

УДК 620.194.3

КОРОЗИЯ ТРУБНОЇ СТАЛІ ГРУПИ МІЦНОСТІ Q125 У МОДЕЛЬНІЙ ПЛАСТОВІЙ ВОДІ ЗА РІЗНИХ ТЕМПЕРАТУРИ ТА ТИСКУ СІРКОВОДНЮ І ВУГЛЕКИСЛОГО ГАЗУ

Х. Б. ВАСИЛІВ, М. Р. ЧУЧМАН, В. Р. ІВАШКІВ, Б. М. ДАЦКО, Ю. Я. РІЗУН

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

Показано, що у модельній пластовій воді (МПВ), насиченій вуглекислим газом, швидкість корозії сталі Q125 зростає з часом, що свідчить про відсутність захисного ефекту під час утворення карбонатних плівок. За $t = 60^\circ\text{C}$ та $P_{\text{CO}_2} = 6$ МПа корозія пришвидшується і переходить з рівномірної у виразкову. Швидкість корозії сталі за короткотривалих випробувань у $\text{МПВ} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ пропорційна до концентрації H_2S у розчині і визначається швидкістю катодного процесу. Механізм корозії не залежить від концентрації сірководню в розчині. За тривалих досліджень у $\text{МПВ} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ швидкість корозії сталі Q125 проти вуглекислотної зменшується у ~ 2 рази за нормальних умов і у 10–15 разів за $t = 60^\circ\text{C}$ та $P_{\text{CO}_2} = 6$ МПа внаслідок формування на поверхні плівок з суміші макінавіту, трюліту і домішок оксидів та гідроксидів заліза. Адгезія сульфідів більша, ніж карбонатів, що сприяє зниженню швидкості корозії. Однак внаслідок пористості захисні властивості сульфідів недостатньо ефективні.

Ключові слова: *трубна сталь, сірководень, вуглекислий газ, модельна пластова вода, корозія, мікроструктура.*

It is shown, that the corrosion rate of steel Q125 in model brine water (MBW), saturated with CO_2 , increases over time, indicating that carbonate films do not protect the steel against corrosion. Corrosion processes are accelerated at $t = 60^\circ\text{C}$ and $P_{\text{CO}_2} = 6$ MPa and corrosion changes from uniform to ulcerative one. The corrosion rate of steel in short-term tests in $\text{MBW} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ is proportional to the concentration of H_2S in the solution and is determined by the cathode process rate. The mechanism of corrosion does not depend on the concentration of hydrogen sulfide in solution. Long-term studies in $\text{MBW} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ show, that the corrosion rate of steel Q125 decreases ~ 2 times compared with one in $\text{MBW} + \text{CO}_2$ under normal conditions and 10–15 times at $t = 60^\circ\text{C}$ and $P_{\text{CO}_2} = 6$ MPa. The surface films of a mixture of maquinavit, troilite and impurities of oxides and hydroxides of iron are formed on the steel surface. The sulfide film is more compact, than carbonate film, and the corrosion rate is reduced. However, due to the porosity, the protective properties of sulfides are not effective enough.

Keywords: *pipe steel, hydrogen sulfide, carbon dioxide, model brine water, corrosion, microstructure.*

Вступ. Забезпечення роботоздатності обсадних колон у свердловинах, які експлуатують в агресивних середовищах пластових вод – одне з найактуальніших завдань у нафтогазовидобувній промисловості. Їх висока корозійна активність зумовлена присутністю сірководню, вуглекислого газу, хлоридів тощо [1–3]. Основні параметри, які впливають на корозію та корозійно-механічне руйнування сталей за таких умов – температура, тиск, рН середовища, а також співвідношення між парціальними тисками CO_2 і H_2S [4]. Мінімальні парціальні тиски CO_2 і H_2S , за яких проявляється корозія, становлять відповідно 0,021 і 10^{-4} МПа [3].

