

ОСОБЕННОСТИ КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ СТАЛЕЙ С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ХРОМА В УГЛЕКИСЛОТНЫХ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СРЕДАХ

А.И. Бирюков¹, И.В. Костицына², Т.В. Батманова¹, Д.А. Воробьева¹

¹ Челябинский государственный университет, г. Челябинск

² ООО «БашНИПИнефть», г. Уфа

Изучено влияние содержания хрома на скорость коррозии низколегированных сталей в углекислотных средах гравиметрическим методом. Определены особенности коррозионно-электрохимического поведения данных сталей в средах, содержащих углекислый газ.

Ключевые слова: хромсодержащие стали, углекислотная коррозия, гравиметрия, поляризационные кривые.

Введение

В процессе эксплуатации нефтяных скважин насосно-компрессорные трубы подвергаются интенсивному коррозионному воздействию [1]. К числу коррозионно-активных компонентов нефтяных скважин относится углекислый газ. Также факторами, ускоряющими коррозионное разрушение, являются достаточно высокое содержание солей, повышенное давление и температура. Те же факторы влияют и на растворимость углекислого газа в воде. При растворении углекислого газа происходит образование угольной кислоты и ее частичная диссоциация. При этом рН смещается в слабокислую область, а в растворе появляются гидрокарбонат-ионы. Присутствие углекислого газа ускоряет локальное повреждение металла, а также способствует образованию карбонатно-оксидных пленок на поверхности [2].

Углекислотная коррозия протекает по механизму с водородной деполяризацией, основной вклад в которую вносит прямое восстановление H_2CO_3 . Классическим считается подход, в котором предложено следующее уравнение деполяризации катодного процесса:



с дальнейшим удалением водорода путем рекомбинации или электрохимической десорбции [3]. В результате анодной реакции осуществляется ионизация атомов железа с образованием гидратированных ионов железа $\text{Fe}^{2+} \cdot m\text{H}_2\text{O}$, которые в растворе преобразуются в гидрокарбонат железа (II) – $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$. Катодный процесс происходит с участием как ионов гидроксония (H_3O^+) из объема электролита и приэлектродного слоя, так и ионов водорода (H^+). Углекислотная коррозия протекает как сложный многостадийный процесс с образованием различных продуктов коррозии, таких как $\text{FeO} \cdot \text{FeCO}_3$ (коррозит) [4], FeCO_3 (сидерит), $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ (гидрокарбонат железа) [5, 6].

В работе [7] изучено коррозионное поведение сталей с содержанием хрома от 1 до 13 % (26ХМФА, 20Х3М, 15Х5М) в средах, содержащих углекислый газ при повышенных температуре и давлении. Установлено, что скорость коррозии сталей 26ХМФА и 15Х5М часто не критично отличается при определенных параметрах среды. Основным продуктом коррозии, обнаруженным на поверхности данных сталей, является сидерит.

Целью данной работы является изучение коррозионно-электрохимического поведения сталей с содержанием хрома от 1 до 5 % в углекислотных средах. Это стали, применяемые для производства насосно-компрессорных труб (26ХМФА, 32ХГ, 20Х3М, 15Х5М).

Методика исследования

В качестве объектов исследования выбраны стали с различным содержанием хрома, химический состав которых представлен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав исследуемых сталей

Марка стали	Массовая доля элементов, масс. %										
	C	Mn	Si	S	P	Cr	Ni	Mo	Cu	V	Al
26ХМФА	0,25	0,55	0,23	0,007	0,005	0,89	0,12	0,52	0,18	0,04	0,02
32ХГ	0,32	0,69	0,18	0,001	0,007	1,03	0,11	0,02	0,25	-	0,02
20Х3М	0,18	0,47	0,25	0,005	0,006	3,07	0,12	0,17	0,28	0,05	0,03
15Х5М	0,15	0,32	0,5	0,005	0,012	4,75	0,14	0,47	0,11	0,03	0,03

