МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Челябинский Государственный Университет»

На правах рукописи

Костицына Ирина Валерьевна

Коррозионная стойкость трубных сталей в агрессивных средах нефтяных и газовых месторождений

Специальность: 02.00.04 - Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель профессор, доктор химических наук Тюрин А.Г.

Челябинск – 2014

Содержание

Введение
Глава 1. Литературный обзор
1.1 Углеродистые и низколегированные стали. Структуры сплавов8
1.2 Химическая и электрохимическая устойчивость железоуглеродистых
сплавов10
1.3 Влияние хрома на химическую и электрохимическую устойчивость
углеродистых сталей
1.4 Влияние неметаллических включений на коррозионную стойкость
углеродистых и низколегированных сталей
1.5 Бактериальная коррозия углеродистых и низколегированных сталей39
1.6 Проблемы эксплуатационной надежности трубопроводов нефтяных
промыслов в условиях углекислотной и сероводородной коррозии43
Глава Э. Маланиал и напалных наалаларания

Глава 2. Материал и методики исследования

2.1 Материалы исследования	
2.2 Методики исследования	

Глава 3. Исследование коррозионной стойкости железохромистых сплавов в средах с повышенным содержанием углекислого газа

3.1	Изучение	влияния	температуры	на	коррозион	ную сто	ойкость
жел	езохромисть	іх сплавов.					61
3.2	Диаграмма п	отенциал-р	Н в системе F	e-CO ₂ -	H ₂ O		
3.3	Определени	е области	применения	трубн	ых сталей	c 1, 5	и 13%
xpo	ма						77
Гла	ва 4. Иссл	іедование	влияния не	еметал	лических	включен	иий на

коррозионную стойкость железоуглеродистых сплавов в средах нефтяных и газовых месторождений

4.2	Изучение	влияния	природы	неметаллических	включений	на
корр	озионную с	гойкость у	глеродисты	х сталей		.95

ЗАКЛЮЧЕНИЕ	116
Список использованных источников	118
ПРИЛОЖЕНИЯ	129

Введение

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 сульфатвосстанавливающих 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 остро 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

Цель настоящей работы состоит в установлении закономерностей влияния химического состава и неметаллических включений на коррозионную стойкость углеродистых и низколегированных сталей.

Задачи исследования

• 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 промысловых 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.

<u>Научная новизна</u>

• 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 (КАНВ I типа) не

оказывает определяющего влияния на развитие процессов их локальной коррозии.

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

Практическая значимость

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.

На защиту выносятся следующие основные положения и результаты

• 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 КАНВ на коррозионную стойкость низколегированных сталей в условиях эксплуатации нефтепромысловых трубопроводов.

Апробация 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 промысловых трубопроводов и перспективы применения новых видов и технологий в оборудовании и сооружениях ОАО «Лукойл» (ОАО «Лукойл», г. Москва, 20-24 июня 2011 г.), «Экспертиза научно-техническом семинаре промышленной безопасности. Новые технологии, оборудование, методы диагностики и коррозионного мониторинга» 24-27 июня 2013 г.

<u>Публикации</u>

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

Структура и объем работы

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.

Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Углеродистые и низколегированные стали. Структуры сплавов

Наиболее широкое применение В промышленности находят железоуглеродистые сплавы – углеродистые и низколегированные стали. Известно, что железо может иметь две полиморфные модификации: $\alpha - c$ решеткой объемноцентрированного куба (ОЦК) и у – с решеткой гранецентрированного куба (ГЦК). На основе этих модификаций образуются твердые растворы – феррит и аустенит [1]. Феррит – твердый α-железе. раствор углерода И других примесей В Выделяют низкотемпературный α-феррит с растворимостью углерода до 0,02% и высокотемпературный δ-феррит с предельной растворимостью углерода до 0,1%. Твердый раствор углерода и других примесей в у-железе называется аустенитом (ү-фаза).

Упорядоченный твердый раствор углерода в α-железе называется мартенситом (α'-фаза). Содержание углерода в мартенсите может быть таким же, как в исходном аустените (до 2,12%), тогда как в равновесном состоянии растворимость углерода в а-железе не превышает 0,002%. Мартенситное превращение возможно только в случае быстрого охлаждения аустенита до низких температур, при которых диффузионные процессы заторможены. Мартенситное превращение носит бездиффузионный сдвиговый характер и не сопровождается изменением состава твердого раствора.

Сплавы, содержащие менее 2% углерода и не содержащие специально введенных легирующих элементов называют углеродистыми. Структура стали изменяется с изменением содержания углерода. Стали, содержащие 0,8% углерода, состоят из одного перлита, в сталях, содержащих больше 0,8% углерода, кроме перлита имеется вторичный цементит, если содержание углерода менее 0,8% то структура таких сталей состоит из феррита и перлита [2].

Суммарное содержание легирующих компонентов в низколегированных сталях не должно превышать 2,5% (за исключением углерода). Стали называют марганцовистыми, кремнистыми, хромистыми и т.п. в зависимости от наличия тех или иных легирующих элементов

Классификация сталей по структуре в значительной степени условна. По структуре сталей в равновесном состоянии их делят на доэвтектоидные, эвтектоидные и заэвтектоидные. Легирующие элементы изменяют содержание углерода в эвтектоиде по отношению к его положению в углеродистой стали, поэтому в зависимости от сочетания легирующих элементов положение эвтектоидной точки может быть различным при разном содержании углерода.

Стали также классифицируют по основной структуре, полученной в процессе охлаждения на воздухе после нагрева до температуры ~900 °C. В таком случае, стали, в зависимости от структуры делят на перлитные, бейнитные, мартенситные, ледебуритные, ферритные и аустенитные. Перлитными И бейнитными обычно бывают углеродистые И низколегированные, мартенситными легированные И высоколегированные. Ферритные и аустенитные стали, чаще всего, бывают высоколегированными. Кроме того, наряду с перечисленными выделяют смешанные структурные классы – феррито-перлитный, ферритомартенситный, аустенитно-ферритный.

Специальные стали по назначению разделяют на конструкционные, инструментальные и стали с особыми свойствами [3].

В работе исследуется коррозионное поведение углеродистых и низколегированных сталей с разными типами структур (перлитной, феррито-перлитной, бейнитной и мартенситной) и коррозионностойкие стали типа 20Х13.

1.2 Химическая и электрохимическая устойчивость железоуглеродистых сплавов

С целью предварительной оценки склонности металлов к коррозии при различных pH и потенциалах в водных средах автором [4] на основании термодинамических данных были рассчитаны диаграммы потенциал–pH чистых металлов (рис. 1).



Рис. 1. Диаграммы Пурбе для системы «Fe-H₂O» при 25 0 C, 1 атм и a_{i} =10 $^{-6}$ M: 1-негидратированная форма окислов; 2-гидратированная форма окислов

На рис. 1 показаны различные химические и электрохимические равновесия в системе Fe-H₂O. Анализируя диаграммы, можно выделить область невосприимчивости металла к электрохимической коррозии (термодинамической устойчивости или иммунности), область активной

коррозии (растворения) и область оксидной пассивности (диффузионного торможения процессов коррозии) и транспассивности (перепассивации).

пассивации на поверхности металла образуется и растет При зашитный слой. выполняюший функцию диффузионного барьера. Некоторые авторы (Б.В. Эшлер, А.Н. Фрумкин, Я.М. Колотыркин) считают, что защитная пленка носит адсорбционный характер [5], другие исследователи (Γ.B. Акимов, Ю.П. Эванс) [5], полагают, что поверхностный оксидный слой образует отдельную фазу (фазы) и предотвращает контакт металла с агрессивной средой (воздухом или водным раствором). Эти концепции не противоречат друг другу. Хемосорбция частиц из газовой фазы или жидкости является первой ступенью пассивации металлов – уже на этой ступени возможно обеспечение заметного защитного действия. При изменении температуры и окислительного потенциала (парциального давления кислорода или электродного потенциала) хемосорбированный слой растет, приводя к образованию в пределе толстой окалины.

При термодинамическом моделировании диаграмм химической и электрохимической устойчивости сплавов рассматривают сечение соответствующей диаграммы состояния, компонентный состав которой исследуемой представлен элементами системы 2). всеми (рис. Экспериментальный материал по диаграммам состояния сплавов металлов с газами, оксидных, карбидных и нитридных систем имеется в ряде литературных источников. На основе общих принципов физикохимического анализа [6], учитывая виды и структуру этих диаграмм состояния – сечений многокомпонентных смешанных систем – имеется возможность установить характер связи и описать равновесие сплавов (твердых растворов, интерметаллидов) с карбидами, гидридами, оксидами, И другими фазами. Критическая оценка нитридами имеющейся информации об энергиях Гиббса реакций образования соединений предшествует термодинамическим расчетам сечений фазовых диаграмм

исследуемых систем. Кроме того имеется возможность оценки термодинамических свойств нестехиометричных фаз, согласование и/или расчет термодинамических параметров. В этих случаях используются монографии, справочная литература, обзорные статьи и оригинальные работы.

В работе [7] проведен анализ химической и электрохимической устойчивости железоуглеродистых сплавов. Феррит - твердый раствор углерода в а-железе является одним из основных составляющих железоуглеродистых сплавов. Анализ экспериментальных данных об активности углерода в а-фазе свидетельствует о том, что между активностью углерода в феррите и его концентрацией имеется линейная зависимость, которая соответствует закону Генри [8].

В процессе изучения термодинамических свойств углерода в феррите труднее всего точно определить концентрацию углерода в равновесных образцах, так как при комнатной температуре растворимость углерода в αфазе оценивается величиной ~0,002% масс. [1]. В этом случае мольная доля углерода в насыщенном растворе при 25 °C будет равна $X_c = 9,3 \cdot 10^{-5}$, а активность же железа в феррите $a_{Fe(a)} = X_{Fe} = 1 - X_c = 0,999907$, а коэффициент активности углерода в насыщенном феррите (стандартное состояние чистый графит) 25 °C при определяется формуле ПО $\gamma_{c}^{o} = \frac{a_{c}}{X_{c}} = \frac{1}{9.3 \cdot 10^{-5}} = 1,075 \cdot 10^{4}$. На основании термодинамических данных индивидуальных веществ [9,10] и стандартных электродных потенциалов [11] были рассчитаны диаграммы равновесия систем Fe-C-O Fe-C-H₂O при температуре 25 °C. По данным [9] для сравнения была проведена оцененка диаграммы состояния системы Fe-C-O при температуре 1000 °C [12].



Рис. 2 Схема, иллюстрирующая принципы анализа фазовых диаграмм многокомпонентных смешанных систем:

I-поверхность растворимости компонентов в металлических сплавах (ПРК);

ІІ-система фаз соединений «металл-неметалл», сопряженная с ПРК; ІІІ-область фазовых равновесий сплавов, определяемая ПРК(І), с избыточными фазами (ІІ)-оксидами, гидроксидами, карбидами, нитридами, гидратам и т.п. фазами, смешанными образованиями M_{1q}M_{2p}X_h; IV-металлические сплавы;

V-области фазовых равновесий системы «металл-неметалл» [12].

При низких температурах (25 °C), в отличие от высоких температур (1000 °C) углерод не является конкурентом железу в его сродстве к кислороду, на основании результатов расчетов фазовой диаграммы системы Fe-C-O. При низких температурах химическая устойчивость железа определяет химическую устойчивость железоуглеродистых сплавов [12]. Защитная пленка состоит из двух фаз и состоит из слоев чистого магнетита (Fe₃O₄) и гематита (Fe₂O₃). В этих случаях не происходит обезуглероживание поверхностного слоя.

На рис. 3 приведены результаты расчетов диаграммы потенциал-рН системы Fe-C-H₂O при 25 °C.



Рис. 3. Диаграмма потенциал pH системы Fe-C-O при 25 ⁰C, 1 атм (воздух) и $a_i=1$ моль/л (негидратированная форма оксидов): 1-стабильный вариант диаграммы Fe-C; 2- метастабильный вариант диаграммы Fe-C [24].

Ha данной электрохимического диаграмме равновесия железоуглеродистых сплавов (рис. 3) можно выделить 4 типа областей: 1 – область иммунности или устойчивости (феррит И цементит метастабильный вариант системы Fe-C), 2 - область коррозии или активного растворения (Fe^{2+} , Fe^{3+}), 3 - область оксидной пассивности (Fe_3O_4, Fe_2O_3) и 4 - область перепассивации (FeO_4^{2-}) или транпассивности сплавов.

Метастабильными являются фазовые равновесия с участием карбида железа Fe₃C (цементита). При стандартной температуре эта фаза термодинамически не устойчива [13]. Потенциал растворения феррита (линии 1 и 2) более положителен, чем равновесный потенциал растворения цементита (линии 10 и 11), но менее отрицателен, чем потенциал графита (линия с). Таким образом, в структуре стали и чугуна углерод выступает в качестве катодной легирующей добавки.

В работе [14] рассмотрены термодинамические особенности коррозионно-электрохимического поведения железоуглеродистых сплавов в водных средах, содержащих сероводород. Исходя из общего метода

построения диаграмм потенциал-рН многокомпонентных смешанных систем [12], рассчитаны диаграммы электрохимического равновесия в системе Fe-H₂S-H₂O и Fe₃C-H₂S-H₂O при 25°C. Диаграммы потенциал-рН системы Fe - H₂S - H₂O при 25°C, 1 атм (воздух) и $a_i = 0, 1, 10^{-3}$ и 10^{-6} моль/л приведены на рис. 4-6.

Анализируя процессы осадкообразования на стали в средах, содержащих сероводород, автор [15] выделяет как предполагаемые продукты коррозии железа троиллит (FeS), пирит или марказит (FeS₂), макинавит(FeS_{1-x}), пиретит (Fe_{1-x}S), грейгит или смитит (Fe₃S₄), канзит (Fe_9S_8) . Считается, что первичным продуктом взаимодействия С который сероводородом является макинавит, своей из-за термодинамической неустойчивости может трансформироваться в другие формы. диаграмме Ha состояния железо-сера [16] при низких температурах реализуются фазовые равновесия α -Fe = FeS(пиретит); $FeS_{1,105}$ (пиретит) = PeS_2 (марказит); FeS_2 (марказит) = S(K). Максимальная растворимость серы в α-Fe при 927°C составляет 0,033 ат. %. Фаза Fe_{1-x}S, (пиретит) при комнатной температуре или FeS_x имеет область нестехиометрии (1,105>x>1). Таким образом, макинавит (FeS_{1-x}), пиретит $(Fe_{1-x} S)$, грейгит или смитит (Fe₃S₄) и канзит (Fe₉S₈) в системе Fe - S не существуют как термодинамически устойчивые фазы.

Стандартные энергии Гиббса образования соединений железа из элементов при 25°С приведены в табл. 1.

Таблица 1.

Соединение	- $\Delta_{ m f} { m G}^0_{298}$, кДж/моль	Ссылка
Fe ₃ O ₄	2020,233	[16]
Fe ₂ O ₃	744,224	[16]
Fe ₃ C	-18,793	[16]
FeS*	100,425	[50]
FeS ₂	128,412	[50]

Для описания области гомогенности пиретитной фазы FeS_x, где x≥1 использовали интерполяционную формулу Лагранжа [12]. Опираясь на термодинамические характеристики стехиометрических FeS и FeS₂ при 25°C [13], для реакции α -Fe + x S(K) = FeS_x(пиретит) было получено уравнение для $\Delta_f G^0_{298}$ (FeS_x)=1136644·x+36219x², Дж. Для пиретита, находящеюся в равновесии с металлическим железом (ферритом), $\Delta_f G^0_{298}$ (FeS) = -100,425 кДж/моль; в условиях двухфазного равновесия пиретит (FeS) = марказит (FeS₂) $\Delta_f G^0_{298}$ (FeS_{1,105})= -106,767 кДж/моль.

Диаграмма электрохимического равновесия сероводорода в воде была построена в работе [17]. В работе [14] была учтена возможность существования в водном растворе дополнительно тетратионат-ионов $(S_4O_6^{2^-})$.

Рис. 4 отвечает условию насыщения воды сероводородом, как, например, при контакте образцов железа со средой NACE (5%-й раствор NaCl с добавкой 0,5%-го раствора уксусной кислоты, содержащей 3000...3400 мг/л H₂S, pH 3,4); рис. 5 отвечает концентрации сероводорода в воде ~ 34 мг/л, а рис. 6 следам (~ 0,34 мг/л) сероводорода в воде.

На диаграмме электрохимического равновесия феррита (*a*-Fe) в водных средах, содержащих сероводород, при 25°C И разных концентрациях H₂S можно выделить 27 областей преобладания различных фаз или фазовых составляющих системы: I – Fe(α) + H₂S; II - Fe(α) + HS⁻; III – FeS_x(пиретит), x= 1-1,105; IV - Fe²⁺, H₂S; V - FeS₂ + Fe²⁺; VI - + Fe²⁺; VII - $Fe_3O_4 + S_2O_3^{2-}$; VIII - $Fe_2O_3 + S_2O_3^{2-}$; IX - $Fe_2O_3 + S_4O_6^{2-}$; X - Fe^{2+} , $S_4O_6^{2-}$; XI - Fe^{2+} , HSO⁻; XII - Fe^{3+} , $S_4O_6^{2-}$; XIII - Fe^{3+} , HSO₄⁻; XIV - Fe^{3+} , $S_2O_8^{2-}$; XV - $Fe_2O_3 + S_2O_8^{2-}$; XVI - $Fe_2O_3 + HSO_4^{-}$; XVII - $Fe_2O_3 + SO_4^{2-}$; XVIII - FeO_4^{2+} , SO4²⁻; XIX - FeO4²⁻, S2O8²⁻; XX - FeO4²⁻ HSO4⁻; XXI - Fe³⁺, H2SO3; XXII - Fe^{2+} , H₂SO₃; XIII - Fe²⁺, SO₄²⁻; XXIV - Fe₂O₃ + H₂SO₃; XXV - Fe₂O₃ + HSO₃-; XXVI - Fe²⁺, HSO₃⁻; XXVII - Fe²⁺, S₂O₃²⁻. Области I, II - это области термодинамической устойчивости (иммунности) феррита В сульфидсодержащих средах. Области IV, X-XIV, XX-XXШ, XXVI, XXVIII

- области активного растворения железа - коррозия феррита как фазовой и структурной составляющих железоуглеродистых сплавов. Области III, V, VI - области сульфидной пассивности; области VI -IX, XV-XVH, XXV, XXVII - области оксидной пассивности. Области XVIII-XX - области транспассивности железа. В зависимости от окислительновосстановительного потенциала и рН среды сероводород в водной фазе может существовать в виде сероводородной кислоты (H₂S), гидросульфиднонов(HS⁻), свободной серы ($S_{(K)}$), тиосульфит-ионов ($S_2O_3^{2-}$), тетратионатионов $(S_4O_6^{2-})$, гидросульфит-ионов (HSO_3^{-}) , сернистой кислоты (H_2SO_3) , гидросульфат-ионов (HSO₄⁻), сульфат-ионов (SO₄²⁻), персульфат-ионов $(S_2O_8^{2-}).$

Рассчитанная диаграмма электрохимического равновесия феррита соответствует результатам экспериментального исследования структуры сульфидной плёнки, образующейся в процессе коррозии Армко-железа и стали Ст.3 в 3% растворе NaCl, содержащем сероводород в диапазоне концентраций 0,5-1800 мг/л [15]. Для рентгеноструктурных исследований использовали дифрактометр ДРОН-1,5. Рентгеноструктурный анализ проводили на микроанализаторе MS-46 фирмы «Камека», а также на электронографе ЭМР-100.

Анализ дифрактограмм показал, что во всём диапазоне концентраций сероводорода плёнки сульфида представляют собой двухфазную смесь пиретита (FeS_x, x \ge 1) и марказита (FeS₂). Слой сульфида железа, прилежащий к поверхности металла, отличается высокой плотностью. В соответствии с диаграммой потенциал-рН системы Fe - H₂S - H₂O (рис. 4-6) - это стехиометрический FeS. Последующие слои пиретита, обладая дефектной структурой (х увеличивается от 1 до 1,105), способствует проникновению агрессивных компонентов среды с последующим отслаиванием плёнки FeS_x от металлической поверхности, что приводит к стимуляции локальных коррозионных процессов.



Рис. 4 Диаграмма потенциал-рН системы α -Fe (феррит)-H₂S-H₂O при 25^OC, 1атм (воздух), $a_i = 0,1$ моль/л (насыщенный раствор H₂S).

В процессе окисления сульфидных плёнок железа было обнаружено образование двух соединений Fe₃O₄ и γ-Fe₂O₃-продуктов оксидной пассивации железа [12]. Эксперименты [15] показали, что в зависимости от условий опытов скорость обшей коррозии стали Ст.З с сульфидной плёнкой в 5-20 раз ниже скорости с чистой поверхности. Как правило, сульфидные пленки в промышленных нефтепромысловых средах не служат эффективной защитой чёрного металла. При окислении

сульфидной плёнки на оголённых участках - анодах происходит усиленное питтингообразование.



Рис. 5 Диаграмма потенциал-рН системы α -Fe (феррит)-H₂S-H₂O при 25^oC, 1атм (воздух), $a_i = 10^{-3}$ моль/л



Рис. 6 Диаграмма потенциал-рН системы α-Fe (феррит)-H₂S-H₂O при 25^OC, 1атм (воздух), $a_i = 10^{-6}$ моль/л

На диаграмме электрохимического равновесия железоуглеродных сплавов в воде [12] выделяется область их устойчивости, или иммунности (феррит + цементит - метастабильный вариант и феррит + графит - стабильный вариант системы Fe-C), область активного растворения (Fe²⁺, Fe³⁺), или коррозии; область оксидной пассивности (Fe₃O₄, Fe₂O₃) и область транспассивности (FeO₄²⁻)> или перепассивации сплавов. Вторая область активного растворения (HFeO₂⁻) появляется на диаграмме лишь

при следах железа ($a_{\text{Fe2+}} \le 10^{-6}$ моль/л) в водной фазе в растворах крепких щелочей (pH>13).

Фазовые равновесия с участием карбида железа Fe₃C (цементита) являются метастабильными, так как эта фаза термодинамически неустойчива при стандартной температуре, равновесный потенциал растворения цементита более отрицателен, чем потенциал растворения феррита. Потенциал графита (линия с) - термодинамически наиболее вероятного продукта окисления цементита [12, 18], более положителен, чем потенциал феррита. Следовательно, в структуре чугуна и стали графит выступает в качестве катодной добавки.

Скорость анодного растворения цементита в кислых средах при потенциале коррозии углеродистой стали очень мала [19]. В нейтральных средах феррит растворяется в 10-100 раз быстрее, чем цементит [20]. В работе [21] выявлено преобладание скорости растворения структурного феррита над его остальными формами - пластинчатым и зернистым перлитом. Последнее связывается с особенностями строения зёрен и субзёрен у этих структурных составляющих.

Диаграмма электрохимического растворения цементита в водных средах, насыщенных сероводородом, приведена на рис. 7.

В отличие от феррита в аналогичных условиях (рис. 4) на диаграмме появляются области III и IV, связанные с распадом Fe₃C и последующим образованием *α*-Fe. Остальные элементы диаграммы потенциал-pH системы Fe₃C-H₂S-H₂O, за исключением существования и последующего распада (выше линии с) графита - продукта окисления цементита, полностью повторяют диаграмму потенциал-pH системы Fe-H₂S-H₂O.

Диаграммы электрохимического равновесия соответствуют обратимым превращениям, тогда как в действительности электродные процессы чаще всего являются необратимыми. Более того, реальные электрохимические системы обычно представляют собой сложный, а не простой электрод, на его поверхности устанавливается стационарное, а не

равновесное состояние, которому соответствует стационарный (компромиссный, коррозионный), а не равновесный потенциал [22]. Процессы окисления феррита и цементита в этом случае осуществляются при потенциалах положительнее равновесного.



Рис. 7 Диаграмма потенциал-рН системы Fe₃C (цементит)-H₂S-H₂O при 25° C, 1 атм (воздух), $a_i = 0,1$ моль/л (насыщенный раствор H₂S).

Стационарный потенциал растворения феррита в водном растворе 10% H₂SO₄ при 25 °C находится в пределах -0,08...-0,13B, а цементита +0,1...0,12 В [19]. Коррозионный (стационарный) потенциал белого

чугуна на ~100 мВ положительнее, чем потенциал армко-железа (рН 1...6) [21]. Это свидетельствует о высокой катодной эффективности цементитой составляющей структуры, которая способствует анодной поляризации ферритной фазы, увеличивая ее склонность к коррозии. В кислых средах скорость анодного растворения цементита при потенциале коррозии углеродистых сталей невысока [19], а в нейтральных средах феррит растворяется на несколько порядков быстрее цементита [21].

Непрерывно действующий на поверхности микрогальванический коррозионный элемент (-) Феррит (α-феррит)| H₂O, O₂| Fe₃C(C_{гр}) (+), находится в основе электрохимической коррозии железоуглеродистых сплавов.

Ферритная фаза является анодом, а цементит или графит - катодом. Окисление железа происходит на аноде, восстановление кислорода или ионов водорода - на катоде. С увеличением общего содержания углерода в железоуглеродистых сплавах (сталях и чугунах) связывают эффект так называемого «катодого легирования» [20].

В процессе коррозии, т.е. при самопроизвольном растворении металлов, с одинаковой скоростью протекают как минимум две сопряженные параллельные электродные реакции [23]: реакция катодного восстановления окислителя (деполяриазтора) и реакция анадоного растворения металла.

На рис. 8 кривая 1 – поляризационная кривая железоуглеродистого сплава, снятая в электролите заданного состава в потенциостатическом режиме; кривые 2-4 – поляризационные кривые восстановления окислителя (кислорода), присутствующего в растворе электролита данного состава при различных концентрациях углерода в железоуглеродистом сплаве: $[C, \%]_1$ (кривая 2) < $[C, \%]_2$ (кривая 3) < $[C, \%]_{\kappa p}$ < $[C, \%]_3$ (кривая 4). Здесь $[C, \%]_{\kappa p}$ – критическая концентрация углерода в сплаве, выше которой железоуглеродистый сплав самопроизвольно пассивируется в растворе электролита данного состава. Увеличение доли поверхности

цементитной или графитной фазы происходит вследствие увеличения концентрации углерода в сплаве, что приводит к интенсификации катодной реакциии восстановления окислителя.

Анализируя ход кривой 2, представляющей собой зависимость скорости восстановления от потенциала можно видеть, ЧТО при электродном потенциале φ_2 растворение феррита и восстановление окислителя протекают с одинаковой скоростью, которая представляет собой скорость коррозии (скорость саморастворения). Потенциал ϕ_2 в таком случае называют коррозионным или стационарным. Растворение феррита в активном состоянии при этом (кривая ab на рис. 8) протекает со скоростью j₁^{кор}> j_{пасс}. В этом случае самопроизвольной пассивации сплава не происходит ($\phi_2 < \phi_{nacc}$). Когда восстановление окислителя отображается кривой 3 ([С, %]₂>[С, %]₁), железоуглеродистый сплав также находится в активном состоянии ($\phi_3 < \phi_{nacc}$) и самопроизвольной пассивации сплава в этом случае также не происходит. Тем не менее, когда потенциал сдвигается ДО величины ϕ_{nacc} наступает пассивация сплава И устанавливается стационарный потенциал φ_3 . Сплав остается в пассивном состоянии. Таким образом, если на сплаве устанавливается потенциал, отвечающий области пассивности, сохраняется пассивное состояние на железоуглеродистом сплаве.

Если катодная поляризационная кривая для окислителя подобна кривой 4, то в том случае удовлетворяются условия самопроизвольной При потенциалах, соответствующих активному пассивации сплава. состоянию сплава (рис. 8), скорость растворения феррита всегда существенно ниже скорости восстановления окислителя. В этом случае потенциалов, интервале стационарный потенциал В отвечающих активному состоянию сплава, не может устанавливаться. Когда потенциал сплава смещается в положительную сторону, наступает пассивация и потенциал (саморастворения) принимает коррозии значения. соответствующие значениям ϕ_4 . Пассивное состояние в этом случае будет

устойчивым и сохраняться, даже если потенциал сплава на короткое время сдвинуть в область активного растворения (что невозможно в случае, описываемом кривой 3).



Рис. 8. Критерий самопроизвольной пассивации железоуглеродистых сплавов [12].

Следовательно, увеличение общего содержания углерода обеспечивает увеличение скорости коррозии сплава при низком содержании углерода в сталях ([С, %] < [С, %]_{кр}). Скорость коррозии чугунов намного ниже, чем у углеродистых сталей так как ток коррозии в чугунах ([C, %] > [C, %]_{кр}) имеет минимальные значения и отвечает току саморастворения феррита в пассивной области.

Одним из самых инертных материалов по отношению к действию большинства неорганических кислот (за исключением окислителей) и щелочей является графит. Коррозионная стойкость серого чугуна намного

благодаря выше. чем белого высокому содержанию графита. Пластинчатая форма графита - слабое место серого чугуна в отношении коррозионной стойкости. Считается, что каналами, по которым агрессивная среда, проникая вглубь чугуна, вызывает различного рода коррозионные поражения являются крупные пластины графита [24]. Высокопрочный чугун с шаровидным графитом обладает повышенной коррозионной стойкостью, так как он лишен этого недостатка [24].

