Самопассивация трубных сталей в нефтепромысловых средах.

Выбойщик М.А.
ТГУ, Тольятти, Россия
vma63vma@yandex.ru

г. Тольятти
2024

Научная идея работы, задачи исследований, реализация.

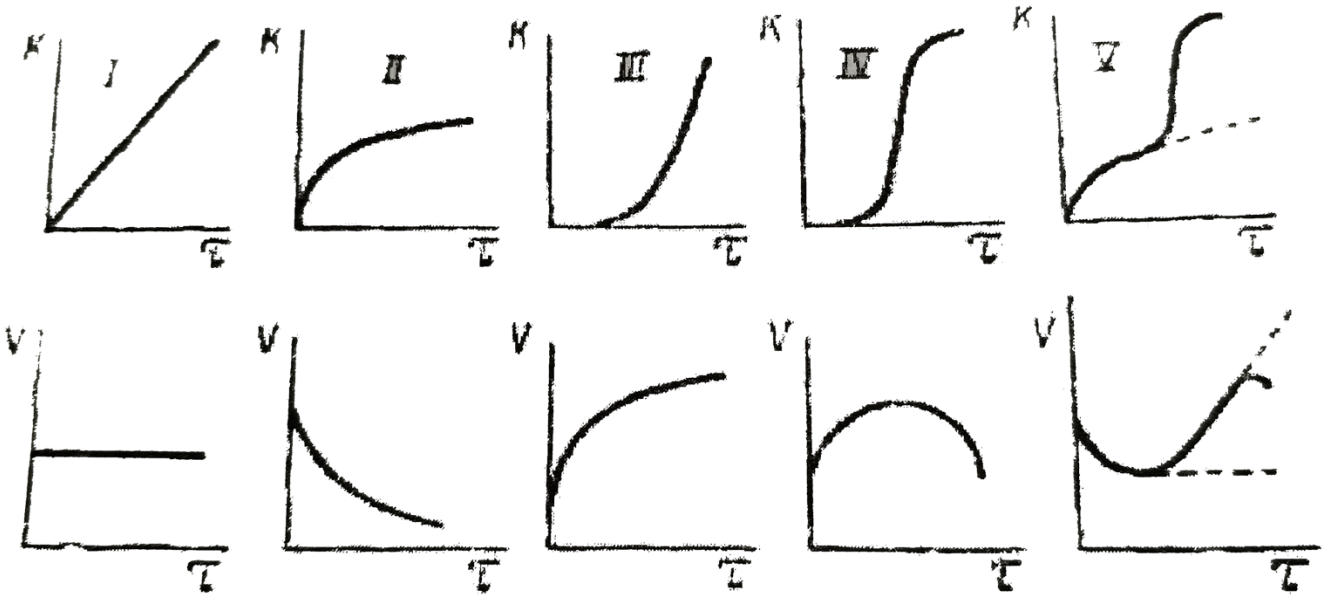
I Самопассивация – естественный процесс образования поверхностного слоя, защищающего твёрдое тело от коррозионного разрушения. Выживает тот, кто приспособился и защитил себя.

II Мы считаем, что наиболее перспективным направлением снижения интенсивности коррозионного разрушения является обеспечение самопассивации сталей в условиях эксплуатации. Для углекислотной коррозии это образование продуктов коррозии, которые обладают высокими адгезионными и когезионными свойствами, затрудняют или прекращают доступ агрессивной среды к металлу.

III Направление работ.

