

УДК 628.147.22

**АНАЛИЗ КОРРОЗИОННО-МЕХАНИЧЕСКИХ РАЗРУШЕНИЙ
КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ
НЕФТЕГАЗОПРОМЫСЛОВОГО ОБОРУДОВАНИЯ**



**ANALYSIS OF CORROSION-MECHANICAL FAULT OF STRUCTURAL
MATERIALS OF OIL AND GAS PRODUCTION EQUIPMENT**

Савенок Ольга Вадимовна

доктор технических наук,
профессор кафедры разработки и эксплуатации
нефтяных и газовых месторождений
Санкт-Петербургский горный университет
savenok_ov@pers.spmi.ru

Горпинченко Алексей Николаевич

заместитель генерального директора по общим вопросам,
ООО «Газпром персонал» проект «Ачим Деведопмент»
swengorr@yandex.ru

Порывкин Павел Павлович

студент направления подготовки
21.05.06 «Нефтегазовая техника и технологии»,
Санкт-Петербургский горный университет
s200166@stud.spmi.ru

Аннотация. Современное развитие нефтегазовой промышленности и технологические процессы, протекающие в агрессивных средах, предъявляют к конструкционным материалам высокие требования. Наиболее важными конструкционными материалами являются металлы и их сплавы. В процессе эксплуатации изделий вследствие химического или электрохимического взаимодействия их с окружающей средой происходит коррозия, что приводит к разрушению металлических конструкций, оборудования, трубопроводов и др. Общие убытки, причиняемые народному хозяйству от коррозии металлов, огромны. Масштабы коррозии и убытки, причиняемые ею, станут очевидными, если учесть, что около 10 % всего производимого металла безвозвратно теряется вследствие разрушающего действия коррозии. Для правильной постановки практической работы по защите нефтегазового оборудования от коррозии необходимо знание теории процессов коррозии и методов борьбы с ней.

Ключевые слова: общие сведения о коррозии, характерные виды коррозии и износа, коррозионная стойкость, факторы, ускоряющие коррозию и износ, внутренние и внешние факторы коррозии, механические и конструктивные факторы, компонентно-избирательная коррозия.

Savenok Olga Vadimovna

Doctor of Technical Sciences, Professor
of the Department of Development
and Operation of Oil and Gas Fields,
Saint Petersburg Mining University
savenok_ov@pers.spmi.ru

Gorpinchenko Alexey Nikolaevich

Deputy Chief Executive Officer
for General Affairs,
LLC «Gazprom Personnel»,
Project «Achim Development»
swengorr@yandex.ru

Poryvkin Pavel Pavlovich

Student training direction 21.05.06
«Oil and Gas Equipment and Technologies»,
Saint Petersburg mining university
s200166@stud.spmi.ru

Annotation. The modern development of the oil and gas industry and technological processes occurring in aggressive environments place high demands on structural materials. The most important structural materials are metals and their alloys. During the operation of products, due to their chemical or electrochemical interaction with the environment, corrosion occurs, which leads to the destruction of metal structures, equipment, pipelines, etc. The general losses caused to the national economy from metal corrosion are enormous. The scale of corrosion and the damage caused by it will become apparent when one considers that about 10 % of all metal produced is irretrievably lost due to the destructive effect of corrosion. For the correct formulation of practical work on the protection of oil and gas equipment from corrosion, it is necessary to know the theory of corrosion processes and methods to combat it.

Keywords: general information about corrosion, characteristic types of corrosion and wear, corrosion resistance, factors that accelerate corrosion and wear, internal and external factors of corrosion, mechanical and design factors, component selective corrosion.

Общие сведения о коррозии

Коррозия металлов – физико-химическое или химическое взаимодействие между металлом (сплавом) и средой, приводящее к ухудшению функциональных свойств металла, среды или включающей их технической системы.

Слово коррозия происходит от латинского «corrodo» – «грызу» (позднелатинское «corrosio» означает «разъедание»).

Коррозия вызывается химической реакцией металла с веществами окружающей среды, протекающей на границе металла и среды. Чаще всего это окисление металла, например, кислородом воздуха или кислотами, содержащимися в растворах, с которыми контактирует металл. Особенно подвержены этому металлы, расположенные в ряду напряжений (ряду активности) левее водорода, в том числе железо. В результате коррозии железо ржавеет. Этот процесс очень сложен и включает несколько стадий. Многие металлы, в том числе и довольно активные (например, алюминий) при коррозии покрываются плотной, хорошо скрепленной с металлами оксидной плёнкой, которая не позволяет окислителям проникнуть в более глубокие слои и потому предохраняет металл от коррозии. При удалении этой плёнки металл начинает взаимодействовать с влагой и кислородом воздуха.

Агрессивность атмосферы сильно зависит от влажности. Для любого металла есть некоторая критическая относительная влажность, ниже которой он не подвергается атмосферной коррозии. Для железа, меди, никеля, цинка она составляет 50–70 %. Агрессивность промышленной атмосферы определяется, в основном продуктами сгорания топлива. Уменьшению потерь от коррозии способствует предотвращение кислотных дождей и устранение вредных газовых выбросов.

Проблема защиты металлов от коррозии возникла почти в самом начале их использования. Люди пытались защитить металлы от атмосферного воздействия с помощью жира, масел, а позднее и покрытием другими металлами и, прежде всего, легкоплавким оловом (лужением). В трудах древнегреческого историка Геродота и древнеримского учёного Плиния Старшего есть упоминания о применении олова для предохранения железа от ржавления. В настоящее время борьбу с коррозией ведут сразу в нескольких направлениях – пытаются изменить среду, в которой работает металлическое изделие, повлиять на коррозионную устойчивость самого материала, предотвратить контакт между металлом и агрессивными веществами внешней среды.

Проблема предотвращения коррозии наиболее актуальна для нефтяной и газовой промышленности, отказы объектов которой часто связаны с взрывами, возгоранием, выбросом углеводородного сырья, что наносит значительный экономический и экологический ущерб, а в ряде случаев сопровождается человеческими жертвами. Борьба с коррозией представляет собой комплекс задач, включающих коррозионный мониторинг, создание оборудования в коррозионностойком исполнении и поддержание его надёжности при эксплуатации.

Эффективность того или иного направления борьбы с коррозией определяется, в первую очередь, объективным диагностированием причин повреждения конструкции в агрессивных средах, являющимся основным предметом коррозионного мониторинга.