Определение скорости коррозии исследуемых сталей в углекислых средах проводили гравиметрическим методом. Образцы выдерживали в течении 120 ч в коррозионной среде следующего состава: $C(\text{NaCl}) = 50$ г/л, $P(\text{CO}_2) = 0,02$ МПа, начальная концентрация углекислого газа составила $C_{\text{нач}}(\text{CO}_2) = 0,281$ г/л, конечная – $C_{\text{кон}}(\text{CO}_2) = 0,150$ г/л. При этом соблюдались следующие условия: температура 90 °С, скорость потока жидкости 1 м/с. Перед началом эксперимента механически зачищали поверхность образцов, шлифовали наждачной бумагой, измеряли геометрические параметры и взвешивали с точностью до 0,0001 г. Перед погружением поверхность образца обезжиривали ацетоном. По истечении времени выдержки образцы вынимали из коррозионной среды, высушивали, счищали продукты коррозии и взвешивали также с точностью до 0,0001 г. Скорость коррозии вычисляли в размерности г/см²·час, а также пересчитывали в значения в мм/год. Также проводили исследование особенностей электрохимического поведения с помощью поляризационных измерений на образцах после автоклавных испытаний с очищенной поверхностью. Для снятия стационарных потенциалов и поляризационных кривых использовали прижимную ячейку, заполненную 3%-ным раствором NaCl без насыщения углекислым газом. Стационарные потенциалы снимали в течение 60 минут. В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод, затем потенциалы пересчитывались по стандартной водородной шкале. Поляризационные кривые получали в интервале потенциалов от (-1,5) до (+1,5)В (ХСЭ) со скоростью развертки 20 мВ/с. В качестве электрода сравнения также использовали хлорсеребряный электрод, а в качестве вспомогательного – платиновый.

Результаты и их обсуждение

Результаты гравиметрических испытаний представлены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты гравиметрических испытаний

Марка стали	Скорость коррозии, г/м ² ·ч	Скорость коррозии, мм/год
26ХМФА	2,44 ± 0,03	2,71 ± 0,03
32ХГ	2,27 ± 0,01	2,52 ± 0,01
20Х3М	1,06 ± 0,02	1,17 ± 0,02
15Х5М	0,83 ± 0,03	0,92 ± 0,03

Из результатов определения скорости коррозии гравиметрическим методом видно, что увеличение содержания хрома в стали уменьшает скорость коррозии в исследуемой среде. При этом при увеличении содержания хрома в 5 раз скорость коррозии в исследуемой среде уменьшается в три раза. Разница в содержании хрома в 0,14 % между сталями 26ХМФА и 32ХГ не приводит к существенному изменению скорости коррозии.

Электрохимические измерения проводили в среде 3 % NaCl. Результаты определения стационарных потенциалов образцов представлены на рис. 1. Из представленных зависимостей видно, что потенциал сталей со временем смещается в более отрицательную область, что может свидетельствовать об активации поверхности металла. В табл. 3 представлены результаты определения стационарных потенциалов.

Поляризационные кривые исследуемых сталей представлены на рис. 2.

Сравнивая стационарные потенциалы исследуемых образцов между собой, видно, что разница в содержании хрома не приводит к существенным отличиям.

