



## Общие понятия о коррозии

# Коррозия металлов



- Коррозией называют самопроизвольное разрушение материалов вследствие химического или электрохимического взаимодействия их с окружающей средой.
- При коррозии металлов происходит гетерогенное окисление металла или какого-либо другого компонента материала, сопровождаемое восстановлением одного или нескольких компонентов среды.
- Если среда электропроводна, эти реакции электрохимические (*окисление* – анодный процесс, *восстановление* –



- Первопричиной коррозии металлов является термодинамическая неустойчивость металлов в различных средах при данных внешних условиях.
- Термодинамика даёт исчерпывающие сведения о возможности или невозможности самопроизвольного протекания коррозионного процесса при определённых условиях.

Коррозионный процесс протекает на границе двух фаз: металл-окружающая среда, т.е. является гетерогенным процессом взаимодействия жидкой или газообразной

среды (или их окислительно-восстановительных компонентов) с металлом

# Стадии коррозионного процесса



Отличительной особенностью коррозионных процессов является их сложность и многостадийность. Обычно коррозионный процесс состоит по меньшей мере из трёх стадий:

- Перенос реагирующих веществ к поверхности раздела фаз – к реакционной зоне;
- Собственно гетерогенной реакции;
- Отвода продуктов реакции из реакционной зоны.

Движущая сила процесса

Скорость коррозии = -----

# Классификация коррозионных процессов (по механизму процесса)

---



- Химическая коррозия – взаимодействие металлической поверхности с окружающей средой, не сопровождающееся возникновением электрохимических (электродных) процессов на границе фаз.

Взаимодействие металла при высоких температурах с газообразными активными средами (сероводород, углекислый газ, сернистый или серный ангидрид, галогены, водяные пары и др.) носит так же название газовой коррозии.

# Классификация коррозионных процессов



## (по механизму процесса)

---

- Электрохимическая коррозия – процесс взаимодействия металлов с электролитами (в виде водных растворов, реже с неводными электролитами, например с некоторыми органическими электропроводными соединениями или безводными расплавами солей при повышенных температурах).

Процессы электрохимической коррозии протекают по законам электрохимической кинетики, когда общая реакция взаимодействия может разделена на два самостоятельных электродных процесса:

# Коррозионные процессы



## (по условиям протекания коррозии)

---

- Газовая
- Атмосферная
- Жидкостная
- Подземная
- Биокоррозия
- Структурная
- Коррозия внешним током
- Коррозия блуждающим током
- Щелевая
- Коррозия под напряжением
- Коррозионная кавитация
- Коррозия при трении

# ТИПЫ КОРРОЗИОННЫХ РАЗРУШЕНИЙ



## (по характеру разрушений)

---

- Общая коррозия (по поверхности металла)– равномерная, неравномерная, избирательная
- Местная (локальная) коррозия:
  1. Пятнами (коррозия латуни в морской воде)
  2. Язвенная (коррозия углеродистой стали в грунте)
  3. Точечная или питтинг (характерно для аустенитных хромоникелевых сталей в водных соленых средах)
  4. Сквозная (питтинг листового металла)



# ТИПЫ КОРРОЗИОННЫХ РАЗРУШЕНИЙ



## (по характеру разрушений)

---

5. Нитевидная (в виде нитей под плёнкой лака на угл. стали)
6. Подповерхностная
7. Межкристаллитная – распространяется по границам кристаллитов (зёрен)
8. Ножевая – в зоне сплавления сварных соединений
9. Коррозионное растрескивание
10. Коррозионная хрупкость

