

КОРОЗИЯ ТА НАВОДНЮВАННЯ СТАЛІ 09Г2С У СІРКОВОДНЕВИХ СЕРЕДОВИЩАХ ЗА ПІДВИЩЕНИХ ТЕМПЕРАТУР І ТИСКІВ

*М. С. ХОМА, М. Р. ЧУЧМАН, І. М. АНТОЩАК, В. Р. ІВАШКІВ,
Б. М. ДАЦКО, Е. І. ЛИЧКОВСЬКИЙ*

Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів

Досліджено вплив парціального тиску сірководню (1...5 atm) і температури (25...120°C) на корозійну поведінку сталі 09Г2С у модельній морській воді та ступінь її наводнювання. Показано, що збільшення парціального тиску сірководню ($p_{\text{H}_2\text{S}}$) до 5 atm за 80°C призводить до зростання швидкості корозії сталі майже на порядок. Встановлено, що сірководень за $p_{\text{H}_2\text{S}} = 1...5$ atm сприяє наводнюванню сталі. При цьому кількість дифузійно-рухливого водню в 3,5–3,7 рази менша, ніж водню з більшою енергією зв'язку з металом. Визначено, що підвищення температури з 25 до 120°C призводить до зменшення швидкості корозії сталі в модельній морській воді за $p_{\text{H}_2\text{S}} = 1$ atm у ~6–8 разів, а наводнювання в 2,8–4,1 рази.

Ключові слова: *корозія, сталь 09Г2С, наводнювання, сірководень, хлориди, модельна морська вода.*

Основною причиною руйнування нафтогазового обладнання є присутність у видобувному продукті сірководню (H_2S) [1–5], який підвищує корозійну агресивність середовища і викликає, окрім локальної, специфічні види сірководневої корозії – воднем ініційоване розтріскування і розшарування металу (блістерінг). Водень, який проник у метал спричиняє деградацію металоконструкцій, що призводить до істотного зниження їх експлуатаційних властивостей, підвищення ризику аварій, скорочення робочого ресурсу, забруднення навколишнього середовища тощо [4].

Вважають, що швидкість корозії газопроводів прямопропорційна тиску газу, що проходить через них. При цьому наголошують, що за тиску до 20 atm і вологого газу достатньо навіть слідів сірководню $(20...2) \cdot 10^{-4}$ vol.% [6], щоб викликати значні корозійні пошкодження металу арматури, тим самим зменшуючи термін її служби.

Зараз накопичено значний обсяг відомостей про вплив сірководню на корозію вуглецевих сталей, їх наводнювання та механічні властивості в умовах експлуатації [7–14]. Однак для встановлення роботоздатності, прогнозування ресурсу металоконструкцій нафтогазового обладнання та запобігання аваріям необхідно вивчати поведінку відповідних матеріалів за умов, наближених до експлуатаційних. При цьому під час досліджень слід враховувати, що ці умови (температура, тиск, склад середовища) при розробці родовищ не є сталими, а отже, необхідно вивчати вплив зазначених чинників, а також зовнішніх статичних та динамічних навантажень, на корозійну та корозійно-механічну поведінку конструкційних матеріалів.

Матеріали та методики досліджень. Досліджували сталь 09Г2С з таким хімічним складом (mass.%): C ≤ 0,12; Si = 0,5...0,8; Mn = 1,3...1,7; Cr ≤ 0,30 Ni ≤ 0,30; Cu ≤ 0,30; P ≤ 0,035; S ≤ 0,040; As ≤ 0,08; N ≤ 0,008 (ГОСТ 19282-73) у деаерованій модельній морській воді (3%-ий водний розчин морської солі) з додатками сірководню за 25; 80 та 120°C. Використовували плоскі зразки 20×9,5×4 mm. Парціальний тиск сірководню становив 0...5 atm. Для визначення швидкості корозії та кількості абсорбованого водню час експозиції зразків у рідкій фазі в автоклаві становив 90 h.

