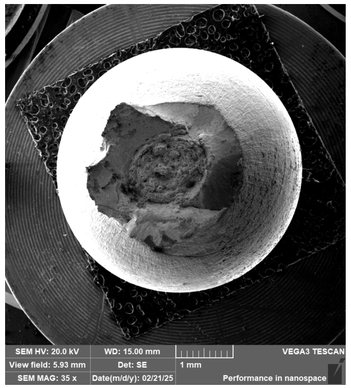
б)

Сталь 26ХФМБА (отпуск 750 °С, класс прочности L80) после одноосного растяжения при комнатных условиях (а) и в среде газообразного водорода (б)

Фрактографический анализ изломов после растяжения на воздухе и в среде H_2 (2-9% Cr)

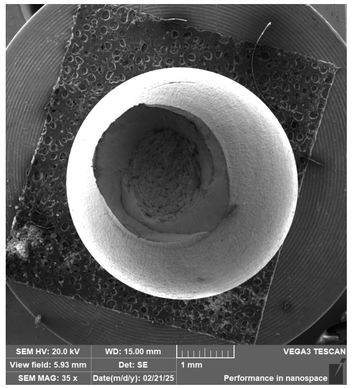


а)

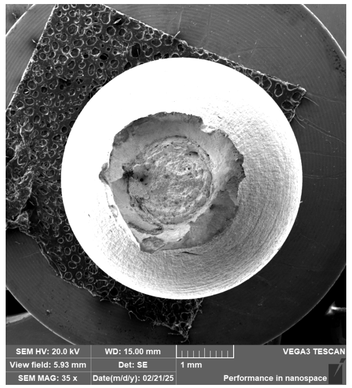


б)

Сталь Э2 (отпуск 650 °С, класс прочности К60) после одноосного растяжения при комнатных условиях (а) и в среде газообразного водорода (б)

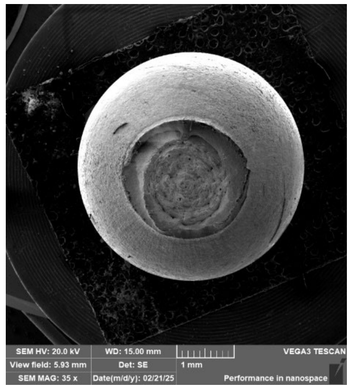


а)

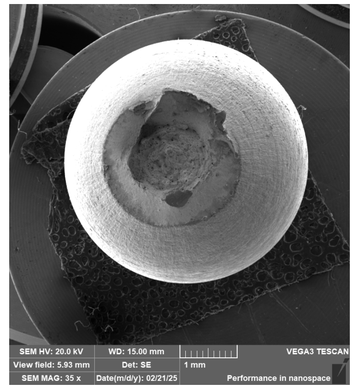


б)

Сталь Э3 (отпуск 650 °С, класс прочности L80) после одноосного растяжения при комнатных условиях (а) и в среде газообразного водорода (б)

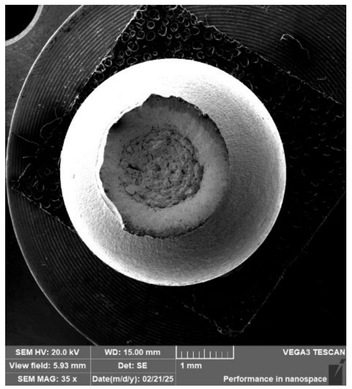


а)

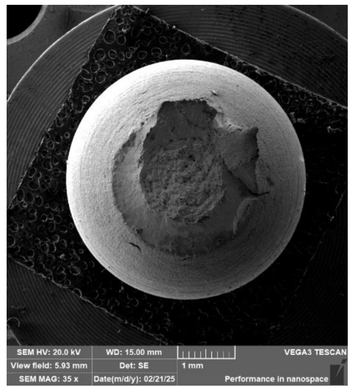


б)

Сталь Э4 (отпуск 700 °С, класс прочности К60) после одноосного растяжения при комнатных условиях (а) и в среде газообразного водорода (б)