Одной из основных причин выхода из строя нефтегазового оборудования на объектах добычи, подготовки, транспорта, переработки и хранения нефти является коррозия металла. Наиболее подвержена коррозии внутренняя поверхность нефтегазового оборудования, находящегося в постоянном контакте с нефтью, подтоварной водой, газовым фактором (промысловые трубопроводы, установки подготовки нефти, резервуары).

Характерные виды коррозии и износа

К основным критериям работоспособности оборудования и их отдельных деталей относятся: прочность, жёсткость, износостойкость, тепло- и хладостойкость, виброустойчивость и коррозионная стойкость.

Для элементов технологического оборудования, контактирующего с жидкими и газообразными углеводородами, особо важную роль играет коррозионная стойкость. Под *коррозионной стойкостью* понимается способность поверхностей элементов машин и аппаратов противостоять воздействию различных сред с учётом тепловых воздействий, скоростей истечения рабочих сред, значительных перепадов давления и т.д.

Износ является наиболее характерным видом разрушения поверхностей рабочих органов и деталей оборудования. *Износ* есть результат процесса постепенного изменения размеров детали, происходящего под действием поверхностных сил при тре-

нии и связанного с потерей массы. Различным видам изнашивания наиболее подвержены трущиеся детали рабочих органов технологического оборудования: уплотнительные кольца торцовых уплотнителей центробежных насосов, сепараторов, центрифуг; подшипники скольжения; плунжеры насосов; манжетные уплотнения; элементы цилиндров-дозаторов и т.д.

Под тепло- и хладостойкостью при конструировании понимают способность деталей оборудования сохранять работоспособность при повышенных или низких температурах, а также при циклических колебаниях температуры. Как правило, это обеспечивается только правильным выбором материала.

Факторы, ускоряющие коррозию и износ

Скорость и характер процесса электрохимической коррозии определяются внутренними, внешними, механическими и конструктивными факторами.

Внутренние факторы электрохимической коррозии связаны с природой металла, его структурой, составом, состоянием поверхности, напряжениями в металле и др.

Внешние факторы коррозии определяются условиями протекания коррозионного процесса, такими, как характер среды, скорость её движения, температура раствора и др.

Механические факторы – это коррозионное растрескивание, коррозионная усталость, коррозионная кавитация. *Конструктивные факторы* определяются конструктивными особенностями нефтегазопромыслового оборудования.

Внутренние факторы коррозии

К внутренним факторам относятся следующие характеристики металла:

- термодинамическая устойчивость;
- положение в периодической системе Менделеева;
- структура и тип сплава;
- наличие примесей;
- внутренние напряжения и др.

Для оценки возможности самопроизвольного разрушения металла необходимо определить знак изменения изобарно-изотермического потенциала этого процесса или сравнить значения обратимых потенциалов анодного и катодного процессов.

Термодинамическую устойчивость металла можно приближённо оценивать по величине стандартных электродных потенциалов. Сдвиг потенциала в сторону более положительных значений можно рассматривать как повышение термодинамической устойчивости металла. Однако теоретическая возможность протекания данного коррозионного процесса говорит не о реальной скорости коррозии. В качестве примера рассмотрим следующий.

Стандартные значения потенциалов алюминия и железа соответственно равны – 1,67 В и – 0,44 В, т.е. с термодинамической точки зрения алюминий более склонен к коррозии. Однако алюминий устойчив, а железо нестойко в разбавленной серной кислоте, что связано с образованием пассивной плёнки на алюминии.

Положение металла в периодической системе однозначно не характеризует его коррозионную стойкость, тем не менее, в отношении коррозионного поведения наблюдаются достаточно определённые закономерности.

Наиболее коррозионно-неустойчивые металлы находятся в главных подгруппах I и II групп. Это щелочные и щелочноземельные металлы. В побочных подгруппах I и II групп коррозионная стойкость растёт по мере возрастания атомного номера (Cu – Ag – Au, Zn – Cd – Hg). В побочных подгруппах IV и VI групп и в VIII группе находятся легко пассивирующиеся металлы, причём с ростом атомного номера склонность к пассивации в первом приближении падает (Ti – Zr – Hf, Cr – Mo – W).

Наиболее коррозионностойкие металлы находятся в восьмом ряду группы VIII (Os, Ir, Pt), а также Au в побочной подгруппе I группы. Структура металла оказывает различное влияние на скорость коррозии. Так, укрупнение зерна не приводит к увеличению общей коррозии, но способствует развитию межкристаллитной.

Металлические сплавы по структуре можно разделить на две группы:

- 1) гетерогенные (двухфазные, с включением избыточных фаз, композиционные);
- 2) гомогенные (твёрдые растворы, интерметаллиды, аморфные сплавы).

Структура сплава в значительной мере определяет характер протекания коррозионного процесса. Коррозионное разрушение сплава типа «механическая смесь» будет определяться как атомным (массовым) соотношением, так и взаимным расположением фаз, выполняющих роль катода и анода. Если фазы распределены равномерно и доля анодной составляющей невелика, то коррозия будет сплошной, равномерной. При неравномерном распределении анодной фазы коррозия будет локальной, очаги коррозии при этом будут распространяться вглубь.

При электрохимической коррозии гетерогенного двухфазного сплава наблюдается чаще всего структурно-избирательная коррозия, при которой происходит преимущественное растворение электрохимически более отрицательной фазы (или менее пассивирующейся) и накопление на поверхности более устойчивой в коррозионном отношении фазы.

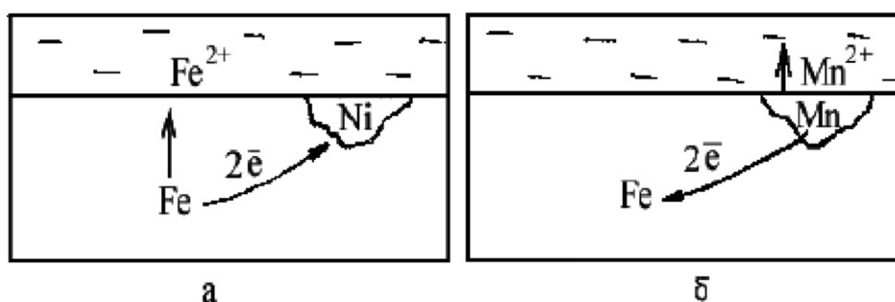


Рисунок 1 – Схемы коррозионных элементов

Рассмотрим два примера: в одном случае в железе находится примесь с более положительным электродным потенциалом (рис. 1, а), в другом – с более отрицательным электродным потенциалом (рис. 1, б).