1.3 Влияние хрома на химическую и электрохимическую устойчивость углеродистых сталей

Углекислому газу, как коррозионному компоненту среды, ранее отводили не слишком значительную роль по сравнению с H₂S и O₂. Проблема углекислотной коррозии трубных сталей стала приобретать все большее c началом разработки глубоко значение залегающих газоконденсатных месторождений с пластовыми температурами 80...140 °С, давлениями до 35 МПа и содержанием СО₂ в газе до 5% при незначительных концентрациях H₂S [25]. В России разработка таких залежей ведется в Краснодарском и Ставропольском краях. Из-за высоких парциальных давлений СО2 добываемый из скважин водный конденсат представляет собой крепкий раствор угольной кислоты с рН = 4,0...5,5. Глубина проникновения локальной коррозии НКТ составляет 7...9 мм/год. Отличительной особенностью нефтяных месторождений Самотлорского и ряда других нефтяных месторождений Западной Сибири являются низкое (0,08...2,00%) содержание CO₂ в нефти и попутном газе, соответственно небольшие парциальные давления CO₂ в скважинах и трубопроводах систем сбора нефти. Несмотря на это, скорости коррозионного разрушения оборудования здесь составляют 3...4 мм/год, а в отдельных случаях достигают 6...8 мм/год [26, 27].

Процесс коррозии сталей в бескислородной водной среде, содержащей растворенную углекислоту, является электрохимическим процессом. Воздействие диоксида углерода связано С двумя характерными особенностями: увеличением выделения водорода на катоде И образованием карбонатно-оксидных пленок на поверхности металла [28].

По гомогенной группе деполяризация осуществляется ионами водорода из объема раствора, в том числе образующимся при диссоциации угольной кислоты в объеме раствора и в приэлектродном слое [29]:

$$CO_2+H_2O \leftrightarrow H_2CO_3 \text{ p-p,}$$

 $H_2CO_3+H_2O \leftrightarrow H_3O^+\text{p-p}+HCO^-_{3(}\text{p-p)}$
 $H_3O^+\text{p-p} + e \leftrightarrow H(ad)+H_2O$
 $2H(ad) \leftrightarrow H_2\uparrow$,

т. е. угольная кислота играет, и роль буфера и пополняет водородные ионы в приэлектродном слое.

При реализации гетерогенных механизмов последовательность реакций в катодных процессах может быть следующей:

$$CO_2$$
р-р \leftrightarrow $CO_2(ад),$
 $CO_2(ад)+H_2O \leftrightarrow H_2CO_3(ад) \rightarrow H_2CO_3,$
 $H_2CO_3+e \leftrightarrow H(a\partial)+HCO_3^-(ад),$
 $HCO_3^-(ад)+H_3O^+ \leftrightarrow H_2CO_3(ад)+H_2O_3$

В литературе [30-37] различные исследователи анализируют роль хрома В процессах пассивации железохромистых сплавов. Термодинамический химической анализ И электрохимической устойчивости сплавов может дать дополнительную информацию для разработки общей физико-химической теории взаимного влияния составляющих пассивирующего сплава в смешанном оксиде, который находится в равновесии с коррозионной средой [38].

По мере снижения содержания хрома в поверхностном слое в процессе пассивации железохромистых сплавов возможны следующие фазовые равновесия [12]:

I а-фаза (сплав) + $Cr_2O_3(\kappa)$ \rightarrow II а-фаза (сплав) + $FeCr_2O_4$ (ш.) \rightarrow III а-фаза (сплав) + $[Fe(Cr_{2-x}Fe_x)O_4]_{\text{ш. р.}}$

Когда концентрация хрома в железохромистых сплавах ниже первой пороговой концентрации (порядка 12% масс. [39]) первая и вторая стадии В процесса пассивации по-видимому являются неустойчивыми. поверхностном слое хрома недостаточно для того, чтобы образовать пассивирующий слой Cr₂O₃ (стадия I) или чистого хромита железа FeCr₂O₄ (стадия II), и поэтому процесс завершается образованием смешанной шпинели Fe(Cr_{2-x}Fe_x)O₄ на поверхности сплава (стадия III). Так как хромит железа (FeCr₂O₄) и магнетит (Fe₃O₄) неограниченно смешиваются друг с другом, т.е. при увеличении доли FeCr₂O₄ в Fe₃O₄, стойкость железохромистых сплавов к коррозии постепенно возрастает при увеличении содержания хрома [35, 39]. Если концентрация хрома в железе достигает 12% масс. и выше, реализуются условия для образования на поверхности сплава стабильной пассивирующей пленки чистого хромита железа (стадия II), обладающего наилучшим пассивирующим эффектом среди всех шпинелей исследуемой системы.

Вторая пороговая концентрация хрома в железохромистых сплавах (около 25% масс. [40]) обеспечивает стабильное образование на поверхности металла пассивирующего слоя чистого оксида хрома (Cr₂O₃) – стадия І. Анодный ток растворения сплава в пассивной области при этом точно такой же, как у чистого хрома [33].

В работе [36] изучали пассивируемость и питтингостойкость сплавов Fe-(0-100)Cr стационарными импульсными электрохимическими методами в деаэрированных кислых сульфатных средах (pH 0,5-1,8) и нейтральных боратных буферных растворах (pH 7,3). Исследовали сплавы Fe-Cr состава (масс. % Cr) 0; 2,4; 5,2; 5,7; 8,65; 10; 12,8; 17,38; 22,4; 25,2; 26,28; 27,75;

40,3; 60 и 100. Указанные материалы были получены в ЦНИИЧМ им. И.П. Бардина и не содержали в структуре сульфидных неметаллических включений путем электрошлакового переплава. В приведенной работе были выявлены четыре критических состава сплавов, при которых резко изменяется пассивируемость, репассивируемость и питтингостойкость сплавов: ~ 6,5; ~11; ~17 и ~27 масс. % Сг. Первая и вторая пороговые концентрации хрома в железохромистых сплавах связаны с процессами пассивации и соответствуют второму и четвертому критическому составам сплавов. Первый и третий критические составы являются кинетическими фазовыми переходами, которые обусловлены питтинговой коррозией (локальным разрушением) пассивирующего слоя. Методами классической термодинамики предсказать их не представляется возможным.

Для объяснения процессов пассивации железохромистых сплавов используют две основные теории – пленочную теорию пассивации [23] и теорию изменения электронных конфигураций [41].

Пленочная теория пассивности металлов основывается на предположении, сформулированным в 1876 г. Фарадеем, в соответствии с которым 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 Н. Д. Томашова [23], эта пленка образуется как первичный нерастворимый продукт анодного процесса на поверхности корродирующего металла. Это имеет место при более отрицательных потенциалах, чем потенциал катодной реакции выделения кислорода, что значительно тормозит анодный процесс.

Пассивная пленка электропроводна и является катодом, тогда как анодный процесс осуществляется в порах пленки под воздействием очень большой плотности тока, которая приводит к смешению потенциала в

положительную сторону. Это создает условия для перехода в раствор в небольшом количестве ионов металла в высшей степени оксиления (например, Fe^{3} +, Cr^{3} +).

Из-за образования пленки окислов поры закрываются и снова появляются в тех местах, где происходит растворение пленки или ее катодное восстановление. По теории Г.В. Акимова [42] явление пассивности представляет собой динамическое равновесие между сил, создающих защитную пленку (окислителями, анодной поляризацией) и сил, нарушающих ее сплошность (водородными и галоидными ионами, катодной поляризацией и др.).

В пассивном состоянии коррозионная стойкость металла зависит от совершенства структуры защитной пленки, количества и размеров ее пор.

Согласно теории электронных конфигураций [41] большая легкость возникновения пассивного состояния связана с неукомплектованностью электронами внутренних оболочек переходных металлов, занимающих средние участки больших периодов периодической системы элементов — Сг, Ni, Co, Fe, Mo, W и имеющих незаполненные d-уровни. Пассивная пленка образуется путем адсорбции кислорода или других окислителей и сопровождается поглощением электронов из металла и образованием незаполненных электронами d-уровней в металле. Активное состояние пленки определяется адсорбцией водорода или другого восстановителя в процессе которого происходит отдача металлу электронов и заполнением электронами d-уровней, что переводит его в активное состояние.

С помощью данной теории возможно количественно объяснить повышение пассивируемости железа при увеличении концентрации хрома. Каждый атом хрома имеет на 3d-уровне некоторое количество свободных мест, что дает возможность ему поглотить пять электронов атома железа, переводя пять атомов железа в пассивное состояние. Следовательно, при 1/6 атомов хрома, т. е. при 16,7% ат., или 15,7% по массе хрома в сплаве наступает состояние самопроизвольной пассивации сплава.

Подтверждением правильности данной теории является то, что железо и хромистые стали в пассивном состоянии растворяются в виде ионов Me³⁺.

Внутреннее строение и электронные конфигурации атомов определяют свойства металлов, однако пассивность металлов зависит не только от внутренних, но и от внешних факторов. Следовательно, только электронным конфигурациями нельзя объяснить пассивное состояние металлов.

1.4 Влияние неметаллических включений на коррозионную стойкость углеродистых и низколегированных сталей

Неметаллическими включениями считают самостоятельные фазы сульфидов, нитридов и оксидов металла, которые выделяются в сталях при таких технологических переделах как выплавка, внепечная обработка, разливка и кристаллизация. По классификации, предложенной В.И. Явойским [43], в металле следует выделить первичные, вторичные, третичные и четвертичные включения. Первичные образуются в исходном жидком металле после присадки соответствующих добавок, вторичные при охлаждении металла до ликвидусных температур. Третичные включения образуются в интервале солидусных и ликвидусных температур – интервале кристаллизации стали, четвертичные – при охлаждении твердого металла. Помимо этого возможна трансформация включений, взаимодействием между компонентами при связанная С металла нагревании слитков под прокатку и термообработку металлов.

Влияние неметаллических включений на локальную коррозию углеродистых и низколегированных сталей объясняют активирующим действием продуктов растворения и локальным растворением металла вокруг неметаллического включения [44].

Вблизи неметаллического включения локальное растворение металла может происходить в результате растягивающих напряжений, которые являются следствием различия коэффициентов термического расширения металла и неметаллического включения оксидной природы (Al₂O₃,

3Al₂O₃·SiO₂, SiO₂, 2FeO· SiO₂). В результате на границе металл – неметаллическое включение происходит формирование структурнохимических дефектов (дислокаций), вследствие чего скорость ионизации металла в них может быть значительно выше, чем в самой кристаллическое решетке [45].

Продукты растворения оказывают активирующее действие на процесс характерно первую сульфидных коррозии, ЧТО В очередь для неметаллических включений. В соответствии с гипотезой Вранглена [32] стадия зарождения очагов локальной коррозии в углеродистой стали обусловлена загрязнением металлической матрицы большим количеством частиц сульфидов. Растворение сульфидных химически активных неметаллических включений приводит к высокой локальной концентрации сульфид-ионов, ускоряющих каталитически анодный процесс и реакцию выделения водорода.

Стадийность процесса локальной коррозии достаточно подробно изучена для нержавеющих сталей и может быть представлена следующим образом [46]:

1. Нарушение сплошности защитной пленки металл/оксид металла. Нарушение сплошности может происходить:

- за счет проникновения агрессивного аниона через оксидную пленку;

 за счет механического разрушения пленки. В таких случаях, участок оголенной поверхности металла подвергается воздействию электролита.
 Беспрепятственный доступ агрессивных анионов к поверхности металла предотвращает его репассивацию на этих участках, которые подвергаются активному анодному растворению;

- за счет адсорбции анионов на защитную поверхность оксида. Адсорбированные анионы образуют поверхностные комплексы с металлическими ионами, что облегчает их переход в электролит, вследствие чего пленка утоняется на этом участке. Меньшая толщина оксида соответствует большей напряженности электрического поля внутри

слоя и, следовательно, большей скорости миграции ионов металла. Полное удаление оксидной пленки увеличивает скорость коррозии на порядок.

2. Зарождение и начальный этап роста питтингов

В подавляющем большинстве случаев частицами, около которых наблюдается питтингообразование, являются оксисульфиды. Питтинг начинается с узкой канавки вокруг включения, которое некоторое время сохраняет свою целостность. По мере расширения и углубления канавки происходит разрушение самого неметаллического включения, растворение его и удаление из питтинга. Соотношение вероятностей зарождения питтингов у дисперсных фаз различной природы зависит от многих факторов, однако, не наличие неметаллических включений, а присутствие в растворе в необходимой концентрации ионов-активаторов и наличие достаточно высокого потенциала коррозии для локальной активации металла необходимы ЛЛЯ возникновения питтинговой коррозии. Неметаллические включения, как облегчающие процесс зарождения питтингов, оказывают влияние на параметры этого процесса.

3. Поздние этапы роста питтингов

Развитие питтинговой коррозии выражается во взаимодействии локально оголенной поверхности металла с агрессивными анионами (например, с хлорид-ионом). Растворение металла в общем виде идет по уравнению:

 $M \rightarrow M^+ + n\overline{e}$

Далее идет гидролиз:

 $M^{+} + H_2O \rightarrow M(OH)^{(n-1)+} + H^{+}$

Молекулы воды, принимающие участие в элементарных актах растворения, вытесняются ионными компонентами, концентрация которых быстро нарастает. Молекулы воды расходуются также на гидратацию ионов металла и непрерывно отводятся на периферию в составе гидратных оболочек. Таким образом, процесс удаления воды полностью не компенсируется ее подводом извне. Из-за отсутствия воды в составе

раствора около дна питтинга возникает новое состояние раствора, характеризующееся присутствием только гидратированных ионов металла и противоионов (хлорид-ионов), практически лишенных гидратных оболочек. Такой внутирипиттинговый электролит представляет собой насыщенный раствор соли соответствующего металла, через который протекают большие токи.

После достижения критического размера, начинается стабильная стадия, на которой продолжается растворение слоя вглубь вслед за растворяющейся поверхностью металла в питтинге, а внешняя граница остается неизменной.

4. Репассивация питтингов

Эта стадия наступает (если ее наступление возможно) после стадии 2 и характеризуется тем, что в питтинге происходит возврат к первоначальному состоянию, так что бывший питтинг «зарастает» и становится подобным остальной поверхности.

Плохая воспроизводимость и большой разброс экспериментальных результатов (даже в условиях тщательного соблюдения единообразия условий испытаний – подготовки поверхности, поддержания температуры, состава испытательной среды), свидетельствуют о том, что питтинговая коррозия является вероятностным процессом, в соответствии с которым появление питтингов происходит случайно во времени и пространстве. На практике, распределение питтингов не является строго случайным, т.к. есть места на поверхности металла, где зарождение питтингов наиболее предпочтительно, например, на неметаллических включениях, хотя, в пределах этого множества процесс носит все-таки случайный характер, как случайно само распределение неметаллических включений.

Сотрудниками НИФХИ им. Л.Я. Карпова выполнен большой объем исследований по выявлению стимулирующей роли сульфидных включений в процессах локальной коррозии [47, 48]. Коррозионностойкие стали аустенитного класса исследовали в работе [45]. Было выявлено, что

данные стали снижали свою устойчивость к локальной коррозии при увеличении содержания в сталях примесей серы и/или марганца. В связи с этим высказано предположение, что сульфиды марганца являются наиболее опасными инициаторами питтинговой коррозии. В этой же работе отмечено, что коррозионные свойства сталей являются функцией величины произведения растворимости концентраций Mn и S. С уменьшением этой величины до произведения растворимости 3.10⁻³ коррозионная стойкость повышалась скачкообразно.

Поскольку растворимость серы в железе ничтожно мала, сульфидные неметаллические включения присутствуют практически во всех промышленно выплавляемых сталях. Свободная энергия образования определяет тип выделяющихся в сталях сульфидных неметалличсеких включений (табл. 2).

Таблица 2.

Сульфидообразующий элемент	Тип сульфида	$-\Delta_{\rm f} {\rm G}^{\circ}{}_{298},$
		кДж/моль
Fe	FeS	80,0 - 97,5
Cr	CrS	150 - 240
Ni	NiS	114
Mn	MnS	192-209
	$(Mn_{0,9}Fe_{0,1})S$	184,4
Мо	MoS ₂	215-224
Ca	CaS	476
Ti	TiS	Отрицательнее, чем MnS

Свободные энергии образования некоторых сульфидов [44]

свободной С уменьшением энергии образования, сульфиды, присутствующие в сталях, по вероятности образования располагаются в следующем ряду CaS>MoS₂>TiS>MnS>CrS>NiS>FeS. Крайне низкая растворимость CaS в железе обуславливает высокую вероятность его образования. Включения CaS могут образовываться только в тех, сталях, технология выплавки которых предусматривает использование кальцийсодержащих лигатур. В других случаях образуются сульфиды марганца. Рядом исследователей выявлены особенности химического состава включений, формирующихся при обработке расплава шлаком с высокой основностью глубокой десульфурации для при И кальцийсодержащей проволокой [49]. модифицировании При ЭТОМ технологических особенностей показано, что В зависимости ОТ производства состав ядра включений-может существенно отличаться от (гекса- би- или моно-) алюминатов кальция, традиционно относимых к КАНВ 1-го типа и содержать другие элементы (например, магний).

Растворимость сульфидов во многом определяет их коррозионную активность. Растворяющая активность сульфидов убывает в ряду CaS> MnS> FeS>NiS. Следовательно, наиболее опасным в коррозионном отношении сульфидным включением является CaS, в отсутствие которого наибольшую коррозионную активность проявляет MnS.

Из перечисленных сульфидных включений наиболее полно изучено влияние на коррозионную стойкость сульфида марганца. Отрицательное влияние MnS на основные характеристики питтингообразования (граничные потенциалы и базисы питтингостойкости) нержавеющих сталей отмечено в работе [45]. Ускорение процесса питтингообразования связывают с перечисленными ниже причинами:

- разницей значений коэффициентов термического расширения металла и сульфида марганца, приводящей к образованию микрощелей, в которых происходит локализация коррозионного процесса;
- повышением скорости растворения металла в питтингах, обусловленном локальным усилением агрессивности среды по причине накопления в ней, наряду с хлоридам-ионоами, сульфид-ионов в результате анодного растворения MnS:

$$MnS + 4H_2O = Mn^{2+} + SO_4^{2-} + 8H^+ + 8\bar{e}$$

$$MnS + 4H^+ = Mn^{2+} + H_2S$$

$$H_2S = S^{2-} + 2H^+ + 2\bar{e}$$

$$2MnS + 4H_2O = 2Mn^{2+} + S^{2-} + SO_4^{2-} + 8H^+ + 8\bar{e}$$

По-видимому, механизм растворения включений сульфида кальция, аналогичен, механизму растворения MnS однако, CaS представляют собой большую опасность, вследствие более высокой скорости растворения, чем скорость растворения включений MnS [50].

По сравнению с нержавеющими сталями, влияние сульфидных включений на скорость локальной коррозии углеродистых И низколегированных сталей еще недостаточно исследовано. В литературе имеются данные [51] об определяющем влиянии так называемых коррозионно-активных неметаллических включений (КАНВ) особого типа на локализацию коррозионного процесса. КАНВ 1 представляют собой частицы, состоящие из алюминатов кальция mCaO·nAl₂O₃ глобулярной формы. КАНВ 2, представляющих собой частиц, имеющих ядро из алюминатов кальция в сульфидной оболочке (Ca, Mn)S (КАНВ 2). Подавляющая часть таких включений имеет небольшой размер от 5 до 10 мкм. Выделен также и другой тип неметаллических включений на основе алюмината кальция размером от 1 до 3 мкм, в состав которого также могут входить кремний и магний. В принципе, механизм действия данных включений значительно не отличается от механизма действия аналогичных включений, по составу неметаллических которые определяются традиционными методами. Первый тип неметаллических включений – алюминатные неметаллические включения – способствуют созданию вокруг себя напряженной зоны, растворение металла в которой протекает с

большой скоростью, чем не на напряженных участках. Активирующее действие неметаллических включений второго типа связывают с образованием при гидролизе или растворении гидросульфид-ионов (HS⁻), взаимодействующих с железом по механизму сероводородной коррозии. В избирательного растворения нарушается результате такого связь c матрицей, неметаллического включения выкрашивание неметаллического включения и дальнейшее развитие локального очага коррозии. Вместе с тем, предлагаются также и нетрадиционные схемы коррозионных перенос кислорода ускорения процессов, где на молекулярном уровне происходит при посредстве ионной пары Fe²⁺/Fe3⁺. Таким образом, независимо от механизма действия И типа неметаллических включений их рассматривают в качестве потенциальных центров зарождения очагов локальной коррозии в виде питтингов и язв [50].

Снизить вредное коррозионно-электрохимическое влияние включений с кальцием можно также при совместной обработке стали кальцием и РЗМ [52]. Совместная обработка этими элементами позволяет более эффективно воздействовать на состав и форму сульфидных включений в стали.

Наличие дополнительной шлаковой фазы (синтетического шлака) является необходимым условием ассимиляции шлаком неметаллических включений. Таким образом, модифицирование неметаллических включений требует тонкой технологии производства кальциевой стали. Сами кальцийсодержащие неметаллические включения в сталях могут быть либо ценной, либо крайне нежелательной фазой. При существующих схемах металлургического производства их образование неизбежно, поэтому необходимо минимизировать их возможное отрицательное влияние на коррозионную стойкость сталей в агрессинвных средах.

1.5 Краткие сведения о биокоррозии углеродистых и низколегированных сталей под действием сульфатвосстанавливающих бактерий

По литературным данным [53], в пластовых водах нефтяных месторождений присутствуют бактерии, окисляющие углеводороды нефти – тионовые, бродильные, метанобразующие и сульфатвосстанавливающие. К сульфатвосстанавливающим бактериям (СВБ) относят облигативно анаэробную специализированную группу микроорганизмов, которая осуществляет восстановление сульфатов по реакции:

 $SO_4^{2-} + 4H_2 = S^{2-} + 4H_2O$

Качественными признаками присутствия СВБ являются потемнение воды вследствие накопления частиц сульфида железа, а также запах Для СВБ сероводорода. характерна полифункциональность, выражающаяся в способности к органотрофному росту за счет брожения при незначительном содержании в системе сульфатов или их отсутствии; к синтрофному росту с бродильными и метанообразующими бактериями; а также к анаэробному дыханию за счет восстановления неорганических акцепторов электронов. Активное участие СВБ в процессе брожения сопровождается образованием молекулярного водорода, ацетата, углекислого газа и других соединений. Как правило, рост СВБ на таких органических субстратах, как малат, фумарат, пируват и других, сопровождается большим приростом биомассы [54].

Процесс биокоррозии металла протекает в сложной системе, включающей, кроме СВБ, продукты их жизнедеятельности - сероводород и сульфид железа. Это в значительной мере затрудняет установление индивидуального вклада СВБ, H₂S, FeS в общий процесс и не позволяет разработать теорию микробной коррозии. Рассмотрение единую СВБ анаэробной коррозии участием различных механизмов С ограничивается в настоящее время рамками научных гипотез, первая из которых была предложена голландскими учеными Кюром и Ван-дер-Флаттом еще в 1934 г. Она предполагает прямое воздействие СВБ на

продукт катодной реакции коррозионного процесса - молекулярный водород - за счет их гидрогеназной активности, которая обеспечивается за счет специальных ферментов — гидрогеназ, катализирующих обратимую реакцию выделения-поглощения водорода, катализирующих обратимую реакцию выделения-поглощения водорода:

 $H_2 = 2H^+ + 2\bar{e}$

При этом происходят следующие реакции

Анод 4Fe = 4Fe²⁺ + 8ē Катод $8H_2O = 8OH^- + 8H^+$ $8H^+ + 8e^- = 4H_2$

Образующийся на катоде молекулярный водород потребляется затем СВБ с образованием сульфид-иона:

 $SO_4^{2-} + 4H_2 = S^{2-} + 4H_2O$

С каждым эквивалентом водорода, потребленного бактериями, в раствор переходит один эквивалент Fe²⁺. Далее без участия бактерий образуется сульфид железа (FeS) и гидрооксид железа Fe(OH)₂

 $Fe^{2+} + S^{2-} = FeS$

 $3Fe^{2+}+6OH^{-}=3Fe(OH)_{2}$

Таким образом, при микробной коррозии количество образующихся гидрооксида и сульфида железа в осадке соответствует молярному соотношению 3:1 [50].

Участие бактерий в поглощении водорода, образованного в результате коррозионного процесса, было подтверждено Бутом и сотрудниками (1971 г.) в опытах с раздельными катодными и анодными камерами, куда помещали питательные среды и бактерии, а также буферные растворы и отмытые клетки [54].

Свойством использовать катоднообразованный водород в анаэробных условиях обладают не только СВБ, но и многие другие микроорганизмы. В этой связи при наличии в малосульфатной системе ассоциации бактерий вопрос о доминирующей роли СВБ в поглощении водорода является открытым. По мнению А.А. Гоника [55], вклад СВБ в

общий процесс биокоррозии за счет поглощения водорода незначителен и не может существенным образом сказаться на изменении скорости коррозии металла, поскольку стадия удаления водорода с его поверхности не является определяющей в кинетике электродных реакций. В этой связи более значимым является влияние на процесс коррозии продуктов метаболизма СВБ - сероводорода и сульфида железа.

Гипотеза о роли сульфида железа как основного фактора, стимулирующего протекание сероводородной коррозии, впервые была высказана Бутом, Элфордом и Вакерли в 1968 г. По мере накопления сульфида, в отсутствие свободных ионов железа, вся поверхность покрывалась плотной пленкой FeS, что снижало скорость коррозии. Если же в среде ионное железо присутствовало в избытке, то на поверхности металла образовывался рыхлый слой сульфида, который не способствовал торможению коррозии.

Кинг и Миллер (1971 г.), исходя из анализа результатов собственных исследований, а также данных Бута, предложили новый механизм катодной деполяризации, согласно которому катодная реакция поглощения водорода происходит не на железе, а на образованном в результате вторичных реакций сульфиде железа. Активность последнего как катода со снижается временем за счет связывания атомарного водорода кристаллической решеткой FeS. Однако благодаря гидрогеназной активности бактерии поглощают водород, что приводит к восстановлению катодной функции сульфида железа. Указанный механизм схематически представлен на рис. 9.

В 1978 г. Розановой и Балдиной была выдвинута гипотеза коррозионных метаболитов, согласно которой СВБ способны продуцировать высокоагрессивный продукт, отличный от сульфида железа. При этом в системе одновременно протекают два процесса: формирование на поверхности стали пассивной пленки FeS и осаждение на ней коррозионного метаболита фосфида железа.



Рис. 9 Механизм бактериальной коррозии [50].

В конечном итоге скорость коррозии будет зависеть от способности сульфида железа выступить в роли полноценного пассивирующего агента. В местах нарушения пассивной пленки происходит увеличение скорости коррозии в результате конкурирующего осаждения коррозионного метаболита. Аналогичная идея развита в работах Айверсена (1981 г.), который объяснял значительное ускорение скорости коррозии стали (почти в 40 раз по сравнению с морской водой) действием фосфидов железа, образованных в результате восстановления фосфатов микрофлорой до фосфористого водорода.

обнаружения Многие факты высокой скорости коррозии В промысловых условиях можно объяснить действием продуктов жизнедеятельности СВБ-сероводорода и сульфида железа, не прибегая к гипотезе участия СВБ в деполяризующем процессе. Сероводород, как слабая кислота, диссоциирует в воде на ионы, которые образуют с железом промежуточные сульфидные комплексы. Это приводит к уменьшению перенапряжения выделения водорода, а также к ослаблению связи ионов железа с кристаллической решеткой и облегчению процесса анодного растворения железа. Конечным продуктом указанных процессов является сульфид железа, который способен инициировать наиболее интенсивные локальные разрушения трубопроводов и оборудования. В этой связи об гипотеза активации коррозионного процесса продуктами

жизнедеятельности СВБ - сероводородом и сульфидом железа - представляется наиболее вероятной [50].

1.6. Проблемы эксплуатационной надежности трубопроводов нефтяных промыслов в условиях углекислотной и сероводородной коррозии

Характерной особенностью многих нефтяных И газовых месторождений, находящихся в поздней стадии разработки является высокая обводненность добываемого продукта. Коррозия внутренней поверхности трубопроводов (язвенная, канавочная, бактериальная). имеющая локальный характер, является основной причиной выхода из строя промысловых трубопроводов [50, 55]. Как правило, основным фактором, влияющим на коррозионную стойкость труб, считают агрессивность добываемой и транспортируемой среды. Вместе с тем, несмотря на его очевидность, такой подход представляется весьма В действительности, упрощенным. трубопроводы подвергаются различным воздействиям, меняющихся как в во времени, так и в пространстве. На развитие локальной коррозии влияет не только агрессивность транспортируемых сред, И режим НО течения газожидкостной смеси, тип используемого материала трубопровода, микроструктура стали, а также механические и коррозионные свойства материала труб.

Оценку уровня аварийности трубопроводов осуществляют с помощью показателя удельной частоты отказов, имеющего размерность [шт/км · год]. Коррозионные внутренней повреждения И внешней трубопроводов, механические повреждения труб поверхности при монтажных фигурируют в проведении качестве основных причин аварийности трубопроводов. По данным различных исследователей [56-64] именно внутренняя коррозия, возникающая при контакте пластовой воды с поверхностью металла есть основная причина отказов трубопроводов.

