

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II»

На правах рукописи

Жуйков Илья Владиславович



РАЗРАБОТКА МЕТОДА ИССЛЕДОВАНИЯ СТОЙКОСТИ К ЯЗВЕННОЙ
КОРРОЗИИ ТРУБНЫХ СТАЛЕЙ ПРОМЫСЛОВЫХ НЕФТЕПРОВОДОВ

Специальность 2.6.17. Материаловедение

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор
Болобов В.И.

Санкт-Петербург – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1 ЯЗВЕННАЯ КОРРОЗИЯ, КАК ОСНОВНАЯ ПРИЧИНА АВАРИЙНОСТИ ПРОМЫСЛОВЫХ НЕФТЕПРОВОДОВ	11
1.1 Анализ аварийности на объектах нефтедобычи	11
1.1.1 Современное состояние объектов промыслового транспорта нефти	11
1.1.2 Статистика, причины и последствия аварийных ситуаций на промысловых нефтепроводах, связанных с коррозией.....	15
1.2 Существующие методы защиты промысловых нефтепроводов от коррозии	19
1.2.1 Ингибиторная защита промысловых нефтепроводов	20
1.2.2 Внутритрубные покрытия промысловых нефтепроводов	25
1.2.3 Конструктивные и технологические меры защиты промысловых нефтепроводов	28
1.3 Выводы по главе 1	29
ГЛАВА 2 ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА ЯЗВЕННОЙ КОРРОЗИИ ПРОМЫСЛОВЫХ НЕФТЕПРОВОДОВ.....	31
2.1 Общие сведения о язвенном поражении, как об одном из видов локальной электрохимической коррозии.....	31
2.2 Процесс пассивации углеродистых сталей	35
2.3 Ион хлора, как основной деполяризатор и активатор язвенной коррозии углеродистых сталей	43
2.3.1 Разрушение пассивного оксидного слоя в присутствии ионов хлора	43
2.3.2 Активация язвенной коррозии под действием ионов хлора	46
2.4 Закономерности зарождения и устойчивого роста коррозионных язв	52
2.5 Напряженно-деформированное состояние поверхности металла, как один из факторов, способствующих язвенной коррозии	58
2.6 Анализ факторов, способствующих возникновению и интенсификации язвенной коррозии в условиях работы промысловых нефтепроводов	63
2.6.1 Режим течения и наличие механических примесей в рабочей среде	64
2.6.2 Содержание кислорода и температура рабочей среды	66

2.6.3 Напряженно-деформированное состояние металла трубы.....	69
2.7 Выводы по главе 2	70
ГЛАВА 3 РАЗРАБОТКА МЕТОДА ЛАБОРАТОРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА ЯЗВЕННОЙ КОРРОЗИИ ПРОМЫСЛОВЫХ НЕФТЕПРОВОДОВ	72
3.1. Существующие методы исследования локальной коррозии	72
3.2 Разработка метода лабораторных исследований кинетики процесса язвенной коррозии промысловых нефтепроводов	75
3.2.1 Имитация факторов, определяющих интенсивность язвенной коррозии промысловых нефтепроводов	75
3.2.2 Подготовка образцов к испытаниям.....	76
3.2.3 Проведение коррозионных испытаний	78
3.2.4 Проведение оптических измерений	79
3.3 Выводы по главе 3	81
ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЕ СТОЙКОСТИ К ЯЗВЕННОЙ КОРРОЗИИ МАТЕРИАЛОВ ПРОМЫСЛОВЫХ НЕФТЕПРОВОДОВ.....	83
4.1 Выбор марок трубных сталей для проведения испытаний.....	83
4.2 Результаты кинетических исследований	84
4.3 Анализ полученных кинетических параметров и зависимостей.....	88
4.4 Использование полученных кинетических параметров для расчета срока службы промыслового нефтепровода.....	90
4.5 Выводы по главе 4	91
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	94
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	96
ПРИЛОЖЕНИЕ А Акт о внедрении результатов диссертации	118
ПРИЛОЖЕНИЕ Б Патент на изобретение	120
ПРИЛОЖЕНИЕ В Патент на полезную модель	121

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Нефть играет ключевую роль в функционировании современной мировой экономики, выступая в качестве основного сырьевого ресурса для производства синтетических материалов и моторных топлив. Углеводородное сырье сохраняет стратегическое значение в структуре топливно-энергетического баланса, а продукты нефтепереработки широко применяются в различных отраслях промышленности.

Вместе с тем процессы нефтепользования – от геологоразведки и добычи до утилизации отходов – неизбежно сопровождаются техногенным воздействием на окружающую среду. Разливы нефти, эмиссии загрязняющих веществ в атмосферу, водные объекты и почву обуславливают разрушение экосистем и создают риски для здоровья населения [10].

Отмечается [18], что наиболее уязвимыми в процессе эксплуатации объектами нефтепользования являются промысловые нефтепроводы, предназначенные для транспортировки неочищенных нефтепродуктов с высоким содержанием коррозионно-активных примесей.

Промысловые нефтепроводы относятся к категории опасных промышленных объектов. Доля аварийных ситуаций на этих объектах в 2020 году достигла 50 % от общего количества аварий, связанных с коррозией в добывающих отраслях России [55]. В результате таких аварий происходит не только загрязнение окружающей среды, но и снижение добычи нефти, повышение затрат на капитальный ремонт нефтепроводов и природоохранные мероприятия. При этом отмечается [18], что в большинстве случаев причиной аварий промысловых нефтепроводов является именно внутренняя коррозия их стенки. В результате присутствия в рабочей среде промысловых нефтепроводов анионов-активаторов внутренняя поверхность стенки трубы из углеродистых сталей, как основных материалов промысловых нефтепроводов, подвергается не только общей, но и язвенной коррозии.

Для предотвращения возникновения язвенной коррозии промысловых нефтепроводов в настоящее время разработан ряд методов защиты, таких как,

ингибирование, применение труб с внутренним покрытием и другие конструктивные и технологические способы, которые, как показывает практика, зачастую являются не эффективными и/или экономически не выгодными. В таких случаях предотвращение аварий от последствий язвенной коррозии на промышленных нефтепроводах осуществляется периодической заменой наиболее подверженных коррозии стальных труб на новые, которые через некоторое время опять требуют замены. Поэтому тема диссертации, посвященная разработке научно-обоснованного метода исследования закономерностей процесса язвенной коррозии трубных сталей в условиях работы промышленных нефтепроводов для последующего ранжирования этих материалов по стойкости к данному виду коррозии, является актуальной.

Степень разработанности темы исследования

В работах Розенфельда И.Л., Колотыркина Я.М., Томашова Н.Д., Улига Г.Г., Wranglen G., Guo P. и др. установлены основные этапы и закономерности локальной коррозии, а также причины возникновения и развития коррозионных язв на поверхности стальных конструкций в ненапряженном состоянии.

В работах Гутмана Э.М., Зайнуллина Р.С., Абдулина И.Г., Макаренко В.Д., Zhang Z. и др. предлагается механизм влияния механических напряжений на интенсивность общей коррозии, а также описываются некоторые особенности коррозии труб, перекачивающих нефть и газ на промыслах.

В то же время сведения о кинетике процесса язвенной коррозии углеродистых трубных сталей в условиях работы промышленных нефтепроводов, как и о влиянии на интенсивность роста язв напряженного состояния металла, весьма ограничены. Не разработаны в должной мере методы исследования интенсивности язвенной коррозии в условиях эксплуатации промышленных нефтепроводов, в частности, в присутствии механических напряжений, позволяющие по результатам лабораторных испытаний ранжировать трубные стали по стойкости к язвенной коррозии в условиях эксплуатации промышленных нефтепроводов с выбором наиболее стойких.

Объект исследования - процесс язвенной коррозии трубных сталей в условиях работы промысловых нефтепроводов.

Предмет исследования - метод исследования язвенной коррозии феррито-перлитных трубных сталей, используемых в качестве материала промысловых нефтепроводов.

Цель работы – повышение срока службы труб промысловых нефтепроводов путем выбора сталей наиболее стойких к язвенной коррозии.

Идея работы – при определении срока службы промыслового нефтепровода необходимо учитывать кинетические параметры процесса язвенной коррозии используемой трубной стали, установление которых возможно по предлагаемому методу.

