

## Металлургия и материаловедение

УДК 620.193.4

### МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ЗАЩИТНОГО СЛОЯ ПРОДУКТОВ УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ НА НИЗКОЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЯХ С 1 % ХРОМА

*Е.А. Борисенкова, М.К. Ионов*

Самарский государственный технический университет  
Россия, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244

E-mail: borisenkova@samitc.ru

*Представлены результаты лабораторных испытаний образцов из стали 13ХФА в CO<sub>2</sub>-содержащей модельной среде. В ходе комплексного исследования морфологии и химического состава продуктов коррозии, а также замеров основных параметров модельной среды были выявлены основные этапы формирования защитного слоя продуктов коррозии на стали с 1 % Cr. Кроме того, благодаря полученным результатам описана стадийность углекислотной коррозии на стали с 1 % хрома. Основные результаты представлены зависимостью следующих факторов от длительности испытания: 1) выделение ионов железа Fe<sup>2+</sup> в раствор, это дало представление о дискретности коррозии в лабораторных условиях; 2) насыщения продуктов коррозии хромом – это основной фактор формирования защитных свойств продуктов коррозии; 3) изменения скорости коррозии. Сопоставление данных привело к пониманию того, за счет чего происходит изменение скорости коррозии и как влияет насыщение продуктов коррозии хромсодержащими соединениями на их защитные функции.*

**Ключевые слова:** *углекислотная коррозия, продукты коррозии, скорость коррозии, низколегированные трубные стали, коррозионная стойкость.*

Известно, что хромсодержащие стали устойчивы к углекислотной коррозии. Изучение данного механизма в основном опирается на данные исследования нержавеющих сталей. Но данные промышленных испытаний [1-5] выявили, что низколегированные стали также обладают повышенной стойкостью к коррозии. Чем обусловлен этот эффект, что происходит на ранних стадиях коррозии и какую роль в этом играет хром, на сегодняшний день до конца не выяснено.

В данной работе представлены результаты исследования на стойкость к углекислотной коррозии в лабораторных условиях низколегированной хромсодержащей стали. Показано поэтапное формирование защитных слоев продуктов коррозии, изменение содержания в них хрома и взаимосвязь между насыщением модельной CO<sub>2</sub>-содержащей среды ионами железа Fe<sup>2+</sup> и скоростью коррозии.

---

*Екатерина Александровна Борисенкова, ассистент кафедры «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы».*

*Максим Константинович Ионов, студент.*

### **Объекты и методы исследования**

В качестве объекта исследования в данной работе представлена низколегированная сталь 13ХФА, получившая в последнее время широкое распространение в качестве трубной стали для нефтепроводов на нефтяных месторождениях в условиях повышенного содержания  $\text{CO}_2$  в среде. Как правило, заводская термическая обработка данной стали – это закалка с отпуском.

В данной публикации представлены результаты исследования скорости коррозии по ГОСТ 9.908-85 «Методы определения показателей коррозии и коррозионной стойкости», определения защитных свойств продуктов коррозии (по уменьшению выхода железа двухвалентного  $\text{Fe}^{2+}$  в раствор, по уменьшению скорости коррозии и по насыщению продуктов коррозии хромом).

Определение химического состава продуктов коррозии проводилось методом локального микрорентгеноспектрального анализа на анализаторе EDAX. Фазовый состав продуктов коррозии определялся методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре ДРОН-3 с программным обеспечением для автоматической записи рентгенограмм в заданном интервале углов с использованием отфильтрованного от  $\beta$ -лучей  $\text{Co-K}\alpha$ -излучения. Сопоставление результатов определения фазового и химического состава коррозионного слоя позволяет получить объективную информацию о последовательности и характере распределения фаз, входящих в состав продуктов коррозии.

Во время каждого испытания проводился почасовой замер концентрации ионов железа  $\text{Fe}^{2+}$  в модельном растворе и других характеристик модельной среды.