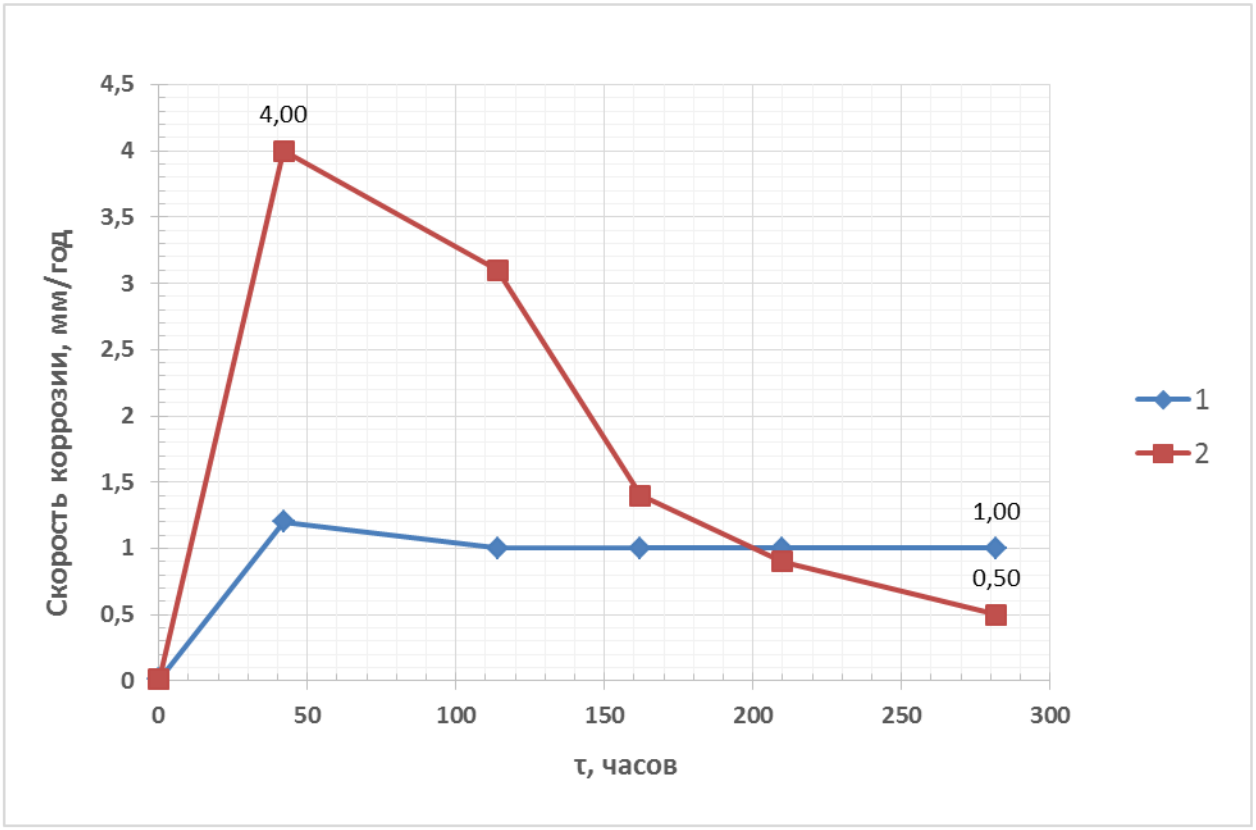
Провести анализ методов измерения скорости коррозии.
Получить зависимость изменения скорости углекислотной коррозии от времени испытаний (эксплуатации)
Реализация на примере хромосодержащих трубных сталей.

Основные типы зависимостей коррозия-время и скорость коррозии-время

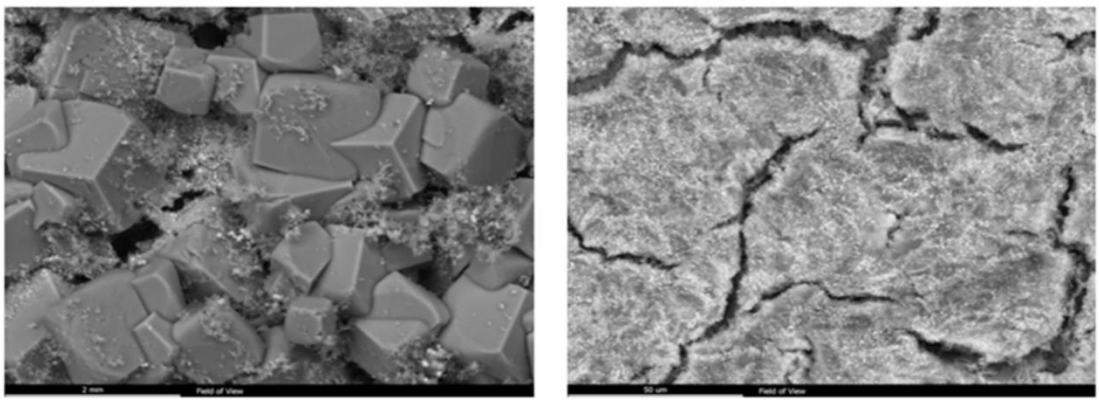


а) б) в) г) д)