Зі збільшенням тиску вуглекислого газу та сірководню зростає концентрація карбонатової і сульфідної кислот у середовищі, знижується рН розчину і сталь кородує з формуванням поверхневих плівок, які містять карбонати та сульфіди [4]. Утворення продуктів корозії залежить від добутку розчинності карбонатів та сульфідів.

Поверхневі плівки впливають на швидкість корозії, оскільки можуть сповільнювати корозійні процеси, створюючи дифузійний бар'єр для компонентів як середовища, так і сталі. З іншого боку, формування поверхневих плівок супроводжується виділенням водню, який абсорбується металом, затримується у його дефектах, що призводить до утворення тріщин [5]. Наводнювання також може пришвидшувати анодне розчинення сталі [5, 6]. Характер пошкоджень значною мірою визначають рН середовища, залишкові та прикладені напруження, дефектність сталі.

Розчинений у водних розчинах вуглекислий газ пришвидшує катодні реакції, які інтенсивніші, ніж у кислих розчинах з таким самим рН. Крім того, CO_2 може також безпосередньо впливати на механізм наводнювання [4]. Зростання концентрації сірководню може призводити як до зменшення швидкості корозії, так і до помітного її збільшення, але, зазвичай, за присутності H_2S інтенсивність корозійних процесів нижча, ніж у чистому CO_2 [7–10].

Коливання температури також впливає на швидкість корозії: з підвищенням температури вона зростає, з пониженням – зменшується. Температура, за якої швидкість корозії максимальна, залежить від властивостей матеріалів, які використовують у свердловині [4].

Додатково пришвидшують корозію сталей у пластовій воді активні хлорид-йони, які можуть зруйнувати захисну плівку на сталі [5].

Загалом стійкість вуглецевих і легованих сталей у середовищах, які містять сірководень та діоксид вуглецю, залежить від комплексної взаємодії різних параметрів, а саме: хімічного складу, структури і властивостей сталей; співвідношення парціальних тисків сірководню та оксиду вуглецю; концентрації хлорид-йонів та рН; присутності кисню; температури; сумарного впливу прикладених і залишкових напружень [2–5]. Перераховані чинники необхідно враховувати під час вибору матеріалів обладнання для видобутку нафти і газу в свердловинах, які містять сірководень та вуглекислий газ.

Мета роботи – встановити закономірності впливу температури та співвідношення парціальних тисків діоксиду вуглецю та сірководню на корозію трубною сталі групи міцності Q125 у середовищі модельної пластової води (МПВ).

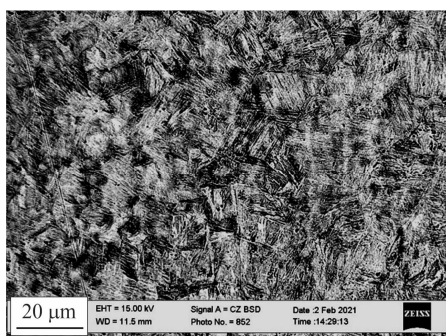


Рис. 1. Мікроструктура сталі Q125.

Fig. 1. Microstructure of steel Q125.

48,45; Na^+ – 41,33; HCO_3^- – 0,51; K^+ – 0,3; Ca^{2+} – 6,5; Mg^{2+} – 1,87; SO_4^{2-} – 0,04, насиченій вуглекислим газом, сірководнем та їх сумішами за різного співвідношення $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{H}_2\text{S}}$: 29; 5; 1; 59; 5,9.

Методики дослідження. Досліджували низьколеговану сталь для обсадних труб групи міцності Q125 (mass%): 0,32 C; 0,25 Si; 0,81 Mn; 0,0019 S; 0,07 P; 0,90 Cr; 0,019 Ni; 0,011 Cu; 0,051 Al; 0,464 Mo; 0,049 – інші; решта – Fe виробництва Voestalpine Tubulars GmbH & Co KG (Австрія). Відповідно до специфікації API 5CT, сталь після попередньої термічної обробки (гартування + середній відпуск за температури від 400°C) має структуру мартенситу (рис. 1).