Склад морської солі (mass.%): NaCl ≤ 86,5; Ca²⁺ ≤ 1,5; Mg²⁺ ≤ 2,0; K⁺ ≤ 1,11; SO₄²⁻ ≤ 7,68; HCO₃⁻ ≤ 0,41; інші ≤ 0,8.

Досліджували у розробленому в Фізико-механічному інституті ім. Г. В. Карпенка НАН України лабораторному автоклаві для корозійних випробувань матеріалів за підвищених температур і тисків АСКР-ГТ [15]. Всередині він покритий двокомпонентною фарбою INTERLINE 994 (хімічно стійкий фенол-епоксидний покрив), що дає змогу використовувати його в агресивних середовищах, в т. ч. сірководневих за підвищених температур і тисків.

Тиск сірководню створювали спроектованим у Фізико-механічному інституті реактором, в якому генерували сірководень із сульфїду алюмінію та води. Сульфїд алюмінію синтезували у графітових тиглях зі суміші сірки (ГОСТ 127.4.93) та алюмінієвого порошку (АПВ ТУ 48-5-152-78) у масовому співвідношенні S:Al = 2:1.

Концентрацію водню визначали за удосконаленою методикою, згідно з ГОСТ 23338-91, за 200°C (C_{H200}) – дифузійно-рухливий водень та за 800°C (C_{H800}) – водень з більшою енергією зв'язку з металом. Їхня сума (C_{НС} = C_{H200} + C_{H800}) дає загальну кількість десорбованого зі сталі водню. Концентрацію водню в сталі подавали, як об'єм абсорбованого водню за корозії одиниці площі поверхні (cm³/dm²). Похибка вимірювань фракції C_{H200} становила ± 0,60 cm³/dm², а фракції C_{H800} – ± 0,74 cm³/dm².

Результати та їх обговорення. Автоклавні дослідження корозійної тривкості та ступеня наводнювання сталі 09Г2С у модельній морській воді показали, що сірководень за парціального тиску p_{H₂S} = 0,2 atm та температури 80°C збільшує швидкість корозії сталі 09Г2С в ~3,7 рази (рис. 1). Подальше збільшення парціального тиску H₂S до 1 atm призводить до незначного зменшення швидкості корозії, яка залишається практично незмінною до 3 atm. За p_{H₂S} = 5 atm спостерігали її стрімке зростання до 0,2 mm/year.

У модельній морській воді за 80°C і відсутності сірководню наводнювання сталі 09Г2С не спостерігали (C_{H200} і C_{H800} знаходяться в межах похибки). За p_{H₂S} = 0,2 atm сталь абсорбує ~2,3 cm³/dm² водню. При цьому основний вклад дає водень з вищою енергією зв'язку з металом. Кількість десорбованого водню зі збільшенням p_{H₂S} до 1 atm зростає до 7,5 cm³/dm² (рис. 2). Подальше збільшення парціального тиску сірководню не призводить до істотної зміни кількості водню в металі.

Слід зауважити, що за p_{H₂S} = 0,2 atm появляється водень, який має більшу енергію зв'язку з металом (1,7 cm³/dm²), а дифузійно-рухливого практично немає. Зростання p_{H₂S} до 1...5 atm призводить до зростання в сталі як дифузійно-рухливого водню, так і десорбованого за 800°C, що досягають 1,2...1,6 та 5,9...6,3 cm³/dm², відповідно (рис. 2).

Швидкість корозії сталі 09Г2С у морській воді за парціального тиску сірководню 1 atm та температури 25°C становить 0,49 mm/year. За 50 та 80°C вона зменшується до 0,09 та 0,06 mm/year відповідно, а за подальшого збільшення

температури до 120°C змінюється несуттєво (рис. 3). Тобто підвищення температури з 25 до 50°C і 80°C призводить до зменшення швидкості корозії сталі в ~5,5 і 8,2 рази.