Составим электрохимическую систему для обоих случаев:

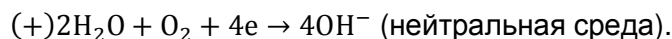
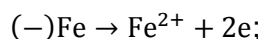


$$E_{Fe}^0 = -0,44 \text{ В}, E_{Ni}^0 = -0,23 \text{ В.}$$



$$E_{Fe}^0 = -0,44 \text{ В}, E_{Mn}^0 = -1,18 \text{ В.}$$

В первом случае железо является более активным, и в коррозионном элементе будет играть роль анода, а никель с более положительным потенциалом будет катодом:



Во втором случае железо с более положительным электродным потенциалом будет играть роль катода, а марганец с более отрицательным электродным потенциалом – анода:



Таким образом, примеси с более положительным электродным потенциалом, чем потенциал основы, будут ускорять электрохимическую коррозию, а примеси с более отрицательным электродным потенциалом – замедлять.

В гомогенном сплаве типа «твёрдый раствор» атомы различных компонентов сплава не теряют полностью своей индивидуальности. Атомы металла, более корро-

зионностойкого в данных условиях, остаются таковыми и в сплаве, и активность атомов сплава по отношению к коррозионному раствору не выравнивается. Это объясняется тем, что при образовании сплава типа «твёрдый раствор» термодинамическая активность атомов сплава незначительно отличается от термодинамической активности атомов в чистом металле. Свободная энергия атомов при образовании сплава уменьшается примерно на 4,8 кДж на 1 г-атом, что соответствует изменению электродного потенциала металла на 20 мВ.

При образовании сплава не происходит нивелирования способности различных атомов к хемосорбции. Так, в сплаве «железо – хром» атомы хрома легче образуют хемосорбционную связь с кислородом, легче пассивируются по сравнению с железом.

Таким образом, поверхность сплава типа «твёрдый раствор» не является гомогенной. В этом случае в начальной стадии коррозии наблюдается *компонентно-избирательная коррозия*. Поверхность постепенно обогащается более электроположительными включениями. Причём обогащение поверхности твёрдого раствора атомами более устойчивого в данных условиях компонента происходит независимо от того, вызвана ли эта устойчивость их термодинамической стабильностью или большей склонностью к переходу в пассивное состояние. Например, поверхность сплава «цинк – никель» (18 % никеля) в процессе хранения в коррозионной среде постепенно обогащается атомами никеля.

Помимо субмикронеоднородностей, вызываемых разнородностью атомов в сплаве, существует ещё энергетическая неоднородность атомов в различных точках кристаллической решётки. Наибольшей энергией обладают атомы, находящиеся на углах грани и связанные только с тремя соседними атомами, которые и будут служить центром активного растворения атомов сплава.

Тщательность обработки поверхности, шлифовка, полировка повышают устойчивость против коррозии. Это объясняется образованием на гладкой поверхности более совершенных, плотных пассивирующихся оксидных плёнок. В условиях атмосферной коррозии большая устойчивость полированных поверхностей металла в значительной степени определяется тем, что на таких поверхностях менее вероятна конденсация влаги по сравнению с шероховатыми.

Внешние факторы коррозии

К внешним факторам электрохимической коррозии металлов относятся:

- состав коррозионной среды;
- её кислотность;
- температура;
- скорость движения жидкости;
- ингибиторы и стимуляторы коррозии и др.

Влияние кислотности среды

Влияние концентрации ионов водорода в коррозионной среде на скорость коррозии металлов определяется или их непосредственным участием в электродном процессе, или их способностью влиять на растворимость продуктов коррозии, или возможностью образовывать защитные оксидные плёнки при изменении pH раствора. Увеличение концентрации ионов водорода влияет на скорость коррозии особенно сильно в том случае, когда процесс коррозии контролируется не диффузионными стадиями, а процессом разряда ионов водорода.

Скорость коррозии железа зависит от pH раствора (рис. 2, кривая 1). В области значений pH от 4 до 10 скорость коррозии не зависит от концентрации водородных ионов. В этом интервале pH скорость коррозии железа в перемешиваемых электролитах определяется скоростью диффузии кислорода к поверхности металла. В указанной области поверхность железа находится в контакте со щелочным раствором, насыщенным гидратированным гидроксидом железа (II), pH которого составляет 9,5. В кислой области (pH < 4) плёнка гидроксида железа растворяется; катодным процессом

является восстановление ионов водорода, вследствие чего происходит ускоренное растворение железа. При $\text{pH} > 10$ скорость коррозии снижается в результате пассивации железа в щелочных растворах, а затем при $\text{pH} > 13$ наступает некоторое увеличение скорости коррозии из-за растворения пассивной оксидной плёнки на железе в концентрированной щелочи. Каждый металл характеризуется определённой зависимостью скорости коррозии от pH раствора (рис. 2).

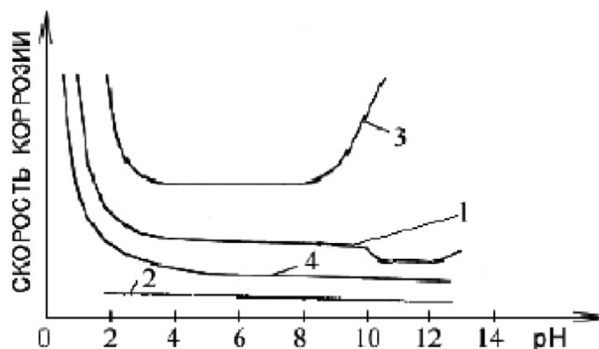


Рисунок 2 – Влияние pH раствора на характер зависимости скорости коррозии для различных металлов: 1 – железа; 2 – благородных; 3 цинка и алюминия; 4 – никеля и кадмия

Независимость скорости коррозии благородных металлов (платина, золото, серебро), устойчивых и в кислых, и в щелочных средах, от pH выражается прямой 2, параллельной оси абсцисс. Цинк и алюминий не устойчивы и в кислотах, и в щелочах. В кислотах образуются катионы Zn^{2+} и Al^{3+} , а в щелочах – анионы ZnO_2^{2-} и AlO_2^- , поэтому на кривой 3 наблюдаются подъёмы в кислой и щелочной областях. Никель и кадмий устойчивы в нейтральном и щелочном растворах и корродируют в кислом (кривая 4). Подобные зависимости скорости коррозии имеют место при отсутствии окислителей и других ионов, образующих защитные слои на металлах.

