

На правах рукописи



КОСТИЦЫНА ИРИНА ВАЛЕРЬЕВНА

**КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ТРУБНЫХ СТАЛЕЙ В
АГРЕССИВНЫХ СРЕДАХ НЕФТЯНЫХ И ГАЗОВЫХ
МЕСТОРОЖДЕНИЙ**

Специальность: 02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Челябинск 2014

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Челябинский Государственный Университет» и открытом акционерном обществе «Российский научно-исследовательский институт трубной промышленности» (г. Челябинск).

Научный руководитель Тюрин Александр Георгиевич, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой аналитической и физической химии ФГБОУ ВПО «Челябинский государственный университет»

Официальные оппоненты: Решетников Сергей Максимович, доктор химических наук, профессор кафедры органической и физической химии ФГБОУ ВПО «Удмуртский государственный университет»

Шарлай Екатерина Валерьевна, кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической химии ФГБОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет (Национальный исследовательский университет)»

Ведущая организация ФГБОУ ВПО «Пермский государственный научно-исследовательский университет»

Защита состоится «14» января 2015 г. в 14⁰⁰ часов на заседании специализированного совета Д 212.298.04 при Южно-Уральском государственном университете в зале заседаний диссертационных советов, ауд.1001

Ваш отзыв, подписанный и заверенный гербовой печатью с датой подписания, просим выслать по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76, ФГБОУ ВПО «ЮУрГУ» (НИУ), Ученый совет университета. E-mail: lilia.if@mail.ru Факс: +7(351) 267-9123

С полным текстом диссертации можно ознакомиться в библиотеке Южно-Уральского государственного университета, а также по адресу <http://www.susu.ac.ru/ru/dissertation/d-21229804/kosticyna-irina-valerevna>.

Автореферат разослан «__»_____ 2014 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



доктор технических наук
Рощин А.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Основной объем производства черной металлургии составляют железоуглеродистые сплавы (углеродистые и низколегированные стали), представляющие собой самый распространенный материал для изготовления труб нефтяного сортамента. При этом, локальная коррозия внутренней поверхности трубопроводов является одной из основных проблем в надежной и безаварийной эксплуатации труб на нефтяных месторождениях.

Стойкость сталей против локальной коррозии определяется целым рядом факторов, как эксплуатационного характера (содержанием агрессивных газов, минерализацией водной фазы, режимом течения газожидкостной смеси, наличием сульфатовосстанавливающих бактерий (СВБ) и др.), так и металлургического происхождения – химическим и структурно-фазовым составом сплавов, наличием в них специальных легирующих элементов, неметаллических включений особого типа и рядом других.

Обеспечение коррозионной стойкости и повышение срока службы нефтегазопромыслового оборудования является одной из наиболее острых стоящих проблем перед изготовителями трубной продукции. Наряду с нанесением защитных покрытий на трубах и использованием ингибиторов коррозии, актуальными вопросами являются производство труб в коррозионностойком исполнении и для эксплуатации в определенных типах сред.

Анализ опубликованных результатов исследований показывает, что, тем не менее, вопрос о влиянии факторов, определяющих коррозионную стойкость углеродистых и низколегированных сталей в условиях эксплуатации нефтепромысловых трубопроводов, перекачивающих и транспортирующих среды с высокой коррозионной агрессивностью, остается дискуссионным на протяжении значительного времени.

Для эффективного и практического применения железоуглеродистых сплавов, необходимы надежные сведения об их коррозии при контакте с пластовыми водами, содержащими растворенный углекислый газ и сероводород, о влиянии температуры на состав и свойства образующихся продуктов. Большое значение также имеет информация о влиянии химического состава сталей на их стойкость к биокоррозии.

Цель работы – установление закономерностей влияния химического состава и неметаллических включений на коррозионную стойкость углеродистых и низколегированных сталей.

Основные задачи работы:

- Исследовать термодинамику химической и электрохимической устойчивости низкоуглеродистых технических сплавов на основе системы Fe-C-Cr, а также фазовых составляющих неметаллических включений в модельных средах нефтяных и газовых месторождений.

- Определить влияние неметаллических включений в сталях на склонность к локальной коррозии путем проведения лабораторных и промышленных испытаний.

- Изучить коррозионное поведение сталей с различным содержанием хрома при повышенных температурах в средах с высоким содержанием углекислого газа.

- Исследовать влияние химического состава сталей на особенности протекания бактериальной коррозии.

Научная новизна результатов работы

- Впервые построены диаграммы электрохимического равновесия и рассмотрена термодинамика электрохимической устойчивости фазовых составляющих железоуглеродистых сплавов в агрессивных средах нефтяных и газовых месторождений.

- Установлено, что в современных условиях внепечной обработки сталей содержание алюминатов кальция (коррозионно-активных неметаллических включений (КАНВ) I типа) не оказывает определяющего влияния на развитие процессов локальной коррозии.

- Исследовано коррозионное поведение трубных сталей с различным содержанием хрома при температурах 100-200 °С и повышенным содержанием углекислого газа.

На защиту выносятся:

- Результаты термодинамического моделирования диаграмм электрохимического равновесия железоуглеродистых сплавов.

- Анализ коррозионного поведения сталей с различным содержанием хрома при повышенных температурах и содержаниях углекислого газа.

- Анализ влияния неметаллических включений, в том числе типа КАНВ, на коррозионную стойкость низколегированных сталей в условиях эксплуатации нефтепромысловых трубопроводов.

Практическая ценность и реализация результатов работы

Разработаны технические требования к химическому составу стали для насосно-компрессорных труб, обеспечивающих стойкость к локальной коррозии в условиях повышенной агрессивности эксплуатационных сред.

В соответствии с разработанными требованиями была изготовлена опытная партия труб из стали типа 20Х13 и поставлена на испытания в ОАО «Роснефть-Томскнефть ВНК». На момент написания диссертации трубы успешно эксплуатировались на месторождениях ОАО «Роснефть-Томскнефть ВНК».

Полученные результаты по коррозионной стойкости нефтегазопроводных труб подтверждены результатами байпасных испытаний, выработанные рекомендации по повышению коррозионной стойкости сформулированы в виде отчетов для заводов группы ТМК.

Апробация результатов работы

Материалы диссертации доложены и обсуждены на Всероссийской конференции «Современные проблемы коррозионно-электрохимической науки,

посвященной 100 летию Я.М. Колотыркина», (ФГУП НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 18-20 октября 2010 г.), II Международной конференции «Современные требования и металлургические аспекты повышения коррозионной стойкости и других служебных свойств углеродистых и низколегированных сталей» (ГНЦ РФ «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина», Москва, 29-30 июня 2010 г.), II Научно-технической конференции «Коррозия-2010», (ОАО «ТАГМЕТ», Таганрог, 18-21 мая 2010 г.), XVII Международной научно-практической конференции «ТРУБЫ-2010» (ОАО «РосНИТИ», Челябинск, 13-15 сентября 2010 г.), Научно-техническом семинаре «Оценка надежности эксплуатации промышленных трубопроводов и перспективы применения новых видов и технологий в оборудовании и сооружениях ОАО «Лукойл» (ОАО «Лукойл», г. Москва, 20-24 июня 2011 г.), научно-техническом семинаре «Экспертиза промышленной безопасности. Новые технологии, оборудование, методы диагностики и коррозионного мониторинга» 24-27 июня 2013 г.

Публикации

Основное содержание работы опубликовано в 12 статьях, из них 5 статей в журналах из перечня ВАК.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы и приложений. Работа изложена на 147 страницах машинописного текста, содержит 48 рисунков и 9 таблиц. Список использованной литературы отечественных и зарубежных авторов включает 104 наименования.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы ее цель и основные задачи, показаны научная новизна и практическая ценность результатов работы.

В первой главе на основе анализа проблем эксплуатационной надежности трубопроводов в условиях углекислотной и сероводородной коррозии обоснована необходимость изучения влияния химического состава и наличия неметаллических включений на коррозионную стойкость углеродистых и низколегированных сталей, применяемых для изготовления труб нефтяного сортамента.

Большой вклад в решение теоретических и практических задач повышения коррозионной стойкости углеродистых и низколегированных сталей внесли ученые и известные исследователи: Г.Г. Улиг, Ю.Р. Эванс, Л. Киш, Я.М. Колотыркин, А.Н. Фрумкин, А.Н., Э.М. Гутман, В.В. Завьялов, И.И. Реформаторская, И.Г. Родионова, А.А. Гоник, А.Н. Маркин, Л.С. Моисеева и другие.

Известно, что оценку химической и электрохимической устойчивости сплавов возможно проводить с использованием диаграмм потенциал-рН. На таких диаграммах электрохимического равновесия выделяют области иммунности или устойчивости, области коррозии или активного растворения, области пассивности и области перепассивации или транспассивности сплавов.