Сталь досліджували у МПВ загальної мінералізації 90 g/l (mass%): Cl^- –

Корозійні дослідження зразків сталей виконували у лабораторному автоклаві АСКР-ТТ за температури 25 і 60°C та тиску 0,1 і 6,0 МПа. Швидкість корозії (K_m) розраховували за формулою: $K_m = (m_0 - m) / S\tau$, де m_0 , m – маси зразка до і після експерименту, відповідно, g; S – площа зразка, m^2 ; τ – час витримки зразків у корозивному середовищі, h.

Характеристики корозійних процесів у середовищах досліджували у потенціодинамічному режимі з використанням потенціостата ПИ-2МК-10А. Електрод порівняння – хлоридсрібний типу ЭВЛ-1М1, допоміжний електрод – платиновий. Швидкість розгортки потенціалу 1 mV/s. Мікроструктуру, хімічний склад та товщину продуктів корозії на сталі вивчали на сканувальному електронному мікроскопі EVO 40XVP зі системою мікрорентгеноспектрального аналізу з використанням енергодисперсійного спектрометра INCA ENERGY 350.

Результати досліджень та їх обговорення. Попередньо показано, що за насичення модельної пластової води вуглекислим газом швидкість корозії сталі Q125 за температури 25°C та тиску 0,1 МПа через 504 h становить 0,296 g/(m²·h). За підвищення температури до $t = 60^\circ\text{C}$ та тиску вуглекислого газу до $P = 6$ МПа вона зростає у ~8 разів [10]. Це свідчить про відсутність захисного ефекту під час утворення карбонатних плівок на поверхні сталі. Її морфологію та характер пошкоджень після корозії у МПВ + CO₂ наведено на рис. 2. За температури 25°C та тиску 0,1 МПа товщина плівки становить 20...30 μm, корозія сталі під плівкою рівномірна (рис. 2a). З підвищенням температури і тиску корозійні процеси пришвидшуються і товщина поверхневих карбонатів зростає до 180...200 μm. Корозія переходить з рівномірної у виразкову з глибиною пошкоджень до ~150 μm (рис. 2b).

