Содержание

Введение

Тема 1. Коррозионная агрессивность сред нефтяных и газовых месторождений и условия коррозионного разрушения промыслового оборудования

Вопрос 1.1. Проблемы защиты от коррозии нефтегазопромыслового оборудования

Вопрос 1.2. Основы коррозионного разрушения металлов в электролитах

1.2.1. Механизм протекания коррозии в сероводородсодержащих минерализованных сточных водах

1.2.2. Физико-химические свойства пластовых вод наиболее агрессивно влияющих на процесс коррозии

1.2.3 Влияние концентрации кислорода

1.2.4. Влияние минерализации воды

1.2.5. Влияние pH сточных вод

1.2.6. Влияние скорости движения воды

Вопрос 1.3. Атмосферная коррозия

1.3.1. Коррозионная стойкость в атмосферных условиях

Вопрос 1.4. Морская коррозия

1.4.1.Влияние кислорода

1.4.2. Соленость воды

1.4.3. Влияние температуры

1.4.4. Скорость движения воды

1.4.5.Влияние pH морской воды

1.4.6.Биологическая активность

1.4.7.Коррозионная стойкость металлов в морской воде

Вопрос 1.5. Коррозия в двухфазных средах

1..5.1. Коррозионная стойкость металлов в сероводородсодержащих средах

Вопрос 1.6. Почвенная коррозия

1.6.1 Влажность почвы

1.6.2.Минерализация грунтовых вод

1.6.3.Влияние pH

1.6.4.Влияние воздухопроницаемости

1.6.5.Биогенность

1.6.6.Коррозионное поведение различных металлов в почве

Тема 1. Коррозионная агрессивность сред нефтяных и газовых месторождений и условия коррозионного разрушения промыслового оборудования

Борьба с коррозией, в настоящее время, практически для любых промышленно развитых стран продолжает оставаться одной из важнейших народнохозяйственных проблем потому, что темпы роста коррозионных потерь значительно превышают темпы обновления основных фондов (3-5). Так как изделия и сооружения из металла составляют наиболее ценную часть основных промышленных фондов, экономические потери от коррозии в развитых странах достигают размеров эквивалентных 4-5% валового национального продукта. В результате уровень противокоррозионной защищенности основных фондов становится [5][5] одним из важных показателей, определяющих экономику современного производства, а проблема противокоррозионной защиты - одной из важнейших научно - технических проблем современности.

Вопрос.1.1. Проблемы защиты от коррозии нефтегазопромыслового оборудования.

Нефтегазопромысловое оборудование эксплуатируется в весьма сложных условиях. Воздействие возникающих в металле растягивающих, циклических, знакопеременных напряжений, сил трения, кавитации, абразивного износа и др. в контакте с коррозионно-агрессивной средой приводит к специфическим видам коррозионного разрушения оборудования, таким, как коррозионное растрескивание, водородное охрупчивание, питтинг и др., которые в значительной мере снижают долговечность и надежность оборудования. В процессе эксплуатации оборудование контактирует с разнообразными средами, обладающими коррозионно-агрессивными свойствами, однако в большинстве случаев инициатор коррозионных процессов - вода, и коррозия протекает по электрохимическому механизму. Агрессивность водной фазы зависит главным образом от ее химического состава и физического состояния. Основные факторы, определяющие физико-химическое состояние воды, — это состав и содержание растворенных солей, наличие кислорода и кислых газов (углекислого газа, сероводорода), их парциальное давление, температура, скорость движения и характер потока.

В связи с этим можно выделить следующие виды коррозионного процесса газонефтепромыслового оборудования: атмосферная коррозия, коррозия в двухфазных средах, морская, почвенная.

Вопрос.1.2. Основы коррозионного разрушения металлов в электролитах

С технической точки зрения коррозионное разрушение металлов — это, в сущности, уменьшение толщины стенки металлической поверхности под воздействием окружающей металл жидкой или газообразной среды.

Различают равномерное уменьшение толщины металлов (равномерная коррозия) и местное (локальное) развитие коррозии, а также местное (сквозное) поражение стенки емкости или трубопровода в одном или нескольких местах. Результат разрушения аппарата при коррозии металла — сквозное поражение — есть, в сущности, отказ емкостного или трубного оборудования. При этом, не имеет значения при выходе из строя резервуара, происходит оно в результате равномерной или местной коррозии. И все же, местная (локальная) коррозия намного опаснее равномерного разрушения металла.

По механизму протекания коррозионных процессов различают химическую и электрохимическую коррозию. Учитывая, что при сравнительно низких температурах (до 100°С) коррозия металла определяется, в основном, водной фазой, находящейся в нефти и нефтепродуктах, в нефтяной промышленности, в основном, распространена электрохимическая коррозия.

Как известно, при соприкосновении с водными электролитами поверхность металла приобретает определенную гетерогенность. Причиной ее может быть присутствие окислов и загряз нений на поверхности металла, неравномерное напряженное состояние металла в микрообъемах металла, анизотропность кристаллической решетки металла и другие факторы.

В результате ряд участков металла становится анодами, другие — катодами. Электрически замыкаясь друг с другом через металл, они образуют множество короткозамкнутых микро- и макро гальванических элементов. Электрохимическое «растворение» металла — это результат одновременного функционирования большого числа микрогальванических элементов.

Электрохимический процесс коррозии металла состоит из трех независимо протекающих физико-химических реакций. На анодах поверхностный атом металла кристаллической решетки гидратируется водой и переходит с поверхности металла в объём электролита в виде положительно заряженных ионов Me^{n+}. При этом на анодных участках, откуда уходят атомы металла, накапливается избыток электронов, что создаёт разность потенциалов.

На аноде $Me \longrightarrow Me^{n+} + ne$ избыток электронов под действием разности потенциалов перетекает по металлу к катодным участкам, где происходит другой процесс — присоединение этих свободных электронов какими-либо ионами или молекулами, поступающими к катодным участкам из объема среды, которые называют деполяризаторами (Д).

ne + Д = [Д. ne]

Закономерности протекания коррозионного процесса в такой сложной системе, как нефтепромысловые трубопроводы, определяются многими факторами, среди которых основную роль играют физико-химические свойства среды, характер распределения отдельных фаз друг в друге, явления смачивания на границе раздела фаз и влияние основных деполяризаторов: сероводорода, кислорода, углекислого газа.

В процессе разработки нефтяного месторождения в условиях применения методов поддержания пластового давления и интенсификации добычи нефти (закачка в пласт воды, использование тепловых методов, ПАВ, СС>2 и других химических реагентов), могут существенно измениться первоначальные свойства добываемой из нефтяных скважин жидкости. Изменяется вязкость и состав нефти и газа, постепенно опресняется добываемая с нефтью вода вследствие закачки в пласт слабоминерализованных пресных вод. В водной фазе извлекаемой жидкости может возрасти содержание ПАВ или двуокиси углерода, закачиваемых в пласт для увеличения нефтеотдачи, а также концентрация других агрессивных компонентов. В результате заражения пласта сульфовостанавливающими бактериями появляется сероводород. Наконец, при использовании на нефтепромыслах негерметичных систем сбора, транспорта и подготовки нефти и воды в них попадает кислород воздуха.

1.2.1. Механизм протекания коррозии стали в сероводородсодержащих минерализованных сточных водах.

По степени агрессивного воздействия на коррозионный процесс сероводород является наиболее сильным из всех известных стимуляторов коррозии. Сероводород является слабой кислотой и при растворении диссоциирует в две ступени по формуле:

$$H2S \rightarrow H^{+}+HS \rightarrow 2H^{+}+S^{2-}$$

В результате, в электролитах содержащих сероводород, в зависимости от pH среды будут присутствовать ионы H^{+}, HS^{-}, S^{2} и молекулы H_2S. Коррозия железа и углеродистой стали в присутствии сероводорода протекает с водородной деполяризацией.

$$2H^{+} + 2e \rightarrow Надс + Надс \rightarrow H_2;$$
$$Fe - 2e \rightarrow Fe^{2-} + H_2S \rightarrow FeS + 2H^{+}.$$

Таким образом, первичными продуктами коррозионного процесса являются атомы и молекулы водорода, а также двухвалентные ионы железа, которые вступают в реакцию с ионами гидросульфита и сульфида, образуя вторичные продукты коррозии - сульфиды железа с общей формулой Fe_xS_x.

Характерной особенностью сероводорода, как коррозионного агента (5) по отношению к черным металлам является значительное стимулирующее влияние на кинетику электрохимических реакций, ускоряющих в свою очередь

образование продуктов коррозии железа. Эти же соединения стимулируют проникновение водорода в металл (процесс наводораживания). После проникновения в сталь водород молизуется и становится молекулярным водородом. Эти молекулы водорода вызывают чрезмерное давление внутри стали, в результате чего происходит вспучивание, растрескивание металла, что особенно опасно для оборудования, подвергаемого циклическим напряжениям, например, для насосных штанг.

Большое значение в механизме стимулирования сероводородной коррозии придается продуктам коррозии - сульфидам железа [5]. Осадок сульфида в контакте с железом или сталью образуют гальваническую пару. В результате поверхность железа или стали, покрытая пленкой сульфида, быстро разрушается. В этом месте появляются глубокие язвы, которые быстро выводят из строя действующие установки и различные трубопроводы, что приводит к большим потерям нефти и газа и загрязнениям окружающей среды. В результате наблюдений было установлено, что сульфид железа является по отношению к железу и стали катодом. Структура сульфидов железа зависит от парциального содержания сероводорода в среде. При концентрациях сероводорода в среде образующаяся сульфидная пленка состоит главным образом из пирита (FeS_2), троилита FeS и некоторого количества кансита.

Поскольку кристаллические решетки FeS_2 и троилита имеют относительно небольшое количество дефектов, диффузия катионов железа через пленку, главными компонентами которой является указанные соединения, протекает с минимальной скоростью. По мере роста парциального содержания сероводорода в среде сульфидная пленка обогащается канситом. Поскольку кансит характеризуются весьма несовершенной кристаллической решеткой, он не препятствует диффузии железа. Поэтому, начиная с момента формирования кансита, скорость коррозии металла возрастает.

1.2.2. Физико-химические свойства пластовых вод наиболее агрессивно влияющих на процесс коррозии.

Подготовка нефти состоит из процессов, разгазирования, обезвоживания и обессоливания. В результате получают два целевых продукта: товарную нефть и попутный газ. который направляют потребителям. Вместе с тем от нефти отделяется пластовая вода (сильно минерализованный рассол), который смешиваясь с промывными, техническими водами установок по подготовке нефти, насыщаясь кислородом становится сточной водой. Чтобы утилизировать эту воду в районе добычи нефти (закачка в поглощающие или нагнетательные скважины), ее подвергают специальной подготовке и очистке. Использование сточных вод в системе заводнения ставит перед нефтяниками много сложных проблем. Во-первых, это необходимость обеспечения достаточно хороших фильтрационных свойств сточных вод при закачке их в продуктивные пласты, сложенные, как правило, из плотных и слабопроницаемых для воды пород. Во - вторых, это коррозия оборудования и коммуникаций в системе заводнения. Она

проводит к преждевременному выходу оборудования из строя, аварийным утечкам сточных вод и отравлению окружающей среды, к загрязнению перекачиваемых вод продуктами коррозии и, следовательно, ухудшению фильтрационных показателей.

Для пластовых вод нефтяных месторождений характерна повышенная минерализация.

1.2.3 Влияние концентрации кислорода.

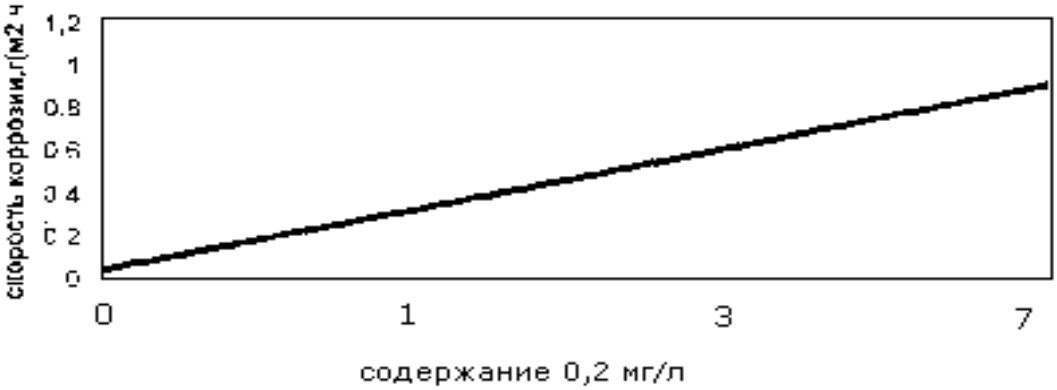


РИС.1. ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ КОРРОЗИИ СТАЛИ СТ3 ОТ СОДЕРЖАНИЯ О2 В СТОЧНЫХ ВОДАХ

Процесс коррозии металла в нефте- и водопроводах транспортирующих сточных водах, в которые по тем или иным причинам попал кислород, протекает с кислородной деполяризацией.

Скорость коррозии железа в них определяется концентрацией растворенного кислорода и скоростью его подвода к корродируемой поверхности.

Исследованиями установлено, что скорость коррозии в сточных водах при умеренных скоростях перемешивания растет прямо пропорционально содержанию кислорода (рис.1).