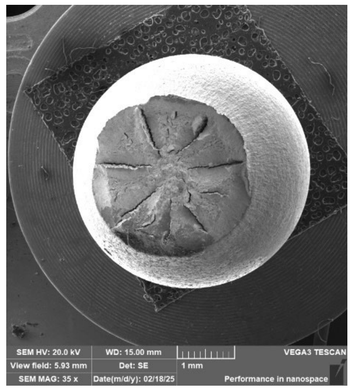


а)

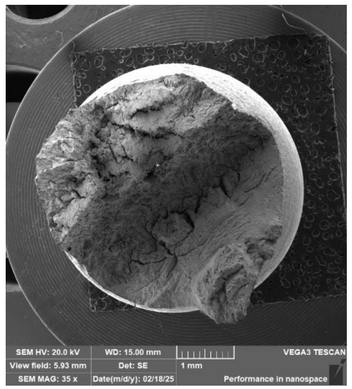


б)

Сталь Э5 (отпуск 650 °С, класс прочности L80) после одноосного растяжения при комнатных условиях (а) и в среде газообразного водорода (б)



а)



б)

Сталь Э6 (отпуск 750 °С, класс прочности L80) после одноосного растяжения при комнатных условиях (а) и в среде газообразного водорода (б)

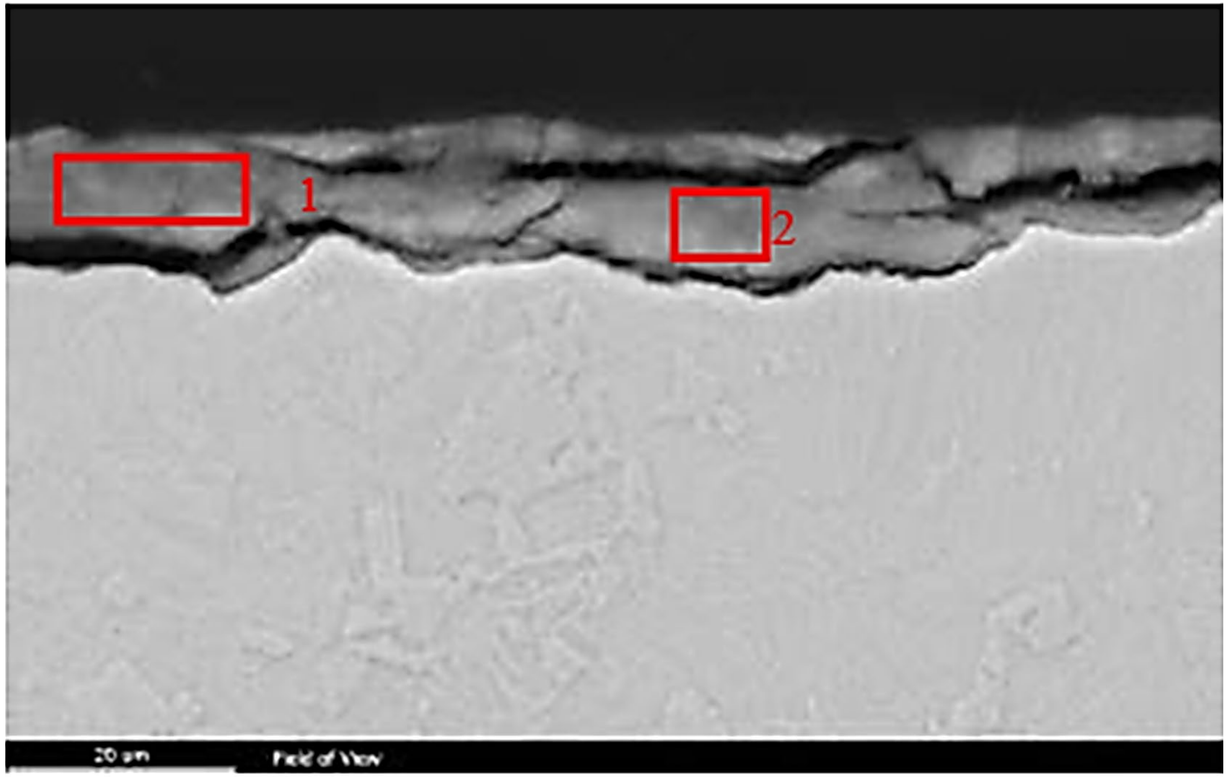
Результаты коррозионных испытаний в многокомпонентной среде CO_2+H_2S

