

УДК: 669-1

## **ВЛИЯНИЕ КОЛИЧЕСТВА ПЕРЛИТА В МИКРОСТРУКТУРЕ СТАЛЕЙ ТРУБНЫХ МАРОК НА СТОЙКОСТЬ К УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ**

**Хергиани Л. Д., Федоров А. С., Кур А. А.**

НТК «Новые технологии и материалы», СПбПУ Петра Великого, Санкт  
Петербург, email: [fedorov\\_as@spbstu.ru](mailto:fedorov_as@spbstu.ru)

На примере двух марок трубных сталей X52MS и 13ХФА изучено влияние количества перлита в микроструктуре трубных сталей на стойкость к углекислотной коррозии. Рассмотрены основные факторы, оказывающие влияние на протекание процессов углекислотной коррозии. Используя различные режимы травления, была изучена микроструктура рассматриваемых сталей и определена объемная доля перлита, а также проведено сравнение микроструктур по среднему условному размеру зерна. Показано, что повышение объемной доли перлита в микроструктуре приводит к заметному снижению стойкости трубных сталей к углекислотной коррозии.

**Ключевые слова:** углекислотная коррозия нефтепромыслового оборудования, CO<sub>2</sub>-коррозия, трубные стали, перлит, феррит, селективное травление

### **Введение**

На объектах предприятий топливно-энергетического комплекса важную роль играют методы защиты от коррозии, так как именно процессы коррозии наносят основной ущерб нефтепромысловому оборудованию [1]. При этом значительное место в металлофонде нефтепромыслового оборудования занимает трубная продукция [2, 3]. Особое внимание уделяется углекислотной коррозии [4] трубных марок сталей, так как за последние годы наблюдалось значительное повышение агрессивности пластового флюида в связи с разработкой новых месторождений с высоким содержанием углекислого газа [5]. В таких условиях срок эксплуатации трубных сталей традиционных марок снижается, и они выходят из строя раньше нормативного срока службы.

Исходя из вышесказанного была сформулирована цель настоящей работы: изучение влияния доли перлита в микроструктуре на скорость углекислотной коррозии трубных сталей.

**Факторы, влияющие на процессы углекислотной коррозии промышленных трубопроводов**

Углекислотная коррозия сама по себе является довольно сложным процессом с точки зрения химических и электрохимических процессов. Факторы, определяющие скорость

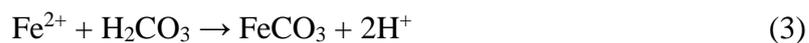
углекислотной коррозии, разделяют на внешние (коррозионная среда) и внутренние (микроструктура, химический состав, наличие металлургических дефектов).

*Внешними факторами* среды являются: температура, давление, концентрация солей, рН флюида и парциальное давление  $\text{CO}_2$ . Одним из наиболее значимых факторов является парциальное давление или концентрация  $\text{CO}_2$  – с его увеличением, как правило, растет и скорость коррозии [6, 7]. Известно, что повышение температуры ускоряет анодные и катодные процессы за счёт увеличения скорости движения ионов [8]. Однако температура может как ускорить, так и замедлить коррозионный процесс за счет образования продуктов коррозии различной морфологии и химического состава.

В водном растворе углекислый газ может находиться в растворенной форме, в виде недиссоциированных молекул угольной кислоты, бикарбонат-ионов ( $\text{HCO}_3^-$ ) и карбонат-ионов ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) [6]. В равновесных условиях соблюдается баланс между всеми формами:



При взаимодействии  $\text{Fe}^{2+}$  с  $\text{HCO}_3^-$  или  $\text{H}_2\text{CO}_3$  образуется осадок карбоната железа  $\text{FeCO}_3$ :



На скорость процессов углекислотной коррозии огромное влияние оказывают продукты коррозии, образовавшиеся в результате взаимодействия коррозионной среды с металлом [9]. В зависимости от морфологии и химического состава они могут выступать как в роли защитных пленок, так и наоборот, спровоцировать локальную (местную) коррозию и ускорить коррозионный процесс.