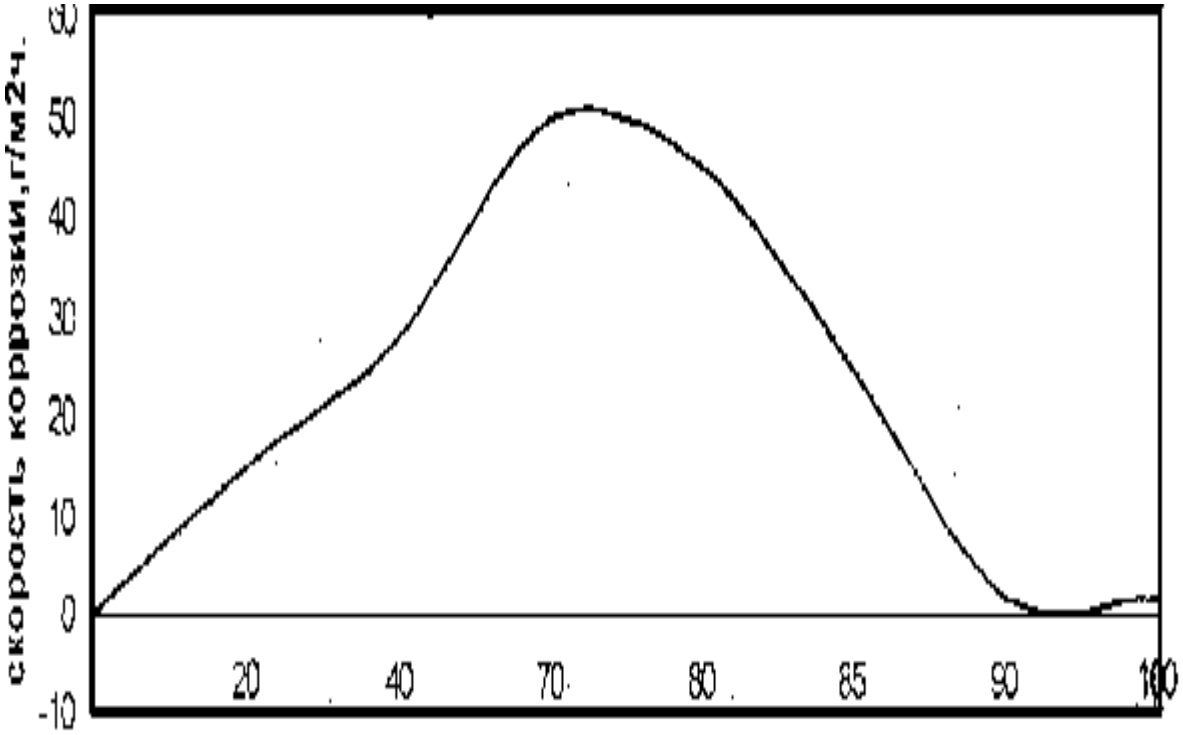


Рис.2 - Зависимость скорости коррозии стали ст-3 от минерализации среды и интенсивности ее перемешивания

1.2.4. Влияние минерализации воды.

Пресные, солоноватые и соленые воды подземных отложений, а также рассолы, к которым относятся пластовые и сточные воды нефтяных месторождений являются электролитами с постепенно изменяющимся в них содержанием солей. С ростом минерализации воды скорость коррозии металла закономерно возрастает, проходит через максимум и затем снижается. По мере увеличения скорости движения минерализованной среды возрастает и абсолютная величина максимума. Вместе с тем максимум скорости коррозии смещается в область повышенной минерализации среды (рис.2). Возрастание скорости коррозии обусловлено ростом электропроводности среды, снижением стойкости защитных пленок на поверхности металла, стимулирующим влияние ионов типа хлора в условиях деполяризующего действия кислорода. Снижение скорости коррозии стали по мере возрастания минерализации среды вызвано уменьшением растворимости O_2, в воде, еще большим затруднением в условиях вязкой среды диффузионных процессов (подвода деполяризатора к металлической поверхности).

1.2.5 Влияние pH сточных вод

Кислород, поступая в сточные воды, способствует снижению pH сточной воды. На нефтепромыслах иногда используют нейтрализующие агенты (NH4), что приводит к повышению их pH до 8,5-9,0. В области значений pH, лежащих между 4:10 скорость коррозии стали при кислородной деполяризации мало зависит от концентрации водородных ионов и определяется скоростью подвода кислорода к поверхности металла. Практика показала, что при повышении pH до

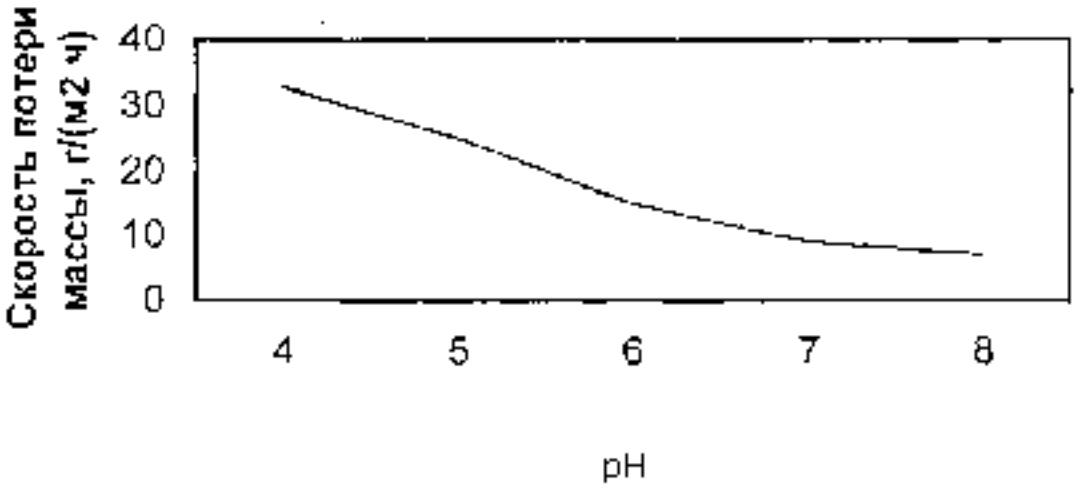


Рис.3. Зависимость скорости коррозии углеродистых сталей в сточных водах

уровня 8,5, скорость коррозии стали в интенсивно перемешиваемых водах заметно снижается. При этом происходит, из-за увеличения щелочности среды, зарастание внутренней поверхности труб осадками солей.

Из рис.3 видим, что по мере снижения pH скорость коррозии увеличивается, а в области pH 7-8,5 она наименьшая. Хотя для торможения коррозии в нейтральных средах без ионов железа необходим сдвиг pH до 11-13. Причина этого явления заключается в своеобразии законов взаимодействия кислорода и ионов двухвалентного железа. В слабокислых и нейтральных электролитах (pH = 5,2-6,2) скорость реакции окисления двухвалентных ионов Fe кислородом заканчивается лишь через несколько часов. Но скорость реакции взаимодействия реагирующих частиц при более высоких pH (8,5) в условиях интенсивной аэрации воздухом заканчивается уже в течение 15 минут. Отсюда ясно, что в условиях подщелачивания сточной воды происходит быстрое обескислораживание воды за счет связывания растворенного кислорода закисным. Это и является причиной торможения коррозии металлов в сточных водах со щелочной реакцией.

1.2.6. Влияние скорости движения воды.

При транспортировке сточных или пресных вод в системе заводнения нефтепромыслов возможна реализация различных состояний среды: от слабоподвижной в емкостях и резервуарах, подвижной в трубопроводах (1-2

м/с) до интенсивно движущейся (30-50 м/с) в центробежных насосах. На рис.4 показана зависимость скорости коррозии углеродистых сталей от скорости движения минерализованной среды. При низких скоростях движения жидкости (5-15 м/с) скорость коррозии металлов невелика (2 г/м^{2}ч), а затем резко она возрастает. Резкое возрастание скорости разрушения металлов связано с проявлением гидроэррозионного действия жидкости и срывом с поверхности металла защитных пленок, что в условиях коррозии с кислородной деполяризацией сильно стимулирует процесс разрушения металлов.

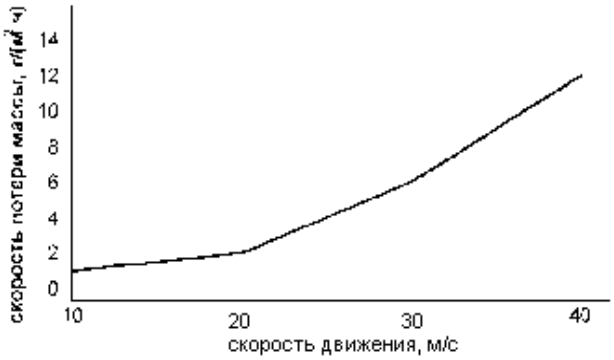


Рис.4. Зависимость скорости коррозии углеродистых сталей от скорости движения минерализованной среды

Таблица 30 - Объем антикоррозионной защиты стальных резервуаров различного технологического
назначения и конструктивного исполнения

Зона агрессивного воздействия		Технологическое назначение РВС и их конструктивное исполнение							
		РВС со стационарной кровлей при добыче нефти				РВС магистрального транспорта нефти			
							со стацио-		
	Сырье-вые	техно-логи-ческие	товар-ные	очист-ные	авар ий-ные	со стацио нарно й кровле й	нарной кровлей и понтоно м	с пла ва ющ ей	авар ий-ные
Днище	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Нижние пояса	+	+	+	+	+	-	-	—	—
Средние пояса	-	-	—	+	+	-	-	—	—
Кровля и									
пояса	+	+	+	+	+	+	+	—	+

Примечания: + - рекомендуется защита;

- - не рекомендуется;

- нижняя часть понтонов и плавающих крыш защищается от коррозии при средней агрессивности среды;

- в промысловых резервуарах нижние пояса защищаются на высоту контакта с водной средой, в резервуарах магистрального транспорта нефти - на высоту нижнего положения понтона или плавающей крыши;

- верхние пояса защищаются на 2 метра от верхнего края корпуса резервуара.

Таблица 31 - Рекомендуемые варианты применения антикоррозионной защиты тренней поверхности стальных резервуаров по зонам агрессивного воздействия

				Варианты			
	1	2	3	4	5	6	7
		Защитные	покрытия		Комплексные методы		
Днище (вода)	Покрытие	Покрытие	Покрытие	Металлиза ция	Электр охими-	ЭХЗ**	Покрытие
	(ламинат)			+	ческая		+ЭХЗ
					та (ЭХЗ)**		
Нижние пояса	Покрытие	Покрытие	Покрытие	Металлиза			Покрытие
(на уровень				+ покрытие*	ЭХЗ	ЭХЗ	+ЭХЗ
воды)							
Средние пояса	Покрытие	—	—	Металлиза	—	—	Легкое
(контакт	легкого типа			+			покрытие,
с нефтью)							выполненно
							в заводских
							условиях
Кровля и верхние	Ингибирован-	Ингибирова н-	Покрытие,	Металлиза ция \	Инги битор ная	Инги би-	Покрытие,
пояса (контакт	ное покрытие	ное покрытие	выполненно е	в заводских	защита	рован ное	полученное
с газовоздушно			в заводских	условиях +		покр ытие	на заводе
средой)			условиях	покрытие			

Примечания: * металлизация - нанесение тонкого слоя алюминия или цинка (до 200 мкм) на металлические листы резервуара в заводских условиях или на монтажной площадке.

** ЭХЗ (катодная или протекторная).

***Ингибиторная периодическая защита кровли и верхних поясов нанесением пленкообразующих и (или) применением летучих ингибиторов коррозии промышленных марок.

Вопрос 1.4. Морская коррозия

Морская вода—наиболее распространенный естественный электролит, который покрывает более 70 % поверхности земного шара. Оборудование и сооружения многих отраслей промышленности эксплуатируются в условиях контакта с морской водой: при разведке и разработке морских месторождений минерального сырья - нефти, газа, серы и др.; в транспортном и промысловом флоте; прибрежных электростанциях; оросительных установках и других промышленных объектах, использующих морскую воду.

При разведке и разработке континентального шельфа усиленной коррозии подвергаются эстакады, подземные трубопроводы, хранилища, электрические кабели и др. Морская вода весьма агрессивная среда. Она представляет собой сложный раствор многочисленных солей. Большое содержание в ней ионов хлора препятствуют установлению пассивного состояния для железа, чугуна, низко- и среднелегированных сталей.

Даже для высоколегированных нержавеющих сталей пассивное состояние в морской воде неустойчиво, и они склонны к питтингообразованию. Поэтому важная характеристика коррозионной стойкости металлов в морской воде — потенциал питтингообразования. В морской воде смещение потенциала питтингообразования в отрицательную область происходит при увеличении концентрации ионов хлора, повышении температуры и pH.

Состав солевого остатка в морской воде довольно постоянен для океанов и большинства открытых морей. В среднем морская вода имеет следующий солевой состав

Компоненты	$MaC1$	$MaC1_2$	$Ma5O_4$	$Ca3O_4$	K_25O_4	$CaCO_3$	$MaBr_2$
Содержание, %	77,8	10,9	4,7	3,6	2,5	0,3	0,2

В морской воде содержатся также живые организмы, взвешенный ил, растворенные газы и разлагающаяся органика.

Основные факторы, определяющие коррозионную активность морской воды, это влияние кислорода, солености, температуры воды, скорости ее движения pH и биологической активности.

Вопрос 1.3. Атмосфернная коррозия

Атмосферная коррозия — наиболее распространенный вид разрушения. Приблизительно 80 % металлоконструкций эксплуатируется и хранится в атмосферных условия. В нефтегазовой промышленности атмосферной коррозии подвергаются наружные поверхности наземного оборудования - вышки, резервуары, теплообменники, сепараторы, а трубы и другое оборудование при их хранении на воздухе.

Обычно атмосферную коррозию классифицируют по степени металлической поверхности и различают три типа: сухую, влажную и мокрую. При сухой атмосферной коррозии на поверхности металла пленки электролита отсутствуют, скорость коррозии при этом мала и не вызывает существенных разрушений металла. Мокрая и влажная атмосферная коррозия происходит при относительной влажности воздуха, близкой к 100 %, с образованием на поверхности металла пленок электролита различной толщины — от тончайших до видимых . В загрязненном воздухе атмосферная коррозия может протекать при относительной влажности меньшей, чем 100 %. Ввиду того, что атмосферная коррозия под пленкой электролита развивается по электрохимическому механизму, разделить ее на мокрую и влажную можно по характеру контроля электродного процесса. Так, к мокрой атмосферной коррозии относятся случаи коррозионного процесса, протекающие с превалированием катодного контроля, при влажной атмосферной коррозии превалирует анодный контроль.

В определенных условиях атмосферная коррозия может протекать с гораздо большей скоростью, чем в случае, когда металл погружен непосредственно в электролит. Так, известно, что атмосферная коррозия свай над уровнем моря превышает среднюю скорость коррозии стали в морской воде приблизительно в 5-6 раз.

Атмосферная коррозия протекает с превалирующей кислородной деполяризацией. При этом такие металлы, как алюминий, железо, цинк, которые коррозируют при полном погружении в достаточно кислые растворы с водородной деполяризацией, под тонкой пленкой влаги даже в сильно загрязненной кислыми газами атмосфере коррозируют со значительной долей кислородной деполяризации.