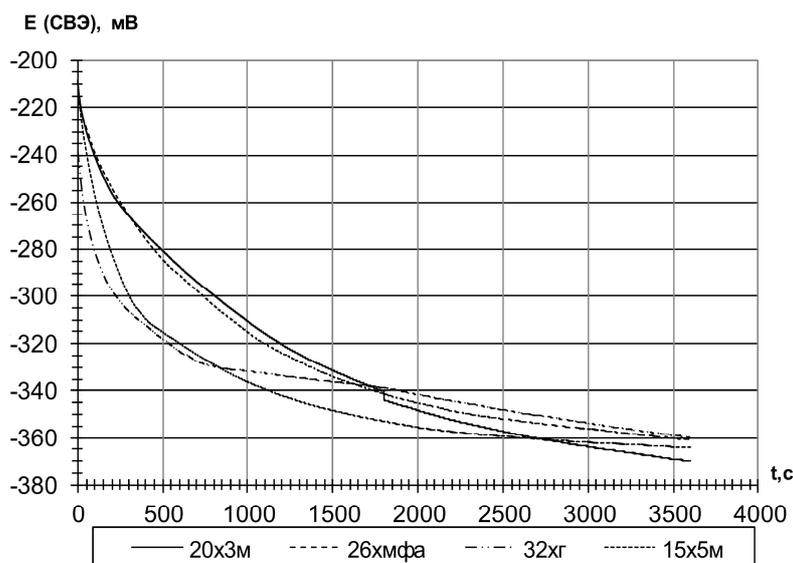


Рис. 1. Стационарные потенциалы исследуемых сталей в 3%-ном растворе NaCl

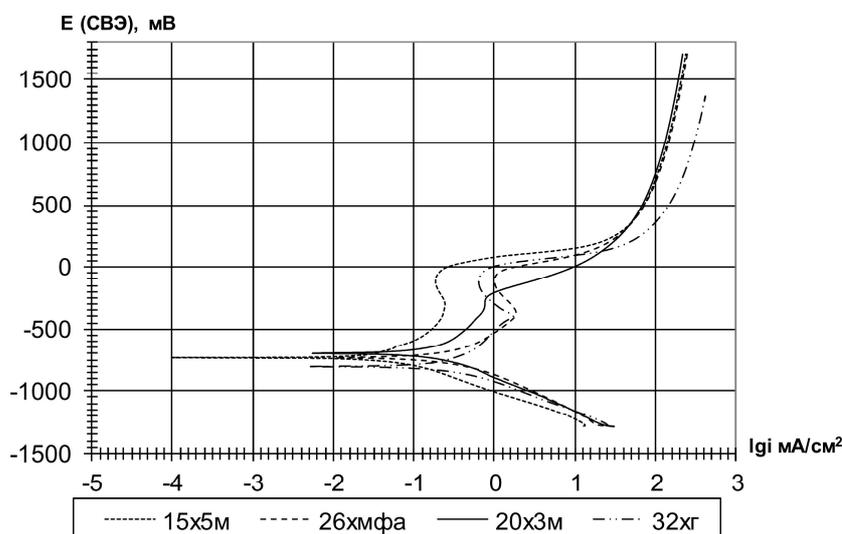


Рис. 2. Поляризационные кривые образцов в 3%-ном растворе NaCl

Сравнение потенциалов и плотностей тока исследуемых образцов

Таблица 3

Марка стали	Потенциал образца, мВ	Плотность коррозионного тока, mA/cm ²
26ХМФА	-361,24	0,09
32ХГ	-365,45	0,12
20Х3М	-355,31	0,07
15Х5М	-352,32	0,02

Катодные кривые исследуемых сталей имеют практически одинаковый наклон, несколько отличается лишь сталь 15Х5М. Стационарный потенциал на поляризационных кривых имеет более отрицательное значение по сравнению с измеренным в бестоковых условиях, что объясняется тем, что поляризационные кривые получены в потенциодинамическом режиме с определенной скоростью развертки потенциала. Анодные кривые сталей 32ХГ и 26ХМФА не отличаются друг от друга и имеют одинаковый наклон. По данным поляризационным кривым с помощью уравнений Тафеля рассчитана плотность тока коррозии (табл. 3). Видно, что сталь 15Х5М отличается наименьшим значением тока коррозии. Стали с содержанием хрома 1–3 % имеют небольшие раз-

личия в коррозионном токе. В целом, можно сказать, что с увеличением содержания хрома ток коррозии уменьшается, а, следовательно, и скорость коррозии сталей в исследуемой среде.