Задачи исследования

1. На основе обобщения теоретических и экспериментальных исследований установить факторы, определяющие возникновение и интенсивность язвенной коррозии в условиях работы промысловых нефтепроводов.

2. Разработать метод лабораторных коррозионных испытаний трубных сталей в условиях, имитирующих комплексное воздействие на трубопровод факторов, способствующих язвенной коррозии.

3. С использованием разработанного метода исследовать кинетические закономерности процесса язвенной коррозии некоторых марок трубных сталей с их ранжированием по коррозионной стойкости.

4. С использованием установленных кинетических параметров процесса язвенной коррозии исследованных трубных сталей рассчитать срок службы промыслового нефтепровода, изготовленного из анализируемых материалов.

Научная новизна исследования

1. Выявлены основные факторы, обуславливающие процесс язвенной коррозии промысловых нефтепроводов, а именно: расслоение потока водонефтяной эмульсии, насыщение пластовой воды хлор-ионом, присутствие в потоке механических частиц, насыщение среды кислородом и повышенный уровень напряженно-деформированного состояния трубы, которые учтены при

разработке научно-обоснованного метода коррозионных испытаний трубных сталей, позволяющего в лабораторных условиях исследовать влияние химического состава и напряженного состояния стали на ее стойкость к язвенной коррозии.

2. Установлены вид и параметры кинетического закона процесса язвенной коррозии феррито-перлитных трубных сталей в условиях, имитирующих условия работы промысловых нефтепроводов.

Соответствие паспорту специальности

Полученные научные результаты соответствуют паспорту специальности 2.6.17. Материаловедение: п. 5. «Установление закономерностей и критериев оценки разрушения металлических, неметаллических и композиционных материалов и функциональных покрытий от действия механических нагрузок и внешней среды», п. 6. «Разработка и совершенствование методов исследования и контроля структуры, испытание и определение физико-механических и эксплуатационных свойств металлических, неметаллических и композиционных материалов и функциональных покрытий».

Теоретическая и практическая значимость работы:

1. С использованием разработанного метода обнаружено, что процесс язвенной коррозии феррито-перлитных трубных сталей протекает в две стадии, первая, из которых, соответствует зарождению язвы, а вторая – устоявшейся стадии процесса, в течение которого приращение глубины язвы во времени протекает с постоянной скоростью, зависящей от химического состава стали и уровня ее напряженного состояния.

2. Установлено, что скорость язвенной коррозии в ненапряженном состоянии и значение механохимического коэффициента стали 09Г2С до 1,7 и 1,5 раз соответственно ниже величины этих показателей сталей Ст3, 08пс, 20кп, что свидетельствует о благоприятном влиянии на стойкость стали 09Г2С к язвенной коррозии в условиях эксплуатации промысловых нефтепроводов введения в ее состав повышенного количества кремния и марганца относительно других анализируемых сталей.

3. Разработан научно-обоснованный метод коррозионных испытаний трубных сталей, позволяющий в лабораторных условиях исследовать влияние химического состава материала на его стойкость к язвенной коррозии под напряжением с последующим ранжированием сталей по стойкости к язвенной коррозии в условиях работы промысловых нефтепроводов.

4. Результаты диссертационной работы использованы на предприятии ООО «НТЦ «РусЭкспертПрогресс» (Акт внедрения от 24.12.2025), выполняющем работы по технической диагностике и неразрушающему контролю промысловых и магистральных нефтепроводов с оценкой коррозионной стойкости сталей (Приложение А).

5. Результаты диссертационной работы подтверждены патентом на изобретение № 2848683 «Способ оценки стойкости трубопроводных углеродистых сталей к язвенной коррозии под напряжением» от 21.10.2025 (Приложение Б), а также патентом на полезную модель № 236969 «Лабораторное устройство для выдержки напряженно-деформированных образцов трубопроводных сталей в коррозионной среде» от 02.09.2025 (Приложение В).

Методология и методы исследования

Проведение научного исследования осуществлялось на основании комплексного подхода, связанного с детальным анализом теоретических сведений о процессе язвенной коррозии промысловых нефтепроводов, а также с экспериментальным изучением закономерностей процесса язвенной коррозии трубных сталей для определения их коррозионной стойкости в условиях работы промысловых нефтепроводов.

Экспериментальные исследования по оценке стойкости к язвенной коррозии образцов из трубных сталей проводились при помощи следующих методов и оборудования: формирование в образцах механических напряжений с помощью струбины и индикатора часового типа, проведение коррозионных испытаний с использованием запатентованного лабораторного устройства, оптические измерения глубины коррозионных язв с помощью металлографического микроскопа Leica DMIL HC.

Положения, выносимые на защиту:

1. Метод лабораторных испытаний трубных сталей, имитирующий комплексное воздействие на материал факторов, определяющих возникновение и интенсивность язвенного поражения промышленных нефтепроводов, позволяет исследовать кинетические закономерности указанного процесса и ранжировать стали по их стойкости к язвенной коррозии.

2. Глубина язвенного поражения h_i промышленного нефтепровода из феррито-перлитной трубной стали определяется скоростью анодного растворения использованного материала, зависящей от химического состава стали и уровня растягивающих напряжений σ_{pi} в трубе, и возрастает с увеличением времени эксплуатации трубопровода t_i в соответствии с зависимостью:

$$h_i = (k_0 + K_\sigma \cdot \sigma_{pi}) \cdot t_i,$$

где k_0 , K_σ – скорость приращения глубины язвы в ненапряженном металле и механохимический коэффициент, характерные для каждой феррито-перлитной трубной стали.

Степень достоверности результатов исследования подтверждается соответствием результатам общепризнанных исследований в области коррозии и коррозионного разрушения нефтепроводов, достаточным объёмом экспериментальных исследований на сертифицированном и поверенном оборудовании, а также апробацией результатов исследований на всероссийских и международных конференциях и публикациях в рецензируемых изданиях.

Апробация результатов диссертации проводилась на 4 научно-практических мероприятиях, в том числе на 3 международных: Международном симпозиуме «Нанозифика и наноматериалы» (г. Санкт-Петербург, 22-23 ноября 2023 г.); Вузовской конференции «Полезные ископаемые России и их освоение» (г. Санкт-Петербург, 21-25 октября 2024 г.); Международном симпозиуме «Нанозифика и наноматериалы» (г. Санкт-Петербург, 20-21 ноября 2024 г.); XXIV Международной научно-технической конференции «Чтения памяти В. Р. Кубачека. Технологическое оборудование для горной и нефтегазовой промышленности» (г. Екатеринбург, 2-3 апреля 2026 г.).

Личный вклад автора заключается в постановке цели, формулировке задач и разработке методики исследования, проведении анализа основных теоретических представлений о процессе коррозионного разрушения промышленных нефтепроводов, проектировании и изготовлении лабораторного устройства, разработке метода коррозионных испытаний в условиях, имитирующих язвенное поражение стенки промышленного нефтепровода, проведении экспериментальных и теоретических исследований процесса язвенной коррозии промышленных нефтепроводов.

Публикации. Результаты диссертационного исследования в достаточной степени освещены в 4 печатных работах (пункты списка литературы № 5, 6, 100, 101), в том числе в 2 статьях - в изданиях из перечня рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук, в 2 статьях - в изданиях, входящих в международную базу данных и систему цитирования Scopus. Получены 2 патента, из них 1 – на изобретение и 1 – на полезную модель.

Структура и содержание. Диссертация состоит из оглавления, введения, 4 глав с выводами по каждой из них, заключения, списка литературы, включающего 164 наименования и 3 приложений. Диссертация изложена на 121 странице машинописного текста, содержит 28 рисунков и 3 таблицы.

Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю профессору Болобову В.И. и старшему научному сотруднику Попову Г.Г. за помощь и наставничество при подготовке диссертации, а также сотрудникам кафедры материаловедения и технологии художественных изделий Санкт-Петербургского горного университета императрицы Екатерины II за ценные советы.