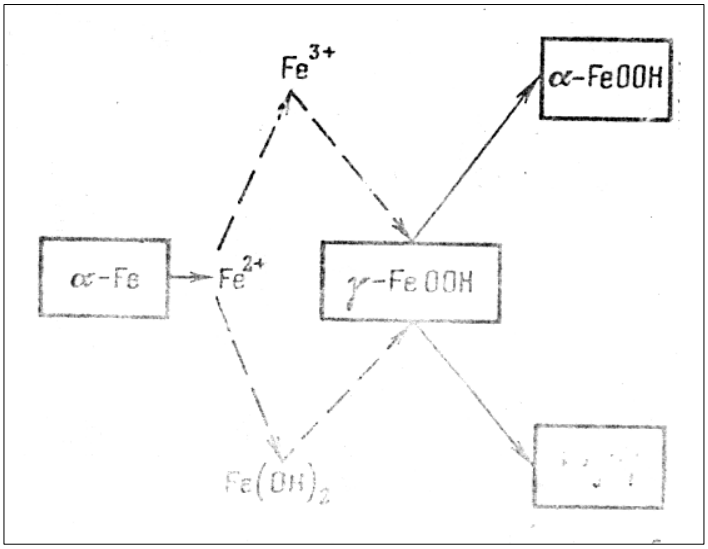


Рис.5. Схема образования продуктов коррозии железа в атмосферных условиях

Процессы, протекающие при атмосферной коррозии, могут быть схематически представлены следующим образом: железо в виде двух валентных ионов переходит в раствор и с продуктом катодной реакции - гидроксилом образует гидрат окиси железа, выпадающий в осадок. Параллельно часть двухвалентных ионов железа окисляется до трехвалентного состояния. Гидроокись трехвалентного железа превращается в оксигидрат железа (FeOOH), первая кристаллическая модификация которого у =FeOOH - лепидокрокит. При последующих фазовых превращениях из FOOH образуется гетит а = FeOH • n H_2O или Fe_30_4 (рис.5). Под слоем первичных продуктов коррозия происходит их уплотнение, что тормозит доступ кислорода и воды к поверхности металла и снижает скорость коррозии. Фазовые превращения в пленке приводят к объемным изменениям, в результате которых могут образовываться трещины и, следовательно, уменьшать защитное действие пленки.

При достаточной для коррозии влажности определяющее влияние на скорость ее оказывает загрязненность воздуха примесями. Наиболее существенные примеси в

промышленной атмосфере - это двуокись серы. хлориды, соли аммония. В атмосфере могут содержаться также углекислый газ, сероводород, окислы азота, муравьиная и уксусная кислоты, аммиак. Однако их влияние на скорость атмосферной коррозии в большинстве случаев незначительно. Даже при значительном содержании углекислого газа в атмосфере он снижает pH электролита лишь до 5— 5,5, и в условиях избытка кислорода при таком значении pH коррозия с кислородной деполяризацией не переходит в процесс с водородной деполяризацией. Сероводород, оксиды азота, хлор, соли аммония и другие соединения в значительных количествах могут присутствовать только в атмосфере вблизи от химических предприятий, в этом случае их наличие в воздухе оказывает влияние на механизм и скорость коррозионного разрушения металла. Особенно существенно влияние сероводорода на атмосферную коррозию промыслового оборудования месторождений сернистых нефтей и газов.

Главный загрязнитель промышленной и городской атмосферы — сернистый газ, который образуется при сжигании серосодержащих топлив всех видов — твердого, жидкого и газообразного. Подсчитано, что количество образующегося сернистого ангидрида составляет 2—8% сжигаемого топлива, это приводит к появлению в мировом воздушном океане 60—90 млн. т. серного ангидрида, в результате чего скорость коррозии в промышленной атмосфере в десятки раз выше, чем в сельской. Так, по данным Института стали и железа (Великобритания), скорость кор-розии стали в г. Хартум (Судан) в 100 раз меньше, чем в г. Тротингеме (Великобритания), воздух которого сильно загрязнен примесями.

Содержание сернистого газа в атмосфере промышленных районов колеблется от 0,04 до 0,07 мг/л. Сернистый газ чрезвычайно реакционноспособен, хорошо растворим в воде, поэтому он один из главных стимуляторов атмосферной коррозии.

Влияние двуокиси серы на ускорение коррозионного процесса может проявляться различным образом. Многие исследователи считают, что двуокись серы в воздухе окисляется до трехокиси, которая взаимодействует с влагой и образует серную кислоту, реагирующую со сталью с образованием сульфата железа.

Двуокись серы — катодный деполяризатор, ускоряющий коррозию в большей степени, чем растворенный кислород. Деполяризующее действие сернистого газа описывается следующей реакцией:

$$2H_2SO_3 + 2e + H^+ \text{-»} HSO_4^- + 2H_2O.$$

сильно проявляется в тонких слоях электролита и слабее — в его объеме. Это связано с большей насыщенностью тонких слоев сернистым газом и резким уменьшением толщины диффузионного слоя. Однако в очень тонких, адсорбционных слоях электролитов, катодная реакция уже не является лимитирующей, так как реакция протекает беспрепятственно и ускорение коррозии происходит благодаря облегчению как катодной, так и анодной реакции. При очень малой толщине пленки может даже наступить торможение катодной реакции в связи с недостатком воды, необходимой для осуществления реакции разряда ионов водорода.

В работе (11) развиты новые представления о механизме стимулирующего действия сернистого газа на атмосферную коррозию металлов. Согласно им сернистый газ, растворяясь в пленке влаги на поверхности металла, частично окисляется до $S0^{2-}_4$ с понижением pH раствора. Неокисленная часть $S0_2$ и кислород восстанавливаются в подкисленной среде по реакциям

$S0_2 + H_30^+ + 6e$ -» $S^{2-}_{адс}$,

$S0_2 + H_30^+ + 4e$ -» $S + 3OH^-_{адс}$,

$O_2 + 2H_30^+ + 4e$ -» $20H^-_{адс} + 2H_2O$.

Образовавшиеся поверхностные ионы OH^- и S^{2-} вступают в анодное взаимодействие с железом:

$Fe + OH^-$ -» $FeOH^-_{адс}$ -» $Fe^{2+} + 2e$ или

$Fe + n(OH^-)$ -» $Fe(OH)_{n(тв)} + ne$.

При больших концентрациях сернистого газа выпадение твердых продуктов коррозии будет тормозиться и их экранирующее действие уменьшится.

Сульфид-ионы S^{2-} по сравнению с OH^- более сильный стимулятор растворения железа, которое протекает по реакции

$Fe + S^{2-}_{адс}$ -» $(FeS)^{2-}_{адс}$ -» $FeS_{адс} + 2e + FeS_{тв}$,

$FeS_{тв} + 2H_30^+$ -» $Fe^{2+} + 2H_2O + H_2S$.

Приведенные реакции протекает лишь в жидкой пленке, а после ее высыхания продукты реакций преобразуются в различные соединения:

$FeS0_4 * x H_2O$ (x= 0 ; 1;4;5;7;) ; $a\ Fe_2O_3$; Fe_2O_4; yFe_2O_3; aFeOOH,

образующие на поверхности металла защитную пленку.

Увеличение содержания сернистого газа в атмосфере влияет на ускорение коррозионного процесса в значительно большей степени, чем повышение относительной влажности. Коррозия, весьма незначительная в условиях чистого воздуха; даже при относительной влажное 99 %, резко возрастает в присутствие сернистого газа.

Таким образом, влияние сернистого газа проявляется не только в увеличении скорости коррозии, но и в снижении относительной влажности, при которой начинается коррозия. В тонких слоях pH = 3—5 в зависимости от содержания сернистого газа в атмосфере. Растворимость сернистого газа во много раз выше растворимости кислорода. Поэтому даже при незначительном содержании сернистого газа в воздухе концентрация его электролите может стать соизмеримой с концентрацией кислорода. Так, при содержании в воздушной атмосфере всего лишь 0,015 % сернистого газа концентрация его в электролите становится равной концентрации кислорода. Благодаря большой растворимости сернистого газа снижается влияние концентрационных эффектов, происходящих в присутствии кислорода.

Сернистый газ может восстанавливаться на различных металлах при относительно положительных потенциалах, значительно ускоряя катодный процесс.

С увеличением концентрации сернистого газа эффективность работы катода резко возрастает (рис.7). Потенциал в присутствии сернистого газа облагораживается; это доказывает, что влияние сернистого газа на катодную реакцию более значительно, чем на анодную.

При попадании на поверхность металла частиц солей, способных диссоциировать в воде на ионы, например $FeC1_2$, усиливается коррозионный процесс, так как в их присутствии будут образовываться растворимые продукты коррозии

вместо слаборастворимых, которые возникали бы в чистой воде, например $FeC1_2$ вместо $Fe(HO)_3$. Многие ионы способствуют нарушению пассивного состояния, вытесняя из пассивной пленки кислород.

Высокая гигроскопичность хлористого натрия и его агрессивные свойства усиливают коррозию из-за увеличения времени нахождения

Относительная влажность, %

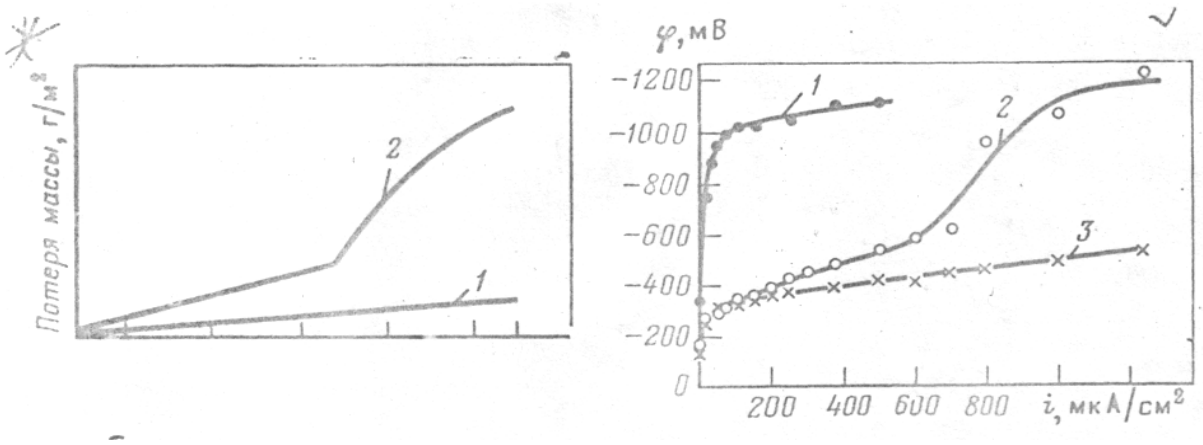


Рис.6. Зависимость атмосферной коррозии от относительной влажности воздуха и примесей: *1* – чистый воздух; *2* – воздух с различного содержания $S0_2$, %:

Рис.7 - Кривые катодной поляризации при наличие в воздушной атмосферы

конструкций в увлажненном состоянии. Источник минеральных солей — Мировой океан, занимающий более 70 % земной поверхности. Подсчитано, что с поверхности только Каспийского моря в атмосферу поступает несколько тонн соли за одни сутки.

На атмосферную коррозию существенно влияют твердые частицы, осаждающиеся на поверхности металла: частички почвы, угля и выветриваемых горных пород; продукты сгорания топлива; микроорганизмы и др. В некоторых случаях удаление этих частиц приводит к резкому уменьшению коррозии . Усиление коррозии осаждающимися на поверхности металла твердыми частицами, даже если они не обладают коррозионно-активными свойствами, связано с тем, что они способствуют адсорбции такого агрессивного агента, как сернистый газ, и, кроме того, образуют с поверхностью металла тонкие щели и зазоры, в которых реакции ионизации металла протекают с большей скоростью, чем на поверхности, к которой имеется свободный доступ кислорода.

Кроме характера и состава атмосферы, большое значение для развития атмосферной коррозии имеют климатические условия. Наблюдается заметная разница в коррозионном поведении металлов в разные периоды года. Так, в теплую погоду понижается относительная влажность, затрудняется конденсация влаги и происходит быстрое испарение ее, поэтому скорость коррозии уменьшается. Понижение температуры приводит к ускорению коррозионного процесса, так как облегчается конденсация влаги на поверхности металла и затрудняется ее испарение. Важную роль играет направление ветра. В зависимости от него может изменяться состав атмосферы: ветры, дующие преимущественно из промышленных районов или с моря,

способствуют обогащению атмосферы коррозионно-активными газами, частичками солей и влаги.примесями 0,01 % $S0_2$

В Японии были проведены сопоставления результатов изучения атмосферной коррозии углеродистой стали с результатами замеров количества загрязняющих примесей воз духа и метеорологическими данными. Установлено, что наиболее высокая скорость коррозии наблюдалась в осенне-зимний период, так как в это время северо-западный муссон приносит с моря значительное количество хлоридов. Скорость коррозии в сельской местности в 2 раза больше, чем в прибрежной, и в 3 раза больше, чем в промышленной зоне. Содержание хлоридов, сульфатов и скорость ветра влияют на атмосферную коррозию меньше, чем температура воздуха, солнечная радиация и окислы серы.

Атмосферные осадки, с одной стороны, усиливают коррозию, увеличивая количество влаги на металлической поверхности, а с другой — замедляют ее, смывая кислые электролиты, соли и твердые частицы. Поэтому для каждого района агресивность атмосферы остается постоянной.

Образующиеся на поверхности металла продукты коррозии в большей или меньшей мере уменьшают ее скорость.

При удалении окалины с поверхности стали скорость коррозии уменьшается. Максимальная глубина питтингов на прокатанной стали, очищенной от окалины, при атмосферной коррозии не превышает 2—3 мм, а в тех же условиях на стали, не очищенной от окалины, наблюдались питтинги глубиной до 6—7 мм. Большое влияние на коррозионную активность атмосферы имеет продолжительность нахождения влажной пленки на поверхности металла. Поэтому на скорость атмосферной коррозии, влияет ориентация поверхности стали, так как от нее зависят количества влаги и загрязнений, попадающих на поверхность металла. Опыт показывает, что поверхность, расположенная под углом 45°, корродирует на 10—20 % быстрее, чем вертикальная. Часто более интенсивно развивается коррозионный процесс на поверхности металла, обращенной к земле, чем на верхней поверхности. Скорость атмосферной коррозии зависит от массы, металла и влияет на продолжительность выравнивания температуры поверхности металла в зависимости от температуры окружающей среды. Это в свою очередь определяет количество конденсирующейся влаги и время, в течение которого поверхность металла остается влажной после дождя или росы.

Морская атмосфера обладает повышенной коррозионной активностью вследствие наличия в воздухе морской соли в виде тонкой пыли и высокой относительной влажности. Электрохимический процесс в морской атмосфере происходит иначе, чем в морской воде. В морской атмосфере доступ кислорода через тонкую пленку влаги облегчен и не лимитирует процесс. В данном случае скорость коррозии зависит от омического сопротивления влажной пленки, так как при малой толщине ее сопротивление внешней цепи между анодом и катодом коррозионного элемента может стать очень большим. Морская соль, содержащаяся в воздухе, растворяется в пленке влаги и быстро насыщает ее, что значительно уменьшает омическое сопротивление пленки и увеличивает коррозионный ток. Коррозия в морской атмосфере у сталей, содержащих медь, меньше, чем у углеродистых.