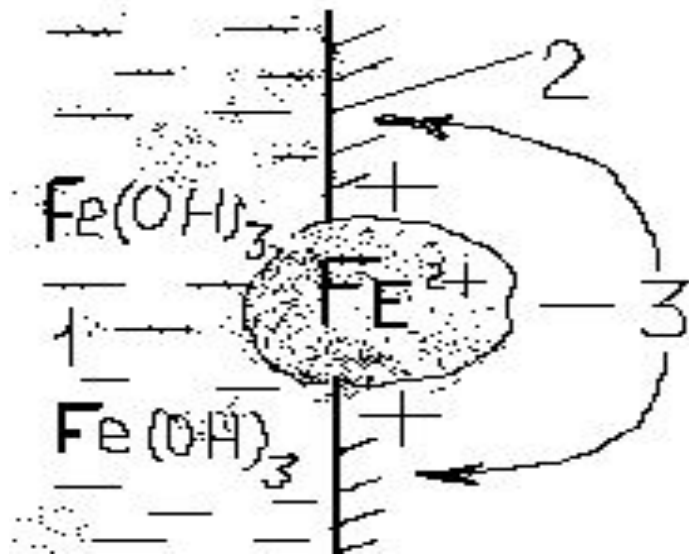


- 
- Анодный процесс-переход металла в раствор в виде ионов (в водных растворах, обычно гидратированных) с оставлением эквивалентного количества электронов в металле.
  - Катодный процесс-ассимиляция появившихся в металле избыточных электронов какими либо деполяризаторами.
  - Различают электрохимическую коррозию с *водородной, кислородной или окислительной деполяризацией.*

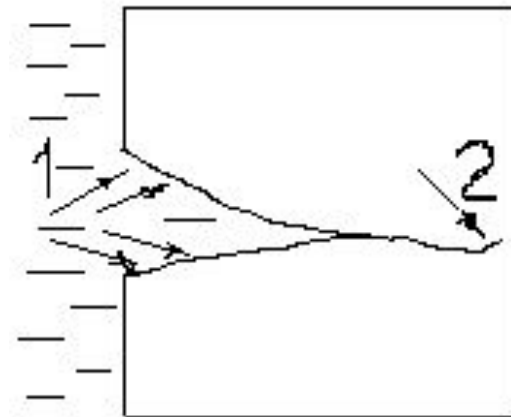
# ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ



1. Гальванический элемент  
кислородной коррозии  
(кислород – деполяризатор)



2. Образование коррозионного  
гальванического элемента в  
трещине, развивающейся при  
коррозионной усталости





- Пояснения к рис. 1

- 1 - буровой раствор
- 2 - бурильная труба
- 3 - электрический ток

Под ржавчиной - **АНОД**:



На поверхности трубы – **КАТОД**:



сумме:

- Пояснения к рис.2

- 1 - **КАТОД**
- 2 - **АНОД**

Если на катоде накапливаются продукты коррозии, появляется препятствие для потока электронов, Это значит, что катод **поляризован**. Растворенный  $\text{O}_2$ , реагируя с **H** (в результате образуется  $\text{H}_2\text{O}$ ), может действовать как **деполяризатор**, то есть ускорять процесс коррозии.



## КОРРОЗИЯ В ПРИСУТСТВИИ СЕРОВОДОРОДА

---



Этот вид коррозии известен в практике под названием *сульфидное растрескивание под напряжением*. Для высокопрочных сталей (буровой инструмент) этот вид разрушения металла может наступить при его прочности при растяжении более 620МПа и твердостью по Роквеллу более 22 по шкале С. При этом необходимы следующие сопутствующие условия: металл контактирует с электропроводной жидкой средой, в которой растворен  $\text{H}_2\text{S}$  (причем достаточно пленочной влаги) и наличие в металле внутренних напряжений (остаточных или развивающихся



## КОРРОЗИЯ В ПРИСУТСТВИИ СЕРОВОДОРОДА

---

Для сталей с прочностными характеристиками ниже указанных (пластичные стали), разрушения имеют вид расслоений, вздутий в полостях которых скапливается молекулярный водород.