Различные исследователи также анализировали роль хрома в процессах пассивации железохромистых сплавов. Установлено, что существуют пороговые концентрации хрома в железохромистых сплавах, приводящие к скачкообразному изменению коррозионных свойств материалов, связанные с процессами пассивации поверхности. Для объяснения процессов пассивации железохромистых сплавов используют две основные теории – пленочную теорию пассивации и теорию изменения электронных конфигураций. Пленочная теория пассивности металлов основывается на предположении, что пассивное состояние является следствием присутствия на поверхности сплавов химически связанного кислорода. Данная теория объясняет пассивное состояние металлов существованием тонкой защитной пленкой взаимодействия металла и окислителя, чаще всего оксидной природы, толщиной порядка нескольких десятков или сотен ангстрем. Согласно теории электронных конфигураций большая легкость возникновения пассивного состояния связана с неупакованностью электронами внутренних оболочек переходных металлов, занимающих средние участки больших периодов периодической системы элементов —Cr, Ni, Co, Fe, Mo, W и имеющих незаполненные d-уровни.

Кроме химического состава стали на инициирование и развитие процессов локальной коррозии большое влияние оказывают неметаллические включения - самостоятельные фазы сульфидов, нитридов и оксидов металла, которые выделяются в сталях в процессе ее производства. В литературе имеются данные об определяющем влиянии так называемых коррозионно-активных неметаллических включений особого типа на локализацию коррозионного процесса, однако, роль их в инициировании процессов локальной коррозии в качестве потенциальных центров зарождения очагов локальной коррозии в виде питтингов и язв представляется дискуссионной.

Имеются данные о существенном влиянии такого внешнего фактора среды как наличие сульфат-восстанавливающих бактерий на коррозионную стойкость сталей, применяемых для изготовления труб нефтяного сортамента.

Таким образом, исследования в области установления закономерностей влияния химического и фазового состава углеродистых и низколегированных сталей на коррозионную стойкость являются актуальными.

Вторая глава посвящена описанию материалов и методик исследования. Основной объем работы выполнен на трубных сталях промышленной выплавки (32Г2, 26ХМФА (1,2), 15Х5М, 20Х13) базовое отличие которых заключается в различном содержании хрома. Изучение влияния морфологии неметаллических включений на коррозионную стойкость проводили на углеродистых сталях обыкновенного качества (Ст.3пс и Ст.3сп) и качественных сталях 20С и 20КТ.

Количественную оценку содержания неметаллических включений проводили с применением оптического микроскопа «Axiovert 40 MAT» по ГОСТ 1778-70, метод Ш. Контроль загрязненности стали КАНВ выполняли по методике ОАО «Северсталь» и НИФХИ им. Л.Я.Карпова «Методика оценки степени загрязненности коррозионно-активными неметаллическими включениями». Анализ составов включений и продуктов коррозии производили методами электронной микроскопии и энергодисперсионного микроанализа с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6490, оснащенного системой энергодисперсионного микроанализа INCA Energy Feature XT. Качественный рентгенофазовый анализ состава продуктов коррозии выполняли на дифрактометре Shimadzu XRD-7000.

Химический состав исследуемых сталей приведён в табл. 1.

Таблица 1.

Химический состав исследуемых образцов*

Марка стали	Содержание элементов, масс. %										
	C	Mn	Si	S	P	Cr	Mo	Ni	Cu	Al	Ca
32Г2	0,34	1,21	0,28	0,013	0,017	0,02	0,007	0,04	0,01	0,02	0,002
26ХМФА(1,2)	0,25	0,56	0,25	0,004	0,009	0,87	0,16	0,1	0,16	0,04	0,003
15Х5М	0,12	0,36	0,28	0,006	0,011	4,70	0,47	0,15	0,20	0,03	0,002
20Х13	0,21	0,63	0,55	0,007	0,020	12,54	0,01	0,13	0,04	0,04	0,003
Ст.3сп	0,21	0,63	0,20	0,015	0,018	0,05	0,04	0,03	0,03	-	-
Ст.3 пс	0,19	0,90	0,35	0,029	0,020	0,04	0,009	0,03	0,07	-	-
20С	0,18	0,49	0,26	0,007	0,009	0,02	-	0,09	0,01	0,04	0,006
20КТ	0,16	0,47	0,29	0,003	0,006	0,06	-	0,15	0,16	0,01	0,005

*— основа Fe.

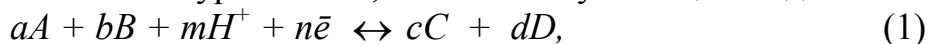
Коррозионные испытания с определением скорости общей коррозии по потере массы образцов за время испытаний проводили гравиметрическим методом с помощью автоклавной установки Cortest, моделируя условия сред нефтегазовых месторождений, а также в реальных условиях эксплуатации на Самотлорском месторождении.

Исследование электрохимического поведения образцов проводили на потенциометре Gamry Refence 600 с применением программного обеспечения Echem Analysis для определения электрохимических показателей.

Для построения диаграмм электрохимического равновесия использовали метод анализа гетерогенных равновесий в сложных системах, базирующийся на законе действующих масс (константах равновесия независимых химических реакций).

Диаграммы потенциал-рН – это модельные представления, но они базируются на реальном экспериментальном материале. При термодинамическом моделировании исследуемых систем рассматривали реальные диаграммы, содержащие в качестве компонентов все компоненты исследуемой системы, и, на основании данного анализа, формировали систему независимых химических реакций.

Каждая линия на диаграммах потенциал-рН отвечает условиям термодинамического равновесия для некоторой реакции и может быть рассчитана по уравнению, записанному в общем виде:



для которого можно записать уравнение Нернста для равновесного потенциала

$$E_T = E_T^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b \cdot a_{H^+}^m} \quad (2)$$

где a_i – активности компонентов в конденсированных фазах. Вводя общепринятое обозначение $pH = -\lg a_{H^+}$, получим

$$E_T = E_T^0 - \frac{2,3RT}{F} \left(\frac{m}{n}\right) \cdot pH - \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \quad (3)$$

Для того, чтобы по уравнению (3) построить линию на диаграмме потенциал-рН, из условий равновесия устанавливали значения a_C, a_D, a_A и a_B так, чтобы последний член имел определенную величину. Затем строили линию с ординатой E_T^0 при $pH = 0$ и наклоном $\frac{2,3RT}{F} \left(\frac{m}{n}\right)$. При 298 К значение $\frac{2,3RT}{F}$ равно 0,0591 В, тогда наклон составит $0,0591 \cdot \left(\frac{m}{n}\right)$.

Наклонные линии ($m \neq 0$ и $n \neq 0$) отображают равновесия, в которых участвуют ионы H^+ и OH^- совместно с электронами; горизонтальные линии ($m = 0, n \neq 0$) – равновесия, в которых участвуют электроны, но не принимают участия ионы H^+ и OH^- ; вертикальные линии ($m \neq 0, n = 0$) – равновесия, в которых принимают участие ионы H^+ и OH^- , но не участвуют электроны.

Диаграммы потенциал-рН бинарных и многокомпонентных систем учитывают взаимное влияние компонентов сплава на его химическую и электрохимическую устойчивость.

В третьей главе приведены результаты лабораторных испытаний по установлению влияния содержания хрома, а также результаты термодинамического моделирования системы Fe-CO₂-H₂O. Оценку влияния температуры на коррозионное поведение железохромистых сплавов проводили при повышенном парциальном давлении углекислого газа и температурах 100, 150 и 200 °С в соответствии с предполагаемой областью их практического применения. Для проведения исследования использовали образцы из сталей 26ХМФА, 15Х5М и 20Х13 промышленной выплавки.

Испытания проводили с помощью автоклавной установки в динамических условиях в среде, которая представляла собой 5% раствор NaCl в дистиллированной воде, насыщенный углекислым газом до необходимого давления (3МПа).

По полученным результатам построили график влияния температуры на скорость общей коррозии, определенной гравиметрическим методом (рис. 1).

Из анализа рис. 1 видно, что скорость коррозии стали 26ХМФА уменьшается с увеличением температуры. Наиболее высокая скорость коррозии для данной стали наблюдается при температуре испытаний 100° С. Для стали 15Х5М также характерно уменьшение скорости коррозии с увеличением температуры, при 150°С скорость коррозии стали 15Х5М больше скорости коррозии стали 26ХМФА на единицу. Скорость коррозии стали 20Х13 практически не зависит от изменения температуры испытаний.