На коррозию в морской атмосфере, как и на атмосферную коррозию вообще, оказывают влияние дожди, которые растворяют и смывают оседающие на поверхности - металла соли и другие вещества.

Воздух в районах морских побережий загрязнен главным образом хлоридами натрия, причем в зоне действия прибоя их содержание в окружающей атмосфере выше.

Количество морской соли, оседающей на поверхности, быстро падает с удалением от берега в глубь суши. Заметное содержание соли в воздухе наблюдается на расстоянии от 1,5 до 16 км от моря. Поэтому очень важный фактор, определяющий стойкость стали в морской атмосфере, — это условия экспозиции. В качестве иллюстрации можно привести данные о коррозии углеродистой стали, полученные на коррозионных станциях, расположенных на разных расстояниях от моря. Продолжительность испытаний — 1 год.

Место проведения испытан.ий (Флорида, США)	Кюр-Бич (Сев. Каролина, США)		Дайтон-Бич
Расстояние от океана, м ..	25	250	90
Глубина коррозионного поражения, мкм.....	800	66	231

1.3.1.Коррозионная стойкость металлов в атмосферных условиях

Скорость коррозии стали в морскй атмосфере выше, чем в промышленной, однако в начальный период (1—3 г.), наоборот, скорость коррозии в промышленной атмосфере может быть выше, чем в морской. Это связано с тем, что в промышленной атмосфере проникновение коррозии в глубь металла со временем замедляется, а в морской атмосфере этого не происходит.

Результаты коррозионных испытаний в морской атмосфере (Кюр-Бич, Северная Каролина, США) представлены на рис.8 (12) Испытанные стали с суммарным содержанием добавок до 3,5 % имели следующий химический состав, %:

Сталь	C	Mn	P	S	Si	Cu	Ni	Cr
8	00,9	0,24	0,15	0,024	0,80	0,43	0,05	1,1
7	0,06	0,48	0,11	0,030	0,54	0,41	0,51	1,0
6	0,05	0,36	0,05	0,016	0,08	1,1	2,0	0,01
5	0,11	0,55	0,08	0,026	0,06	0,55	0,28	0,31
4	0,16	1,4	0,013	0,021	0,18	0,30	0,50	0,03
3	0,23	1,5	0,018	0,021	0,19	0,29	0,04	0,08
2	0,19	0,52	0,008	0,039	0,01	0,29	0,05	0,05
1	0,16	0,42	0,013	0,021	0,01	0,02	0,02	0,01

Примечание. 1 – конструкционная углеродистая сталь; 2 - конструкционная медистая сталь; 3 – 8 – высокопрочные низколегированные стали.

Для применения в атмосферных условиях рекомендуются стали, в состав которых входит не менее 0,3 % меди. Положительное влияние меди еще больше усиливается при дополнительном легировании другими добавками, такими, как никель, хром, алюминий, кремний, фосфор, при общем содержании легирующих элементов не менее 1,5 %. Эти элементы усиливают склонность стали к пассивированию, а

фосфор, переходя в пленку продуктов коррозии, дополнительно усиливает ее защитные свойства, образуя фосфатные соединения. |

Легирование стали, предназначенной дня эксплуатации в атмосферных условиях, небольшими добавками легирующих элементов повышает ее коррозионную стойкость, в то время, как низколегированная сталь, погруженная полностью в морскую или речную воду, не имеет особых преимуществ перед углеродистой сталью. Это связано с тем, что в объеме нейтральных электролитов скорость лимитируется доставкой кислорода, а при атмосферной коррозии, протекающей под пленкой электролита, это ограничение снимается.

Коррозионная стойкость стали в атмосферных условиях резко возрастает при введении даже незначительного количества легирующих элементов, поэтому применение низколегированных сталей в качестве строительных и конструкционных материалов, эксплуатируемых в атмосферных условиях, экономически выгодно; долговечность сооружений может быть повышена в 2—3 раза без дополнительной защиты в условиях промышленной, городской и сельской атмосферы.

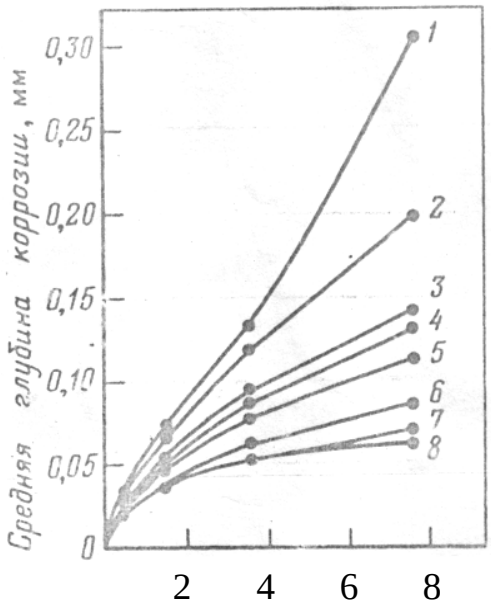


Рис.8 - Коррозия различных конструкционных сталей в морской атмосфере (Кюр-Бич, Сев. Каролина, США) :
1 — углеродистая; 2 — медистая; 3 - 8 -высокопрочные низколегированные

Защитное действие легирующих элементов в атмосферостойких низколегированных сталях основано на том, что легирующие, элементы либо их соединения тормозят обычные фазовые превращения в ржавчине (см. рис.5) и поэтому слой ржавчины на атмосферостойкой стали уплотняется.)

Считается также, что наряду с усилением защитных свойств слоя продуктов коррозии основной причиной положительного влияния меди является возникновение анодной пассивности стали за счет усиления эффективности катодной реакции. Действие меда как эффективного катода подтверждается тем, что ее положительное влияние наблюдается уже в начальных стадиях коррозии, когда на поверхности стали еще не образовался слой видимых продуктов коррозии.

Высокой коррозионной стойкостью атмосферных условиях обладают алюминиевые сплавы Несмотря на то, что коррозия алюминиевых сплавов, как правило, развивается с образованием питтингов, постоянная смена участков активации и репассивации на поверхности металла приводит к почти равномерной коррозии. Однако необходимо учесть влияние структурных составляющих, которые могут облегчить возникновение межкристаллитной, расслаивающей коррозии и коррозии расстрескивания. Анодные включения преимущественно растворяются, и если они расположены цепочки по границам зерен, то коррозия может приобретать межкристаллитный характер. Для сплавов типа AlZnMg особенно характерна возможность образования расслаивающей коррозии и коррозионного растрескивания. Влияние разнообразных факторов на коррозионное поведение металлов не позволяет однозначно предсказать скорость коррозии различных металлов в атмосферных условиях. Она может колебаться в довольно широких пределах как это следует из сравнительных данных (табл. 1). Следует подчеркнуть, что приведенные цифры не имеют абсолютного значения и могут меняться в зависимости от характера атмосферы, так же как и порядок расположения металлов в ряду.

Таблица 1. Скорости коррозии, мкм/год, некоторых металлов в различных атмосферах[13]

Металл	Атмосфера			
	сельская	городская	промышлен-	морская
			ная	
Сталь	6-60	30-70	30-160	20-170
Медь	<0,5	1-2	1-5	1-2
Латунь	—	1-2	3-8	—
Алюминиевые				,
сплавы	<0,1	0,1-1,0	1-1,5	0,5
Сплав А12пМ§	—	—	3	1
Никель	<0,2	3-4	<6	<0,5
Цинк	0,2-5	1-7	3-15	0,5-7
Кадмий	0,5-6	2-8	10-19	0,5-6
Олово	<0,4	1г-2	1-2	2-4
Свинец	<0,3	0,5	0,5-2	0,5-2

1.4.1. **Влияние кислорода**.

Морская вода, как правило, до больших глубин хорошо аэрирована вследствие большой площади соприкосновения поверхности моря с воздухом, интенсивного перемешивания при волнении моря и естественной конвекции. Поэтому все конструкционные металлы (за исключением Mg) корродируют в морской воде с кислородной деполяризацией. Однако в некоторых случаях (например, в глубинных слоях Черного моря) в морской воде содержится значительное количество

сероводорода. Это приводит к некоторому подкислению воды, снижению перенапряжения процесса катодного выделения водорода, вследствие чего растет роль водородной деполяризации.

Источником кислорода служит не только воздушная среда, но и процесс фотосинтеза высших растений, который в некоторых случаях приводит к локальному повышению концентрации растворенного в воде кислорода и усилению действия коррозионных пар дифференциальной аэрации. Содержание кислорода в морской воде достигает 12 мг/л. Наибольшее количество кислорода содержится в поверхностных слоях воды. С увеличением глубины оно уменьшается, а начиная с определенной глубины, может опять возрастать. Так, например, в воде Тихого океана содержание кислорода составляет, г/л: на поверхности — 5,8; на глубине 700 м — 0, 25; 1500 м — 1,00. В воде Атлантического океана этот показатель соответственно равен 4,59; 3,1 1 и 5,73 г/л Атлантитическое

Как видно из приведенных данных, в Тихом океане минимальная концентрация, равная приблизительно 0,2 мг/л, достигается на глубине около 700 м, а в более глубоких слоях воды концентрация кислорода опять возрастает. В Атлантическом океане концентрация кислорода на всех глубинах высокая, так как количество микроорганизмов меньше, чем в Тихом океане и, следовательно, потребление кислорода в биологических процессах меньше. На больших глубинах подвод насыщенной кислородом воды осуществляется придонными течениями. Резкое понижение концентрации кислорода в воде Балтийского моря отмечается, начиная от глубины 20 м, в Каспийском море — на глубине 25—30 м.

В различных морях и океанах наблюдается значительное колебание солености.

Океан, море	Атлантический	Тихий	Черное	Каспийское	Залив Кара-Бугаз
Содержание солей, %	3,5	3,7	1,8	1,5	1,64

Океан, море	Аральское	Азовское	Балтийское	Белое	Средиземное	Речная вода
Содержание солей, %	1,2	1,2	1,5	3,2	3,5	0,03

В результате гидролиза хлористых соединений железа происходит подкисление, а при образовании гидроксильных ионов — подщелачивание приэлектродного слоя электролита. В зависимости от этого на различных участках поверхности металла наблюдается дифференциация анодных и катодных процессов и, как следствие, образование язвенных разрушений. Продукты коррозии оказываются сосредоточенными в язвенных участках, в которых происходит обеднение кислородом. Металл в области язвы становится анодом пары дифференциальной аэрации, а катодом служит участок поверхности металла, контактирующий с хорошо аэрируемой водой. Образование дифференциальной пары аэрации приводит к усилению коррозии язвенных участков металла.

1.4.2. Влияние температуры.

Повышение температуры морской воды способствует ускорению коррозии вследствие интенсификации электродных процессов, падения омического сопротивления электролита, увеличения скорости диффузии кислорода, роста

биологической активности. Вместе с тем при нагреве воды может происходить выпадение защитного осадка карбоната кальция и гидроокиси магния и уменьшение концентрации кислорода. Совместное влияние этих факторов приводит к тому, что повышение температуры до 333—353 К в несколько раз ускоряет коррозию железа; при дальнейшем повышении температуры снижается скорость общей коррозии вследствие превалирования фактора уменьшения концентрации кислорода.

1.4.3. Скорость движения воды.

Для стали и меди существует критическое Значение Скорости движения воды, превышение которого приводит к сильному ускорению коррозии. Пассивные металлы, такие как титан, нержавеющие стали, имеют тенденцию к повышению коррозионной стойкости при повышении скорости движения воды, однако в морской воде пассивное состояние, как правило, не наступает. С движением морской воды связаны особые формы коррозионного разрушения металлов, например эрозионная коррозия, вызываемая быстрым потоком воды, особенно в присутствии взвешенных твердых частичек, ударная коррозия в турбулентном потоке, кавитация возникает при больших скоростях течения воды и резком изменении направления потока, в результате которых происходят перепады давления. При падении давления до давления паров морской воды начинается ее вскипание, образуются пузырьки пара, которые в другой точке потока могут сужаться, "захлопываться", что сопровождается ударами струи воды о поверхность металла. Под ударами струи происходит отрыв чешуек металла и обнажение ювенильной поверхности, что часто приводит к коррозионному разрушению. Таким образом, кавитация в морской воде сопровождается потерями металла за счет как механического, так и коррозионного разрушения.

Движущаяся морская вода может разрушать слой ржавчины, что усиливает приток кислорода к катодным участкам и этим увеличивает скорость коррозии. Наличие окалины на поверхности металла значительно более опасно в морской воде, чем на воздухе. При погружении в мор скую воду на прокатанных стальных образцах появляются питтинги, достигающие значительной глубины. Следовательно, при погружении стальных изделий в морскую воду без защитных покрытий необходимо предварительно удалить с их поверхности прокатную окалину.

Влияние скорости потока морской воды усугубляется высоким содержанием в нем хлоридов. Острые углы в направлении потока могут стать причиной сильного локального поражения Условия на ватерлинии сходны с динамическими, а на глубине — со статическими. Скорость коррозии на глубине уменьшается, что объясняется не только снижением концентрации кислорода, понижением температуры, но и уменьшением скорости движения воды.

Максимальному разрушению металлические конструкции подвержены в прибрежной зоне, где интенсивно действует прибой и вода переносит много песка, гальки и воздушных пузырьков[4] на высоте 0,2—1,0 м над уровнем моря. Скорость коррозии здесь достигает 0,4—0,8 мм в год. Особенно интенсивно корродируют *участки*, расположенные с теневой стороны, где менее благоприятны условия для испарения влаги. Сильному коррозионному разрушению подвержены сварные швы и

околошовные зоны, имеющие меньшую коррозионную стойкость из-за неоднородности состава и структуры
шва, наличия в нем шлаков и газовых включений, а также остаточных сварочных напряжений, величина которых может достигать предела текучести. Коррозионное разрушение этих зон усугубляется тем, что защитные покрытая на них в результате неровностей разрушаются быстрее, это ведет к образованию анодных участков. Особенно интенсивна коррозия стальных конструкций при скорости движения воды 15-20 м/с, за несколько лет эксплуатации стальные элементы толщиной 5-6 мм получают сквозные коррозионные повреждения.

1.4.4. Влияние pH морской воды.

