Институт физической химии и электрохимии РАН им. А.Н. Фрумкина
/Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS/

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СКОРОСТИ РАЗВИТИЯ ЛОКАЛЬНЫХ КОРРОЗИОННЫХ ПОВРЕЖДЕНИЙ ТРУБНЫХ СТАЛЕЙ В РАСТВОРАХ, ИМИТИРУЮЩИХ ГРУНТОВЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТ

Рыбкина А.А., Гладких Н.А., Петрунин М.А., Маршаков А.И. /ИФХЭ РАН/
Богданов Р.И., Ряховских И.В. /ООО «Газпром ВНИИГАЗ»/
Арабей А.Б. /ПАО «Газпром»/

Москва

6-8 июня 2018 г.

Табл. 1 *Химический состав образцов сталей производства ХТЗ и Mannesman*

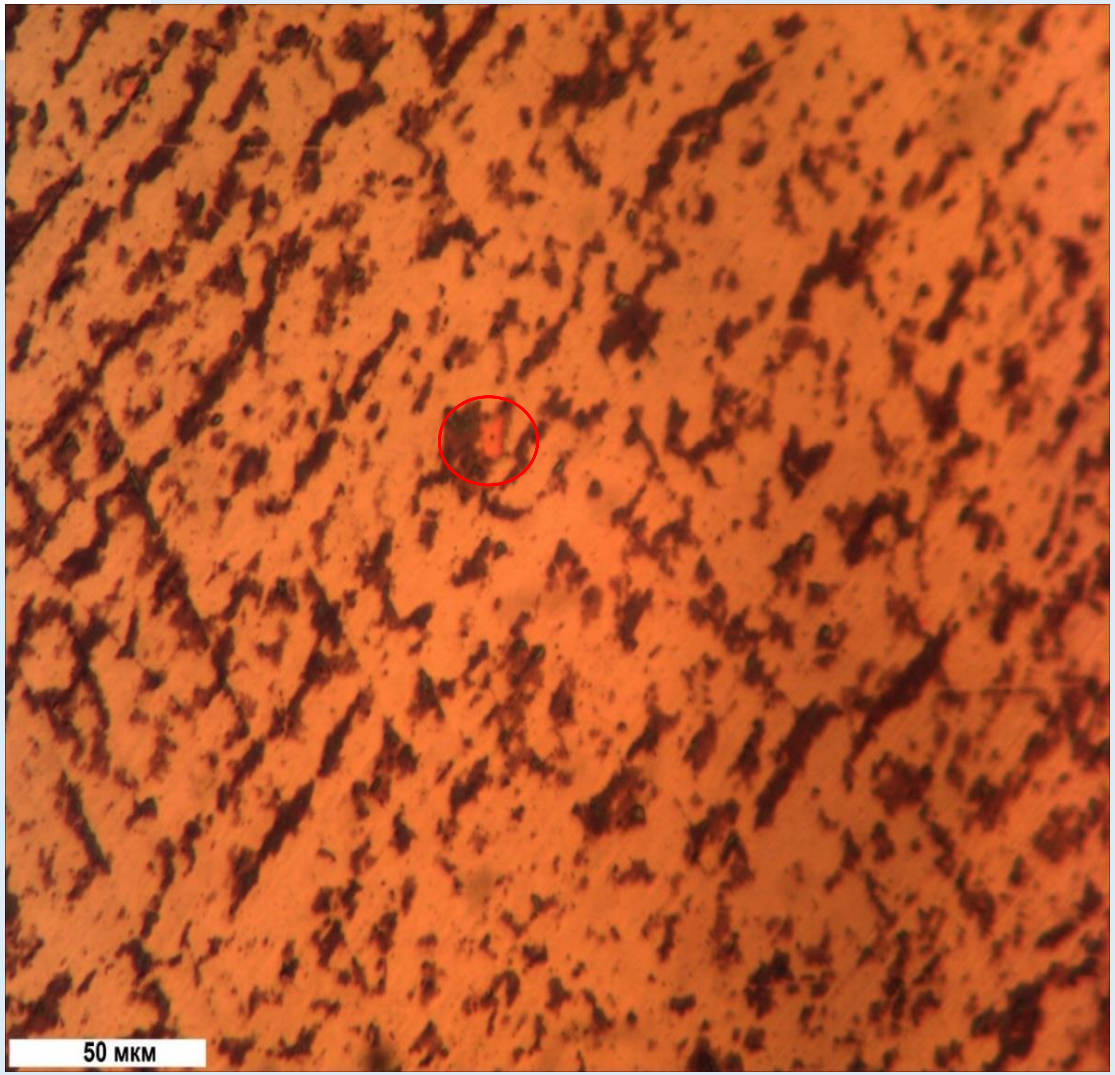
Сталь	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Al	Ti	V	Nb
ХТЗ	0,115	0,34	1,63	0,021	0,003	0,04	0,02	0,007	0,030	0,07	-	-
Mannesman	0,08	0,48	1,63	0,023	0,003	0,024	0,013	0,008	0,033	-	0,076	0,027

Табл. 2 *Состав электролитов*

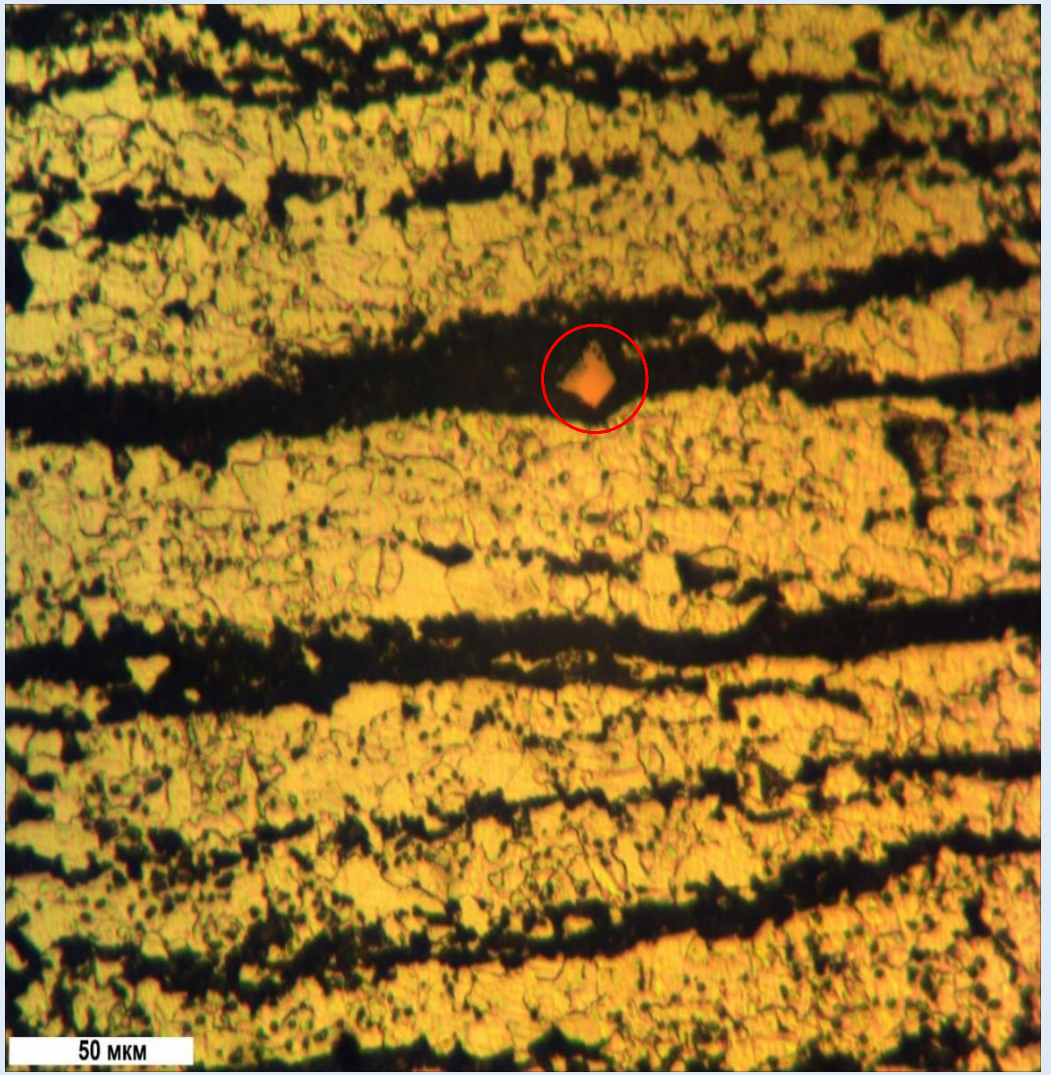
Компонент	Состав, мг/л		
	NS4	C2	NOVATW
KCl	122	3,5	15
$NaHCO_3$	483	19,5	437
$CaCl_2\ 2H_2O$	181	33,8	-
$MgSO_4\ 7H_2O$	131	56,38	-
$CaCO_3$	-	60,6	230
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	-	-	35
pH	***7.0***	***6.3***	***7.1***