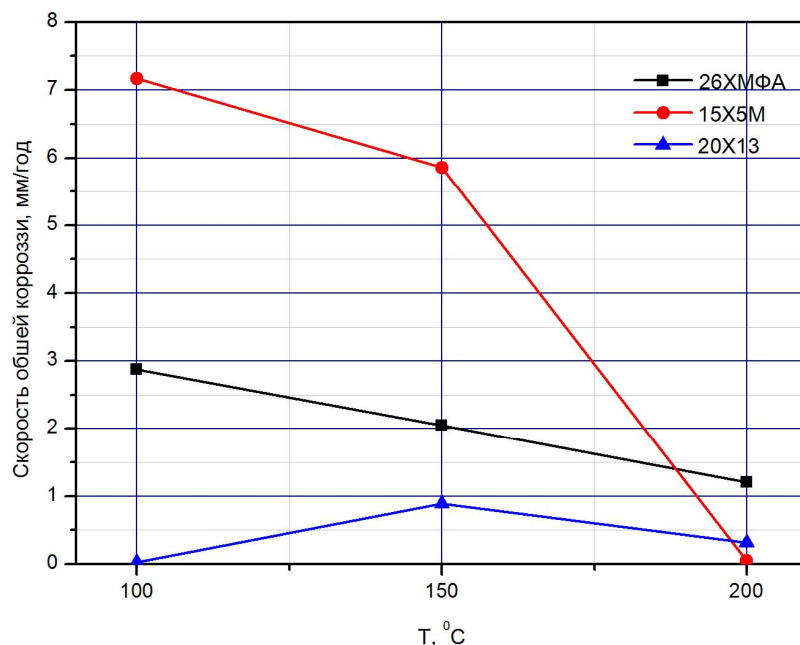


Рис. 1. Влияние температуры на скорость общей коррозии исследуемых сталей при давлении CO_2 3 МПа

Для установления причин различий в скоростях коррозии исследованных сталей провели исследования продуктов коррозии на электронном сканирующем микроскопе JSM 6490 с энергодисперсионной приставкой, а также методом рентгенофазового анализа в лаборатории технической диагностики ИМАШ УрО РАН.

По полученным данным установлено, что с ростом температуры на исследуемых образцах из стали 26ХМФА, наблюдается уплотнение слоя продуктов коррозии, содержание железа и кислорода в продуктах коррозии значительно и возрастает с ростом температуры на фоне достаточно небольшого содержания хрома, особенно при температуре 200°С. Это свидетельствует, видимо, об образовании достаточно плотной пассивационной пленки, состоящей из оксидов железа.

Согласно литературным данным, при различных температурах на поверхности углеродистых сталей, к которым относится сталь 26ХМФА, образуются различные пленки продуктов коррозии. При этом наблюдается усиление их защитных свойств с ростом температуры. При температуре 100°С

на поверхности стали образуется преимущественно рыхлая пленка карбоната железа FeCO_3 , не обладающая защитными свойствами. А при более высоких температурах образуются фазы Fe_3O_4 и/или Fe_2O_3 . Магнетит с его кубической решеткой шпинельного типа, благодаря хорошему размерно-структурному соответствию образует на поверхности железа и стали покрытие с высокой адгезией, покрытое тонкой пленкой Fe_2O_3 . Данное покрытие обладает малой проницаемостью и, следовательно, проявляет защитные свойства.

При пассивации железохромистых сплавов по мере снижения содержания хрома в поверхностном слое возможны следующие стадии процесса:

- I α -фаза (сплав) + $\text{Cr}_2\text{O}_{3(\kappa)}$;
- II α -фаза (сплав) + $\text{FeCr}_2\text{O}_{4(\text{ш.})}$;
- III α -фаза (сплав) + $[\text{Fe}(\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x)\text{O}_4]_{\text{ш.р.}}$.

При концентрациях хрома в сплавах ниже первой пороговой концентрации (порядка 12 масс. %) первая и вторая стадии процесса пассивации являются неустойчивыми: хрома в поверхностном слое недостаточно, чтобы образовать сплошной пассивирующий слой Cr_2O_3 (I стадия) или чистого хромита железа FeCr_2O_4 (II стадия) и процесс завершается образованием на поверхности сплава смешанной шпинели $\text{Fe}(\text{Fe}_x\text{Cr}_{2-x})\text{O}_4$ (III стадия). Поскольку магнетит Fe_3O_4 и хромит железа FeCr_2O_4 неограниченно смешиваются друг с другом, коррозионная стойкость железохромистых сплавов плавно возрастает при увеличении содержания хрома, т.е. при увеличении доли FeCr_2O_4 в Fe_3O_4 . При концентрации хрома в железе порядка 12 масс. % и выше обеспечиваются условия для создания на сплаве стабильной пассивирующей пленки чистого хромита железа FeCr_2O_4 , дающего наилучший пассивирующий эффект среди всех шпинелей системы железо – хром. Таким образом, на поверхности стали 15X5M с содержанием хрома 5% образовывалась смешанная шпинель $\text{Fe}(\text{Fe}_x\text{Cr}_{2-x})\text{O}_4$, обладающая меньшими защитными свойствами, что объясняет высокую скорость коррозии стали 15X5M при 150°C. Низкая скорость коррозии данной стали при температуре 200°C объясняется образованием двухслойной пленки продуктов коррозии: смешанной шпинели $\text{Fe}(\text{Fe}_x\text{Cr}_{2-x})\text{O}_4$ и карбоната железа FeCO_3 .

Данный факт подтверждается построенными диаграммами состояния Fe – CO_2 – H_2O при 100, 150, 200°C, $P(\text{CO}_2) = 3$ МПа и активностях ионов железа в растворе $a_i = 10^{-6} - 1$ моль/л (рис. 2-4). Замечено, что область образования FeCO_3 уменьшается с увеличением температуры, и, очевидно, при температурах выше 100°C в данных условиях на поверхности образуется преимущественно плотная оксидная пленка, состоящая из оксидов железа, которая лучше предотвращает дальнейшее растворение металла.

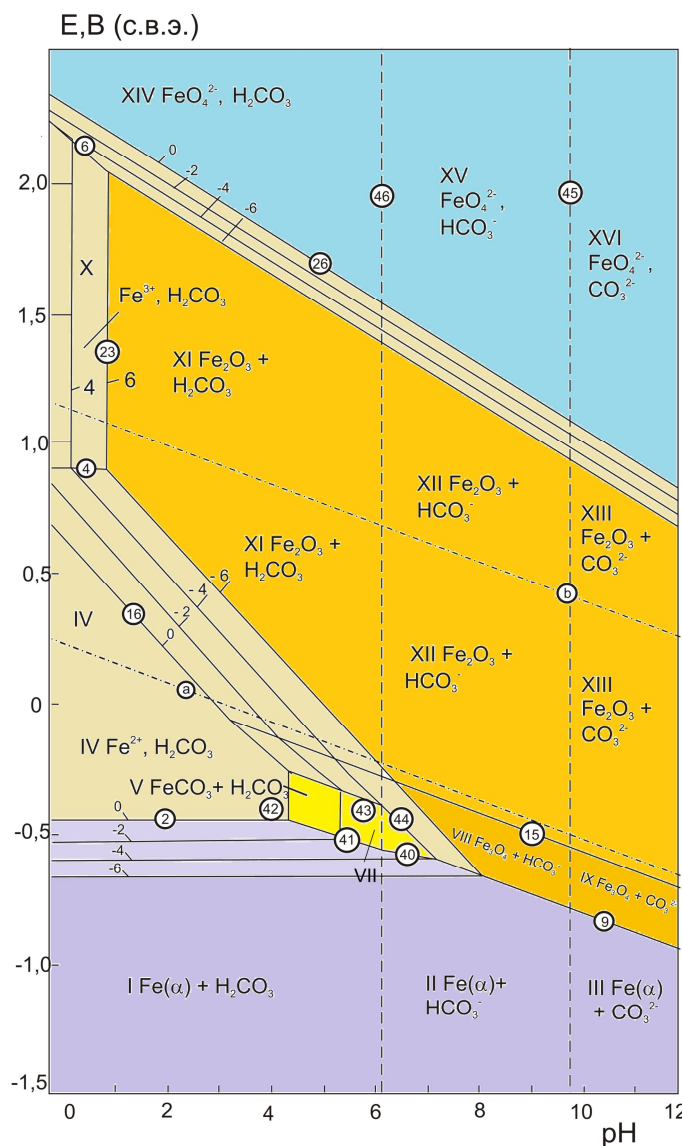


Рис. 2 Диаграмма состояния Fe – CO₂ – H₂O при 100°C, P(CO₂) = 3 МПа и активностях ионов железа в растворе $a_i = 10^{-6} - 1$ моль/л.