В частности, на аварии, вызванные локальной коррозией внутренней поверхности труб приходилось 70-76% от общего числа отказов на Самотлорском месторождении в 80-х годах. Через 20 лет (в 2002 г.) этот показатель увеличился до 91%.

Один из самых высоких уровеней аварийности наблюдается на выкидных трубопроводах от скважин до групповых замерных установок (ГЗУ), нефтегазопроводах и водоводах высокого и низкого давления. По первым ДВУМ транспортируют нефть, газ И воду В различных соотношениях, а по последним только воду. Для этих типов трубопроводов показатели удельной частоты отказов достигают 1,92 шт/км год [50]. причиной которых является локальная коррозия внутренней поверхности труб.

Уровень аварийности труб при низком содержании пластовой воды в составе транспортируемого продукта резко понижается по причине уменьшения вероятности возникновения локальных коррозионных повреждений на внутренней поверхности трубопроводов. Механические повреждения и внешняя коррозия являются основными причинами отказов как на напорных нефтепроводах, так и газопроводах низкого и высокого давления, а также водоводах, по которым транспортируется нефть с обводненностью до 5%, газ и пресная вода. Внутренняя поверхность трубопроводов при этом подвергается равномерной коррозии, скорость которой обычно невелика.

Ускорению процессов внешней коррозии способствует ряд причин:

- отсутствие наружной изоляции;

- некачественно выполненная обвалка трубопроводов;

- вторичное засоление почв (при разливе пластовых вод на рельеф);

- присутствие микроорганизмов.

Наиболее частым случаем некачественной обвалки трубопроводов является засыпка одной трубы грунтом, в то время как вторая труба находится вне грунта. В данном случае участки трубы, находящиеся вне

грунта более интенсивно подвержены повреждениям, а скорость коррозии при этом может достигать значений до 1 мм/год.

В биокоррозионную активность грунта наибольший вклад вносят продукты жизнедеятельности сульфатовосстанавливающие бактерии (СВБ) – сероводород и сульфид железа. Сероводород и сульфид железа могут способствовать возникновению очагов локальной коррозии и вызывать зарождение трещин разрушений по механизмам сульфидного коррозионного растрескивания (СКРН) или водородного растрескивания (ВР). По опубликованным данным [50] концентрация СВБ в грунтах Самотлорского месторождения может достигать значений 10²-10⁵ кл/г, что может вносить определенный вклад в развитие процессов локальной коррозии наружной поверхности трубопроводов.

С учетом проанализированных данных, основным видом коррозионных повреждений нефтепромысловых труб на поздней стадии разработки месторождений Западной Сибири является локальная коррозия внутренней поверхности трубопроводов.

Нефтяные месторождения ООО «Лукойл-Коми» заметно отличаются по глубине залегания продуктивных пластов и их литологии, а также характеристикам добываемых углеводородов, и содержанию агрессивных газов и воды в добываемом продукте. Тенденция роста содержания H₂S характерна для случаев значительного (свыше 70%) обводнения добываемого флюида [59].

Из анализа результатов по определению содержания сероводорода в добываемом флюиде, при такой его концентрации не должно было бы наблюдаться серьезных коррозионных поражений, которые были в действительности зафиксированы на оборудовании. Эти значительные коррозионные поражения объясняются, по-видимому, процессами микробиологического характера. В большинстве случаев биоценоз развивается в призабойной зоне нагнетательных скважин, после чего продвигается по продуктивным пластам к добывающим скважинам, и

выносу на поверхность потока высокообводненной продукции, которая содержит сероводород и СВБ. При этом, причинами выхода из строя внутрискважинного оборудования (ВСО), порывами на выкидных линиях, промысловых коллекторах и в системах нефтегазосбора и поддержания пластового давления (ППД) являются коррозионные повреждения, вызванные присутствием СВБ и сероводорода биогенного происхождения.

Вследствие сквозных коррозионных повреждений значительно увеличилось число отказов узлов электропогружных установок (ЭПУ) и насосно-компрессорных труб, что уменьшает наработку внутрискважинного оборудования, которая очень часто не превышает 100 суток. Большой проблемой является низкая эксплуатационная надежность насосно-компрессорных труб - приблизительно 30% отказов вследствие локальной коррозии внутренней поверхности труб и негерметичности резьбовых соединений. Наблюдаются также отказы в виде коррозионных повреждений силового кабеля и коррозионного износа крепежных элементов (до 50% случаев так называемых «полетов ЭПУ» вызвано коррозионным износом шпилек).

В результате исследования оборудования ЭПУ, извлеченного во время ремонта скважин, установлено, что коррозионные повреждения носят локальный характер в виде пятен и язв, приводящих к сквозным коррозионным разрушениям насосно-компрессорных труб, погружных насосов и рабочих колес двигателей [65]. Коррозионные повреждения могут долго оставаться незамеченными вплоть до отказа оборудования, т.к. чаще всего они развиваются под слоем осадка. В скважинах, где есть условия для редуцирования сероводорода СВБ, возможно появление общирных язв, глубоких питтингов, вплоть до сквозных локальных разрушений.

Коррозионные разрушения труб в системе ППД также носят локальный характер, вплоть до сквозных язв, располагающихся по нижней образующей трубы, под слоем продуктов коррозии и характеризуются

наличием слизи, липкостью и хорошей сцепляемостью с поверхностью. Необходимость ремонтов с заменой труб возросла в несколько раз в результате активно протекающих коррозионных процессов [59].

Схематично взаимное влияние различных факторов на коррозионную стойкость труб удобно представлять с использованием причинноследственной диаграммы (схема Исикавы) – это рис. 10.

На рисунке приведены основные факторы, которые, по современным представлениям, могут оказывать влияние на стойкость труб к коррозионному разрушению.

Среди них – эксплуатационные (агрессивность транспортируемой среды, наличие в ней агрессивных газов, pH), режим течения ГЖС, температура газожидкостного потока, наличие в нем механических примесей, способствующих абразивному износу.

К металлургическим факторам следует отнести материал и его технологию изготовления.

Безусловно, значение имеет способ выплавки и химический состав стали, технология прокатки труб и вид применяемой термической обработки, который в свою очередь оказывает влияние на микроструктуру и механические свойства. Для характеристик материала наиболее значимыми выделяют наличие неметаллических включений, химический состав и микроструктуру.

Ниже будет рассмотрено влияние химического состава и наличия неметаллических включений на коррозионную стойкость углеродистых и низколегированных сталей.



Рис. 10. Схема влияния различных факторов на коррозионную стойкость труб (диаграмма Исикавы) [66]

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

2. 1. Материалы исследования

Материалом исследования в настоящей работе служили углеродистые и низколегированные стали промышленной выплавки, используемые для производства насосно-компрессорных и нефтегазопроводных труб. Химический состав исследуемых сталей приведён в табл. 3.

Таблица 3.

Марка стали		Содержание элементов, масс. %									
	С	Mn	Si	S	Р	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
26XMΦA(1,2)	0,25	0,56	0,25	0,004	0,009	0,87	0,16	0,1	0,16	0,04	0,003
15X5M	0,12	0,36	0,28	0,006	0,011	4,70	0,47	0,15	0,20	0,03	0,002
20X13	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	-	-
20C	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

Химический состав исследуемых образцов*

* – основа Fe.

Стали марок 32Г2 и 26ХМФА традиционно используются для производства насосно-компрессорных и обсадных труб. Данные стали в кислородном конверторе, подвергаются раскислению, выплавляются десульфурации, модифицированию силикокальцием, внепечной обработке на установке «печь-ковш», вакуумированию с последующей непрерывной разливкой. Сталь марки 15Х5М широко используется для производства котельных труб, для эксплуатации при повышенных температурах, сталь 20X13 первоначально разрабатывалась коррозионностойкая как машиностроительная сталь для применения в слабоагрессивных средах, в настоящее время находит свое применение в трубной отрасли как материал для насосно-компрессорных труб. Принципиальное отличие исследуемых в настоящей работе марок сталей 26XMФА, 15X5M и 20X13 состоит в

различном содержании хрома – 1, 5 и 13%, сталь марки 32Г2 использовалась при исследованиях стойкости к бактериальной коррозии как база сравнения.

Ст.3пс и Ст.3сп – углеродистые стали обыкновенного качества, изготавливаемые по ГОСТ 380 [67], «пс» и «сп» здесь – это степень раскисления стали, «пс» - полуспокойная, «сп» - спокойная.

Стали 20С и 20КТ – углеродистые стали высокого качества, изготавливаемые по ГОСТ 1050 [68]. Значимое отличие сталей Ст.3 и сталей марки 20 состоит в содержании серы и фосфора (с сталях типа 20 меньше), которое обусловлено технологией порядок оно на ИХ производства. Качественные стали подвергаются глубокой внепечной обработке, т.е. раскислению алюминием, обеспечивающее наследственно мелкозернистую структуру. Использование алюминия предопределяет непременное модифицирование продуктов расширения (корунда) путем присадки силикокальция в металл, предназначенный для непрерывной разливки. В результате данных операций содержание серы и фосфора в металле не превышает 0,01% масс.

2. 2. Методики исследования

В настоящей работе для решения поставленных задач использовали термодинамического метод моделирования химической И электрохимической устойчивости сплавов, а также экспериментальные методы оптической растровой электронной микроскопии, И гравиметрических И поляризационных измерений. Образцы ДЛЯ исследований отбирали и изготавливали на фрезерных, токарных и/или электроэрозионных станках без использования теплового воздействия.

2.2.1 Метод термодинамического моделирования диаграмм химической и электрохимической устойчивости сплавов

Носителем термодинамической информации о химической и электрохимической устойчивости сплавов в водных средах являются так

называемые «диаграммы Пурбе» потенциал-рН систем Me₁-M₂ .. -H₂O. Метод построения бинарных и многокомпонентных систем разработан автором [12].

Диаграммы потенциал-рН удобны для графического изображения равновесий в системах, содержащих твердые фазы и водные растворы. Они позволяют в наглядной форме представить термодинамически стабильные состояния в зависимости от величины потенциала и рН. Каждая диаграмма вычерчена в предположении, что все другие переменные заданы, но изменение состава по еще одной переменной - концентрации (активности) задается исследователем. В настоящей работе диаграммы потенциал-рН сплавов строили при активностях ионов в растворах, равных 10^{-1} моль/л (насыщенный раствор H₂S), 10^{-3} моль/л и 10^{-6} .

Для расчета и построения диаграмм потенциал-рН необходимо располагать сведениями о химических и электрохимических реакциях, возможных в данной системе, об их количественных термодинамических характеристиках (стандартных энергиях Гиббса, стандартных электродных потенциалах, их температурных коэффициентах).

В области низких температур (0-100 °C) энергию Гиббса реакции достаточно рассчитывать в приближении Улига [13]:

 $\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \cdot \Delta S_{298}^0 , \qquad (2.1)$

где ΔH_{298}^0 и ΔS_{298}^0 - стандартные теплота и энтропия электродной реакции.

Величину стандартного электродного потенциала можно определить по уравнению:

$$E_T^0 = -\frac{\Delta G_T^0}{nF},\tag{2.2}$$

где n - число обменных электронов в электродной реакции. В справочной литературе [11] стандартные потенциалы отнесены к температуре 25 °C, их величины при других температурах могут быть найдены из уравнения (2.2) или по соответствующим изотермическим

температурным коэффициентам [11]. Первый изотермический коэффициент отражает изменение стандартной энтропии электродной реакции:

$$\frac{dE_T^0}{dT} = \frac{\Delta S_T^0}{nF},$$

а второй – изменение изобарных теплоемкостей

$$\frac{d^2 E_T^0}{dT^2} = \frac{\Delta C_p}{nF}.$$

Если известны температурные коэффициенты, то стандартный потенциал любой электродной реакции, отличной от 25 °C можно рассчитать по уравнению [11]:

$$E_T^0 = E_{298}^0 + \frac{dE_T^0}{dT}(T - 298) + \frac{1}{2}\frac{d^2 E_T^0}{dT^2}(T - 298)^2$$
(2.3)

Приближение Улига ($\Delta C_p = 0$) соответствует уравнению (2.3) с учетом лишь первого температурного коэффициента.

Линии на диаграммах потенциал-рН, рассчитывают по уравнению, записанному в общем виде [12]:

$$aA + bB + mH^{+} + n\bar{e} \leftrightarrow cC + dD, \qquad (2.4)$$

для которого можно записать уравнение Нернста для равновесного потенциала

$$E_{T} = E_{T}^{0} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{C}^{c} \cdot a_{D}^{d}}{a_{A}^{a} \cdot a_{B}^{b} \cdot a_{H^{+}}^{m}},$$
(2.5)

где a_i – активности компонентов в конденсированных фазах. Если один из реагентов или продуктов реакции (2.4) находится в газовой фазе. То вместо термодинамической активности в уравнение (2.5) подставляется соответствующее парциальное давление (летучесть) компонента. Вводя общепринятое обозначение $pH = -\lg a_{H^+}$, получим

$$E_{T} = E_{T}^{0} - \frac{2,3RT}{F} (\frac{m}{n}) \cdot pH - \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{a_{C}^{c} \cdot a_{D}^{d}}{a_{A}^{a} \cdot a_{B}^{b}}$$
(2.6)

Для того, чтобы по уравнению (2.6) построить линию на диаграмме потенциал-pH, из условий равновесия устанавливают значения $a_c, a_{D_i}a_A$ и a_B так, чтобы последний член имел определенную величину. Затем строят линию с ординатой E_T^0 при pH = 0 и наклоном $\frac{2,3RT}{F}(\frac{m}{n})$. При 298 К значение $\frac{2,3RT}{F}$ равно 0,0591 В, тогда наклон составит 0,591 $\cdot (\frac{m}{n})$.

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. Последнее равновесие является химическим, поэтому не может быть рассчитано по формуле (2.6). Вместо него применяется уравнение изотермы химической реакции

$$\Delta G_{T}^{0} = -RT \ln K_{p} = -RT \ln \frac{a_{C}^{c} \cdot a_{D}^{d}}{a_{A}^{a} \cdot a_{B}^{b} \cdot a_{H^{+}}^{m}}, \qquad (2.7)$$

где K_p - константа равновесия химической реакции. Затем определяют рН для вертикальной линии:

$$pH = \frac{1}{m} \{ \frac{\Delta G_T^0}{2,3RT} + \lg \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \}$$
(2.8)

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

Для термодинамического моделирования диаграмм химической и необходимо электрохимической устойчивости сплавов рассмотреть сечение соответствующей диаграммы состояния, содержащей в качестве компонентов все элементы исследуемой системы [12]. В литературе огромный экспериментальный материал накоплен по диаграммам металлических систем, металлов газами, состояния С оксидных, карбидных, нитридных, сульфидных и смешанных систем. Диаграммы состояния металл-кислород позволяют определиться с возможными равновесиями в воде в области оксидной пассивации: чтобы определиться в фазовых равновесиях системы Me₁-Me₂ -...H₂O в областях оксидной пассивации сплава, нужно рассмотреть фазовую диаграмму Me₁-Me₂ -...O при температуре коррозионной среды, при этом следует учитывать pH раствора, электродные потенциалы и переходы металлов в области активного растворения (коррозии) и транспассивности (перепассивации).

Если металл или сплав, наряду с оксидной, может подвергаться другим видам пассивации: гидридной, нитридной, сульфидной, при построении диаграмм потоенциал-рН дополнительно нужно рассматривать равновесия металлической системы с возможными гидридами, нитридами и сульфидами.

Наиболее важным и ответственным этапом в расчетах диаграмм потенциал-рН сталей и сплавов является правильный выбор систем независимых химических реакций, описывающих равновесия в сложных системах. Для систем с жидкими и твердыми фазами только из вида и экспериментальным структуры построенных ПО данным диаграмм состояния металлических, оксидных, карбидных и других подсистем особенности фазовых равновесий можно выявить реальные И сформировать систему независимых химических реакций [12].

2.2.2 Стандартные методики исследования

2.2.2.1 Металлографические и рентгенофазовые методы исследования

Металлографический анализ осуществляли с применением оптического микроскопа «Axiovert 40 MAT», анализ продуктов коррозии производили с помощью электронного сканирующего микроскопа JSM-6490 с энергодисперсионной приставкой и программным обеспечением автоматического определения химического состава INCA Energy Feature XT. Ошибка определения составляла ±0,1%.

Качественный рентгенофазовый анализ выполняли на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 в монохроматизированном K_{α} -излучении хромового анода. Длина волны составляла 2,29092 Å. Исследования проводили в интервале двойных углов дифракции 30...100 град. (диапазон межплоскостных расстояний – 4,42...1,50 Å). Чувствительность метода составляла не менее 2% [69].

Оценку загрязненности металла неметаллическими включениями проводили по ГОСТ 1778 [70] методом Ш1 (сравнение с эталонными шкалами) на продольных шлифах. Предельная ошибка определения составляла не более ±0,4 балла.

Плотность содержания коррозионно-активных неметаллических включений (КАНВ) оценивали оптическим методом по методике института НИФХИ им. Карпова и ОАО «Северсталь» [71].

КАНВ 1 типа (неметаллические включения на основе алюминатов кальция, содержащие в своем составе кремний, магний и другие элементы) определяли на металлографических шлифах путем прямого подсчета ореолов включений после погружения в 10%-ный спиртовой раствор азотной кислоты, содержащий 40-60 мг/л хлорида калия.

КАНВ 2 типа (неметаллические включения, имеющие ядро из алюминатов кальция или сульфида марганца и окруженные оболочкой из сульфида кальция) определяли на металлографических шлифах путем прямого подсчета ореолов включений после погружения в водный раствор хлорида калия с концентрацией 3 г/л.

2.2.2.2 Определение скорости общей коррозии

Определение скорости общей коррозии проводили гравиметрическим методом по ГОСТ Р 9.905 [72], сущность которого заключается в определении потери массы образца, отнесенной к единице поверхности за время его пребывания в агрессивной среде.

Испытания проводили с помощью испытательного стенда Cortest, внешний вид и схема которого представлены на рис. 11 и 12,

соответственно. Испытательный стенд представляет собой замкнутый контур, снабженный насосом, двумя нагревательными емкостями, герметичной емкостью для закачки раствора, газовой разводкой, а также датчиками скорости, давления и температуры.

Для испытания использовали плоские образцы размером 40x10x4 мм, перед испытанием измеряли их геометрические параметры при помощи микрометра с точностью до 0,01 мм, обезжиривали образцы ацетоном и взвешивали на аналитических весах с точностью до 0,00005 г.

Испытательный раствор заданного ионного состава готовили в отдельной емкости, предварительно деаэрированной азотом. В испытательный стенд помещали исследуемые образцы, контур продували азотом, герметизировали и заполняли испытательной средой, после чего устанавливали необходимую температуру и давление углекислого газа. Испытания проводили в динамических условиях при различных скоростях движения среды. Экспозиция образцов составила 240 часов. По окончании заданного времени испытания в автоклаве сбрасывали давление, образцы извлекали, очищали от продуктов коррозии, сушили и взвешивали на аналитических весах с той же точностью.



Рис. 11. Внешний вид испытательного стенда Cortest



Рис. 12. Схема испытательного стенда Cortest

Скорость общей коррозии рассчитывали по следующему уравнению:

$$\omega = \frac{87600 \cdot \Delta m}{S \cdot t \cdot \rho} \tag{2.9}$$

где

ω – скорость коррозии в мм/год;

87600 — коэффициент вводится для перевода размерности показателя скорости равномерной коррозии в мм/год;

Δm – потеря массы, г;

S – площадь поверхности образца, подвергшейся коррозионному воздействию, см²;

t – время коррозионного воздействия, ч;

 ρ – плотность материала, г/см³.

Потеря массы в г рассчитывается по формуле:

$$\Delta m = m_1 - m_2 \tag{2.10}$$

где

∆т – потеря массы, г;

 m_1 – масса образца до испытания, г;

т2-масса образца после испытания, г.

Для проведения испытаний использовали не менее трех параллельных образцов, результаты испытаний обрабатывали в соответствии с МИ 2083 [73]. Разброс экспериментальных данных составлял 5-10% от средних значений.

2.2.2.3 Определение скорости питтинговой коррозии

Испытание на стойкость к питтинговой коррозии проводили химическим методом по ГОСТ 9.912 [74]. Метод заключается в выдержке образцов в растворе трихлорида железа (FeCl₃·6H₂O) с последующим определением потери массы образцов И глубины коррозионных повреждений. Раствор содержит сильный окислитель (Fe³⁺) и активатор (Cl⁻), потенциал погружённого при ЭТОМ металла смещается В положительную сторону. Данная среда является достаточно жесткой и не предназначена для воспроизведения реальных условий эксплуатации, а используется с целью сравнения различных материалов на стойкость к локальной коррозии в лабораторных условиях.

Для испытаний использовали плоские образцы размерами 40x10x4 мм с отверстием для подвешивания, диаметром 3 мм. Перед испытанием поверхности образцов шлифовали, обезжиривали ацетоном и взвешивали на аналитических весах с точностью до 0,0001 г, затем помещали в 10% раствор FeCl₃ в дистиллированной воде.

По завершении 5 часов, образцы извлекали из испытательной среды и очищали с помощью ластика. После этого образцы промывали дистиллированной водой и высушивали фильтровальной бумагой.

Образцы после очистки взвешивали с той же точностью, что и перед началом испытаний. Вычисляли среднюю условную скорость коррозии (V_m) и условную глубину коррозионного поражения (V_a) по формулам:

$$V_m = \frac{\Delta m}{S \cdot t} \cdot 10^4 \ (\Gamma/M^2 \cdot \Psi) \tag{2.11}$$

$$V_a = V_m \cdot \frac{t}{\rho \cdot 1000} \quad (MM) \tag{2.12}$$

где: Δm - потеря массы образца, г;

S - площадь поверхности образца, см²;

t - продолжительность испытания, ч;

 ρ - плотность стали, г/см³;

1000 – коэффициент для перевода в мм.

Глубину коррозионного поражения (V_n) определяли методом двойного фокусирования с помощью микроскопа и рассчитывали коэффициент питтингообразования (К), представляющий собой отношение глубины коррозионного поражения (V_n) к условной глубине коррозии (V_a) , вычисленной по фактической потере массы образца за время испытания.

$$K = \frac{V_a}{V_n} \tag{2.13}$$

Доверительную оценку определяемых показателей проводили в соответствии с Приложением 1 ГОСТ 9.912 [74]. Для проведения испытаний использовали не менее трех параллельных образцов.

2.2.2.4 Испытания в условиях байпасных линий

Методики определения скорости коррозии образцов в реальных условиях эксплуатации в общем случае сводятся к их установке в действующие технологические объекты [75]. В течение заданного и одинакового для всех образцов времени производится их экспозиция и извлечение. Продолжительность испытания образцов обычно составляла 30 ± 1 сут. Схема типичного устройства для определения скорости коррозии образцов в действующих системах нефтесбора приведена на рис. 13.



Рис. 13 Схема устройства для
экспозиции образцов-свидетелей
1-кассета с образцами,
2- шток,
3 – трубопровод,
4 – штуцер приварной,
5 - задвижка Dy 150 мм,
6 - лубрикатор с цанговым зажимом.

Критерием оценки стойкости к общей коррозии является средняя скорость коррозии, которая рассчитывается по потере массы за период испытаний. Статистическую обработку результатов измерений проводили в соответствии с требованиями SP0775 [75].

2.2.1.4 Электрохимические методы исследования

Исследование электрохимического поведения стали проводили в соответствии с ГОСТ 9.912 [74]. Метод основан на измерении потенциала свободной коррозии и проведении потенциодинамической поляризации исследуемого (рабочего) электрода в водных средах, содержащих и не содержащих СВБ.

Для испытаний использовали цилиндрические образцы диаметром 5 мм и длиной 12 мм с отверстием в торцевой части, для крепления токопровода. Параметр шероховатости поверхности (Ra) исследуемых образцов составлял не более 0,32 мкм по ГОСТ 2789 [76].

В качестве испытательной среды использовали среду Постгейта С на базе 5%-ного раствора NaCl, зараженную СВБ. Состав среды Постгейта «С» [77] г/л Фосфорнокислый натрий однозамещенный (NaH₂PO₄) 0.5 Хлористый аммоний (NH₄Cl) 1.0 Сернокислый натрий (Na₂SO₄) 4,5 0,06 Хлористый кальций (CaCl₂*6H₂O) 0,06 Сернокислый магний (MgSO₄*7H₂O) 8,4 Лактат кальшия Дрожжевой экстракт 1,0 0.37 Лимоннокислый натрий (Na₃C₆H₅O₇*5,5 H₂O) Сернокислое железо ($FeSO_4*7 H_2O$) 0,1 Сернистый натрий (Na₂S*9H₂O) 1,2 6.5 pН

Данная среды была выбрана как модельная на основе предположений о составе реальных эксплуатационных сред. Кроме того, для оценки вклада в коррозионную агрессивность среды деятельности бактерий были проведены испытания в среде того же состава, но без СВБ.

Для определения электрохимических показателей использовали параллельно три образца. Образцы помещали в трехэлектродную стеклянную ячейку с испытательной средой и с периодичностью раз в три дня определяли потенциал коррозии ($E_{\rm k}$), с помощью потенциометра Gamry Refence 600. Экспозиция образцов в общей сложности составила 768 часов, температура испытаний составляла 35° С.

По окончании опыта с каждого образца сняли потенциодинамические кривые со скоростью развёрстки потенциала 5мВ/с. Значения потенциалов пересчитывали на шкалу н.в.э. с учётом температурного изменения потенциала каломельного электрода.

Глава 3. Исследование коррозионного поведения железохромистых сплавов в средах с повышенным содержанием углекислого газа

3.1 Изучение влияния температуры на коррозионную стойкость железохромистых сплавов

Как уже было отмечено выше, способность работать в условиях агрессивных сред при повышенных температурах и давлении имеют нержавеющие стали со специальными свойствами, легированные хромом, никелем и молибденом, поскольку использование обычных углеродистых сталей ограничено высокой коррозионной активностью ионопроводящих жидкостей [78].

В литературе сформулированы общие требования к сталям для повышения стойкости к углекислотной коррозии. По данным [79, 80] содержание хрома в стали должно быть не менее 10%. Именно при таком содержании хрома скорость коррозии стали в среде CO₂ заметно снижается и далее остается постоянной. Имеются данные [81, 82], что для сред с содержанием углекислого газа высоким И НИЗКИМ содержанием сероводорода целесообразно применять трубы из сталей типа 3Cr с содержанием хрома около 3%. По данным российских исследователей 15Х5М с содержанием хрома 5% характеризуется высокой сталь стойкостью к углекислотной коррозии [83, 84].

Оценка влияния температуры на коррозионное поведение железохромистых сплавов при повышенном парциальном давлении углекислого газа проводилась в работе [85]. Для проведения исследования использовали образцы промышленно-изготавливаемых марок сталей 26ХМФА, 15Х5М и 20Х13 с содержанием хрома на уровне 1, 5 и 13% соответственно. Химический состав исследуемых сталей приведен в табл. 2. Испытания проводили гравиметрическим методом по ГОСТ Р 9.905 [72] в среде на базе 5%-ного раствора хлорида натрия, при парциальном давлении углекислого газа, равном 3 МПа при трех температурах – 100,

150 и 200 °C. Данный температурный интервал выбран исходя из предполагаемой области применения сталей с различным содержанием хрома.

Результаты определения скорости общей коррозии, определенной по потере массы образцов за время пребывания в агрессивной среде приведены на рис. 14.



Рис. 14. Влияние температуры на скорость общей коррозии исследуемых сталей при давлении CO₂ 3МПа

Из анализа рисунка 14 видно, что скорость общей коррозии сталей 26ХМФА и 15Х5М уменьшается с увеличением температуры, причем скорость коррозии стали 15Х5М значительно выше скорости коррозии стали 26ХМФА при температурах 100 и 150 °C, несмотря на повышенное содержание хрома (5%). Скорость общей коррозии стали 20Х13 слабо зависит от изменения температуры и находится в диапазоне 0,1-0,3 мм/год.

Для установления причин различий в скоростях коррозии исследуемых 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.

Исходя из марочного состава сталей и состава среды, в которой находились образцы, по каталогу Американского общества испытания материалов (ASTM) и литературным источникам [86], был составлен перечень фаз, которые могут содержаться в предоставленных продуктах коррозии. В табл. 4 приведены те фазы, дифракционные максимумы от которых соответствуют рефлексам, наблюдаемым на рентгенограммах. В числителе указано количество рентгеновских рефлексов той или иной фазы, зафиксированных на дифрактограмме, в знаменателе – число рефлексов от этой фазы, которые должны наблюдаться в исследованном интервале углов согласно справочным данным. Предполагалось, что чем ближе к единице это отношение, тем больше вероятность нахождения данной фазы в пробе.

Таблица 4.