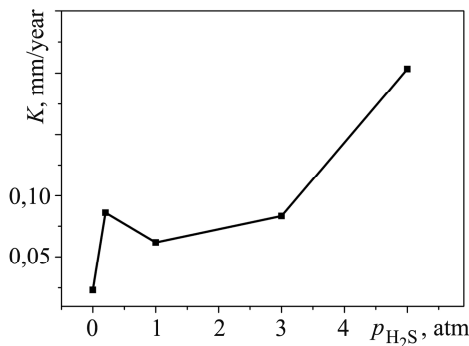


Рис. 1. Fig. 1.

Рис. 1. Залежність швидкості корозії сталі 09Г2С у модельній морській воді за температури 80°C від p_{H_2S} .

Fig. 1. Dependence of 09Г2С steel corrosion rate in the model seawater at temperature 80°C on p_{H_2S} .

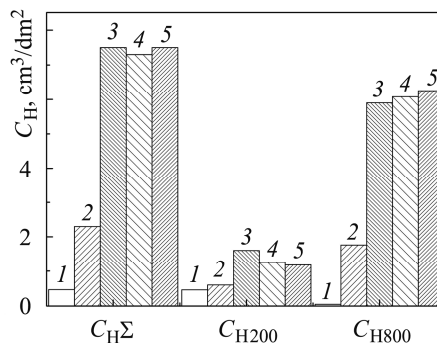


Рис. 2. Fig. 2.

Рис. 2. Кількість водню десорбованого з прокородованої за 80°C сталі 09Г2С за різних p_{H_2S} : 1 – 0 atm; 2 – 0,2; 3 – 1; 4 – 3; 5 – 5 atm.

Fig. 2. Quantity of hydrogen desorbed from 09Г2С steel after corrosion at 80°C for different p_{H_2S} : 1 – 0 atm; 2 – 0,2; 3 – 1; 4 – 3; 5 – 5 atm.

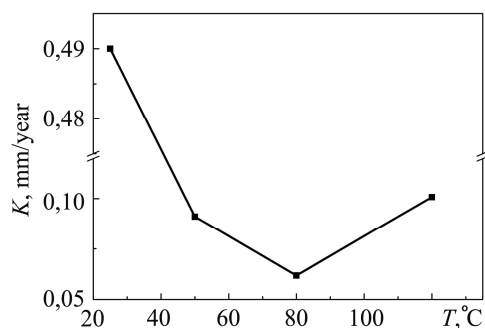


Рис. 3. Fig. 3.

Рис. 3. Температурні залежності швидкості корозії сталі 09Г2С у модельній морській воді за $p_{H_2S} = 1$ atm.

Fig. 3. Temperature dependence of the corrosion rate of 09Г2С steel in model seawater at $p_{H_2S} = 1$ atm.

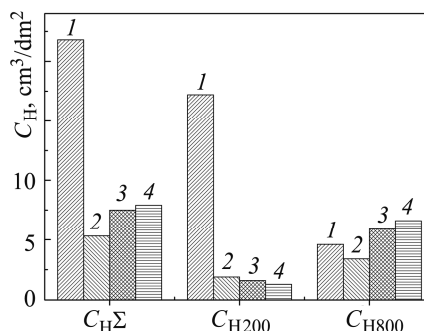


Рис. 4. Fig. 4.

Рис. 4. Кількість водню десорбованого з прокородованої за $p_{H_2S} = 1$ atm сталі 09Г2С за різних температур: 1 – 25°C; 2 – 50; 3 – 80; 4 – 120°C.

Fig. 4. Quantity of hydrogen desorbed from 09Г2С steel after corrosion with $p_{H_2S} = 1$ atm at different temperatures: 1 – 25°C; 2 – 50; 3 – 80; 4 – 120°C.