Морфология поверхности стали ХТЗ в растворе NS4

Увеличение х500.

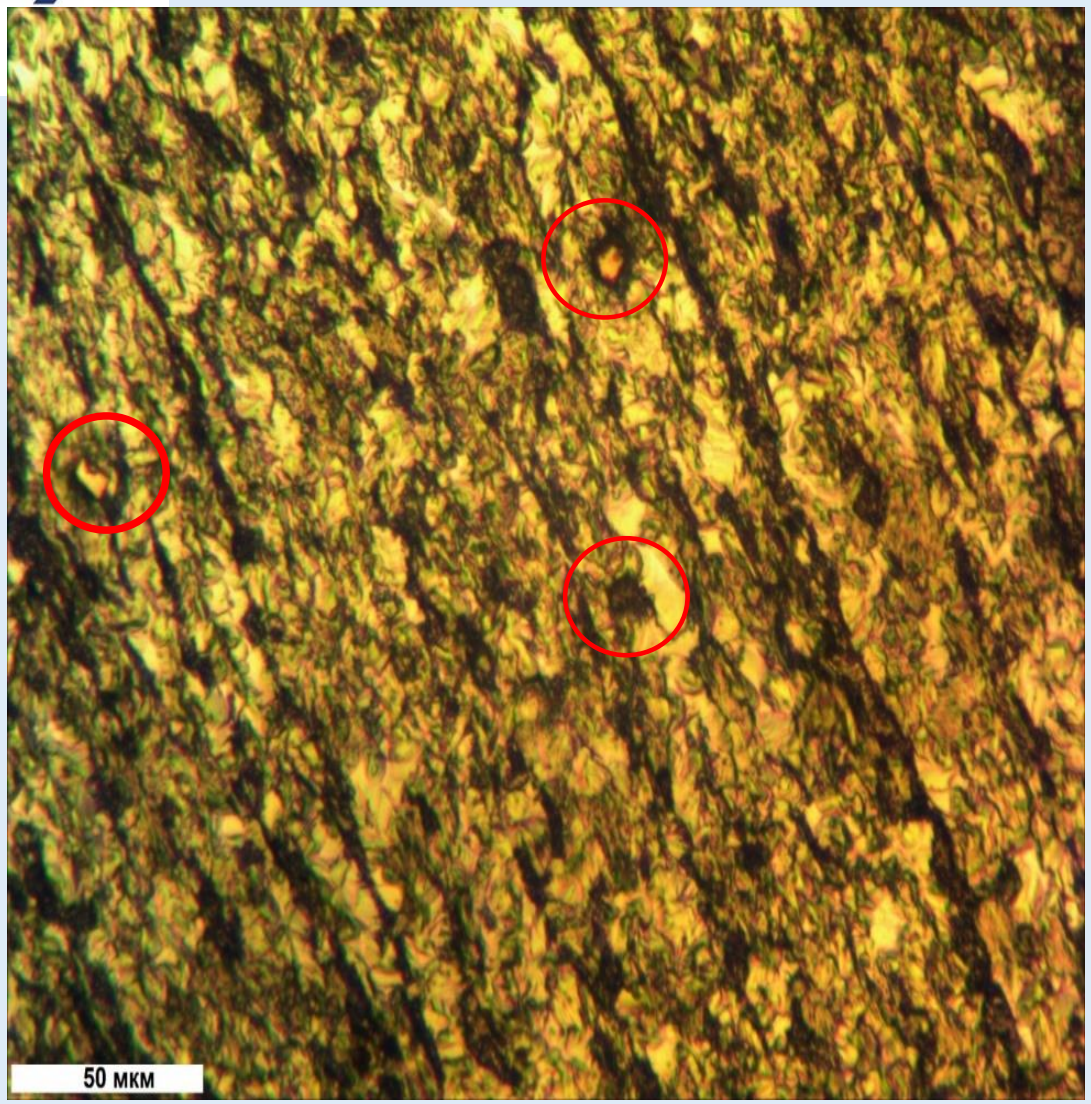


48 часов

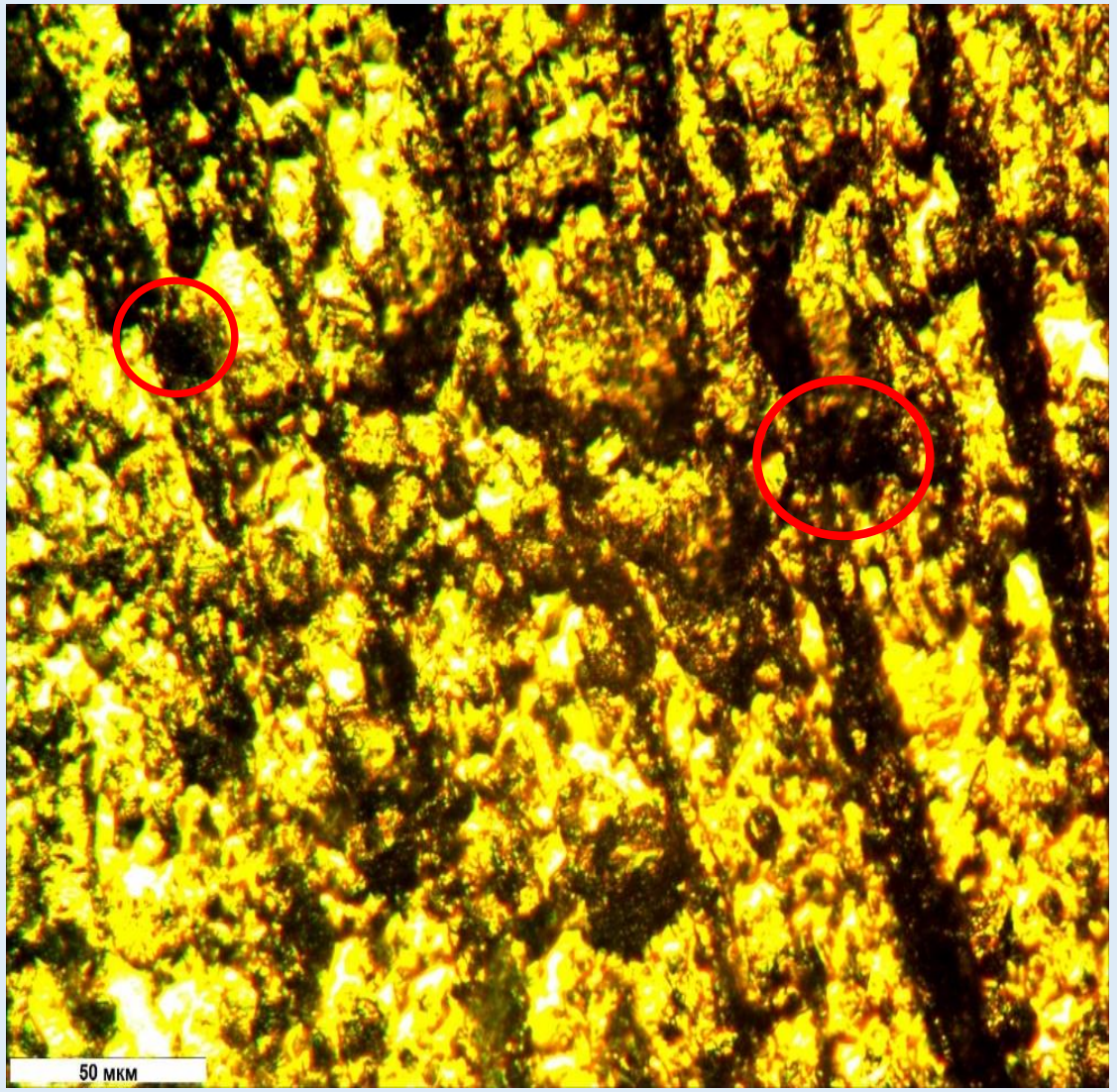


96 часов

Морфология поверхности стали ХТЗ в растворе NS4
Увеличение х500.