Еще одним фактором, влияющим на процессы протекания коррозии в условиях эксплуатации, является скорость потока газожидкостной смеси. Увеличение скорости потока ускоряет подвод и вынос продуктов коррозии с поверхности металла [10], а также влияет на адгезию продуктов коррозии [11].

*Внутренние факторы (влияние микроструктуры и химического состава).* Введение даже небольшого количества легирующих элементов может оказать существенное влияние на стойкость сталей к углекислотной коррозии. Так, при введении даже 1% хрома с некоторыми добавками молибдена и ванадия в низкоуглеродистую сталь, можно добиться повышения коррозионной стойкости. С другой стороны, слишком высокое содержание углерода и серы в стали приводит к увеличению скорости коррозии [12].

Таким образом, в вопросе влияния микроструктуры на стойкость сталей к углекислотной коррозии остается множество неопределенностей, что и обосновывает актуальность данной проблемы.

## **Материалы и методики**

Материалом для настоящей работы служили образцы, отобранные от труб марок 13ХФА и X52MS, размерами 40×10×4 мм. Химический состав исследуемых сталей приведен в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав исследуемых сталей

Марка стали	Содержание элементов, масс. %									
	C	Mn	Si	Cr	Mo	V	Ni	Cu	P	S
13ХФА	0,12	0,46	0,29	0,53	-	0,050	0,13	0,08	0,006	0,002
X52MS	0,05	0,80	0,17	0,16	0,025	0,009	0,06	0,05	0,007	0,002

В качестве модельной среды использовали раствор 5% NaCl + 0,02% NaHCO<sub>3</sub> с pH ~5, насыщенный CO<sub>2</sub> при 1 атм. Температура раствора 20°C, продолжительность испытания – 96 часов. Скорости коррозии определяли гравиметрическим методом по потере массы за время нахождения образцов в модельной среде. Металлографические исследования выполнялись на оптическом микроскопе Reichert Jung MeF3-A. Микроструктуру сталей оценивали с помощью анализатора изображений Thixomet Pro. Для выявления перлита образцы травили 4% спиртовым раствором пикриновой кислоты, а для выявления общей микроструктуры использовали 3%-ный раствор азотной кислоты в спирте.

### Обсуждение результатов

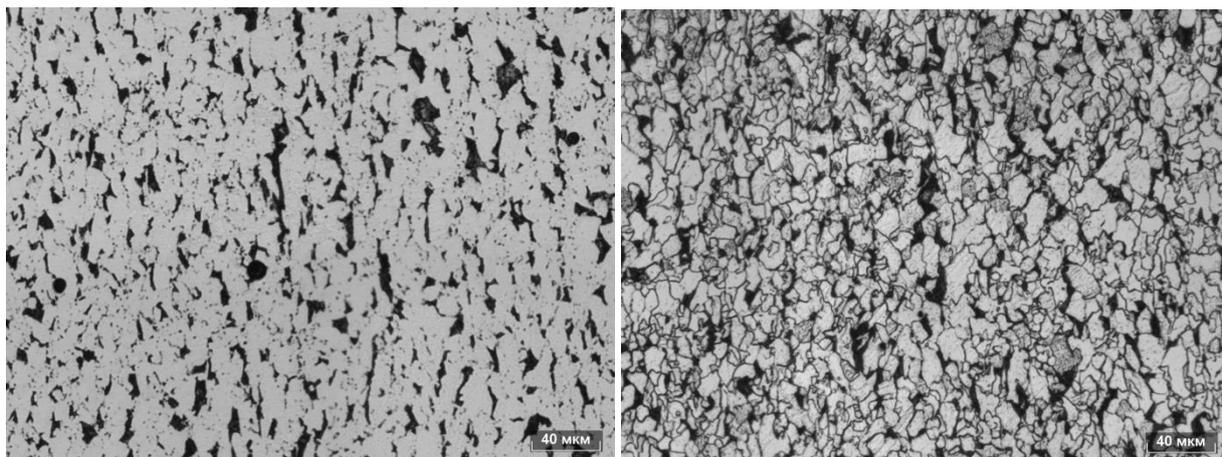
В таблице 2 приведены результаты испытаний двух марок сталей на стойкость к общей (равномерной) коррозии.