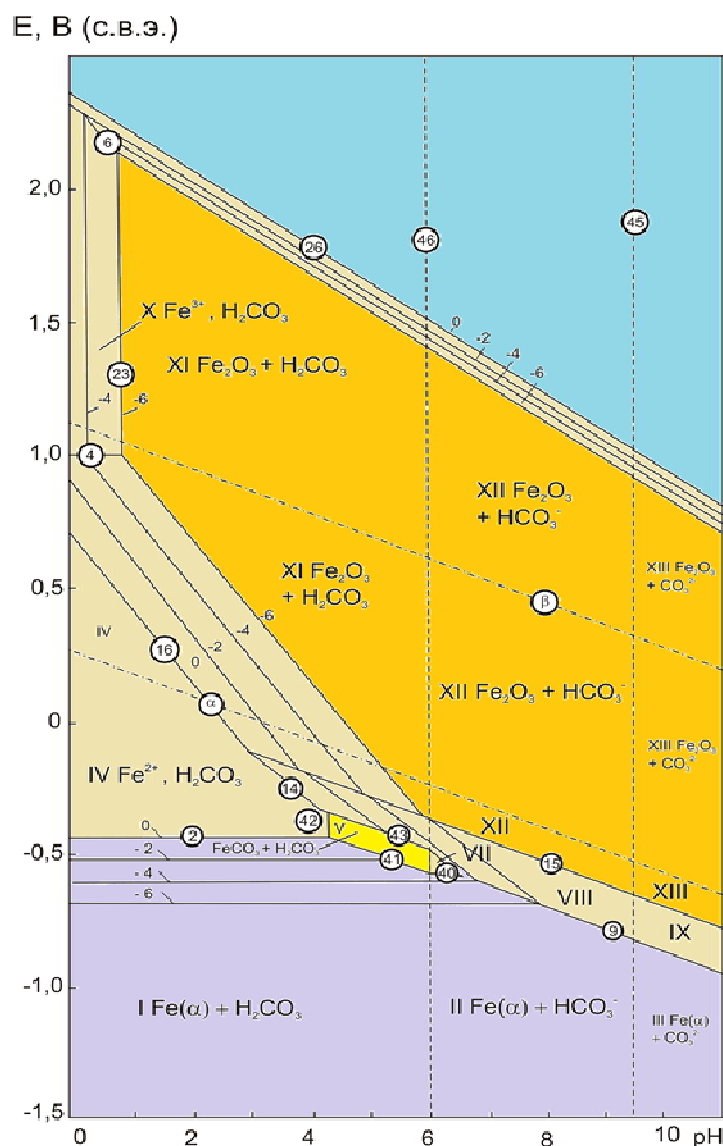


Рис. 3 Диаграмма состояния Fe – CO₂ – H₂O при 150°C, P(CO₂) = 3 МПа и активностях ионов железа в растворе $a_i = 10^{-6} - 1$ моль/л.

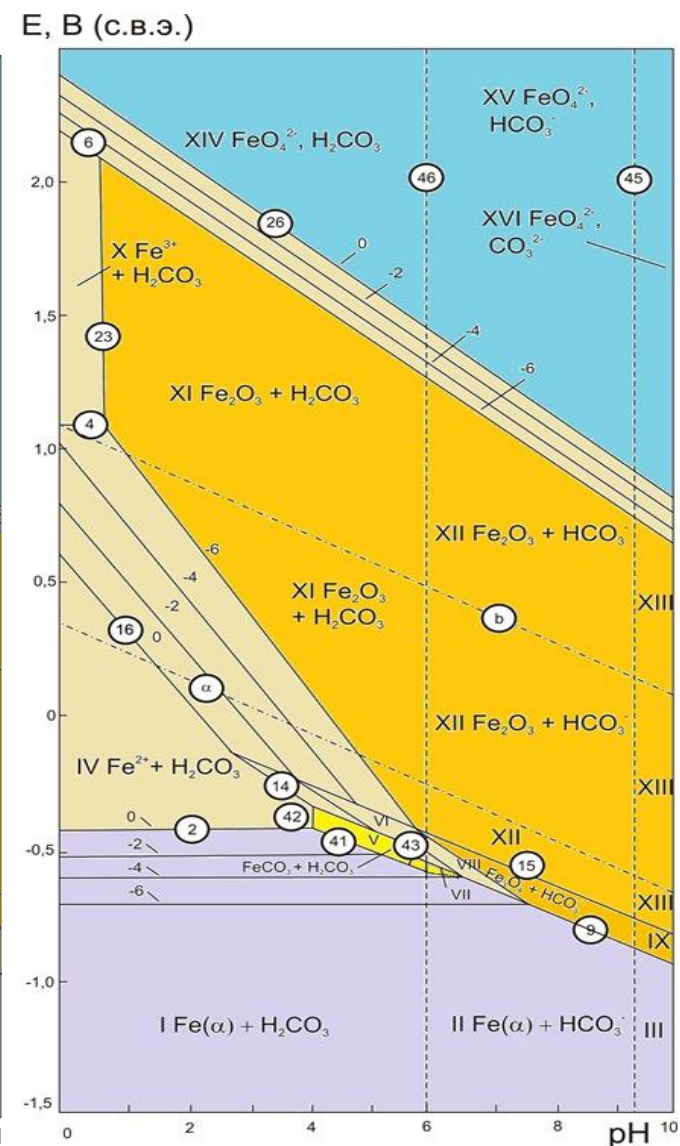


Рис. 4. Диаграмма состояния Fe – CO₂ – H₂O при 200°C, P(CO₂) = 3 МПа и активностях ионов железа в растворе $a_i = 10^{-6} - 1$ моль/л.

Для материалов с содержанием хрома 13% низкая скорость коррозии в исследуемом диапазоне давлений CO_2 и температур, объясняется образованием плотных пленок чистого хромита железа FeCr_2O_4 . По результатам исследования были разработаны технические требования к химическому составу стали для насосно-компрессорных труб, обеспечивающих стойкость к локальной коррозии в условиях повышенной агрессивности эксплуатационных сред.

В соответствии с разработанными требованиями была изготовлена опытная партия труб из стали типа 20Х13 и поставлена на испытания в ОАО «Роснефть-Томскнефть ВНК».

В четвертой главе рассматриваются результаты термодинамического моделирования электрохимической устойчивости фазовых составляющих неметаллических включений, в т.ч. КАНВ, а также результаты лабораторных и промысловых испытаний по установлению влияния состава и природы, неметаллических включений на коррозионную стойкость углеродистых и низколегированных сталей.

Рассмотрены термодинамические особенности коррозионно-электрохимического поведения оксидных и сульфидных составляющих КАНВ в водных средах (рис. 5-6).

Установлено, что в кислых ($\text{pH} < 4$) и щелочных ($\text{pH} > 11$) средах термодинамически неустойчивы все возможные фазы системы $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$, включая корунд. В модельном растворе состава: NaCl – 5%, CH_3COOH – 0.5 %, H_2S – 2400-3400 мг/л, используемом для определения стойкости сталей к общей коррозии и водородному растрескиванию в сульфидсодержащих средах, pH 3-4. В этой коррозионной среде все алюминаты кальция подвергаются растворению с переходом в раствор кальция в виде $\text{Ca}(\text{OH})_2$, а алюминия — в виде свободных ионов Al^{3+} .

Здесь лимитирующим звеном процесса, по-видимому, является низкая растворимость гидроксида кальция в воде.

Коррозионно-электрохимическая устойчивость силикатов кальция обусловлена повышенной химической стойкостью SiO_2 во всех средах, кроме крепких щелочей ($\text{pH} > 12$, области XXII - XXVI). Таким образом, содержание кремнезёма в оксидной составляющей КАНВ лимитирует скорость разрушения включений алюмосиликатов кальция.

Диаграммы потенциал - pH систем $\text{MnS} - \text{H}_2\text{O}$, $\text{CaS} - \text{H}_2\text{O}$, $\text{MgS} - \text{H}_2\text{O}$ при 25 °С, 1 атм. (воздух) и $a_i = 10^{-3}$ моль/л представлены на рис. 7-9.

Из результатов термодинамического расчёта следует, что MnS термодинамически неустойчив в кислых средах, поэтому активно растворяется в водных средах, содержащих сероводород. На диаграмме отсутствует область иммунности CaS , т.е. сульфид кальция термодинамически неустойчив во всей области pH и потенциалов. В областях I и II он подвергается гидридной пассивации. Практически во всей области pH (от 0 до 14) продуктом гидролиза CaS в воде является $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Выше линий 20 и 21 – это пероксид кальция. Как и сульфид кальция, сульфид марганца термодинамически неустойчив во всей области pH и потенциалов. Однако, в отличие от CaS , где основным продуктом

растворения является малорастворимое соединение $\text{Ca}(\text{OH})_2$, при $\text{pH} < 10$ MgS растворяется в активном состоянии в виде иона Mg^{2+} .

Скорости саморастворения (гидролиза) сульфидов MgS и CaS , по-видимому, намного выше, чем у металлической матрицы и оксидных составляющих КАНВ. Скорость разрушения сульфида марганца очень сильно зависит от pH раствора. В кислых средах, содержащих сероводород, она максимальна; в нейтральной среде и щелочном растворе MnS может быть термодинамически устойчивой фазой. Таким образом, механизм локальной коррозии стали, загрязненной КАНВами, может быть запущен лишь на сульфидах щелочноземельных металлов.