ГЛАВА 1 ЯЗВЕННАЯ КОРРОЗИЯ, КАК ОСНОВНАЯ ПРИЧИНА АВАРИЙНОСТИ ПРОМЫСЛОВЫХ НЕФТЕПРОВОДОВ

1.1 Анализ аварийности на объектах нефтедобычи

1.1.1 Современное состояние объектов промыслового транспорта нефти

Система сбора нефти, газа и воды на месторождении представляет собой комплекс трубопроводов и оборудования, обеспечивающих прием продукции отдельных скважин, её учет, транспортировку к центральному пункту подготовки и проведение первичной переработки. Такая система должна обеспечивать измерение дебита каждой скважины, транспортирование продукции за счёт пластовой энергии или работы насосов, разделение газа и свободной воды, отдельный сбор флюидов различного состава, а также подготовку нефти, газа и воды для последующего использования или закачки.

Промысловые нефтепроводы являются важнейшей частью системы сбора на промысле. В соответствии с ГОСТ Р 55990-2014 «Месторождения нефтяные и газонефтяные. Промысловые трубопроводы. Нормы проектирования» промысловый трубопровод – это технологический трубопровод, предназначенный для транспортирования нефти, газа, воды и других сред в пределах нефтяного или газонефтяного месторождения от скважин до объектов сбора и подготовки, а также до границы промысла.

Согласно данным [43] на 2021 год общая протяженность промысловых трубопроводов в России составляла свыше 350 тысяч км, а объемы перекачиваемой по ним нефти достигали сотен миллионов тонн. При этом освоение новых месторождений углеводородов требует интенсивного развития нефтегазотранспортной системы, вследствие этого, протяженность промысловых трубопроводов ежегодно увеличивается.

В систему сбора нефти, газа и воды входят различные по своему функциональному назначению и, как следствие, условиям эксплуатации участки (рисунок 1.1) [58]:

- выкидные трубопроводы от устьев добывающих скважин до групповых замерных установок (ГЗУ), предназначенные для транспортировки трёхфазной

смеси (нефть, газ, вода), которая по раздельным линиям подаётся к узлу первичного замера и учёта продукции [58];

- трубопроводы от ГЗУ до дожимных насосных станций (ДНС), где осуществляют разделение продукции скважин на газовую и жидкую составляющие, то есть проводят первичную ступень сепарации;

- трубопроводы от ДНС до газосборной сети (ГСС), по которым транспортируют газ после первичной степени сепарации;

- трубопроводы от ДНС до установки комплексной подготовки нефти (УКПН);

- трубопроводы от ДНС до установки предварительного сброса воды (УПСВ);

- трубопроводы от УПСВ до кустовой насосной станции (КНС), предназначенные для нагнетания в пласт воды из УПСВ;

- трубопроводы от УКПН до установки подготовки воды (УПВ);

- трубопроводы от УПВ до КНС;

- трубопроводы от КНС до нагнетательной скважины, предназначенные для транспортировки воды, очищенной от механических примесей и отделенной от нефти, к скважине для её последующей закачки в пласт [58].

Как известно, большая часть нефтяных месторождений в России находится в труднодоступных районах со сложными климатическими условиями. В этой связи, зачастую промысловые нефтепроводы прокладываются на заболоченных участках и в районах с низкой температурой окружающей среды, при этом режимы транспортировки предусматривают перекачку рабочей среды при давлениях до 20 МПа (в среднем 6-10 МПа) при переменных температурах от 0 до 80 °С. Для нормальной эксплуатации в таких условиях требуются материалы с достаточной прочностью, ударной вязкостью, пластичностью и устойчивостью к трещинообразованию при монтаже, осадках грунта и гидроударах. Одновременно важна технологичность при изготовлении и монтаже: хорошая свариваемость, возможность изгиба и холодной обработки без трещин.

По этим причинам в качестве основного материала промышленных нефтепроводов применяются углеродистые и низколегированные стали, обладающие оптимальным сочетанием прочности, технологичности и стоимости в реальных условиях месторождения. Наиболее распространенными марками трубных сталей, используемых для сооружения промышленных нефтепроводов в России, являются углеродистые стали Ст2, Ст3, сталь 10, сталь 20 [24, 46] и низколегированные стали 09Г2С, 13ХФА, 17Г1С и др. [24].

Одной из особенностей современного состояния объектов промышленного транспорта нефти является их постепенное устаревание. Так по данным Фонда развития трубной промышленности [79] уже в 2018 году более 40% всех промышленных нефтепроводов в России имели возраст более 30 лет, тогда как расчетный срок безаварийной работы стальных нефтепроводов без специальных средств коррозионной защиты составляет 15 лет.

Данные ПАО «Татнефть» подтверждают эту особенность и показывают, что более 49% эксплуатируемых компанией промышленных трубопроводов находятся в эксплуатации более 20 лет [23] (рисунок 1.2).

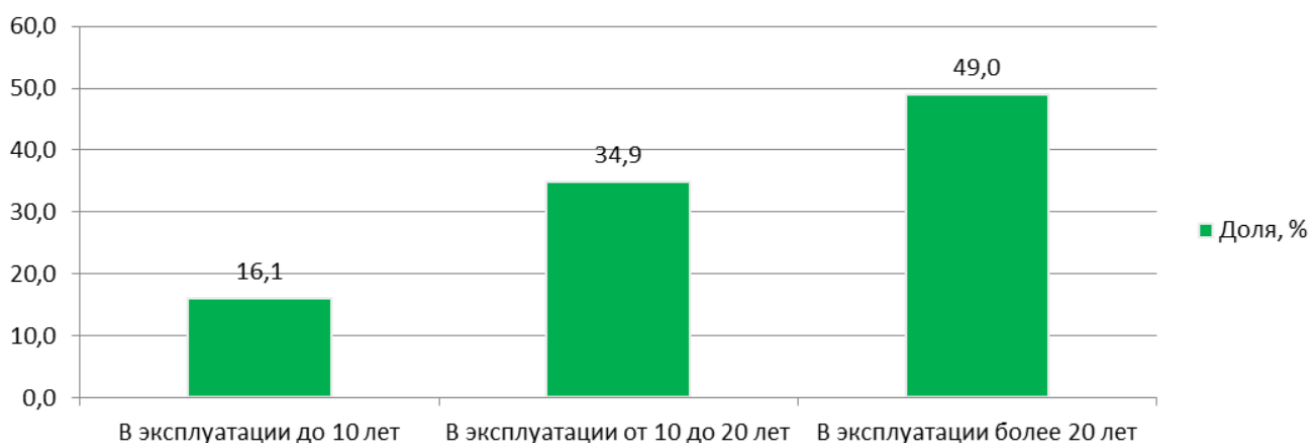


Рисунок 1.2 – Распределение промышленных трубопроводов, эксплуатируемых ПАО «Татнефть», по их времени в эксплуатации [23]

Ещё одной особенностью промышленного транспорта в России является повышение среднего уровня обводненности нефти, который на 2020 год по данным статьи [84] достигал 85 %. Тенденция к повышению обводненности прежде всего связана с длительными сроками разработки и высокой выработанностью запасов:

по мере отбора нефти водонефтяной контакт поднимается, подошвенные воды постепенно заходят в нефтяную часть пласта, и доля воды в продукции растет [80].

Также повышение содержания воды в сырой нефти связано с широким применением систем поддержания пластового давления. На сегодняшний день заводнение является основным методом, применяемым при добыче нефти в России. Закачиваемая вода идет по наиболее проницаемым каналам, часто опережая фронт вытеснения в малопроницаемых зонах, что вызывает ранний прорыв нагнетаемой воды в добывающие скважины [84]. Помимо указанных, в качестве причин повышения обводненности исследователи также отмечают форсированные отборы жидкости, неверный выбор интервалов перфорации, неконтролируемую фронтальную и очаговую закачку и другие.

Как итог, устаревание промысловых нефтепроводов в совокупности с повышением обводненности сырой нефти приводят к закономерному повышению аварийности на объектах промыслового транспорта нефти, что, прежде всего, связано с коррозией стальных труб.

1.1.2 Статистика, причины и последствия аварийных ситуаций на промысловых нефтепроводах, связанных с коррозией

Одной из важнейших проблем в нефтегазовой отрасли на сегодняшний день является преждевременный выход оборудования из строя по причине коррозии. На объектах нефтедобычи и, в первую очередь, на промысловых нефтепроводах данный вопрос проявляется особенно остро.