Результаты коррозионных испытаний в многокомпонентной среде

Марка стали	Температура отпуска, °С	Класс прочности	Условия испытаний	Скорость коррозии, мм/год	Параметры среды		
					Т, °С	pH	Концентрация H_2S, мг/л
			5% NaCl Рпарц. CO_2 0.9 атм. + Рпарц. H_2S 0.1 атм.		50	4,25-5,01	93-153
Э2	650	L80		0,220			
Э3	650	L80		0,130			
Э5	650	K60		0,170			
Э6	750	L80		0,004			
Сталь 20	Нормализация 910 °С	-		0,280			

Нормативная документация: *ГОСТ 9.905-2007, 9.908-85*

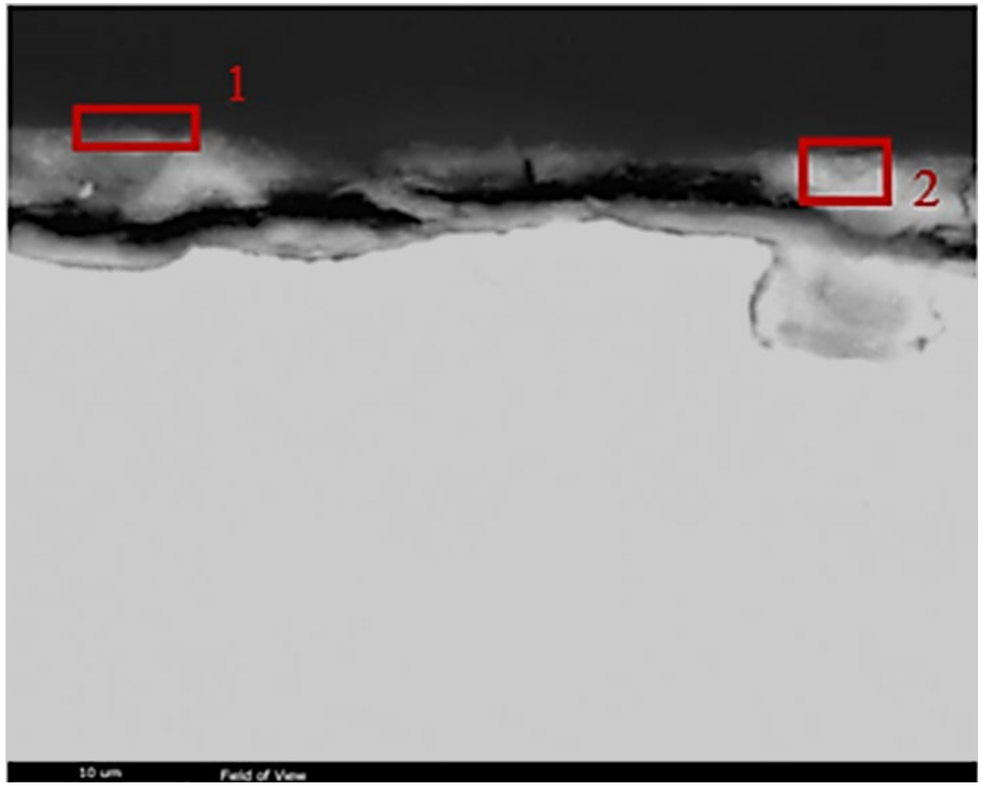
Анализ продуктов коррозии после испытаний в многокомпонентной среде CO2+H2S для стали Э2



№ п/п	C	O	S	Cr	Mn	Fe
1	16,39	3,84	14,26	7,61	-	56,21
2	7,60	4,35	17,25	8,85	-	60,42