За $p_{\text{H}_2\text{S}} = 1 \text{ atm}$ (рис. 4) загальна кількість абсорбованого сталлю водню зі збільшенням температури з 25 до 50°C істотно зменшується (з 21,8 до 5,3 cm^3/dm^2) в основному через фракцію $C_{\text{H}200}$. Зростання температури до 120°C підвищує його кількість до 7,9 cm^3/dm^2 , причому така зміна відбувається в основному через водень, який має більшу енергію зв'язку з металом. Що стосується дифузійно-рухливого водню, то його кількість різко зменшується зі зростанням температури від 25 до 50°C і надалі залишається практично незмінною. Зменшення кількості фракції $C_{\text{H}200}$ і збільшення $C_{\text{H}800}$ з підвищенням температури свідчить про перехід дифузійно-рухливого водню в металі у стан з більшою енергією зв'язку Me–H. Слід врахувати, що підвищення температури сприятиме також десорбції водню фракції $C_{\text{H}200}$ зі сталі.

Зростання парціального тиску сірководню до 1 atm за 120°C супроводжується підвищенням швидкості корозії сталі в модельній морській воді від 0,08 до 0,10 mm/year (рис. 5). Це призводить до збільшення кількості водню в сталі з 4,0 до 7,9 cm^3/dm^2 в основному через фракцію $C_{\text{H}800}$ (рис. 6). Кількість дифузійно-рухливого водню зростає від 0,9 до 1,3 cm^3/dm^2 . Збільшення парціального тиску до 3 та 5 atm зменшує швидкість корозії до 0,096 та 0,089 mm/year. При цьому кількість абсорбованого водню зменшується до 5,4 та 3,2 cm^3/dm^2 переважно через фракцію $C_{\text{H}800}$.

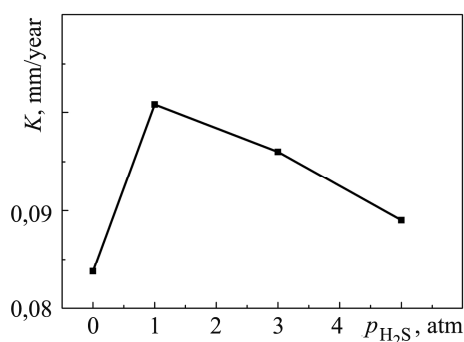


Рис. 5. Fig. 5.

Рис. 5. Вплив парціального тиску сірководню на швидкість корозії сталі 09Г2С у модельній морській воді за температури 120°C.

Fig. 5. Effect of partial pressure of hydrogen sulfide on the corrosion rate of 09Г2С steel in the model seawater at a temperature of 120°C.

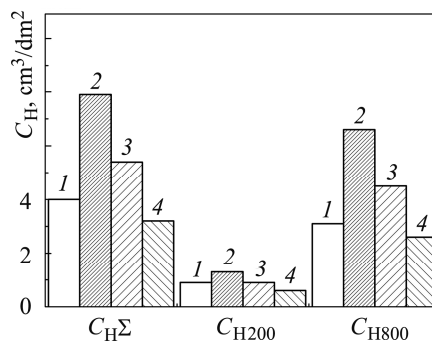


Рис. 6. Fig. 6.

Рис. 6. Кількість водню десорбованого з прокородованої за 120°C сталі 09Г2С за різних $p_{\text{H}_2\text{S}}$: 1 – 0 atm; 2 – 1; 3 – 3; 4 – 5 atm.

Fig. 6. Quantity of hydrogen desorbed at 200 and 800°C from 09Г2С steel after corrosion at 120°C for different $p_{\text{H}_2\text{S}}$ (atm): 1 – 0 atm; 2 – 1; 3 – 3; 4 – 5 atm.

ВИСНОВКИ

За 80°C і парціального тиску сірководню 0,2 atm швидкість корозії сталі 09Г2С у модельній морській воді зростає в ~2,7 рази. За $p_{\text{H}_2\text{S}} = 5 \text{ atm}$ вона дорівнює 0,2 mm/year.