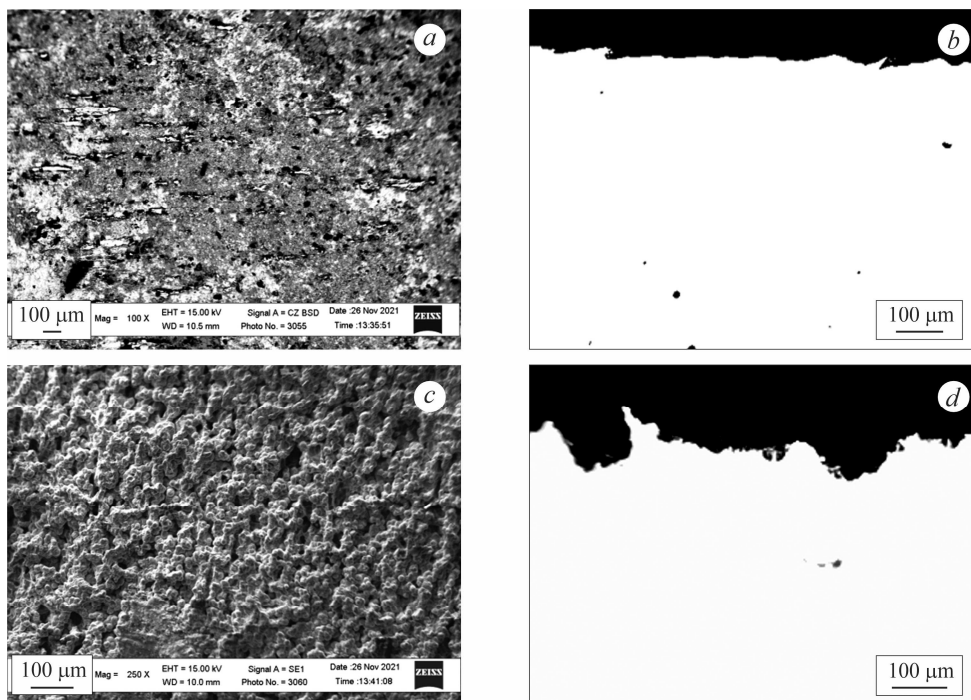


Рис. 2. Морфологія карбонатної плівки (a, c) та характер корозійних пошкоджень (b, d) на сталі Q125 після корозії у МПВ + CO₂ за температури 25°C та тиску 0,1 МПа (a, b) і за 60°C та 6,0 МПа (c, d).

Fig. 2. Morphology of carbonate film (a, c) and the character of corrosion damage (b, d) on steel Q125 after corrosion in MBW + CO₂ at a temperature of 25°C and a pressure of 0.1 MPa (a, b) and at 60°C and 6.0 MPa (c, d).

Присутність сірководню у МПВ + CO₂ впливає на корозію. Зокрема, зі зростанням його парціального тиску потенціали корозії сталі Q125 зміщуються в катодну область і струми корозії збільшуються (див. таблицю). За співвідношення $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{H}_2\text{S}} = 29$ густина струмів зростає удвічі порівняно з МПВ + CO₂ та незначно знижується з подальшим підвищенням вмісту сірководню. У насиченій сірководнем МПВ струми корозії у ~ 2,5 разів вищі, ніж у насиченій вуглекислим газом.

Вплив співвідношення парціальних тисків сірководню та вуглекислого газу у модельній пластовій воді на електрохімічні властивості сталі ($t = 25^\circ\text{C}$, $P = 0,1 \text{ МПа}$)

Середовище	$E_{\text{согг}}$, V	$I_{\text{согг}}$, mA/cm ²	b_c
МПВ + CO ₂	-0,600	0,013	0,113
МПВ + $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{H}_2\text{S}} = 29$	-0,663	0,020	0,114
МПВ + $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{H}_2\text{S}} = 5$	-0,672	0,014	0,106
МПВ + $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{H}_2\text{S}} = 1$	-0,677	0,018	0,103
МПВ + H ₂ S	-0,682	0,025	0,100

Коефіцієнти Тафеля катодних реакцій зі зростанням концентрації сірководню від $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{H}_2\text{S}} = 29$ до насичення $P_{\text{H}_2\text{S}(\text{sat})}$ є в межах 0,114...0,100 V на декаду, що вказує на те, що основним катодним процесом за таких умов є воднева деполіаризація. Таким чином, швидкість корозії сталей залежить від концентрації сірководню в розчині і визначається швидкістю катодного процесу, механізм якого не залежить від концентрації сірководню в розчині.

Результати електрохімічних досліджень стосуються корозійних процесів початкового періоду взаємодії сталей зі середовищем і можуть не враховувати вплив продуктів катодних та анодних реакцій на їх подальший перебіг. Тому швидкості корозії сталі Q125, визначені за масовими показниками корозії протягом тривалішого часу, відрізняються від електрохімічних (рис. 3). Зокрема, у середовищі, насиченому вуглекислим газом ($t = 25^\circ\text{C}$, $P = 0,1 \text{ МПа}$), швидкість корозії сталі Q125 становить $K_m = \sim 0,029 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$. За незначної концентрації сірководню в розчині ($P_{\text{CO}_2}/P_{\text{H}_2\text{S}} = 29$) вона знижується у ~2,2 рази. Зі збільшенням концентрації H₂S до $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{H}_2\text{S}} = 1$ корозійні процеси продовжують сповільнюватися. У МПВ, насиченій сірководнем, K_m у ~1,8 разів нижча, ніж у насиченій вуглекислим газом, що свідчить про кращий захисний ефект сульфідних плівок порівняно з карбонатними (рис. 3а).