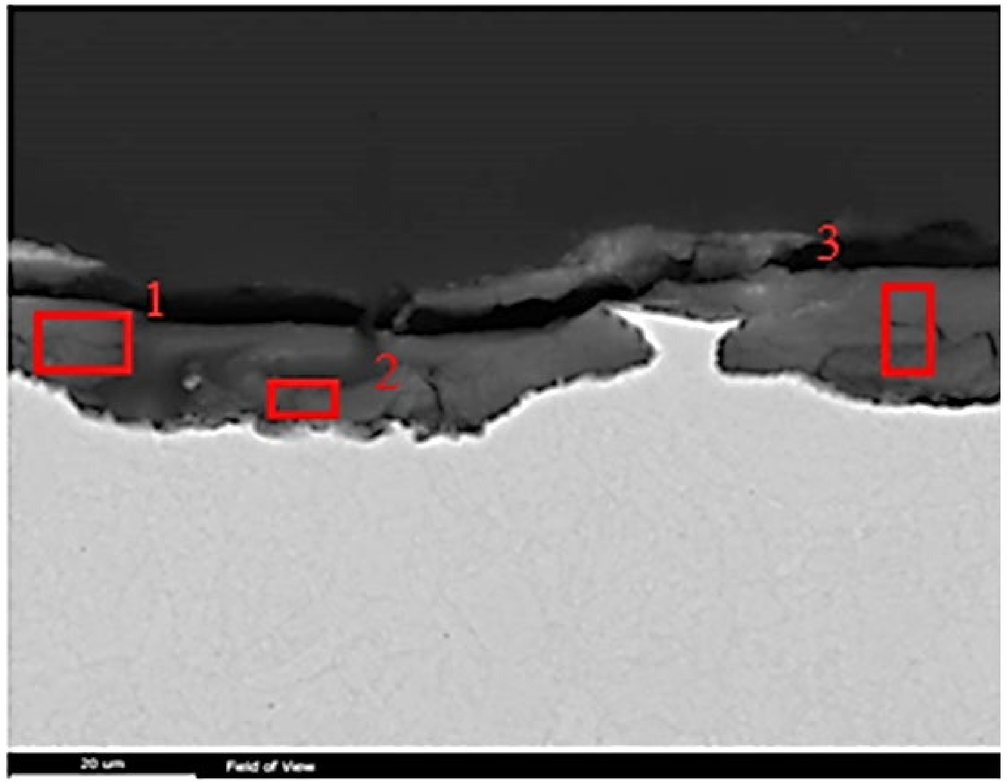
Продукты коррозии стали Э2 в поперечном сечении

Анализ продуктов коррозии после испытаний в многокомпонентной среде CO2+H2S для сталей Э3, Э5



№ п/п	C	O	S	Cr	Mn	Fe
1	1,96	-	2,37	2,55	1,27	91,84
2	2,53	1,75	4,34	3,24	1,31	86,16