Методика испытаний предусматривает выдержку образцов из испытываемой стали без приложения внешних напряжений в растворе заданного состава, насыщенном углекислотой при повышенных значениях температуры и давления. После регламентированного времени выдержки контрольные образцы извлекаются и оценивается стойкость к коррозии по потере веса в соответствии с ГОСТ 9.908-85.

Модельный раствор готовился по методике ООО «Самарский ИТЦ» (ЛКИ №004-2011 «Оценка скорости общей коррозии в модельной  $\text{CO}_2$ -содержащей среде»). Предварительно взвешенные и обезжиренные образцы помещались в герметичную емкость для испытаний, затем ее продували азотом для удаления воздуха в течение 1 часа при расходе газа 0,1 л/мин на 1 л емкости. Температуру в течение испытания поддерживали 50 °С. Во время испытаний регистрировались температура, давление, рН раствора и насыщение раствора ионами  $\text{Fe}^{2+}$ .

По окончании испытания образцы извлекались из коррозионного раствора и промывались водой. Затем образцы высушивались фильтровальной бумагой и промывались ацетоном. Продукты коррозии удалялись с поверхности образцов в соответствии с ГОСТ 9.907-83. После снятия продуктов коррозии образцы обезжировали, высушивали и взвешивали.

### **Результаты и обсуждение**

Основные результаты испытания представлены тремя зависимостями от продолжительности испытания (рис. 1, 2, 3): выделение ионов железа  $\text{Fe}^{2+}$  в раствор, насыщение продуктов коррозии хромом и изменение скорости коррозии.

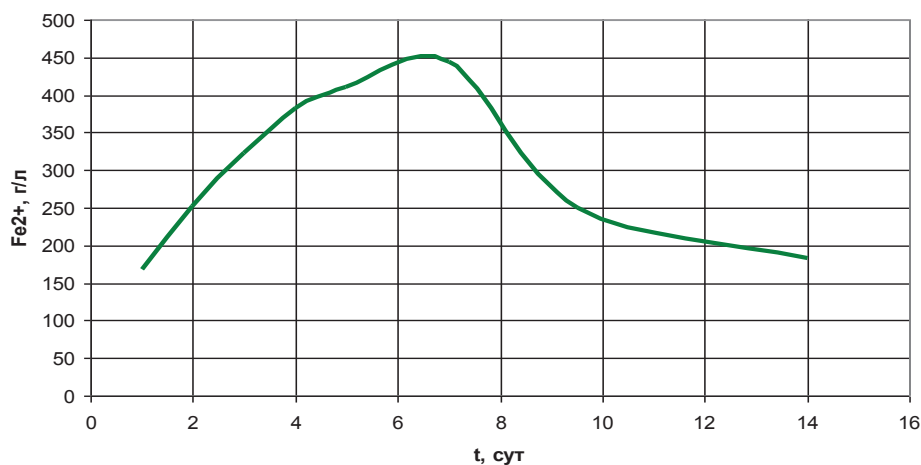


Рис. 1. Изменение содержания ионов железа  $Fe^{2+}$  в модельной  $CO_2$ -среде с увеличением времени испытания образцов из стали 13ХФА