Стали 26ХМФА и 32ХГ практически не отличаются друг от друга по коррозионному поведению. Они обладают почти одинаковым стационарным потенциалом в исследуемых средах, скорость коррозии по результатам автоклавных испытаний отличается на $0,2 \text{ г/см}^2 \cdot \text{ч}$. Аналогично и в паре сталей 20Х3М и 15Х5М – скорость коррозии, определенная по результатам гравиметрии, отличается на $0,2 \text{ г/см}^2 \cdot \text{ч}$, стационарный потенциал практически одинаков. В то же время между этими двумя группами наблюдаются различия в скорости коррозии в 2 раза. Однако, согласно поляризационным измерениям, при увеличении содержания хрома ток коррозии равномерно уменьшается в ряду: 32ХГ, 26ХМФА, 20Х3М, 15Х5М. При поляризационных измерениях поверхность металла активна и измеряемый ток коррозии отражает коррозионное поведение, не осложненное присутствием на поверхности различных образований.

Выводы

1. Гравиметрическим методом при проведении автоклавных испытаний, а также с помощью поляризационных измерений показано, что для исследованных сред, увеличение содержания хрома в стали с 1 до 5 % в целом имеет положительное значение: наблюдается снижение скорости коррозии в 3 раза и тока коррозии в 4,5 раза.

2. Изученные стали 32ХГ, 26ХМФА, 20Х3М и 15Х5М при проведении автоклавных испытаний в условиях: $C(\text{NaCl}) = 50 \text{ г/л}$, $P(\text{CO}_2) = 0,02 \text{ МПа}$, температуре $90 \text{ }^\circ\text{C}$, скорости потока жидкости 1 м/с не обладают заметной коррозионной стойкостью: хотя скорость коррозии стали 15Х5М и снижается в 3 раза по сравнению со сталью 26ХМФА, но остается при этом достаточно высокой и составляет $0,92 \text{ мм/год}$.

3. В результате электрохимических исследований установлено, что ток коррозии уменьшается в ряду: 32ХГ, 26ХМФА, 20Х3М, 15Х5М, что согласуется с результатами измерений скорости коррозии, полученными гравиметрическим методом при проведении автоклавных испытаний.

Литература

1. Тюсенков, А.С. Причины коррозии насосно-компрессорных труб нефтепромыслов и технологичное повышение их долговечности / А.С. Тюсенков, С.Е. Черепашкин // Научные технологии в машиностроении. – 2016. – № 6. – С. 11–16.

2. Денисов, П.Ю. Исследование причин повышенной коррозии НКТ на Верх-Тарском месторождении и разработка мероприятий по ее снижению / П.Ю. Денисов, Ю.А. Кобка, С.Б. Якимов // Инженерная практика. – 2011. – Спецвыпуск, № 1. – С. 37–42.

3. Маркин, А.Н. CO_2 -коррозия нефтепромыслового оборудования / А.Н. Маркин, Р.Э. Низамов. – М.: ВНИИОЭНГ, 2003. – 188 с.

4. Кузнецов, В.П. Нефтяная промышленность РНТС. Коррозия и защита в нефтегазовой промышленности. К вопросу о механизме углекислотной коррозии углеродистой стали / В.П. Кузнецов, Н.Г. Черная. – М.: ВНИИОЭНГ, 1980. – Вып. 8. – С. 2–5.

5. Моисеева, Л.С. Ингибирование углекислотной коррозии нефтегазопромыслового оборудования / Л.С. Моисеева, Ю.И. Кузнецов // Защита металлов. – 1996. – Т. 32, № 6. – С. 565–572.

6. Борисенкова, Е.А. Механизм образования защитного слоя продуктов углекислотной коррозии на низколегированных сталях с 1 % хрома / Е.А. Борисенкова, М.К. Ионов // Вестник СамГТУ. Серия «Технические науки». – 2015. – № 3(47). – С. 195–200.

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

Бирюков Александр Игоревич – кандидат химических наук, доцент, кафедра аналитической и физической химии, химический факультет, Челябинский государственный университет. 454021, г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, 129. E-mail: st4857@yandex.ru

Костицына Ирина Валерьевна – кандидат технических наук, главный специалист отдела концептуального проектирования и оптимизации наземной инфраструктуры, ООО «БашНИПИ-нефть», 450006, г. Уфа, ул. Ленина, 86/1.

