

**МИНИСТЕРСТВО НЕФТЯНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ
ВНИИСПТнефть**

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

**МЕТОДИКА
ОПРЕДЕЛЕНИЯ И ОЦЕНКИ ЛОКАЛЬНОЙ КОРРОЗИИ
ПРИ ЛАБОРАТОРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЯХ
РД 39 - 30 - 655 - 81**

1982

Министерство нефтяной промышленности

УТВЕРЖДЕН
Первым заместителем министра
нефтяной промышленности

В.И.Игровским

24 декабря 1981 г.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ
МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ И ОЦЕНКИ ЛОКАЛЬНОЙ
КОРРОЗИИ ПРИ ЛАБОРАТОРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

РД 39-30-665-81

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

Методика определения и оценки локальной коррозии при лабораторных исследованиях

РД 39-30-655-81

Вводится впервые

Приказом Министерства нефтяной промышленности от "6" мая 1982 г. № 227
Срок введения установлен с I мая 1982 года
Срок действия до 1987 года

Настоящая методика предназначена для использования в научно-исследовательских институтах, занимающихся изучением характера коррозии в агрессивных минерализованных средах и оценкой эффективности ингибирования нефтегазопромыслового оборудования.

В основу методики положены гравиметрические, оптические и электрохимические измерения, позволяющие в своей совокупности судить о процессах коррозии, протекающих в условиях функционирования гальванопар железо-сульфид железа и пар дифференциальной аэрации, а также оценивать влияние ингибиторов коррозии на локализацию процессов коррозии. Данная методика распространяется преимущественно на изучения язвенной и питтинговой коррозии.

Данная методика разработана в отделе защиты металлов от коррозии ВНИИСПНефть М.Д.Гетманским, Ю.Г.Рождественским, Д.П.Худяковой, А.А.Шестаковым.

1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

1.1. Лабораторные испытания проводятся с целью исследования влияния состава коррозионных сред, содержания

в них агрессивных компонентов (O_2, H_2S) на процесс локализации коррозии;

исследования влияния различных концентраций ингибиторов на локальную коррозию;

выдачи рекомендаций по их использованию для борьбы с коррозией.

1.2. В качестве испытываемого материала рекомендуется использовать низкоуглеродистую сталь марки Зкп ГОСТ 380-71.

1.3. В качестве коррозионной среды используется модель пластовой воды по ОСТ 39-099-79.

2. ОБОРУДОВАНИЕ И РЕАКТИВЫ

2.1. Для проведения исследований необходимо следующее оборудование:

аналитические весы 2 класса;

оптический микроскоп типа ММУ-3;

электромотор типа ЛР-40;

катодный вольтметр типа ЦДА;

магнитная мешалка;

трехэлектродная электрохимическая ячейка;

U - образная электрохимическая ячейка;

цилиндрические образцы трех размеров, мм: $l = 64$, $d = 12$,

$l = 14$, $d = 12$, и $l = 8$, $d = 8$;

каломельный электрод сравнения;

колбонагреватель;

колба Кьельдаля;

склянки Дрекселя - 2 шт;

бутыль с нижним тубусом, 10 л;

шприц 10 мл, 20 мл.;

шлифовальная шкурка (ГОСТ 6456-75 или 5009-75);

2.2. Применяемые реактивы и растворы:

спирт этиловый гидролизный по ГОСТ 18300-72;

вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72;

хлористый натрий по ГОСТ 4233-77;

хлористый кальций по ГОСТ 4460-77;

хлористый магний по ГОСТ 4209-77;

сернистый кальций по ГОСТ 3210-77;

парафин по ГОСТ 23683 - 79;

сера техническая по ГОСТ 127-76;

асбест по ГОСТ 12871-67;

серная кислота по ГОСТ 4204-77;

тиомочевина по ГОСТ 6344-73;

лимоннокислый аммоний по ГОСТ 9264-79.

Модель пластовой воды ($d' = 1,12$) готовится на дистиллированной воде, в которой растворяются соли в следующем количестве, г/л:

$CaCl_2 \cdot 6H_2O$ — 34,00

$NaCl$ — 163,00

$MgCl_2 \cdot 6H_2O$ — 17,00

$CaSO_4 \cdot 2H_2O$ — 0,14

Необходимая концентрация сероводорода в агрессивной среде создается добавлением к модели пластовой воды рассчитанного количества насыщенной сероводородом воды.