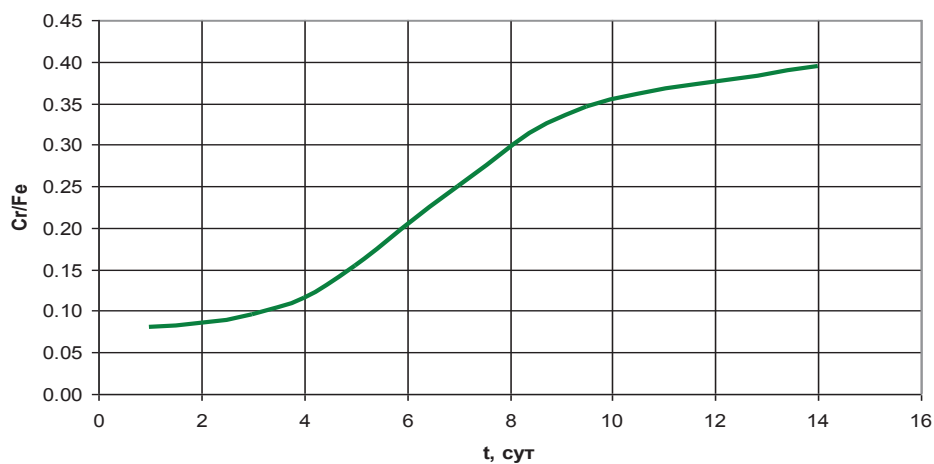


Рис. 2. Изменение относительного содержания хрома в продуктах коррозии на образцах из стали 13ХФА

На рис. 2 представлена зависимость концентрации  $Fe^{2+}$  в модельной среде от времени выдержки. Условно по графику можно выделить три этапа процесса. На первом (0–5 суток) график имеет резкий угол наклона, когда ионы железа  $Fe^{2+}$  быстро и активно выходят в раствор. Это обусловлено отсутствием защитной пленки продуктов коррозии, которая препятствовала бы контакту среды с металлом и переходу ионов железа в раствор. На первом этапе испытания в модельной среде такая пленка не успевает образоваться.

В сечении даже в первые сутки на границе раздела «металл – коррозионная среда» образуется слой в несколько микрометров (~3–4 мкм), что ранее не отмечено в литературе. Локальный энергодисперсионный химический анализ показал наличие в этом слое повышенной концентрации железа, кислорода и хрома, что

дает возможность предположить, что это начальная стадия образования слоя продуктов коррозии, состоящего из окислов железа и хрома. Слой лежит равномерно, сплошной пленкой на поверхности металла. Методом фазового рентгеноструктурного анализа не удалось выявить присутствия каких-либо фаз из-за недостаточного количества вещества на поверхности исследуемого образца. Но важно отметить, что при исследовании соскоба продуктов коррозии на рентгеновском дифракционном профиле проявилось гало – один из признаков наличия аморфной фазы. Из литературных источников известно, что такой фазой в данном случае может быть гидроксид хрома ( $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ) [6, 7]. Известно, что гидроксид хрома (III) – это вещество нерастворимое в воде, образующееся в виде студнеобразного осадка.

На второй стадии (5-10 суток) происходит уменьшение скорости выхода ионов железа  $\text{Fe}^{2+}$  в раствор. В этот период выделяется приблизительно одинаковое количество ионов железа  $\text{Fe}^{2+}$  каждые сутки, но наблюдается тенденция к незначительному их уменьшению.

Рентгеноструктурный фазовый анализ соскоба продуктов коррозии выявил присутствие карбонатов железа ( $\text{FeCO}_3$ -сидерит) и цементита  $\text{FeC}_3$ . Вероятно, на данной стадии происходит уплотнение приповерхностного студнеобразного хромсодержащего слоя и кристаллизация в нем карбонатов железа. В силу вязкости хромсодержащего слоя карбиды основного металла сохраняют в процессе коррозии свое расположение и не уходят в модельную  $\text{CO}_2$ -содержащую среду. При кристаллизации карбонатов железа цементит образует с ними механическую смесь, зачастую являясь при этом дополнительными центрами кристаллизации.

После образования слоя продуктов коррозии начинается третья стадия коррозионного процесса, когда происходит резкое снижение выделения ионов железа  $\text{Fe}^{2+}$  в раствор (10 суток и далее). Это объясняется образованием плотного слоя продуктов коррозии, препятствующего выходу ионов железа в раствор.