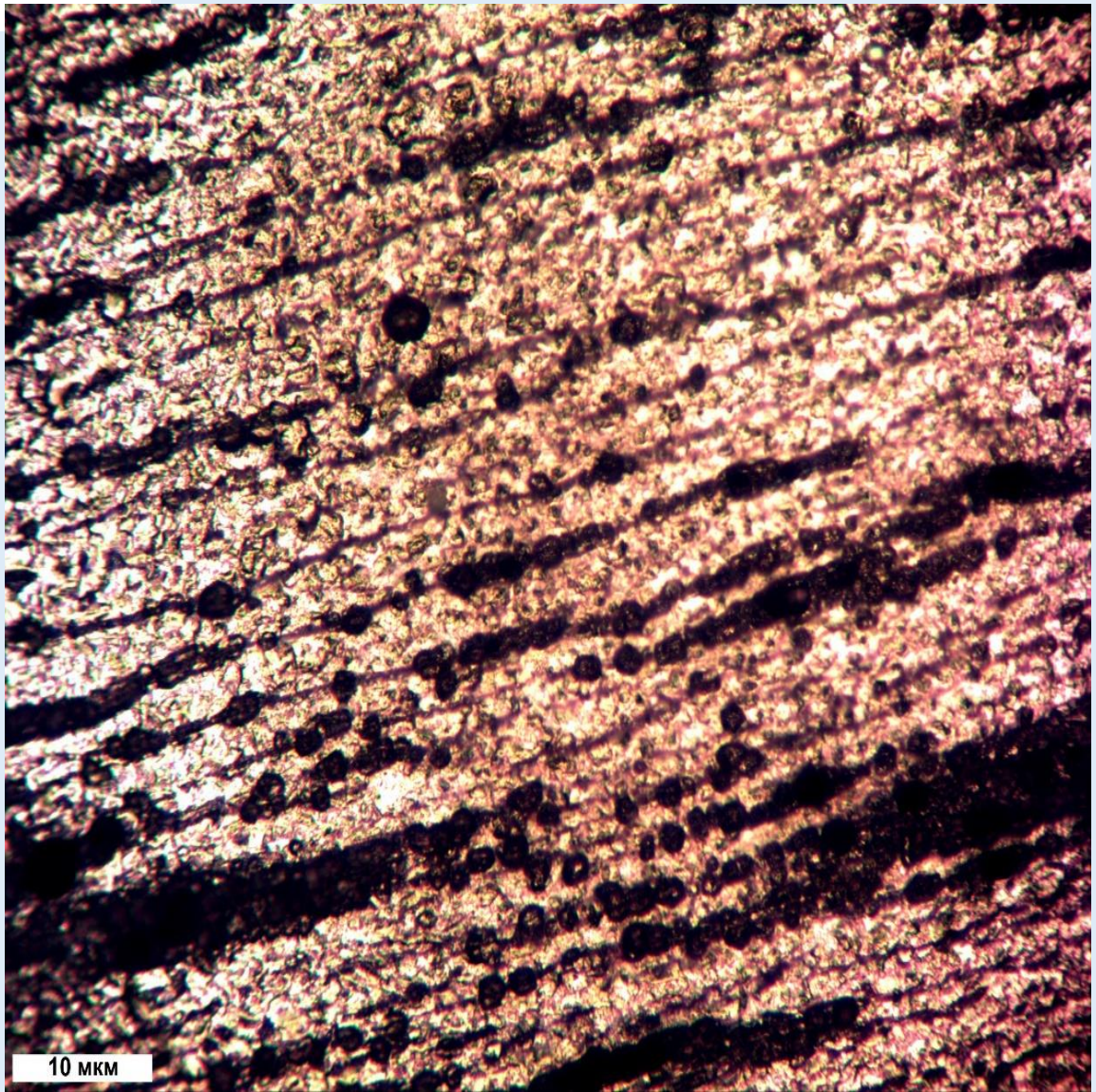


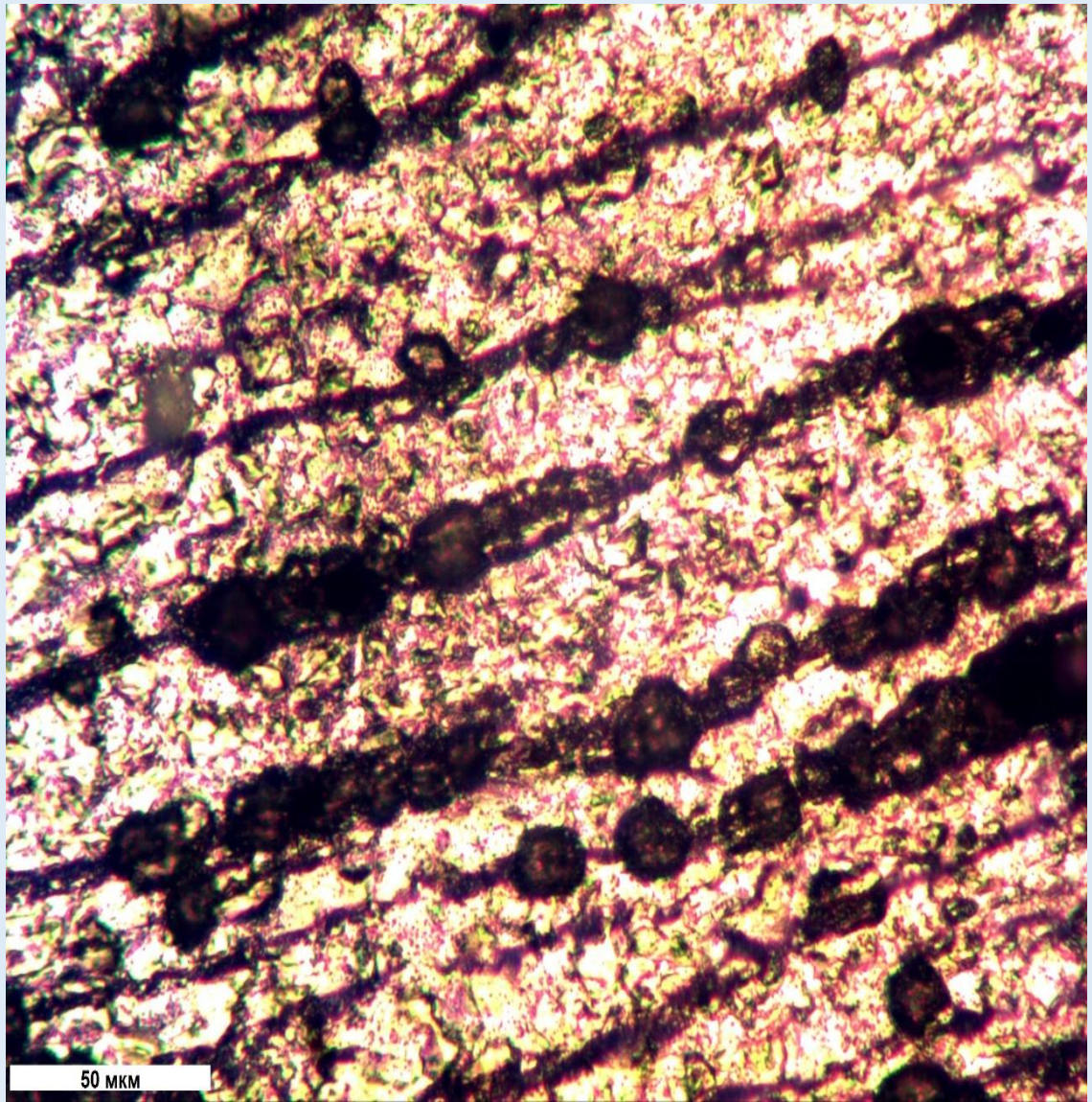
8 суток



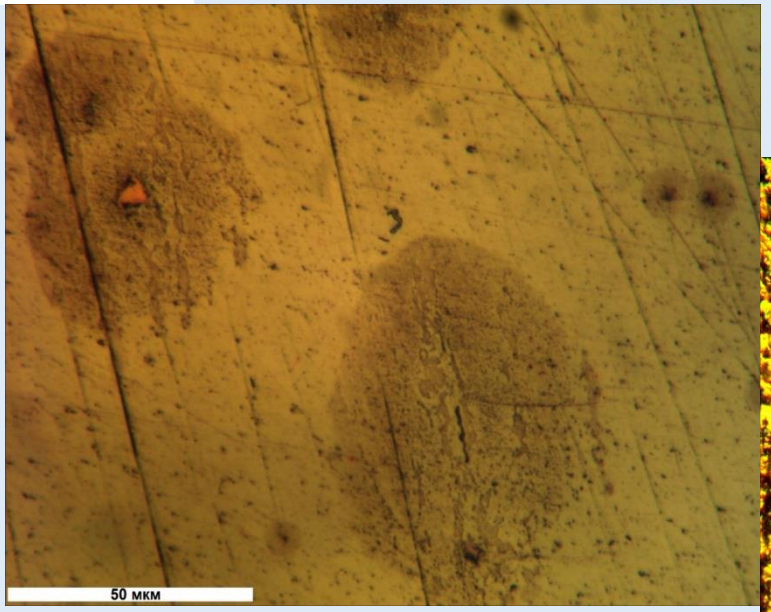
17 суток

Морфология поверхности стали ХТЗ в растворе NS4, продолжительность экспозиции 24 суток. Увеличение х500.