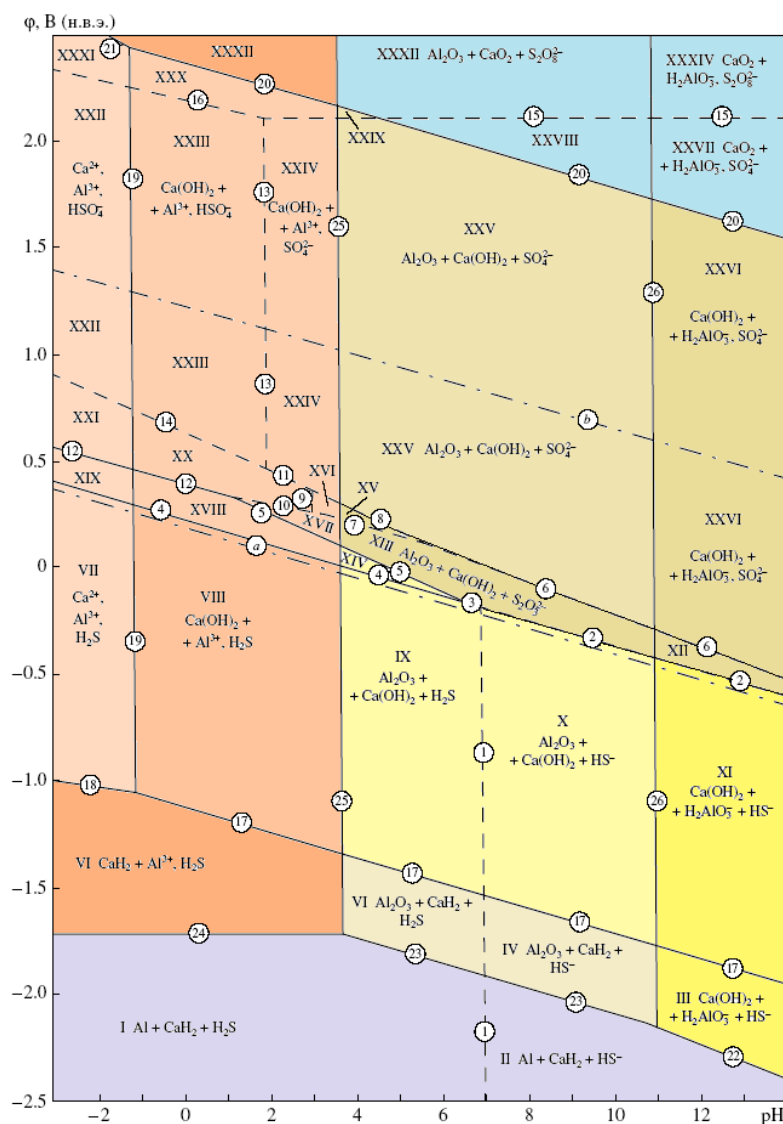


Рис. 5. Диаграммы потенциал – pH систем алюминаты кальция ($m\text{CaO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$) - H_2S - H_2O при 25°C , 1 атм. (воздух) и $a_i = 10^{-3}$ моль/л

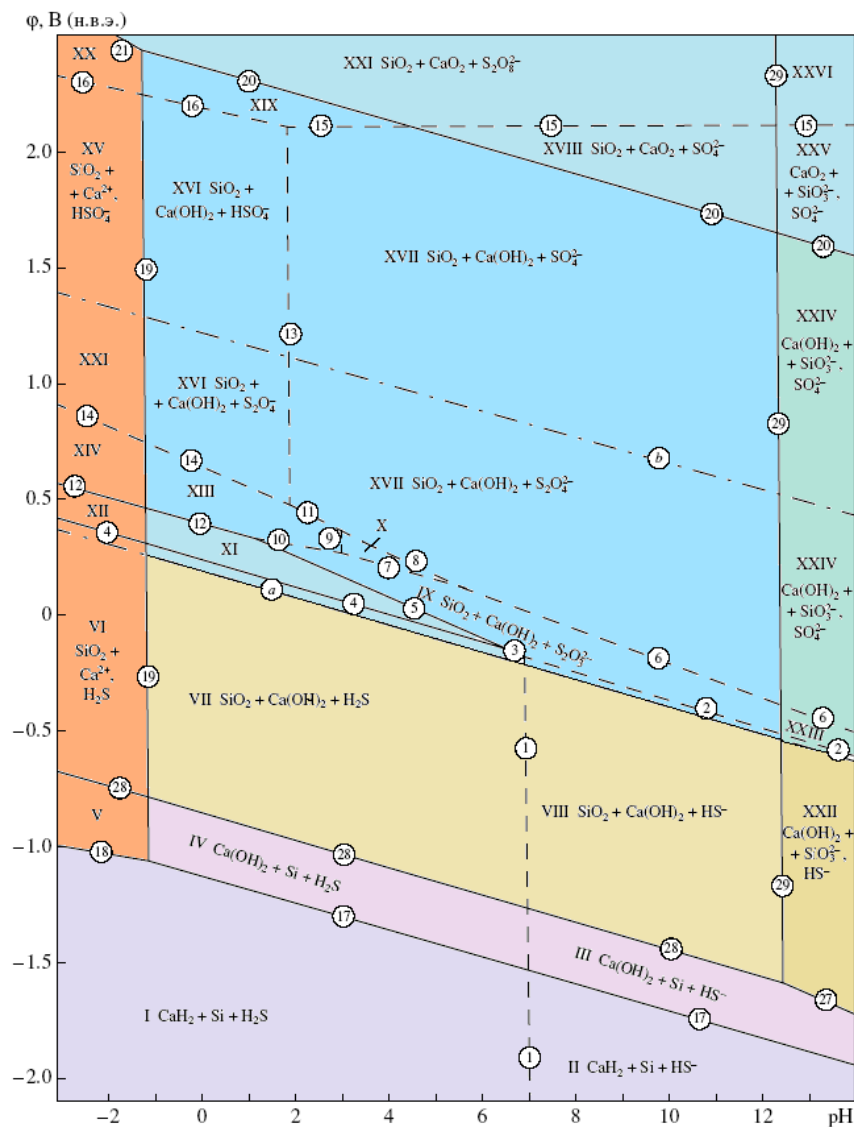


Рис. 6. Диаграммы потенциал – pH силикаты кальция ($mCaO \cdot nSiO_2$) - H_2S - H_2O при 25 °C, 1 атм. (воздух) и $a_i=10^{-3}$ моль/л.

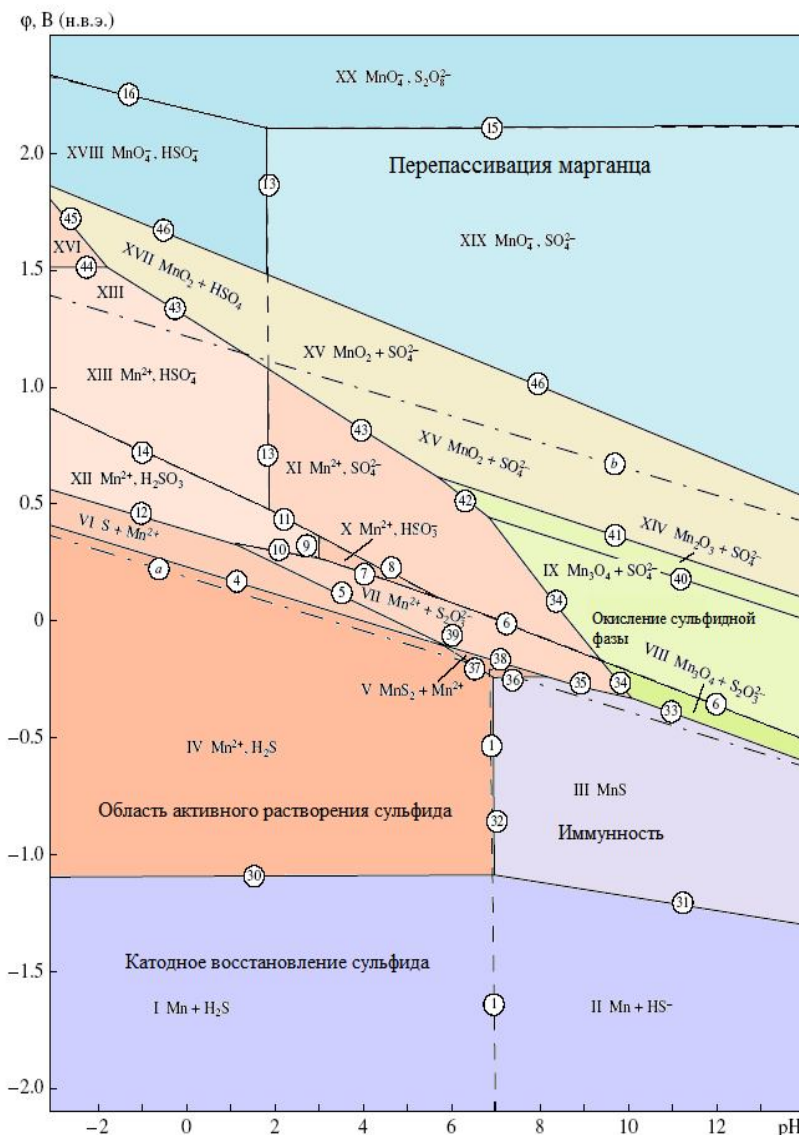


Рис. 7. Диаграмма потенциал-pH системы а) $MnS-H_2O-H_2S$ при 25 °C, 1 атм. (воздух) и $a_i=10^{-3}$ моль/л.