Морская вода имеет нейтральный характер, pH колеблется в пределах 7,2—8,6, но на больших глубинах вследствие высокого давления pH уменьшается. Это снижает возможность образования защитного карбонатного осадка. Изменение величины pH связано также с деятельностью живых организмов. В результате фотосинтеза, требующего CO_2, представители морской флоры повышают pH воды, а представители фауны, для которых диоксид углерода или сероводород является продуктом метаболизма, напротив, могут уменьшать этот показатель.

1.4.5. Биологическая активность.

На металлической поверхности, погруженной в морскую воду, образуется слизистая пленка из живых бактерий и других микроорганизмов, в которой закрепляются и развиваются зародыши живой и неживой органики — различные ракушки, моллюски, кораллы, морские водоросли и др. Обрастание организмами, имеющими твердую оболочку, замедляет коррозию, ограничивая доступ кислорода к металлу. В условиях катодного контроля снижение концентрации кислорода приводит к сдвигу потенциала в отрицательном направлении. В некоторых случаях сдвиг потенциала Может достигнуть такой величины, при которой становится возможной водородная деполяризация. Обрастание металла живой органикой не имеющей твердой оболочки, например водорослями или живым желудем,(имеет различное влияние: с одной стороны, из-за затрудненности доступа кислорода уменьшается скорость общей коррозии, с другой — вследствие образования пар дифференциальной аэрации под слоем обрастания развивается язвенная коррозия.

Биологическому обрастанию подвержены в той или иной степени все металлы. В наименьшей степени обрастают медь и ее сплавы, содержащие высокий процент меди, что связано с токсичностью ионов меди. В наибольшей степени подвержены обрастанию алюминий и его сплавы. Если медь или медный сплав корродирует со скоростью не менее 5 мг/(дм^2-сут), т.е. около 0,03 мм/год, то выделяется достаточное количество ионов меди, чтобы обрастание не происходило.

Стойкость некоторых конструкционных материалов к обрастанию в морской воде можно качественно оценить следующим образом.

Медь; сплав Cu (90) - Ni (10) . . . . . Очень высокая
Латуни; бронзы . . . . . Высокая
Сплав Cu (70) - Ni (30) ; алюминиевая бронза; цинк; сплав

монель……..Ср
едняя
Углеродистые и нержавеющие стали, никель- и молибденсодер-
жащие сплавы и стали, титан
……..Низкая
В некоторых случаях обрастание может оказать полезное действие, например, для свайных оснований, шпунтовых морских стенок и др. Стальные образцы без покрытий в Черном море корродировали со скоростью 0,09-0,13 мм/год, а скорость неодинакового притока кислорода к отдельным участкам поверхности. Низкие скорости коррозии могут быть объяснены низкой температурой и малой скоростью перемещения слоев воды, что уменьшает приток кислорода вследствие диффузии и конвекционных токов.

Рис.9. Изменение соленностиводы (1), содержание

Кислорода (2), pH (3) и температуры (4) по глубине Тихого океана

1.4.6. Биологическая активность.

. На металлической поверхности, noi-руженной в морскую воду, образуется слизистая пленка из живых бактерий и других микроорганизмов, в которой закрепляются и развиваются зародыши живой и неживой органики — различные ракушки, моллюски. кораллы, морские водоросли и др. Обрастание организмами-имеющими твердую оболочку, замедляет коррозию- ограничивая доступ кислорода к металлу. В условиях катодного контроля снижение концентрации кислорода приводит к сдвигу потенциала в отрицательном направлении. В некоторых случаях сдвиг потенциала Может достигнуть такой величины, при которой становится возможной водородная деполяризация. Обрастание металла живой органикой не имеющей твердой оболочки- например водорослями или живым желудем.(имеет различное влияние: с одной стороны, из-за затрудненности доступа кислорода уменьшается скорость общей коррозии, с другой — вследствие образования пар дифференциальной аэрации под слоем обрастания развивается язвенная коррозия.

Биологическому обрастанию подвержены в той или иной степени все металлы. В наименьшей степени обрастают медь и ее сплавы, содержащие высокий процент меди. что связано с токсичностью ионов меди. В наибольшей степени подвержены обрастанию алюминий и его сплавы. Если медь или медный сплав корродирует со скоростью не менее 5 мг/(дм"-сут), т.е. около 0-03 мм/год, то выделяется достаточное количество ионов меди, чтобы обрастание не происходи-то.

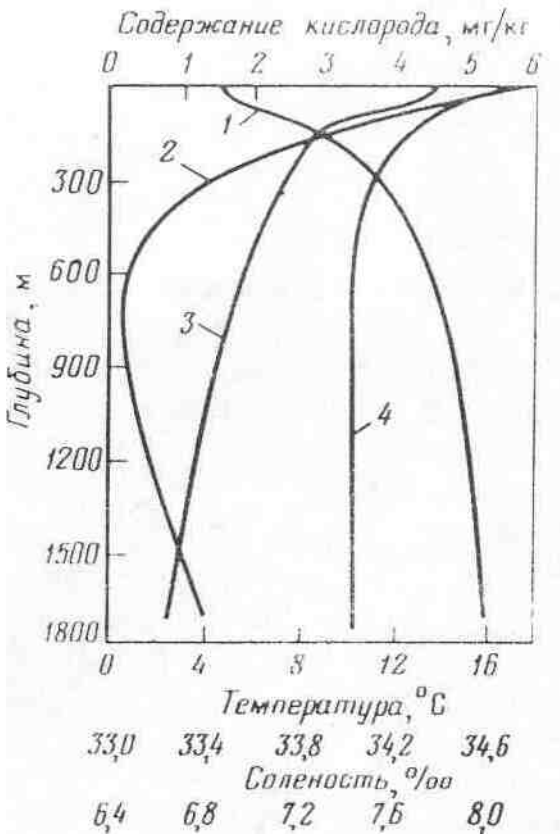
Стойкость некоторых конструкционных материалов к обрастанию в морской воде можно качественно оценить следующим образом.

Медь. сплав Си (90) - Ni (10)..... Очень высокая
Латуни. бронзы .... Высокая
Сплав Си (70) - Ni (30): алюминиевая броша; цинк; сплав
монель..... .Средняя
УГЛЕРОДИСТЫЕ и нержавеющие стали, никель- и молибденсодержащие сплавы и

стали , титана .... Низкая

В некоторых случаях обрастание может оказать полезное действие, например, для свайных оснований, шпунтовых морских стенок и др.Стальные образцы без покрытий в Черном море корредировали со скоростью 0,09-0,13 мм/год, а скорость коррозии тех же образцов в состоянии обрастания составляла только О.ОЗ^О,006 мм/год.

Данные рис. 9 также зависимость коррозии металлов в морской воде от различных факторов показывают, что предсказать совместное влияние всех факторов затруднительно. Так, повышение температуры в соответствии с законами термодинамики должно приводить к увеличению скорости коррозии. Однако при рассмотрении морской коррозии необходимо учесть одновременное влияние других факторов при повышении температуры. Растворимость кислорода при этом падает, биологическая активность возрастает, а образование защитного известкового осадка облегчается. Поэтому конечный результат совместного влияния нескольких факторов может быть выявлен только в результате самостоятельных исследований в каждом конкретном случае. При этом суммарное воздействие факторов, влияющих в одинаковом направлении, обычно больше суммы воздействий каждого фактора в отдельности.



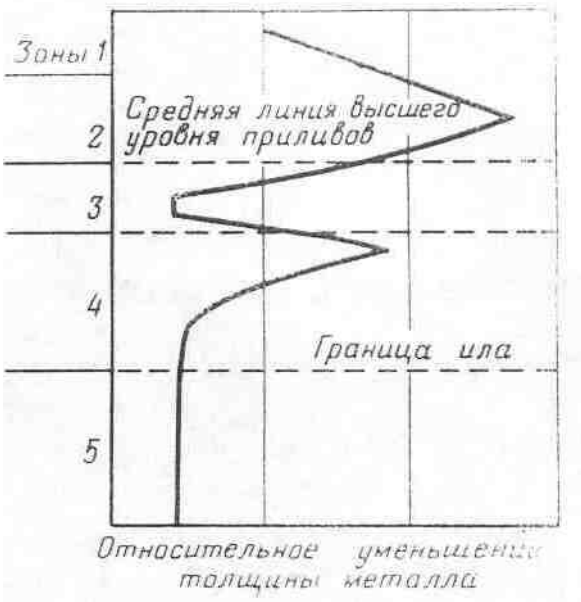


Рис10. Изменение коррозии стальной свш/с в различных зонах океана: *1,2,3* — зоны переменного смачивания *пул* приливах и отливах; *4* — зона полного пег р ужения в воду океана; 5 — зона донного грунта

Рис.9. Изменение солености воды U), содержания кислорода (2),pH *(3)* и температуры *(4)* по глубине Тихого океана

На больших глубинах скорость коррозии ниже, чем в поверхностных слоях '(рис.10). Средние скорости коррозии углеродистой стали умень-

шаются с глубиной погружения, а степень местных поражений повышается. Рост глубины каверн связан с неравномерностью обрастания поверхности металла живой и неживой органикой и образованием пар дифференциальной аэрации из-за неодинакового притока кислорода к отдельным участкам поверхности Низкие скорости коррозии могут быть объяснены низкой температурой и малой скоростью перемещения слоев воды, что уменьшает приток кислорода вследствие диффузии и конвекционных токов.

КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ МЕТАЛЛОВ В МОРСКОЙ ВОДЕ

Скорости коррозии углеродистых и низколегированных сталей, а также чугунов в морской воде отличаются незначительно. Скорость коррозии углеродистой и низколегированной стали в морской воде при полном погружении и длительных испытаниях колеблется в пределах 0,08—0,12 мм/год, и максимальный глубинный показатель для стали без окалины составляет 0,3—0,4 мм/год. Уже после годичной выдержки достигается достаточно постоянное во времени значение скорости коррозии. Введение легирующих элементов до 5 % в сталь мало влияет на скорость коррозии. Исключение представляет хром, начиная от 5 % хрома сильно растет местная коррозия стали. Легирование стали одной медью в условиях морской коррозии в отличие от атмосферной коррозии не дает положительных результатов./

Нержавеющие стали в морской воде при достаточно сильной аэрации обладают высокой стойкостью к общей коррозии, однако склонны к сильной местной коррозии, особенно в застойных зонах, ограничивающих аэрацию. Различные марки нержавеющих сталей довольно сильно различаются по скорости развития местной коррозии. Наиболее устойчивы хромоникелевые стали аустенитного класса, дополнительно легированные молибденом, а наиболее подвержены местной коррозии простые хромистые стали. В спокойной морской воде нержавеющие стали, не легированные молибденом, не имеют преимуществ перед углеродистыми сталями по склонности к местной коррозии. Однако в быстродвижущейся морской воде местная коррозия углеродистой стали будет возрастать; а коррозия нержавеющей стали — значительно снижаться. Так, максимальная скорость образования питтинга на стали марки 1Х18Н9 в спокойной морской воде была около 1,85 мм/год, в то время как при скорости движения морской воды 1,2—1,5 м/с развитие местной коррозии снижалось до 0,09-0,1 мм/год.

Сплав..... Tl Ti-6Al-4V T1-13V-11Cr-3A1
Скорость коррозии, мкм/год..... 7,4 11,2
9,7

Сплав..... Ti Ti-5Al-3Sn Ti-7Al-2Nb-lTa
Скорость коорозии, мкм/год..... 7,4 5,6 4,1

Титан обладает отличной стойкостью к струевой и кавитационной

коррозии в морской воде. Высокую стойкость к эрозионной коррозии показали сплавы Ti— 6A1-4V и Ti-7Al-2Nb-lTa. Титан обладает высокой стойкостью к питтинговой, щелевой и межкристаллитной коррозии. Он не корродирует под слоем отложений и лакокрасочных покрытий. В последние годы проводятся обширные исследования коррозионного растрескивания титановых сплавов в морской воде, причем особое внимание уделяется сплавам T1-6A1-4У; Tl-6Al-6V-2Sn; Tl-3Cu; Ti-7Al-2Nb-lTa и TI-8Mo-8V-2Fe-3- A1

Безусловные достоинства титановых сплавов — высокая стойкость к общей коррозии, локальным видам коррозионного разрушения в морской воде в сочетании с высокой механической прочностью, малой по сравнению со сталью плотностью, и др. делают титан и его сплавы весьма перспективным конструкционным материалом для ответственных морских сооружений. Титан не лишен некоторых недостатков, к которым относится его низкая стойкость к биологическим формам коррозии, а также его способность интенсифицировать коррозию других металлов, находящихся с ним в контакте.

1.4.7.КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ МЕТАЛЛОВ В МОРСКОЙ ВОДЕ

Скорости коррозии углеродистых и низколегированных сталей, а также чугунов в морской воде отличаются незначительно. Скорость коррозии углеродистой и низколегированной стали в морской воде при полном погружении и длительных испытаниях колеблется в пределах 0,08—0,12 мм/год, и максимальный глубинный показатель для стали без окалины составляет 0,3—0,4 мм/год. Уже после годичной выдержки достигается достаточно постоянное во времени значение скорости коррозии. Введение легирующих элементов до 5 % в сталь мало влияет на скорость коррозии. Исключение представляет хром, начиная от 5 % хрома сильно растет местная коррозия стали. Легирование стали одной медью в условиях морской коррозии в отличие от атмосферной коррозии не дает положительных результатов./

Нержавеющие стали в морской воде при достаточно сильной аэрации обладают высокой стойкостью к общей коррозии, однако склонны к сильной местной коррозии, особенно в застойных зонах, ограничивающих аэрацию. Различные марки нержавеющих сталей довольно сильно различаются по скорости развития местной коррозии. Наиболее устойчивы хромоникелевые стали аустенитного класса, дополнительно легированные молибденом, а наиболее подвержены местной коррозии простые хромистые стали. В спокойной морской воде нержавеющие стали, не легированные молибденом, не имеют преимуществ перед углеродистыми сталями по склонности к местной коррозии. Однако в быстродвижущейся морской воде местная коррозия углеродистой стали будет возрастать; а коррозия нержавеющей стали — значительно снижаться. Так, максимальная скорость образования питтинга на стали марки 1Х18Н9 в спокойной морской воде была около 1,85 мм/год, в то время как при скорости движения морской воды 1,2—1,5 м/с развитие местной коррозии снижалось до 0,09-0,1 мм/год.