Влияние состава и концентрации нейтральных растворов

Коррозия большинства металлов в нейтральных растворах протекает с кислородной деполяризацией, и её скорость сильно зависит от скорости протекания катодной реакции ионизации кислорода и подвода кислорода к корродирующей поверхности металла.

Скорость электрохимической коррозии металлов в растворах солей зависит от природы соли и её концентрации. Водные растворы гидролизующихся солей влияют на скорость коррозионного процесса увеличением pH раствора (например, карбонат натрия) или уменьшением его (например, хлорид аммония). Некоторые соли могут образовывать с первичным катодным или анодным продуктом коррозии металла плёнку труднорастворимого соединения (например, плёнки фосфорнокислого железа на железе в растворах фосфорнокислой соли), что приводит к снижению скорости коррозии. Растворы солей, обладающих окислительными свойствами, повышают скорость электрохимической коррозии металлов, если эти соли являются катодными деполяризаторами, но если они пассивируют металл, то скорость коррозии значительно снижается. Анионы ряда солей разрушают плёнку, что приводит к повышению скорости коррозии.

Если в растворе присутствуют хлориды или сульфаты, то скорость коррозии до некоторой концентрации соли в растворе возрастает, а затем постепенно уменьшается (рис. 3).

При введении в воду небольших количеств хлоридов наблюдается увеличение скорости коррозии, что объясняется активирующим действием ионов хлора на анодный процесс. Последующее снижение коррозии стали объясняется уменьшением растворимости кислорода, являющегося катодным деполяризатором, с повышением концентрации соли в растворе. Ионы, присутствующие в коррозионной среде, подразде-

ляются на *активаторы* и *ингибиторы* (замедлители) коррозии. Ионы-активаторы бывают анионного и катионного типов. Анионы-активаторы (Cl^- , Br^- , F^-) разрушают пассивную плёнку или препятствуют её возникновению, а также облегчают ионизацию металла, связывая ионы металла в комплексы.

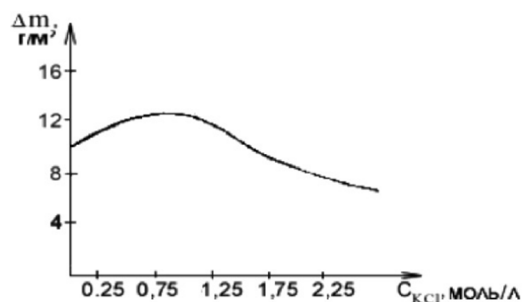
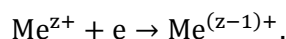
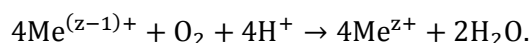


Рисунок 3 – Влияние концентрации соли KCl в растворе на коррозию низкоуглеродистой стали

Катионы-активаторы – это ионы металлов, имеющих переменную валентность, например ионы двух- и трёхвалентного железа. Эти ионы, имея высшую степень окисления, участвуют в катодном процессе, принимая электроны:



а имея низшую степень окисления, могут взаимодействовать с деполяризатором, например, с кислородом:



Растворимость ионов металлов в агрессивной среде значительная, поэтому они могут существенно ускорять катодный процесс.

Вещества, добавление которых в раствор в относительно небольших количествах приводит к значительному снижению скорости коррозии, называются *ингибиторами* или *замедлителями коррозии*. Замедлители коррозии нашли широкое применение в нефтегазодобывающей промышленности.

По механизму действия на электрохимические процессы ингибиторы делятся на *анодные*, *катодные* и *экранирующие* (т.е. изолирующие активную поверхность металла). По условиям применения их можно разделить на *ингибиторы для растворов* и *летучие ингибиторы для защиты изделий от воздействия атмосферной коррозии*. Механизм защитного действия большинства ингибиторов заключается в их адсорбции на корродирующей поверхности и последующем торможении катодных или анодных процессов.

К анодным замедлителям, в первую очередь, относятся замедлители окисляющего действия. При этом на аноде образуется пассивная плёнка, способствующая снижению скорости коррозии. Примером анодных ингибиторов могут служить бихроматы, хроматы, нитраты, нитриты.

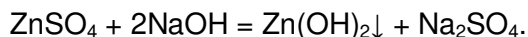
Наряду с окислителями тормозить анодный процесс могут замедлители вторичного действия, образующие на поверхности металла пассивные плёнки. Плёнка образуется при взаимодействии ионов растворяющегося металла с замедлителем на корродирующей поверхности металла и тормозит, главным образом, анодный процесс. К подобным замедлителям можно отнести гидроксид и карбонат натрия.

При недостаточном содержании в растворе анодных ингибиторов они могут вызывать *ускорение коррозии*. В малых количествах анодные ингибиторы только частично пассивируют поверхность, но в то же время являются эффективными деполяризаторами катодного процесса. Вследствие этого происходит увеличение скорости коррозии. Поэтому при использовании анодных ингибиторов необходимо определить сначала их минимальную защитную концентрацию. Катодные замедлители уменьшают скорость коррозии благодаря снижению эффективности катодного процесса или уменьшению площади катодов. По характеру действия они различны.

Действие катодных замедлителей-поглотителей кислорода основано на уменьшении содержания кислорода в растворе и, следовательно, на снижении скорости катодного процесса с кислородной деполяризацией. Например:



Катодные замедлители, экранирующие катодные участки, образуют в условиях подщелачивания прикатодного пространства малорастворимые соединения:



Выделяющиеся на катоде малорастворимые осадки карбоната кальция или гидроксида цинка экранируют металл, уменьшая тем самым эффективность катодного процесса.

Катодными замедлителями, повышающими перенапряжение катодного процесса, являются катионы солей некоторых тяжёлых металлов: хлорид мышьяка, сульфат висмута и др. Катионы этих солей восстанавливаются на катоде в виде мышьяка или висмута, вследствие чего значительно повышается перенапряжение выделения водорода, т.е. данные ингибиторы замедляют только коррозию с водородной деполяризацией.

