МИНИСТЕРСТВО НЕФТЯНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ
ВНИИСПТнефть

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МЕТОДИКА
ОПРЕДЕЛЕНИЯ И ОЦЕНКИ ЛОКАЛЬНОЙ КОРРОЗИИ ПРИ ЛАБОРАТОРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

РД 39-30-655-81

1982

gost.e-ecolog.ru

Министерство нефтяной промышленности

УТВЕРЖДЕН
Первым заместителем министра
нефтяной промышленности
В.И.Игревским
24 декабря 1981 г.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ И ОЦЕНКИ ЛОКАЛЬНОЙ КОРРОЗИИ ПРИ ЛАБОРАТОРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

РД 39-30-665-81

1982

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 1 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 изучение язвенной и питтинговой коррозии.

Данная методика разработана в отделе защиты металлов от коррозии ВНИИСПНефть М.Д.Гетманским, Ю.Г.Рождественским, Л.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.

I.2. В качестве испытываемого материала рекомендуется использовать низкоуглеродистую сталь марки 3кп ГОСТ 380-71.

I.3. В качестве коррозионной среды используется модель пластовой воды по ОСТ 39-099-79.

2. ОБОРУДОВАНИЕ И РЕАКТИВЫ

2.I. Для проведения исследований необходимо следующее оборудование:

аналитические весы 2 класса;

оптический микроскоп типа ММУ-3;

электромотор типа ЛР-40;

катодный вольтметр типа ЦЛА;

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, I0 л;

шприц I0 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;

сернокислый 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°С 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.1. Концентрацию сероводорода контролируют йодометрическим титрованием.

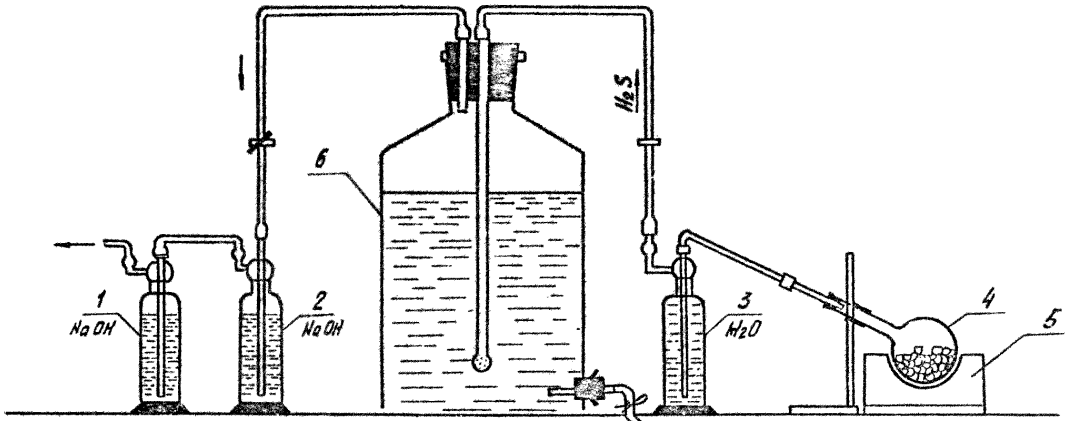

Рис.I. УСТАНОВКА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА

I,2,3 - склянки Дрекселя, 4 - колба Кьельдаля, 5 - колбонагреватель,
6 - бутыль с нижним тубусом

2.4. Моющий 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 СЕРОВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ 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. Образцы-электроды крепятся на резьбе к металлическому стержню, проходящему через фторопластовые изоляторы.

3.3. Для исследования влияния ингибиторов на локализацию процесса коррозии используют электрохимическую U-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.