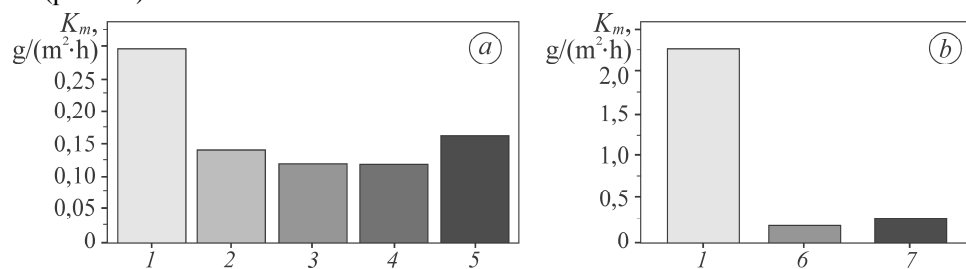


Рис. 3. Швидкість корозії сталі Q125 у модельній пластовій воді за різного співвідношення парціальних тисків газів при $t = 25^\circ\text{C}$, $P = 0,1 \text{ МПа}$ (а) і $t = 60^\circ\text{C}$, $P = 6,0 \text{ МПа}$ (б): 1 – МПВ + P_{CO_2} ; 2 – МПВ + $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{H}_2\text{S}} = 29$; 3 – МПВ + $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{H}_2\text{S}} = 5$; 4 – МПВ + $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{H}_2\text{S}} = 1$; 5 – МПВ + $P_{\text{H}_2\text{S}}$; 6 – МПВ + $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{H}_2\text{S}} = 59$; 7 – МПВ + $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{H}_2\text{S}} = 5,9$.

Fig. 3. Corrosion rate of steel Q125 in model brine water at different ratios of gases partial pressures at 1 – MBW + P_{CO_2} ; 2 – MBW + $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{H}_2\text{S}} = 29$; 3 – MBW + $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{H}_2\text{S}} = 5$; 4 – MBW + $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{H}_2\text{S}} = 1$; 5 – MBW + $P_{\text{H}_2\text{S}}$; 6 – MBW + $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{H}_2\text{S}} = 59$; 7 – MBW + $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{H}_2\text{S}} = 5,9$.

З підвищенням температури та тиску газів швидкість корозії сталі у вуглекислотновмісному середовищі зростає на порядок (рис. 3b), що пов'язано зі збільшенням швидкості електродних процесів внаслідок дії обох чинників. За цих умов навіть незначна концентрація сірководню в МПВ сприяє формуванню сульфідної плівки на поверхні сталі, яка ефективно гальмує корозійні процеси. Так, за співвідношення $P_{CO_2}/P_{H_2S} = 59$ швидкість корозії знижується у ~ 16 разів, а за $P_{CO_2}/P_{H_2S} = 5,9$ – на порядок (рис. 3b).

Корозійні процеси на поверхні сталей залежать від формування поверхневих плівок з продуктів корозії. Захисні шари можуть суттєво змінити електрохімічну поведінку сталі. Після експозиції у МПВ з вуглекислим газом упродовж 504 h на поверхні сталі утворюється нещільна крихка плівка на основі $FeCO_3$ (рис. 2) [4]. Вона не гальмує корозійні процеси. За $t = 25^\circ C$ і $P = 0,1$ МПа корозія рівномірна, що може свідчити про нещільне прилягання плівки і проникнення корозивного середовища до поверхні сталі. За $t = 60^\circ C$, $P = 6,0$ МПа поверхня сталі пошкоджується нерівномірно і має численні виразки. Карбонатна плівка електропровідна, а її потенціал корозії додатніший від сталі. Тому за пошкодження вона відіграє роль катода, а сталь стає анодом, що сприяє інтенсивному розвитку пітингу на поверхні [11].