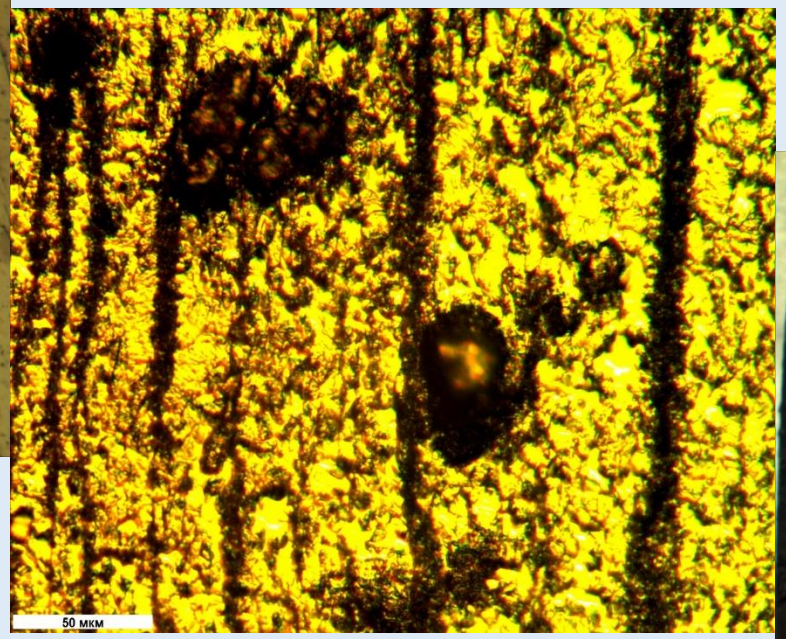




Морфология поверхности стали ХТЗ растворе NOVATW



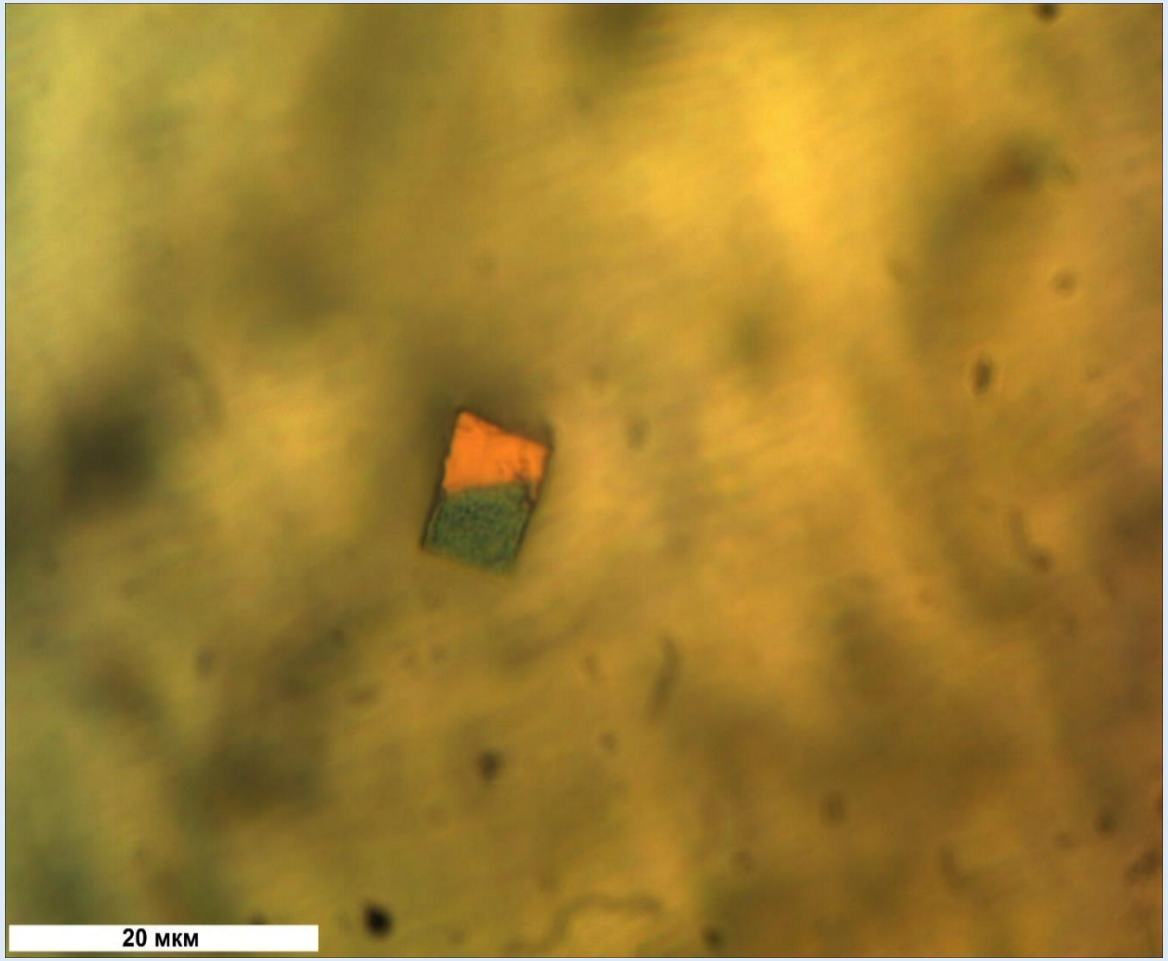
96 часов
увеличение х500



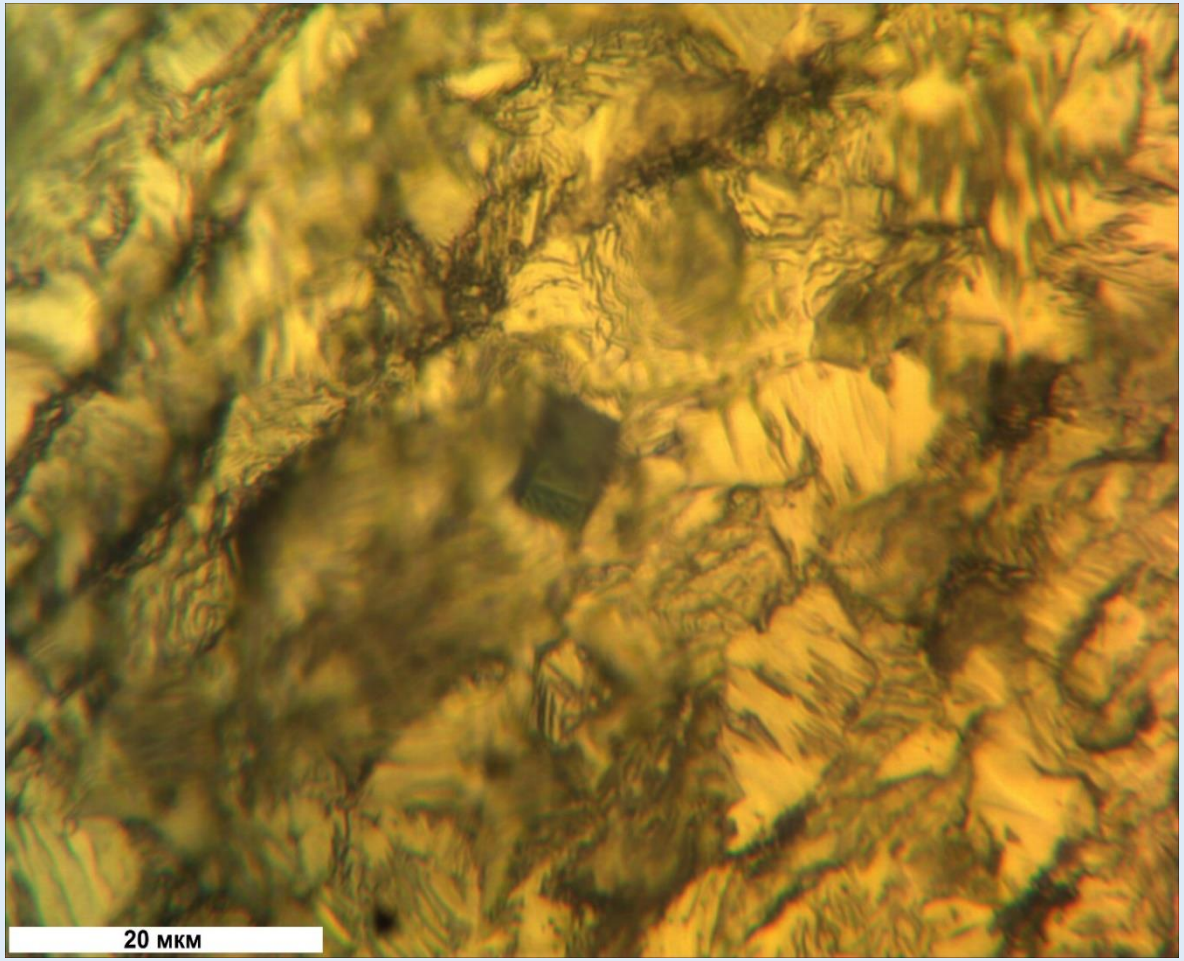
17 суток
увеличение х500

24 сутки
увеличение х25

Морфология поверхности стали Mannesman в растворе С2, Продолжительность экспозиции 8 суток. Увеличение х2000.