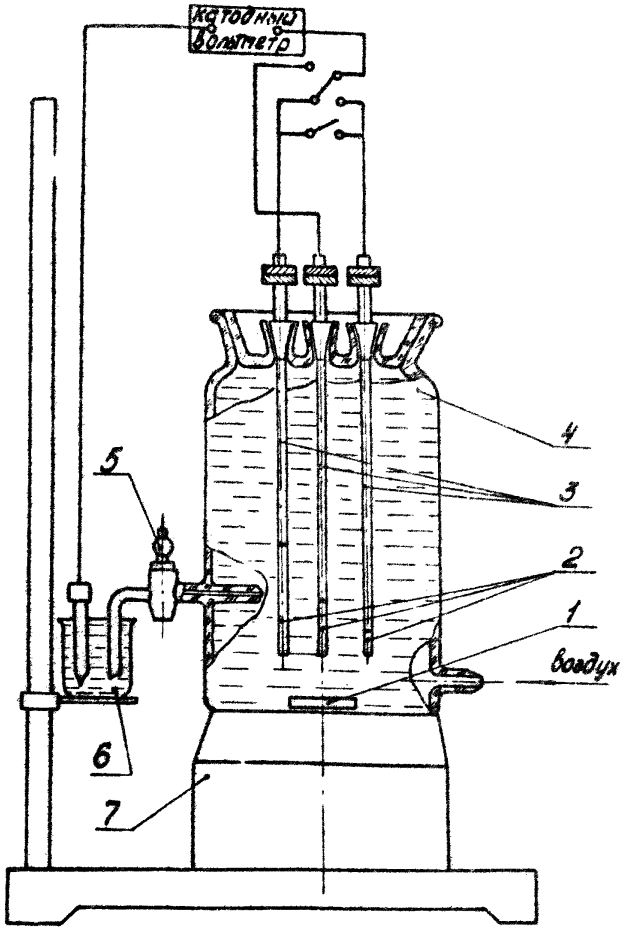

Рис. 2. Схема лабораторной установки для исследования локальной коррозии:
I – магнит; 2 – образцы-электроды; 3 – изолятор; 4 – ячейка; 5 – электрический ключ; 6 – стакан с насыщенным раствором хлористого калия и электродом сравнения; 7 – магнитная мешалка.