Скорость движения агрессивной среды в значительной степени определяет коррозионное поведение металлов. С увеличением скорости движения обычной воды, не содержащей значительных количеств солей, сначала происходит повышение скорости коррозии железа и стали из-за увеличения подвода кислорода к микроэлектродам поверхности (рис. 4, кривая 1).

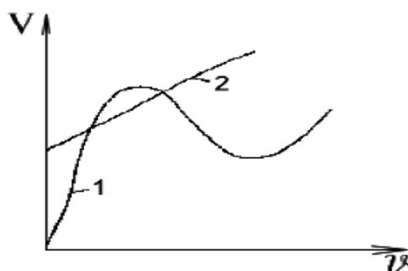


Рисунок 4 – Зависимость скорости коррозии стали от скорости движения жидкости: 1 – обычная вода; 2 – морская вода

Последующее снижение скорости коррозии при достаточно быстром течении воды объясняется тем, что обилие кислорода приводит к пассивации анодных участков (кислород выступает как замедлитель коррозии). Наконец, при очень больших скоростях движения воды снова наблюдается увеличение скорости коррозии металла вследствие эрозии, т.е. механического разрушения защитных плёнок или даже структуры самого металла. При наличии в растворе значительного количества активных анионов пассивация может не наступить, т.е. происходит постоянное возрастание скорости коррозии металла с увеличением скорости движения коррозионной среды, например, в морской воде (рис. 4, кривая 2).

С повышением температуры скорость электрохимической коррозии, как правило, возрастает. Однако зависимость скорости коррозии от температуры довольно сложная, так как при этом приходится учитывать:

- 1) уменьшение растворимости кислорода с повышением температуры;
- 2) изменение структуры образующихся продуктов коррозии;
- 3) возникновение термогальванических микрокоррозионных элементов;
- 4) влияние температуры на изменения значений потенциалов для различных металлов.

Так как многие химические процессы протекают при повышенных давлениях, то важно установить влияние давления на скорость коррозии. Повышение давления увели-

чивает скорость коррозии металлов с кислородной деполяризацией, так как растворимость кислорода возрастает пропорционально повышению давления в газовой фазе. Скорость коррозии металлов с водородной деполяризацией практически не изменяется.

Влияние конструктивных особенностей аппаратов на коррозионный процесс

Конструкция оборудования оказывает существенное влияние на коррозионный процесс. Застойные зоны, концентрации механических и термических напряжений, контакт разнородных металлов и другие особенности конструкции способствуют электрохимической коррозии. В связи с этим при конструировании необходимо учитывать следующие моменты:

- *контакт разнородных металлов* (чем больше различие в величине электродных потенциалов контактируемых металлов, тем выше коррозионный ток; необходимо подбирать металлы, имеющие незначительную разницу в величине электродных потенциалов, или изолировать места их соприкосновения);

- *чистота обработки поверхности металлов* (полированная поверхность меньше корродирует, чем грубо обработанная; при наличии участков поверхности, имеющих различную обработку, могут возникнуть короткозамкнутые гальванические элементы);

- *распределение температуры* (большая разница температур на различных участках оборудования приводит к образованию термогальванических элементов, увеличивающих электрохимическую гетерогенность корродирующей поверхности, следствием этого является повышение скорости коррозии; для выравнивания температуры необходимо интенсивно перемешивать растворы);

- *распределение механических напряжений* (при наличии в металле остаточных внутренних напряжений или приложенных извне механических нагрузок могут образовываться гальванические элементы на поверхности металла; при этом на участках, подверженных действию наибольших напряжений, появляются коррозионные микротрещины (растрескивание));

- *наличие щелей, зазоров и застойных зон* (очень опасными в коррозионном отношении являются щели и зазоры, в которых может накапливаться влага или коррозионный раствор, что приводит к сильной местной коррозии вследствие неравномерной аэрации (доступа кислорода) участков поверхности. В застойных зонах значения pH раствора могут быть совершенно иными, чем в объеме раствора; в них накапливаются продукты коррозии металла, что приводит к увеличению коррозии).

Влияние механических факторов на коррозионный процесс

Металлические конструкции в процессе эксплуатации часто подвергаются разрушению при одновременном воздействии коррозионной среды и механических напряжений. По своему происхождению механические напряжения могут быть *внутренними*, возникающими в результате деформации или термообработки металла, или *внешними*, вызванными приложенными извне нагрузками (постоянными или переменными). Кроме того, металл может подвергаться истирающему или кавитационному воздействию.

Скорость коррозии металлических изделий в агрессивных средах при одновременном механическом воздействии на конструкцию значительно выше, чем при отсутствии этого воздействия. В зависимости от характера механического воздействия различают следующие типы коррозии:

- *коррозионное растрескивание* – местное разрушение металла при одновременном воздействии на металл растягивающих напряжений и коррозионной среды;

- *коррозионная усталость* – разрушение при одновременном воздействии на металл агрессивной среды и знакопеременных напряжений;

– *коррозия при трении* – разрушение металла в результате механического истирающего воздействия на металл другого металла при наличии коррозионной среды или непосредственного воздействия самой жидкой или газообразной коррозионной среды на металл;

– *коррозионная кавитация* – механическое ударное воздействие самой агрессивной коррозионной среды.

Коррозионное растрескивание металлов

При наложении механических напряжений происходит понижение термодинамической устойчивости металла. На скорость коррозии металлов сплавов в напряжённом состоянии оказывают влияние величина механических напряжений, характер катодного процесса и природа анионов.

В кислых средах при приложении растягивающих напряжений скорость коррозии сталей увеличивается. На степень увеличения скорости коррозии с водородной депполяризацией оказывает влияние природа аниона. Например, в серной кислоте с добавкой хлорида натрия при приложении растягивающих напряжений скорость коррозии стали увеличивается в большей степени, чем в растворе чистой серной кислоты.

Наблюдаемую закономерность связывают с торможением адсорбции поверхностно-активных анионов на поверхности стали при приложении растягивающих напряжений в упругой области. При введении в раствор серной кислоты анионов хлора скорость коррозии ненапряжённой стали за счёт адсорбции анионов Cl^- понижается. При применении растягивающих напряжений изгибом в упругой области адсорбция анионов Cl^- тормозится, в результате чего общая скорость коррозии увеличивается.