За допомогою електронного мікроскопа у режимі пружно відбитих електронів (BSD) отримано контрастну картину композиційного складу та топографічне зображення поверхні сталі з продуктами корозії. Ділянки світлого кольору (рис. 2a і 4) – це поверхня сталі у місцях, де плівка з продуктів корозії несутільна. Карбонатна плівка, утворена за підвищених температури і тиску, щільніша, але має пори менших розмірів, крізь які розчин безперешкодно проникає до поверхні сталі.

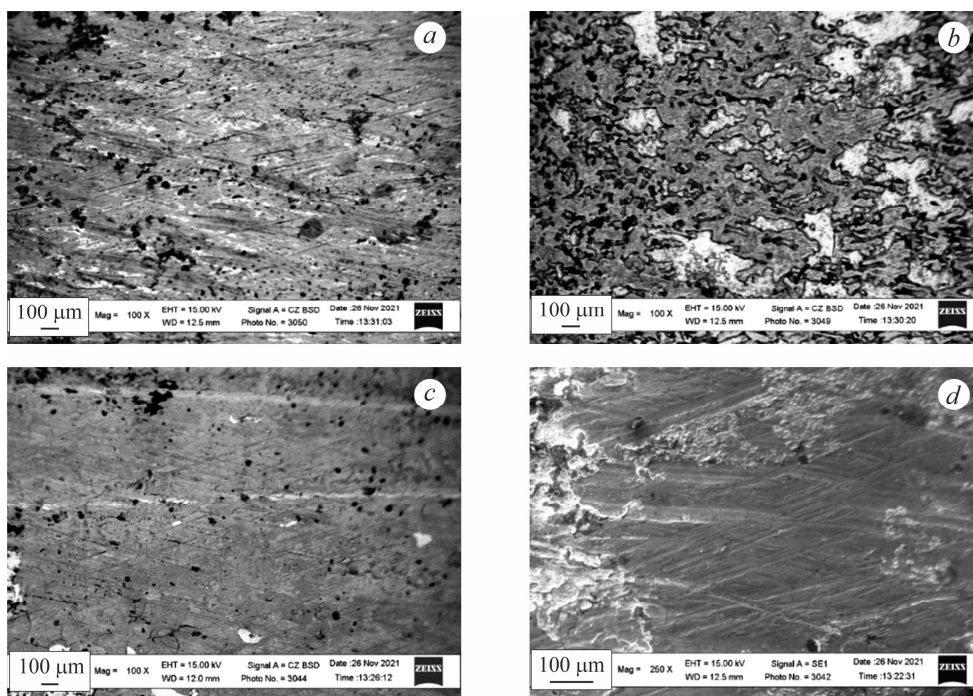


Рис. 4. Поверхня сталі Q125 з продуктами корозії після експозиції у модельній пластовій воді за співвідношення парціальних тисків $P_{CO_2}/P_{H_2S} = 29$ (a); 5 (b); 1 (c) і насиченій сірководнем (d) та температури $25^\circ C$ і тиску 0,1 МПа упродовж 504 h.

Fig. 4. Surface of steel Q125 with corrosion products after exposure to MBW at the ratio of partial pressures $P_{CO_2}/P_{H_2S} = 29$ (a); 5 (b); 1 (c) and saturated with hydrogen sulfide (d) at a temperature of $25^\circ C$ and a pressure of 0.1 MPa for 504 h.

Дослідження корозії сталей у МПВ з вуглекислим газом і сірководнем за різних співвідношень парціального тиску показали двоякий вплив сірководню на корозію. З одного боку, зі збільшенням тиску H_2S знижується рН розчину, що сприяє зростанню швидкості корозії сталі. З іншого боку, за сірководневої корозії утворюється плівка сульфідів, яка формується безпосередньо на поверхні сталей і витісняє карбонати заліза. Сульфідна плівка компактніша, ніж карбонатна, тому швидкість корозії знижується [4].