Таблица 2 – Результаты коррозионных испытаний

Марка стали	Масса до испытания, г	Масса после испытания, г	Потеря массы, г	Скорость коррозии, г/м <sup>2</sup> · ч	Скорость коррозии, мм/год	Средняя скорость коррозии, мм/год	Среднее кол-во CO <sub>2</sub> , г/л
13ХФА	12,6203	12,6103	0,0100	0,0881	0,0983	<b>0,11</b>	1,12
	12,6105	12,5983	0,0122	0,1072	0,1196		
	12,6159	12,6055	0,0104	0,0913	0,1019		
X52MS	12,8027	12,7969	0,0058	0,0505	0,0564	<b>0,06</b>	
	12,5545	12,5487	0,0058	0,0517	0,0577		
	12,7969	12,7901	0,0068	0,0593	0,0661		

Значения скорости коррозии, полученные для двух сталей, демонстрируют, что в условиях углекислотной коррозии сталь X52MS является более коррозионностойкой, по сравнению с 13ХФА, даже несмотря на различия в содержании хрома в рассматриваемых сталях. Это связано с тем, что содержание углерода в стали 13ХФА выше, чем в X52MS – 0,12 против 0,05 масс. %.

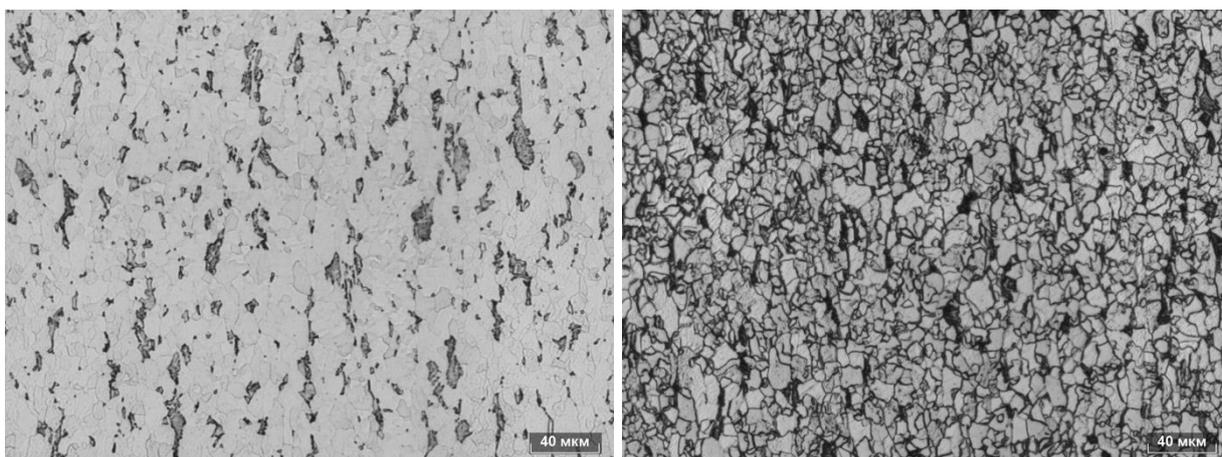
Сравним микроструктуры рассматриваемых сталей (рисунок 1 и 2). Обе стали имеют ферритно-перлитную микроструктуру.