Зависимость скорости коррозии от температуры испытаний



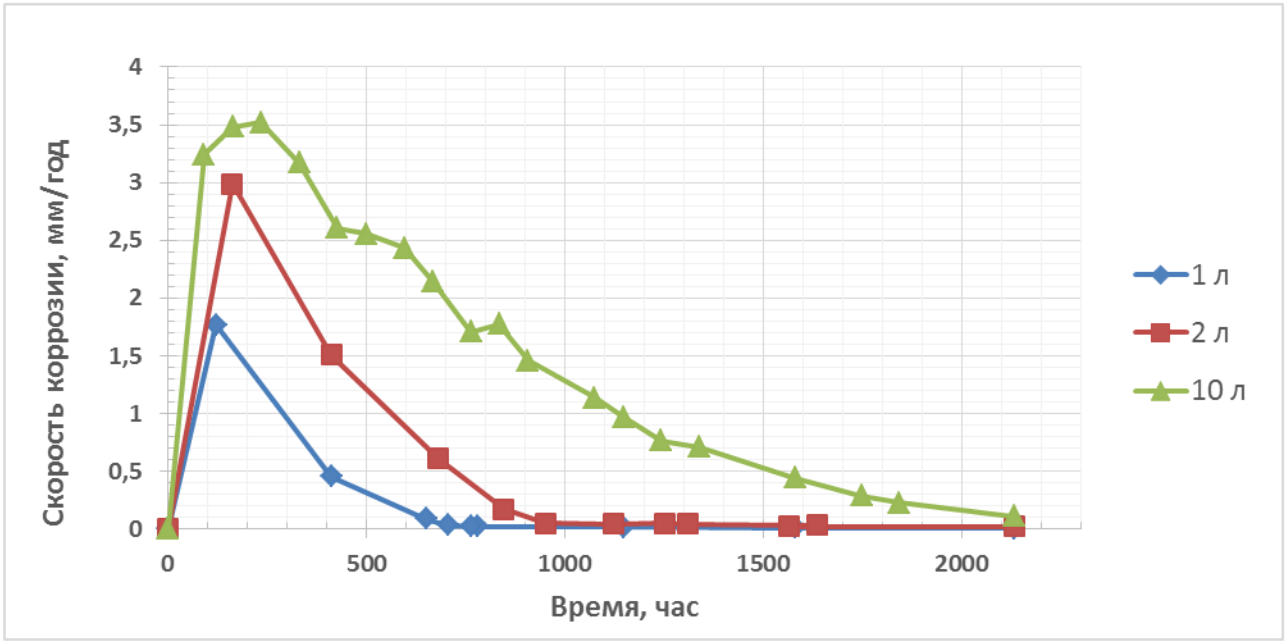
Влияние температуры испытаний на кинетику углекислотной коррозии, сталь 09Г2С: 1-22 ^{0}С; 2-65 ^{0}С



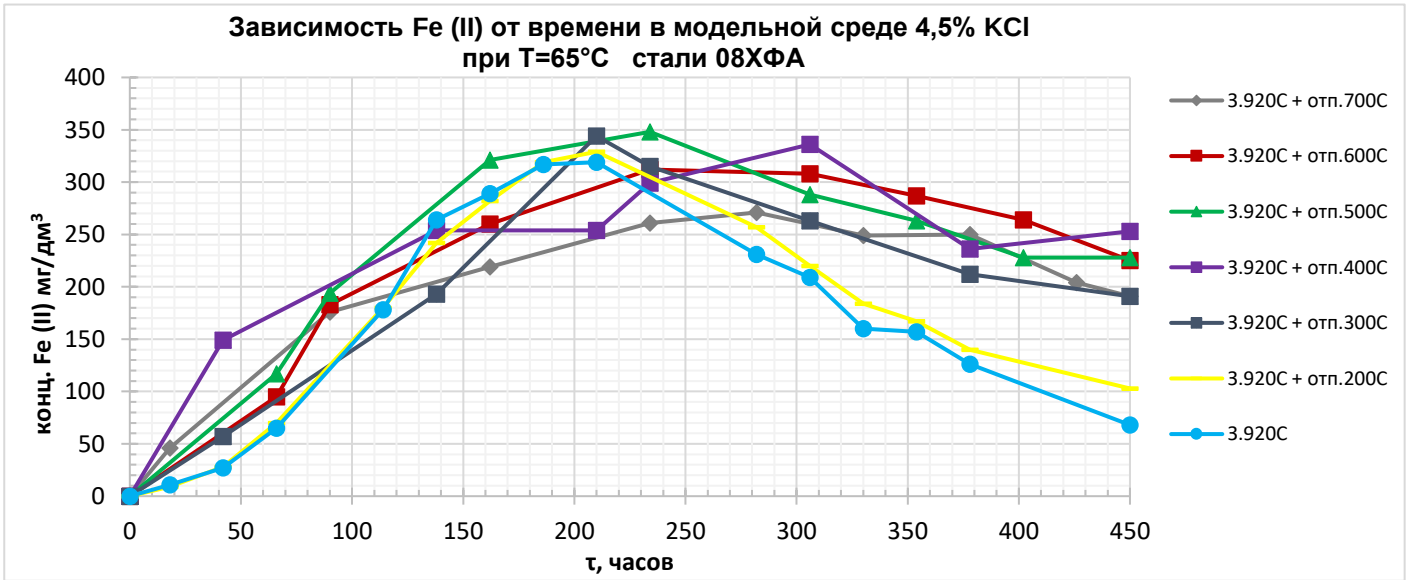
а) б)

Поверхность продуктов коррозии после испытаний при температурах: а) 65˚С и б) 22˚С.