По данным [13, 15] от 80 до 90 % всех инцидентов, ежегодно происходящих на промысловых нефтепроводах в России, вызваны их коррозионным поражением, при этом общее количество аварийных инцидентов на объектах промыслового транспорта может достигать от 10 до 40 тысяч в год [10, 71].

В случае трубопроводного транспорта нефти наиболее опасными являются инциденты, связанные с прорывами трубопроводов и сопутствующими им разливами нефти, которые приносят огромный экономический и экологический ущерб. Нужно отметить, что экономический ущерб от прорывов состоит не только в потерях перекачиваемого продукта и затратах на металл для замены пораженных

участков труб, но и в косвенных потерях, связанных с нарушением технологических процессов и вынужденными простоями оборудования в процессе замены поврежденных участков труб. В работе [82] выполнена оценка экономического ущерба от инцидентов, связанных с коррозией, включая затраты на противокоррозионную защиту, согласно которой в России он составляет не менее 5 % от ВВП страны, для других стран (США, Германия и др.) данный показатель находится в диапазоне 2-4 %.

По данным статистики [43] количество прорывов промысловых нефтепроводов в России достигает значения свыше 10 тысяч в год. В работе [82] также отмечается, что последствия прорывов на промысловых нефтепроводах по своим масштабам не уступают аналогичным авариям на магистральных нефтепроводах, так как общий объем продукта, транспортируемого по промысловым нефтепроводам, зачастую превосходит объем магистрального транспорта нефти. Данный факт связан с большой общей протяженностью промысловых нефтепроводов и высокой частотой аварии на них. При этом фиксация таких аварий производится менее строго, чем регистрация инцидентов на магистральных нефтепроводах.

В открытых источниках есть информация о прорыве сразу двух промысловых нефтепроводов на производственном предприятии «Волгограднефтегаз», произошедших в 2020 году [21]. Сообщается, что причиной аварии в обоих случаях стала язвенная коррозия на нижней образующей трубопровода. Площадь загрязнения составила 3 и 70 м² для каждого из прорывов соответственно.

Гораздо больший разлив был зафиксирован на одном из промысловых нефтепроводов Белозерско-Чубовского месторождения в 2025 году [22]. Площадь загрязнения составила 500 м², а причиной пробоя также была коррозия.

Стоит отметить, что данная проблема наблюдается и по всему миру. Так, согласно [111] для промысловых труб нефтяных месторождений в Китае доля отказов из-за коррозии достигает 90 %.

Известно, что в процессе эксплуатации промыслового нефтепровода коррозии могут подвергаться и внешняя, и внутренняя его стенки, а конкретным

местом появления очагов коррозии могут стать как участки сварных швов, так и линейная часть трубы.

При этом в исследованиях [18, 43], связанных с анализом причин прорывов промысловых нефтепроводов, отмечается, что в большинстве случаев причиной аварий нефтепроводов является именно внутренняя коррозия их стенки. В работах [26, 55, 74] на долю этого типа коррозионного поражения отводят от 70 до 92 % всех «коррозионных» аварий на промысловых нефтепроводах в зависимости от региона добычи.

Возникновение внутренней коррозии объясняется составом и свойствами перекачиваемой по трубам рабочей среды, контактирующей с внутренней стенкой нефтепроводов, а также условиями работы промысловых нефтепроводов. В большинстве случаев их рабочей средой является неочищенная сырая нефть, которая представляет собой водонефтяную эмульсию, содержащую пластовую воду и механические примеси (песок, глина и т.д.). При этом, чем выше соотношение пластовая вода-нефть, тем более агрессивной является среда [39, 57].

В работах [57, 111] отмечается, что наиболее подверженными к внутренней коррозии являются нефтепроводы, по которым перекачивается высокообводненная сырая нефть с процентом обводненности свыше 60 %. Это связано с тем, что с увеличением содержания воды в бинарной водонефтяной эмульсии при определенных режимах течения происходит расслоение эмульсии с выделением воды в качестве обособленной фазы. Выделенная из водонефтяной эмульсии пластовая вода представляет собой минерализованную среду с высоким содержанием коррозионно-активных элементов, таких как ионы хлора Cl^- и газообразные примеси H_2S , CO_2 [33].

В результате присутствия в рабочей среде анионов-активаторов хлора внутренняя поверхность стенки трубы из углеродистых и низколегированных сталей, как основных материалов промысловых трубопроводов, подвергается не только общей, но и язвенной коррозии. Именно коррозионные язвы (рисунок 1.3), как потенциальные места сквозных поражений – свищей [10], представляют наибольшую опасность при эксплуатации промысловых нефтепроводов.



Рисунок 1.3 – Типичный вид сквозных язвенных поражений (свищей) стенки трубы промысловых нефтепроводов [9, 55]

Как правило, в процессе своего устойчивого роста и до момента сквозного пробоя коррозионные язвы на внутренней поверхности трубы имеют «блюдцевидную» форму (рисунок 1.4), так как растут не только в глубину, но и в ширину по всему своему диаметру.



Рисунок 1.4 – Форма одиночных коррозионных язв в процессе их устойчивого роста [40]

В следствие такого характера разрастания коррозионные язвы в процессе роста могут сливаться друг с другом, и поэтому разрушение стенки трубы может проявляться не только в виде одиночных сквозных свищей, но и в зависимости от условий эксплуатации промыслового нефтепровода (скорости потока, наличия механических примесей в рабочей среде и т.д.) в виде сложных по форме дефектов

(рисунок 1.5, а) или протяженных канавок на нижней образующей нефтепроводов (рисунок 1.5, б) шириной от 10 до 60 мм и длиной от 2 до 20 м с переменной глубиной [58], то есть инициировать «ручейковую» коррозию трубопровода [8, 57, 100].



Рисунок 1.5 – Дефекты, образованные в результате слияния коррозионных язв на внутренней поверхности стенки трубы (а – дефекты сложной формы , б – протяженная канавка [55])

Необходимо отметить, что согласно [15, 25, 33] скорость роста коррозионных язв на внутренней стенке трубы в реальных условиях эксплуатации может варьироваться в широком диапазоне значений и достигать 12 мм/год, при скорости общей коррозии всего в 0,3 мм/год [30]. Отсюда и значительный разброс в зафиксированных реальных сроках службы участков промысловых нефтепроводов: если для некоторых участков он может достигать 15 лет и более [32], что соответствует их нормативному сроку службы или превышает его, то для других, а их почти половина, срок службы сокращается до 5 лет [15], а, в ряде случаев, и до 1-2 лет [111] и даже до нескольких месяцев [32, 55].

1.2 Существующие методы защиты промысловых нефтепроводов от коррозии

Для защиты от внутренней коррозии промысловых нефтепроводов на сегодняшний день на практике применяются следующие методы:

- ингибиторная защита;
- использование внутритрубных покрытий;
- конструктивные и технологические меры.

В совокупности эти направления формируют комплекс антикоррозионных мероприятий, реализуемых с учётом конкретных условий эксплуатации промысловых нефтепроводов.

1.2.1 Ингибиторная защита промысловых нефтепроводов

Среди существующих методов борьбы с коррозией в нефтегазодобывающей промышленности ведущее место занимает ингибиторная защита.

По данным, приведённым в диссертационном исследовании [69], в ряде нефтяных компаний, разрабатывающих месторождения Западной Сибири, ингибиторная защита фактически является основным методом борьбы с внутренней коррозией нефтепромысловых трубопроводов. В указанной работе отмечается, что доля трубопроводов, защищаемых при помощи ингибиторов, в ОАО «НК Роснефть» составляет более 40 %.

Ингибиторная защита внутренней поверхности промысловых нефтепроводов основана на введении в коррозионно-активную среду специальных веществ в малых концентрациях, которые существенно снижают скорость электрохимической коррозии на границе металл/электролит.