Фаза Образец	FeO	Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	Fe ₂ (OH) ₂ CO ₃	Fe(HCO ₃) ₂	FeCO ₃	Cr ₇ C ₃
20X13, 100 °C	0/3	0/11	0/8	0/53	0/12	1/8	0/9
20X13, 150 °C	2/3	0/11	2/8	5/53	2/12	7/8	5/9
20X13, 200 °C	2/3	0/11	3/8	7/53	2/12	8/8	6/9
26ХМФА, 100 °С	1/3	3/11	1/8	5/53	2/12	8/8	5/9
26ХМФА, 150 °С	1/3	3/11	1/8	9/53	3/12	8/8	5/9
26ХМФА, 200 °С	1/3	2/11	4/8	7/53	5/12	8/8	5/9
15X5M, 100 °C	2/3	0/11	2/8	6/53	0/12	8/8	3/9
15X5M, 150 °C	2/3	0/11	0/8	6/53	0/12	8/8	2/9
15X5M, 200 °C	2/3	0/11	4/8	5/53	2/12	8/8	3/9

Данные рентгенофазового анализа

Согласно литературным данным [12, 87-89], 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. 100°C на При температуре поверхности стали образуется преимущественно рыхлая пленка карбоната железа FeCO₃, не обладающая защитными свойствами, а при более высоких температурах образуются фазы Fe₃O₄ и/или Fe₂O₃. 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 Fe₂O₃. Данное покрытие обладает малой проницаемостью и, следовательно, проявляет защитные свойства.

В результате визуального осмотра образцов после испытаний было отмечено, что с ростом температуры на образцах из стали 26ХМФА, уплотнение слоя продуктов коррозии. По происходит данным, полученным с помощью электронного сканирующего микроскопа (рис. 15 – 17), а также анализа химического состава 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 также об образовании свидетельствует, видимо, достаточно плотной пассивационной пленки, состоящей из оксидов железа.



Спектр	0	S	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu
1			13.2	3.5	83.2		
2	13.1	2.8	18.1	1.2	29.7	11.0	19.8
3	31.0	3.1	8.8		17.8	12.7	20.9

Рис. 15. Состав продуктов коррозии на образце стали 26XM Φ A при 100°C и P(CO₂) = 3MПа



Спектр	0	S	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu
1	27.4	0.9	8.7	2,0	59.6	1.3	
2	18.4	4,0	18.8	2.4	43.8	8.1	3.0
3	38.1	0.6	4.1		57.2		
4	1.7		8.6	2.1	87.6		

Рис. 16. Состав продуктов коррозии на образце стали 26ХМФА при 150°С и Р(СО₂) = 3МПа



Спектр	0	Cr	Fe	Ni
1	51.1		46.5	2.4
2	13.4		86.6	
3	38.0	1.1	60,0	
4	8.1		86.5	5.4

Рис. 17. Состав продуктов коррозии на образце стали 26XM Φ A при 200°C и P(CO₂) = 3МПа

Для стали 15Х5М слой продуктов коррозии на поверхности образцов при всех исследованных температурах рыхлый, легко отслаивающийся. По данным, полученным с помощью электронного сканирующего микроскопа (рис. 18 – 20), по мере возрастания температуры испытаний возрастает содержание железа в продуктах реакции и уменьшается содержание хрома. Увеличение содержания железа свидетельствует, видимо, об образовании слоя карбоната железа поверх хромсодержащей шпинели Fe(Fe_xCr_{2-x})O₄. Это подтверждается и результатами рентгеноструктурного анализа (табл. 4).



Спектр	0	Na	Р	S	Cl	Cr	Fe	Cu
1	8.1			2.3	3.1	69.6	7.2	9.8
2	38.3	2.4	1.5	1.7	2.9	42.9	5.5	4.8
3	15,0	2.7		3.7	1.3	17.4	2.0	47.2
4	42,0	2.6	1.6	1.8	3.4	39.3	4.3	5,0

Рис. 18. Состав продуктов коррозии на образце стали 15Х5М при 100°С и $P(CO_2) = 3M\Pi a$



Спектр	0	Na	S	Cl	Cr	Fe	Cu
1	9.7				6.2	84.1	
2	30.5	2.9		0.9	10.7	55.0	
3	30.9		0.8	0.9	13.0	51.7	2.7

Рис. 19. Состав продуктов коррозии на образце стали 15Х5М при 150°С и P(CO₂) = 3МПа



Спектр	0	Cl	Cr	Fe
1	25.5	7.2	2.9	64.5
2	31.3	4.3	2.8	61.6
3	8.7	1.1	6.7	83.5

Рис. 20. Состав продуктов коррозии на образце стали 15Х5М при 200°С и P(CO₂) = 3МПа

Слой продуктов коррозии на поверхности стали 20Х13 отличается одинаково плотной текстурой осадка во всем диапазоне исследованных температур. Из фотографий, полученных с помощью электронного микроскопа (рис. 21 - 23) следует, что в составе продуктов коррозии образцов стали 20Х13 наибольшее содержание хрома наблюдается после испытаний при температуре 150°С. При 200°С хрома в продуктах коррозии также фактически не обнаружено, но присутствуют значительное содержание железа. Объясняется это, видимо, образованием плотной пассивирующей пленки карбоната железа поверх тонкой пассивационной пленки хромита железа FeCr₂O₄.



Спектр	0	Na	S	Cl	Cr	Fe	Cu
1	21.9	5.8	2.3	4.4	7.4	9.4	45.6
2	33.3	1.9		1.7	28.2	34.9	
3	17.5				20.6	61.9	

Рис. 21. Состав продуктов коррозии на образце стали 20X13 при 100°С и $P(CO_2) = 3M\Pi a$



Спектр	0	Na	Al	Cl	Cr	Fe	Ni
1	36.7	1.4	0.7	4.5	46.7	9.7	0.9
2				1.1	90.1	7.7	1.2
3	35.1	1.7	0.7	4.2	47,0	10.2	1.1
4	37.8	1.8	0.8	3.8	43.5	11.4	1,0

Рис. 22. Состав продуктов коррозии на образце стали 20X13 при 150°С и $P(CO_2) = 3M\Pi a$



Спектр	0	Cl	Cr	Fe	Ni
1		43.3		19.7	2.2
2	49.2			46.3	4.5
3	43.2	1.3	1.2	52.5	1.7

Рис. 23. Состав продуктов коррозии на образце стали 20X13 при 200°С и $P(CO_2) = 3M\Pi a$

Согласно результатам рентгеноструктурного анализа (табл. 4) при увеличении температуры до 150 °C и 200 °C дифрактограммы продуктов коррозии стали 20X13 содержат 2 (из 3) рефлекса, которые могут соответствовать оксиду FeO. Рефлексы от оксида Fe_3O_4 в количестве 2 и 3 (из 8) содержатся на рентгенограммах образцов стали 20X13, подвергнутых коррозии при температурах 150°C и 200 °C, соответственно. Оксид Fe_2O_3 в этих образцах не обнаружен.

Вероятность нахождения в образцах стали 20Х13, подвергнутых коррозии при температурах 150 °C и 200 °C, карбонатов Fe(HCO₃)₂ и Fe₂(OH)₂CO₃ невелика.

На дифрактограммах образцов стали 20Х13, подвергнутых коррозии при температурах 150°С и 200 °С, обнаружено, соответственно, 7 и 8 (из 8 возможных) рефлексов, которые можно идентифицировать как дифракционные максимумы от соединения FeCO₃.

Таким образом, вероятность обнаружения Fe₃O₄ увеличивается с повышением температуры испытаний, а вероятность обнаружения FeCO₃ велика при температурах 150°C и 200 °C, что, как и для рассмотренных ранее сталей 26XMФA и 15X5M свидетельствует об образовании двухслойной пленки продуктов коррозии хромит железа – карбонат железа.

При пассивации железохромистых сплавов, с содержанием хрома от 3%, по мере снижения содержания хрома в поверхностном слое возможны следующие стадии процесса [12]:

- I α -фаза (сплав) + $Cr_2O_{3(\kappa)}$;
- II α -фаза (сплав) + FeCr₂O_{4(III.)};
- III α -фаза (сплав) + [Fe(Cr_{2-x} Fe_x)O₄]_{ш.р.}

Для железохромистых сталей, при концентрациях хрома в сплавах ниже первой пороговой концентрации (порядка 12 масс. %) первая и вторая стадии процесса пассивации являются неустойчивыми: хрома в чтобы образовать поверхностном недостаточно, сплошной слое пассивирующий слой Cr₂O₃ (I стадия) или чистого хромита железа FeCr₂O₄ (II стадия) и процесс завершается образованием на поверхности сплава смешанной шпинели Fe(Fe_xCr_{2-x})O₄ (III стадия). Поскольку магнетит Fe₃O₄ и хромит железа FeCr₂O₄ неограниченно смешиваются друг с другом, коррозионная стойкость железохромистых сплавов плавно возрастает при увеличении содержания хрома, т.е. при увеличении доли FeCr₂O₄ в Fe₃O₄. При концентрации хрома в железе порядка 12 масс. % и выше обеспечиваются условия на сплаве стабильной для создания пассивирующей пленки чистого хромита железа FeCr₂O₄, дающего наилучший пассивирующий эффект среди всех шпинелей системы железо – хром [12].

Таким образом, на поверхности стали 15Х5М с содержанием хрома 5% образовывалась смешанная шпинель $Fe(Fe_xCr_{2-x})O_4$, обладающая меньшими защитными свойствами, что объясняет высокую скорость коррозии стали 15Х5М при 150°С. Низкая скорость коррозии данной стали при температуре 200°С объясняется образованием двухслойной пленки продуктов коррозии: смешанной шпинели $Fe(Fe_xCr_{2-x})O_4$ и карбоната железа $FeCO_3$.

Проведенные исследования материалов с различным содержанием хрома при температурах 100; 150; 200°С и давлении углекислого газа ЗМПа, позволяют сделать вывод о том, что с увеличением температуры скорость локальной коррозии исследуемых материалов уменьшается. Полученные данные можно разместить в характерные ряды в порядке уменьшения скорости коррозии:

При температуре 100°С: **26ХМФА > 15Х5М > 20Х13**

При температуре 150°С: 15Х5М > 26ХМФА > 20Х13

При температуре 200°С: $15X5M \approx 26XM\Phi A \approx 20X13 \approx 0.5$ мм/год

Уменьшение скорости общей коррозии углеродистых сталей с увеличением температуры объясняется увеличением защитных свойств пленки продуктов коррозии состава: (Fe₃O₄; Fe₂O₃) – FeCO₃.

На поверхности материалов с содержанием хрома 5% при увеличении температуры до 150°С образуется смешанная шпинель Fe(Fe_xCr_{2-x})O₄, обладающая сравнительно низкими защитными свойствами. Снижение скорости локальной коррозии при дальнейшем увеличении температуры до 200°С объясняется увеличением защитных свойств слоя FeCO₃ при данной температуре.

Для материалов с содержанием хрома 13% низкая скорость коррозии в исследуемом диапазоне давлений CO₂ и температур, объясняется образованием плотных пленок чистого хромита железа FeCr₂O₄.

3.2. Диаграмма потенциал-рН в системе Fe-CO₂-H₂O

Как уже было отмечено выше, для всех исследованных сталей, по данным ренгеноструктурного анализа, с повышением температуры вероятность обнаружения Fe₃O₄ увеличивается, на фоне достаточно высокой вероятности обнаружения FeCO₃, что, по всей видимости, свидетельствует об образовании двухслойной пленки продуктов коррозии хромит железа – карбонат железа. Данный факт подтверждается построенными диаграммами состояния Fe – CO₂ – H₂O при 100, 150,

200°С, $P(CO_2) = 3 M\Pi a$ и активностях ионов железа в растворе $a_i = 10^{-6} - 1$ моль/л (рис. 24-26). Основные химические и электрохимические равновесия в системе Fe– CO_2 –H₂O приведены в табл. 5. В расчетах равновесий использовали термодинамические данные [11, 87, 90].

Гипотетическая диаграмма Пурбе для системы Fe-CO₂-H₂O при 25 °C и $C_{co_2} = 1$ моль/л для гидратированной формы оксидов, приводится в работе [52]. Растворимость CO₂ в воде при $P_{co_2} = 0,1$ МПа (1 атм) и температуре 20-100 °C составляет порядка 10⁻⁴ моль/л [91]. Таким образом, для обеспечения в воде ~ 1 моль/л необходимо $P_{co_2} \sim 10^4$ атм. В этих условиях сидерит FeCO₃ может образовываться на поверхности α -железа при pH \geq 5 [52].

Таблица 5.

Основные химические и электрохимические

№	Уравнение реакции	$\Delta G_{T}^{\circ} = \Delta H_{T}^{\circ} - T \cdot \Delta S_{T}^{\circ}$, Дж
а	$2H^+ + 2\bar{e} = 2H_2$ (r)	0-0·T
в	$O_2(\Gamma) + 4H^+ + 4\overline{e} = 2H_2O$	-571618 +326,5·T
1	$Fe^{2+} + 2\bar{e} = Fe (\alpha- \phi epp \mu T)$	87935 – 10,034 · T
2	Fe^{3+} + \bar{e} = Fe^{2+}	-21330-178,09·T
3	$FeO_4^{2-} + 8H^+ + 3\bar{e} = Fe^{3+} + 4H_2O$	-710116+246·T
4	$\mathrm{Fe}_{3}\mathrm{O}_{4} + 8\mathrm{H}^{+} + 8\overline{\mathrm{e}} = 3\mathrm{Fe}(\alpha) + 4\mathrm{H}_{2}\mathrm{O}$	179450-382,01·T
5	$Fe_3O_4 + 8H + 2\bar{e} = 3Fe^{2+} + 4H_2O$	-211331+92,05·T
6	$3Fe_2O_3 + 2H^+ + 2\bar{e} = 2Fe_3O_4 + 2H_2O$	87555-142,28·T
7	$Fe_2O_3 + 6H^+ + 2\bar{e} = 2Fe^{2+} + 3H_2O$	-180074+144,81·T
8	$Fe_2O_3 + 6H^+ = 2Fe^{2+} + 3H_2O$	-99342+370,12·T
9	$2FeO_4^{2-} + 10H^+ + 6\bar{e} = Fe_2O_3 + 5H_2O$	-1122400-546,2·T
10	$\mathrm{Fe}_{2}\mathrm{O}_{3} + \mathrm{H}_{2}\mathrm{O} + 2\overline{\mathrm{e}} = 2\mathrm{HFeO}_{2}^{2}$	282786-177,36·T

равновесия в системе Fe-CO₂-H₂O
Таблица 5.

(продолжение)

№	Уравнение реакции	$\Delta G_{_{T}}^{\circ} = \Delta H_{_{T}}^{\circ} - T \cdot \Delta S_{_{T}}^{\circ}, \ \mathcal{J} \mathfrak{K}$
11	$Fe_{3}O_{4} + 2H_{2}O + 2\bar{e} = 2HFeO_{2}^{2} + H^{+}$	409091-194,9·T
12	$2\mathrm{HFeO}_{2}^{2-} + 3\mathrm{H}^{+} + 2\overline{\mathrm{e}} = \mathrm{Fe}(\alpha) + 4\mathrm{H}_{2}\mathrm{O}$	-34880+202,19·T
13	$FeCO_3 + H^+ + 2\bar{e} = Fe(\alpha) + 4HCO_3^-$	94950 -26,82·T
14	$FeCO_3 + 2H^+ + 2\bar{e} = Fe(\alpha) + H_2CO_3$	87210-124,2·T
15	$\mathrm{Fe}^{2+} + 2\mathrm{H}_2\mathrm{CO}_3 = \mathrm{Fe}\mathrm{CO}_3 + 2\mathrm{H}^+$	19837+114,17·T
16	$Fe_{3}O_{4} + 3H_{2}CO_{3} + 2H^{+} + 2\bar{e} = 3FeCO_{3} + 4H_{2}O$	-125600+150,29·T
17	$Fe_{3}O_{4} + 3H_{2}CO_{3} + 5H^{+} + 2\bar{e} = 3FeCO_{3} + 4H_{2}O$	-148700-141,85 · T
18	$HCO_{3}^{-} = CO_{3}^{2-} + H^{+}$	14640 +148,61 · T
19	$H_2CO_3 = HCO_3^- + H^+$	7740 +97,38·T

На диаграмме можно выделить 16 областей преобладания. Области V (FeCO₃ + H₂CO₃) и VII (FeCO₃ + HCO₃⁻) – это области термодинамической устойчивости осадка FeCO₃ на стали. Они определяют термодинамические возможные условия образования осадков сидерита на внутренней поверхности труб.

Замечено, область образования FeCO₃ уменьшается что с увеличением температуры, и, очевидно, при температурах выше 100°С на поверхности стали образуется преимущественно плотная оксидная пленка, состоящая из оксидов железа, которая предотвращает дальнейшее растворение металла. Термодинамические выводы согласуются С полученными результатами по скорости коррозии для стали 26ХМФА.



Рис. 24 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.

Е, В (с.в.э.)



Рис. 25 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. 26. 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.

3.3 Определение области применения трубных сталей с содержанием хрома 1, 5 и 13%

Практическую значимость имеют результаты по исследованию коррозионного поведения материалов, серийно применяющихся для изготовления насосно-компрессорных труб в условиях повышенной температуры и давления углекислого газа в реальных типах эксплуатационных сред [92].

Объектом исследования как и ранее выступали образцы от сталей с содержанием хрома около 1%, а также стали с содержанием хрома 5 и 13%. Химический состав исследуемых образцов приведен в табл. 2.

Испытания проводили гравиметрическим методом по ГОСТ Р 9.905 [72] с использованием автоклавной установки «Cortest».

Испытания проводили в следующих условиях:

 Содержание хлорид-ионов 40346 мг/л; парциальное давление CO₂ - 5 МПа; температура - 130°С; скорость движения среды - 4 м/с; длительность испытаний - 240 часов;

 Содержание хлорид–ионов 19703 мг/л; парциальное давление CO₂ – 0,1 МПа; температура – 90°С; скорость движения среды – 3,1 м/с; длительность испытаний – 240 часов;

Содержание хлорид-ионов 20073 мг/л; парциальное давление CO₂ - 0,05 МПа; температура - 90°С; скорость движения среды - 3,8 м/с; длительность испытаний - 240 часов.

После испытаний оценивали потерю массы образцов и рассчитывали скорость общей коррозии.

По полученным данным построили зависимость скорости общей коррозии от процентного содержания хрома в стали, а также зависимости скорости локальной коррозии исследованных сталей с содержанием хрома 0,02%; 4,70%; 12,54% от температуры (90, 130°С) и давления (0,05; 0,1; 5МПа). Полученные зависимости представлены на рис. 27.

Полученные данные хорошо согласуются с литературными данными по влиянию содержания хрома на коррозионную стойкость [80, 93]. Сталь типа 20Х13 с максимальным содержанием хрома имеет наибольшую коррозионную стойкость. Скорость локальной коррозии образцов из стали 20Х13 не превышает 0,5 мм/год во всем исследованном диапазоне температур и парциальных давлений углекислого газа.



Рис.27. Влияние содержания хрома на скорость коррозии в CO₂содержащей среде.

Изменение скорости коррозии стали с содержанием хрома около 5% при ужесточении условий эксплуатации носит неоднозначный характер. При повышении температуры и парциального давления CO_2 скорость локальной коррозии стали 15Х5М сравнима со скоростями локальной коррозии сталей, легированных хромом $\approx 1\%$. Таким образом, в случае сред с содержанием углекислого газа, повышение легирования сталей хромом с 1 до 5% не приводит к существенному снижению скорости локальной коррозии.

Скорости локальной коррозии образцов из стали 15Х5М и низколегированных сталей (с содержанием хрома около 1%) в средах

парциальным давлением углекислого газа 0,05 МПа (соответствует концентрации растворенного диоксида углерода 400 мг/л) примерно одинаковы и находятся в диапазоне от 0,2 до 0,4 мм/год, и сравнимы со скоростью локальной коррозии стали 13Сг, равной 0,3 мм/год. Таким образом, для обеспечения коррозионной стойкости сталей в средах нефтяных месторождений с содержанием углекислого газа порядка 0,05 МПа (400 мг/л), достаточно применения сталей, легированных 1 % хрома.

На рис. 28 представлена диаграмма по применению хромистых сталей в зависимости от парциального давления углекислого газа и температуры, основанная на результатах проведенных исследований.



Рис. 28 Области применения хромистых сталей в зависимости от парциального давления CO₂ и температуры.

Таким образом, установлено, что среди исследованных сталей с различным содержанием хрома (1, 5 и 13%) наибольшей коррозионной стойкостью в средах с парциальным давлением CO_2 до 5МПа и температурой до 130 °C 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% в средах с парциальным давлением CO₂ до 0,1 МПа и температурой до 90 °C.

По результатам исследования были разработаны технические требования к химическому составу стали для нефтепроводных и насоснокомпрессорных 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» (см. приложение). До настоящего времени трубы успешно эксплуатируются на месторождениях ОАО «Роснефть-Томскнефть ВНК». Глава 4. Исследование влияния неметаллических включений на коррозионную стойкость железоуглеродистых сплавов в средах нефтяных и газовых месторождений

Некоторые авторы [45, 47], аномально высокую скорость локальной коррозии труб нефтепромыслового назначения независимо от марки стали объясняют присутствием в ней включений особенного типа, названных условно коррозионно-активными неметаллическим включениями (КАНВ). Эти оксидно-сульфидные комплексы имеют сложный состав и, как правило, содержат кальций.

4.1 Диаграммы потенциал-рН фазовых составляющих неметаллических включений

В работе [17] рассмотрены термодинамические особенности коррозионно-электрохимического поведения оксидных и сульфидных составляющих так называемых КАНВ в сульфидсодержащих водных средах. Энергии Гиббса реакций взаимодействия алюминатов и силикатов кальция с водой, рассчитанные по справочным данным [11, 13], приведенным в табл. 6.

При 25° С в стандартных условиях термодинамически устойчивыми фазами являются кремнезём (SiO₂), глинозём (Al₂O₃) и силикаты кальция (3CaO·2SiO₂, CaO·SiO₂), обеднённые оксидом кальция. Но и эти силикаты, как видно из общей изотермы реакции:

$$\Delta G_{T} = RT \ln a_{Ca(OH)} + \Delta G_{T}^{0}$$

способны растворяться при концентрации (активности) Ca(OH)₂ в воде порядка 10⁻³ моль/л и ниже. Оксидная составляющая КАНВ – алюминаты и алюмосиликаты кальция разрушаются электролитом за счёт «вымывания» из их состава извести. Очевидно, что этот процесс интенсифицируется в кислой среде, содержащей сероводород.

Таблица 6.

Стандартные энергии Гиббса реакций растворения алюминатов и

Химическая реакция	ΔG [°] 298, кДж
$(CaO)_{T} + H_2O_{(k)} = Ca(OH)_2$	-64,79
$(3CaO \cdot Al_2O_3)_T + 2 H_2O_{(\pi)} = (CaO \cdot Al_2O_3)_T + 2 Ca(OH)_2$	-137,94
$2(\operatorname{CaO} \cdot \operatorname{Al}_2\operatorname{O}_3)_{\mathrm{T}} + \operatorname{H}_2\operatorname{O}_{(\mathfrak{K})} = (\operatorname{CaO} \cdot 2\operatorname{Al}_2\operatorname{O}_3)_{\mathrm{T}} + \operatorname{Ca}(\operatorname{OH})_2$	-22,95
$3(CaO \cdot 2Al_2O_3)_{T} + 2H_2O_{(K)} = (CaO \cdot 6Al_2O_3)_{T} + 2Ca(OH)_2$	-85,23
$(CaO \cdot 6Al_2O_3)_T + H_2O_{(K)} = 6(Al_2O_3)_T + Ca(OH)_2$	-94,08
$(Al_2O_3)_T + 3H_2O_{(k)} = 2Al(OH)_3$	+15,86
$(3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2)_{\text{T}} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{\tiny XM})} = (2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2)_{\text{T}} + \text{Ca}(\text{OH})_2$	-85,30
$2(2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2)_{\text{T}} + \text{H}_2\text{O}_{(\textbf{x})} = (3\text{CaO}\cdot2\text{SiO}_2)_{\text{T}} + \text{Ca(OH)}_2$	-37,58
$(3\text{CaO}\cdot2\text{SiO}_2)_{\text{T}} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{K})} = 2(\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2)_{\text{T}} + \text{Ca(OH)}_2$	+18,48
$(\operatorname{CaO} \cdot \operatorname{SiO}_2)_{\mathrm{T}} + \operatorname{H}_2 \operatorname{O}_{(\mathrm{K})} = (\operatorname{SiO}_2)_{\mathrm{T}} + \operatorname{Ca}(\operatorname{OH})_2$	+19,27

силикатов кальция при 25 °С

На рис. 29 представлена диаграмма электрохимического равновесия сероводорода в воде, на которой можно выделить девять областей термодинамической устойчивости различных фазовых составляющих системы H₂S-H₂O: сероводородной кислоты (H₂S), гидросульфит-ионов (HS⁻), свободной серы (S), тиосульфат-ионов (S₂O₃²⁻), гидросульфит-ионов (HSO₃⁻) сернистой кислоты (H₂SO₃), гидросульфат-ионов (HSO₄⁻), сульфат-ионов (SO₄²⁻) и персульфат-ионов (S₂O₈²⁻).

Результаты расчётов основных химических и электрохимических равновесий с участием алюминатов и силикатов кальция приведены в табл. 7 и на рис. 30-31.



Рис.29 Диаграмма потенциал – pH систем H₂S – H₂O

На диаграмме потенциал-рН системы алюминаты кальция (mCaO·nAl₂O₃)- H₂S-H₂O при 25 °C, 1 атм. (воздух) и a_i =10⁻³ моль/л (рис. 30) выделяются 33 области преобладания: I - Al + CaH₂ + H₂S; II - Al + CaH₂ + HS⁻; III - CaH₂ + H₂AlO₃⁻, HS⁻; IV - CaH₂ + Al₂O₃ + HS⁻; V - CaH₂ + Al₂O₃ + H₂S; VI - CaH₂ + Al³⁺, H₂S; VII - Ca²⁺, Al³⁺, H₂S; VIII - Ca(OH)₂ + Al³⁺, H₂S; IX - Al₂O₃ + Ca(OH)₂ + H₂S; X - Al₂O₃ + Ca(OH)₂ + HS⁻; XI - Ca(OH)₂ + H₂AlO₃⁻, HS⁻; XII - Ca(OH)₂ + S₂O₃²⁻, H₂AlO₃⁻; XIII - Al₂O₃ + Ca(OH)₂ + S; XV - Al₂O₃ + Ca(OH)₂ + HSO₃⁻; XVI - Ca(OH)₂ + HSO₃⁻; XVI - Ca(OH)₂ + Al³⁺, HSO₃⁻; XVII - Ca(OH)₂ + Al³⁺, S₂O₃²⁻; XVIII - Ca(OH)₂ + S; Al₂O₃ + Ca(OH)₂ + Al³⁺, HSO₃⁻; XVII - Ca(OH)₂ + Al³⁺, H₂SO₃²⁻; XVIII - Ca(OH)₂ + S⁺, Al³⁺, S₂O₃²⁻; XVIII - Ca(OH)₂ + S⁺, Al³⁺, H₂SO₃²⁻; XVIII - Ca(OH)₂ + Al³⁺, Ca²⁺; XX - Ca(OH)₂ + Al³⁺, H₂SO₃; XXI - Ca²⁺, Al³⁺, Ca²⁺; XX - Ca(OH)₂ + Al³⁺, H₂SO₃; XXI - Ca²⁺, Al³⁺, Ca²⁺; XX - Ca(OH)₂ + Al³⁺, H₂SO₃; XXI - Ca²⁺, Al³⁺, Ca²⁺; XX - Ca(OH)₂ + Al³⁺, H₂SO₃; XXI - Ca²⁺, Al³⁺, Ca²⁺; XX - Ca(OH)₂ + Al³⁺, H₂SO₃; XXI - Ca²⁺, Al³⁺, Ca²⁺; XX - Ca(OH)₂ + Al³⁺, H₂SO₃; XXI - Ca²⁺, Al³⁺, Ca²⁺; XX - Ca(OH)₂ + Al³⁺, Ca²⁺, Al³⁺, Ca²⁺, Al³⁺, Ca²⁺; XX - Ca(OH)₂ + Al³⁺, Ca²⁺, Al³⁺, Ca²⁺, Al³⁺, Ca²⁺; XX - Ca(OH)₂ + Al³⁺, Ca²⁺, Al³⁺, Ca²⁺, Al³⁺, Ca²⁺; XX - Ca(OH)₂ + Al³⁺, Ca²⁺, Al³⁺, Ca²⁺, Al³⁺, Ca²⁺; Al³⁺, Ca²⁺; XX - Ca(OH)₂ + Al³⁺, Ca²⁺, Al³⁺, Ca²⁺, Al³⁺, Ca²⁺; Al³⁺, Ca²⁺, Al³⁺, Ca²⁺, Al³⁺, Ca²⁺; Al³⁺, Ca²⁺; Al³⁺

Al³⁺, H₂SO₃; XXII - Ca²⁺, Al³⁺, HSO₄⁻; XXIII - Ca(OH)₂ + Al³⁺, HSO₄⁻; XXIV - $Ca(OH)_2 + Al^{3+}$, SO_4^{2-} ; XXV - $Al_2O_3 + Ca(OH)_2 + SO_4^{2-}$; XXVI - $Ca(OH)_2 + Ca(OH)_2 + Ca(O$ $H_2AlO_3^-$, SO_4^{2-} ; XXVII - $CaO_2 + H_2AlO_3^-$, SO_4^{2-} ; XXVIII - $Al_2O_3 + CaO_2 + CaO$ SO_4^{2-} ; XXIX - Al₂O₃ + Ca(OH)₂ + S₂O₈²⁻; XXX - Ca(OH)₂ + Al³⁺, S₂O₈²⁻; XXXI - Ca^{2+} , Al^{3+} , $S_2O_8^{2-}$; XXXII - $CaO_2 + Al^{3+}$, $S_2O_8^{2-}$; XXXIII - $Al_2O_3 + CaO_2 + Al^{3+}$, $S_2O_8^{2-}$; XXXIII - $Al_2O_3 + CaO_2 + Al^{3+}$, $S_2O_8^{2-}$; XXXIII - $Al_2O_3 + CaO_2 + Al^{3+}$, $S_2O_8^{2-}$; XXXIII - $Al_2O_3 + CaO_2 + Al^{3+}$, $S_2O_8^{2-}$; XXXIII - $Al_2O_3 + CaO_2 + Al^{3+}$, $S_2O_8^{2-}$; XXXIII - $Al_2O_3 + CaO_2 + Al^{3+}$, $S_2O_8^{2-}$; XXXIII - $Al_2O_3 + CaO_2 + Al^{3+}$, $S_2O_8^{2-}$; $S_$ S₂O₈²⁻ Как видно из диаграммы, в кислых (pH<4) и щелочных (pH>11) средах термодинамически неустойчивы все возможные фазы системы CaO-Al₂O₃, включая корунд. В модельном растворе состава NaCl – 5%, СН₃СООН – 0.5 %, H₂S – 2400-3400 мг/л, используемом для определения стойкости сталей к общей коррозии и водородному растрескиванию в сульфидсодержащих средах, рН 3-4, все алюминаты кальция подвергаются растворению с переходом в раствор кальция в виде Ca(OH)₂, а алюминия — в виде свободных ионов Al³⁺. Здесь лимитирующим звеном процесса, по-видимому, является низкая растворимость гидроксида кальция в воде.