Сплав	Т1	Т1-6А1-4У	ГП-13У-11Сг-3А1
Скорость коррозии, мкм/год.	7,4	11,2	9,7

Сплав.	ТГ	Т1-5А1-38п	Т1-7А1-2МЪ-1Та

Скорость коорозии, мкм/год.	x 7,4	5,6	4,1

Титан обладает отличной стойкостью к струевой и кавитационной коррозии в морской воде. Высокую стойкость к эрозионной коррозии показали сплавы Ti—6A1-4V и Ti-7A1-2NЬ-1Та. Титан обладает высокой стойкостью к питтинговой, щелевой и межкристаллитной коррозии. Он не корродкрует под слоем отложений и лакокрасочных покрытий. В последние годы проводятся обширные исследования коррозионного растрескивания титановых сплавов в морской воде, причем особое внимание уделяется сплавам Ti-6A1-4У; T1-6A1-6V-2Sn; T1-3Cu; T1-7A1-2Nb-1Ta и TI-8Mo-8V-2Fe-3- A1

Безусловные достоинства титановых сплавов — высокая стойкость к общей коррозии, локальным видам коррозионного разрушения в морской воде в сочетании с высокой механической прочностью, малой по сравнению со сталью плотностью, и др. делают титан и его сплавы весьма перспективным конструкционным материалом для ответственных морских сооружений. Титан не лишен некоторых недостатков, к которым относится его низкая стойкость к биологическим формам коррозии, а также его способность интенсифицировать коррозию других металлов, находяшихся с ним в контакте.

1 .5. Коррозия в двухфазных средах.

За критерий коррозионной агрессивности скважины нельзя брать только количество добываемой воды – необходимо учитывать соотношение воды и углеводородной фазы. Величина водонефтяного отношения для конкретных месторождений может быть использована в качестве специфического параметра для характеристики и прогнозирования коррозии на нефтепромыслах.

Известно, что влияние природы и концентрации солей в водном растворе может быть различным. В этом плане равновесие между карбонатом и бикорбанатом и двуокисью углерода имеет определенное значение. Двууглекислые соли кальция или магния при разложении по реакции $Ca(HCO_3)_2 = CaCO_3+CO_2+H_2O$ образует осадок углекислых солей в виде защитного слоя на поверхности металла CO_2 в воде приведенная реакция идет в обратном направлении, осадок не выпадает, и даже ранее выпавший осадок может растворяться, и защитный слой разрушается.

В жесткой воде образование защитной известковой пленки более вероятно, чем в мягкой поэтому жесткие воды менее агрессивны, чем мягкие. Мягкую воду часто удается сделать менее агрессивной, добавляя в нее известь, однако в присутствии кислых газов разность в скорости коррозии в жесткой и мягкой воде значительно уменьшается.

Исследование влияния ионного состава водных растворов на коррозию стали марки 20 было проведено в работе []. На рис. Представлены результаты исследования скорости коррозии стали 20 в 1 н растворах KBr, KCl, Na_2SO_4, а также HCOOH и CH_3COOH. Если в растворе не содержится сероводород, скорость коррозии стали возрастает в последовательности KBr, KCl, Na_2SO_4, HCOOH, CH_3COOH. Сероводород во всех исследованных растворах увеличивает скорость коррозии. Эффект стимулирования (146%) наиболее высок в растворе, содержащем хорошо адсорбирующие анионы брома, а в растворах KCl и Na_2SO_4, адсорбционная способность анионов которых различна, эффект стимулирования одинаков (58%). Отсюда был сделан вывод, что нет связи между адсорбционной спосбностью анионов и стимулированием

сероводородов скорости коррозии. Видимо в контролирующей стадии коррозионного процесса принимают участие как сероводород, так и анионы раствора[].

Исследования влияния катионного состава солей в водных сероводородсодержащих растворах хлоридов на степень охрупчивания углеродистой стали показало, что в растворах NaCl, LiCl, KCl сталь охрупчивается в большей степени, чем в растворах $MgCl_2$, $BaCl_2$, $CaCl_2$. Это может быть связано с меньшей растворимостью сероводорода в электролитах второй группы солей.

Как известно, в солевых растворах сероводород охрупчивает сталь при всех значениях pH, однако степень охрупчивания зависит от pH раствора. В растворах Na_2SO_4, NaCl, NaBr, NaJ, смещающих значение pH раствора в кислую область, степень охрупчивания стали больше, чем в растворах Na_2S, Na_2CO_3, подщелачивающих раствор. Степень охрупчивания в первой группе растворов составляет 50 – 55%, во второй 15 – 20%.

Соли, обеспечивающие устойчивое содержание pH в щелочной области, значительно уменьшают степень охрупчивания даже при высоких содержаниях HS и H_2S в растворе. В присутствии солей натрия различного анионного состава Na_2CO_3, Na_3PO_4, повышающих pH среды, скорость коррозии заметно уменьшалось, а при наличии в водных растворах солей щелочных металлов KCl NaCl, Na_2SO_4, NaBr, понижающих pH среды, скорость коррозии интенсивно повышалось[].

С увеличением концентрации NaCl до 200 г/л содержание растворенного сероводорода падает почти линейно примерно 3,8 до 1,7 г/л. Это измерение концентрации сероводорода без учета влияния ионов хлора на коррозионный процесс должно было бы привести к замедлению скорости коррозии. Максимум скорости коррозии и водопроницаемости приходится примерно на 2 – 3 % минерализации, а увеличение концентрации NaCl более 3% приводит к заметному торможению водопроницаемости и скорости коррозии, которые меняются симбатно. Таким образом, влияние NaCl на скорость коррозии и водородопроницаемость двоякое в зависимости от его содержания.

При обычных температурах увеличение содержания кислорода в нейтральной водной среде сначала ускоряет коррозию стали, а после достижения определенной, критической концентрации кислорода скорость коррозии падает. Известно, что в перемешиваемой дистиллированной воде критическая концентрация кислорода равна 12 моль/л. В присутствии солей и при повышении температуры критическая концентрация кислорода растет, а при больших скоростях потока – уменьшается.

Это было экспериментально показано в работе в работе [] : степень охрупчивания стального цилиндра при увеличении скорости его вращения в сероводородосодержащей буровой промывочной жидкости (БПЖ) непрерывно увеличивалась в случае отсутствия абразивных частиц, а при наличии в БПЖ гематита становилась ничтожно малой при достаточно больой скорости вращения стального цилиндра (рис.).

Наличие углеводорода в двухфазной среде вносит определенные закономерности в коррозионный процесс и наводороживание стали. Влияние углеводродов в двухфазной среде определяется многими факторами. Главные из них следующие: количественное соотношение фаз, характер их

распределения, скорость перемешивания, природа и физико – химические свойства углеводородов и др. Углеводороды могут оказывать как стимулирующие, так и замедляющее влияние на скорость коррозии. Увелиение содержания воды в двухфазной перемешиваемой системе приводит к росту агрессивности среды, наиболее резко при содержании воды 50 – 60% (рис.); в присутствии ионов хлора скорость коррозии также растет, однако начиная с 50% воды, рост скорости коррозии замедляется. Влияние ионов хлора определяется, по видимому, конкурирующим воздействием адсорбции углеводородов и ионов хлора. Повышение температуры приводит к смещению максимума скорости коррозии в строну большего содержания влаги.

Представляет интерес влияние характера сероводородсодержащего потока на скорость коррозии и степень охрупчивания. При испытании неподвижных образцов в сероводородсодержащем потоке, перемешивание которого осуществляли барботированием сероводородом, коррозия проходит через максимум при 353 К, и она значительно ниже, чем на вращающих образцах.Скорость коррозии определяется температурой и режимом течения потока, а степень охрупчивания зависит только от температуры.

Было проведено исследование влияния сероводорода на скорость коррозии стали 20 кп в потоке воды. Скорость коррозии определяли в процессе электрохимических исследований, а также по потере массы железа в результате татирования раствора. Сопоставление результатов показало, что в отсутствии сероводорода скорости коррозии, определенные обоими способами, совпадают с достаточной точностью, однако насыщение раствора сероводородом приводит к резкому расхождению результатов. Скорость коррозии, определенная по результатам татирования, оказалась значительно больше, чем определенная по результатам электрохимических исследований. Это расхождение между величинами скорости коррозии может быть объяснено взаймодействием со сталью продуктов окисления сероводорода кислородом воздуха. В результате окисления сероводорода образуется коллоидный раствор серы, о чем свидетельствуют мутность растворов и результаты их качественных реакций с пиридином. Это подтверждает термодинамическую возможность окисления сероводорода в данных условиях с образованием сульфатов и элементарной серы и способности серы реагировать со сталью, образуя сульфиды.

С повышением содержания воды в нефтяной эмульсии снижается отрицательное влияние сероводорода. Например, если сероводород в практической безводной нефти снижает предел усталости стали от 250 до 160 Мпа, а в нефти с 44% - ным содержанием воды с 180 до 160 Мпа, то наличие сероводорода в пластовой воде без нефти снижает предел усталости с 60 до 50 Мпа.

Тип эмульсии зависит не только от объемных соотношений электролит – углеводород, но и от природы углеводорода. Углеводороды парафинового ряда, октан и гексадекан способны образовывать эмульсии вода в масле при содержании углеводорода тем меньше, чем выше молекулярная масса углеводорода. Так, октан заметно снижает электропроводность системы при 50%, гексадекан уже при 25%. Однако уменьшение электропроводности системы не исключает воздействие на металл электролита, так как соударение мицеллы о металл приводит к ее разрушению и смачиванию металла электролитом.

Нефть обладает высокой смачиваемостью поверхности металла при наличии в ней нафтеновых кислот, повышающих ее адсорбционную способность. Адсорбционная способность нефти выше, чем у индивидуальных углеводородов. Адсорбционная способность углеводородов растет увеличением молекулярной массы и располагается в ряд нефть>октан>бензол>циклогексан.

При малых концентрациях углеводороды обладают лучшей смачиваемостью поверхности стали, чем при больших. При больших концентрациях углеводородов уменьшается скорость коррозии в связи со снижением проводимости среды.

Степень агрессивности самих углеводородов зависит от температуры возгонки. Наибольшая скорость коррозии наблюдается во фракциях, кипящих при температурах 363 – 373 К.

Углеводороды могут изменять кинетику электрохимических реакций в зависимости от анионного состава электролита и концентрации ионов водорода. В растворе хлористого натрия и в растворе уксусной кислоты в присутствии индивидуальных углеводородов октана, бензола, циклогексана наблюдалось увеличение коррозионных потерь. Это объясняется наличием растворенного кислорода в углеводородах, что приводит к повышения содержания кислорода в системе и увеличению доли коррозионного процесса, протекающего с кислородной деполяризацией []. Увеличение коррозионных потерь в растворе хлористого натрия составляло в среднем 20 –30%, а в водных растворах уксусной кислоты скорость коррозии возрастало заметнее, чем в растворе хлористого натрия. Наводороживание в присутствии сероводорода в обоих растворах уменьшается, что в работе [] объясняется связыванием кислородом адсорбировавшего водорода по реакции $\frac{1}{2} O_2 + 2H_{адс} \longrightarrow H_2O$. В сероводородсодержащих растворах NaCl количество диффузионно–подвижного водорода достигало 2,2 см /100 г. Введение малых добавок – 6,25% октана, циклогексана и нефти привело к его снижению до 1,2; 1,0; 1,4 см /100 г соответственно []. Бензол при этой концентрации оказывал меньшее влияние, однако в связи с более высокой растворимостью сероводорода в бензоле, чем в октане и тем более в циклогекводного

1.5.1. Коррозионная стойкость металлов в сероводородсодержащих средах.

Увеличение глубин скважин, применение различных методов увеличения дебитов скважин (нагнетание пара, С02,частичное сжигание нефти и газа в пласте и др.) приводят к ужесточению условий эксплуатации в результате повышения давления, температуры, содержания хлоридов, углекислого газа и сероводорода.

Обеспечение долговечности и надежности оборудования месторождений нефти и и газа в значительной степени определяется рациональным выбором конструкционных материалов и требует внедрения новых, более качественных материалов.

Один из основных видов коррозионного разрушения газонефтепромыслового оборудования - статическая водородная усталость (СВУ), т.е. снижение длительной прочности стали в результате водородного охрупчивания в условиях статического нагружения металла. Предел статической водородной усталости, соответствующий максимальному напряжению, при котором не наблюдается коррозионного растрескивания,

зависит от многих взаимосвязанных факторов: химического состава, термической обработки и механических свойств стали, уровня приложенных напряжений, количества поглощенного водорода, состояния поверхности и др. Влияние этих факторов не только взаимосвязано, но в некоторых случаях и противоположно. Поэтому нельзя рассматривать предельные напряжения, при которых не происходит сероводородного растрескивания, как абсолютные значения допускаемых напряжений, которые могут быть использованы при проектировании оборудования их следует рассматривать как сравнительные величины при сопоставлении стойкости различных металлов.

Однако в последнее время в литературе встречаются данные, свидетельствующие о стойкости СВУ стали с более высокими прочностными характеристиками. Так стали марок 25ХГС, 35ХГС. 35ХГМ, 35ХГФМ, 110Х13, I 10Х18 с пределом текучести более 630 Мпа не подвергалась сероводородному растрескиванию при напряжениях, близких к пределу текучести.

Состав и структура стали оказывают на стойкость к СВУ гораздо большее влияние, чем на общую коррозию. Существенно влияет на сульфидное растрескивание углерод. С увеличением количества углерода склонность закаленных сталей к сульфидному растрескивание растет вследствие увеличения внутренних напряжений- прочности стали. Малое количество водорода, проникающего в металл, не может вызвать достаточных для развития трещин локальных пластических деформаций в прочном материале. Считается, что сталь теряет пластичность при окклюзии водорода 7-12 куб.см на 100 г металла. Однако водородное охрупчивание может происходить даже при незначительном количестве поглощенного водорода. Так, для стали маркит 4340 (предел прочности 1600 МПа) химический состав следующий.

Компонент	C	Mn	Si	Nb	Cr	Mo	Al	P	S
Содержание, %	0,44	0,71	0,28	1,82	0,79	0,25	0,025	0,0008	0,01

Снижение относительного сужения с 45 до 3% для этой стали произошло пр уровне наводороживания 0,03 куб. см./ЮО г. Механизм разрушения такого материала связан с адсорбционным понижением прочности в микродефектах, и вследствие незначительного сопротивления хрупкого материала к распространению трещин происходит его разрушению.

Нормализованные стали не склонны к растрескивание не зависимо от агрессивности сероводородсодержащей среды при содержание в них углерода менее 0,25%.