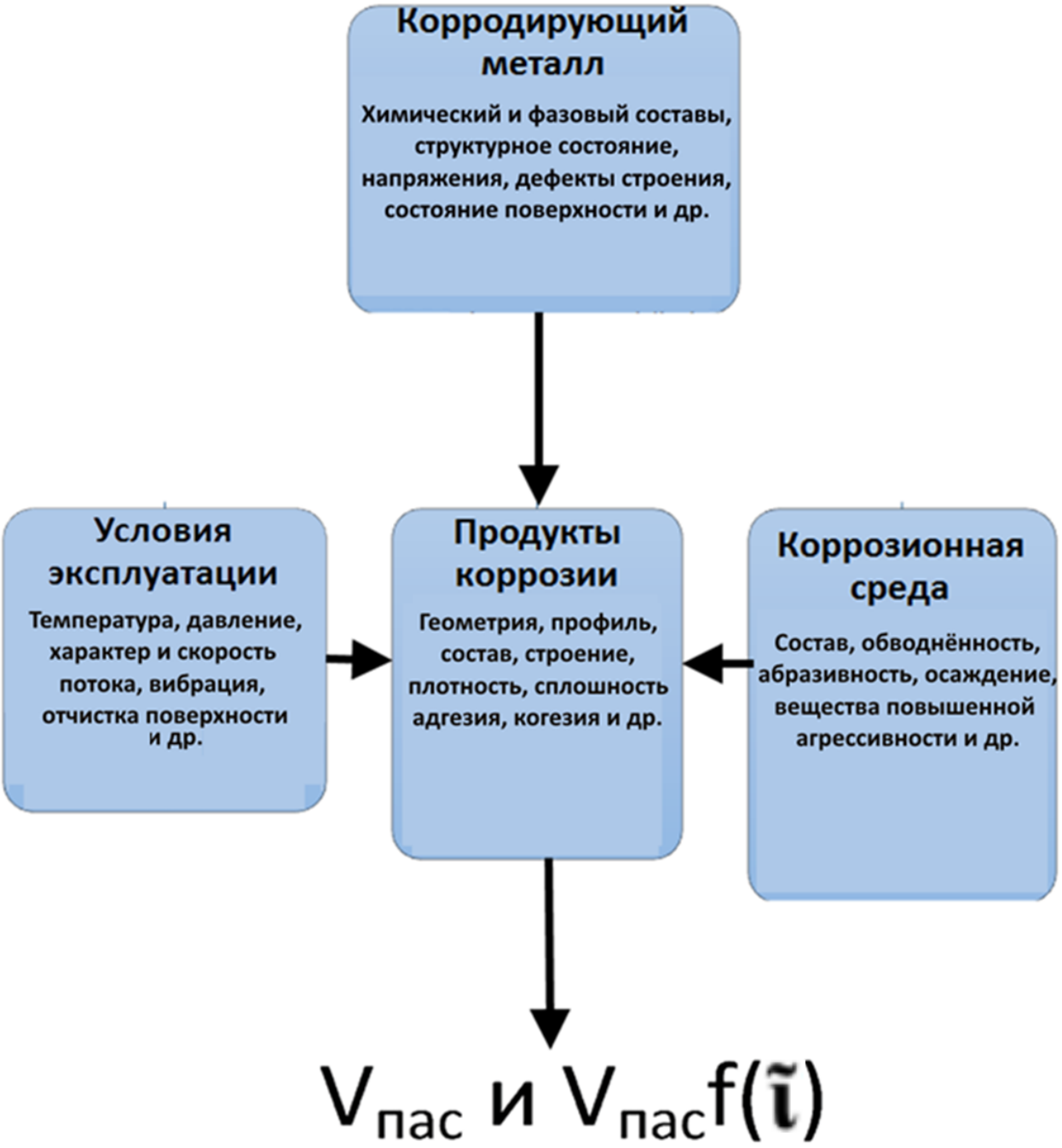
Зависимость скорости коррозии от времени испытаний (эксплуатации)



Зависимость скорости коррозии от времени испытаний. Сталь 09Г2С



Формирование пассирующего слоя



Оставь надежду на разработку аналитического описания процесса !!!!

Логистическое описание процесса

Процесс можно описать математически на основе феномнологического уравнения с двумя конкурирующими слогаемыми: рост и уменьшение скорости повреждения.

Впервые применить логистическое уравнение для описания кинетики развития коррозионного разрушения предложили И.Г.Овчинников и Л.Л.Елисеев*

$$\frac{\Delta\delta}{\Delta t} = \alpha\delta\left(1 - \frac{\delta}{\beta}\right) \qquad \delta(t=0) = 0 \ , \ (1)$$

Где δ – параметр повреждаемости, α и β – кинетические коэффициенты

Решение уравнения (1) получено д.ф.-м.н., проф. И.С. Ясниковым. В качестве параметра повреждаемости выбрана толщина коррозионного слоя и уравнение (1) представлено в виде:

$$\frac{dL}{dt} = AL - BL^2 \qquad L(t=0) = L_0 \qquad (2)$$

где *A* и *B* - кинетические феноменологические параметры, L_0 - начальная толщина коррозионного слоя, можно трактовать как начальное естественное окисление поверхности.