В обоих случаях коррозионный процесс с точки зрения механизма относится к **низкотемпературной сероводородной коррозии**, протекающей по электрохимическому механизму. В отличие от высокотемпературной **сероводородной коррозии**, протекающей по химическому механизму при температурах выше 250-260<sup>0</sup>С, с характером разрушений в виде общего неравномерного износа. Поз-



## КОРРОЗИЯ В ПРИСУТСТВИИ СЕРОВОДОРОДА

Сероводород в водной среде при растворении диссоциирует на ионы в две стадии:



На эти обратимые реакции влияет рН среды. Сульфид имеет при  $\text{pH} \leq 6$  формулу  $\text{H}_2\text{S}$ , при  $\text{pH} = 8 - 11$  находится в виде гидросульфид-иона  $\text{HS}^-$  и при  $\text{pH} > 12$  в виде сульфид-иона  $\text{S}^{2-}$ . Поскольку сульфидное растрескивание под напряжением вызывается атомарным водородом (ион водорода это протон), который образуется на первой стадии диссоциации в диапазоне  $\text{pH} = 8 - 11$ , для подавления коррозионного процесса бесполезно применять метод регулирования рН.

# ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ



## КОРРОЗИЯ В ПРИСУТСТВИИ СЕРОВОДОРОДА

---

Поэтому основным методом является использование реагентов-нейтрализаторов сероводорода. Наиболее применяемые это - окись цинка (SULF-X), оксиды железа высокой степени дисперсности и пористости, которые влияют на поглотительную способность реагентов.

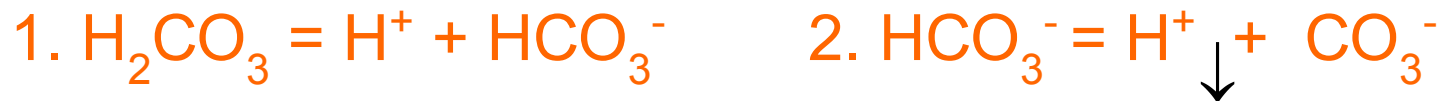
Продукты реакции - сульфиды цинка и железа являются нерастворимыми соединениями в водной среде. Из

оксидов железа наиболее известна торговая марка **ЭКОСПОНЖ** (смесь оксидов железа в виде синтетического магнезита  $Fe_3O_4$ ) , скорость реакции самая высокая при низких значениях pH, благодаря чему этот материал оказывается наиболее эффективным для нейтрализации





Углекислый газ, как и сероводород, при бурении скважин может поступать в буровой раствор вместе с пластовыми флюидами. Он при растворении в водной фазе снижает pH, образуя угольную кислоту  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , которая диссоциирует так же, как и  $\text{H}_2\text{S}$  в две стадии:



Образующиеся карбонаты кальция  $\text{CaCO}_3$  осаждаются на поверхности металла с образованием нерастворимых слоев, которые способствуют появлению коррозионных

# ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ



## КОРРОЗИЯ В ПРИСУТСТВИИ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА

---

Для предотвращения этого применяют ингибиторы осадкообразования (фосфорорганические комплексоны) и производят очистку труб во время спуско-подъемных операций.

Особенно следует отметить на синергетический эффект совместного присутствия  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ . Коррозионная агрессивность среды возрастает на порядки. Инкубационный (скрытый) период сульфидного растрескивания уменьшается до часов, что затем приводит к катастрофическим последствиям.



В буровых растворах почти всегда присутствует кислород, растворившийся в буровом растворе во время его приготовления и обработки, причем несколько его миллиграммов на 1л достаточно для того, чтобы вызвать сильную коррозию.

Для кислородной коррозии характерна питтинговая форма в связи с образованием кислородных элементов на участках, покрытых ржавчиной или другими осадками.

Кислородная коррозия резко усиливается с *повышением температуры*, на неё *влияет также соленость раствора*. Рассолы и буровые растворы на минерализованной воде более агрессивны, растворы на пресной воде, из-за более высокой электропроводности. Однако при *очень высокой солености скорость коррозии снижает-*



При  $\text{pH} < 4$  и  $\text{pH} > 12$  скорость кислородной коррозии максимальна.