При коррозии с кислородной депполяризацией влияние растягивающих напряжений на скорость коррозии в значительной степени зависит от соотношения силы коррозионного тока и предельного диффузионного тока по кислороду. Если скорость коррозии напряжённого металла лимитируется скоростью диффузии кислорода, приложение растягивающих напряжений хотя и облегчает анодный процесс, однако не приводит к существенному увеличению скорости коррозии напряжённой стали. Если же скорость коррозии напряжённого металла существенно меньше предельного диффузионного тока, то приложение растягивающих напряжений вызывает увеличение скорости коррозии напряжённой стали.

Постоянные растрескивающие напряжения (внешние или внутренние) увеличивают скорость общей коррозии металла примерно пропорционально их величине. При этом происходит, главным образом, *местная коррозия* или *коррозионное растрескивание*. Коррозионное растрескивание металлов при одновременном воздействии агрессивной коррозионной среды и растягивающих напряжений характеризуется образованием трещин в плоскостях, перпендикулярных направлению растягивающих напряжений. Коррозионному растрескиванию подвержены многие металлы (растрескивание некоторых коррозионностойких, например, хромоникелевых, сталей).

Коррозионно-механические трещины постепенно зарождаются на металлической поверхности под влиянием локализации анодного процесса и растягивающих напряжений на отдельных её участках (например, царапины, риски от обработки, дефекты защитной плёнки и др.). Развитие коррозионных трещин происходит в результате действия трёх факторов:

1) *электрохимического* – из-за неоднородности структуры поверхности металла (дефекты защитных плёнок являются активными анодами);

2) *механического* – неравномерность напряжений приводит к электрохимической неоднородности;

3) *адсорбционного* – образование трещин в поверхностном слое металла облегчается под расклинивающим воздействием адсорбирующихся из раствора поверхностно-активных веществ.

При коррозионном растрескивании металла можно выделить три основных периода в разрушении металла.

Инкубационный период – это процесс постепенного образования на поверхности металла микроразрывных трещин под воздействием коррозионной среды и локализации растягивающих напряжений. Наиболее благоприятными условиями для зарождения микротрещин являются такие, при которых и растягивающие напряжения, и коррозионный процесс локализуются на отдельных участках поверхности металла. В сильно агрессивных средах, вызывающих равномерную общую коррозию, вероятность коррозионного растрескивания гораздо меньше, чем в средах, которые вызывают местное разрушение металла (азотнокислые соли и щелочи для углеродистых сталей).

Развитие коррозионной трещины происходит при совместном действии коррозионной среды и растягивающих напряжений в металле. Рост трещины можно рассматривать как непрерывный электрохимический процесс, в значительной степени ускоряемый наложенными напряжениями растяжения (рис. 5).

На боковой поверхности трещины образуется оксидная плёнка продуктов коррозии. Острая часть трещины, развивающаяся под воздействием концентрирующихся на этом участке напряжений растяжения, постоянно обновляется, поэтому не защищена оксидными плёнками. Возникает коррозионная пара, катодом которой служит вся боковая поверхность трещины, а анодом – острие трещины.

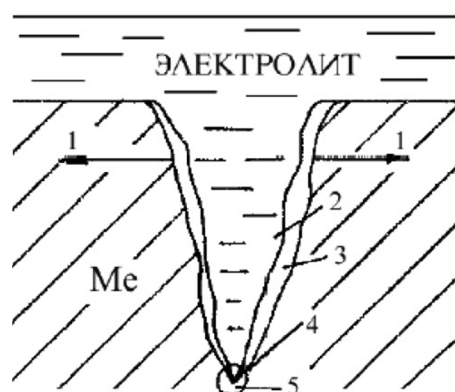


Рисунок 5 – Схема коррозионной трещины: 1 – направления растягивающих напряжений; 2 – трещина, заполненная электролитом; 3 – оксидная плёнка (катод коррозионной пары); 4 – непрерывно обновляемое острие трещины (анод коррозионной пары); 5 – максимально напряжённая зона металла

Коррозионная пара очень эффективна, так как и катод, и анод практически полностью неполяризуемы. Незначительная поляризуемость катода объясняется тем, что площадь его велика по сравнению с анодом. Отсутствие поляризуемости анода, несмотря на его очень малую площадь, вызвано постоянным появлением новых активных участков на поверхности металла. В таких условиях могут возникать высокие линейные скорости роста трещины от 1 до 10 мм/ч.

Конечное разрушение металла наступает, когда вследствие всё большей локализации напряжений одна из трещин начинает ускорять свой рост во времени, а рост других трещин замедляется. Конечное разрушение металла происходит при преимущественном влиянии механического фактора.

На коррозионное растрескивание также оказывает влияние адсорбция, уменьшающая поверхностную энергию металла в вершинах трещин, что создаёт дополнительные условия для разрыва растягивающими напряжениями.

Коррозионная усталость металлов

Переменные напряжения (растягивающие), в том числе и знакопеременные, как известно, вызывают явление усталости металлов. Если переменные напряжения превышают величину предела усталости металла, то через некоторое число циклов переменных нагружений развиваются трещины усталости, и деталь разрушается (рис. 6, кривая 1). Ниже предела усталости металл не разрушается даже при очень большом числе циклов.

Многие детали машин подвергаются одновременному воздействию переменных напряжений и коррозионной среды, что сильно снижает коррозионную стойкость металла. Разрушение металла под действием коррозионно-активной среды и знакопеременных напряжений называется *коррозионной усталостью металла*. При коррозионной усталости наблюдается снижение предела усталости по сравнению с пределом усталости в отсутствие коррозионной среды. Механизм разрушения металла в условиях возникновения коррозионной усталости остаётся в основном тот же, что и при коррозионном растрескивании, но, естественно, должен относиться к периодам действия растягивающих напряжений. На рисунке 6 показана зависимость величины приложенных знакопеременных напряжений от числа циклов до разрушения стали без воздействия (кривая 1) и при воздействии коррозионной среды (кривая 2).