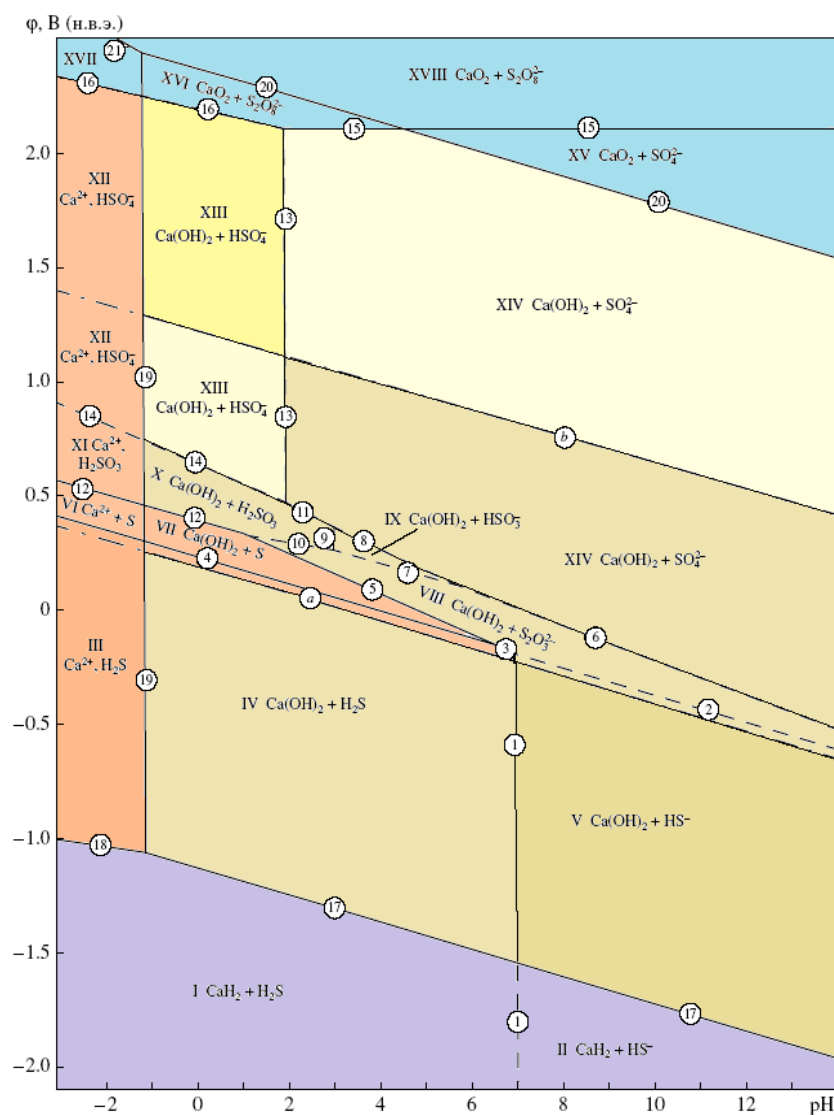


Рис. 8 Диаграмма потенциал-рН системы $\text{CaS-H}_2\text{O}$ при 25 °С, 1 атм. (воздух) и $a_i=10^{-3}$ моль/л

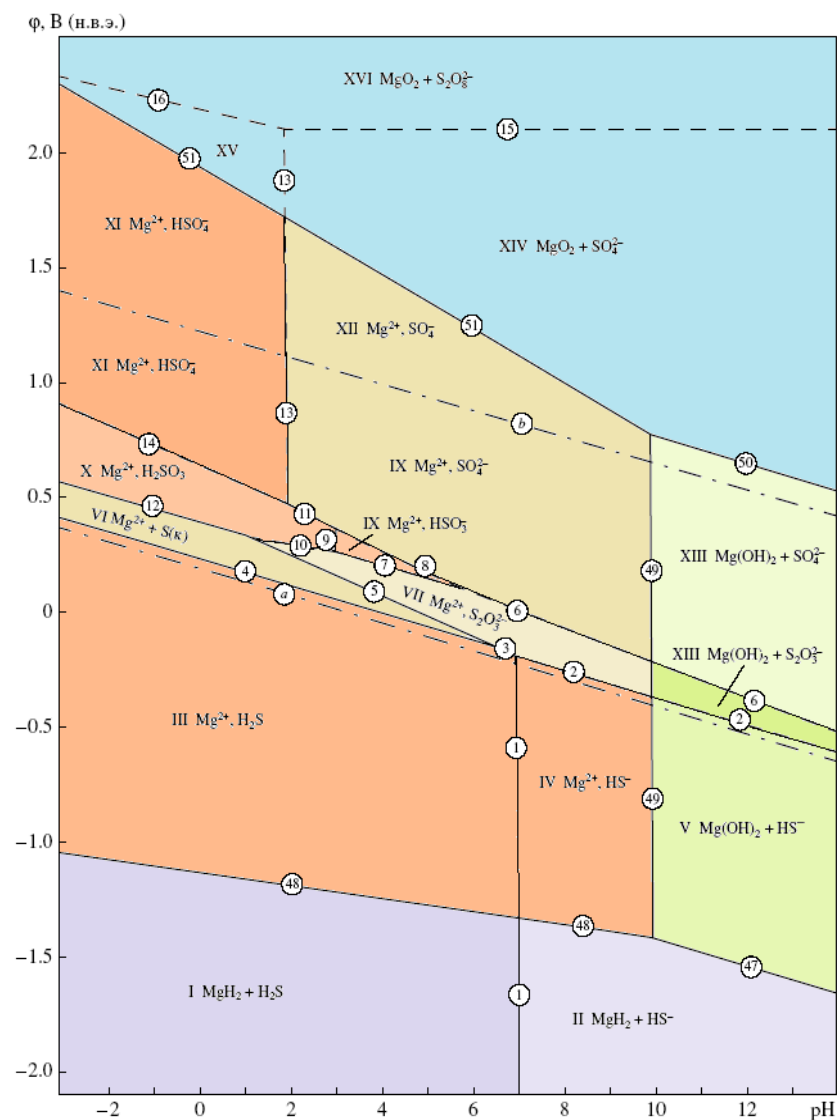


Рис. 9 Диаграмма потенциал-рН системы $\text{MgS-H}_2\text{O}$ при 25 °С, 1 атм. (воздух) и $a_i=10^{-3}$ моль/л.

Для установления влияния неметаллических включений на коррозионную стойкость служили образцы из углеродистых сталей, выплавленных по двум принципиально разным технологиям – углеродистые стали обыкновенного качества Ст.3 и Ст.3сп без модифицирования кальцийсодержащими лигатурами и высококачественные трубные стали 20С и 20КТ, рафинированные и модифицированные кальцийсодержащими лигатурами. На исследуемых образцах определили уровень загрязненности традиционными неметаллическими включениями по ГОСТ 1778 и уровень загрязненности КАНВ. На образцах сталей Ст.3 и Ст.3сп обнаружены строчечные сульфиды порядка 4 балла по эталонным шкалам, образцы сталей 20С и 20КТ являются достаточно чистыми по неметаллическим включениям, однако, встречаются отдельные поля зрения с точечными оксидами около 2 балла. Отмечено крайне неравномерное распределение КАНВ по образцам и полям зрения. Наиболее загрязнённой по КАНВ является сталь 20С (5 шт/мм²), в стали 20 КТ содержание КАНВ составляет в среднем 1 шт/мм², в сталях Ст.3 КАНВ не обнаружено. Оценку коррозионной стойкости исследуемых образцов к локальной коррозии проводили в лабораторных условиях и в байпасной линии Самотлорского месторождения.

В лабораторных условиях испытание на стойкость к питтинговой коррозии проводили химическим методом по ГОСТ 9.912. Метод заключается в выдержке образцов в растворе хлорида железа (III) с последующим определением потери массы образцов. Раствор хлорида железа (III) не воспроизводит реальные условия эксплуатации; метод обычно используется для получения сравнительных оценок питтингостойкости в достаточно жестких условиях. Для оценки коррозионной стойкости материала исследуемых образцов в натурных условиях, была произведена их постановка в узлы контроля коррозии, расположенные на участке к. 642 байпасной линии Самотлорского месторождения.

Скорость коррозии определялась методом определения потери массы после выдержки образцов в газожидкостном потоке. Обобщенные данные по результатам лабораторных и промысловых испытаний приведены в табл. 2.

Из анализа результатов видно, что наблюдается зависимость коэффициента питтингообразования и скорости коррозии образцов-свидетелей на Самотлорском месторождении от общего содержания серы в стали (рис. 10 и 11).

Сера в сталях может присутствовать только в виде сульфидных включений, вследствие ее низкой растворимости в твердом железе и высоком сродстве к железу и марганцу. Таким образом, по содержанию серы в стали можно косвенно судить об общем содержании сульфидных включений. Исходя из этого предположения, очевидно, что определяющее влияние на развитие процессов локальной коррозии исследуемых образцов оказало содержание сульфидных включений в стали, что согласуется с термодинамическими данными. Согласно результатам термодинамического моделирования, различные составляющие неметаллических включений способны разрушаться

под действием водной нейтральной коррозионной среды в следующей последовательности: $MgS \rightarrow CaS \rightarrow MnS \rightarrow$ алюминаты кальция $\rightarrow Al_2O_3$. Скорости саморастворения (гидролиза) сульфидов MgS , CaS и MnS намного выше чем у металлической матрицы и оксидных составляющих. Термодинамическая устойчивость сульфидов в нейтральных и кислых средах увеличивается в ряду $MgS \rightarrow CaS \rightarrow MnS$.