2.3. Сероводородную воду получают насыщением 3% раствора хлористого натрия сероводородом, получаемым нагреванием до 200°C шариков, приготовленных из 3 весовых частей порошка серы и 2 частей измельченного асбеста с 5 частями расплавленного парафина. Насыщение ведут по схеме, приведенной на рис. I. Концентрацию сероводорода контролируют йодометрическим титрованием.

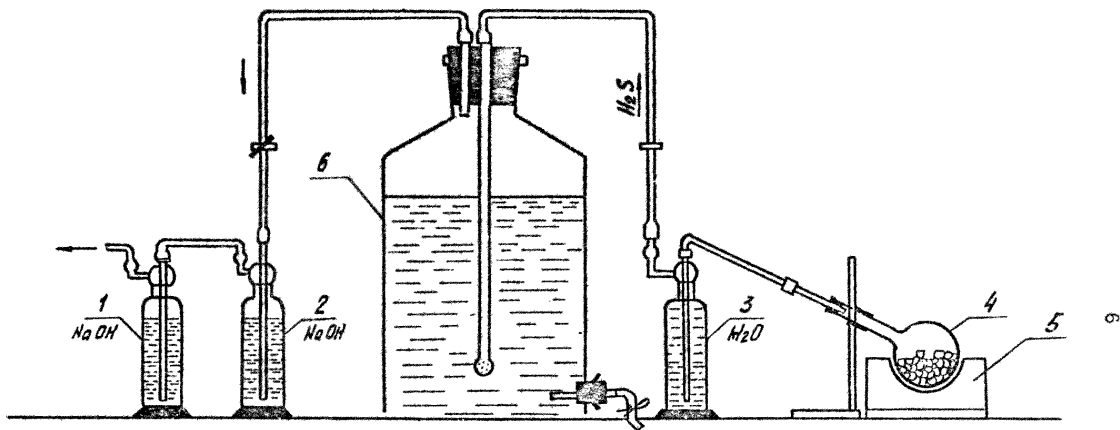


Рис. I. УСТАНОВКА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА

1,2,3 - склянки Дрекселя, 4 - колба Кельдаля, 5 - колбонагреватель,
6 - бутылка с нижним тубусом

2.4. Мощный раствор готовят на дистиллированной воде, в которой растворяют следующие реактивы, г:

Серная кислота	84
Тиомочевина	10
Лимонная кислота	100
Дистиллированная вода	довести до литра.

3. ЛАБОРАТОРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ОЦЕНКЕ ЛОКАЛЬНОЙ КОРРОЗИИ В СЕРОВОДОРОД- СОДЕРЖАЩИХ И КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ АГРЕССИВНЫХ СРЕДАХ

3.1. Установка для исследования в сероводородных средах должна включать не меньше 3-х электродов, быть герметичной, обеспечивать перемешивание среды и измерение потенциала каждого из образцов.

3.2. Рекомендуемая коррозионная установка приводится на рис.2, конструкция ячейки предусматривает возможность при необходимости насыщения среды O_2 продувать через ячейку воздух. Перемешивание среды осуществляется с помощью магнитной мешалки. Обрезцы-электроды крепятся на резьбе к металлическому стержню, проходящему через фторопластовые изоляторы.

3.3. Для исследования влияния ингибиторов на локализацию процесса коррозии используют электрохимическую ω -образную ячейку циркуляционного типа (рис.3). Перемешивание среды производят с помощью электромотора типа ДР-40 со скоростью, равной ~ 1 м/сек, что соответствует скорости вращения мешалки 500 об/мин и контролируется тахометром.

3.4. Замеры потенциала электродов производятся катодным вольтметром. В качестве электрода сравнения используется каломельный насыщенный или хлорсеребряный электрод.