Батманова Татьяна Викторовна – магистрант 2 курса, кафедра аналитической и физической химии, химический факультет, Челябинский государственный университет. 454021, г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, 129. E-mail: Tanya429618@mail.ru

Воробьева Дарья Александровна – магистрант 2 курса, кафедра аналитической и физической химии, химический факультет, Челябинский государственный университет. 454021, г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, 129. E-mail: vorobeva93@mail.ru

Поступила в редакцию 3 марта 2017 г.

DOI: 10.14529/chem170203

FEATURES OF ELECTROCHEMICAL CORROSION BEHAVIOR OF STEELS WITH DIFFERENT CONTENT OF CHROMIUM IN COLD FLUIDS CONTAINING CARBON DIOXIDE

A.I. Birukov¹, st4857@yandex.ru

I.V. Kostitsyna²

T.V. Batmanova¹, Tanva429618@mail.ru

D.A. Vorobeva¹, vorobeva93@mail.ru

¹ Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, Russian Federation

² ООО BashNIPIneft, Ufa, Russian Federation

The effect of chromium on the corrosion rate of low-alloy steels in carbon dioxide media has been studied by the gravimetric method. The features of the electrochemical corrosion behavior of these steels in the media containing carbon dioxide have been determined.

Keywords: chromium steel, carbon dioxide corrosion, gravimetry, polarization curves.

References

1. Tyusenkov A.S., Cherepashkin S.E. Corrosion reasons in oil-well tubing of oil fields and their life technological support. *High technologies in mechanical engineering*, 2016, no. 6, pp. 11–16 (in Russ.)
2. Denisov P.Y., Kobka Y.A., Yakimov S.B. [Investigation of the causes of increased corrosion of the tubing to the top-Tarski oil field and the development of measures to reduce it]. *Inzhenernaya praktika* [Engineering Practice], 2011, Special Issue no. 1, pp. 37–42 (in Russ.)
3. Markin A.N., Nizamov R.E. *CO₂-korroziya neftepromyslovogo oborudovaniya* [Carbon dioxide corrosion of oilfield equipment]. Moscow: VNIIOENG Publ., 2003. 188 p. (in Russ.)
4. Kuznetsov V.P., Chernaya N.G. [Oil industry VRN. Series: Corrosion and protection in the oil and gas industry. On the mechanism of carbon dioxide corrosion of carbon steel]. Moscow: VNIIOENG, 1980, no. 8, pp. 2–5 (in Russ.)
5. Moiseeva L.S., Kuznetsov Y.I. [Inhibition of carbonic acid corrosion of oilfield equipment]. *Protection of Metals*, 1996, no. 6, pp. 565–572. (in Russ.)
6. Borisenkova E.A., Ionov M.K. Patterns and stages of forming a protective layer of CO₂-corrosion products of low-alloy steel with 1% Cr. *Bulletin of the Samara State Technical University. Ser. Technical science*, 2015, no. 3(47), pp. 195–200. (in Russ.)
7. Kostitsyna I.V., Tyurin A.G., Parshukov V.P., Biryukov A.I. Effect of chromium concentration, temperature and pressure of carbon dioxide corrosion resistance tubing. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*, 2012, vol. 8, no. 13 (272), pp. 30–37. (in Russ.)

Received 3 March 2017

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Особенности коррозионно-электрохимического поведения сталей с различным содержанием хрома в углекислотных низкотемпературных средах / А.И. Бирюков, И.В. Костицына, Т.В. Батманова, Д.А. Воробьева // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2017. – Т. 9, № 2. – С. 26–30. DOI: 10.14529/chem170203

FOR CITATION

Birukov A.I., Kostitsyna I.V., Batmanova T.V., Vorobeva D.A. Features of Electrochemical Corrosion Behavior of Steels with Different Content of Chromium in Cold Fluids Containing Carbon Dioxide. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2017, vol. 9, no. 2, pp. 26–30. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem170203