К ингибиторам коррозии, применяемым в нефтяной отрасли, предъявляются следующие требования [81]:

- введение ингибитора не должно нарушать стабильность водонефтяных эмульсий;
- ингибитор не должен приводить к риску пожаров или взрывов;
- ингибитор не должен ухудшать качество процессов дальнейшей нефтепереработки;
- должна быть обеспечена хорошая совместимость с другими веществами, применяемыми в технологическом процессе;
- ингибитор должен эффективно растворяться в рабочей среде;
- должна быть обеспечена эффективная работа при высоких скоростях потока и в присутствии механических частиц в составе рабочей среды;
- ингибитор должен работать во всем диапазоне эксплуатационных давлений и температур.

По механизму действия ингибиторы можно разделить на чисто адсорбционные и пассивирующие [28].

Адсорбционная ингибиторная защита основана на способности активных компонентов, введенных в водонефтяную эмульсию, избирательно адсорбироваться на поверхности стали и тем самым изменять кинетику анодных и/или катодных реакций коррозионного процесса. При этом тонкий адсорбционный слой частично блокирует активные центры растворения металла или восстановления деполяризаторов, уменьшая доступ коррозионно-активных частиц и снижая эффективную площадь реакционноспособной поверхности.

Эффективность действия таких составов напрямую связана с их склонностью к адсорбции на металле [81]. Эта склонность обусловлена рядом факторов: особенностями функциональных групп, стерическими эффектами, величиной электронной плотности на донорных атомах и др. Вместе с тем, адсорбционное поведение и, как следствие, защитные показатели ингибитора не являются постоянными – они сильно варьируются в зависимости от материала трубы (его состава и структуры зерен) и температуры рабочей среды.

Исходя из реакции, на которую воздействует адсорбционный ингибитор, выделяют анодные, катодные и соединения смешанного действия.

Анодные адсорбционные ингибиторы преимущественно тормозят процесс растворения железа, стабилизируя активированное состояние поверхности за счет изменения структуры двойного электрического слоя и блокирования анодных центров. Катодные адсорбционные ингибиторы, напротив, снижают скорость восстановления кислорода или водорода, адсорбируясь на катодных участках, к чисто катодным ингибиторам можно отнести соли никеля, свинца и некоторых других тяжелых металлов. В промышленной практике наибольшее распространение получили ингибиторы смешанного действия, в которых один и тот же адсорбционный слой одновременно влияет и на анодные, и на катодные процессы, обеспечивая более равномерное распределение защитного эффекта по поверхности. Такие ингибиторы отличаются гибкостью применения: их можно

дозировать непрерывно или периодически, адаптируя расход к текущим режимам работы и составу продукции.

Особо востребованы органические соединения, содержащие азот и кислород: амины и их соли, аминспирты, азометины, имидазолины и др. [142]. Данные соединения обладают высокой адсорбционной способностью на стали в присутствии пластовой воды и углеводородной фазы. Для промышленных нефтепроводов с коррозией в присутствии CO_2 - и H_2S адсорбционные ингибиторы часто являются базовым элементом системы внутренней защиты, дополняемым технологическими и режимными мерами.

К основным преимуществам адсорбционных ингибиторов относят относительную простоту введения, возможность оперативного регулирования степени защиты, а также универсальность – один и тот же состав может обеспечивать защиту в широком диапазоне дебитов, температур и водосодержаний. Также существенным плюсом является возможность комбинирования с другими методами защиты, например, с деаэрацией или внутритрубной очисткой, что позволяет формировать интегрированные схемы защиты. Согласно [81] эффективность адсорбционных ингибиторов может достигать 92 %.

Недостатками являются чувствительность защитного эффекта к концентрации и стабильности подачи, влияние гидродинамики (срыв адсорбционного слоя при высоких скоростях и турбулентности), возможная несовместимость с компонентами системы подготовки нефти и воды, а также экологические и технологические ограничения по составу и дозировкам. Дополнительной проблемой является локальный характер защиты: при неравномерном распределении ингибитора в потоке сохраняется риск локальных очагов коррозии, особенно в зонах застойных участков, отложений и водонефтяных стратификаций.

Пассивирующие ингибиторы действуют за счёт формирования на поверхности стали тонкой, относительно стабильной защитной плёнки, которая переводит металл в пассивное состояние и/или создаёт барьер между металлом и

коррозионно-активной средой. Такая плёнка либо представляет собой оксидно-гидроксидный слой (чаще для неорганических пассиваторов типа нитритов, хроматов, молибдатов), либо органическую адсорбционную плёнку, придающую поверхности гидрофобный характер и экранирующую её от воды, кислорода, CO_2 , H_2S и ионов хлора.

Пассивирующие ингибиторы отличаются высокой эффективностью при правильно подобранной дозировке, а также обеспечивают возможность длительной защиты, так как сформированная плёнка сохраняет защитное действие даже при кратковременных колебаниях концентрации ингибитора и режимов эксплуатации, что особенно важно для промышленных трубопроводов с нестабильной гидродинамикой [145].

При этом сильная зависимость от дозировки является главным минусом пассивирующих ингибиторов, так как их недостаточное содержание в растворе может приводить к эффекту частичной пассивации поверхности [28] и развитию интенсивной локальной коррозии на участках непокрытого ингибитором металла. Также многие классические неорганические пассиваторы (хроматы и др.) токсичны, а органические пассивирующие ингибиторы должны быть совместимы с процессами подготовки нефти и воды, требованиями по содержанию органики и поверхностно-активных веществ.

Важно отметить, что для реальных промышленных условий часто отмечается несоответствие между результатами лабораторных тестов (где сообщается о защитном эффекте свыше 90% [81]) и фактическими скоростями коррозии трубопроводов.

Так согласно данным статистики для нефтепромышленных трубопроводов Западносибирского региона, представленным в работе [69], даже при штатном ингибировании фиксируются участки с потерями металла более 1 мм/год, а также случаи сквозной язвенной коррозии с частотой возникновения аналогичной, как и для незащищенных ингибированием трубопроводов, что автор работы связывает с некорректной оценкой эффективности ингибиторов на этапе их лабораторного

тестирования применительно к коррозии в конкретных условиях эксплуатации промысловых нефтепроводов.

Необходимо также отметить, что ингибиторная защита требует развитой инфраструктуры, а именно наличия дозирующих установок, систем транспорта реагента, регулярного контроля концентраций и коррозионного мониторинга, что усложняет эксплуатацию и повышает операционные затраты, особенно на удалённых и малодобитных объектах [36]. Непрерывное ингибирование связано с долговременными расходами на реагенты, логистику и обслуживание дозирующей аппаратуры, поэтому на объектах с небольшой остаточной ресурсной базой предпочитают менее затратные или разовые меры [81]. Как было отмечено выше, часть традиционных ингибиторов (особенно неорганические пассиваторы типа хроматов) токсична и попадает под жёсткие экологические ограничения, что ограничивает их применение и требует перехода на более дорогие экологичные композиции. А для экологичных и малоопасных ингибиторов пока недостаточно промысловых данных по долговременной эффективности, что сдерживает их широкое внедрение и приводит к более осторожному, локальному использованию [28].

В результате ингибиторная защита рассматривается как высокоэффективный, но далеко не универсальный метод, она требует тщательного подбора реагентов, сопровождения и интеграции с другими мероприятиями (покрытия, режимные и конструктивные решения), а на ряде объектов её применение экономически или технологически нецелесообразно. Кроме того, не смотря на относительно широкое применение данного метода защиты из-за несовершенства лабораторных методик оценки эффективности ингибиторов [69], вызванного прежде всего сложностью учета большого количества факторов эксплуатации промысловых нефтепроводов, в ряде случаев использование ингибиторной защиты не обеспечивает полную защиту или значительное снижение интенсивности сквозной язвенной коррозии.

1.2.2 Внутритрубные покрытия промысловых нефтепроводов

Внутритрубные покрытия используют для изоляции металла от коррозионно-активной среды и одновременного снижения гидравлических потерь в потоке. Из-за крайне агрессивного характера рабочих сред, сложностей монтажа и экономической составляющей для нефтепромысловых труб внутритрубные покрытия, как показал анализ открытых источников, применяются не часто [72]. Однако можно выделить несколько основных типов внутренних покрытий промысловых нефтепроводов, отличающихся составом, диапазоном рабочих условий и эксплуатационными характеристиками. В России наибольшее распространение получили эпоксидные и фенолэпоксидные покрытия, ряд компаний также используют полиэтиленовые или полиуретановые лайнеры.