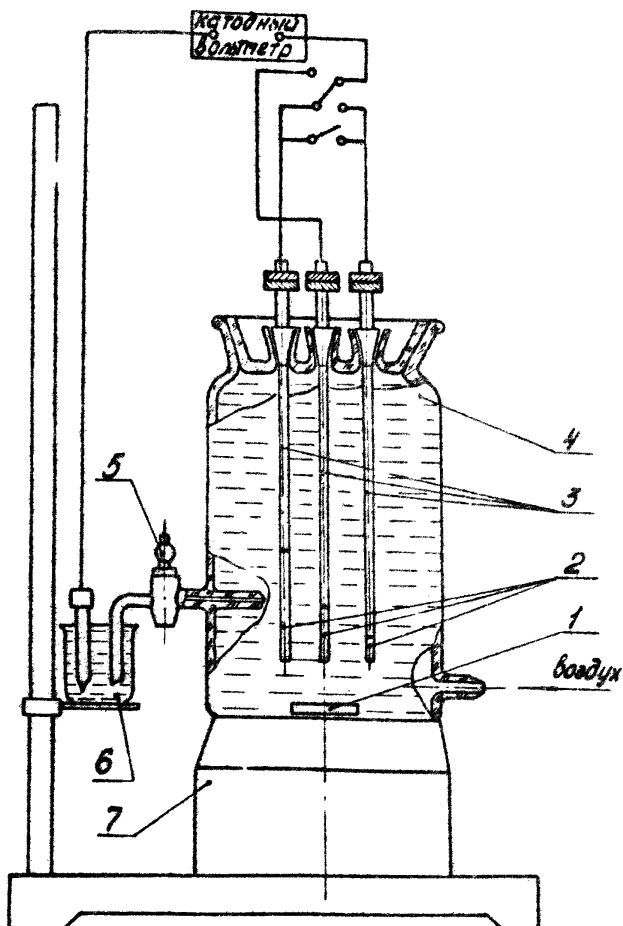


Рис. 2. Схема лабораторной установки для исследования локальной коррозии:
 1 - магнит; 2 - образцы-электроды; 3 - изоляторы;
 4 - ячейка; 5 - электрический клещ; 6 - стакан с насыщенным раствором хлористого калия и электродом сравнения; 7 - магнитная мешалка.