Необходимые мероприятия для подавления коррозии:

- Снижение до минимума поступления воздуха в буровой раствор на всех этапах промывки;
- Осуществлять контроль полевым тестированием или приборными методами (измерители поляризационного сопротивления или резистометрические);
- Применение поглотителей  $\text{O}_2$  (реагент **OS-1L**);
- Применение ингибиторов кислородной коррозии аминного типа с целью гидрофобизации поверхности труб



В буровых растворах на водной основе присутствуют разнообразные микроорганизмы, которые способствуют коррозии по различным механизмам воздействия.

Их разделяют на 2 большие группы: **аэробные** (жизнедеятельность в присутствии  $O_2$ ) и **анаэробные** (жизнедеятельность в отсутствие  $O_2$ ).

Более значительный ущерб наносят анаэробные бактерии *Desulfovibrio*. Они восстанавливают сульфаты, присутствующие в буровом растворе, с образованием  $H_2S$  при реакции с водородом на катоде:



Коррозии в этом случае способствует не только образующейся  $H_2S$ , но и деполяризация катода. Эти же бактерии способны разлагать реагенты на основе лигносульфонатов, отрицательно влияя на реологические и фильтрационные свойства системы.

Ферментативному разложению микроорганизмами (дрожжевыми грибами, плесенью, бактериями) подвергается крахмал и др. полимеры.

Борьба с микроорганизмами осуществляется добавлением в буровой раствор *бактерицидов (X-CIDE 102, X-CIDE 207)*.

Требования к ним: не влиять отрицательно на свойства буровых растворов, не быть коррозионно агрессивными и

# Количественная характеристика



## коррозионных процессов

---

При относительно равномерном типе коррозионного разрушения скорость коррозии может быть выражена массовым показателем коррозии (К), равным массе металла (в граммах), превращенного в продукты коррозии за единицу времени (час или сутки) с единицы его поверхности.

Скорость коррозии выражают так же глубинным показателем коррозии (П) – усреднённое проникновение коррозионного разрушения в металл в **мм/год**.

8,7

×

$$\mathbf{П} \text{ (мм/год)} = \text{-----} \mathbf{К} \text{ (г/м}^2 \text{ * час)}$$

# Количественная характеристика



## коррозионных процессов

---

Испытание бурового раствора на коррозионную активность можно осуществлять в лаборатории. Для этого применяются специальные стальные камеры (модернизированные «камеры старения»), в которых под давлением и требуемой температурой находятся испытываемые образцы в среде бурового раствора.

Для оценки коррозии в процессе бурения скважины, используют специально изготовленные образцы - стальные кольца, размещаемые в канавке муфты замкового соединения буровых труб. Рекомендуемое время экспозиции в скважине колеблется от 40 часов до 7 суток. Затем кольца извлекают, очищают от продуктов коррозии и определяют потерю их массы. Точность взвешивания до и после испытаний необходима до 0,0001г. Этим