Аналіз поверхні сталі Q125 після довготривалих корозійних досліджень у МПВ за $t = 25^\circ C$ і $P = 0,1$ МПа та різних співвідношень парціальних тисків CO_2 і H_2S показав, що на ній утворюється захисний шар, щільно з'єднаний з матеріалом основи, який містить сірку (27,39 at.%), кисень (23,9 at.%) та залізо (48,69 at.%). Сульфідна плівка несучільна, про що свідчать світлі ділянки на зображеннях мікроструктури сталі, отриманих у режимі BSD (рис. 4).

За температури $60^\circ C$ і тиску 6,0 МПа корозійні процеси інтенсифікуються (рис. 3b). Після витримки у МПВ, насиченій вуглекислим газом, поверхня сталей покрита нерівномірною плівкою карбонату заліза, яка слабо захищає від корозії. За присутності сірководню у середовищі на поверхні утворюється суцільна плівка (рис. 5), яка знижує швидкість корозії сталі на порядок і більше. Плівка завтовшки ~ 70 μm складається із суміші макінавіту і троїліту [10].

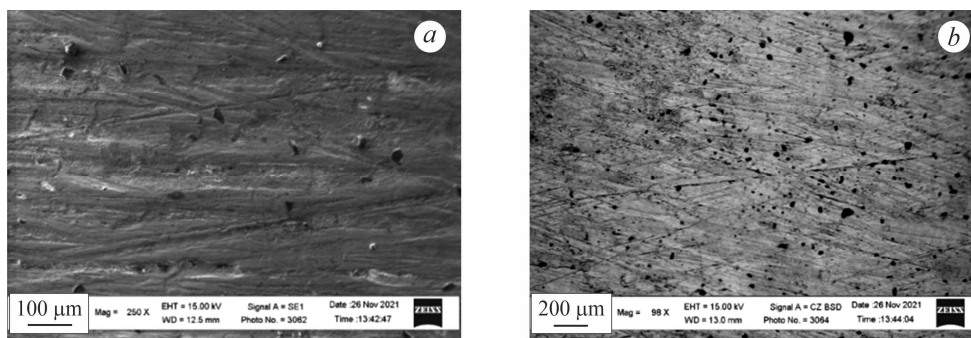


Рис. 5. Мікроструктура поверхні сталі Q125 після експозиції у МПВ за $P_{CO_2}/P_{H_2S} = 59$ (a) та $P_{CO_2}/P_{H_2S} = 5,9$ (b) за температури $60^\circ C$ і тиску 6,0 МПа упродовж 504 h.

Fig. 5. Microstructure of steel Q125 surface after exposure to MBW to $P_{CO_2}/P_{H_2S} = 59$ (a) and $P_{CO_2}/P_{H_2S} = 5.9$ (b) at a temperature of $60^\circ C$ and a pressure of 6.0 MPa for 504 h.

Плівки сульфідів і карбонатів не забезпечують надійного захисту сталей від корозії. Швидкість корозії висока $0,16...0,24$ $g/(m^2 \cdot h)$, що свідчить про несучільність утворених на поверхні сульфідів. Також формування продуктів корозії у середовищі, що містить вуглекислоту і сірководень, супроводжується наводнюванням сталі і водневим окрихненням. Останнє розвивається внаслідок катодних процесів відновлення гідроген-іонів та зростання хімічного потенціалу його адсорбованих атомів на межі метал-розчин.

Вплив вуглекислоти і сірководню на особливості наводнювання та корозійно-механічного руйнування сталі – об'єкт окремих досліджень.