Резкость на включение

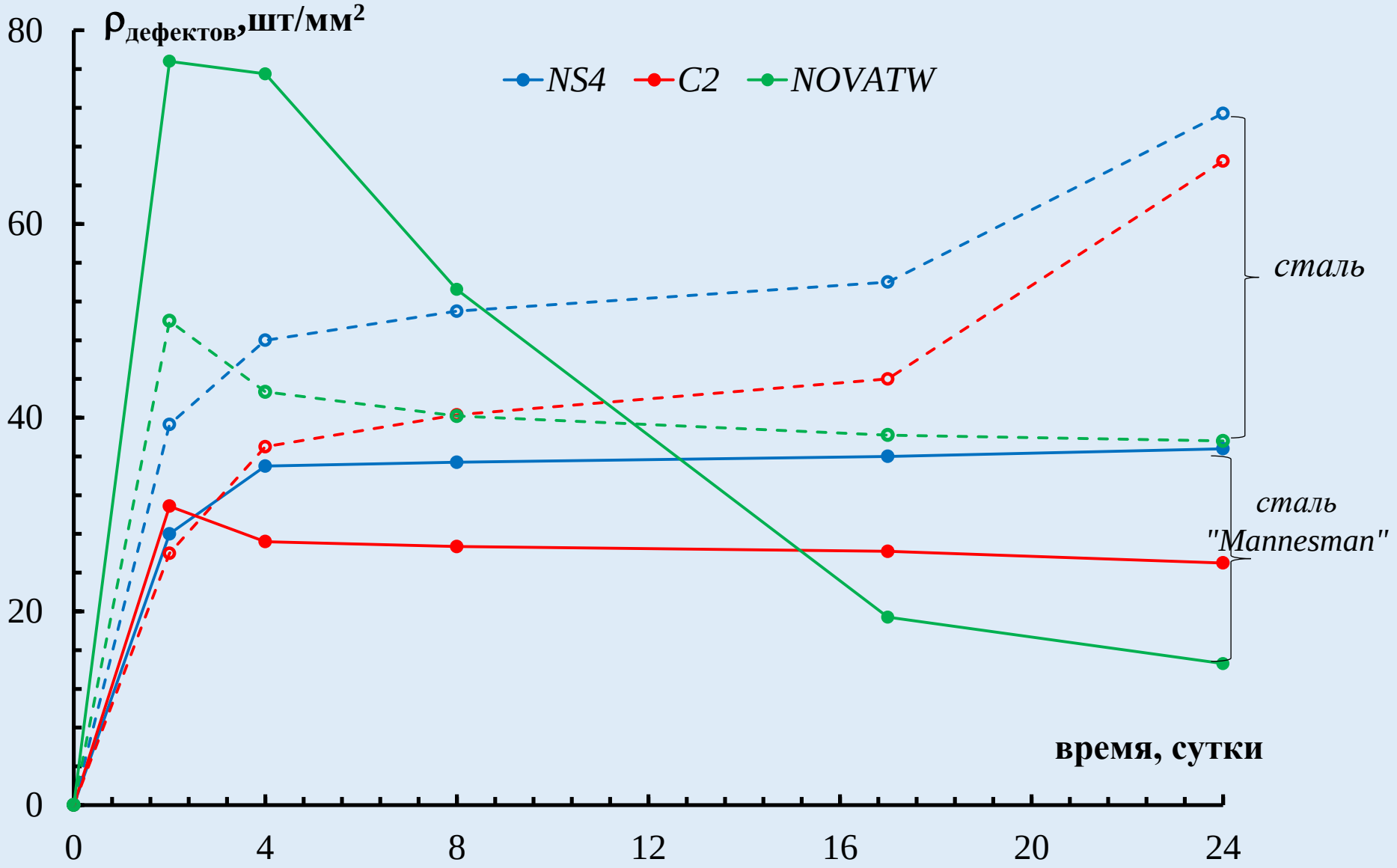


Резкость на горизонт поверхности

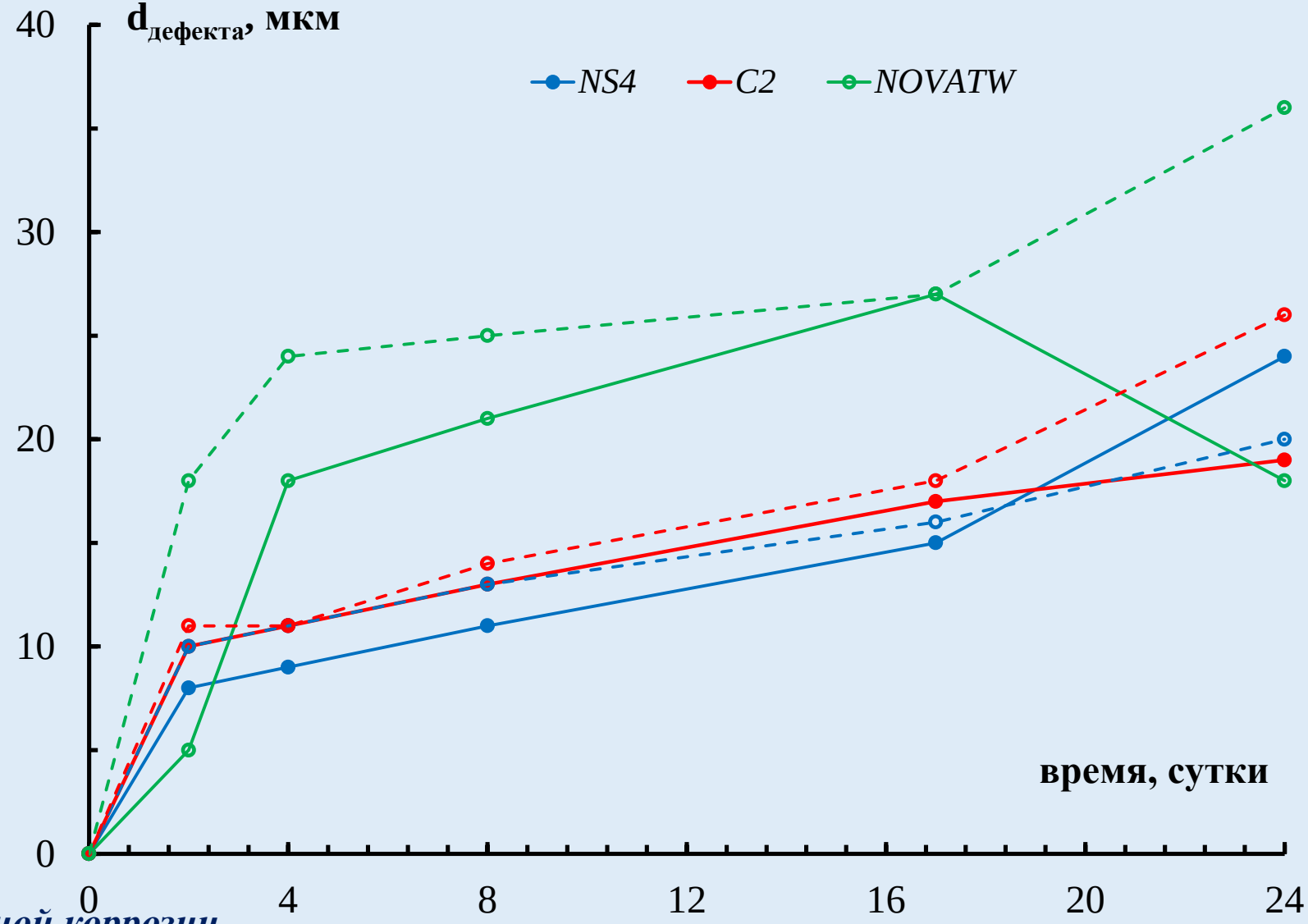
Табл. 3 Величины глубины питтинга на трубных сталях после 24 суток испытаний в исследуемых средах