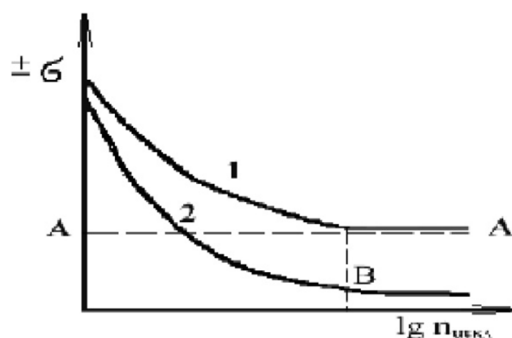


Рисунок 6 – Диаграмма Велера: 1 – усталости; 2 – коррозионной усталости; А – А – предел усталости; В – условный предел коррозионной усталости (10⁷ циклов)

Коррозионно-усталостная прочность металлов и сплавов (табл. 1) существенно зависит от их состава. Данные в таблице приведены для числа циклов $5 \cdot 10^7$.

Таблица 1 – Коррозионно-усталостная прочность металлов и сплавов

Металл или сплав, его состав и обработка	Предел прочности, кг/мм ²	Предел выносливости, кг/мм ²		
		на воздухе	в пресной воде	в морской воде
Низкоуглеродистая сталь; отжиг	44	25	14	6
Никелевая сталь (3,7 % Ni; 0,26 % Cr; 0,28 % C); закалка и отпуск	63	34	15	11
Хромоникелевая нержавеющая сталь (18 % Cr, 25 % Ni)	81	36	31	24
Никелькремнистая сталь; закалка и отпуск	176	77	12	–

От коррозионной усталости сильно страдают оси и штоки насосов, лопатки турбин, рессоры и т.д. Переменные напряжения не вызывают усиления общей коррозии, но приводят к появлению сетки микротрещин, переходящих в крупную трещину коррозионной усталости, что ускоряет разрушение деталей.

Коррозия металлов при трении

Коррозией при трении называют механическое истирающее воздействие на металл другого твёрдого тела при наличии коррозионной среды или непосредственное воздействие на металл самой жидкой или газовой коррозионной среды. Коррозия при трении представляет собой два сопряжённых процесса: электрохимическое или химическое взаимодействие металла с агрессивной средой и механический процесс износа поверхности защитных плёнок и самого металла.

Стойкость металлов к коррозии при трении в значительной степени зависит от их коррозионной стойкости. В жидкости износ стали меньше, чем на воздухе. Это обусловлено тем, что жидкость является смазкой.

Коррозия металлов при кавитационном воздействии

Коррозионной кавитацией называют разрушение металла в результате механического переменного воздействия агрессивной среды на металл. При определённых гидродинамических условиях нарушается сплошность движущегося потока жидкости и образуются вакуумные пузыри. Затем пузыри сокращаются и исчезают. Такое явление в жидкости называется *кавитацией*.

При быстром заполнении жидкостью образовавшихся пузырей поверхность металла подвергается гидравлическим ударам, которые создают пульсирующие напряжения и разрушают металл. Этот вид коррозии приводит к образованию местных глубоких язв на нефтегазопромысловом оборудовании.

Выводы

Проведённый анализ показал, что наиболее характерными в нефтегазодобывающей отрасли являются агрессивные среды:

- 1) с повышенной температурой;
- 2) с содержанием комплекса разнообразных компонентов, что приводит к различным видам коррозионно-механического разрушения оборудования отрасли (равномерной коррозии, местной коррозии и др.).

На коррозионно-механическое разрушение деталей оборудования отрасли влияют факторы, ускоряющие данный процесс, а именно:

- депассивация металла;
- pH среды;
- температура и давление среды.

Литература

1. Мальцева Г.Н. Коррозия и защита оборудования от коррозии: учебное пособие. – Пенза : Издательство Пензенского государственного университета, 2000. – 211 с.
2. Внутренняя коррозия шлейфов добывающих скважин / Н.И. Васильев [и др.] // Булатовские чтения. – 2017. – Т. 4. – С. 19–22.
3. Особенности эксплуатации добывающих скважин Западной Сибири / А.В. Владимиров [и др.] // Особенности эксплуатации добывающих скважин Западной Сибири // Наука. Новое поколение. Успех: материалы II Международной научно-практической конференции (17 апреля 2021 года, г. Краснодар): в 2 томах. – Краснодар : ООО «Издательский Дом – Юг», 2021. – С. 90–94.
4. Голдобина Л.А., Орлов П.С. Анализ причин коррозионных разрушений подземных трубопроводов и новые решения повышения стойкости стали к коррозии // Записки Горного института. – 2016. – Т. 219. – С. 459–464.
5. Давлетшин Д.Ф., Мратшин А.Б., Фаресов А.В. Подбор ингибитора коррозии для условий эксплуатации объекта арктического шельфа // Булатовские чтения. – 2018. – Т. 2–1. – С. 156–158.
6. Жарикова Н.Х., Лапердин А.Н., Кустышев И.А. Проблемы освоения и разработки Юрхаровского НГКМ // Бурение и нефть. – 2008. – № 9. – С. 12–13.
7. Зияева М.А. Ингибиторы сероводородной коррозии на основе отходов // Булатовские чтения. – 2017. – Т. 4. – С. 145–146.
8. Исмаилов О.Д.О. Разработка универсального ингибитора коррозии // Булатовские чтения. – 2020. – Т. 2. – С. 234–237.
9. Кантюков Р.Р., Запелов Д.Н., Вагапов Р.К. Анализ применения и воздействия углекислотных сред на коррозионное состояние нефтегазовых объектов // Записки Горного института. – 2021. – Т. 250. – № 4. – С. 578–586.
10. Классификация коррозионных процессов / Г.И. Кореновский [и др.] // REFERATOTECH: материалы II Международной научно-практической конференции (23 октября 2021 года, г. Краснодар): в 2 томах. – Краснодар : ООО «Издательский Дом – Юг», 2022. – Т. 2. – С. 17–22.
11. Лешкович Н.М., Голованева Г.А., Казаков Л.Ю. Осложнения при добыче сероводородсодержащих нефтей и борьба с ними // Булатовские чтения. – 2020. – Т. 2. – С. 287–289.
12. Морозова З.В., Сальников А.В. Разработка композитного покрытия с коррозионной стойкостью и устойчивостью к обледенению для защиты трубопроводов и резервуаров // Булатовские чтения. – 2017. – Т. 4. – С. 64–67.