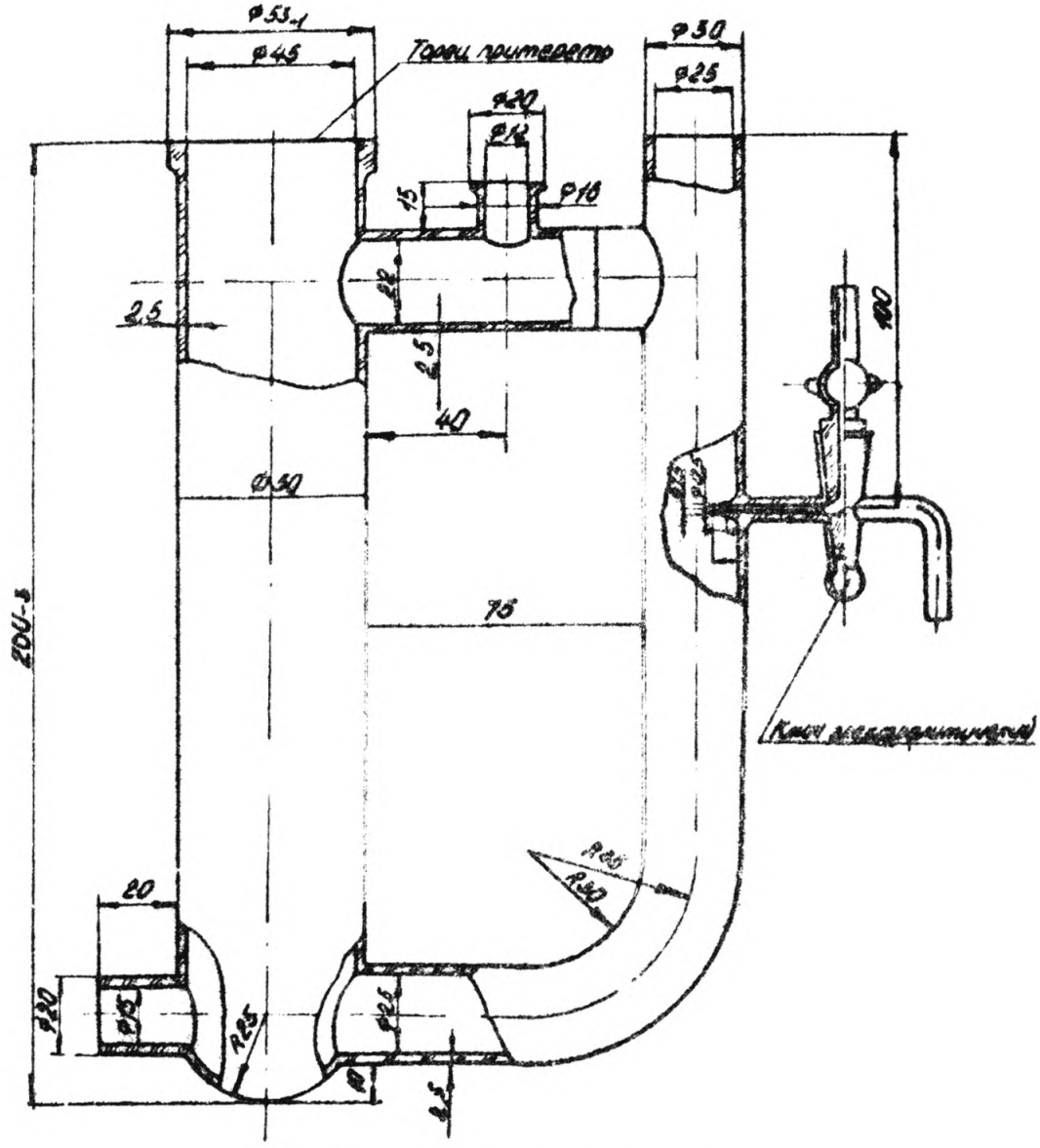

Рис. 3. Ячейка циркуляционная

Подготовка образцов к испытаниям

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

зачищается шкуркой шлифовальной (по ГОСТ 6456-75 и ГОСТ 5009-75) с зернистостью абразивного материала 63-50;

обезжиривается спиртом;

образцы высушивают фильтровальной бумагой;

упаковывают в фильтровальную бумагу и выдерживают в эксикаторе 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 требуют замены.

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

смывают моющим раствором;

промывают проточной водой;

высушивают фильтровальной бумагой, упаковывают в фильтровальную 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

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

где ρ - скорость коррозии, г/м^2.час;

m_1 - масса образца-электрода до опыта, г;

m_2 - масса образца-электрода после опыта, г;

S - площадь образца, $м^2$;

τ - продолжительность опыта, час.

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

$$\rho_{пит} = \frac{h}{\tau} \cdot 8760, \qquad (2)$$

где h - максимальная глубина коррозионного поражения, мм;

τ - 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 $\rho_{ион}$ ($г/м^2 \cdot час$) по формуле

$$\rho_{ион} = \frac{\Delta m}{S_{пор}\,\tau} \qquad (3)$$

где Δm - потеря массы образца, г;

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

τ - длительность опыта, час.

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

$$S_{пор} = \frac{D}{D}. \qquad (4)$$

Определение скорости коррозии стали в условиях функционирования гальванопар железо–сульфид железа и пар дифференциальной аэрации

3.10. В электрохимическую ячейку (рис.2) помещаются два электрода цилиндрической формы с рабочей поверхностью S_1 = 0,0025 $м^2$ и S_2 = 0,0005I $м^2$

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

достигается кипячением и охлаждением модели в токе гелия. 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 ($S_3 = 0{,}00025\ м^2$).

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 (I) рассчитывают общую скорость коррозии замкнутых электродов (1и 3) и 2-го, контрольного. При расчете скорости коррозии электрода I 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:

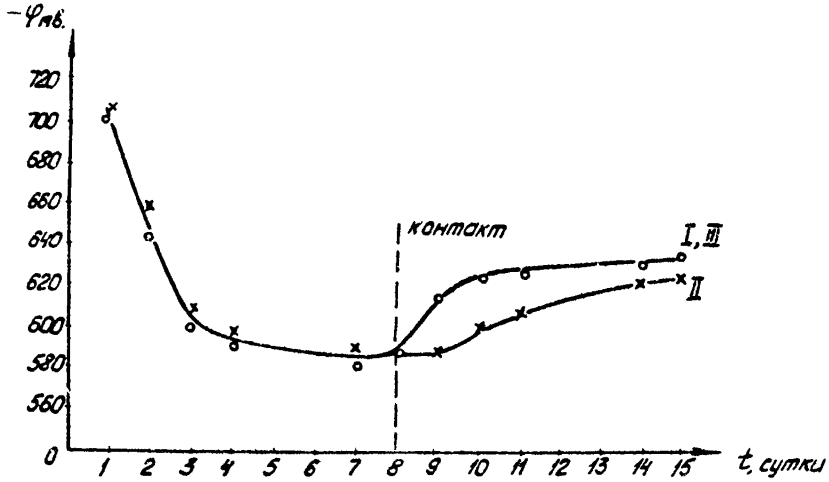

Рис. 4. Изменение потенциала коррозии стального электрода при формировании на нем сульфидной пленки (II) и потенциала гальванопары сталь с пленкой сульфида – сталь без пленки сульфида (I, III).

$$\alpha = \frac{\rho_2}{\rho_1}, \qquad (5)$$

где ρ_2 – 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 осуществляют 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 $\rho_{лок}$ 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 ($\rho_{лок} = C_{инг}$) 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.

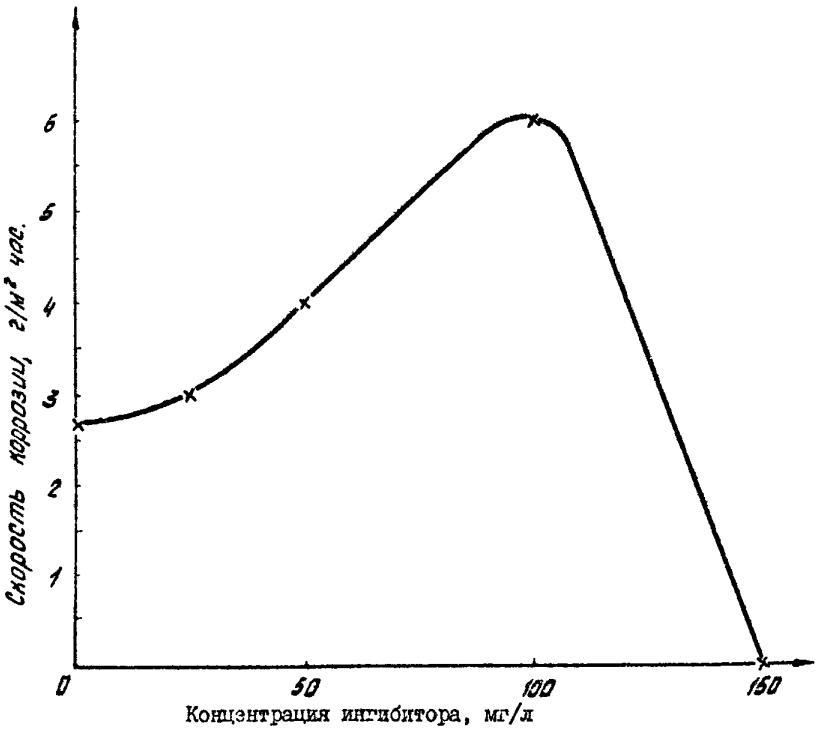

Рис. 5. Пример графика зависимости скорости локальной коррозии от концентрации ингибитора, по данным гравиметрических измерений

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

Следует разграничивать 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 среда

Дата, время

Вторичная среда

Дата, время

Площадь, $м^2$

Масса до опыта (г)

Масса после опыта (г)

Разница в массе, г

Скорость коррозии,
$г/м^2$ час

№	Дата и время замеров	I потенциал В	II потенциал В	III потенциал В	Примечание
I.					
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, $м^2$			
Масса образца до опыта, г			
Масса образца после опыта, г			
Площадь пораженных коррозией участков, $м^2$			
Скорость общей коррозии, $г/м^2 \cdot час$			
Скорость локальной коррозии, $г/м^2 \cdot час$			
Потенциал образцов, В			

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ И ОЦЕНКИ ЛОКАЛЬНОЙ КОРРОЗИИ ПРИ ЛАБОРАТОРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

РД 39-30-655-81

Издание ВНИИСПТнефть

450055, г.Уфа-55, пр.Октября, 144/3

Подписано в печать 15.07.82 П03607
Формат 60x90/16. Уч.изд.л. 0,9 Тираж 180 экз.
Заказ 137

Ротапринт ВНИИСПТнефти

gost.e-ecolog.ru