Марка стали	Глубина питтинга, мкм		
	Раствор NS4	Раствор С2	Раствор NOVATW
Период испытаний 0-4 сутки			
Mannesman / ХТЗ	5		
Период испытаний 4 - 24 сутки			
Mannesman	8	10	4
ХТЗ	9	14	5

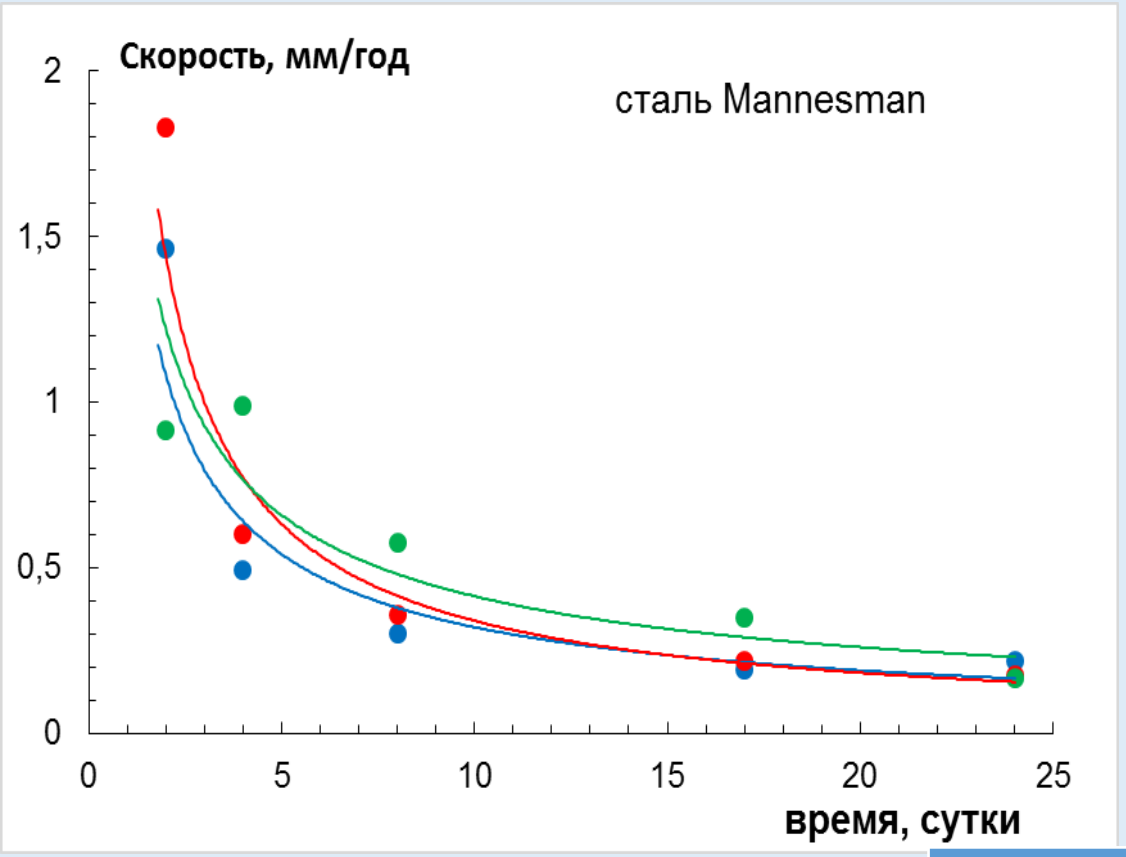
Зависимости изменения плотности дефектов во времени

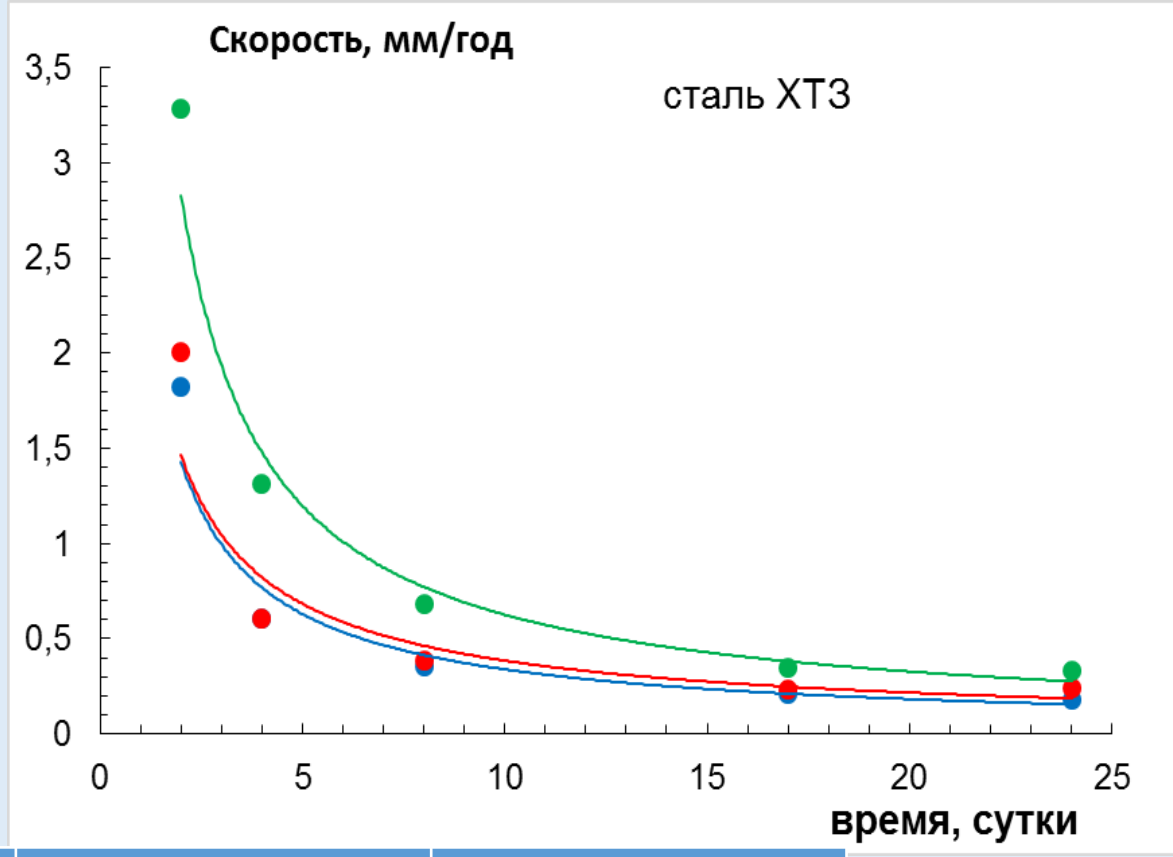


Зависимости роста среднего диаметра отдельного дефекта во времени (сплошная линия - Mannesman, пунктир – ХТЗ).