---

* Журнал Физика-химическая механика материалов 1981-№6-С.30-35

Логистическое описание процесса

Основные допущения данного описания:

Рост коррозионного слоя со временем происходит в линейной зависимости (первое слагаемое уравнения), а его замедление (пассивация) – по квадратичной зависимости (второе слагаемое уравнения)

Элементарные алгебраические преобразования выражения (2) и последующее решение задачи Коши с приведенным начальным условием приводят к следующей зависимости толщины коррозионного слоя от времени:

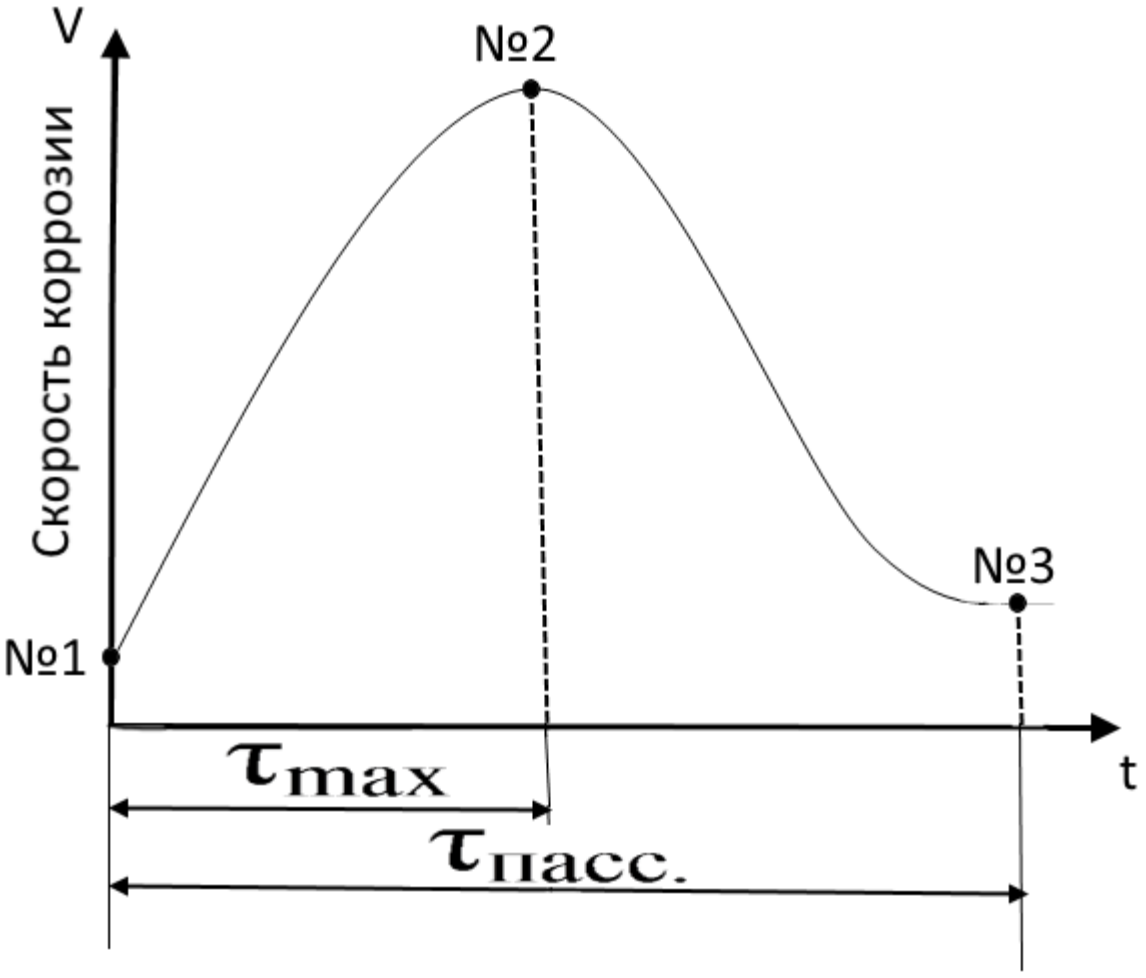
$$L(t) = \frac{L_0 A e^{At}}{A + BL_0\left(e^{At} - 1\right)} \qquad (3)$$

Дифференцируя выражение (3) по времени мы получаем зависимость скорости роста коррозионного слоя от времени:

$$V(t) = \frac{dL(t)}{dt} = \frac{A^2 L_0 \left(A - BL_0\right) e^{At}}{\left[A + BL_0\left(e^{At} - 1\right)\right]^2} \qquad (4)$$

Выражения (3) и (4) содержат три независимых параметра *A*, *B* и L_0, которые необходимо знать, чтобы восстановить ход зависимостей (3) и (4) для конкретного типа стали или сплава.

Решения уравнения и нахождение кинетических параметров



Координаты: №1-(L_0, τ=0); №2(V_{max}, τ_{max}) ; №3($V_{пасс}$, $\tau_{пасс}$)

Кинетические параметры математической модели процесса

После введения координат характерных точек получаем систему трёх уравнений с тремя неизвестными

$$\begin{cases} V_{pass} = \dfrac{4V_{\max} e^{A\tau_{pass}} e^{A\tau_{\max}}}{\left(e^{A\tau_{\max}} + e^{A\tau_{pass}}\right)^2} \\ L_0 = \dfrac{4V_{\max}}{A\left(e^{A\tau_{\max}} + 1\right)} \\ B = \dfrac{A^2}{4V_{\max}} \end{cases} \qquad (5)$$