Вследствие большого количества сульфидных включений, стали обыкновенного качества (Ст 3 и Ст. 3сп) оказались более подвержены процессам локальной коррозии, чем трубные стали 20С и 20КТ, что подтверждено результатами как лабораторных, так и промышленных испытаний.

Определяющего влияния алюминатов кальция, образование которых обусловлено особенностями современной технологии выплавки и разлива высококачественных трубных сталей и относимых некоторыми авторами к коррозионно-активным, на ускорение процессов локальной коррозии не выявлено. Тем не менее, очевидно, что неметаллические включения, независимо от их типа (традиционные или КАНВ) оказывают влияние на стойкость к локальной коррозии, как и любая другая неоднородность, приводящая к электрохимической гетерогенности металла. Например, сульфидные включения являются наиболее опасными в коррозионном отношении, т.к. менее всех термодинамически устойчивы. С этой точки зрения КАНВ 2 типа, окруженные оболочкой из сульфида кальция, могут представлять опасность в зарождении питтингов на поверхности металла. Алюминаты кальция (КАНВ 1 типа) являются термодинамически устойчивой фазой и их роль в процессе инициирования локальной коррозии по сравнению с сульфидными включениями не может быть доминирующей.

Таблица 2.

Результаты испытаний сталей, выплавленных по различным технологическим схемам

Марка стали	Содержание S, %	КАНВ 1 типа, шт/мм ²	КАНВ 2 типа, шт/мм ²	Коэфф. питтинго-образования	Скорость коррозии в условиях Самотлорского месторождения, мм/год
Ст.3сп	0,015	$0^{\pm 0,3}$	$0^{\pm 0,3}$	$3,2^{\pm 0,1}$	$1,8^{\pm 0,3}$
Ст.3	0,029	$0^{\pm 0,3}$	$0^{\pm 0,3}$	$5,0^{\pm 0,2}$	$7,3^{\pm 0,3}$
20С	0,007	$5^{\pm 0,3}$	$0^{\pm 0,3}$	$2,4^{\pm 0,1}$	$0,6^{\pm 0,1}$
20КТ	0,003	$1^{\pm 0,3}$	$0^{\pm 0,3}$	$1,8^{\pm 0,1}$	$1,0^{\pm 0,2}$

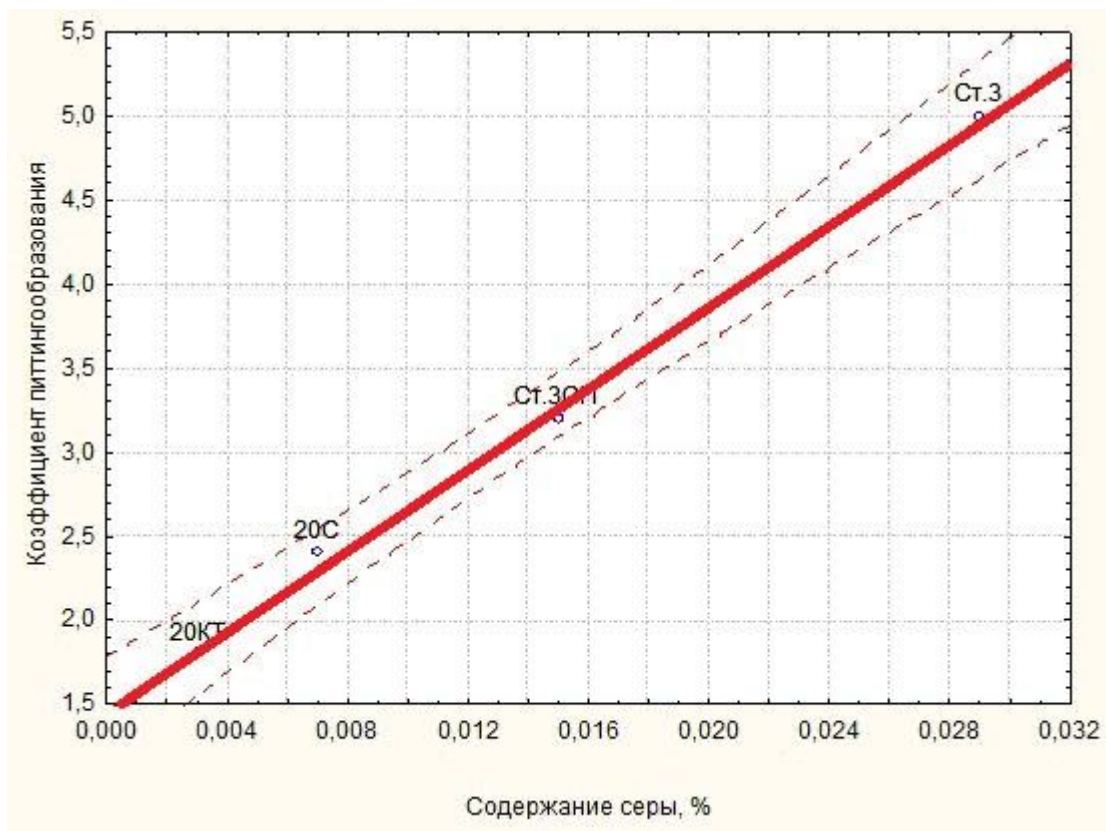


Рис. 10 Зависимость коэффициента питтингообразования от содержания серы в стали ($R^2=0,99$)

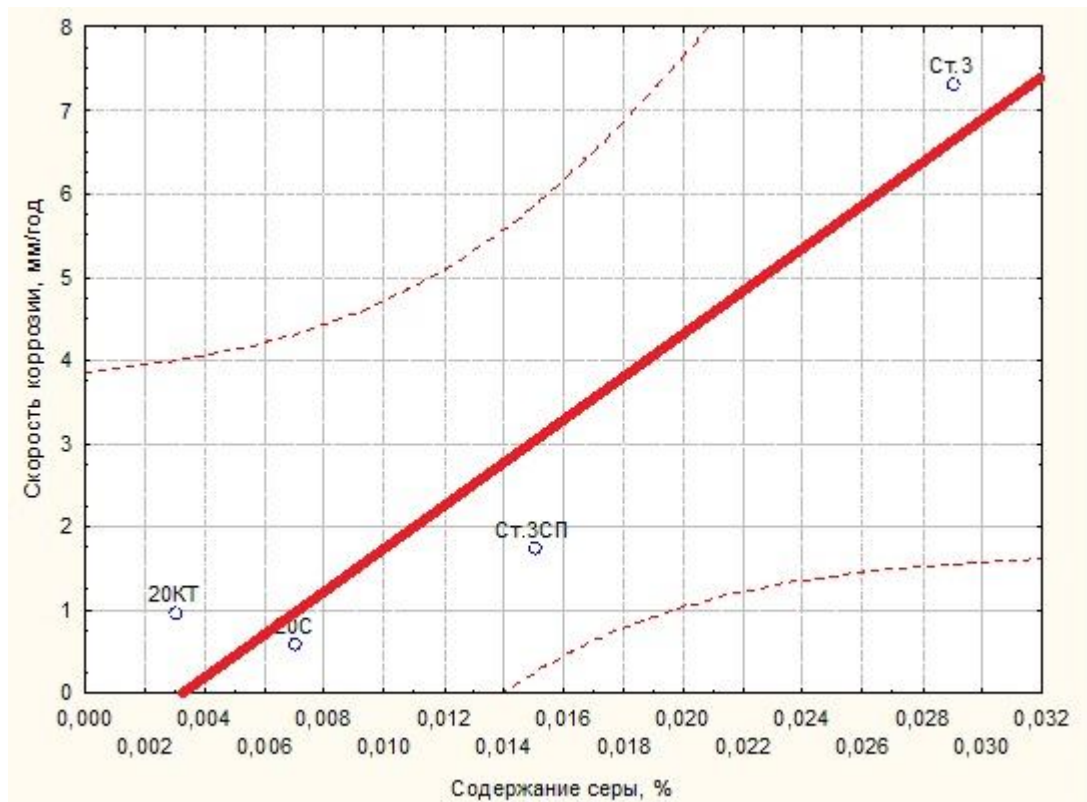


Рис. 11 Зависимость скорости коррозии образцов-свидетелей на Самотлорском месторождении от содержания серы в стали ($R^2=0,89$)

Другим свидетельством в пользу отсутствия влияния КАНВ 1 типа на стойкость промышленных труб к локальной коррозии является результат эксперимента в байпасной линии Самотлорского месторождения из модификаций стали 20, применяющихся для изготовления нефтегазопроводных труб (20С, 20Ф, 20В, 20КТ). В байпасную линию были установлены полноразмерные образцы в виде патрубков с фланцевыми креплениями. Срок эксплуатации опытных образцов на момент снятия составил 3 года. Было проведено комплексное исследование свойств металла, в т.ч. определение количества неметаллических включений для установления причин различной коррозионной стойкости. Результат испытаний показал, что для труб с наименьшей скоростью к локальной коррозии в 0,5 мм/год содержание КАНВ 1 типа было значительным и составило 4 и 7 шт/мм².