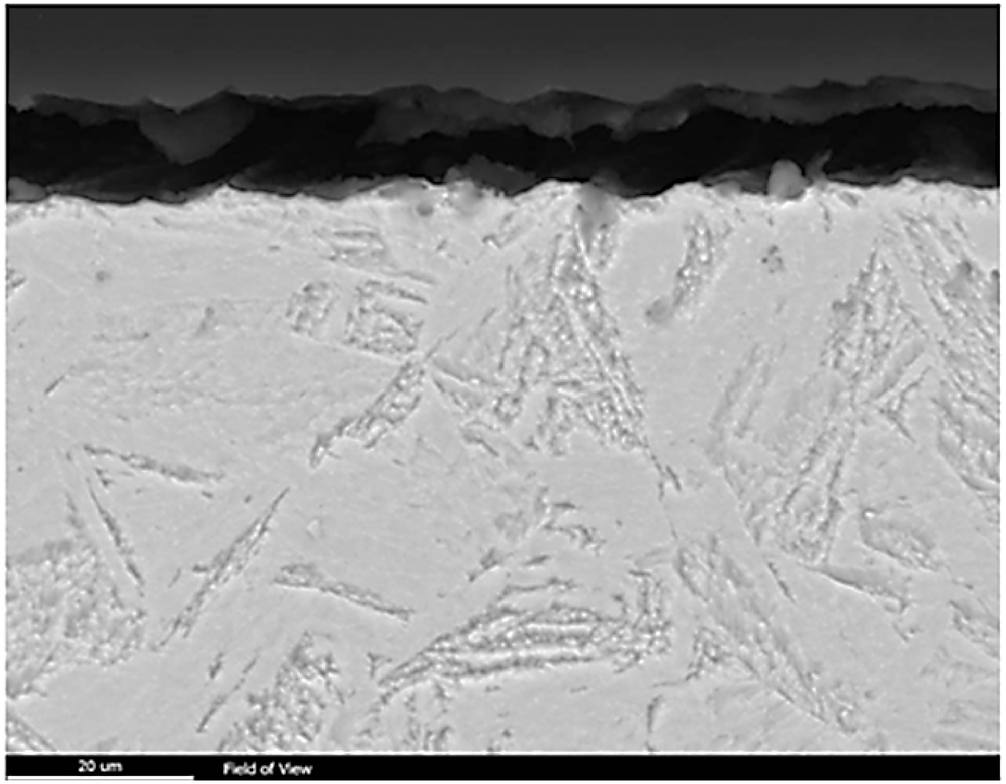
Продукты коррозии стали Э3 в поперечном сечении



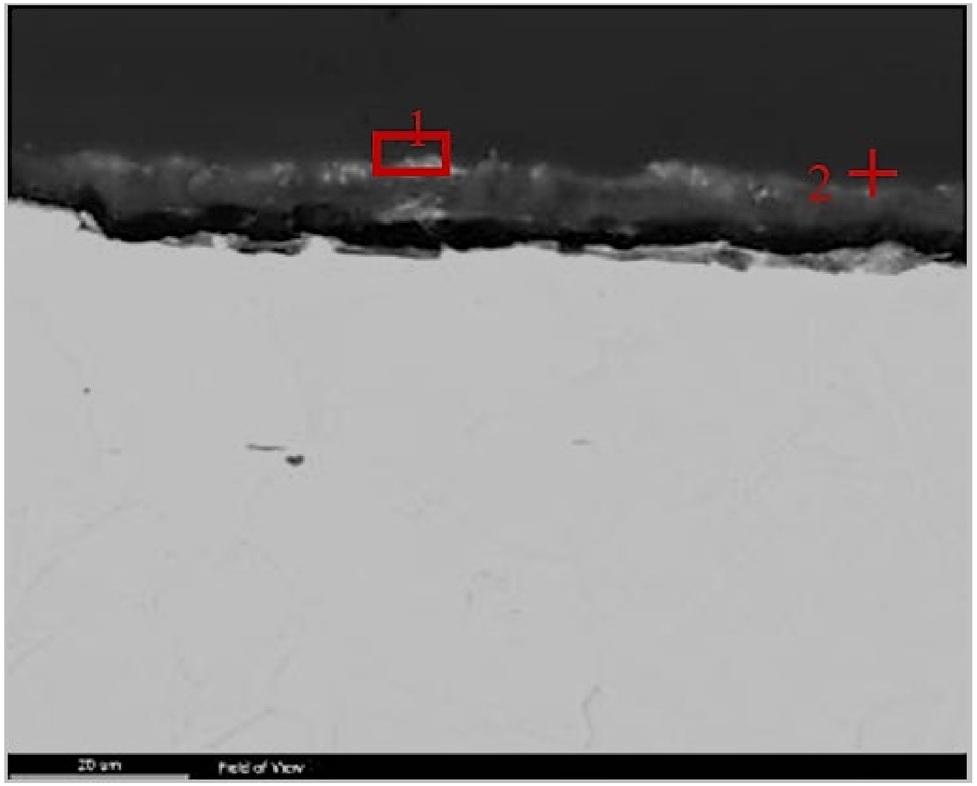
№ п/п	C	O	Si	S	Cl	Cr	Fe
1	16,43	8,18	0,51	7,91	0,36	23,76	42,85
2	46,36	8,06	0,70	1,37	0,92	31,05	9,88
3	20,17	11,13	1,06	5,65	0,69	36,60	23,47