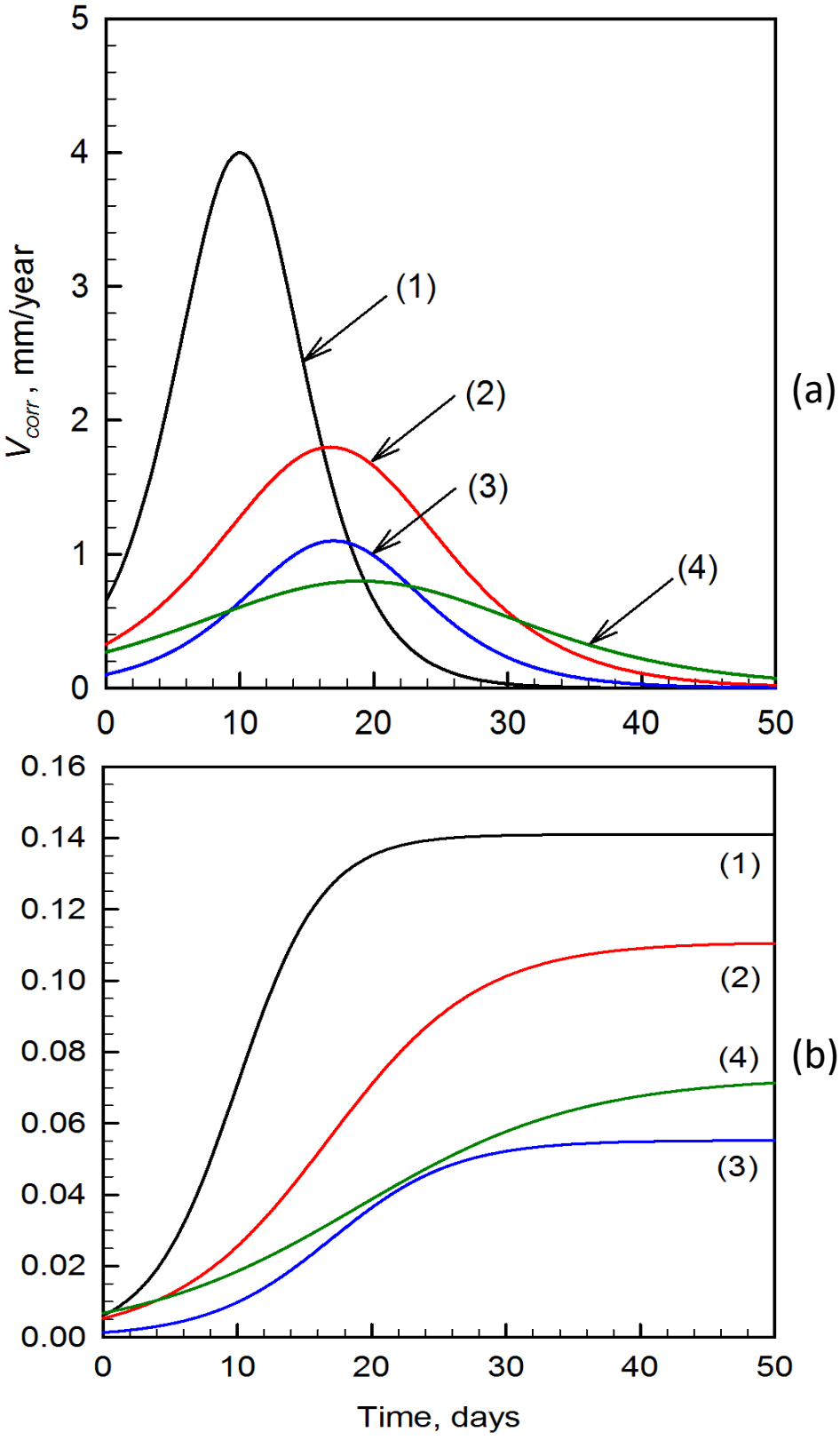
Таблица 1. Физические параметры в точках максимума скорости коррозионного повреждения и пассивирования коррозионного слоя

№	Марка стали	Содер-жание хрома, ат. %	Физические параметры в точке максимума скорости коррозионного повреждения		Физические параметры в точке пассивирования коррозионного слоя	
			τ_{max}, дней / лет	V_{max}, мм/год	τ_{pass}, дней / лет	V_{pass}, мм/год
1	09Г2С	до 0.3	10 / $2.73\cdot10^{-2}$	4.00	17 / $4.66\cdot10^{-2}$	1.46
2	13ХФА	0.5 - 0.7	16.8 / $4.59\cdot10^{-2}$	1.80	28 / $7.67\cdot10^{-2}$	0.75
3	05Х3МФ	2.3 - 2.7	17 / $4.65\cdot10^{-2}$	1.10	27 / $7.39\cdot10^{-2}$	0.40
4	15Х5М	4.5 - 6.0	19 / $5.20\cdot10^{-2}$	0.80	40 / $1.10\cdot10^{-1}$	0.22