ВИСНОВКИ

Електрохімічні дослідження сталі Q125 у МПВ за різного співвідношення P_{CO_2}/P_{H_2S} показали, що основним катодним процесом є воднева деполяризація, механізм якої не залежить від концентрації сірководню в розчині. За тривалих досліджень у МПВ при стандартних умовах і співвідношеннях парціальних тисків вуглекислого газу та сірководню 1; 5; 29 швидкість корозії сталі Q125 у 2–2,7 разів менша, ніж у МПВ, насиченій вуглекислим газом. За температури $60^\circ C$ та

тиску 6 МПа і співвідношеннях парціальних тисків вуглекислого газу та сірководню 59 та 5,9 швидкість корозії у 10–16 разів менша, ніж у МПВ + CO₂. Вона становить 0,16...0,24 g/(m²·h), що свідчить про несуцільність утворених на поверхні сульфідів. За стандартних умов товщина продуктів корозії дорівнює 30...50 μm, а за підвищеного тиску та температури – 60...80 μm. Адгезія сульфідів більша, ніж карбонатів, що сприяє зниженню швидкості корозії. Однак внаслідок пористості захисні властивості сульфідів недостатньо ефективні.

1. Чабан Н. І., Миндюк В. Д. Особливості руйнування насосно-компресорних труб в умовах експлуатації газоконденсатних родовищ з високим вмістом корозійно-активних речовин // Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ. – 2017. – № 3(64). – С. 110–118.
2. Abelev E., Ramanaayanan T. A., and Bernasek S. L. Iron corrosion in CO₂/brine at low H₂S concentrations: an electrochemical and surface science study // J. of the Electrochem. Soc. – 2009. – **156**, № 9. – P. C331–C339.
3. Contribution of CO₂ on hydrogen evolution and permeation in low alloy steel exposed to H₂S environment / C. Plennevaux, J. Kittel, M. Fregonese, B. Normand, F. Ropital, F. Grosjean, and T. Cassagne // Electrochemistry Communications. – 2013. – **26**. – P. 17–20.
4. Sun W. and Nesic S. Kinetics of iron sulfide and mixed iron sulfide-carbonate scale precipitation in CO₂/H₂S corrosion // Corrosion. – 2006. – P. 06644\1–06644\26.
5. Effect of pH value on the electrochemical and stress corrosion cracking behavior of X70 pipeline steel in the dilute bicarbonate solutions / Z. Y. Cui, Z. Y. Liu, L. W. Wang, H. C. Ma, C. W. Du, X. G. Li and X. Wang // J. of Mat. Eng. and Perform. – 2015. – **24**. – P. 4400–4408.
6. May L. M. and Petros S. Hydrogen-induced cracking and blistering in steels: A review // J. of Natural Gas Sci. and Eng. – 2022. – **101**. – 104547.
7. Lee K. and Nesic S. The effect of trace amount of H₂S on CO₂ corrosion investigated by using the EIS technique // CORROSION-2005, TX: NACE. – 2005. – Paper No. 05630.
8. Videm K. and Kvarekvål J. Corrosion of carbon steel in carbon dioxide-saturated solutions containing small amounts of hydrogen sulfide // CORROSION. – 1995. – **51**, № 4. – P. 260–269.
9. Вплив сірководню на вуглекислотну корозію та механічні характеристики високоміцної трубної сталі / М. С. Хома, С. А. Корній, В. А. Винар, Б. М. Дацко, Ю. Я. Максимшко, О. В. Диха, Р. Л. Буклів // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2021. – **57**, № 6. – С. 49–55.
10. Corrosion and mechanical fracture of steels for casing pipes under the influence of elevated temperatures and pressure of carbon dioxide / M. S. Khoma, V. A. Vynar, B. M. Datsko, V. R. Ivashkiv, M. R. Chuchman, Y. Y. Maksishko, R. L. Bukliv // Materials Science. – 2021. – **57**, № 1. – P. 94–100.
11. Corrosion behavior of oil tube steel in simulant solution with hydrogen sulfide and carbon dioxide / Chengqiang Ren, Daoxin Liu, Zhenquan bai, and Tiehu Li // Mat. Chem. and Phys. – 2005. – **93**. – P. 305–309.

Одержано 22.02.2022