а) б)

Рисунок 1 – Микроструктура стали 13ХФА,  $\times 200$ :

а) травление 4% пикриновой кислотой; б) травление 3%-ной азотной кислотой



а) б)

Рисунок 2 – Микроструктура стали X52MS,  $\times 200$

а) травление 4% пикриновой кислотой; б) травление 3%-ной азотной кислотой

Известно, что слишком высокое содержание углерода в стали снижает ее коррозионную стойкость. Содержание углерода в феррите достаточно мало, следовательно основным носителем углерода является перлит. С увеличением в стали массовой доли углерода доля перлита в структуре увеличивается, а феррита соответственно уменьшается, поэтому важно оценить объемную долю перлита в рассматриваемых сталях для обоснования их коррозионной стойкости.

Для определения объемной доли перлита использовали панорамные изображения микроструктуры после травления 4% раствором пикриновой кислоты при увеличении  $\times 200$ . Идентификация объектов проводилась при помощи гистограмм распределения по уровню

серого. Также, была проведена оценка среднего условного размера ферритного зерна по ASTM E1382. Результаты представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Результаты оценки микроструктуры

<b>Параметр</b>	<b>13ХФА</b>	<b>X52MS</b>
Объемная доля перлита, об.%	16,0	9,5
Средний условный размер зерна, мкм	6	6

Из сравнения результатов коррозионных испытаний (табл. 2) и оценки микроструктуры (табл. 3) видно, что повышение доли перлита в структуре на 6,5% привело к увеличению скорости коррозии почти в 2 раза (от 0,06 до 0,11 мм/год), что согласуется с литературными данными.

### **Выводы**

На примере двух марок стали X52MS и 13ХФА показано, что на коррозионную стойкость трубных марок сталей значительное влияние оказывает содержание углерода. Повышение объемной доли перлита в микроструктуре приводит к заметному снижению стойкости к углекислотной коррозии. Данное исследование является заделом для дальнейшей работы, направленной на повышение коррозионной стойкости трубной продукции за счет обоснованного подбора микроструктуры.

## Список литературы

1. Бекбаулиева А. А. Совершенствование методов и технических средств защиты промышленных трубопроводов от внутренней коррозии. – 2010.
2. Крылов П. В. и др. Разработка марок стали для труб повышенной и высокой прочности, стойких к углекислотной коррозии, в хладостойком исполнении //Территория Нефтегаз. – 2017. – №. 12 – С. 49.
3. Wei, L., Pang, X., & Gao, K. (2014). Effects of Crude Oil on Corrosion Behavior of Pipeline Steel Under Wet CO<sub>2</sub> Condition. *CORROSION 2014*. NACE International.
4. Dugstad, A. (2006). Fundamental aspects of CO<sub>2</sub> metal loss corrosion-part 1: mechanism. *CORROSION 2006*.
5. Ивановский В.Н. Теоретические основы процесса коррозии нефтепромыслового оборудования //Инженерная практика. 2010. С. 4-14.
6. Корякин А. Ю. и др. Условия протекания углекислотной коррозии на объектах добычи ачимовских отложений, методы контроля и прогнозирования //Газовая промышленность. – 2017. – №. 12. – С. 84-89.
7. Ueda M, Takabe H. Effect of environmental factor and microstructure on morphology of corrosion products in CO<sub>2</sub> environments. Corrosion 1999, Paper №13, Houston, TX: NACE International, 1999.
8. Чухарева Н. В., Абрамова Р. Н., Болсуновская Л. М. Коррозионные повреждения при транспорте скважинной продукции. – 2009. – С. 13.
9. Белоусова Н. А. и др. Влияние минерализации воды на коррозию малоуглеродистых сталей//Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2010. - №. 4. – С. 33.
10. Nyborg, R., & Dugstad, A. Mesa corrosion attack in carbon steel and 0.5% chromium steel //CORROSION. NACE International. 1998.
11. Kermani M. B., Morshed A. Carbon dioxide corrosion in oil and gas production — a compendium. Corrosion. 2003. 59(8), 659-683.
12. Sun, W., & Nešić, S. Kinetics of corrosion layer formation: part 1—iron carbonate layers in carbon dioxide corrosion. Corrosion, 64(4), 334-346. 2008.