Таблица 2. Значения кинетических параметров для исследуемых сталей

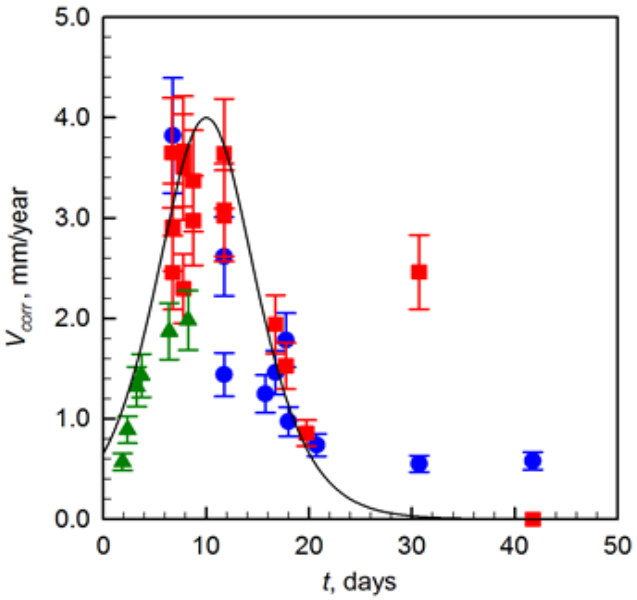
№	Марка стали	Кинетические параметры			
		A, лет$^{-1}$	B, лет$^{-1}\cdot$мм$^{-1}$	L_0, мм	L_m, мм
1	09Г2С	113.5	805.14	$6.11\cdot10^{-3}$	0.14
2	13ХФА	65.0	586.81	$5.33\cdot10^{-3}$	0.11
3	05Х3МФ	79.7	1443.66	$1.32\cdot10^{-3}$	0.05
4	15Х5М	43.8	599.51	$6.78\cdot10^{-3}$	0.07

Математическое описания развития коррозионного повреждения

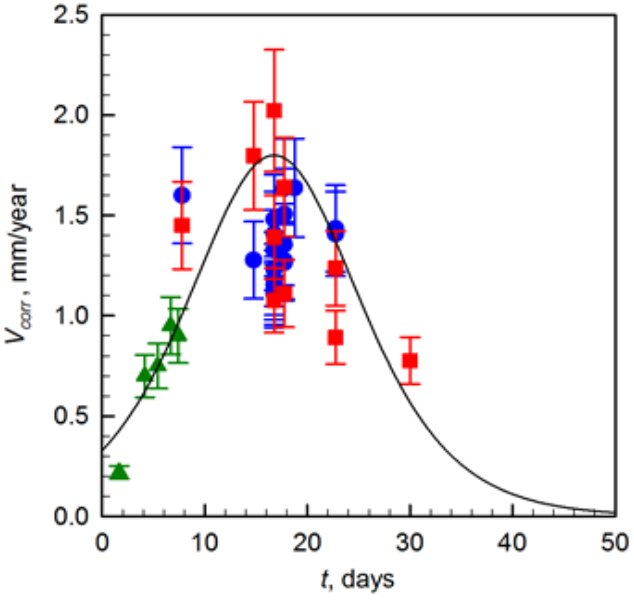


Зависимости скорости коррозионного повреждения (a) и глубины коррозионного повреждения (b) от времени воздействия агрессивной среды для сталей:
1 - 09Г2С;
2 - 13ХФА;
3 - 05Х3МФ;
4 - 15Х5М

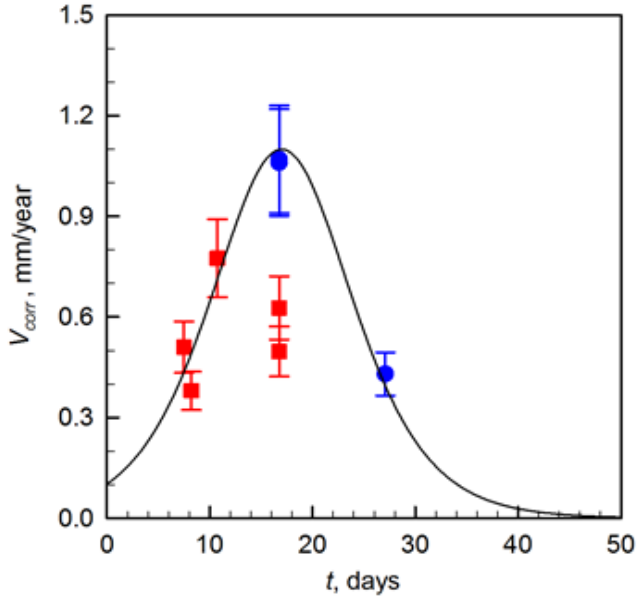
Сравнение математического описания и экспериментальных результатов.