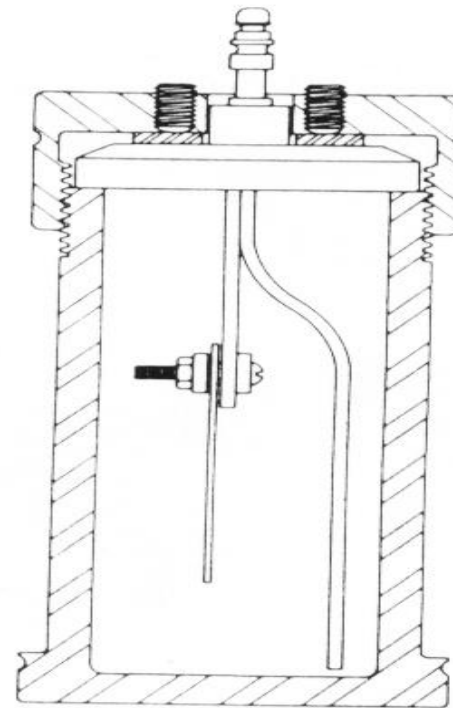


# Количественная характеристика коррозионных процессов

---

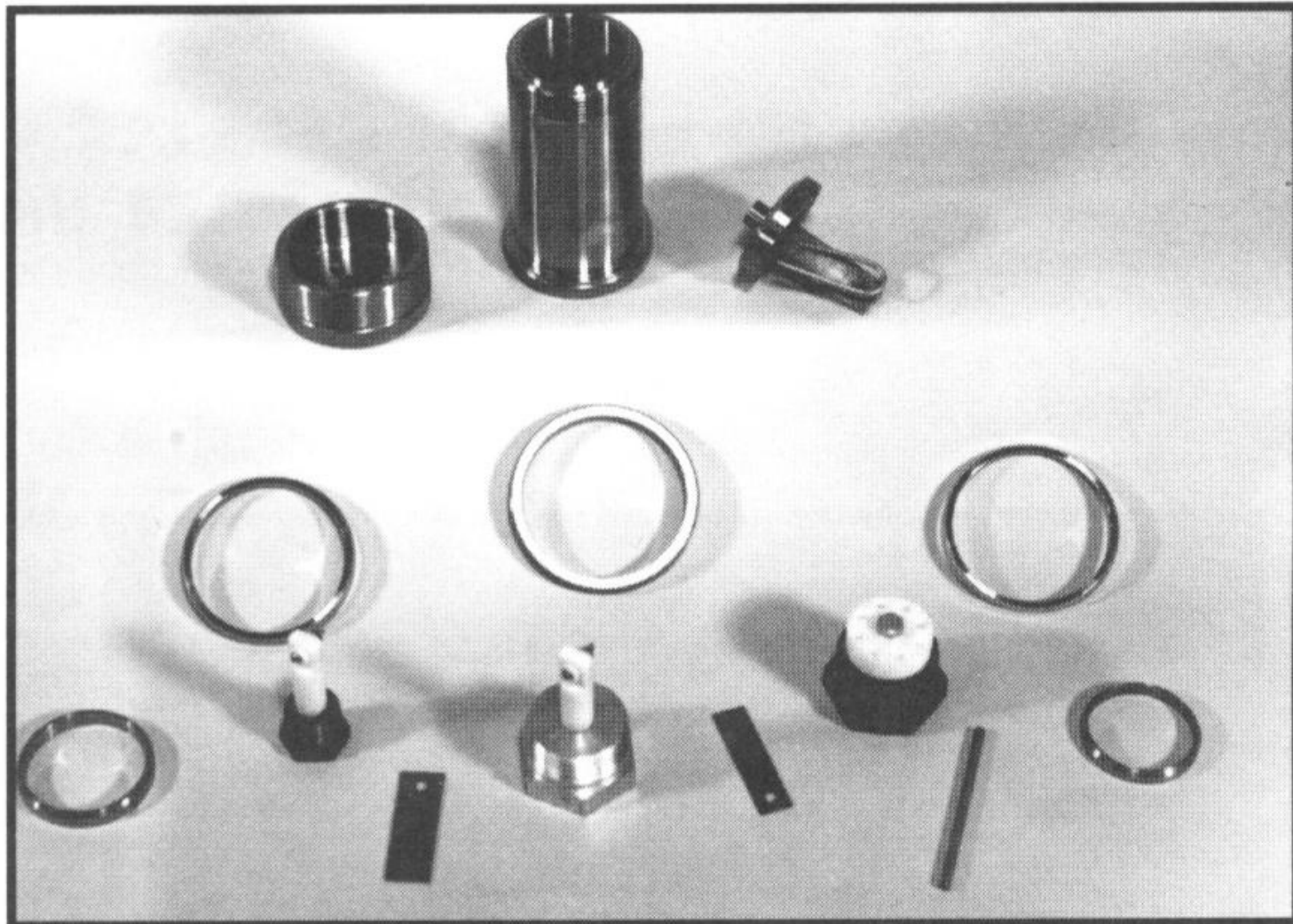


- Схематическое изображение модифицированной камеры старения для проведения коррозионных испытаний в условиях высоких температуры и давления. На след. слайде показаны компоненты камеры для коррозионных испытаний.