Таблица 7.

Основные химические и электрохимические равновесия в водных системах с участием алюминатов и силикатов (MnS, CaS, MgS) и сероводорода при 25 °C, 1 атм. (воздух) и *a*_i= 10⁻³ моль/л

N⁰	Электродная реакция	Выражение для
		электродного
линии		потенциала,
		В или рН раствора
а	$2H^+ + 2\bar{e} = H_2; P_{H_2} \cong 10^{-4}$ атм (0,01об.% воздуха)	0,186-0,0591pH
в	$O_2 + 4H^+ + 4\bar{e} = 2H_2O; P_{O_2} \cong 0,21$ атм	1,219-0,0591pH
1	$H_2S = HS^- + H^+$	рН 7,00
2	$S_2O_3^{2-} + 8H^+ + 8\overline{e} = 2HS^- + 3H_2O$	0,223-0,0591pH
3	$S_2O_3^{2-} + 10H^+ + 8\overline{e} = 2H_2S + 3H_2O$	0,327- 0,0739рН
4	$S + 2H^+ + 2\overline{e} = H_2S$	0,2305-0,0591pH

Таблица 7.

(продолжение)

N⁰	Электродная реакция	Выражение для
		электродного
линии		потенциала,
		В или рН раствора
5	$S_2O_3^{2-} + 6H^+ + 4\overline{e} = 2S + 3H_2O$	0,424-0,0887pH
6	$2SO_4^{2-} + 10H^+ + 8\overline{e} = S_2O_3^{2-} + 5H_2O$	0,529-0,0739pH
7	$2HSO_3^{-} + 4H^+ + 4\overline{e} = S_2O_3^{-2} + 3H_2O$	0,447-0,0591pH
8	$\mathrm{SO_4}^{2-} + 3\mathrm{H}^+ + 2\overline{\mathrm{e}} = \mathrm{HSO_3}^- + \mathrm{H_2O}$	0,609-0,0887pH
9	$H_2SO_3 = H^+ + HSO_3^-$	рН 3,08
10	$2H_2SO_3 + 2H^+ + 4\overline{e} = S_2O_3^{2-} + 3H_2O$	0,356-0,0295pH
11	$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2\overline{e} = H_2SO_3 + H_2O$	0,700-0,1182pH
12	$H_2SO_3 + 4H^+ + 4\overline{e} = S + 3H_2O$	0,390-0,0591pH
13	$HSO_4^- = SO_4^{-2-} + H^+$	рН 2,00
14	$HSO_4^- + 3H^+ + 2\overline{e} = H_2SO_3 + H_2O$	0,641-0,0887pH
15	$S_2O_8^{2-} + 2\overline{e} = 2SO_4^{2-}$	2.10
16	$S_2O_8^{2-} + 2H^+ + 2\overline{e} = 2HSO_4^{}$	2,211-0,0591pH
17	$Ca(OH)_2 + 4H^+ + 4\overline{e} = CaH_2 + 2H_2O$	-1,122-0,0591pH
18	$Ca^{2+} + 2H^{+} + 4\overline{e} = CaH_2$	-1,089-0,0295pH
19	$Ca(OH)_2 + 2H^+ = Ca^{2+} + 2H_2O$	pH -1,11
20	$CaO_2 + 2H^+ + 2\overline{e} = Ca(OH)_2$	2,378-0,0591pH
21	$CaO_2 + 4H^+ + 3\overline{e} = Ca^{2+} + 2H_2O$	2,313-0,1182pH
22	$H_2AlO_3^{2-} + 4H^+ + 3\overline{e} = Al + 3H_2O$	-1,286-0,0788pH
23	$Al_2O_3 + 6H^+ + 6\overline{e} = 2Al + 3H_2O$	-1,503-0,0591pH
24	$Al^{3+} + 3\overline{e} = Al$	-1,722
25	$2Al^{3+} + 3H_2O = Al_2O_3 + 6H^+$	pH 3,71
26	$2H_2AIO_3^{2-} + 2H^+ = AI_2O_3 + 3H_2O$	pH 10,98
27	$\operatorname{SiO}_3^- + 6\operatorname{H}^+ + 4\overline{\operatorname{e}} = \operatorname{Si} + 3\operatorname{H}_2\operatorname{O}$	-0,499-0,0887pH

Таблица 7.

No	Электродная реакция	Выражение для
		электродного
линии		потенциала,
		В или рН раствора
28	$\operatorname{SiO}_2 + 4\operatorname{H}^+ + 4\overline{\operatorname{e}} = \operatorname{Si} + 2\operatorname{H}_2\operatorname{O}$	-0,857-0,0591pH
29	$\mathrm{SiO}_2 + \mathrm{H}_2\mathrm{O} = \mathrm{SiO}_3^- + 2\mathrm{H}^+$	рН 12,44
30	$Mn^{2+} + 2\overline{e} = Mn$	-1,092
31	$MnS + H^+ + 2\overline{e} = HS^- + Mn$	1,062-0,0295pH
32	$MnS + H^+ = Mn^{2+} + HS^-$	рН 7,01
33	$2Mn_{3}O_{4} + 3S_{2}O_{3}^{2} + 34H^{+} + 28\overline{e} = 6MnS + 17H_{2}O$	0,401-0,0718pH
34	$Mn_3O_4 + 8H^+ + 2\overline{e} = 3Mn^{2+} + 4H_2O$	2,079-0,2364pH
35	$2Mn^{2+} + S_2O_3^2 + 6H^+ + 8\overline{e} = 2MnS + 3H_2O$	0,120-0,0443 pH
36	$MnS_2 + Mn^{2+} + 2\overline{e} = 2MnS$	-0,249
37	$MnS_2 + 4H^+ + 2\overline{e} = Mn^{2+} + 2H_2S$	0,226-0,1182pH
38	$Mn^{2+} + S_2O_3^{2-} + 6H^+ + 6\overline{e} = MnS_2 + 3H_2O$	0,243-0,0591pH
39	$Mn^{2+} + 2S + 2\overline{e} = MnS_2$	-0,119
40	$3Mn_2O_3 + 2H^+ + 2\overline{e} = 2Mn_3O_4 + H_2O$	0,846-0,0591pH
41	$2\mathrm{MnO}_2 + 2\mathrm{H}^+ + 2\overline{\mathrm{e}} = \mathrm{Mn}_2\mathrm{O}_3 + \mathrm{H}_2\mathrm{O}$	0,926-0,0591pH
42	$Mn_2O_3 + 6H^+ + 2\overline{e} = 2Mn^{2+} + 3H_2O$	1,667-0,1773рН
43	$MnO_2 + 4H^+ + 2\overline{e} = 2Mn^{2+} + 2H_2O$	1,3145-0,1182pH
44	$Mn^{3+} + \overline{e} = Mn^{2+}$	1,510
45	$MnO_2 + 4H^+ + \overline{e} = Mn^{3+} + 2H_2O$	1,117-0,2364pH
46	$MnO_4^- + 4H^+ + 3\overline{e} = MnO_2 + 2H_2O$	1,636-0,0788pH
47	$Mg(OH)_2 + 4H^+ + 4\overline{e} = MgH_2 + 2H_2O$	-0,828-0,0591pH
48	$Mg^{2+} + 2H^{+} + 4\overline{e} = MgH_2$	-1,130-0,0295рН
49	$Mg(OH)_2 + 2H^+ = Mg^{2+} + 2H_2O$	рН 9,97
50	$MgO_2 + 2H^+ + 2\overline{e} = Mg(OH)_2$	1,360-0,0591pH
51	$MgO_2 + 4H^+ + 2\overline{e} = Mg^{2+} + 2H_2O$	1,945-0,1182pH

Диаграмма электрохимического равновесия силикатов кальция В сульфидсодержащих средах представлена на рис. 31. На ней выделяются 26 областей термодинамической устойчивости различных фазовых составляющих системы: $I - Si + CaH_2 + H_2S$; II - Si + CaH₂ + HS⁻; III - Si + $Ca(OH)_2 + HS^{-}; IV - Si + Ca(OH)_2 + H_2S; V - Si + Ca^{2+}, H_2S; VI - SiO_2 + H_2S$ $Ca(OH)_2 + HS^-$; VII - $SiO_2 + Ca(OH)_2 + H_2S$; VIII - $SiO_2 + Ca(OH)_2 + HS^-$; IX $-SiO_2 + Ca(OH)_2 + S_2O_3^{2-}$; X - SiO₂ + Ca(OH)₂ + HSO₃⁻; XI - SiO₂ + Ca(OH)₂ + S; XII - SiO₂ + S + Ca²⁺; XIII - SiO₂ + Ca(OH)₂ + H₂SO₃; XIV - SiO₂ + Ca²⁺, H_2SO_3 ; XV - SiO₂ + Ca²⁺, HSO₄; XVI - SiO₂ + Ca(OH)₂ + HSO₄; XVII - SiO₂ + $Ca(OH)_2$ + SO_4^{2-} ; XVIII - SiO_2 + CaO_2 + SO_4^{2-} ; XIX - SiO_2 + $Ca(OH)_2$ + $S_2O_8^{2-}$; XX – SO₂ + Ca²⁺, $S_2O_8^{2-}$; XXI - SiO₂ + CaO₂ + S₂O₈²⁻; XXII - Ca(OH)₂ $+ SiO_3^{2-}, HS^-; XXIII - Ca(OH)_2 + SiO_3^{2-}, S_2O_3^{2-}; XXIV - Ca(OH)_2 + SiO_3^{2-},$ SO_4^{2-} ; XXV - CaO₂ + SiO₃²⁻, SO₄²⁻; XXVII - CaO₂ + SiO₃²⁻, S₂O₈²⁻. Коррозионно-электрохимическая устойчивость силикатов кальция обусловлена повышенной химической стойкостью SiO₂ во всех средах, кроме крепких щелочей (pH>12, области XXII - XXVI). Таким образом, содержание кремнезёма в оксидной составляющей КАНВ лимитирует скорость разрушения включений алюмосиликатов кальция.

Диаграммы потенциал - pH систем MnS - H₂O, CaS - H₂O, MgS - H₂O при 25 °C, 1 атм. (воздух) и a_i = 10⁻³ моль/л представлены на рис. 32-34.

На диаграмме электрохимического равновесия сульфида марганца (рис. 32) выделяются 20 областей преобладания: I – Mn + H₂S; II – Mn + HS⁻; III – MnS; IV – Mn²⁺ + H₂S; V – MnS₂ + Mn²⁺; VI – S + Mn²⁺; VII - Mn²⁺, S₂O₃²⁻; VIII – Mn₃O₄ + S₂O₃²⁻; XI – Mn₃O₄ + SO₄²⁻; X - Mn²⁺, HSO₃⁻; XI – Mn²⁺, SO₄²⁻; XII – Mn²⁺, H₂SO₃; XIII – Mn²⁺, HSO₄⁻; XIV – Mn₂O₃ + SO₄²⁻; XV – MnO₂ + SO₄²⁻; XVI – Mn³⁺, HSO₄⁻; XVII – MnO₂ + HSO₄⁻; XVIII – MnO₄⁻, SO₄²⁻; XII – MnO₄⁻, SO₄²⁻; XI – MnO₄⁻, SO₄²⁻; XII – MnO₄⁻, SO₄²⁻; XV – MnO₄⁻, S₂O₈². В отличие от предшествующего варианта диаграммы потенциал – pH системы MnS –

H₂O [17] здесь более полно учтено многообразие оксидных образований между сером и кислородом в воде.

Область III 32 — ЭТО область иммунности, на рис. т.е. термодинамической устойчивости сульфида марганца. Области IV - VII, Х - XIII и XVI - области активного растворения сульфида с переходом марганца в раствор в виде ионов Mn²⁺. Области VIII, IX, XIV и XV области окисления (оксидной пассивации) сульфидной фазы. Области I и II области катодного восстановления сульфида до металлического марганца. Области XVIII – XX – области перепассивации марганца. Как видно из данных термодинамического расчёта, MnS термодинамически неустойчив в кислых средах, поэтому активно растворяется в водных средах, содержащих сероводород.

Диаграмма электрохимического равновесия сульфида кальция в воде приведена на рис. 33.

На ней можно выделить 18 областей преобладания: I - CaH₂ + H₂S; II - CaH₂ + HS⁻; III - Ca²⁺, H₂S; IV - Ca(OH)₂ + H₂S; V - Ca(OH)₂ + HS⁻; VI - S + Ca²⁺; VII - S + Ca(OH)₂; VIII - Ca(OH)₂ + S₂O₃²⁻; IX - Ca(OH)₂ + HSO₃⁻; X - Ca(OH)₂ + H₂SO₃; XI - Ca²⁺, H₂SO₃; XI - Ca²⁺, HSO₄⁻; XIII - Ca(OH)₂ + HSO₄⁻; XIV - Ca(OH)₂ + SO₄²⁻; XV - CaO₂ + SO₄²⁻; XVI - CaO₂ + S₂O₈²⁻; XVII - Ca²⁺, S₂O₈²⁻; XVII - Ca²⁺, S₂O₈²⁻; XVIII - Ca²⁺, S₂O₈²⁻; XVIII - CaO₂ + S₂O₈²⁻. 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 Ca(OH)₂. Выше линий 20 и 21 – это пероксид кальция.

На диаграмме потенциал – pH системы MgS - H₂O (рис. 34) можно выделить 16 областей термодинамической устойчивости различных составляющих системы: I – MgH₂ + H₂S; II - MgH₂ + HS⁻; III – Mg²⁺, H₂S; IV - Mg²⁺, HS⁻; V - Mg(OH)₂ + HS⁻; VI - S + Mg²⁺; VII - Mg²⁺, S₂O₃²⁻; VIII -Mg²⁺, S₂O₈²⁻; IX - Mg²⁺, HSO₃⁻; X - Mg²⁺, H₂SO₃; XI - Mg²⁺, HSO₄⁻; XII - Mg^{2+} , SO_4^{2-} ; XIII - $Mg(OH)_2 + SO_4^{2-}$; XIV - $MgO_2 + SO_4^{2-}$; XV - $MgO_2 + HSO_4$; XVI - $MgO_2 + S_2O_8^{2-}$.

Как и сульфид кальция, сульфид магния термодинамически неустойчив во всей области pH и потенциалов. Однако, в отличие от CaS, где основным продуктом растворения является малорастворимое соединение Ca(OH)₂, при pH<10 MgS растворяется в активном состоянии в виде иона Mg^{2+} .

В составе КАНВ сульфидная составляющая включений представляет собой комплексный сульфид (Ca, Mg, Mn)S. Так КАНВ типа 2 по экспериментальным данным [94] содержит примерно (в мол. %): MnS – 43, CaS – 37, MgS – 20. Если рассматривать сульфидную фазу в рамках однопараметрического приближения обобщенной теории «регулярных» ионных растворов [95], приняв энергии смешения $Q_{CaS-MgS} \cong 12,5$ кДж/г- $Q_{CaS-MnS} \cong 25,0 \ \kappa \ Д$ ж/г-ион и $Q_{MgS-MnS} \cong 20,0 \ \kappa \ Д$ ж/г-ион, активности ион, компонентов в твёрдом растворе (стандартное состояние – чистый сульфид гексагональной структуры типа NiAs) при 25 °C составят $a_{CaS} = 2,6; a_{MgS} =$ *a*_{MnS} = 1,5. Значит, комплексный сульфид данного состав, 2.9 и образовавшийся в жидком или кристаллизующемся металле, уже сам является термодинамически неустойчивой фазой при комнатной температуре. Как видно из рис. 32-34, термодинамическая устойчивость сульфидов в нейтральных и кислых средах увеличивается в ряду MgS→CaS→MnS. 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 рН 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.30 Диаграммы потенциал – pH систем алюминаты кальция (mCaO·nAl₂O₃) - H₂S – H₂O и a_i =10⁻³ моль/л.



Рис. 31 Диаграмма потенциал-рН системы силикаты кальция (mCaO·nSiO₂) при 25 °C, 1 атм. (воздух) и *a*_i=10⁻³ моль/л.



Рис. 32 Диаграмма потенциал-рН системы MnS-H₂O-H₂S при 25 °C, 1 атм. (воздух) и a_i =10⁻³ моль/л.



Рис. 33 Диаграмма потенциал-рН системы CaS-H₂O при 25 °C, 1 атм. (воздух) и $a_i=10^{-3}$ моль/л.



Рис. 34 Диаграмма потенциал-рН системы MgS-H₂O при 25 °C, 1 атм. (воздух) и $a_i=10^{-3}$ моль/л.

4.2 Изучение влияния природы неметаллических включений на коррозионную стойкость углеродистых сталей

Материалом исследования в работе [96] служили образцы из углеродистых сталей, выплавленных по двум принципиально разным технологиям – углеродистые стали обыкновенного качества Ст.3 и Ст.3 сп без модифицирования кальцийсодержащими лигатурами и высококачественные трубные стали 20С и 20КТ, рафинированные и модифицированные кальцийсодержащими лигатурами.

Химический состав исследованных сталей представлен в табл. 2.

На исследуемых образцах определили уровень загрязненности традиционными неметаллическими включениями по ГОСТ 1778 [70] и уровень загрязненности КАНВ.

На образцах сталей Ст.3 и Ст.3сп обнаружены преимущественно строчечные сульфиды порядка 4 балла по эталонным шкалам (рис. 35 (а)), тогда как образцы сталей 20КТ достаточно чистые по неметаллическим включениям (рис. 35 (б)).



Рис. 35 Поля зрения образцов из стали 3сп (а) и 20КТ (б) при 100кратном увеличении.

Типичный вид и состав включений на образцах исследованных сталей представлен на рис. 36-38.





S Ka1





Fe Ka1

Mn Ka1

Рис. 36 Вид включений сульфида марганца на образцах стали 3 сп. В режиме картирования.

На образцах сталей 20С и 20КТ преимущественно обнаружены включения на основе алюмосиликатов кальция (КАНВ 1) (рис. 37) и алюмосиликатов в оболочке из сульфида кальция (КАНВ 2) (рис. 38).

Результаты определения количества коррозионно-активных неметаллических включений представлены в табл. 8.







O Ka1



Рис. 37 Вид включений алюмосиликатов кальция на образцах из стали 20КТ в режиме картирования



Рис. 38 Вид включений алюминатов кальция в оболочке из сульфида кальция (КАНВ2) в режиме картирования.

Следует отметить 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 [73], по результатам испытаний определяли коэффициент питингообразования.

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 определяли гравиметрическим методом по потере массы после выдержки образцов в газожидкостном потоке. Внешний вид образцов после испытаний в байпасной линии представлен на рис. 39.

Обобщенные данные по результатам определения количества КАНВ, а также лабораторных и промысловых испытаний по определению скорости коррозии приведены в табл. 8.

Из анализа результатов видно, что наблюдается зависимость коэффициента питтингообразования и скорости коррозии образцовсвидетелей на Самотлорском месторождении от общего содержания серы в стали (рис. 40, 41).



Рис. 39. Внешний вид образцов после испытаний в байпасной линии Самотлорского месторождения: а) Ст.3сп, б) Ст.3, в)20С, г) 20КТ

Таблица 8.

Результаты испытаний сталей, выплавленных по различным

					Скорость коррозии в
Monwo	Содержание S, %	КАНВ	КАНВ	Коэфф.	условиях
марка		1 типа,	2 типа,	ПИТТИНГО -	Самотлорского
Стали		шт/мм ²	шт/мм ²	образования	месторождения,
					мм/год
Ст.3сп	0,015	$0^{\pm 0,3}$	$0^{\pm 0,3}$	$3,2^{\pm0,1}$	$1,8^{\pm0,3}$
Ст.3	0,029	$0^{\pm 0,3}$	$0^{\pm 0,3}$	$5,0^{\pm0,2}$	$7,3^{\pm0,3}$
20C	0,007	$5^{\pm 0,3}$	$0^{\pm 0,3}$	$2,4^{\pm0,1}$	$0,6^{\pm 0,1}$
20KT	0,003	$1^{\pm 0,3}$	$0^{\pm 0,3}$	$1,8^{\pm0,1}$	$1,0^{\pm 0,2}$

технологическим схемам



Рис. 40 Зависимость коэффициента питтингообразования от содержания серы в стали (R²=0,99)



Рис. 41 Зависимость скорости коррозии образцов-свидетелей на Самотлорском месторождении от содержания серы в стали (R²=0,89).

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, был сделан вывод о том, что определяющее влияние на развитие процессов локальной коррозии исследуемых образцов оказало содержание именно сульфидных включений в стали, что согласуется с термодинамическими данными [94]. Согласно [94] различные составляющие неметаллических включений способны разрушаться под действием водной нейтральной коррозионной среды в следующей последовательности: MgS \rightarrow CaS \rightarrow MnS \rightarrow алюминаты кальция \rightarrow Al₂O₃. Скорости саморастворения (гидролиза) сульфидов MgS, CaS и MnS намного выше чем у металлической матрицы и оксидных составляющих.

Вследствие большего количества сульфидных включений (рис. 35), стали обыкновенного качества (Ст 3 и Ст. 3 сп) оказались более подвержены процессам локальной коррозии, чем трубные стали 20С и 20КТ, что подтверждается результатами как лабораторных, так и промысловых испытаний.

Определяющего влияния алюминатов кальция, образование которых обусловленно особенностями современной технологии выплавки И разливки высококачественных трубных сталей и относимых некоторыми авторами [97] 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 другая неоднородность, приводящая к любая 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.

Другим свидетельством в пользу отсутствия влияния КАНВ 1 типа на стойкость промысловых труб к локальной коррозии является результат эксперимента в байпасной линии Самотлорского месторождения из модификаций 20, применяющихся стали лля изготовления нефтегазопроводных труб (20С,20Ф, 20В 20 КТ) [98]. В байпасную линию были установлены полноразмерные образцы в виде патрубков с фланцевыми креплениями (рис. 42). Срок эксплуатации опытных образцов на момент снятия составил 3 года. Было проведено комплексное исследование свойств металла, В т.ч. определение количества включений установления неметаллических ДЛЯ 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.



Рис. 42 Внешний вид байпасной линии на Самотлорском месторождении

Глава 5. Исследование коррозионной стойкости трубных сталей к бактериальной коррозии

По результатам коррозионных мониторингов крупных нефтепромысловых компаний одной из многих причин возникновения повреждений оборудования является в том числе и жизнедеятельность сульфатвосстанавливающих бактерий, которые привносятся в пласты поверхностными водами системы поддержания пластового давления. Степень заражения СВБ может достигать 80-90 % [50, 59].

Наряду с известными способами защиты металлов от биокоррозии, которые основаны на применении химических бактерицидов и фунгицидов, разрабатываются другие, базирующиеся на рациональном подборе и использовании в конструкциях металлических материалов, стойких к биокоррозии [99,100].

В [101] анализируется влияние химического состава материалов, применяющихся для изготовления насосно-компрессорных труб из сталей марок 32Г2, 26ХМФА-2, 15Х5М на стойкость их к бактериальной коррозии.

Химический состав исследуемых сталей приведен в таблице 2. Испытания проводили гравиметрическим методом по ГОСТ 9.905 [72], а также электрохимическим методом по ГОСТ 9.912 [74].

Испытания гравиметрическим методом проводили в среде Постгейта С на базе 5 %-ного раствора NaCl. Для оценки вклада бактериальной среды провели испытания в среде Постгейта С на базе 5%-ного раствора NaCl в отсутствие СВБ. Результаты определения скорости коррозии гравиметрическим методом представлены в табл. 9.

Из данных таблицы видно, что в среде без СВБ скорость коррозии исследуемых образцов практически не отличается друг от друга и находится в пределах погрешности эксперимента, в присутствии СВБ скорость коррозии стали 32Г2 увеличивается на порядок, а для сталей 26ХМФА-2 и 15Х5М в два раза.

Таблица 9.

Марка	32Г2	26ХМФА-2	15X5M	
Скорость коррозии,	Среда Постгейта С, 5% NaCl с СВБ	$0,20^{\pm 0,01}$	$0,01^{\pm 0,001}$	$0,02^{\pm 0,002}$
мм/год	Среда Постгейта С,	$0,03^{\pm0,01}$	$0,02^{\pm 0,01}$	$0,02^{\pm 0,01}$
	5% NaCl без СВБ			

Значения скорости коррозии

Прямым подтверждением протекания биокоррозии является также то, что концентрация сульфид-ионов (измеренная методом йодометрического титрования) в среде, зараженной СВБ превышала концентрацию сульфид-ионов в среде без СВБ в среднем в три раза и рН среды без СВБ был выше (7,3 ед. рН), чем в среде с СВБ (6,5 ед. рН).

Исследование склонности представленных материалов к бактериальной коррозии проводили также электрохимическим методом по ГОСТ 9.912 [74].

Для каждой серии потенциометрических измерений построили зависимости средних значений потенциала коррозии от времени эксперимента. Также построили зависимости потенциала от силы тока при скорости развертки потенциала 0,5мВ/с. Данные представлены на рис. 43-47.



Рис. 43 График зависимости среднего значения E_{κ} от времени эксперимента для стали 32Г2



Рис. 44 График зависимости среднего значения E_к от времени эксперимента для стали 26XMФА-2



Рис. 45 График зависимости среднего значения E_{κ} от времени эксперимента для стали 15X5M



Рис. 46 Потенциодинамические кривые образцов сталей в среде без СВБ



Рис. 47 Потенциодинамические кривые образцов сталей в среде с СВБ

Разница потенциалов коррозии для исследуемых сталей в стерильной среде и среде с СВБ уменьшается в ряду: $32\Gamma 2 > 26 XM \Phi A - 2 > 15 X5 M$, что свидетельствует о меньшей склонности к развитию коррозии под действием СВБ для стали 15Х5М. Из сопоставления данных потенциала коррозии исследуемых материалов видно, что введение СВБ смещает потенциал образцов В положительную коррозии исследуемых область, что свидетельствует либо о блокировании поверхности и замедлении анодной реакции, либо о деполяризации катодного процесса, при которой происходит прием электронов деполяризатором, И увеличении тока коррозии. Стабилизация во времени электродного потенциала исследуемых сталей может происходить только при облегчении катодного процесса [102].

Объяснение такому поведению сталей может быть дано на основе представлений о влиянии сероводорода на электродные реакции, которые основаны на предположении образования промежуточных соединений, играющих роль поверхностных катализаторов процесса [93].

Так, усиление анодной реакции ионизации железа сероводородом согласно механизма, предложенного 3. А. Иофа, описывается схемой:

$$Fe + H_2S + H_2O \rightarrow Fe(HS^-) + H_3O^+$$
$$Fe(HS^-)_{a\partial c} \rightarrow (FeHS)^+ + 2e$$
$$(FeHS)^+ + H_3O^+ \rightarrow Fe^{2+} + H_2S + H_2O$$

При образовании хемосорбированного катализатора Fe(HS⁻)_{алс}, на поверхности металла прочная связь атомов железа с серой приводит к ослаблению связи между ионами металла В поверхностном слое кристаллической решетки, что и облегчает их ионизацию. На завершающем этапе анодной реакции образующийся комплекс (FeHS)⁺ разлагается, а сероводород регенерируется. Увеличению скорости анодного процесса способствует и сдвиг электродного коррозии потенциала железа в отрицательную сторону в результате взаимодействия в приэлектродной зоне
ионов двухвалентного железа с сульфидами по реакции $Fe^{2^+} + HS^- \rightarrow FeS + H^+$ и снижения приэлектродной концентрации ионов Fe^{2^+} .