Эпоксидные эмали и эпоксидная изоляция (рисунок 1.6) – наиболее распространённый тип внутренних покрытий для стальных труб, транспортирующих нефть, газ и воду на промыслах.



Рисунок 1.6 – Трубы с внутренним эпоксидным покрытием [11]

Их преимуществом является высокая адгезия к стали, хорошая химическая стойкость к пластовым водам, нефти и газу, устойчивость к подотложечной коррозии и блуждающим токам. В частности, в статье [61] сообщается о длительном опыте применения труб с внутренним эпоксидным покрытием в таких компаниях как ПАО «Транснефть» и ПАО «Газпром», в результате чего срок

службы промысловых труб достигает нормативного срока в 15 лет при условии соблюдения всех особенностей технологии нанесения эпоксидных слоев.

Однако такие покрытия имеют ограничения по допустимой температуре эксплуатации и составу рабочих сред, а также они подвержены растрескиванию в условиях повышенного напряженно-деформированного состояния [85]. В работе [89] отмечается, что защитные свойства эпоксидных покрытий довольно быстро снижаются в присутствии агрессивной газовой фазы (CO_2 и H_2S), а в исследованиях [97, 158] сообщается о высокой чувствительности таких покрытий к абразивным частицам.

Интересным и важным также является эффект ускорения локальной коррозии на трубах с внутренним эпоксидным покрытием в местах повреждения защитного слоя по сравнению с незащищенным металлом. Авторы работы [97] связывают такую особенность с эффектом экранирования поверхности рядом с дефектами эпоксидного слоя, за счет чего повышается эффективность гальванических ячеек.

Полиэтиленовые и полиуретановые лайнеры принципиально отличаются от эпоксидных внутритрубных покрытий составом и принципом работы. Лайнеры из полиэтилена представляют собой вкладыши, протянутые внутрь стальной трубы, которые образуют непрерывный толстый барьер между транспортируемой средой и металлом, обычно без жесткой химической адгезии к стали: контакт либо частичный, либо через небольшой зазор. Полиуретановые лайнеры также могут применяться в виде напыляемых покрытий на внутренней поверхности трубы.

Основные преимущества полиэтиленовых и полиуретановых лайнеров связаны с высокой химической стойкостью к пластовым водам, солям и углекислотной коррозии, а также с довольно высокой стойкостью к абразивному износу (песок, твердые частицы), что подтверждено полевыми и лабораторными исследованиями в промысловых линиях [120]. Так в работе [106] сообщается, об успешном практическом применении полиэтиленового лайнера на месторождении Кесабе в Колумбии. В результате использования лайнера из полиэтилена на участке трубопровода длиной 1200 м, перекачивающего высокообводненную нефть с

содержанием абразивных частиц до 0,2 мм удалось достичь существенного снижения числа отказов, после чего технологию было решено применить и на других участках месторождения.

На промысловых трубопроводах в России также используются аналогичные системы, в частности компания ПАО «Татнефть» активно применяет на своих объектах трубы, футерованные полиэтиленом, а также с внутренним полимерным покрытием из композитных материалов [23], что позволяет значительно увеличить их срок службы.

Однако покрытия на основе полиэтилена или полиуретана имеют ещё более строгие ограничения по диапазону температур (для полиэтилена часто до 60-70 градусов) чем эпоксидные покрытия, а также подвержены деформации из-за диффузии агрессивных газовых компонентов.

Нужно отметить, что как эпоксидные, так полиэтиленовые покрытия требуют высокого качества подготовки внутренней поверхности труб и строгого соблюдения технологии нанесения, нарушение указанных требований приводит к отслаиванию покрытия и его быстрому выходу из строя [97].

Значительным недостатком внутритрубных покрытий является сложность обеспечения непрерывности покрытия или лайнера в промысловых сетях с большим количеством врезок, ответвлений и мест установки запорной арматуры, поскольку каждое нарушение сплошности становится потенциальной зоной локальной коррозии. В исследовании [106] также сообщается о трудностях в использовании классических методов внутритрубной диагностики (визуальный контроль, дефектоскопия и т.д.) для трубопроводов с внутренними покрытиями.

При тяжелых условиях эксплуатации промысловых нефтепроводов, где на трубу могут оказывать одновременное влияние сразу несколько факторов, способствующих интенсификации коррозии, таких как: присутствие в среде анионов-активаторов коррозии и абразивных частиц, высокая температура среды, наличие газовой фазы и др., в качестве материала внутритрубного покрытия приходится использовать дорогостоящие специализированные полимерные материалы (стеклоэмали, фторполимеры и др.). Стоимость таких покрытий сводит

на нет экономический эффект от их использования в сравнении с простой заменой участков труб [93].

Таким образом, для промысловых нефтепроводов защита от коррозии посредством использования внутритрубных покрытий иногда дает технический результат, но зачастую оказывается сложной в реализации и экономически спорной.

1.2.3 Конструктивные и технологические меры защиты промысловых нефтепроводов

К основным конструктивным и технологическим методами защиты промысловых нефтепроводов относят выбор схемы прокладки, регулирование режимов транспортировки нефти, предварительную подготовку и обессоливание продукта, периодическую очистку трубопроводов скребками и подбор более устойчивых к коррозии трубных сталей.

Продуманный выбор схемы прокладки и определение оптимальных режимов транспортировки способны системно снизить интенсивность коррозионных процессов на протяжении всего срока службы объекта. В работе [47] отмечается, что поддержание гидродинамического режима транспортировки, при котором не происходит расслоения водонефтяной эмульсии и, как следствие, значительно снижен контакт воды с внутренней стенкой трубы, позволяет в значительной степени снизить скорость внутренней коррозии. Автор отмечает, что ключевыми регулируемыми параметрами являются скорость потока, обводненность, газосодержание и профиль трубопровода. При определенных сочетаниях этих факторов обеспечивается «антикоррозионная» область режимов течения.

Однако для большинства промыслов диапазон допустимых режимов ограничен условиями добычи и схемой сбора, поэтому при высокой обводненности и сложных гидродинамических условиях поддержание «антикоррозионных» режимов зачастую просто невозможно без дополнительных мероприятий.

Предварительная подготовка и обессоливание продукта также позволяют в значительной степени снизить агрессивность перекачиваемой среды, однако установки предварительного сброса воды (УПСВ) устанавливаются в основном на

площадках дожимных насосных станций (ДНС), при этом на участках до УПСВ рабочая среда все ещё содержит большое количество высокоминерализованной пластовой воды.

Для таких случаев на сегодняшний день распространенным методом защиты и восстановления нефтепровода от коррозионного поражения является периодическая замена пораженных участков труб на новые [15]. Учитывая представленные в данной главе недостатки и ограничения в области применения существующих методов защиты промысловых нефтепроводов от внутренней коррозии, становится очевидно, что ещё долгое время замена пораженных участков стальных труб на новые будет рассматриваться на промыслах, как один из основных вариантов решения проблемы интенсивной внутренней коррозии нефтепроводов. Для давно находящихся в эксплуатации месторождений с высокой выработанностью запасов и высоким уровнем обводненности нефти именно этот простой и кардинальный метод чаще всего является наиболее надежным и экономически целесообразным подходом. А в ряде случаев сложные условия эксплуатации, отдаленность и разветвленность протяженных промысловых сетей делают его безальтернативным и для новых месторождений.

Благодаря этому на сегодняшний день высокую актуальность имеют вопросы, связанные с определением стойкости углеродистых и низколегированных трубных сталей к язвенной коррозии в специфических условиях эксплуатации промысловых нефтепроводов. Развитие методов исследований, по результатам которых становится возможным ранжирование марок сталей по их стойкости к язвенной коррозии в условиях работы промысловых нефтепроводов, должно поспособствовать повышению эффективности подбора материалов для сооружения промысловых нефтепроводов и, как результат, повысить средний срок службы наиболее подверженных язвенной коррозии участков.

1.3 Выводы по главе 1

1. В соответствии с данными статистики главной причиной аварий, происходящих на промысловых нефтепроводах, на сегодняшний день является внутренняя коррозия стенки трубы.

2. Особенности современного состояния промыслов в России являются общее устаревание трубопроводного фонда и повышение уровня обводненности добываемой нефти, что повышает риски, связанные с коррозионным поражением нефтепроводов.