Зависимости скорости роста питтингов на поверхности трубных сталей





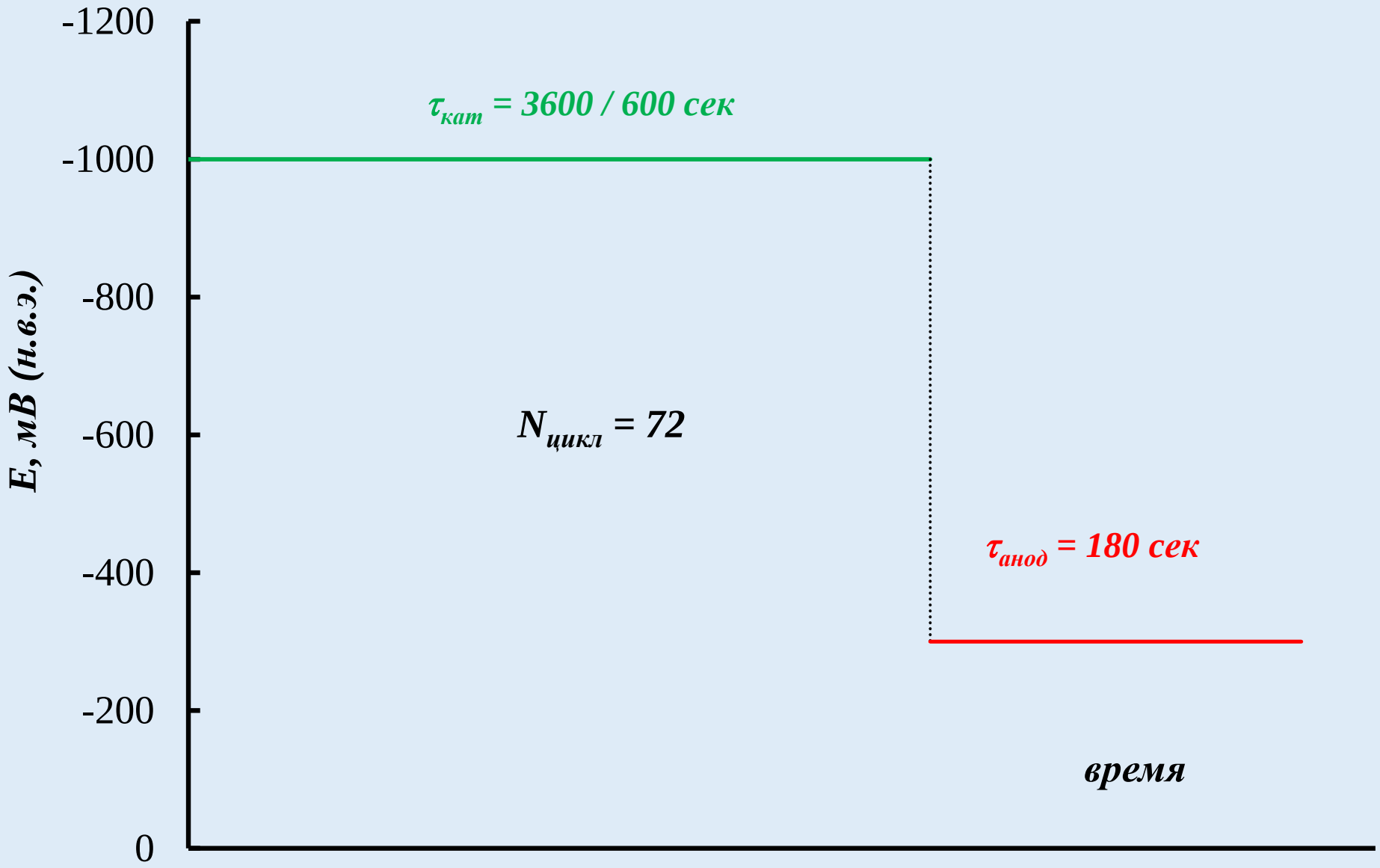
$$V = K\,t^{-n}$$

Раствор	K	n
Mannesman		
NS4	1,825	0,243
C2	2,679	0,102
NOVATW	1,943	0,327
XT3		
NS4	2,660	0,104
C2	2,603	0,169

***Табл. 4* Величины средней скорости роста питтинга на трубных сталях при потенциале коррозии в исследуемых средах**

Марка стали	Средняя скорость роста питтинга, мм/год		
	Раствор NS4	Раствор C2	Раствор NOWATW
Период испытаний 0 - 2 сутки			
Mannesman	1,46	1,83	0,91
ХТЗ	1,83	2,01	3,29
Период испытаний 0 - 4 сутки			
Mannesman	0,49	0,60	0,97
ХТЗ	0,60	0,60	1,31
Период испытаний 0 - 8 сутки			
Mannesman	0,30	0,36	0,58
ХТЗ	0,37	0,38	0,68
Период испытаний 0 - 17 сутки			
Mannesman	0,19	0,22	0,35
ХТЗ	0,21	0,23	0,35
Период испытаний 0 - 24 сутки			
Mannesman	0,22	0,17	0,16
ХТЗ	0,18	0,24	0,33

Схема циклирования ступени потенциала



Значения плотности дефектов и среднего диаметра питтинга в зависимости от состава среды и продолжительности катодного полупериода ступени потенциала

раствор	$\tau_{кат}$, сек	$\rho_{дефектов}$, шт/мм^2	$d_{дефекта}$, мкм
Боратный буфер (pH 7,0)	600	1	2
NS4	600	31	6,7
NS4	***3600***	32	8,4
0.1M NaCl	600	41,6	7,6
35 г/л NaCl	600	43,25	10,5
NS4+10^{-2}M тиомочевины	600	35	9,4
NS4+10^{-2}M тиомочевины	***3600***	60,3	15,1
NS4+10^{-2}M тиомочевины+КР60	600	2,7	10,1

ВЫВОДЫ

Микроскопические исследования показали, что начальной стадией возникновения локальных дефектов на поверхности стали при потенциале свободной коррозии является зарождения узкой канавки вокруг неметаллического включения. С течением времени происходит расширение и углубление канавки одновременно с постепенным разрушением включения.

Во всех растворах в первые 2-4 суток происходит увеличение числа дефектов на единице поверхности металла, в дальнейшем число дефектов стабилизируется и наблюдается рост их геометрических размеров.

Оценили размер среднего диаметра локального дефекта разные периоды испытаний. Максимальные дефекты наблюдаются на стале ХТЗ в растворе NOVATW – 35 мкм. Глубина питтингов в начальный период испытаний одинакова для обеих марок стали и составляет ≈ ½ диаметра питтинга. Скорость роста питтингов тормозится со временем и через 24 суток составляет от 0,16 до 0,33 мм/год в зависимости от марки стали и электролита.

Полученные данные по скоростям роста питтингов на трубной стали использованы при построении расчетной модели коррозионного растрескивания газопроводов.

Совмещение элетрохимических и оптических методов исследования растворения трубных сталей позволило изучить промотирующее влияние добавки иона-активатора и выделения водорода на характеристики возникающих локальных дефектов.

Спасибо за внимание

Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН

лаборатория коррозии металлов в природных условиях

зав. лаб., д.х.н. Маршаков Андрей Игоревич

Тел./факс +7 495 334 98 05 , mar@ipc.rssi.ru