Механизм действия сероводорода на катодную реакцию имеет вид:

$$Fe + HS^{-} \rightarrow Fe(HS^{-})_{a\partial c}$$

$$Fe(HS^{-})_{a\partial c} + H_{3}O^{+} \leftrightarrow Fe(H-S-H)_{a\partial c} + H_{2}O$$

$$Fe(H-S-H)_{a\partial c} + e \rightarrow Fe(HS^{-})_{a\partial c} + H_{a\partial c}.$$

Ускорение катодного процесса связано с адсорбцией HS⁻ ионов. Они могут ускорять разряд ионов водорода за счет возникновения адсорбционного потенциала отрицательного знака. HS⁻ ионы не меняют дифференциальную емкость железа и снижают водородное перенапряжение. Из приведенной схемы следует, что сероводород непосредственно в катодной реакции не участвует, а является лишь катализатором, ускоряющим разряд ионов водорода. Последняя стадия приведенной схемы, как наиболее замедленная, лимитирует общую скорость катодного процесса [93].

Таким образом, смещение потенциала коррозии в положительную область происходит в результате деполяризации катодного процесса.

Для поляризационных кривых определили коэффициент Тафеля с помощью программного обеспечения EChem Analysis Gamry. Коэффициенты Тафеля, определенные для анодных участков поляризационных кривых в среде с СВБ, составляют: для стали 32Г2 – 0,036, для стали - 26ХМФА-2 – 0,035, для стали 15Х5М – 0,056. Сопоставив данные о стационарном потенциале и коэффициентах наклона анодной кривой можно сделать вывод, что анодная реакция на стали 15Х5М протекает в меньшей степени. Объяснением такому поведению стали 15Х5М, по видимому, является повышенное содержание хрома, способного замедлять анодную реакцию растворения железа.

Кроме того, существенное влияние на кинетику коррозионного процесса оказывают продукты коррозии железа с общей формулой Fe_xS, образующиеся в сероводородсодержащих средах, которые могут обладать некоторыми защитными свойствами или стимулировать коррозионный процесс.

Структура и защитные свойства сульфидов на поверхности стали зависят от внешних и внутренних факторов. Внешние факторы определяются условиями образования сульфидов железа, главным образом, содержанием или парциальным давлением сероводорода в среде. Рентгеноструктурными и электронно-графическими исследованиями [15] было установлено, что при низких концентрациях сероводорода (до 2,0 мг/л) сульфидная пленка состоит главным образом из троилита FeS и пирита FeS₂ с размерами кристаллов до 20 нм. При концентрациях сероводорода от 2,0 до 20 мг/л в структуре пленки небольшое количество дополнительно появляется канзита Fe₉S₈ При концентрации сероводорода свыше 20 мг/л (а в исследованных средах концентрация сероводорода, выделяемого СВБ была, в среднем 25 мг/л) в продуктах коррозии преобладает канзит и размеры кристаллов увеличиваются до 75 нм.

Кристаллические решетки троилита и пирита и мелкозернистое строение этих сульфидов обеспечивают относительно небольшое число дефектов в тонкой пленке. В связи с этим они тормозят диффузию катионов железа и оказывают некоторое защитное действие. Однако, в общем, торможение коррозии сульфидными пленками слабее, чем оксидными Fe₂O₃ и Fe₃O₄.

Канзит имеет несовершенную кристаллическую решетку, поэтому он не препятствует диффузии железа и не обладает защитными свойствами. В результате увеличения содержания канзита формируется сульфидная пленка с рыхлой структурой и устанавливается постоянная и довольно высокая скорость коррозии. Защитные свойства сульфидных пленок зависят не только от толщины, но и от химического состава стали, в частности, от содержания легирующих добавок.

Так, сульфиды кальции, магния и алюминия (рис. 30, 33 и 34) не существуют, разлагаются водой. Сульфид железа (рис. 4) может образовываться при pH>2, а сульфид марганца (рис. 32) – при pH>7. Диаграмма потенциал-pH системы Cu-SO₄²⁻-H₂O построена авторами [103]. Согласно ей, возможные

сульфиды меди - Cu_2S , Cu_9S_5 , Cu_9S_6 , Cu_7S_6 , CuS, отвечающие диаграмме состояния Cu - S [104].

Возможность существования в сульфатсодержащих средах сульфидов хрома (CrS, Cr₂S₃) оценивали по термодинамическим данным [10-12]. Результаты расчетов представлены на рис. 48 и табл. 11.

Таблица 11.

Основные химические и электрохимические равновесия в системе

Cr-SO₄²⁻-H₂O при 25 °C, 1 атм (воздух)

No		Выражение для
JNO	Электродная реакция	электродного потенциала,
линии		В или рН раствора
а	$2H^+ + 2\bar{e} = H_2; P_{H_2} \cong 10^{-4}$ атм	0,186-0,0591pH
	(0,01об.% воздуха)	
б	$O_2 + 4H^+ + 4\bar{e} = 2H_2O; P_{O_2} \cong 0,21$ атм	1,219-0,0591pH
1	$H_2S = HS^- + H^+$	pH=7,00 + lg $\frac{a_{HS^-}}{a_{H_2S}}$
2	$HS^- = S^{2-} + H^+$	pH=12,60 + lg $\frac{a_{S^{2-}}}{a_{HS^{-}}}$
3	$Cr_2O_3 + 6H^+ + 6\bar{e} = 2Cr + 3H_2O$	0,581 - 0,0591pH
4	$CrS + H^+ + 2\overline{e} = HS^- + Cr$	$-0,881 - 0,0295$ pH - 0,0295 lg $a_{_{HS^-}}$
5	$CrS + 2H^+ + 2\overline{e} = H_2S + Cr$	$-0,674 - 0,0591 \text{pH} - 0,0295 \log a_{H_2S}$
6	$Cr^{2+} + 2\overline{e} = Cr$	-0,913 +0,0295 lg $a_{Cr^{2+}}$
7	$\operatorname{CrS} + 2\operatorname{H}^{+} = \operatorname{Cr}^{2+} + \operatorname{H}_2\operatorname{S}$	$pH=4,04-0,5 \lg(a_{Cr^{2+}} \cdot a_{H_2S})$
8	$Cr_2O_3 + 2HS^- + 4H^+ + 2\overline{e} = 2CrS + 3H_2O$	$0,0188 - 0,1182$ pH+ $0,0591 \log a_{HS^-}$

Таблица 11.

(продолжение)

No		Выражение для
JNG	Электродная реакция	электродного потенциала,
линии		В или рН раствора
9	$Cr_2O_3 + 2H_2S + 2H^+ + 2\overline{e} = 2CrS + 3H_2O$	-0,397 -0,0591pH+0,0591 lg a_{H_2S}
10	$\operatorname{Cr}_{2}\operatorname{O}_{3}+6\operatorname{H}^{+}+2\overline{\operatorname{e}}=2\operatorname{Cr}^{2+}+3\operatorname{H}_{2}\operatorname{O}$	0,081-0,1773pH - 0,0591 lg $a_{Cr^{2+}}$
11	$Cr^{3+} + \overline{e} = Cr^{2+}$	$-0,408 + \lg \frac{a_{Cr^{3+}}}{a_{Cr^{2+}}}$
12	$Cr_2O_3 + 6H^+ = 2Cr^{3+} + 3H_2O$	pH=2,75 - $\frac{1}{3} \log a_{Cr^{3+}}$
13	$S_{(pom \overline{b}.)} + 2H^+ + 2\overline{e} = H_2S$	$0,142 - 0,0591$ pH - $0,0295 \log a_{H_2S}$
14	$S_{(pomb.)} + 2H^+ + 2\overline{e} = HS^-$	-0,065 -0,0295pH - 0,0295 lg $a_{_{HS^-}}$
15	$S_2O_3^{2-} + 8H^+ + 8\overline{e} = 2HS^- + 8H_2O$	$0,216-0,0591\text{pH} + +0,0074 \log \frac{a_{s_2 O_3^{2^-}}}{a_{HS^-}^2}$
16	$S_2O_3^{2-} + 6H^+ + 8\overline{e} = 2S^{2+} + 3H_2O$	2,211-0,0591pH
17	$2SO_4^{2-} + 10H^+ + 8\overline{e} = S_2O_3^{2-} + 5H_2O$	$0,551 - 0,0739 \text{pH} + +0,0074 \log \frac{a_{SO_4^{2^-}}}{a_{S_2O_3^{2^-}}}$
18	$S_2O_3^{2-} + 6H^+ + 4\overline{e} = 2S_{(pom6.)} + 3H_2O$	$0,468 - 0,0887$ pH + 0,0148 lg $a_{S_2O_3^{2-}}$
19	$S_4 O_6^{2-} + 2\overline{e} = 2 S_2 O_3^{2-}$	0,08 -0,0295 lg $\frac{a_{s_2 O_3^{2^-}}^2}{a_{s_4 O_6^{2^-}}}$
20	$4SO_4^{2-} + 20H^+ + 14\overline{e} = S_4O_6^{2-} + 10H_2O$	$0,6185 - 0,0844 \text{pH} + 0,0042 \log \frac{a_{SO_4^{2-}}^2}{a_{S_4O_6^{2-}}}$
21	$S_4 O_6^{2-} + 12H^+ + 10\overline{e} = 4S_{(pom \overline{0}.)} + 6H_2O$	$0,391 - 0,0709$ pH + $0,0059 \lg a_{S_4 O_6^{2-}}$

Таблица 11.

(продолжение)

No		Выражение для
JNO	Электродная реакция	электродного потенциала,
линии		В или рН раствора
22	$4HSO_3^{2-} + 8H^+ + 6\overline{e} = S_4O_6^{2-} + 6H_2O$	0,5565 -0,0443pH
		+0,00985 lg $\frac{a_{_{HSO_{3}^{-}}}^{4}}{a_{_{S_{4}O_{6}^{2^{-}}}}}$
23	$SO_4^{2-} + 2H^+ + \overline{e} = HSO_3^{2-} + H_2O$	$0,738 - 0,1182$ pH $- 0,0591 lg \frac{a_{HSO_3^-}}{a_{SO_4^{2^-}}}$
24	$HSO_4^- + 2H^+ + 2\overline{e} = HSO_3^- + H_2O$	0,620 -0,0591pH - 0,0295 lg $\frac{a_{HSO_3^-}}{a_{HSO_4^-}}$
25	$HSO_3^- + H^+ = H_2SO_3$	pH= 0,715 - lg $\frac{a_{H_2SO_3}}{a_{HSO_3^-}}$
26	$4H_2SO_3 + 2H^+ + 6\overline{e} = S_4O_6^{2-} + 6H_2O$	0,553 -0,0394pH +0,00985 lg $\frac{a_{H_2SO_3}^4}{a_{S_4O_6^{2^-}}}$
27	$HSO_4^- + 3H^+ + 2\overline{e} = H_2SO_3 + H_2O$	$0,641 - 0,0887$ pH + $0,0295 lg \frac{a_{HSO_4}}{a_{H_2SO_3}}$
28	$\mathrm{HSO}_{4}^{-} = \mathrm{SO}_{4}^{2-} + \mathrm{H}^{+}$	pH = 2,00 + lg $\frac{a_{SO_4^{2-}}}{a_{HSO_4^{-}}}$
29	$\mathrm{Cr}_{2}\mathrm{O}_{3} + 4\mathrm{H}^{+} + \overline{\mathrm{e}} = \mathrm{Cr}^{3+} + 2\mathrm{H}_{2}\mathrm{O}$	$1,163 - 0,2364$ pH $- 0,0591 \log a_{Cr^{3+}}$
30	$2\mathrm{CrO}_2 + 2\mathrm{H}^+ + 2\overline{\mathrm{e}} = \mathrm{Cr}_2\mathrm{O}_3 + \mathrm{H}_2\mathrm{O}$	0,676 – 0,0591pH
31	$\operatorname{CrO_4}^{2-} + 4\operatorname{H}^{+} + 2\overline{e} = \operatorname{CrO_2} + 2\operatorname{H_2O}$	$1,630 - 0,1182$ pH + 0,0295 lg $a_{Cr0_4^{2-}}$

Таблица 11.

(продолжение)

		Выражение для
N⁰		
	Электродная реакция	электродного потенциала,
линии		D years all as one one
		В или рн раствора
32	$Cr_{2}O_{2}^{2} + 6H^{+} + 4\overline{e} = 2CrO_{2} + 3H_{2}O_{2}$	1413 - 0.0887 nH + 0.0148 lg a
52		$C_{C_2O_7^{2-}}$
22	$C = 0^{2} + 14U^{+} + (\overline{2} - 20^{3} + 7U^{-})$	2
55	$Cr_2O_7^2 + 14H + 6e = 2Cr^2 + /H_2O$	$1.330 - 0.1379$ pH $-0.00985 \lg \frac{a_{Cr^{3+}}}{2}$
		$a_{Cr_{2}O_{7}^{2-}}$
		2 /
34	$Cr_2O_7^{2-} + H_2O = 2CrO_4^{2-} + 2H^+$	$a_{a_{2}a_{2}}^{2}$
		$pH=7,14+0,5 lg \frac{CrO_4}{a}$
		$u_{Cr_2O_7^{2-}}$
		2
35	$S_2O_8^{2^2} + 2e = 2SO_4^{2^2}$	$a_{SO_4^{2-}}^2$
		$2,01 - 0,0295 \log \frac{a}{a}$
		S_2O_8
36	$S_{2}O_{2}^{2-} + 2H^{+} + 2\overline{e} = 2HSO_{4}^{-}$	a^2
		$2,1225 - 0,0591 \text{pH} - 0,0295 \text{lg} \frac{a_{HSO_4}}{1000}$
		$a_{S_2O_8^{2-}}$

В растворе, насыщенном сероводородом, при активностях (концентрации) ионов Cr (II) 0,1 моль/л CrS термодинамически устойчив в водных растворах при pH больше 5, но меньше 9. При концентрациях ионов Cr (II) меньше 0,001 моль/л CrS разлагаются водой и не существуют. Высший сульфид хрома Cr₂S₃ вообще не существует в водных растворах. Все эти выводы термодинамики полностью соответствуют справочной таблице растворимости солей в воде.

Таким образом, низкая стойкость к бактериальной коррозии стали $32\Gamma^2$ может быть обусловлена образованием сульфида FeS в сравнении с сульфидами FeS и CuS_x, способными образовываться на поверхности сталей 26XMФА-2 и 15X5M, содержащих медь и хром. Кроме того, медь и хром в виде феррита CuFe₂O₄ и хромита FeCr₂O₄ входят в состав шпинели (Fe²⁺, Cr²⁺)[Cr³⁺,Fe³⁺]₂O₄,

делая ее нормальной по сравнению с обращенной шпинелью Fe³⁺[Fe²⁺,Fe³⁺]₂O₄ чистого магнетита. Нормальная шпинель содержит меньше структурных дефектов, т.е. обладает лучшими пассивирующими характеристиками [12].

Анодная рекация 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 [41].



Рис. 48 Диаграмма E-pH системы Cr-SO₄²⁻-H₂O при 25 °C, P=1бар (воздух) и a_i =0,1 моль/л (негидратированная форма оксидов, насыщенный раствор H₂S в воде).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате комплекса проведенных теоретических и экспериментальных исследований были сделаны следующие выводы:

1. Установлено, что среди исследованных сталей с различным содержанием хрома (1, 5 и 13%) наибольшей коррозионной стойкостью в средах с парциальным давлением CO₂ до 3 МПа и температурой до 200 °C обладает сталь 20X13. 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 свойства пленок продуктов коррозии, образующихся на сталях с 1% по сравнению со сталями с 5% хрома, что согласуется с построенными данными диаграмм электрохимического равновесия системы Fe-CO₂-H₂O при 100, 150 и 200 °C.

2. Ha основе анализа построенных диаграмм потенциал-рН алюминатов и силикатов кальция, комплексных сульфидов (Ca, Mg, Mn)S в водных средах, содержащих сероводород, установлено, что фазовые составляющие КАНВ могут растворяться в коррозионной среде в следующей $MgS \rightarrow CaS \rightarrow MnS \rightarrow mCaO \cdot nAl_2O_3 \rightarrow mCaO \cdot nSiO_2 \rightarrow$ последовательности $Al_2O_3 \rightarrow SiO_2$. B 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).

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

 $E_{\kappa opp}$ сталей 32Г2 и 26ХМФА-2 смещается в положительную сторону, что свидетельствует о протекании анодной реакции растворения железа. Анодная рекация 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 FeCr₂O₄ в шпинельной оксидной пленке и ее более высокой пассивирующей способности

Список использованных источников

Лахтин, Ю. М. Металловедение и термическая обработка металлов /
 Ю. М. Лахтин.-М.: Металлургия, 1977. – 407 с.

Гуляев, А. П. Металловедение /А.П. Гулеяв. – М.: Металлургия, 1986.
 – 544 с.

3. Гольдштейн, М.И. Специальные стали / М.И. Гольдштейн, С.В. Грачев, Ю.Г. Векслер.- М.: Металлургия, 1985.- 408 с.

4. Pourbaix, M. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution / M. Pourbaix.-Oxford: Pergamon Press Limited, 1966.-644 p.

5. Клинов, И.Я. Коррозия химической аппаратуры и коррозионностойкие материалы / И. Я. Клинов. – М.: Машиностроение, 1967. – 485 с.

Курнаков, Н.С. Введение в физико-химический анализ/ Н.С.
 Курнаков.-Л:ГОНТИ, 1936. - 194 с.

7. Тюрин, А.Г. Термодинамическая оценка влияния углерода на химическую и электрохимическую устойчивость железоуглеродистых сплавов / А. Г. Тюрин, В.В. Орда // Хим. Журн. Урал. Ун-тов.- Пермь: Перм. Гос. Ун-т.- 2002.-с. 162-166.

8. Могутнов, Б.М. Термодинамика сплавов железа/ Б.М. Могутнов, И.А. Томилин, Л.А. Шварцман. М.: Металлургия, 1984. 208 с.

9. Эванс, Ю.Р. Коррозия и окисление металлов: пер. с англ./ Ю.Р. Эванс.-М.:Машгиз, 1962. - 855с.

10. Кубашевский, О. Металлургическая термохимия/ О. Кубашевский, К.Б. Олкокк; пер. с англ. под ред. Шварцмана.-М.: Металлургия, 1982.-392 с.

11. Справочник по электрохимии / под ред. А.М. Сухотина.-Л.: Химия, 1981.- 448 с.

12. Тюрин, А.Г. Термодинамика химической и электрохимической устойчивости твердых сплавов железа, хрома и никеля : монография/ А.Г. Тюрин.- Челябинск : Изд-во Челяб. гос. ун-та, 2011.-241 с.

13. Рузинов, Л.П. Равновесные превращения металлургических реакций: справ. изд./ Л.П. Рузинов, Б.С. Гуляницкий.-М: Металлургия, 1987.- -184 с.

14. 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.

15. Гутман, Э.М. Защита газопроводов нефтяных промыслов от сероводородной коррозии// Э.М. Гутман [и др.] – М.: Недра, 1988. – 200 с.

 Кубашевский, О. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа/ О. Кубашевский // Справ, изд. пер. с англ.-М.: Металлургия, 1985. – 184 с.

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

18. Путилина М. С. Влияние металлографической структуры железоуглеродистых сплавов на их анодное поведение в щавелевокислой среде / М. С. Путилина, С.Н. Салтыков // Вестник ЛГТУ-ЛЭГИ. – Т. 12. – № 1. – 2004. – с. 23–28.

19. Коростелева, Т.К. Образование и растворение шлама на поверхности сталей при кислотном травлении: дис. ... канд. техн. наук / Коростылева Татьяна Константиновна.- Челябинск: УралНИТИ, 1984.- 213 с.

20. Реформаторская, И.И. Роль неметаллических включений И микроструктуры В процессе локальной коррозии углеродистых И низколегированных сталей/ И.И. Реформаторская [и др.] // Защита металлов.--2004.-T.40.-No5.-c. 498-504.

21. Салтыков, С. Н., Анодное поведение фаз белого чугуна в щавелевокислой среде / С.Н. Салтыков [и др.] // Защита металлов. - 2004. - Т. 40. - №1. - с.62-67.

22. Киш, Л. Кинетика электрохимического растворения металлов / Л. Киш; пер. с англ. под ред. А. М. Скундина.- М.:Мир, 1990.-272 с.

23. Томашов, Н. Д. Теория коррозии и защита металлов / Н.Д. Томашов.-М.: Изд-во АН СССР, 1959.-592 с.

24. Баранов, Д.А. Влияние прокатки на коррозионную стойкость высокопрочного чугуна / Д.А. Баранов, М.А. Лучкина, А.И. Нестерова // Защита металлов.-2003.-Т.39.-№4.-с. 420-423.

25. Маркин, А.Н. СО₂-коррозия нефтепромыслового оборудования/ А.Н. Маркин.- М.: ОАО «ВНИИОЭНГ», 2003. - 187 с.

26. Маркин, А.Н. О механизмах углекислотной коррозии стали / А.Н. Маркин// Защита металлов. – 1996.-т.32.-№5.- с.497-503.

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

28. Моисеева, Л.С. Углекислотная коррозия нефтегазопромыслового оборудования / Л. С. Моисеева // Защита металлов. – 2005.- т.41. -№1.- с.82-90.

29. Dugstad, A Fundamental Aspects of CO₂ Metal Loss Corrosion. Part I: Mechanism/ A. Dugstad //NACE Corrosion. – 2006. – Paper#06111. – CD-ROM.

30. Флорианович, Г.М. Влияние концентрации и кислотности сульфатного раствора на анодную пассивацию железохромистых сплавов / Г.М. Флорианович, В.Б. Макеев // Защита металлов.- 1988. -Т. 34.-№5.-с. 491-496.

31. Плаксеев, А. В. О роди хрома в процессе пассивации сплавов на основе железа / А.В. Плаксеев, В.М. Княжева // Защита металлов.-1994.-Т. 30.-№6.-с. 565-569.

32. Кузнецов, Ю. И. О пассививирующих слоях на сплаве Fe-Cr, образующихся в нейтральных средах / Ю. И. Кузнецов, В. Н. Алексеев, И. А. Валуев // Защита металлов.-1994.-Т. 30.-№4.-с. 352-356.

33. Чуланов, О. Б. Изменение электронного строения сплава железохром при пороговой концентрации хрома / О. Б. Чуланов, Н. Д. Томашов, Е. Н. Устинский // Защита металлов.-1994.-Т. 30.-№1.-с. 15-19. 34. Данилов, Ф.И. Коррозионные свойства и структрура электролитических покрытий хрома и сплавов хром-железо / Ф. И. Данилов [и др.] // Защита металлов.-1993.-Т.29.-№6.-с. 942-944.

35. Кузнецов, Ю. И. Некоторые особенности локальной депассивации бинарных сплавов / Ю. И. Кузнецов, М.В. Рылкина // Защита металлов.-2004.- Т. 40.-№5.-с. 505-512.

36. Реформаторская, И. И. Развитие представлений о роли хрома в процессах пассивации и питтинговой коррозии сплавов Fe-Cr / И. И. Реформаторская [и др.] // Защита металлов.- 2004.-Т. 40.-№3.-с. 223-235.

37. Saadawy, M. Kinetics of Pitting Dissolution of Austenitic Stainless Steel 304 in Sodium Chloride Solution/M. Saadawy // International Scholarly Research Network.-URL: http://www.hindawi.com/isrn/corrosion/2012/916367/

38. Тюрин, А. Г. К термодинамике химической и электрохимической устойчивости железохромистых сплавов // Защита металлов.-2004.-Т.40.-№3.- с. 223-235.

Сухотин, А. М. Пассивное и транспассивное состояние металлов / А.
 М. Сухотин, Е. В. Лисовская // Итоги науки и техники. Сер. Коррозия и защита от коррозии.-М.: ВИНИТИ, 1986.-Т. 12.-с. 61-135.

40. Жук, Н. П. Курс коррозии и защиты металлов / Н. П. Жук.- М.: Металлургия, 1968.-408 с.

41. Улиг, Г. Г. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику / Г. Г. Улиг, Р. У. Реви; пер. с англ., под ред. А. М. Сухотина.- Л.: Химия, 1989.- 456 с.

42. Акимов, А.Г. Теория и методы исследования коррозии металлов / А.Г. Акимов.- Изд-во АН СССР, 1945.- 414 с.

43. Явойский, В.И. Неметаллические включения и свойства стали/ В.И. Явойский, Ю.И. Рубенчик, А.П. Окенко. – М.: Металлургия, 1980. – с. 176.

44. Колотыркин, Я. М. Роль неметаллических включений в коррозионных процессах / Я. М. Колотыркин, Л.И. Фрейман // Итоги науки и

техники. Сер. Коррозия и защита от коррозии – М.:ВНИИТИ, 1978.-Т.6.-с.3-52.

45. Родионова, И.Г. К вопросу о составе и свойствах коррозионноактивных неметаллических включений в трубных сталях, механизмах влияния на коррозию /И. Г. Родионова [и др.]// Сб. тр. «Коррозионноактивные неметаллические включения в углеродистых и низколегированных сталях».-М.: Металлургиздат, 2005. -с. 15-36.

46. Структура и коррозия металлов и сплавов: справочник/ под ред. Е.А. Ульянина.- М.:Металлургия, 1989. – 400 с.

47. Реформатская, И.И. Влияние химического и фазового состава железа на его питтингостойкость и пассивириуемость / И. И. Реформатская, А.Н. Сульженко //Защита металлов.-1998.-Т.34.-№5.-с. 503-506.

48. Реформатская, И.И. Роль неметаллических включений в процессах локальной коррозии углеродистых и низколегированных сталей / И. И. Реформатская [и др.] // Коррозия: материалы и защита.- 2004.-№10.- с. 8-10.

49. Казаков, А.А. Исследование термовременной природы неметаллических включений с целью повышения металлургического качества высокопрочных трубных сталей/ А.А. Казаков [и др.] // Черные металлы. – 2009.- №12.- с. 5- 11.

50. Завьялов, В.В. Проблемы эксплуатационной надежности трубопроводов на поздней стадии разработки месторождений / В. В. Завьялов.- М.: ОАО «ВНИИОЭНГ», 2005.-332 с.

51. Сб. тр. «Коррозионно-активные неметаллические включения в углеродистых и низколегированных сталях» / под ред. И. Г. Родионовой А.И. Зайцева, О. Н. Баклановой. - М.: Метталургиздат, 2005. – 184 с.

52. Тюрин, А. Г. Термодинамические особенности рафинирования стали при продувке порошками силикокальция / Тюрин А. Г., Михайлов Г. Г. //Изв. АН СССР. Металлы. – 1991. – № 1. – с. 20–24

53. Розанова, Е.П. Микрофлора нефтяных месторождений / Е.П. Розанова, С.И. Кузнецов. – М.:Наука, 1974.-185 с.

54. Андреюк, Е. И. Литотрофные бактерии и микробиологическая коррозия / Е.И. Андреюк, И.А. Козлова. – Киев: Наукова Думка, 1977 – 157с.

55. Гоник, А.А. Механизм микробиологической коррозии при добыче, сборе и подготовке нефти и сточных вод / А.А. Гоник, Р.Н. Липович, К.Р. Низамов// Коррозия и защита в нефтегазовой промышленности. – М.: РНТС ВНИИОЭНГ, 1977.-с.5-9.

56. Гоник, А.А. О локальной внутренней коррозии нефтегазопроводов на месторождениях Западной Сибири и возможности ее устранения /А.А. Гоник // Защита металлов.- 2005.- т.41.- №5.- с. 523-527.

57. Завьялов, В.В. К вопросу о выборе стальных труб для строительства и реконструкции систем нефтегазосбора на месторождениях Западной Сибири / В.В. Завьялов [и др.]// Нефть. Газ. Новации. – №4.- 2009.- с. 74-77.

58. Vera, J. R. Oil characteristics, water/oil and flow influence on the metal loss corrosion. Part 1: Effect of oil and flow on CO₂/H₂S corrosion/ J. R. Vera, S. Hernndez //NACE Corrosion. – 2006. – Paper#06113. – CD-ROM.

59. Шкандратов, В.В. Антикоррозионная защита / В.В. Шкандратов, С.К. Ким // Нефтегазовая вертикаль. – 2006. – № 9-10. – с. 158-162.

60. Papavinasam, S. Predicting internal pitting corrosion of oil and gas pipelines. Review of corrosion science models / S. Papavinasam, R. Winston Revie, A. Doiron // NACE Corrosion.- 2005.-Paper#05643.-CD-ROM.

61. Bosch C. Influence of chromium content of 0.5 to 1% on the corrosion behavior of low-alloy steel for large-diameter pipes in CO₂-containing aqueos media /C. Bosch, J.-P. Jansen, R.K Poepperling // NACE Corrosion.- 2003.-Paper#03118.- CD-ROM.

62. Melchers, R.E. Statistical characterization of pitting corrosion – Part 2: Probabilistic modeling for maximum pit depth /R.E. Melchers // Corrosion.-2005.-№8.-p.766-777.

63. Hedges, B. A review of monitoring and inspection techniques for CO₂&H₂S corrosion in oil&gas production facilities /B. Hedges, K. Sprague // NACE Corrosion.- 2006.- Paper#06120.-CD-ROM.