Наявність H_2S за $p_{\text{H}_2\text{S}} = 1...5 \text{ atm}$ сприяє наводнюванню сталі до 7,3... 7,5 cm^3/dm^2 . При цьому кількість дифузійно-рухливого водню в 3,5–3,7 рази менша, ніж водню з більшою енергією зв'язку з металом.

За $p_{\text{H}_2\text{S}} = 1 \text{ atm}$ загальна кількість абсорбованого сталлю водню з підвищенням температури з 25 до 50°C істотно зменшується (з 21,8 до 5,3 cm^3/dm^2) в основному через фракцію $C_{\text{H}200}$. Зростання температури до 120°C дещо збільшує його кількість до 7,9 cm^3/dm^2 . Підвищення температури з 25 до 120°C призводить до зменшення швидкості корозії сталі в модельній морській воді за $p_{\text{H}_2\text{S}} = 1 \text{ atm}$ у ~6–8 разів.

Зростання парціального тиску сірководню за 120°C до 1 atm супроводжується підвищенням швидкості корозії сталі в модельній морській воді від 0,08 до 0,10 mm/year і збільшенням кількості водню в сталі майже в 2 рази, переважно через фракцію $C_{\text{H}800}$. Кількість дифузійно-рухливого водню зростає несуттєво. Збільшення парціального тиску до 5 atm дещо знижує швидкість корозії сталі. При цьому кількість абсорбованого водню зменшується до 3,2 cm^3/dm^2 .

З наведених результатів не можна дати однозначної відповіді про закономірності впливу температури і тиску на швидкість корозії та наводнювання сталі. Це можна пояснити тим, що підвищення температури призводить до зростання швидкості реакцій, пришвидшує утворення нерозчинних продуктів корозії, які утруднюватимуть транспорт реагентів до поверхні сталі. Зростання швидкості корозії призводить також до більшої кількості адсорбованих на поверхні атомів водню, та дифузії водню в метал. Проте з підвищенням температури пришвидшується і зворотній процес виходу водню з металу, а також поверхнева дифузія адатомів і їх молізація. Оскільки молізація водню за досліджених температур є практично незворотною, то поверхнева його концентрація зменшуватиметься. Тому і немає видимої кореляції між зазначеними чинниками. Для встановлення закономірностей впливу окремих чинників на ці процеси необхідно кожну зі зазначених стадій реакцій вивчати окремо.

РЕЗЮМЕ. Исследовано влияние парциального давления сероводорода (1...5 atm) и температуры (25...120°C) на коррозионное поведение стали 09Г2С в модельной морской воде и степень ее наводороживания. Показано, что увеличение парциального давления сероводорода ($p_{\text{H}_2\text{S}}$) до 5 atm при 80°C приводит к росту скорости коррозии стали почти на порядок. Установлено, что сероводород при $p_{\text{H}_2\text{S}} = 1...5 \text{ atm}$ содействует наводороживанию стали. При этом количество диффузионно-активного водорода в 3,5...3,7 раза меньше, чем водорода с большей энергией связи с металлом. Определено, что увеличение температуры с 25 до 120°C приводит к уменьшению скорости коррозии стали в модельной морской воде при $p_{\text{H}_2\text{S}} = 1 \text{ atm}$ в ~6–8 раз, а наводороживания в 2,8–4,1 раза.

SUMMARY. The effect of the partial pressure of hydrogen sulfide (1...5 atm) and temperature (25...120°C) on the corrosion behavior of 09Г2С steel in the model seawater and the degree of hydrogenation is investigated. It is shown that increase in the partial pressure of hydrogen sulphide ($p_{\text{H}_2\text{S}}$) to 5 atm at 80°C results in an increase of the corrosion rate of steel almost by an order. It is found that hydrogen sulfide promotes hydrogenation of 09Г2С steel. In this case the quantity of the diffusion-moving hydrogen is in 3.5–3.7 times lower than of hydrogen with higher energy of relation with metal. It was determined that a temperature increase from 25 to 80°C reduces the rate of steel corrosion in the model seawater for $p_{\text{H}_2\text{S}} = 1 \text{ atm}$ in ~6–8 times, while hydrogenation in 2.8–4.1 times.