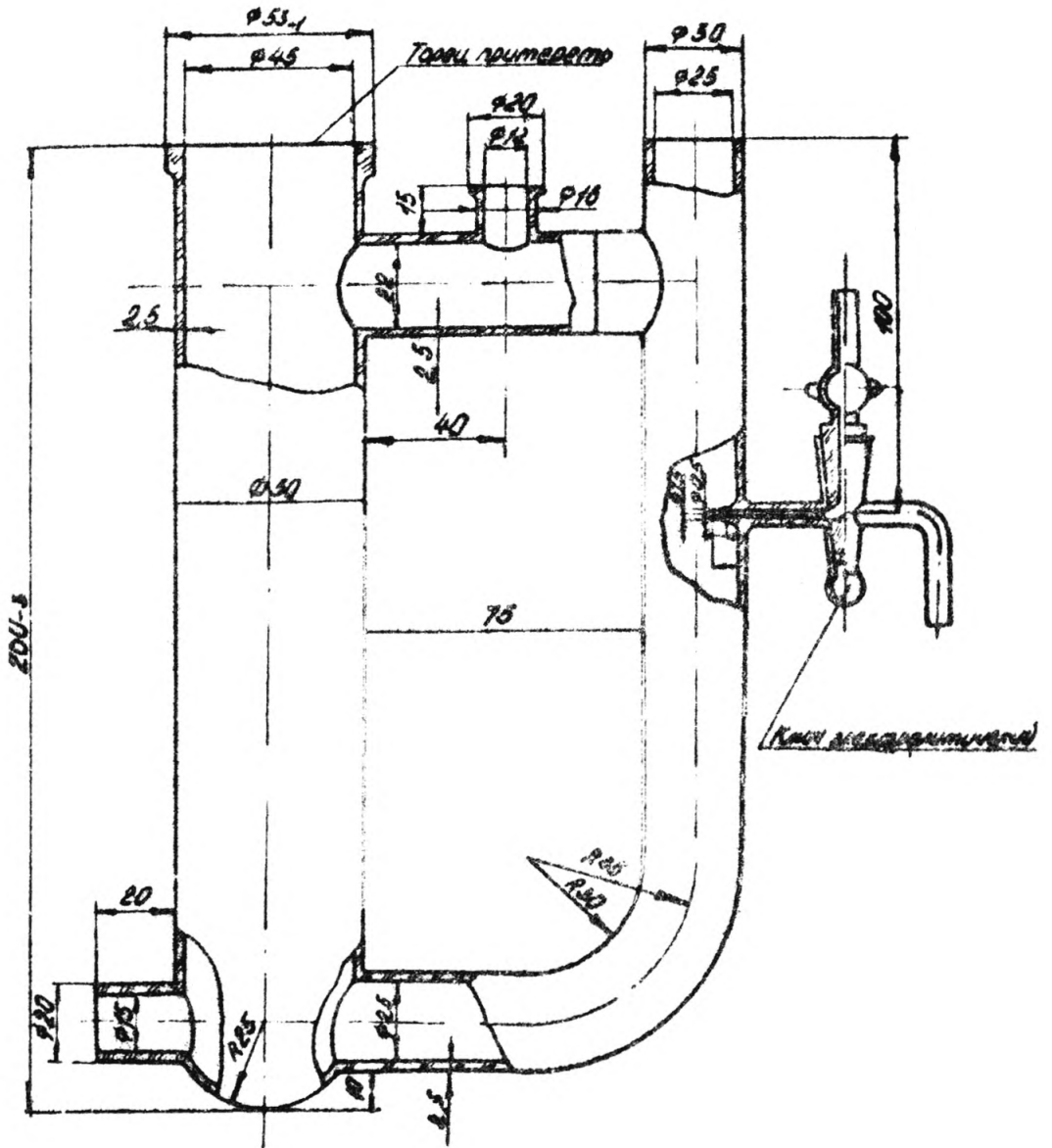


рис. 3. Чейка циркуляционная

Подготовка образцов к испытаниям

3.5. Образцы-электроды для исследований используются многократно. Перед каждым испытанием электроды вывинчиваются и повер-
хность их подготавливается в следующей последовательности:

зачищается шкуркой шлифовальной (по ГОСТ 6456-75 и
ГОСТ 5009-75) с зернистостью абразивного материала 63-60;

обезжиривается спиртом;

образцы высушивают фильтровальной бумагой;

упаковывают в фильтровальную бумагу и выдерживают в экс-
сикаторе в течение 1 часа;

взвешивают на аналитических весах с точностью не менее
0,0002 г.

Допустимые изменения первоначальных размеров электродов в
ходе зачисток не должны превышать 10%, после чего электроды тре-
буют замены.

3.6. После испытания с образцов полностью удаляют продукты
коррозии в следующем порядке:

омывают мощным раствором;

промывают проточной водой;

высушивают фильтровальной бумагой, упаковывают в фильтро-
вальную бумагу и выдерживают в эксикаторе в течение 1 часа;

взвешивают на аналитических весах с точностью 0,0002 г.

Расчетные формулы

3.7. Расчет общей скорости коррозии производят по формуле

$$\rho = \frac{m_1 - m_2}{S \cdot \tau} \quad (1)$$

где ρ - скорость коррозии, г/м².час;

m_1 - масса образца-электрода до опыта, г;

m_2 - масса образца-электрода после опыта, г;

S - площадь образца, м^2 ;

t - продолжительность опыта, час.

3.8. Скорость роста питтинга ($\rho_{\text{пит}}$ мм/год) рассчитывают по формуле

$$\rho_{\text{пит}} = \frac{h}{t} \cdot 8760, \quad (2)$$

где h - максимальная глубина коррозионного поражения, мм;

t - длительность опыта, час;

8760 - количество часов в году.

3.9. В случае, когда на образцах четко выражен контур анодных зон, рассчитывается скорость анодного растворения металла

$\rho_{\text{ан}}$ ($\text{г}/\text{м}^2 \cdot \text{час}$) по формуле

$$\rho_{\text{ан}} = \frac{\Delta m}{S_{\text{пор}} t} \quad (3)$$

где Δm - потеря массы образца, г;

$S_{\text{пор}}$ - площадь образца, занятая коррозионными поражениями, м^2 ;

t - длительность опыта, час.

$S_{\text{пор}}$ находят по методу взвешивания контура поражения, переведенного на кальку. Зная вес 1 см^2 кальки (D), пересчитывают вес контура (D) на площадь по формуле

$$S_{\text{пор}} = \frac{D}{D}. \quad (4)$$

Определение скорости коррозии стали в условиях функционирования гальванопар железо-сульфид железа и пар дифференциальной азрации

3.10. В электрохимическую ячейку (рис.2) помещаются два электрода цилиндрической формы с рабочей поверхностью

$$S_1 = 0,0025 \text{ м}^2 \text{ и } S_2 = 0,00051 \text{ м}^2$$

3.11. Ячейка продувается гелием (азотом) и заполняется обескислороженной моделью пластовой воды. Обескислороживание

достигается кипячением и охлаждением модели в токе галлия. Шприцем дозируется расчетное количество сероводородной воды для создания необходимой концентрации сероводорода.

3.12. Ячейка герметично закрывается и помещается на магнитную мешалку.

3.13. Периодически проводят замер потенциалов электродов до их стабилизации. Первые 6 часов замеры производят через час, далее-2 раза в сутки. Как правило, для достижения стационарного потенциала достаточно 7 суток.