Предположительно, имеет место следующий механизм: в начальный момент коррозии ионы железа  $\text{Fe}^{2+}$  активно выходят в раствор, хром в это время окисляется, образуя нерастворимый  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  и остается в приповерхностном слое в виде студнеобразного осадка. Далее при уплотнении приповерхностного слоя за счет образования карбонатов железа процентное содержание фазы с хромом растет за счет общего уменьшения железа. Происходит накопление  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  в общем приповерхностном слое. Зависимость процентного содержания хрома в продуктах коррозии (см. рис. 2) от времени испытания была построена на основе данных локального энергодисперсионного химического анализа продуктов коррозии на поверхности исследуемых образцов, испытанных при разном времени выдержки в модельной  $\text{CO}_2$ -содержащей среде. На графике представлено процентное изменение хрома в продуктах коррозии, т. к. по факту количество хрома остается таким же, каким было в металле. Изменение происходит за счет уменьшения содержания железа, т. к. хром, окисляясь, образует нерастворимую фазу и остается в приповерхностном слое, а железо свободно уходит в раствор. Судя по полученным данным, представленным на графике, в процессе коррозии процентное содержание хрома многократно увеличивается по сравнению с его содержанием в основном металле, т. е. при содержании хрома в металле 0,6 масс. % в продуктах коррозии с увеличением времени выдержки его относительное содержание становится равным ~10-12 %.

Далее рассмотрим график изменения скорости коррозии, построенный по результатам гравиметрического анализа (рис. 3).

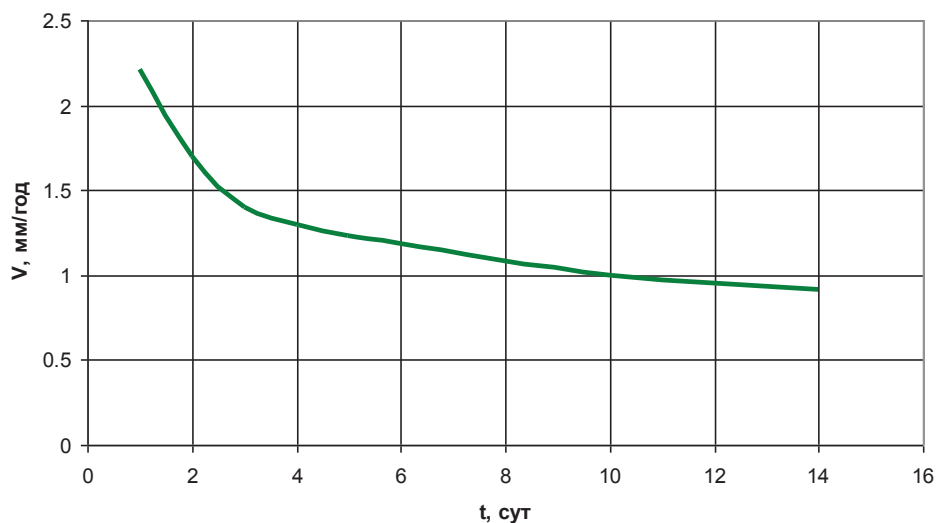


Рис. 3. График изменения скорости коррозии на образцах из стали 13ХФА в  $\text{CO}_2$ -содержащей среде

Наибольшая скорость (2,4 мм/год) коррозии наблюдается в первые сутки, когда выходу ионов железа ничто не препятствует. Уже после 24 часов скорость резко снижается в связи с образованием тонкой хромсодержащей прослойки, после чего происходит медленное снижение скорости коррозии. Как было описано ранее, это происходит из-за уплотнения приповерхностного слоя, что делает выход ионов железа все более затруднительным. Затем происходит образование плотного и однородного слоя продуктов коррозии, содержащего  $\text{FeCO}_3$ ,  $\text{FeC}_2$  и  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  и, наконец, осаждение из раствора кристаллов чистого карбоната железа. После осаждения карбонатов железа из раствора угол наклона графика снижения скорости коррозии становится более резким, падая до 0,7-0,5 мм/год.

### Выводы

1. Процесс карбонатной коррозии в лабораторных условиях на сталях с содержанием хрома  $\sim 1\%$  можно разделить на три этапа. На первой стадии образуется тонкий студнеобразный слой, состоящий из  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , округлых карбидов и ионов железа. На второй стадии слой уплотняется, в нем кристаллизуются карбонаты железа, образуя плотную и однородную защитную пленку. На третьей стадии из перенасыщенного раствора выпадают осадочные карбонаты железа.