64. 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

65. Фрейдлин, М.Е. Эксплуатация погружного нефтепромыслового оборудования в коррозионно-активной среде скважин Урмаского месторождения /Инженерная практика. – 2010. - №6. – с. 82-86.

66. 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.

67. ГОСТ 380 – 2005 Сталь углеродистая обыкновенного качества. Марки.
– М.: Стандартинформ, 2005. – 12 с.

68. ГОСТ 1050-88 Прокат сортовой, калиброванный, со специальной отделкой поверхности из углеродистой качественной стали. Общие технические условия. – М.: .: Издательство стандартов, 1989. – 85 с.

69. Рентгеноструктурный контроль машиностроительных материалов. Справочник /Миркин, Л.И. – М.: Машиностроение, 1979. – 134 с.

70. ГОСТ 1778-70 Сталь. Металлографические методы определения неметаллических включений. – М.: Стандартинформ, 2011. – 35 с.

71. Родионова, И.Г. Роль неметаллических включений в ускорении процессов локальной коррозии нефтепромысловых трубопроводов и других видов металлопродукции и оборудования из углеродистых и низколегированных сталей/И. Г. Родионова [и др.]// Сб. тр. «Коррозионно-активные неметаллические включения в углеродистых и низколегированных сталях».-М.: Металлургиздат, 2005. - с. 7-15.

72. ГОСТ Р 9.905 -2007 Единая система защиты от коррозии и старения.
Методы коррозионных испытаний. Общие требования. – М.: Стандартинформ, 2007. – 21 с.

МИ 2083-90 ГСИ. Измерения косвенные. Определение результатов измерений и оценивание их погрешностей. – М.: Издательство стандартов, 1990 - 7с.

74. ГОСТ 9.912 – 89 Единая система защиты от коррозии и старения. Стали и сплавы коррозионностойкие. Методы ускоренных испытаний на стойкость к питтинговой коррозии. – М.: Издательство стандартов, 1990. – 20 с.

75. NACE SP0775 - 2013 Preparation, Installation, Analysis, and Interpretation of Corrosion Coupons in Oilfield Operations. – NACE Int., 2013. – 24 c.

76. ГОСТ 2789-73 Шероховатость поверхности. Параметры и характеристики. – М.: Стандартинформ, 2006. – 7 с.

77. Андреюк, Е.И. Литотрофные бактерии и микробиологическая коррозия /Е.И. Андреюк, И.А. Козлова. – Киев.: Наукова Думка, 1977.– 157 с.

78. Кондратов, А.А. Трубы нефтяного сортамента из мартенситной нержавеющей стали с высокопрочными резьбовыми соединениями /А.А. Кондратов// ОАО «Черметинформация» Новости черной металлургии за рубежом.- 2008. - №5.- с. 69-72.

79.SumitomoMetalIndustriesLtd,<www.sumitomometals.co.jp/e/business/sm-series.pdf>

80. JFE Steel Corporation - Pipes and Tubes – OCTG, www.jfesteel.co.jp/en/products/pipes/octg/pro and serv/grade/wet.html

81. Pigliacampo, L. Window of application and operational track record of low carbon 3Cr steel tubular/ L. Pigliacampo, J. C. Gonzales, G. L. Turconi//NACE Corrosion. – 2006. – Paper#06133. – CD-ROM.

82. Perry, I. N. Corrosion problem and its countermeasure of 3Cr production tubing in NaCl completion brine on the Statfjord field/ I.N. Perry, A. M. Buene, H. Takabe, M. Ueda. //NACE Corrosion. – 2006. – Paper#06134. – CD-ROM.

83. Иоффе, А.В. Влияние химического состава и структуры на стойкость нефтепроводных труб к углекислой коррозии /А.В. Йоффе, М.А. Выбойщик,

Е.А. Трифонова, П.В. Суворов // Металловедение и термическая обработка металлов. - 2010.- №2.- с. 9 – 14.

84. Иоффе, А.В. Насосно-компрессорные трубы высокой коррозионной стойкости/ /А. В. Йоффе, М.А. Выбойщик, Е.А. Трифонова, Е.С. Луценко Т.В. Тетюева Т.В.// Металловедение и термическая обработка металлов. - 2010.- №1.- с. 24 – 31.

85. Костицына, И.В. Влияние концентрации хрома, температуры и давления СО₂ 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.

86. Нарита, К. Кристаллическая структура неметаллических включений в стали/ К. Нарита.- М.: Металлургия, 1969. - 192 с.

87. Васильев, В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов /
В.П. Васильев. – М.:Высш. Школа, 1982. – 320 с.

88. Колесников, В.И., Влияние строения и свойств оксидных пленок на поверхности железа и его сплавов на протекание коррозии материала/ В.И. Колесников [и др.] // Вестник Южного научного центра РАН. - 2007. –Т.3. - №1.- с. 10 – 15.

89. Маркин, А. Н. Исследование углекислотной коррозии стали в условиях осаждения солей / А.Н. Маркин, Н. Е. Лезгин // Защита металлов. – 1993.т.29.- №3. – с. 452 – 459.

90. Беляев, В.П. Диаграммы потенциал-рН и пассивность железа в горячих щелочных растворах /В.П. Беляев, И.В. Парпуц, В.И. Арьемьев, А.М. Сухотин // Защита металлов. 1984. – Т.20.- №6. – с. 914-918.

91. Лурье, Ю.Ю. Справочник по аналитической химии/ Ю.Ю. Лурье. - М.:Химия, 1979. - 480 с.

92. 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.

93. Ефремов, А.П. Химическое сопротивление материалов / Ефремов А.П.
– М.: ГУП Издательство «Нефть и газ» РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2004. – 254 с.

94. Бережной, А.С. Диаграммы состояния многокомпонентных окислов/ А.С. Бережной. – Киев.: Наукова Думка, 1970. – 544 с.

95. Тюрин, А.Г. Термодинамика химической и электрохимической устойчивости сплавов: Учеб. пособие: В 2 ч. Ч. 1. Общие принципы. Высокотемпературное окисление.- Челябинск: Челяб. гос. ун-т.,2004.-86 с.

96. 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.

97. Зайцев, А.И. Закономерности трансформации неблагоприятных типов неметаллических включений при обработке стали 20КТ в твердом состоянии/А.И. Зайцев, И.Г. Родионова, А.Ю. Казаков, А.И. Бурмасов//Металлург.-2012.-№3.-с.56-61

98. 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.

99. Базунова, М.В. Современный ассортимент реагентов для подавления роста сульфатвосстанавливающих бактерий / М.В. Базунова, А.М. Назаров., Г.К. Аминова // Вестник Башкирского университета. – 2006. - №3. – с. 40-48.

100. Moon, K-M. Electrochemical analysis of the microbiologically influenced corrosion of steels by sulfate-reducing bacteria/ K-M. Moon, H-R. Cho, M-N. Lee // Metals and Materials Int. – vol.13.- №3. – 2007.- p.211-216.

101. 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. - 2011.- №12. – с. 54-57.

102. Гоник, А.А. Сероводородная коррозия и меры ее предупреждения / А.А. Гоник. – М.: Недра, 1966. - 177 с.

103. Тюрин А.Г. Диаграммы Е-рН системы Cu-H₂SO₄-H₂O/ А.Г. Тюрин, А.И. Бирюков // Х Международное Курнаковское совещание по физикохимическому анализу: Сб.трудов в 2 томах. – Том 2.- Самара: Изд-во Самар. гос. техн. ун-та, 2013. – с. 82-85.

104. Двойные и многокомпонентные системы на основе меди / под ред. С.В. Шухардина. – М.:Наука, 1979. - 378 с.

приложения

Приложение I



результатов диссертационной работы Костицыной Ирины Валерьевны на тему: «Коррозионная стойкость трубных сталей в агрессивных средах нефтяных и газовых месторождений», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 02.04.00 - «Физическая химия»

1. Подробное наименование и основные результаты внедрения

Результаты проведённых коррозионных исследований были использованы при разработке технических требований к химическому составу стали и технологии производства насосно-компрессорных труб, обеспечивающих стойкость к локальной коррозии в условиях повышенной агрессивности эксплуатационных сред.

В соответствии с разработанными требованиями была изготовлена партия труб из стали типа 20Х13 группы прочности L80 тип 13Сг диаметр 73,5мм толщина стенки 5,5мм с резьбовыми соединениями ТМК FMT в соответствии с требованиями стандарта API 5CT.

2. Наименование предприятия, где произведено внедрение

Открытое акционерное общество «Синарский трубный завод».

3. Наименование объекта, где произведено внедрение

Насосно-компрессорные трубы в количестве 608 штук были слущены в скважину №202 и скважину № 205 Чкаловского месторождения ОАО «Роснефть-Томскнефть ВНК».

Приложение:

1. Сертификаты качества труб - 10 стр.;

Акт на спуск колонны труб в скважину № 205 на Чкаловском месторождении – 2.
 стр:

 Акт на спуск колонны труб в скважину № 202 на Чкаловском месторождении – 5 стр.

Подписи:	1 Auch	P
Начальник управления ООО "ТМК-	Премиум Сервис"	Авдеев С.Ю.
Начальник ЦЗЛ ОАО "СинТЗ"	Тихонцева Н.Т.	

.

ПРИЛОЖЕНИЕ II СЕРТИФИКАТЫ КАЧЕСТВА ТРУБ

		2	46.95		48.0		48.8		46.2		49,3									Τ	Ţ									аковки		N
ocrь HRC		H	48.2		46.6		47.9		46,3		48,6									$\left \right $			-100%								ена	0
каливаем		II	473	2	46.3		47.0		46,4		49,0								-				arotobkh-							NUCCH-	uposep	6100
lipoi		<u> </u>	44 5	-	46.7		49.0		46,7		47,4												bronoù 38	010,						TLUCIT-	струзке тгрузке	Heli
ļ			U	,	U		U		U		с С							1	1				N MYG	141-2							ри о ри	R
		≥	216		210		200	L	210		561												rpy6	191-7						L		
	3¢U		216	?	216		061		200		200					T		T					генки	JO TC	ŗ				-			
20	o6pa	=	010		216		195		195		205							T	Ì		Π		AREI C	LINCM I		ИЕЙ	A 31CV					
HRC	7	-	195		222		210		210	Π	195	Ī					1	Ť		1			LOJUT	окрыл		ATAU	TB VBC	E E				
ndu)			U		U		υ		U		C	E			+			+-					111-00	PUM U	and in the second	CILITY	AJIIM 10HH	E3PE				
HBS		≥	010		216		205		228		205							T		Γ			KOHT	медн		MEN:	уду ШАНо	5				
дость.	ъп	=	210	2	216	Γ	210		216		205				-	+	╋	┢	+		Π		00%	рты с		THEPE	OHCEI		****	1		
Твер.	ინраз		210		222		195		228		200					╋	T	╋	1-		Η		HK-1	», myd	No. of Concession, Name	Sec. 10	None and	Sector Sector				
	-		500		216	-	00	┢	122		:05				╉	╉	╎	+	+				нали,)CTG		€~ @}	No. of Concession, Name	- 61				
			0	+	0	+	0		5			-			┽	+-	╉	┢	-	╞	\square		rideb)) year	ł		•	and a second				
кие		«° ,эннэннп⊥г⊻	25,5	25.5	28,0	25,0	27,0	27,0	23,5	25,0	23,0	24.5										Сервис»	екунд-в	ıka «Ken		OBHAM						
свойств	BUİV	предел текучести, і	567	567	555	556	569	564	165	573	591	602				T		Ť				ремилм	ние 10 с	ная сма		КИМ УСЛ						
Ŵ	vtu9	предея проиноди	775	764	292	758	775	763	667	LLL	799	814										IМК- П	а в тече	овацион		ехничес		180	TR			
	t)	rendgo av	-	7	-	5	-	2	1	2	1	7					T					DOBKa«	56.5 Mn	, консеј	<	Ser Int	F.OF	FFF .	T-A	ALCOND I	•	
k	08056	обрязен поле	PO,OSMM		19,65mms		19.05мм		19.05мм		10.05MM							<u>+</u>				и марки	лением (4A P-4»		стандал	та.	35.8	AXA	0 2		
		T) Modx	12,65		12,60		12.77		12,60		12,65											ельна	е давл	PVC		ощим	фика					
		иЭ адэм	0,080		0,02		0.04		0,03		0,08		┝╼╇╼┼			-	┢					линиоа	пытани	Marka (ействун	Ne cepti					
۰. م		IN ARSANH	0.12		0,07		0,08		0,10	ľ	0.12				1	╀						ы, до	роис	ьная (8VeT J	сь на .					
É COCTAB		φοςφοb Β	0,02		0,020		0.020		0,016		0,020						-					960:200	луск. ги	лтнител		NUBERCTI	ылайте					
нисский		S 6gab	6003		0,005		0,005		0.004		0.003	-				+-	-					ISO II	лка+оті	ьбоупло ители		кция соч	ества сс			REOUT		
MBX		і2 йнниздя	0,62		6,63		0.63		0,68	5	0,62					1	†-					Г / 8 изд.	TKAL BAKE	00%, pe	undvara	e npogy	PEN MED			FO KOF		
		ију прнездем	0,61		0.56		0.57		0,55		0			T	Γ	Γ						េរប	pago	/dr-1(Ĭ	фикат	вопрс			SCKO		
		O tradanity	0.20		0.20		0,19		0,20	460	1.2.0			╋	+	+				┥	-	AP1 Spec	Гермооб	VITK My verkören	In Anna Anna Anna Anna Anna Anna Anna An	в сертно	icke no.			XIIII4E		
	Ż		95576		95577		95578		5554	05 577	0/004											voiska: 🗾	anne:	r⊶ ⊑	-1	танная	л перели	े। इ.स. २.स.२	.	AEN 1 E		
	ă,		418		419		420		175	50	774				+	+	-	H				Маркнр	Примеч			У _{Кő}	Прı	2.05 1945 1945	130	0 0	ار از	and a
																13	2	<u> </u>		b												

ЗАВОД		ИНБУРГ				56989841	21	ιŋ	N	N ⁶	трубы	811221,811223,811224,811226-811230	811233-811235	811236,811239	811240,811242-811244,811246	811247-811251,811253	811255,811257-811263,811266,811269,	811265	811270,811271,811273,811274,811303	811275,811276,811279-811283,	811285-811294,811296,811297	811298-811300	811301-811302	811304	811306	811307-811310	811426-811431	811432-811438	811439-811445,811447-811453	811454-811458,811460-811462		
трубный з	IH 6612000551	AHK' F EKATEPI	56	100000795 000000758		агона	JTBO MECT	cros	ист	Общая	длина, м	324							327								325				3257	
НАРСКИЙ	1 00186631 ИН	A OAO "CKE-E	EMK 0465777	r 40702810101 1 30101810800		Nº B	Количес	Ли	5	ca, kr	брутто	3206							3226								3203	9635			32096	
СИ	приятия по ОК	і наименовани бани		Расчетный сче идентский сче	57	naketu-	300106497	АРІ Spec 5CT / 8 изд. ISO 11960:2004 PSL 1		Mac	нетто	3116							3136								3113				31196	
Ð	Koa npedr	Agpect		Koppecno	13000706	аковки	83	Ħ		Kon-Bo,	5	35							35								35				350	
	, ул.Заводской				качества №	Видуп	Зак	F	садки (NU),		Длина,м	8,53-9,75	8,53-9,75	8,53-9,75	8,53-9,75	8,53-9,75	8,53-9,75		8,53-9,75	8,53-9,75		8,53-9,75	8,53-9,75	8,53-9,75	8,53-9,75	8,53-9,75	8,53-9,75	8,53-9,75	8,53-9,75	8,53-9,75	Итого	
общество	енск-Уральский			-	Сертификат			20,cтp.2	PHARE DE3 BH TMK FMT	Размер, мм	Толцина	5,51	5,51	5,51	5,51	5,51	5,51		5,51	5,51		5,51	5,51	5,51	5,51	5,51	5,51	5,51	5,51	5,51		
кционерное	ская обл. г. Кам					23.03.2011		ция, Томская мысловая,д.	о-компрессор		Диаметр	73,02	73,02	73,02	73,02	73,02	73,02		73,02	73,02		73,02	73,02	73,02	73,02	73,02	73,02	73,02	73,02	73,02		
Открытое а	323401, Свердло с троезд, 1		'Yrpo''	348416, 348422 36-35-82, 36-34-84			фть-Сервис",	ская Федера। жевой,ул.Про	Грубы насосн с резьбовым с	ą	плавки	95547A	95578	95577	95493	95576	95576		95576	.95493		95547A	95577	95493	95576	95578	95493	95577	95576	95576		
	Почтовый адрес (еграфный адрес	Телетайн 3 2ны для справок 3		риката	OO "TOMCKHE	36780,Россий бласть,г.Стре	инта	Группа	прочности	L80(13 Cr)	L80(13 Cr)	L80(13 Cr)	L80(13 Cr)	L80(13 Cr)	L80(13 Cr)		L80(13 Cr)	L80(13 Cr)		L80(13 Cr)	L80(13 Cr)	L80(13 Cr)	L80(13 Cr)	L80(13 Cr)	L80(13 Cr)	L80(13 Cr)	L80(13 Cr)	L80(13 Cr)		
			Ten	Телеф		ачи сертиф	U	гель 6	вание проду	٩	партии	423	420	419	421	418	422		422	352		423	419	421	418	420	421	419	422	418		
						Дата выда		рузополучат	Наимено	å	пакета	83967							83968								83972					_
								5		Ne	u/u	∞							ი								2					

l

		2	50,1		48,8		48,0	46.2	4.01	46.9		10.2	C ¹ 6+		50,4]									
srı, HRC			49,0		47,9		46,6	16.31	, ()	48.7		19.6	40,0		51,3									-100%	5							
ливаемо		Ξ	49,3		47,0		46,3	4 4	+ ⁶ +	1 2 4		10.04	49,0		50.5									RECTORIES								
Прока			49,2		49,0		46,7	127	40,1	345	- -		4/,4		49,6									throaoŭ -	010.	5						
			Ú		с U		ပ	Ţ	7	ļ	7		5		ပ									N M N	441-							
		2	216		200		210		27	-	17		2		222						_	-		WIT W	0 161 0 161							
	ы	Ë	216		190		216	000	30		212		200		228									ALISTA	C CHAN		ų įų a	113	A3KV			
< 20)	o6pa3	=	205		195		216		5		210	190	205		228									111111	HHH		ETT A 1		10 CM	Ы		
HRC	7		205		210		222	0.0	210	100	5		195		222									ii of		duor	VUTT I		IOHHV	E3bE		
ndu)			ပ 0		c		С		2		0	7	С		C.							-			Indit	MIGHI	NO LL	TUA Nuc ht	PBAUN	СP		
, HBS		≥ ,	21		205		216		X77		5		205		228									100	0 ¥0	E C MC	цаац		OHCE	~		
naocre	лас	=	210		210		216		216) Z10		205		228			ļ					_	1000	001-	a A da la		STREET, ST	Serence of	1		
Tect	oõpa		210		195		222		228		21(200		222									111	TC.	ŝ	×					
			205		200		216		777		200		205		216										cp Ka	3	L					
			υ	_	U U		С		L C	ľ	C .		0		С								4	HC)	<u>п-выл</u>	Velloe		¥				
an control		улиненкс, %	25,0	25,0	27,0	27,0	28,0	25,0	23,5	25,0	25,5	25,5	23,0	24,5	24,5	24,5							,	AM Cept	U CEKYE	Majka ((/СЛОВИЯ				
свойств	l snl	и , ктоэрулол текучести, М	567	564	569	564	555	556	591	573	567	567	591	602	566	557						_		[]pemil)	тение п	DHH39 C		еским)				
5	ent	лтэонкода гэдэда	754	758	511	768	765	758	799	777	775	764	799	814	764	765						_		- TMK-	na B Te	срваци		чнхэт (
	P	Ne odpasu	-	2	-	¢,	-	2	-	2	_	7		4	1	5								ировка	N C,00 I	1», KOHC		артам и	ı	/	TR.	~
	10800	oron usegoo	9,05mm		9,05 MM		9.05MM		9,05MM		9,05MM		9.05мм		9,05MM									Mapk	ICHNCA	A P	,	C (and	KO ^H	TPO	X	VELTE.
·		T) moqx	2,75	-	2.77 1	┢	2,6 1	┝╌┼	2,6 1		2,65 1		2,65 1		2.6		┢	┢─	┢		Π			сльная	e gabr	LY CV	<	opteo		AB	E	0.17/1
	·	иЭ акэм	0,07 11		0,04 1:	-	0,02 1		0,03 1		080		0,08 1	╞	0,03 1				┝					лолнито	пытани	Ma3Ka «		ействуя	N <u>e</u> cepri		THX B	1.4.1
0		никель Чі	14		08		,07		10 1		,12 ,12		,12		10			1						14, 30	JIDOHC	БНАЯ С		вует д	СЬ НА.			
cocraв.		g dodood	0.019 0		0,02 0		0,02 0		0,016 0		0,02		0.02 0		0,016 0							-+		960:200	пуск, ги	OTHNTCI		OTBETCT	сылайте			a
ческий		S sqaa	0,004 (0,005		0,005		0,004 1	┢╍╋	0.003		0,003		0,004									. ISO 11	DIRG+OT	3600yIIJ	1110111	у кния со	iectba co			TPOIL
Хнын		іг йинизфя	0,61 - 1		0.63	-	0,63 1		0,68		0,62		0.62	- 	0.68				-	$\left \right $				[/ 8 H3J	TKA: 33K	10%6, pe:	undvorn	лгоdu a	COM KON			LO KO
		марғанец Мп	0,59		0.57		0,56		0,55		0,61		0,61		0.55									pec 5 <u>C1</u>	hoopaoon	My@T-1(dir sign	гификат	ю вопрс	•		uFCKO
		Э порэллу	0.20		0.19		0,20		0,20		0,20		0,20-		0.20									API SI	TepMo	MIIK	Macod	Ideo 8 .	Deke n		م. م ف تحقق تح	NHV:
	ž	ti Na BE	95547A		95578		95577		95493		95576		95576		95493									poska:	чание:	.,.	1	REHHERE	thermost the			ENFUTE
			- <u>[~`</u>	+	-	+	╂	╉╌╋	-	┝─┨		\vdash	<u> </u>	+	+	+	+	+	+	+	4			КН	١ <u>ب</u>			ž		1/0		E

Целостность продукции и упаковки при отгрузке проверена 6 су сценест Фио

. . . .

вод		Gypr				56989841	21	ŝ		9	8	Tpy0bl	8110U2,0110U3,0110U2 044E04 044E00	811004-011003 811610 811611	011610 811630 811633-811636	811621-811626	811627	811628-811631	R11637.811652-811654	811639-811641,811662	811F42 811643 811645,811646,811648-811651	811663	811655-811661	811664-811670	811671-811674	811675.811677-811688	811689-811710	811711-811714,811716-811718,	811734-811741	811719-811733,811745,811746	811742-811744		
рубный ЗА	16612000551	HK' Γ EKATEPUI-	66 100000795	00000756		агона	TBO MECT	310B		ACT	Общая	длина. м	326						375	32.0						201	170	333	255				
АРСКИЙ Т	0186631 MHh	DAO "CKE-EA	SMK 04657775 07028101011	01018108000		26 97 26	Количес	Лис		ć	a, kr	брутто	3206						2010	3180						3157	1010	2464	5				
СИН	иятия по ОКП С	аименования	Dahka	асчетным счет с дентский счет		nakeTbi-	300106497	API Spec 5CT / 8 изд ISO 11960-2004	PSL 1		Macc	HETTO	3116						00,0	0015						2007	3000	1100	30/4				
θ	диведи рой	Aupec и н	è	Koppecnon	1300070657	KOBKM	3				Kon-eo.	ШТ	35							35						į	с S		ŝ				
	п.Заводской				ачества №	Вид упа	Зака	1TH		адки (NU),		Длина,м	8,53-9,75	8,53-9,75	8,53-9,75	8,53-9,75	8,53-9,75	8,53-9,75	8,53-9,75	8,53-9,75	8,53-9,75	8,53-9,75	0 E 2 D 7E	2 10 0 10	8,00-9,10	8,53-9,75	8,53-9,75	8,53-9,73	8,53-9,75	0 50 0 75	8,53-9,15	8,53-9,75	
общество	іск-Уральский, у				Сертификат к				0,crp.2	HLIE DE3 BLIC	Pasmen MM	Толшина	5,51	5,51	5,51	5,51	5,51	5,51	5,51	5,51	5,51	5,51	41	10'0	5,51	5,51	5,51	5,51	5,51	L L	5,51	5,51	
пионерное с	ая обл., г. Камен					23.03.2011		ия,Томская	лысловая,д.2	-KoMinpeccop	маинанирао	Лиаметр	73.02	73,02	73,02	73,02	73,02	73,02	73,02	73,02	73,02	73,02	00 01	13,02	73,02	73,02	73,02	73,02	73,02		73,02	73,02	
Открытое ак	3401. Свердловск	резд. 1	"po"	6416, 348422 -35-82, 36-34-84			TL-CODRUC"	кая Федераці	севой,ул.Про л	рубы насосно	peabboBblM CI		95578	95577	95576	95577	95547A	92576	95493	95577	95577	95493		9/004	95547A	95578	95578	95577	95577		95577	95576	
	Почтовый адрес 62:	<u>du</u>	еграфный адрес "Ул	Teneraŭn 34 Ohel для справок 36		ћиката		336780,Российс	бласть, г. Стреж	укции 1	<u>ں</u>	і руппа родиности	1 80/13 Cr)	L80(13 Cr)	1.80(13 Cr)	L80(13 Cr)	L80(13 Cr)	L80(13 Cr)	L80(13 Cr)	L80(13 Cr)	L80(13 Cr)	L80(13 Cr)		L80(13 Cr)	L80(13 Cr)	L80(13 Cr)	L80(13 Cr)	L80(13 Cr)	L80(13 Cr)		L80(13 Cr)	L80(13 Cr)	
			Ten	Телеф		NUM COLUN		rens (6		вание прод		a la	120 120	419	422	424	423	418	421	424	419	421		422	423	420	420	424	424		419	418	
								оузополуча:		Наимено		őV	02077	11000						83978							83979		83980				
												2	Ē			T				12					~		13		14				

I

P

																																L 2		5	
		 >	8,	0		<u> </u>		9.7		0,1		6,9		52		T			Ţ			٦			нгелн							1/1 00/10	Iakuan	1.160	
U		<u> </u>	48	48	1	4	ļ_	4		Σ.		4		4		4	\downarrow	-	_	_		4		%001-	нрани								5 5 5 7	1	Ø₩
ocrь HR(III	47,9	466	40%	48.6		50,6		49,0		48.2		46,3										FOTOBKH-	огади ан								адукции верена	Bas	
aлнваем		H	47,0	12.2	C.0+	49.0	. 6	49,6		49,3		47,3		46,4										TOBOŬ 36	, peboob								ость про зке про		
Прок			49,0		40,/	47.4		48,5		49,2		44,5		46,7										и муф	52-2009								M OTTOV		
			ပ	-		Į.	4	U		U 9	-	<u>د</u> 9	 		-			_				⊢┥		TOT DA	191								<u> </u>	- N	R
		≥	200		2	101	-	6 22		519	-	6 21	-	210			ļ	_		<u> </u>				L CTPU	6 TC		_								
	зец	Ξ	190		516	005	3	3	; 	21	1	21		20(ļ			-		<u> </u>				I HCM I		ИЕЙ		VIA3K)						
< 20)	oбpa:	=	195		216	300	ŝ	300	1	50		2	1	195	_					-					DIAD AND		ATAU	11	VIO CI	ы					
HRC	2		210		222	20	2	210	274	205		195		210											TH POO		CILITY	(AJRM)	ннон	PE3b					
иdu)			0	П	с С	-	5	5		0	2	IO C		U a		-	+	╞	╞	╞	╞				NHKOF		EII JK	ĒA	EPBAIL	ບ 					
HBS		≥	205	\square	216				۹ 	1				22	-		╇	╞	+		╞						IEP		KOHCI						
HOCH	Bell	=	210		216		502	24		34		2		216		+	-	Ļ	╞	-	-			1	и, пл		~		CONCERCION OF		•				
Taer	06pa	=	195		222		200	7	7	1	1	5	1	328	<u> </u> _				1						TC"			a second							
			200		216		202	216	97	205	3	200	3	323	l										I-BBL		L			<u>_</u>					
 			υ		С		υ	- (C	4		4	ŀ	, -	+	+	+	+-	╞	+			3HC>>	CCKyl "Kend			MF							
ские		% о́о́о́о́о́о́о́о́о́о́о́о́о́о́о́о́о́о́о́	27.0	27,0	28,0	25,0	23,0	24,5	N*C7	0.50	N:67	2,02	2.20	73.55	220		╞	-		1	+	-		ум Сері	CHINC IV	DVCDWO		условия							
енинеха	R CBONCL	предел текучести, Ми	269 ·	564	555	556	291	60	700	565		40 7 7 7		àc 193	573	<u>}</u>		-		-	-	_		Преми	La B TC4	каннии		ческим							
We	ψĽ	им ,нтээннодп п эдэд г	775	768	765	758	799	814	80/	CN0	+0,4	80/		+0/ 1002	777	:					_			K TMK	66,5 MI	HCCDBERT		и техни				~	<u>.</u>		
		N [©] oobaana		5	-	7		~ ·	- ,	× -	- (7	- ,		- [,			╞					кировка	D A"	F-4 ,K01		цартам		ATP	Ś	and a			
	йояс	oobasen nonoco	19.05MM		19,05мм		19,05MM		19,05MM		19,05MM		HNCU, FI		WYCh'SI	1		+		+	+			дам квн	HHC JAB	<u>y UMA</u>	<	Ma Cash		237	E'S	OTUE			
		хром Ст	12.77	:	12,6		12,65		12,6	26 01	0'71	27 01 0	12,00		17,00	+	+		-		-	-		нитель	NCIIBITAL	03Ka r		твующ	сертифи	-01	THY	EN -			
		медь Си	0.04		0,0		0,08		0,07		00	000	80°		2			_						топон	odmu	Han CN		т дейс	Ha Ne						
% %		никсль И	0.08		0,07		0,12		0,07	•	≎ ₹	5	n, 12	-	01 ' 0							<u>.</u>		004,	nyck,	Henb		craye	frece I						
ă cocras		d φοφοφ	0000	22050	0.020		0,020		0,020	010 4	0,019	0000	070'0		0100					-				11960.2	алка+от	уплотн		COOTBEI	а ссылаў			рля			
ически		S sqaa	0.005		0,005) 	0,003		0.005		0,004	0.000	0,005		0.004			4			-			ıзд. ISO	TKA: 3aK	pe3504		рдукция	качеств			(OHTPC			
Хим		iS пинмэдэ	590		0.63		0,62		0,63		0,61		0,62		0,08	-	_			_		-		CT/8+	oofpafo	n - 100%		кате пр(просам			KOLO N			
		марганец Мп	0 57	5	0.56		0,61	μ	0,5		0.55		0.6		6		_	_	-	_	_		-	Spec 5	Tepm	IK Myq		пфита	no bo			ИЧЕС	n) A Sa		
		О подэглу	010	<u>-</u>	0.20		0.20		0,20		A 0.20	,	5 0,20	-	9,20	_				-	+	_		API		W		aag B ce	оеписке			TEXH			
		NS. LIGARKA	05570	011-04	95577		95576		95577		95547,		95576		95495							-	-	кировка	асчанис			V Ka3 aH	При net	1		OTJEN			
_		N [©]	UC1	174	419		422		424		423		418		1 2									Map	Ilpun										