3.14. При достижении стационарного потенциала в ячейку помещается третий электрод, площадь которого в 10 раз меньше площади первого, покрытого сульфидной пленкой ($S_3 = 0,00025 \text{ м}^2$).

Образец помещают в ячейку, предварительно удалив из крышки пробку и вытесняя образцом среду, поверхность которой кратковременно контактирует с воздухом.

3.15. Первый и третий электроды (S_1 и S_3) замыкают, создавая модель гальванопары железо-сульфид железа. Условия функционирования данной гальванопары можно менять заменой среды ячейки на среду с заданным составом.

3.16. Снова замеряют потенциалы электродов до их стабилизации. Результаты записывают в таблицу и представляют в виде графиков (рис.4).

3.17. При достижении стабильных значений потенциалов опыт прекращается, электроды снимаются и обрабатываются по п. 3.6.

3.18. По формуле (1) рассчитывают общую скорость коррозии замкнутых электродов (Iи 3) и 2-го, контрольного. При расчете скорости коррозии электрода 1 необходимо учитывать потерю массы до контакта по данным, полученным на электроде II.

3.19. находят коэффициент усиления коррозии на чистой поверхности, α , характеризующий склонность системы к локализации:

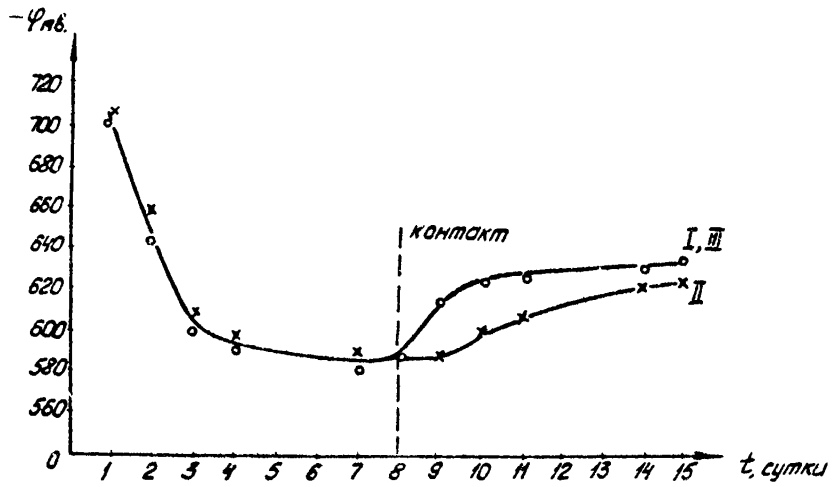


Рис. 4. Изменение потенциала коррозии стального электрода при формировании на нем сульфидной пленки (II) и потенциала Гальванопары сталь с пленкой сульфида - сталь без пленки сульфида (I, III).

$$\alpha = \frac{\rho_0}{\rho_1}, \quad (6)$$

где ρ_0 - скорость коррозии чистого электрода;

ρ_1 - скорость коррозии электрода, покрытого сульфидной пленкой и замкнутого с чистым электродом.

Оценка влияния ингибиторов на локализацию процесса коррозии.

3.20. U-образная ячейка заполняется раствором 3% хлористого натрия, дозируется заданная концентрация ингибитора (0; 25; 50; 75; 100; 150; 200 мг/л).

3.21. В поток помещается электрод и периодически осуществлять измерение его потенциала. Опыт проводят до стабилизации потенциала электрода (10 часов).

3.22. После окончания опыта электрод обрабатывают по п.3.6., определяют площадь пораженных коррозией участков по п. 3.9 и рассчитывают $\rho_{\text{ном}}$ по формуле (3). По рассчитанным данным строят зависимость скорости коррозии от концентрации ингибитора (рис.5) и определяют концентрацию ингибитора, выше которой достигается защита поверхности электрода от коррозии. Максимум кривой ($\rho_{\text{ном}} - C_{\text{инг}}$) указывает на наиболее опасную концентрацию ингибитора, вызывающую усиление коррозии в условиях опыта.

3.23. Обработанный после опыта образец обследуют оптическим микроскопом для выявления и измерения глубины локальных коррозионных поражений. Исследование образцов проводят при увеличениях в 100-400 раз. Выявляются наибольшие язвы при малом увеличении, для замера их глубины применяют большие увеличения, что способствует уменьшению ошибки измерения. При значительной локализации процесса коррозии обследуются наиболее пораженные участки. Если такие участки выявить визуально трудно, то обследуют всю поверхность образца, перемещая предметный столик так, чтобы в поле зрения микроскопа попадала часть уже просмотренной поверхности.