13. Поварова Л.В., Мунтян В.С., Скиба А.С. Анализ современных методов защиты нефтепромыслового оборудования от коррозии // Булатовские чтения. – 2020. – Т. 4. – С. 125–129.
14. Поварова Л.В., Мунтян В.С., Скиба А.С. Коррозия трубопроводов и нефтегазового оборудования // Булатовские чтения. – 2020. – Т. 4. – С. 130–135.
15. Поварова Л.В., Самарин М.А., Тараник Р.А. Причины коррозии нефтепромысловых трубопроводов и способы их защиты // Булатовские чтения. – 2021. – Т. 2. – С. 32–39.
16. Пономарёв А.И., Юсупов А.Д. Оценка влияния касательного напряжения на стенке технологических трубопроводов газоконденсатного месторождения на интенсивность углекислотной коррозии // Записки Горного института. – 2020. – Т. 244. – № 4. – С. 439–447.
17. Рогачёв М.К., Кузьмин М.И., Кондрашева Н.К. Исследование влияния магнитного поля на скорость коррозии металла насосно-компрессорных труб и реологические свойства скважинной продукции // Записки Горного института. – 2012. – Т. 199. – С. 379–383.
18. Савенок О.В., Поварова Л.В., Скиба А.С. Особенности эксплуатации добывающих скважин Западной Сибири // Булатовские чтения. – 2019. – Т. 2. – С. 164–167.
19. Савенок О.В., Горпинченко А.Н. Особенности эксплуатации нефтяных и газовых скважин в условиях высокой коррозионной агрессии // Наука. Техника. Технологии (политехнический вестник). – 2022. – № 2. – С. 155–170.
20. Царьков И.В., Мозговой Г.С., Шерер С.А. Факторы, вызывающие осложнения при эксплуатации оборудования нефтегазовой отрасли, а также способы борьбы с ними // Булатовские чтения. – 2021. – Т. 2. – С. 204–206.

References

1. Maltseva G.N. Corrosion and protection of equipment against corrosion: a tutorial. – Penza : Penza State University Publishing House, 2000. – 211 p.
2. Internal corrosion of production well plumes / N.I. Vasiliev [et al.] // Bulatov readings. – 2017. – Vol. 4. – P. 19–22.
3. Features of operation of producing wells in Western Siberia / A.V. Vladimirov [et al.] // Features of exploitation of producing wells in Western Siberia // Nauka. New generation. Success: Proceedings of the II International Scientific and Practical Conference (April 17, 2021, Krasnodar): in 2 volumes. – Krasnodar : LLC «Publishing House – South», 2021. – P. 90–94.
4. Goldobina L.A., Orlov P.S. Analysis of the causes of corrosion damage to underground pipelines and new solutions to improve the corrosion resistance of steel. Zapiski Gornogo instituta. – 2016. – Vol. 219. – P. 459–464.
5. Davletshin D.F., Mratshin A.B., Faresov A.V. Selection of a corrosion inhibitor for the operating conditions of an Arctic shelf facility // Bulatov Readings. – 2018. – Vol. 2–1. – P. 156–158.
6. Zharikova N.Kh., Laperdin A.N., Kustyshev I.A. Problems of development and development of the Yurkharovskoye oil and gas condensate field // Drilling and oil. – 2008. – № 9. – P. 12–13.
7. Ziyayeva M.A. Inhibitors of hydrogen sulfide corrosion based on waste // Bulatovskie readings. – 2017. – Vol. 4. – P. 145–146.
8. Ismailov O.D.O. Development of a universal corrosion inhibitor // Bulatov readings. – 2020. – Vol. 2. – P. 234–237.
9. Kantyukov R.R., Zapevalov D.N., Vagapov R.K. Analysis of the application and impact of carbon dioxide environments on the corrosion state of oil and gas facilities. Zapiski Gornogo instituta. – 2021. – Vol. 250. – № 4. – P. 578–586.
10. Classification of corrosion processes / G.I. Korenovsky [et al.] // REFERATOTECH: Materials of the II International Scientific and Practical Conference (October 23, 2021, Krasnodar): in 2 volumes. – Krasnodar : LLC «Publishing House – South», 2022. – Vol. 2. – P. 17–22.
11. Leshkovich N.M., Golovaneva G.A., Kazakov L.Yu. Complications in the production of hydrogen sulfide-containing oils and the fight against them // Bulatov readings. – 2020. – Vol. 2. – P. 287–289.
12. Morozova Z.V., Salnikov A.V. Development of a composite coating with corrosion resistance and icing resistance for the protection of pipelines and tanks // Bulatovskie readings. – 2017. – Vol. 4. – P. 64–67.
13. Povarova L.V., Muntyan V.S., Skiba A.S. Analysis of modern methods of protection of oilfield equipment from corrosion // Bulatovskie chteniya. – 2020. – Vol. 4. – P. 125–129.
14. Povarova L.V., Muntyan V.S., Skiba A.S. Corrosion of pipelines and oil and gas equipment // Bulatov readings. – 2020. – Vol. 4. – P. 130–135.
15. Povarova L.V., Samarina M.A., Taraniuk R.A. Causes of corrosion of oilfield pipelines and ways to protect them. Bulatov Readings. – 2021. – Vol. 2. – P. 32–39.

16. Ponomarev A.I., Yusupov A.D. Evaluation of the effect of shear stress on the wall of technological pipelines of a gas condensate field on the intensity of carbon dioxide corrosion. *Zapiski Gornogo instituta.* – 2020. – Vol. 244. – № 4. – P. 439–447.
17. Rogachev M.K., Kuzmin M.I., Kondrasheva N.K. Investigation of the influence of a magnetic field on the corrosion rate of the metal of tubing and rheological properties of borehole products. *Zapiski Gornogo instituta.* – 2012. – Vol. 199. – P. 379–383.
18. Savenok O.V., Povarova L.V., Skiba A.S. Features of exploitation of producing wells in Western Siberia // *Bulatov readings.* – 2019. – Vol. 2. – P. 164–167.
19. Savenok O.V., Gorpichenko A.N. Peculiarities of operation of oil and gas wells under conditions of high corrosive aggression // *Nauka. Technique. Technologies (polytechnic bulletin).* – 2022. – № 2. – P. 155–170.
20. Tsarkov I.V., Mozgovoy G.S., Sherer S.A. Factors causing complications in the operation of equipment in the oil and gas industry, as well as ways to deal with them // *Bulatov readings.* – 2021. – Vol. 2. – P. 204–206.