2. Скорость коррозии изменяется нелинейно: в первые сутки она достигает максимума, затем происходит ее снижение за счет образования защитных слоев продуктов коррозии.

3. Процентное содержание хрома в продуктах коррозии увеличивается со временем за счет того, что образовавшаяся фаза  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  не растворяется и остается в приповерхностном слое, а ионы железа  $\text{Fe}^{2+}$  продолжают выходить в раствор.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Иоффе А.В., Ревякин В.А., Борисенкова Е.А. Особенности коррозионного разрушения нефтегазопроводных труб в условиях эксплуатации Коми и Западной Сибири // Вектор науки. –

2010. – № 4 (14). – С. 50-53.
2. *Иоффе А.В., Борисенкова Е.А.* Коррозия НКТ под воздействием биоценоза в скважинах ТПП «Лукойл-Усинскнефтегаз»: методы выявления и пути решения проблемы // Инженерная практика. – 2011. – № 8. – С. 42-49.
  2. *Иоффе А.В., Ревякин В.А., Борисенкова Е.А.* Влияние легирования хромом на развитие коррозионно-механического разрушения нефтепроводных труб в месторождениях с высокой агрессивностью транспортных сред // Вектор науки. – 2010. – № 4 (14). – С. 46-49.
  3. *Ikeda A.* Prevention of CO<sub>2</sub> Corrosion of Line Pipe and Oil Country Tubular Goods / A. Ikeda, S. Mukai, M. Ueda // Corrosion/84. Paper 289. St. Louis.
  4. *Demoz A.* Effect of field operational variables on internal pitting corrosion of oil and gas pipelines / A. Demoz, S. Papavinasam, O. Omotoso // Corrosion science. – 2009. № 11. PP. 741-747.
  5. *Chen C.F., Lu M.X. Sun D.B. et al.* Effect of chromium on the pitting resistance of oil tube steel in a carbon dioxide corrosion system // Corrosion. – 2005. – V. 61. – No. 5.
  6. *Тетюева Т.В., Иоффе А.В., Выборщик М.А. и др.* Влияние модифицирования, микролегирования и термической обработки на коррозионную стойкость и механические свойства стали 15Х5М // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2012. – № 10 (688). – С. 15-22.

*Статья поступила в редакцию 25 мая 2015 г.*

## **PATTERNS AND STAGES OF FORMING A PROTECTIVE LAYER OF CO<sub>2</sub>-CORROSION PRODUCTS OF LOW-ALLOY STEEL WITH 1% CR**

***E.A. Borisenkova, M.K. Ionov***

Samara State Technical University  
244, Molodogvardeyskaya st., Samara, 443100, Russian Federation

*The paper presents the results of laboratory tests of samples of steel with 1 % Cr in CO<sub>2</sub> containing a model solution. In a comprehensive study of the morphology and chemical composition of corrosion products, as well as measurements of the basic parameters of the model medium revealed the main stages of the formation of the protective layer of corrosion products on steel with 1% Cr. Moreover, thanks to the result, described staging carbon dioxide corrosion on steel with 1% Cr. The main results are presented in three dependencies: 1) isolating the iron ions Fe<sup>2+</sup> in the solution to give an idea of the discreteness of corrosion in the laboratory; 2) saturation of corrosion products with chromium – is the main factor in the formation of protective properties of corrosion products; 3) the change of the corrosion rate. Comparison of the data has led to understand the dependencies, whereby a change in the corrosion rate and saturation of the effect of corrosion products chromium compound on their protective function.*

***Key words:*** carbon dioxide corrosion, corrosion, corrosion rate, low-alloysteelpipe.

---

*Ekanerina A. Borisenkova, Assistant.  
Maksim K. Ionov, Student.*