Легирование малоуглеродистой стали никелем (пока структура остается фирридно - перлитной) не вызывает склонности стали к сероводородному растрескивание. С увеличением содержания углерода выше 0,2% н никеля выше 2% в структуре стали образуется игольчатый феррит и перлит, что приводит к содержанию ударной вязкости при комнатной температуре и повышению склонности сероводородному растрескивание. Отпуск стали !:J| 923 К, приводящей к распаду игольчатых структур, повышает стойкость стали к этому виду разрушения. При содержании выше 2% и углерода более 0,2% растет склонность к самозакаливанию при охлаждении на воздухе, что может служить причиной повышенной склонности к сероводородному растрескивание. Никель уменьшает содержание углерода в перлите, вследствие чего структура никелевой стали содержит больше перл та, чем структура углеродистой стали с той же концентрации углерода; с учетом хрупкости перлистых частиц это может служить дополнительной причиной повышенной склонности стали к растрескиванию.

При изучении влияния алюминия на стол и кость стали к водородному охрупчиванию было показано, что при легировании стали марки 05ХГМ алюминием в количествах 0,05 и 0,07 % повысилась стойкость стали к СКР но сравнению кислотному составу соответственно в 2 раза (время .то

растрескивания 45 ч) и в 10 раз (время до растрескивания 220 ч) (рис.11). Однако последующее увеличение содержания алюминия до 0,1% привело к резкому уменьшению стойкости против СКР до значения, характерного для стали без добавления алюминия (время до растрескивания 25 ч). Оптимальное содержание ниобия равно 0,08% (см. рис.14). Титан не оказывает существенного влияния на повышения стойкости к СКР.

Марганец увеличивает склонность стали к растрескиванию в сероводородсодержащей среде .причем отрицательное влияние его возрастает с Увеличением содержания углерода. Так , отрицательное влияние марганца для армко-железа , сталей марки 20 и марки У8 начинает проявляться при его содержании 3; 2 и 1% соответственно , что связано с появлением в структуре бейнитной составляющей и понижением вязкости феррита . Однако легирование стали марки У8 марганцевой количестве 8% придает ей стойкость против СВУ в связи с образованием аустенитной структуры.

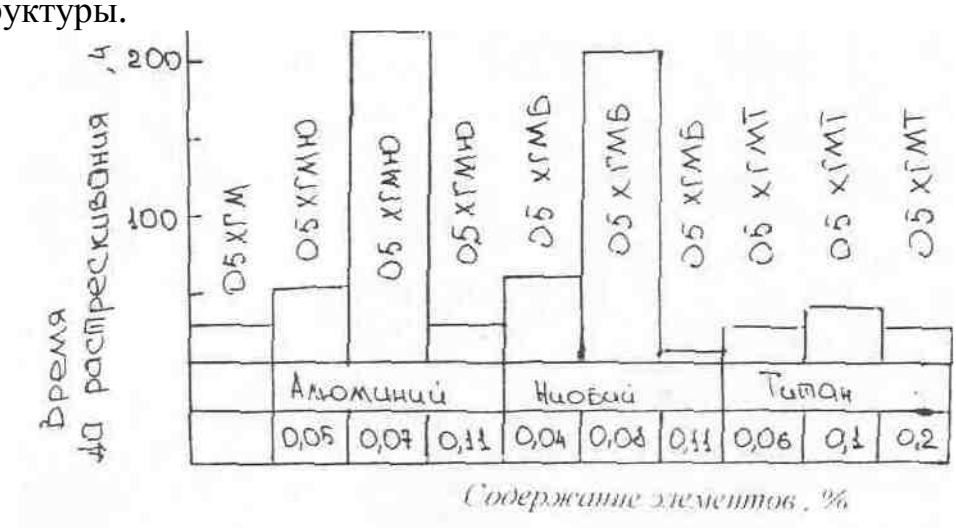


Рис.14 Зависимость времени до коррозийного разрушения стали марки 05ХГМ от количества введенных элементов.

Имеются данные о влиянии сурьмы на способность стали к поглощению водорода и склонности к статичной водородной усталости (СВУ) . Показано. что наибольшее положительное влияние на СВУи содержание водорода в
низколегированной стали марки 09Г2С оказывает сурьма в количестве 02-'-0,33%.

Добавки меди до 0,3% резко уменьшают склонность стали к поглощению водорода (рис. 15) и, следовательно, повышают ее стойкость к СВУ.

Известно, что такие примеси, как сера и фосфор, значительно

увеличивают склонность стали к растрескиванию в наводороживающих средах. Стали с низким содержанием серы менее 0,01% не подвержены растрескиванию независимо от температуры конца прокатки и последующей термической обработки. Для стали с более высоким содержанием серы (0,016%) температура конца прокатки оказывает заметное влияние:чем ниже температура, тем выше склонность стали к растрескиванию. Очень большое значение имеет форма сульфидных включений. Так, если неметаллические включения имеют вытянутую форму, то склонность стали к коррозионному растрескиванию увеличивается с их протяженностью; при этом склонность к растрескиванию растет тем быстрее, чем ниже температура конца прокатки.

Микролегирование стали редкоземельными элементами (РЭ) или выплавка с обработкой синтетическим шлаком оказывает благоприятное влияние на ее свойства. Присутствие РЭ обеспечивает получение сфероидальной формы неметаллических включений, а микролегирование церием повышает стойкость стали к растрескиванию в 3-5 раз.

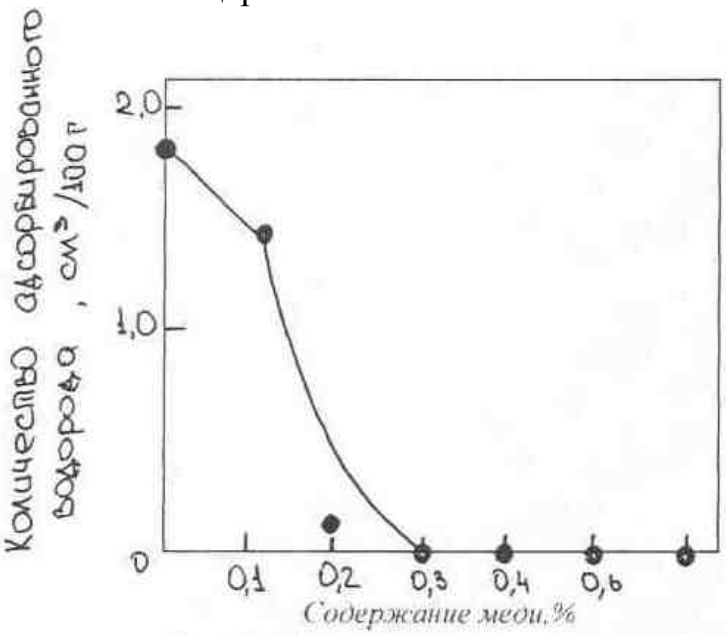


Рис.15 **Зависимость склонности стали к поглощению водорода от количества содержащейся в ней меди.**

Рис.16 **Зависимость стойкости стали к сероводородной коррозии от величины обжатия при холодной прокатке.**

Заметное влияние на склонность стали к разрушению под действием сероводорода оказывает величинам обжатия при холодной прокатке. С увеличением обжатая усиливает и склонность стали к растрескиванию под воздействием сероводорода. Однако такая закономерность справедлива при обжатии в процессе холодной прокатки, превышающей *10* %. Обжатие до !0% заметно повышает стойкость стали к сероводородному растрескиванию(рис. 16).

<u>В настоящее время для изготовления ответственных деталей устьевого сероводородстой кого оборудования</u> применяют в основном высоколегированные стали марок Х17Н13М3 и 06Х20Н8М3Д2Л и сплав марки ХН40МДТЮ. <u>Применение нержавеющих сталей</u> в нефтяных и газовые

скважинах с агрессивной средой превышает рентабельность добычи и* безопасность труда и во многих случаях является экономичным решением, поскольку исключает затраты на ингибиторы или защитные покрытия и соответствующее оборудование,уменьшает объем ремонтных работ и, следовательно простои скважин.

Были исследованы экономно легированные стали марок 08Х22 Н6М2Т;

03Х25 Н5М2; О3Х22Н6М2 (ЭЙ - 76) и 04Х25Н5АМ3. Они имели следующие свойства:

Марка стали	08Х22Н6М2Т	03Х22Н6М2	03Х25Н5М2	04Х25Н5АМ3
Твердость				
HV 30	232 – 248	242 – 263	257 – 263	280 – 282
$O_{0,2}$Мпа	454	485	578	590

Скорость коррозии в 3% растворе NaCI, подкисленном уксусной кислотой до рН - 3 и насыщенном сероводородом до 2000 - 2500 мг/л- стали марок 08Х22Н6М2Т, О3Х22Н6М2, О3Х25Н5М2 оказалось за 24 ч равной 0,5; 0,13;

0,12г(кв.м ч) соответственно, а за 96 ч - 0,24; 0,32; 0,20 г/(кв.м. ч). Все испытанные материалы показали высокую стойкость к СВУ. Образцы задвижек со шпинделями из стали марки О3Х22Н6М2 были смонтированы в качестве центральной дублирующей над стволовой части фонтанной арматуры фирмы «Люсеат» на одной из скважин ПО «Оренбурггаздобыча», газ который содержит 1,5% H2S. В течение 6 мес. Было произведено 100 открытий -закрытий задвижек, и нарушения работоспособности шпинделей не было замечено, следы коррозии, трещины, задиры отсутствовали. Сталь марки О3Х22Н6М2 была рекомендована для изготовления деталей и узлов (за исключением деталей, имеющих метрическое резьбовое соединение), фонтанных арматур для газоконденсатных скважин, содержащих 6% rhS, СОз, при рабочем давлении 21 Мпа.

Росту трещиностойкости и увеличению коррозионной прочности способствует введение хрома, молибдена, титана, которые формируют стойкие карбиды, измельчают зерно и уменьшают окклюзию водорода. Бор оказывает отрицательное влияние, что объясняется увеличением зерна, усугубляющим прокаливаемость стали и облегчающим сток дислокации.

Для обустройства скважин зернистых нефтей и газа применяют трубы из низколегированных сталей марок N - 80; G -75 ; 4140; 4340. Необходимость повышения прочности труб обусловила разработку ряда низколегированных сталей с содержанием углерода менее 0,35%. Эта сталь марки L - 80 и новая модифицированная сталь N - 80, имеющие предел текучести до 770 Мпа. Стандарт Американского нефтяного института введены также стали марки S0095 и марки Р110, которые используют для прокатки труб из литых заготовок что позволяет резко снизить число поверхностных дефектов.

Для особо сложных условий эксплуатации применяют хромистые нержавеющие стали в состоянии закалки и отпуска (табл.3).

Снижение количества углерода до 0,06%при одновременном уменьшении хрома и увеличении никеля позволяет получать трубы с более высокой стойкостью к сероводородному растрескиванию.
Известно, что при увеличении интенсивности наводороживания (скорости накопления водорода) быстрее происходит разрушение стали и при меньших концентрациях водорода. Это связано с изменениями условий релаксации внутренних напряжений. При низких внешних нагрузках либо при незначительной агрессивности коррозионной среды, когда обеспечивается слабый диффузионный поток водорода, возникшие напряжения успевают частично релаксироваться за счет локальной пластической деформации у краев образовавшейся трещины, поэтому последняя не растет. В этом случае время релаксации значительно меньше времени нарастания напряжений. При интенсивном наводороживании внутренние напряжения быстро нарастают, и процессы релаксации не успевают происходить даже в начальный период наводораживания. В результате блокирования водородом дислокации подвижность **их** постепенно уменьшается, что приводит к локальному упрочнению металла. При достижении критических концентраций водорода, когда у краев трещины плотностью теряется подвижность дислокации, происходит хрупкое разрушение металла без следов пластической деформации.

Таблица 3. Химический состав солей.

Марки стали	Содержание компонентов, %				
	C	Mn	Cr	Ni	Mo
410 – (A)	0,12	0,5	12,06	0,41	0,13
410 – (B)	0,14	0,72	12,15	0,25	-
CA – 15	0,11	0,19	13,00	0,72	0,23
CA – 6 M (A)	0,06	0,11	11,12	3,84	0,82
CA – 6 M (B)	0,06	0,48	9,31	3,17	0,77

Вопрос 1.6. ПОЧВЕННАЯ КОРРОЗИЯ

Основная причина почвенной коррозии - наличие воды. Даже при минимальной влажности почва становится ионным проводником электрического тока, т.е. представляет собой электролит. К почвенной коррозии применимы основные закономерности электрохимической коррозии, справедливые для жидких электролитов. Однако электрохимический характер почвенной коррозии имеет особенности, отличающие ее от коррозии при погружении металла в электролит или от коррозии под пленкой

влаги. Это связано с тем, что почва имеет сложное строение и представляет собой гетерогенную капилярно-пористую систему.

К важным особенностям почвенной коррозии относится возникновение не только микро коррозионных пар, связанных неоднородностью структуры металла, но также имеющих большое значение макро коррозионных пар, образование которых связана со структурной неоднородностью почвы и с неравномерной аэрации отдельных участков конструкции в почве. Однако возможно и возникновение макро коррозионных пар вследствие неравномерной аэрации на краях конструкции, на разных глубинах заложении конструкции и ДР.

Интенсивность коррозийного процесса в почве зависит от взаимосвязанных факторов: влажности почвы, минерализации грунтовых вод, воздухопроницаемости, удельного электрического сопротивления, биогенности, структуры и гранулометрического состава грунтов и почв.

1.6.1. Влажность почвы.

Под влажностью почвы принято принимать отношение количества воды, находящейся в единице объема, к массе сухого твердого вещества в этом же объеме. Критическая влажность зависит от засоленности и влагоемкости почвы, т.е. от типа, структуры и гранулометрического состава. При большой влажности, выше критической, скорость коррозии уменьшается вследствие затрудненности доступа кислорода. Доступ кислорода в почве отличается от такого при погружении металла в раствор или под пленкой влаги, и в зависимости от структуры и степени увлажненности почвы он может меняться на несколько порядков, т.е. в десятки тысяч раз.

Почвы, расположенные ниже уровня грунтовых вод, всегда насыщены водой. Выше уровня грунтовых вод почва смачивается вследствие капиллярного подъема воды в порах почвы. В глинах, отличающихся тонким капиллярным строением, высота подъема воды достигает 1150 - 1200 мм, а в крупнозернистых почвах 20 -100 мм. Для определения степени влажности почв служит шкала Ф.П. Саваренского.

Влажность почвы разное в зависимости от географической широты, климатических условий, времени года, а также от температурных перепадов по глубине почвы. На уровне с меньшим тепловым потенциалом конденсируются водяные пары, которые превращаются капельно - жидкую влагу. Если стенки оборудования имеют более низкую температуру, чем температура грунта, то будет происходить конденсация водяных паров и почва у поверхности сооружения приобретет повышенную влажность.

1.6.2. Минерализация грунтовых вод.