В пятой главе рассмотрены результаты по исследованию склонности к бактериальной коррозии железоуглеродистых сплавов.

Результаты, полученные гравиметрическим методом в среде, содержащей сульфатовосстанавливающие бактерии (СВБ) и стерильной показали, что скорость коррозии исследуемых образцов в среде без СВБ практически одинакова и составляет от 0,02 до 0,03 мм/год. Введение СВБ негативно сказалось только для стали марки 32Г2 скорость коррозии образцов из данной стали превысила идентичные показатели для сталей 15Х5М и 26ХМФА-2 в 10 раз.

Для исследуемых материалов провели электрохимические измерения в аналогичных условиях – среде Постегейта «С» в присутствии СВБ и стерильной. Из сопоставления данных потенциала коррозии исследуемых материалов установлено, что введение СВБ смещает потенциал коррозии всех исследуемых образцов в положительную область, что свидетельствует либо о блокировании поверхности бактериями и замедлении анодной реакции, либо о деполяризации катодного процесса, при которой происходит прием электронов деполяризатором, и увеличении тока коррозии. Разница потенциалов коррозии для исследуемых сталей в стерильной среде и среде с СВБ уменьшается в ряду: 32Г2 > 26ХМФА-2 > 15Х5М, что свидетельствует о меньшей склонности к развитию коррозии под действием СВБ для стали 15Х5М. Стабилизация во времени электродного потенциала исследуемых сталей по всей видимости происходила из-за участия сульфида железа в коррозионном процессе в качестве эффективного деполяризатора.

Коэффициенты Тафеля, определенные для прямолинейных участков анодных поляризационных кривых в среде с СВБ, составляют: для стали 32Г2 – 0,036, для стали - 26ХМФА-2 – 0,035, для стали 15Х5М – 0,056. Таким образом, анодная реакция на стали 15Х5М протекает в меньшей степени. Объяснением такому поведению стали 15Х5М является повышенное содержание хрома, способного существенно замедлять анодную реакцию растворения железа.

Основные выводы

1. Установлено, что среди исследованных сталей с различным содержанием хрома (1, 5 и 13%) наибольшей коррозионной стойкостью в средах с парциальным давлением CO_2 до 3 МПа и температурой до 200 °С обладает сталь 20Х13. Содержание хрома в стали на уровне 5% не приводит к существенному повышению стойкости к углекислотной коррозии по сравнению со сталями, с содержанием хрома около 1%. Данный факт объясняется лучшими защитными свойствами пленок продуктов коррозии, образующихся на сталях с 1% по сравнению со сталями с 5% хрома, что согласуется с построенными данными диаграмм электрохимического равновесия системы $\text{Fe}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ при 100, 150 и 200 °С.

2. На основе анализа построенных диаграмм потенциал-рН алюминатов и силикатов кальция, комплексных сульфидов $(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Mn})\text{S}$ в водных средах, содержащих сероводород, установлено, что фазовые составляющие КАНВ могут растворяться в коррозионной среде в следующей последовательности $\text{MgS} \rightarrow \text{CaS} \rightarrow \text{MnS} \rightarrow m\text{CaO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow m\text{CaO} \cdot n\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{SiO}_2$. В условиях проведенных испытаний, не установлено отрицательного влияния алюминатов кальция сложного состава (КАНВ 1 типа) при их содержании в стали до 7 шт/мм², на инициирование процессов локальной коррозии углеродистых и низколегированных сталей. Показано, что на развитие процессов локальной коррозии определяющее влияние оказывает содержание сульфидных неметаллических включений (MnS и CaS).

3. Методами потенциодинамики изучено поведение трубных сталей 32Г2, 26ХМФА-2 и 15Х5М в модельной среде, содержащей и не содержащей сульфатвосстанавливающие бактерии. Выявлено, что в присутствии СВБ $E_{\text{корр}}$ сталей 32Г2 и 26ХМФА-2 смещается в положительную сторону, что свидетельствует о протекании анодной реакции растворения железа. Анодная реакция на стали 15Х5М протекает в меньшей степени, чем на 26ХМФА-2, что объясняется более высоким содержанием хрома в стали и, как следствие, более высокой концентрацией хромита железа FeCr_2O_4 в шпинельной оксидной пленке и ее более высокой пассивирующей способности.

Основные результаты работы опубликованы в следующих научных трудах:

Ведущие рецензируемые научные журналы

1. Тюрин, А.Г. Термодинамика химической и электрохимической устойчивости коррозионно-активных неметаллических включений/ А.Г. Тюрин, И.Ю. Пышминцев, И.В. Костицина, И.М. Зубкова // Защита металлов. - 2007. - Т.43. - №1. - с.39-49.

2. Костицина, И.В. Влияние концентрации хрома, температуры и давления CO_2 на коррозионную стойкость насосно-компрессорных труб/ И.В. Костицина, А.Г. Тюрин, В.П. Паршуков, А. И. Бирюков // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2012. – Вып. 8 - №13 (272). – с. 30-37.

3. Пышминцев, И.Ю. Исследование коррозионной стойкости хромистых сталей в средах с повышенным содержанием углекислого газа/ И.Ю. Пышминцев, И.В. Костицына, А.И. Бирюков, Д.А. Мананников, В.П. Паршуков // Сталь.- 2011. - №2.- с.90-92.

4. Пышминцев, И.Ю. Анализ коррозионной стойкости нефтегазопроводных труб по результатам испытаний на Самотлорском месторождении/ И.Ю. Пышминцев, И.В. Костицына, Д.А. Мананников, В.П. Паршуков, М.Ю. Скрыльник // Нефтяное хозяйство. - 2012. - №3. - с. 99-102.

5. Костицына, И.В., Оценка стойкости углеродистых и низколегированных сталей к бактериальной коррозии/ И.В. Костицына, В.П. Паршуков, А.И. Бирюков, А.Г. Тюрин //Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». - 2011.- №12. – с. 54-57.

Прочие печатные издания

6. Тюрин, А.Г. Диаграммы химической и электрохимической устойчивости железоуглеродистых сплавов в водных средах, содержащих сероводород /А.Г. Тюрин, И.В. Костицына, Д.А. Мананников, В.П. Паршуков //Материалы VI Международного симпозиума. Фундаментальные и прикладные проблемы науки.- М.: РАН.-2011. – Т.2.-с. 234-241.

7. Костицына, И.В. Исследование коррозионной стойкости материалов насосно-компрессорных и нефтегазопроводных труб на месторождениях ОАО «Лукойл». Подбор материалов для применения в коррозионно-активных средах / И.В. Костицына // Инженерная практика.- 2011.-№11-12.- с.18-21

8. Пышминцев, И.Ю. О прогнозировании срока службы труб в сероводородсодержащих средах/ И.Ю. Пышминцев, И.Н. Веселов, И.В. Костицына // Территория Нефтегаз. – 2006. - №8. – с. 16-18.

9. Пышминцев, И.Ю. Роль неметаллических включений в развитии очагов локальной коррозии / И.Ю. Пышминцев, И.В. Костицына, Д.А. Мананников // Проблемы черной металлургии и материаловедения. – 2010. -№4. – с. 1-5.

10. Тюрин, А.Г. Диаграммы потенциал-рН стали 20/А.Г. Тюрин, И.В. Костицына, Д.А. Мананников, В.П. Паршуков//Сборник докладов и тезисов Всероссийской конференции «Современные проблемы коррозионно-электрохимической науки» Составители: И.И. Реформаторская, А.Н. Подобаев, г. Москва, 18-22 октября 2010 г.-Москва, 2010.-Т.1.-С. 342

11. Тюрин, А.Г. Диаграммы электрохимической устойчивости оксидов и сульфидов церия в стали/А.Г. Тюрин, И.В. Костицына, В.В. Добычин//Сборник докладов и тезисов Всероссийской конференции «Современные проблемы коррозионно-электрохимической науки». Составители: И.И. Реформаторская, А.Н. Подобаев, г. Москва, 18-22 октября 2010 г.-Москва, 2010.-Т.1.-С. 341.

12. Тюрин А.Г. Диаграммы химической и электрохимической устойчивости железоуглеродистых сплавов в водных средах, содержащих сероводород / А.Г. Тюрин, И.В. Костицына, Д.А. Мананников, В.П. Паршуков // Сборник докладов и тезисов Всероссийской конференции современные проблемы коррозионно-электрохимической науки, посвященной 100-летию со дня рождения Я.М.

Колотыркина. Пятая сессия), 18-22 октября 2010 г – Москва: ФГУП «НИФХИ» им. Л.Я. Карпова, 2010, т.1, с. 343.

Подписано к печати 24.10.2014 г.
Формат 60х48 1/16
Печать – офсетная.
Усл. печ. л. 1. Тираж 100 экз.

Отпечатано с готового оригинал-макета в типографии ОАО «РосНИТИ».
454139, Россия, г. Челябинск, ул. Новороссийская, 30