3. Перекачиваемые по промысловым нефтепроводам эмульсии содержат значительное количество минерализованной пластовой воды, из-за чего внутренняя коррозия приобретает локальный характер. А так как основным материалом промысловых нефтепроводов выступают углеродистые и низколегированные стали, то локальная коррозия промысловых труб реализуется в виде язв, то есть в форме язвенной коррозии.

4. Как показывает практика эксплуатации, существующие методы защиты промысловых нефтепроводов от язвенной коррозии (ингибирование, внутритрубные покрытия, конструктивные и технологические меры) являются, в ряде случаев, не эффективными и/или экономически не выгодными и проблема коррозии решается прямой заменой пораженных участков стальных труб на новые. По этой причине разработка методов оценки стойкости трубных сталей к язвенной коррозии в условиях эксплуатации промысловых нефтепроводов, которые позволят выполнять ранжирование материалов по их стойкости к данному виду коррозии на этапе подбора стали, и, как результат, повысить срок службы нефтепроводов, является актуальной.

ГЛАВА 2 ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА ЯЗВЕННОЙ КОРРОЗИИ ПРОМЫСЛОВЫХ НЕФТЕПРОВОДОВ

2.1 Общие сведения о язвенном поражении, как об одном из видов локальной электрохимической коррозии

Локальная коррозия металлов представляет собой одну из наиболее опасных форм коррозионного разрушения, при которой металл разрушается неравномерно с формированием глубоких дефектов на отдельных участках поверхности при относительно небольшой общей потере массы [63].

В отечественной научной литературе [62, 63] подчеркивается, что локальная коррозия особенно опасна с эксплуатационной точки зрения, поскольку предельное состояние детали определяется максимальной глубиной отдельных дефектов, а не средней скоростью общей коррозии. Зарубежные исследования последних лет [155, 157] также подчеркивают, что локальная коррозия является критическим фактором, определяющим долговечность конструкций в агрессивных средах, содержащих хлориды, и может приводить к внезапным отказам оборудования даже без видимых внешних признаков значительного повреждения. Последний факт является крайне важным с практической точки зрения, поскольку локальная коррозия может продолжительное время оставаться незаметной при визуальном осмотре и стандартных измерениях скорости коррозии, выявляясь уже в виде сквозных повреждений или трещин. Поэтому при проектировании и эксплуатации конструкций основной акцент делается не только на снижении общей скорости коррозии, но и на предотвращении условий, способствующих локализации процессов: исключение щелей, застойных зон и недопустимых контактов между сталями различных структурных классов, контроль термообработки и структуры, подбор устойчивых материалов и покрытий, ограничение растягивающих напряжений.

Ключевая особенность локальной коррозии – протекание процесса по электрохимическому механизму при расположении анодных и катодных участков на поверхности удаленно друг от друга. Как правило, анодная зона очень мала по площади и несёт на себе основной ток растворения металла, тогда как катодная

зона обширна и теряет металл медленнее или практически не разрушается. Это создаёт высокую плотность анодного тока и ускоряет местное растворение. Таким образом, все виды локальной коррозии объединяет то, что разрушение сосредоточено в ограниченных областях и определяется сочетанием электрохимической и структурно-механической локализации. Основные виды локальной коррозии представлены на рисунке 2.1.



Рисунок 2.1 – Виды локальной коррозии (составлено автором)

В литературе [66, 98] отмечается, что язвенная и близкая к ней питтинговая коррозия рассматриваются как одни из наиболее распространенных и опасных вариантов локальной коррозии металлоконструкций, особенно в нефтегазовой и трубной промышленности.

Необходимо отметить, что в англоязычной научной литературе термины «pitting corrosion» (питтинговая коррозия) и «localized corrosion» (локальная коррозия) часто используются как взаимозаменяемые, хотя питтинговая коррозия является специфической формой локальной коррозии, характеризующейся образованием глубоких узких полостей (питтингов). Также важно обратить

внимание на факт того, что наименование «pitting corrosion» часто используется зарубежными исследователями как для питтинговой коррозии, так и для язвенной коррозии, отдельного термина именно для язвенной коррозии зарубежные исследователи обычно не используют [56].

В русскоязычной же терминологии прослеживается четкое разделение между язвенной и питтинговой коррозией, связанное прежде всего с размером и формой локальных дефектов [76]. При язвенной коррозии наблюдается развитие сравнительно крупных по площади и глубине коррозионных дефектов, а питтинговая коррозия (точечная) трактуется как форма локальной коррозии, при которой образуются небольшие по площади, но очень глубокие «точечные язвы» – питтинги.

Строгое разделение между этими двумя видами локальной коррозии обозначил Н. Д. Томашов в фундаментальных работах [75, 76] по теории коррозии и защиты металлов. Он отмечает, что питтинговая коррозия характерна прежде всего для металлов и сплавов, способных к пассивации (нержавеющие стали, алюминиевые, медные сплавы), и возникает в присутствии ионов-активаторов, преимущественно хлоридов, на фоне пассивирующей среды или пассивирующего потенциала. В свою очередь язвенная коррозия типична прежде всего для углеродистых и низколегированных сталей, работающих в водных средах и грунтах, нередко при наличии общей равномерной коррозии.

Для язвенной коррозии, характерно сочетание заметного роста коррозионного дефекта, как в глубину, так и в ширину. В то время как для питтинговой – ключевым моментом служит локальный пробой пассивной плёнки и последующее автокаталитическое развитие глубокой точки с минимальной общей потерей металла, то есть без разрастания по диаметру.

Визуальная картина поверхности при язвенной коррозии также отличается от питтинговой формы коррозии. В процессе язвенной коррозии обычно наблюдается формирование бугристых отложения продуктов коррозии над коррозионными дефектами, которые могут занимать значительную площадь поверхности металла, в литературе их называют «шапки продуктов коррозии» или «крышки продуктов

коррозии» [133, 160]. Тогда как при питтинге поверхность вне коррозионных дефектов часто остаётся относительно чистой, лишь слегка потускневшей на вид.

Подробное описание форм проявления язвенной коррозии на поверхности металла дает И. Л. Розенфельд в классических работах по атмосферной коррозии и ингибиторам коррозии [64, 65]. Он подчеркивает, что язвенная коррозия может развиваться как в открытой форме (дефекты непосредственно на открытой поверхности), так и в закрытой форме (под пленками, отложениями, покрытиями), причем закрытые язвы считаются наиболее опасными из-за трудности диагностики и возможности сквозных перфораций без видимых внешних признаков.

Общей чертой для питтинговой и язвенной коррозии является обязательное присутствие в растворе депассивирующих анионов-активаторов Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} и др., способных облегчать локальное разрушение пассивной плёнки и активацию гальванических ячеек на поверхности стали. Среди анионов-активаторов наиболее распространенным на практике, а также наиболее «эффективным» является ион хлора Cl^- , который даже при сравнительно малых концентрациях резко снижает устойчивость пассивного состояния и инициирует развитие локализованных коррозионных очагов типа питтингов и язв. Без участия анионов-активаторов локального разрушения пассивной пленки не наступает, и коррозия в зависимости от условий реакции принимает форму либо общей коррозии, либо её скорость вовсе затухает до очень малых значений из-за пассивации поверхности.

Анализ многочисленных литературных источников, посвященных язвенной коррозии углеродистых и низколегированных сталей показал [66, 75, 76], что общий механизм процесса включает 5 основных этапов:

- пассивация стали;
- разрушение оксидной пленки под действием анионов-активаторов (Cl^-);
- локальная активация поверхности;
- зарождение коррозионных язв;
- устойчивый рост язв.

2.2 Процесс пассивации углеродистых сталей

Пассивность углеродистых сталей в водных растворах традиционно связывают с формированием на поверхности плёнки из оксидов железа: Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeOOH . Как правило оксидная пленка на железе и близких по составу сплавов при температуре до 200°C описывается двухслойной моделью [77]:

- внутренний слой (у металла): более проводящий, ближе по составу к Fe_3O_4 (магнетит), обеспечивает адгезию к металлу;
- внешний слой (к электролиту): более окисленный и диэлектрический, состоит из гематита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ или оксигидроксида FeOOH , является пористым и рыхлым, но менее проводящим.