завод	инеург				56989841	21	ß	4	av	TpyOb	811/41,011/40	811750-811762	R11763-R11768 R11780.811781	811769-811775	R11776-811779	811782-811785.811787-811789.	811801-811805	811790-811793,811812-811817	811794-811800	811806-811811	811818-811823,811829-811632,	811824,811825	811827,811828,811833-811842	811847-811854	811855-811860	811861-811870	811871	811873-811883,811886-811891	811884		
грубный :	H 6612000551 Hor r evated		100000795 000000756		агона	тво мест	CTOB	ИСТ	Общая	длина, м	326					326					326				329						
НАРСКИЙ 1	00186631 MHI	COC COCC	40702810101 30101810800		Ц Ц Ц Ц Ц Ц Ц Ц Ц Ц Ц Ц Ц Ц Ц Ц Ц Ц Ц	Количес	лГ	υ	ca,ĸr	брутто	3192					3200	200				3210				3237						
CN	иятия по ОКП	таименования банка	асчетный счет дентский счет	2	naketu-	300106497	API Spec 5CT / 8 изд. ISO 11960:2004 PSL 1		Mac	нетто	3102					2110					3120			-	3147						
θ	Koa npegnp	Adpecia	P. Koppecnon	130007065	аковки	83	T.		Kon-Bo,	5	35					30	8				35				35						
	л.Заводской			ачества №	Вид уп	3ak	Ŧ	адки (NU),		Длина,м	8,53-9,75	8,53-9,75	8, 33-9, /3	8,53-9,75	8,03-9,70	8,53-9,75	0,00-8,10	8 53-9 75	8.53-9.75	8,53-9,75	8,53-9,75	0 50 0 35	0,0-0-0,10	0,00-0,0 0 F2 0 7F	8.53-9.75	8 53-9 75	8.53-9.75	8.53-9.75	8,53-9,75		
общество	нск-Уральский, у			Сертификат н			20.CTD.2	HILLE DE3 BLIC TMK FMT	Pasweb, MM	Толцина	5,51	5,51	5,51	5,51	5,51	5,51	10'0	551	5.51	5,51	5,51		0,01	0,0,0	5.51	5.51	5.51	5.51	5,51		
онерное	кая обл. г. Каме			and a second	23.03.2011		ия,Томская мысповая.д.	-kominecco	uninound boo	Диаметр	73,02	73,02	73,02	73,02	73,02	73,02	/3,02	73.02	73.02	73,02	73,02		73,02	70.02	73.07	73.07	73.02	73.02	73,02		
Открытое ак	23401, Свердловсі роезд. 1		/tpo" 48416, 348422 6-35-82, 36-34-84			рть-Сервис",	ская Федераці жев∩й ∨⊓ Про	рубы насосно		плавки	95577	95577	95493	95547A	95578	95576	95547A	06677	3000 / 1	95493	95493		95576	1/999	95576 06676	01000	900/0	04103	95576		
	Почтовый адрес 6: п		еграфный адрес ¹¹ Телетайн 3 очы вна справок 3		риката	ОО "Tomcкнес	(36780,Россий) 698515 г.Стре	Акции		прочности	L80(13 Cr)	L80(13 Cr)	L80(13 Cr)	L80(13 Cr)	L80(13 Cr)	L80(13 Cr)	L80(13 Cr)	1 00/13 0-1		1 80(13 Cr)	L80(13 Cr)		L80(13 Cr)	L80(13 Cr)	L80(13 Cr)	LOU(13 CI)	L80(13 Cr)		1 80(13 Cr)		
			Teneth	A-10-1	ачи сертио		ment 6	звание прод	- VIA	партии	419	424	421	423	420	418	423		424	421	421		418	419	422	422	420	443	441	2	
					Лата выл		рузополуча	Наименс	4	N2 N3K6T3	83981						83982				83983				10000	83984					
									1	2 2	15						16				17				9	18		Ι			

•

.

I

		>	0.2		5		7'5			8,8		6'9	Ī	9,3	T	T	T		Ţ			тели	1		ИЛАКОВКІ		c
RC		- -	Ť	-	4		4	~	, 	4		**		4	╀	+			╉			а-100% охрани			ИИИ	eHa	
tocrs H		E	46.6		50,6		46,3	10.0	(, ⁶ , t	47,9		48,2		48,6								LOTOBKI	•		AVDOR	pollep	
annaar		I	46,3		49,6		46,4	10.2		47,0		47,3		49,0								OBOЙ 33 DEbGOBb			DCTH D	узке п	
Прок			46,7		48,5		46,7	¢ qr	4%,4	49,0		44,5		47,4								н муфт 2009.			enocre	DN OTTP	
ŀ			Ú		c		ပ	-	ر	υ		υ		с О								4 rpy6 61-25					5
		2	210		222		210	10	1	200		216		195					_			CTERKI TC 1					
	nə	*****	216		216		ŝ	940	5	190		216		200								IBHBI (MEĂ MA3K3				
< 20)	oбраз		216		200		195	305	507	195		210		205								6 TOJIU	VATALI VATALI HT15 HV10 C	EBI			
1 HRC	2		222		210		210	1000	ŝ	210		195		195								HTPOJ	KCIU	C PE31			
ıdır) s			с v		16 C		8 C	(2	<u>0</u>		10 C		2 2		+	╞	╀	$\left \right $	+		0%, KO	E RA 3 V CEPBA				
rь HB(2	6 21		2		6 22		2	0 20		10		5 20		╉	╉	+		+		HK-10	KOH	1			
corda	азец		5		16 21	μ	8 21		2	5 21		10 2		0 20		╉	+	-	H	+	-	cann, I		•			
T.	1 00	=	5	 	5 9		2 22		2			0	-	5 20		+	+		┝┤	+		FULLER		\mathbf{N}			
		·	5 0	-	51	\square	C 32		ខ្ល	20		2 2	-	C 20		+	+		\square			унд-в					
		м. эвнэннийх	0.00	5.0	50	2,5	3,5	5,0	0	5.0	201	5,5	5,5	3,0	4,5						EDBHC:	10 ce)	WBHH				
(ческие ства	PUIA		55 2	56 2	02 2	93 2	91 2	73 2	67 2	5 0 2 5 0 2	64	67 2	67 2	61 2	02 2		╉		$\left \right $	+	MRVM C	ечение	AM YCJO				
Механі свой			65 5	58 5	07 6	05 5	99 5	77 5	54 5	758		75 5	64	90	14 6		+	-	$\left \cdot \right $	_	− 1 - 1 ne	МПа в 1	зациони ническо				
	8 ap	1 1120111041 201044	2	2		l∞ 	ŕ		2		+			-	80	$\left \right $	-	+-	$\left \right $	+	aka« TN	м 66,5	M H TEN		Sull Sull		
	נט	певадо ул	_	(C)				~	_		- ^-			Ę			_				L NKNDI	инац	P-4	OHTPO!!			
	йовор	образец поло	4M30.01		19,05		19,05Mh		19,05mb	10 06	umca'sı	19,05mi		0120,01							ag Mar	ис дав		E	L-C		
		лЭ модх	12.6		12.6		12,60		12,75	12 77	17'71	12.65		12,65							urrencu U	CILBITAH	ByHouth	Mohnud	IX BI		
		иЭ адэм	0.02		0.02	5	0,03		0,07	0.04	7,04	0.080	20.010	0.08								HOULD	ля сма лейст	a Nº ce		4	
, e u		і лагэмин	0.07		0.07		010		0,14	900	0,05	012	1.02	0,12							100	uvr , 1 IJCK, T	urentu crayer	irrects H			
состав		ტი ლ ტის გ	0.020	2200	0.020	X-176	0.016		0,019	0000	070 ' 0	0.020	07010	0.020							0.0001	JKator	VILIDITHI COUTBEL	ссылай	БШ		
1ческий		S egso	0.005		0.005		0.004		0,004	0.000	c00°0	1000	20010	0.003							Leon -	Ka: 3aKa	резьбо 1укция (ачества	Одтыс		
Химь		іс ринмадя	0.63	66.5	162	2014	0.68		0.61	2.2	0,05	0.62	-05	0.62							T / 0	бработ.		DOCAM R			
		марганец Мп	0 56	27.0	0.56		0.55		0,59		0,57	961		0.61								Lepmoo	<u>с муфт</u> тифика	ло воп	utratic		
		О подэлтуу			0.00	Λ Ξ Υ	0.20		0,20		0,19	0.00	770	0.20							A DI C.		MIII 8 R	THOKE 1	j ≪in Profit		
	ż	н ж. 80	05577	11004	05577	11076	10130		95547A		95578	96576	0/104	95576								чанис:	казан на	ри пере	1)9 <i>6</i> //		
,	 £		017	<u>,</u>	10	+7+	100		423		5 <u>2</u>	110		CCP	1	T		+	T	TT		маркі Тримс	У	Ľ	ζ	5	

-

АВОД		1tlEVPT			11000001	56989841	21	υ		δ. No	AN Truitier	041807-811806 811907-811904	811906,811908,811910,811925-811928	811897-811899,811920-811924	811900,811901,811911-811915	811905	811916-811919	811929-811931,811942	811932-811935	811936-811938	811939-011341 044043 844044	011345,011344 014045,811050	011042-01600	006110-106110							
руБНЫЙ З	6612000551	HK" Γ EKATEPI	6 00000795 00000756			гона	reo MecT	108		lcT	Общая	длина, м	324					131				122		01.10	31/8						
АРСКИЙ Т	00186631 MHH	OAO "CKE-EAI	БИК 04657775 407028101011 301018108000			Ne Ba	Количест	Лис		М	a,kr	5pyrro 2,02	318/					1291				1211			31254						
CMH	иятия по ОКП	аименования	оанка Ісчетный счет	וברס אמאט ושפון		neketbi- rowesetthi	300106497	API Spec 5CT / 8 MM. ISO 11960-2004	PSL 1		Maco	HETTO	1605					1246				1166			30354						
θ	Код предпр	Aupec и н	Pa	Koppeci NH	1300070657	ихеожи	83	E E			Kon-Bo,	1	35					14				4			343						
	п.Заводской				ачества №	Вид упа	3ak	Ŧ		адки (NU),		Длина,м	8,53-9,75	8 53_0 75	8 53-0 75	8 53-9.75	8 52-9 75	8.53-9,75	8,53-9,75	8,53-9,75	8,53-9,75	8,53-9,75	8,53-9,75	8,53-9,75	ΜτοΓΟ						
общество	нск-Уральский, у				Сертификат к				20,стр.2	HHIE GE3 BHC TMK FMT	Размер, мм	Толщина	5,51	<u></u> д д 1	5 2 C	5.51	551	5.51	5,51	5,51	5,51	5,51	5,51	5,51							
пионерное (ая обл., г. Камы					23.03.2011		ия,Томская	лысловая д.2	-компрессор оединением		Диаметр	73,02	70 00	70.02	73.02	73.02	73.02	73.02	73,02	73,02	73,02	73,02	73,02							
Открытое ак	23401, CaepAnoad	ооезд. 1	/Tpo" 48416, 348422	5-35-82, 36-34-84			"outon 0	рив-сервис.	жевой,ул.Про	рубы насосно резъблени с	en e	плавки	95493	01110	93370	93377/	800/0	93493 05677	95493	95577	.95493	95576	95493	95577							
	Почтовый адрес 52	<u>iu</u>	еграфный адрес "У Телетайи 3	оны для справок 34		риката		JUU Томскиец 336780,Российн	область, г. Стре:	укции	Группа	прочности	L80(13 Cr)		L80(13 CI)	L80(13 C7)		L80(13 Cr)	1 B0(13 Cr)	1 80(13 Cr)	L80(13 Cr)	L80(13 Cr)	L80(13 Cr)	L80(13 Cr)		•					
			Тел	Tened		ачи сертис		renb (6		вание прод	av	партии	421		418	419	422	352	424	424	352	418	421	419							
						Data RM/		рузополуча		Наимено	Ŷ	пакета	83985					00000	00200			83987									
								L			N	u/u	19					2	Ş	T		2	4								

ac i

СИНАРСКИЙ ТРУБНЫЙ ЗАВОД

		2	1.05	1412	46,9	Ì	48,0		46,2		50,4		49,3							ľ				1960. 	нители	упаковки 272.0 С
мость НR		Ξ	463	2601	48,2	,	46,6		48.6		51,3		50,6											товки-100	предохра	укции и врема С фи
каливае		П	46.4		47,3		46.3		49,0		5,05		49,6							-		+	-	BOM 3aro	CEDOBHIC	todu ex
Upc	 		46.7		44,5		46,7		47,4	2.01	49,6	5	48,5								T			и муфто	2-2009, p	остнос
ļ	ļ	T			U	 	Ċ.		υ	((-]	Tpy6	1-25	Llei
			210		210		210		<u>8</u>		777		22											снки	<u>FC 16</u>	
	ъч	=	200		216		216		50	000	277		216							T		Τ		HЫ CT	и по	
< 20	oópa	=	195		210		216		205	act	977		8					1	1	1	╋	╈		олци	ытие	CCMA3
pir HRC	2		210		561		222		195		77		210											т акодт	лм покр	ллията слать с сла с сла с сла с с с с с с с с с с с
s (n				-	U E	┝	U s	-+		- 4 1	4		4	-	_	_	-		4	_		Ŧ]	%, KOH	HKOBE	АДЭКС ИДЭКС С Р
HH 41			22	-	0	 	21(-	Ř	3	ij.	-	7					_						-100	с ци	DHCEP E
obrde	азеп	=	56	-	21		216	_	562	000	1	-	Ĭ			_								H, HK	уфты	
TBé	l oóp		228		210		222		200	227	777	1	17											ржал	Ч., М	
			222		200		216		502	316		310	510	Τ					1	T		1	1	выдс	001	
ļ			0	L	Ú		υ		5	Ŀ		ķ	1	1				1	1					ICYHZ	endex	
ຣຣ (CE) ເຊິ່ງ		% эннэннита	23.5	25,0	25,5	25,5	28,0	0,52	0 ×	24.5	14	0.24	a':27	C7									Селвис	He IO ce	aska "K	ОСНАЯМ
еханиче свойсти	anM	аредел текучести, Г	591	573	567	567	555	556	160	246	257	KO2	7003	640							Γ	T	ремилм	в течені	HHAR CM	ким уст
Ň	ыпМ	предел прочности.	<u> 66.</u>	117	775	764	765	867	814	764	765	807	100	600			T						IMK- II	5 MITa	рвацио	схничес
	er	terdgo 7N	-	2	~	7			- 6	·		,	- -	4									DOBKae	HIIEM 66	4",консе	
ł	08030	won nstaddo	19.05MM		FO, C.Sam		19.05ым	10.05	MMCATEL	19,05MM		30.05uu						T			+		и марки	е давлеі	CMA P-	CONTROL IN
		л) моф -	12,60		12,65		17,6	37 01	60,121	12.6		17.6							T	T	T	Τ	СЛЬНа	инаты	PY(LO Allower Harris
		и Элдэм	0.03		0,080		0,02	0.00	00.0	0.03		0.0					+	+	\dagger	-	1-		тиниопо	проист	A CMA3KG	ма серт
9. je		іМ апэлин	0.10		0.12		0,07	010	4	0.10		0.07			T	Τ	1	T	Ι	Τ	T	Γ	34 , ac	CK, FH	ельна	ch Ha
й состан		ყ ძიტაიტ	0,016		0,020		0.020	0000	170%	0,016		0.020					+	\uparrow		- 	+	 	1960:20(ка+отпу	тинтопт	001Re7CT Cbluatte
лисски		8 вqээ	0.004		0.003		0,005	0.003		0.004		0.005						T	T				r ISO I	а: закал	езьбоут	леция со иества си
Xın		і8 ілінкедя	0,68		0,62		0,63	0.62		0,68		6,63	·		T	T	T	T	T	T	1		/ 8 M3/	BOOTK	00%-	ироди О. КОК
1	1	ију, понедеју	0.55		19'0		95.0	0.61		0.55		0,56						1					se 5 CT.	phooop	Mydr - L	фикате • вонрос ЕСКОГ
)) rodacuš	0,20		070		070	0.20		0.20	Γ	070		Ī	T		T	T				Π	vPI Spi	Ĩ	MIIK	в сертн Сске ти ХНЏЧ
	Ř		£6†\$6		95576	25272	// 006	95576		66156		95577					T						ponka: 🗸	ание:	1	азанная и перели
	Ŵ		421		418		414	422		352		424	ſ			Ţ			ľ				Марки	Прімеч		AT CO

ПРИЛОЖЕНИЕШ АКТ НА СПУСК КОЛОННЫ ТРУБ В СКВАЖИНУ № 205 НА ЧКАЛОВСКОМ МЕСТОРОЖДЕНИИ

	АКТ
на подъём/спуск подвески Н	КТ из стали маркиL80 13Cr
Мы, нижеподписавшиеся,	
В.Б. Чуркин Ф.И.О	Нач. упр. по сервису «ТМК - Премиум сервис» должность
В.Г. Хвостанцев Ф.И.О	инженер-технолог 1 категории ЦЗЛ должность
А.В Злаказов Ф.И.О	Ведущий специалист супервайзер ТКРС должность
С.Н. Куличенко	мастер бр. №28 ООО «ПРС» должность
составили настоящий акт по факту пр	ооведения первичных, для ремонта скважины –
подъем, <u>спуск</u> (нужное подчеркнуть) спуско-п	юдъемных операций на скважине с подвеской из
опытных НКТ из стали марки L80 13Cr	
Характеристики месторождения и сква	ажины, процесса СПО и подвески соответствуют
нижеуказанному:	
Сведения по месторождению:	

Регион / ЦДНГ	4	
Месторождение	Чкалово	ское
Номер куста	14	
Номер скважины	205	
Глубина скважины, м	2917	
Сведения по подвеске Н	KT:	
Группа прочности		L80 13Cr
Нормативный документ	(НД)	РЭПС-02-001-2010
Размер НКТ (DxS)		73,02x5,51
Тип муфт		ТДЦ, омеднение

Сведения по СПО:		
Информация по опрессовке подвески		
перед подъемом или спуском	Не проводилась	
скважины (давление, тип жидкости)		
Срок наработки подвески до момента СПО	0	
Причина остановки скважины	ГРП	
Количество труб в подвеске	314	
Расчетная глубина спуска, м	2917	
Средний момент свинчивания или развинчивания	50-80 кг с/см ²	
Гемпература окружающего воздуха во	о время СПО, °С	$-3^{\circ}C \div 9^{\circ}C$
Замечания:		
Внешние повреждения труб		
нет		
Цефекты резьбы труб и муфт		
нет		
Наличие осложнений при проведении	работ	
Наличие осложнений при проведении	работ	
Наличие осложнений при проведении нет Принятое решение по результатам	работ СПО на остановлен	ной скважине:
Наличие осложнений при проведении нет Принятое решение по результатам	работ СПО на остановлен	ной скважине:
Наличие осложнений при проведении нет Принятое решение по результатам 	работ СПО на остановлен Нач. упр. по о	иной скважине: сервису «ТМК - Премиум сервис»
Наличие осложнений при проведении нет Принятое решение по результатам 	работ СПО на остановлен Нач. упр. по Ин:	иной скважине: сервису «ТМК - Премиум сервис» должность женер-технолог 1 категории ЦЗЛ должность
Наличие осложнений при проведении нет Принятое решение по результатам 	работ СПО на остановлен Нач. упр. по нит ведущи	иной скважине: сервису «ТМК - Премиум сервис» должность женер-технолог 1 категории ЦЗЛ должность ий специалист супервайзер ТКРС

ПРИЛОЖЕНИЕ IV АКТ НА СПУСК КОЛОННЫ ТРУБ В СКВАЖИНУ № 202 НА ЧКАЛОВСКОМ МЕСТОРОЖДЕНИИ

АКТ

по свинчиванию и спуску колонны насосно-компрессорных труб с высокогерметичным резьбовым соединением ТМК FMT Ø73,02x5,51мм группы прочности L80 13Cr производства ОАО «СинТЗ»

Чкаловское месторождение ОАО «Томскнефть» ВНК

6 июня 2011 г.

1. Подвеска НКТ:

Тип соединения	Типоразмер, мм	Группа прочности	Количество (шт./м)
«TMK FMT»	73,02 x 5,51	L80 13Cr	289шт./2685м

2. Место проведения работ:

Скважина № 202 куст №14 Чкаловского месторождения ОАО «Томскнефть» ВНК.

3. Информация о скважине:

Тип скважины:	Эксплуатационная
Н пласта по вертикали	2923 м
Общая глубина скважины	3090,6 м
Максимальная кривизна	3,6°(на глубине 220-240 м)
Пластовое давление	240 атм
Рабочая температура	120°C
Ожидаемый режим работы: Q _{нефти} Qжидкости	49,1 тн/сутки -
П. —	наличие агрессивной среды в скважине – H_2S и CO ₂ *
дополнительная информация:	после проведения перфорации

*- произведен запрос в ОАО «Томскнефть» ВНК по количественному содержанию H_2S и CO_2 . Результаты будут известны после анализов проб.

4. Основание для участия специалистов ТМК в спуске:

Обеспечение технического сопровождения, в соответствии с письмом 02-21-21/3-218 от 16.05.2011г.

4. Эксплуатационные характеристики соединения:

Крутящий момент свинчивания	
(давление на манометре гидроключа, кгс/см ²)	
минимальный	50
оптимальный	60
максимальный	80
Примечание: после первых десяти свинчиваний был установлен момент свинчивания (давление на манометре гидроключа Oil Country 45000- 100). На всех соединениях давление на манометре было в указанных пределах, недовинченных соединений не было.	
Состояние предохранительных колец и ниппелей на момент осмотра:	
Всего труб, шт.: Осмотрены все кольца и ниппеля	298
Труб осмотрено, шт.: Осмотрены все кольца и ниппеля	298
Количество поврежденных колпаков, шт.: Нет. На одной трубе с ниппельного конца – отсутствие предохранительного кольца. После осмотра повреждений резьбы и уплотнительного узла ниппеля не обнаружено.	
Состояние резьбы и уплотнительного узла после снятия	
предохранительных колец и ниппелей на момент осмотра:	
Всего труб, шт.: Осмотрены все	294
Труб осмотрено, шт.: Осмотрены все	294

Сборка соединений проводилась в соответствии с рекомендациями разработчика РЭПС-02-001-2010. Перед началом спуска исполнители прошли инструктаж и были ознакомлены с особенностями резьбового соединения.
	Механических повреждений не обнаружено.
	После снятия консервационной смазки при
	помощи пара и протирки ветошью произведен
	осмотр резьбы и уплотнительных
	поверхностей ниппеля и муфты. При
Количество труб с	волочении ниппельного конца трубы по
повреждениями, шт.:	желобу для подъема трубы элеватором над
	устьем скважины сползли предохранительные
	кольца (всего 5 шт.). После осмотра
	обнаружены незначительные повреждения
	уплотнительного узла ниппеля, произведен
	тонкий ручной ремонт, трубы не отбракованы
Особенности спуска колонны:	
Погодные условия (температура	25°С ÷ 27°С, ветер слабый, без осадков
влажность, ветер, осадки):	
Квалификация персонала:	Высокая (с трубами класса Премиум
	производства ОАО «СинТЗ» не работали)
	Применяемая смазка «РУС-1». смыв
Смыв консервационной	консервационной смазки был произведен
смазки и нанесение	непосредственно перед спуском, нанесение
резьооуплотнительнои смазки	резьбоуплотнительной смазки
	непосредственно перед свинчиванием.
Подача труб на буровую	Трубоукладчиком
Основное используемое	
оборудование:	
	Буровое оборудование АПРС-50 с верхним
Буровая установка или	силовым приводом производства Елабуга.
подъемный агрегат:	Спуск колонны осуществляется с помощью
	элеватора Э-50.
Трубный гидроключ:	Oil Country 45000-100, оснащенный
	манометром давления в кг с/см ² , с
	отсутствием регистрирующего оборудования
	(построение диаграмм свинчивания)

Документы, свидетельствующие о своевременной поверке применяемого оборудования, имеются.

Все работы по подготовке труб к сборке и спуску колонны проводились специалистами ООО «ПРС», ОАО «Томскнефть» ВНК, ООО «ТМК - Премиум Сервис», ОАО «СинТЗ» с 03.06.2011 по 06.06.2011.

Общее время спуска: 58часов

Общее количество спущенных труб: 289шт.

Общее количество отбракованных труб: 0шт.

Скорость сборки и спуска без учета времени на подготовительные операции 15 труб в час (достигнутая производительность).

Максимальная фактическая производительность – 63 штуки за 12часовую рабочую смену.

Простои при проведении спуска: проведение 3-х сросток кабеля для насоса (время на изготовление сросток составило~7ч), завоз раствора и долив скважины жидкостью после проявлений газа из скважины -3ч.

В процессе сборки колонны контроль правильности свинчивания производился по характеру изменения давления на манометре гидроключа:

- 1. Давление 20-25 кг с/см² показания свинчивания по достижению натяга по резьбе;
- 2. Давление 50 кг с/см² показания свинчивания по достижению натяга по резьбе и радиальному уплотнению;
- 3. Давление 50-80 кг с/см² показания свинчивания по достижению смыкания упорных торцов.

Дополнительным способом контроля правильности свинчивания являлись метки контроля свинчивания, нанесенные при помощи специальных приспособлений (темплет) на муфтовый и ниппельный концы каждой трубы. Метка на трубе после свинчивания переходила метку на муфте на 7 – 14 мм. Бригада ООО «ПРС» обучена приемам работы с темплетами.

Резьбоуплотнительная смазка РУС-1 ТУ 0254-005-54044229-02 (без металлических наполнителей) предоставлена заказчиком - ОАО «Томскнефть» ВНК. Смазка наносилась на резьбу и уплотнительные поверхности при помощи кисти с неметаллическим ворсом, также перед свинчиванием проводилась дополнительная очистка резьбы путем протирки с последующим осмотром уплотнительных поверхностей непосредственно перед свинчиванием.

После сборки колонны произведен запуск скважины для добычи нефти, колонна герметична.

Выводы:

- 1. В процессе сборки колонны не выявлено несоответствий, как при визуальном осмотре, так и при контроле правильности сборки по давлению на манометре и меткам свинчивания.
- 2. Качество труб позволило производить сборку с высокой скоростью без задержек и осложнений.

Рекомендации:

- 1. Обеспечить сохранность предохранительных деталей для проведения дальнейших СПО.
- 2. При подъеме труб над устьем скважины для защиты ниппеля использовать быстроразъемные защитные устройства (протекторы типа Clepo).

Представители ОАО «Томскнефть» ВНК:

Мастер ЦДНГ-4

Ведущий специалист супервайзер ТКРС

А.В. Смирнов Р.Ф. Хамзин

Представители ОАО «СинТЗ»:

инженер-технолог 1 категории ЦЗЛ

allon

В.Г. Хвостанцев

Представитель «ТМК - Премиум сервис»:

Главный специалист управления Технических продаж

И.В. Колотилов