# Количественная характеристика коррозионных процессов

---





---

Широко применяются следующие методы защиты металлических конструкций от коррозии:

1. Защитные покрытия
2. Обработка коррозионной среды с целью снижения коррозионной активности.
3. Защита металлов электрохимическая.
4. Разработка и производство новых металлических конструкционных материалов.



- 
5. Переход в ряде конструкций от металлических к химически стойким материалам (ВМС, стекло, керамика и др.).
  6. Рациональное конструирование и эксплуатация металлических конструкций и деталей.
  7. Профессиональный подбор материального оформления оборудования или его частей.

# Факторы влияющие на коррозию

---



- pH
- Минерализация
- Давление
- Температура
- Бактерии
- Растворенные в растворе газы  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2S$   
являются основной причиной коррозии

# Контроль Коррозии в бурении

---



- pH 8.3 –9.0
- Предотвращение аэрации раствора
- Использование ингибиторов коррозии
- Использование бактерицидов
- Проведение тестовых испытаний по контролю коррозионной агрессивности рабочих сред

# ИНГИБИТОРЫ КОРРОЗИИ

---



*Ингибиторы коррозии*, вещества, введение которых в относительно небольших количествах в агрессивную среду, смазку, полимерное покрытие или упаковочный материал вызывает заметное замедление коррозии.

Условно подразделяются на *адсорбционные* и *пассивирующие*. Первые защищают металл благодаря воздействию на кинетику электродных процессов, происходящих при коррозии. *Пассивирующие* способствуют образованию на металле оксидных, гидроксидных и др. пленок и переводят металл в пассивное состояние.

# ИНГИБИТОРЫ КОРРОЗИИ

---



Торможение коррозионного процесса м.б. обусловлено:

- непосредственным исключением поверхности, покрытой ингибитором коррозии, из коррозионного процесса;
- изменением структуры двойного электрического слоя;
- блокировкой активных центров;
- изменением условий адсорбции участников коррозионного процесса.

Для каждого применяемого ингибитора коррозии имеется технический бюллетень, где оговариваются его назначение, свойства и условия применения.



# ИНГИБИТОРЫ КОРРОЗИИ

---



Различают ингибиторы **кислотной коррозии** и ингибиторы **атмосферной коррозии** (т.н. летучие ингибиторы).

Последние обладают повышенной упругостью пара, что позволяет им насыщать окружающую металл атмосферу или пространство между металлом и упаковочным материалом.

Применение ингибиторов коррозии – эффективный метод борьбы с коррозией, особенно в нефте- и газодобывающей промышленности.

# ИНГИБИТОРЫ КОРРОЗИИ

---



- **CONQOR 101** Вододиспергируемый пленкообразующий амин  
(для пресных надпакерных растворов)
- **CONQOR 202 B** Пленкообразующий амин (для пресных и минерализованных растворов)
- **CONQOR 303A** Растворимый в воде/рассолах электролитов амин  
(для NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub>, CaBr<sub>2</sub> рассолов)
- **CONQOR 404** Органофосфорный состав для замедления  
коррозии в пресных и минерализованных растворах

# ИНГИБИТОРЫ КОРРОЗИИ



- **SI-1000** органический фосфат ингибитор адсорбции минералов результатов коррозии(для пресных растворов и растворов электролитов)
- **SULF-X** Оксид цинка. Нейтрализатор сероводорода для растворов на водной и нефтяной основе
- **X-CIDE 102** Глютералдексайд, бактерицид для растворов на водной основе и рассолов электролитов
- **X-CIDE 207** Триазин, бактерицид для растворов на водной основе и рассолов электролитов
- **OS-1L** Нейтрализатор (окислитель) кислорода для пресных и минерализованных растворов