Продукты коррозии стали Э5 в поперечном сечении

Анализ продуктов коррозии после испытаний в многокомпонентной среде CO2+H2S для сталей Э6, 20



Продукты коррозии стали Э6 в поперечном сечении **отсутствуют**



№ п/п	C	O	Si	S	Mn	Fe
1	31,14	2,35	0,66	6,52	0,75	58,17
2	1,23	-	-	0,37	0,66	97,74

Продукты коррозии стали 20 в поперечном сечении

Выводы

1) При проведении анализа основных нормативных документов ведущих нефтегазовых компаний Российской Федерации и аналитического литературного были сформированы перспективные химические составы с содержанием хрома в диапазоне от 1 до 9 % с дополнительным легированием сильными карбидообразующими элементами. Стали 15ХФ (изготовление бесшовных нефтегазопроводных труб) и 26ХМФБА (изготовление бесшовных нарезных труб) выступают в качестве материала сравнения.

2) Для исследуемых марок сталей предложены режимы термообработки, позволяющие достичь требуемых классов прочности (К60, L80).

3) Изучена эволюция структуры: показано изменение бейнитно-ферритных, бейнитно-мартенситных и мартенситно-бейнитных структур в процессе высокотемпературного отпуска.

4) Для проведения коррозионных исследований были отобраны наиболее оптимальные режимы ТО для сталей класса прочности К60 (Э4, Э5) и класса прочности L80 (Э2, Э3, Э6), которые выдержали испытание на СКРН и не были разрушены в течение 720 часов (кроме стали Э6 по причине наличия в её структуре частиц вторичной фазы с высоким содержанием молибдена.

5) Для определения кинетики коррозионных процессов в многокомпонентной среде с преобладанием диоксида углерода и малыми добавками сероводорода было экспериментально подтверждено, что с увеличением концентрации хрома до 9 % происходит монотонное снижение углекислотной коррозии до минимальных значений.

6) Несмотря на статистическую близкость показателей пластичности на воздухе и в среде водорода, фрактографический анализ выявил переход от вязкого к хрупкому разрушению с ростом содержания хрома (>2%) и мартенситной составляющей в низкоуглеродистых сталях. Высокое содержание углерода (0,25% в стали 26ХМФБА) способствует образованию трещин даже при наличии вязкого сорбита отпуска.

7) Для сред с высоким содержанием CO_2 рекомендуется применять стали с повышенным содержанием хрома (до 9%) в твердом растворе для минимизации общей коррозии. Для сред с риском СКРН: содержание хрома следует ограничивать (~5%) для сохранения стойкости к хрупкому разрушению. Выбор марки стали и содержания хрома должен основываться на конкретном составе коррозионной среды, соотношении агентов (CO_2/H_2S) и его возможных изменениях в течение времени эксплуатации.

МИСИС
УНИВЕРСИТЕТ

Спасибо за внимание!

Работа была выполнена в рамках комплексного проекта по теме «Разработка и внедрение комплексных технологий производства бесшовных труб из сталей нового поколения с управляемой коррозионной стойкостью при осложненных условиях эксплуатации для топливно-энергетического комплекса Российской Федерации» в рамках Соглашения №075-11-2023-011 от 10.02.2023 г. по постановлению Правительства РФ №218 от 09.04.2010 г.

Выражаю благодарность сотрудникам коллектива:
ИТЦ Выксунского завода ОМК,
кафедре ОМД НИТУ МИСИС,
а также НИЛ «ГНМ» НИТУ МИСИС.

Контакты:
email: edolgach@misis.ru
тел.: +7 925 267-27-29