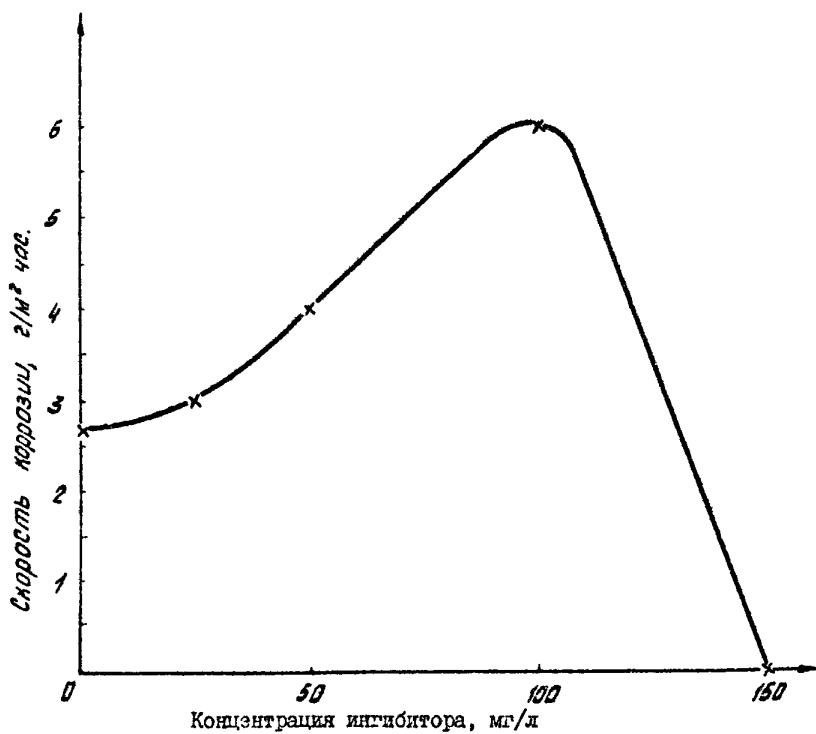


Рис. 5. Пример графика зависимости скорости локальной коррозии от концентрации ингибитора, по данным **гравиметрических** измерений

3.24. Глубину язв определяют по разности показаний устройства для микрометрической фокусировки при последовательной фокусировке на поверхность образца и на дно язвы.

Следует реагировать результаты измерений глубины коррозионного поражения на торце образца и на его боковой поверхности.

3.25. После определения максимальной глубины коррозионного поражения вычисляют скорость локальной коррозии ($\rho_{лок}$) для торцевой и боковой поверхности каждого образца по формуле (3).

Результаты исследований представляются в виде графика.

3.26. По максимуму на кривой скорость коррозии - концентрация ингибитора находят наиболее коррозионно-опасные концентрации ингибитора и используют эти данные для выдачи рекомендаций по использованию данного ингибитора.

Таблица I

Форма записи результатов

Первичная средаДата, время

Вторичная среда

Дата, время
-----Площадь, м²
-----Масса до опыта (г)
-----Масса после опыта (г)
-----Разница в массе, г
-----Скорость коррозии,
г/м² час

№	Дата и время замеров	I	II	III	Примечание
		потенци- ал В	потенциал В	потенциал В	

1.

2.

3.

Таблица 2

Форма записи результатов испытаний
склонности ингибиторов
локализации процесса коррозии

Дата, время

среда

номера ячеек

I

II

III

Концентрация

ингибитора, мг/л

площадь образца, м²

Масса образца до

опыта, г

Масса образца после

опыта, г

Площадь пораженных
коррозией участков, м²

Скорость общей
коррозии, г/м²·час

Скорость локальной
коррозии, г/м²·час

Потенциал
образца, В

**РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ
МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ И ОЦЕНКИ ЛОКАЛЬНОЙ
КОРРОЗИИ ПРИ ЛАБОРАТОРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЯХ**

РД 39-30-656-81

Издание ВНИИСПНефть

450055, г.Уфа-55, пр.Октября, 144/3

Подписано в печать 15.07.82 ПОЗ607
Формат 60x90/16. Уч.изд.л. 0,9 Тираж 180 экз.
Заказ /37

Ротапринт ВНИИСПНефти