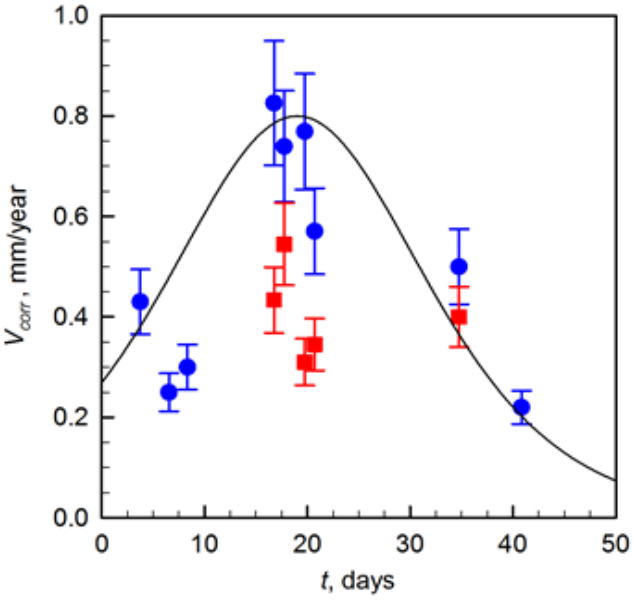
a)



b)



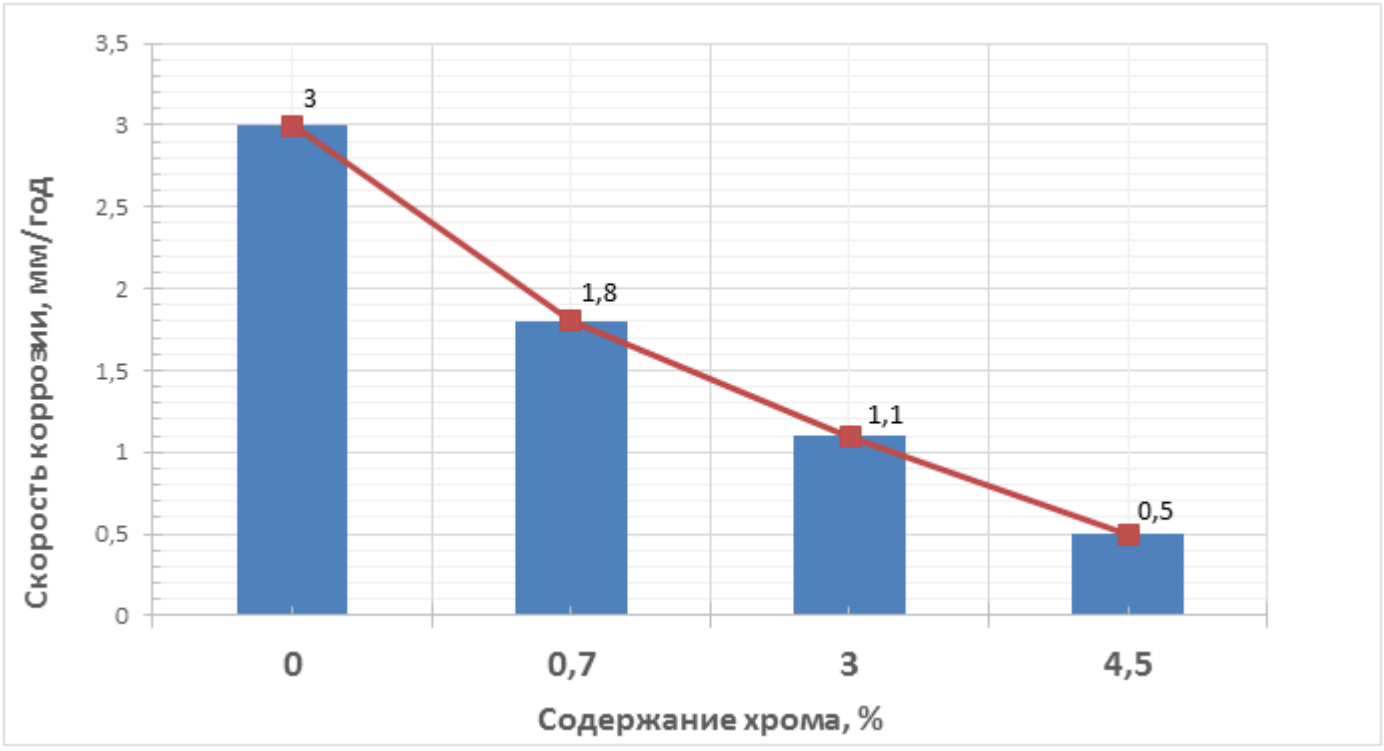
c)



d)

Сплошные кривые - математическая модель на основе логистического уравнения. Точки - экспериментальные результаты полученные разными методами : синие- гравитационный; красные – по концентрации ионов железа в коррозионной среде; зеленые- электрохимический. Стали: a) 09Г2С; b) 13ХФА; c) 05Х3МФ; d) 15Х5М.

Измерения скорости коррозии и прогнозирование разрушения



Влияние содержания хрома на коррозионную стойкость трубных сталей 09Г2С,13ХФА, 05Х3МФ,15Х5М.

Благодарю за внимание