Общая минерализация грунтовых вод может изменяться в широких пределах от Юмг/л до 349 г/л. При минерализации до 1 г/л солей (до 0,1%) грунтовые воды относятся к пресным, минерализация от 1 до 10 г/л (от 0,1 до 1%) характеризует солоноватые, от 10 до 50 г/л - соленые воды, а при содержание солей от 50 до 400 г/л (от 5 до 40%) воды относятся к- рассолам. В почвенной воде растворенные газы COs, *Oi*. Наибольшую растворимость превышающую растворимость кислорода, при прочих равных условиях имеет углекислый газ.

Наиболее агрессивны ионы С1 и 80^. При наличии ионов хлора больше 0,1% (солончаковые почвы) или при суммарном количестве ионов хлора и сульфат ионов более 300 г/л почва обладает высокой коррозионной агрессивностью по отношению к стали**. В** табл.4 приведен химический состав почвенных вод, характеризующий их коррозионную активность.

1.6.3. Влияние pH.

С увеличением содержания углекислого газа в воздухе повышается содержание углекислоты в растворе почвенной воды, что приводит к растворению карбоната кальция и образованию бикорбаната кальция, который понижает кислотность. В почвах, лишенных СаССЬ, pH не может быть больше 7. Минимальная агрессивность почв по отношению к стали наблюдается прф pH = 10 -14 . С понижением pH почвы ниже 6, особенно при значительной общей кислотности почвы (гумусовые и болотистые почвы), её коррозийная активность будет возрастать, так как при условиях с заметной скоростью может происходить процесс водородной деполяризации.

1.6.4. Влияние воздухопроницаемости, структуры гранулометрического состава.

Воздухопроницаемость почвы имеет большое значение почвенной коррозии, так как коррозия протекает с кислородной деполяризацией. Состав почвенного воздуха отличается от состава атмосферного воздуха.

Таблица 4. Характеристика степени агрессивности почвенных вод,

Степень коррозийной активности	PH	Содержание			
		S",%	С1, %	SO'»+С1: МГ/Л	СО;, мг/л *Л*
Низкая	6,5-8,5	0,1	0,02	100	0
Средняя	8,5-14	0,1-0,2	0,02 -0,05	100-200	0
Повышенная	6,0-6,5	0,2-0,3	0,05-0,1	200-300	5
Высокая	6,0	0,3	0,1	300	5

Более высокое содержание углекислоты и низкое содержание кислорода в почвенном воздухе по сравнению с атмосферным обусловлены протекающими в почве биохимическими процессами. Кислород расходуется главным образом на процесс разложения органических остатков и потребляется корневыми

системами растений. Весной и вначале лета на глубине, неодинаковой в разных почвах, наблюдается невысокое содержание кислорода. Уменьшение аэрации в определенной степени характеризуется уменьшением электросопротивления.

Почвенная коррозия протекает по одинаковому механизму с электрохимической коррозией металлов в растворе и в атмосфере, однако доступ кислорода различен: в растворе он определяется условиями перемешивания, в атмосфере толщиной пленки влаги, а в почве воздухопроницаемостью (рис.17) почвы.

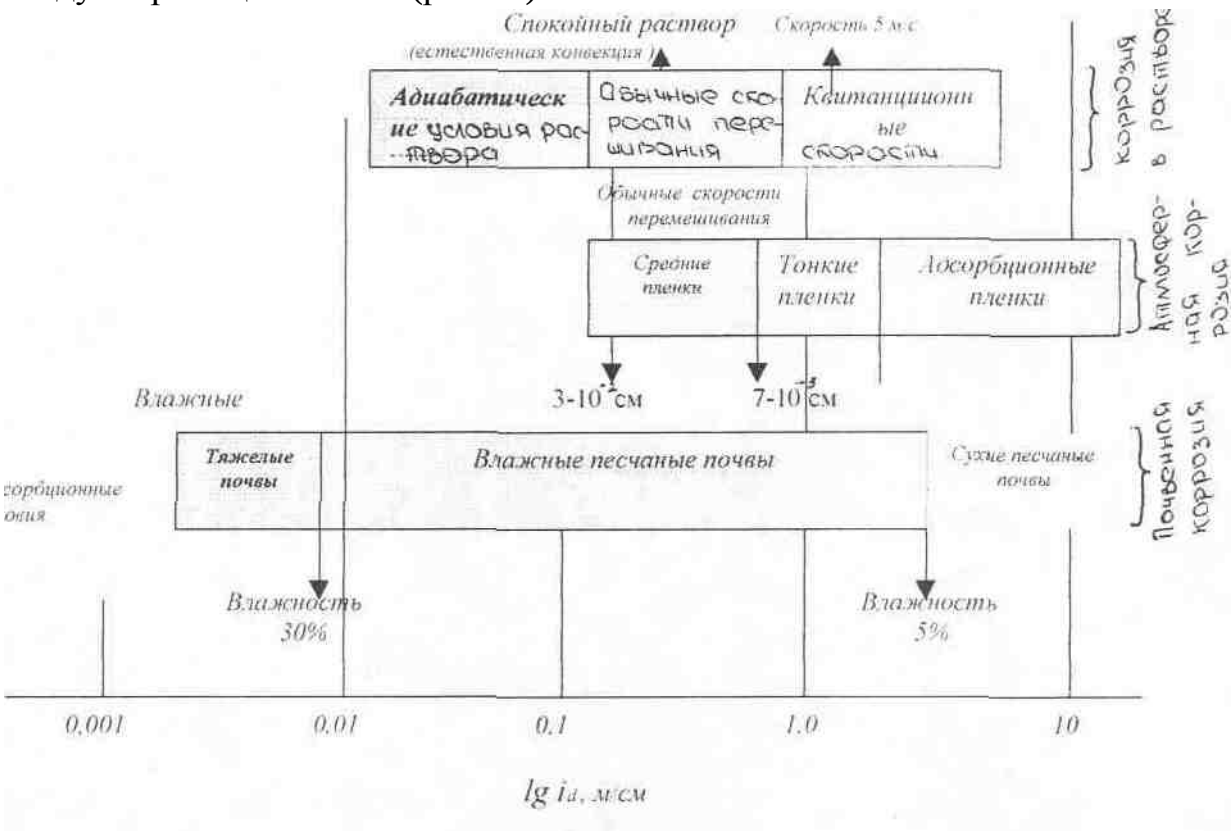


Рис.17 Плотность тока коррозии в средах с различной кислородной проницаемостью.

Характер контроля в таких почвах приближается к условиям атмосферной коррозии. Из приведенных данных (табл.5) видно, что в большинстве почв действительно превалирует катодный контроль и лишь в очень сухих почвах были установлены случаи превалирования анодного контроля.

Для почвенной коррозии протяженных конструкций трубопроводов вследствие чередования грунтов с различной кислородной проницаемостью повышается роль омического фактора, и коррозия протекает с катодно - амическим контролем.

Интенсивность почвенной коррозии — результат воздействия многочисленных взаимосвязанных и переменных во времени факторов, и изменение одного из них оказывает влияние на суммарное воздействие 4)факторов.

В СССР коррозионную активность почв по отношению к стали оценивают по трем показателям: удельному сопротивлению, потери массы образцов и плотности поляризующего тока. Коррозионную активность грунтов устанавливают по показателю, характеризующему наибольшую коррозионную активность (табл.6).

Таблица 5. **Влияние различных почв на характер контроля электродных процессов.**

Характеристика почвы	Доля контроля, %		Скорость коррозии г/(м год)
	анодного	катодного	
Сильно влажный песчано-глинестый грунт	4	96	252
Засоленный влажный песок	6	94	1572
Серая глина влажностью 7-10%	9	91	120
Глинесто-песчаная почва с галькой, сильно влажная	12	88	345
Серая сильно влажная глина	13	87	252
Илистый грунт сточной канавы	19	81	270
Сухой песчано-глинистый грунт	53	47	92,5
Сухой суглинок с известью	56	44	26

Таблица 6. **Коррозионная активность грунтов по отношению к стали.**

Коррозионая активность	Удельное электрическое сопротивление грунта, Ом м	Потеря массы образца, г	Средняяплотность поляризущего тока, мА/см
Низкая	Свыше 100	До 1	До 0.05
Средняя	20-100	1-2	0.05-0.20
Повышенная	10-20	2-3	0.20-0.30
Высокая	5-10	3-4	0.30-0.40
Весьма высокая	До 5	Свыше 4	Свыше 0.40

1.6.5. Биогенность.

Наиболее характерные случаи ускорения коррозии железа под влиянием жизнедеятельности бактерий наблюдаются в анаэробных условиях, т.е при отсутствии кислорода. Образование кислорода, необходимого для протекания катодного процесса при коррозии в нейтральных средах анаэробных условиям происходит за счет жизнедеятельности сульфатредуцирующих бактерЖ восстанавливающих содержащие в почве соли серной кислоты по реакции S04 S + 20?, а ион серы участвует во вторичной реакции образования продуктов коррозии железа по реакции Fe + S FeS. Это подтверждается результатами химического анализа продуктов анаэробной коррозии стали, в которых присутствует на ряду с гидратами закиси и окиси железа также большое количество зернистого железа.

Ввиду того что железо входит в протоплазму бактерий, преимущественное развитие колоний этих видов бактерий происходит непосредственно на стальной поверхности, электрохимическая коррозия которой является источником их жизнедеятельности. Скопление микробных масс, плотно прилегающих к металлической поверхности, создают анаэробные условия под этой массой, вследствие чего возникает концентрационный электрохимический

Таблица 7. **Сравнительные данные по скорости коррозии железа в разных средах.**

Среда	Скорость коррозии	
	мм/год	г/(м·год)
Сельский воздух	0,001-0,01	7-70
Промышленный воздух	0,01-0,05	7-350
Нейтральный грунт	0,01-0,05	70-350
Высококоррозионно – активный грунт	0,05-0,2	350-1400
Неаэрированный грунт	0,1-0,4	700-2800
Пресная вода холодная	0,02-0,05	140-350
Пресная вода горячая	0,05-0,1	350-700
Морская вода спокойная	0,05-0,2	350-1400
Морская вода неспокойная	0,2-0,5	1400-3000

Поэтому хорошо аэрируемых почвах алюминиевые сплавы имеют значительно более высокую стойкость по сравнению со сталью, однако в плохо аэрируемых почвах, особенно кислого или щелочного типа, алюминиевые сплавы не имеют преимуществ перед сталью, а иногда они корредируют с более высокой скоростью чем сталь. Так, скорость коррозии технического алюминия по данным пятилетних испытаний хорошо аэрируемой почве была 0,01 мм/год. В этих условиях сталь имела примерно 0,3 мм/год. Однако для болотистой почвы, плохо аэрируемой, сталь корредировала со скоростью 0,01 мм/год, а алюминий со скоростью 0,14 мм/год, *л*

Наиболее стойки в грунтах сплавы алюминия с содержанием магния 2,5 -" 3,5%. Скорость коррозии алюминиевого сплава с 3,5% магния составила 3 гм-год), но при наличии блуждающих токов скорость коррозии возрастала до 30 г^м^год).

Так как при почвенной коррозии для подземных конструкций основную опасность представляет не общая коррозия, а местные коррозионные разрушения, большое значение имеет склонность металлов к образованию эффективных макропар дифференциальной аэрации. Вследствие различной проницаемости кислорода в глину и песок алюминий, находящийся в глине, является анодом, и скорость его коррозии на порядок выше, чем у алюминия, находящегося в песке.

По уменьшению эффективной работы пары неравномерной аэрации металлы располагаются в ряд: цинк, хром, углеродистая сталь, серый чугун, кадмий, алюминий, медь, свинец, нержавеющая высокохромистая сталь висмут, цирконий, тантал, титан. Из приведенного перечня следует, что весьма перспективный конструкционный материал для подземных сооружений это титан, который, помимо высоких механических свойств, малой плотности, обладает также хорошими коррозионными характеристиками: высокой общей коррозионной стойкостью и высокой устойчивостью к иону хлора, а также низкой чувствительностью к образованию пар дифференциальной аэрации. Из приведенных данных можно также сделать предположение о целесообразности применения циркония в качестве защитного покрытия на стальных изделиях в почвенных условиях.

элемент между этим участком, лишенным кислорода, и соседними, более аэрируемыми участками.

Сильно загрязненные воды и грунты содержат от 10 до 10 сульфатвос-становливающих бактерий в миллиметре. При наличии бактерий 10 вода считается неагрессивной.

Обычно интенсивность почвенной коррозии намного меньше, чем интенсивность коррозии блуждающими токами. В анодной зоне коррозионные потери в кг/(А год) составляют 33,9 для свинца; 9,1 для железа; 3 для алюминия. Ввиду того что при изолированном трубопроводе токи могут стекать лишь в тех местах, где имеются повреждения изоляции, плотность стекающих токов может быть очень большой. Однако комплексные коррозионные обследования действующих магистральных нефтепроводов позволили выявить, что не все повреждения в изоляции одинаково коррозионно опасны. Было показано, что в дефектах с поверхностью меньше или равной 2 кв.мм вследствие высокой плотности коррозионного тока быстро накапливается большое количество продуктов коррозии, которые закупоривают каналы и экранируют дефект.

1.6.6. Коррозионные поведения различных металлов в почве

Наиболее распространенный металлический материал для подземных конструкций - это низколегированные сталь и чугун. В табл.7 приведены скорость коррозии железа в почвах различной агрессивности **и** сравнительные данные по скорости коррозии в других природных средах.

Средняя ориентировочная скорость коррозии незащищенных конструкций небольшой протяженности из низколегированной стали составляет 0,2 — 0,4 мм/год. На протяженных объектах, например трубопроводах, в связи с воздействием макропар дифференциальной аэрации и особенно блуждающих токов скорость коррозии значительно выше. У серого чугуна скорость коррозии в 1,5-2 раза выше, чем у стали. Однако эта разница не имеет существенного значения, так как вследствие более толстых стенок чугунных труб и затухающего характера почвенной коррозии чугунные трубы работают часто дольше остальных.

Свинец приблизительно 4 -5 раз устойчивее, чем железо и сталь. Однако в болотистых кислых почвах или в почвах, насыщенных свободной углекислотой, коррозия свинца может быть в несколько раз сильнее. При эксплуатации свинцовых оболочек кабелей считается, что коррозионные условия почвы жесткие, если скорость коррозии свинцовой оболочки более 0,25 мм/г , средние 0,064 - 0,16 мм/г и мягкие при скорости коррозионного разрушения менее 0,03 мм/г.

У алюминиевых сплавов как известно, высокая коррозионная стойкость основано на возникновении пассивного состояния.