1. Василенко И. И., Мелехов Р. А. Коррозионное растрескивание стали. – К.: Наук. думка, 1997. – 265 с.
2. Влияние водорода на хрупкость конструкционных сталей и сварных соединений / И. К. Походня, В. И. Швачко, С. А. Коротченко и др. // Автомат. сварка. – 1989. – № 5. – С. 1–4.

3. *Радкевич О. И., Похмурский В. И.* Влияние сероводорода на работоспособность материалов и оборудования газодобывающих промышленных предприятий // Физ.-хим. механика материалов. – 2001. – **37**, № 2. – С. 157–168.
(*Radkevych O. I. and Pokhmurs'kyi V. I.* Influence of hydrogen sulfide on serviceability of materials of gas field equipment // Materials Science. – 2001. – **37**, № 2. – P. 319–332.)
4. *Саакян Л. С., Ефремов А. П.* Защита нефтегазопромыслового оборудования от коррозии. – М.: Недра, 1982. – 227 с.
5. *Hagh G. T.* The influence of microstructure on brittle fracture toughness // Metallurg. Trans. A. – 1984. – 15A. – P. 947–959.
6. *Мартинюк Т. А., Чернова О. Т.* Проект експлуатації газового родовища з вмістом сірководневих домішок // Науковий вісник ІФНТУНГ. – 2012. – № 2(32). – Режим доступу до електронного ресурсу: http://nbuv.gov.ua/j-pdf/Nvif_2012_2_22.pdf.
7. *Колотыркин Я. М.* Питтинговая коррозия металлов // Химическая промышленность. – 1963. – № 3. – С. 38–46.
8. *Влияние* некоторых азотсодержащих ингибиторов на локальную коррозию в хлоридно-сульфидных растворах / Н.Н. Подобаев, Т.К. Атанасян, М.Д. Гетманский, А.Н. Козлов // Защита металлов. – 1989. – **25**, № 4. – С. 683–686.
9. *Шрейдер А. В.* Электрохимическая сероводородная коррозия стали // Защита металлов. – 1990. – **26**, № 2. – С. 179–190.
10. *Гоник А. А.* Коррозия нефтепромыслового оборудования и меры ее предупреждения. – М.: Недра, 1976. – 192 с.
11. *Июфа З. А.* О механизме действия сероводорода и ингибиторов на коррозию железа в кислых растворах // Защита металлов. – 1980. – **16**, № 3. – С. 295–300.
12. *Оценка* стойкости низкоуглеродистых трубных сталей при коррозии в условиях тепло-трасс / И.И. Реформатская, А.Н. Подобаев, Г.М. Флорианович, И.И. Ащеулова // Защита металлов. – 1999. – **35**, № 1. – С. 8–13.
13. *Локальная* коррозия нефтегазопромыслового оборудования в сероводородсодержащих минерализованных средах / М. Д. Гетманский, Ю. Г. Рождественский, Л. П. Худякова, К. Р. Низамов // РНТС ВНИИОЭНГ “Коррозия и защита в нефтегазовой промышленности”. – 1981. – № 11. – С. 2–10.
14. *Кете Г.* Коррозия металлов. Физико-химические принципы и актуальные проблемы / Пер. с нем. под ред. акад. Я. М. Колотыркина, д.х.н. В. В. Лосева. – М.: Металлургия, 1984. – 400 с.
15. *Патент* України № 96715. Автоклав для корозійних досліджень матеріалів у агресивних середовищах / М. С. Хома, М. Р. Чучман, Б. М. Дацко, Г. В. Чумало. – Опубл. 10.02.2015; Бюл. № 3.

Одержано 12.08.2015