Структура сформированной двухслойной оксидной пленки на поверхности углеродистой стали при коррозии в водном электролите показана на рисунке 2.2.

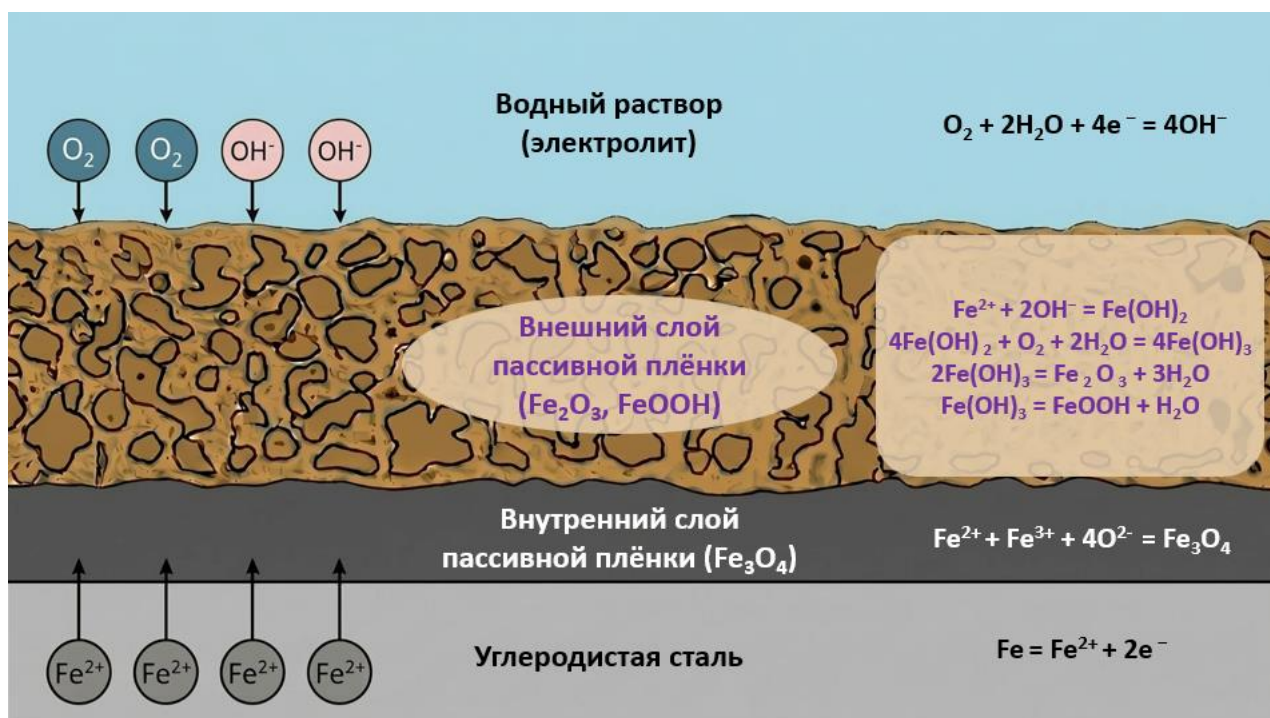


Рисунок 2.2 – Структура двухслойной оксидной пленки на поверхности углеродистой стали (составлено автором)

Механизм пассивации углеродистой стали в водных растворах можно описать в несколько этапов в соответствии со схемой на рисунке 2.3.

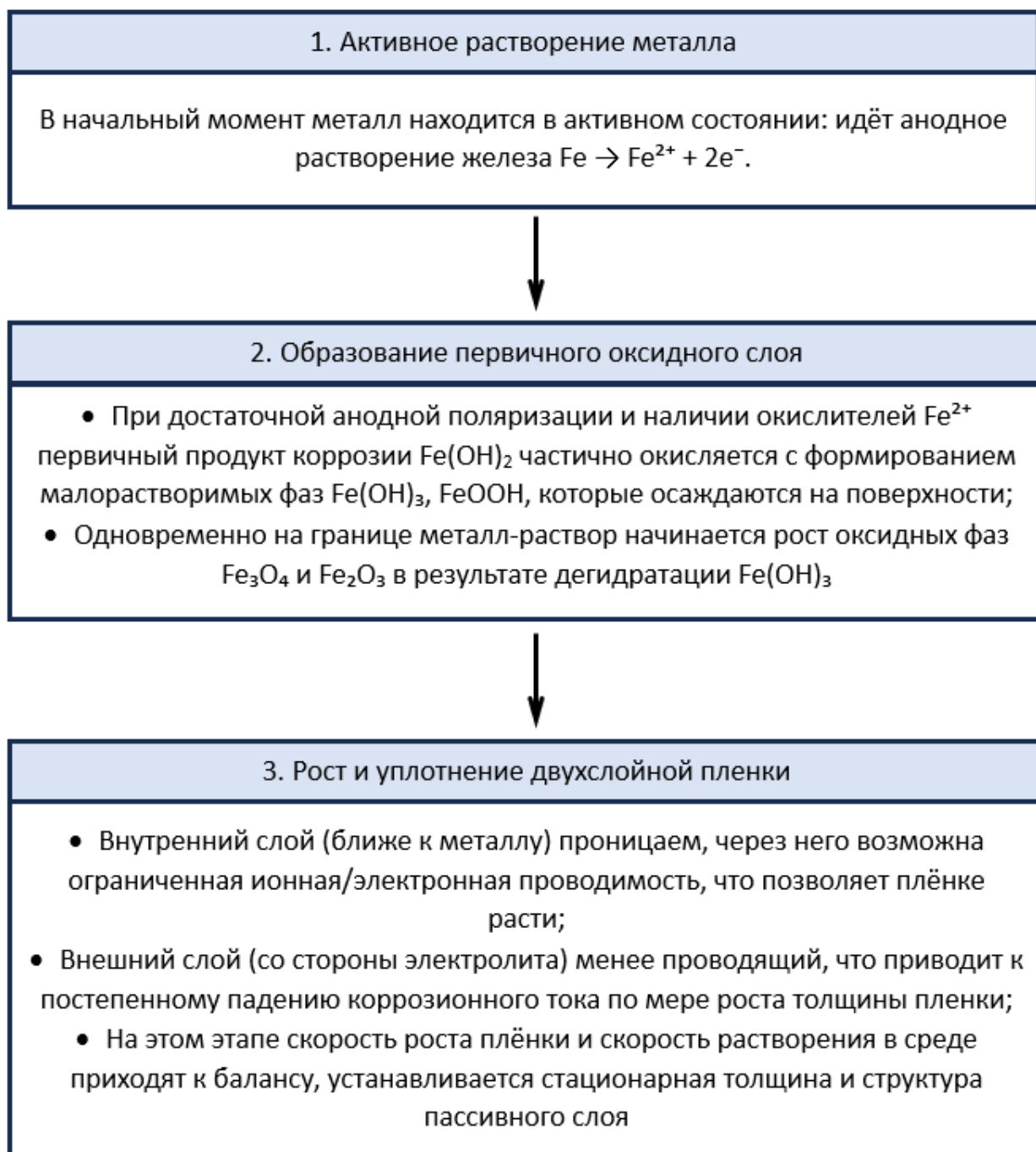


Рисунок 2.3 – Этапы формирования пассивной пленки на поверхности углеродистой стали (составлено автором)

В зависимости от условий коррозионного процесса пассивация углеродистых сталей может проявляться в трех формах: истинная пассивность, псевдопассивность и полное отсутствие пассивности.

Под истинно пассивной формой пассивации понимают случаи, когда на поверхности углеродистой стали формируется устойчивый пассивный слой, при

котором ток коррозии снижается в значительной степени и слабо зависит от потенциала коррозии [164].

Формирование истинно пассивного слоя характерно для коррозии углеродистых сталей в концентрированных щелочных растворах с pH более 8,5, таких как NaOH, Ca(OH)₂, алюминатно-фосфатные электролиты. В работе [164], представлены результаты электрохимических исследований коррозии углеродистой стали в указанных выше средах, где четко показано наличие широких пассивных областей с низкой – порядка 10^{-6} - 10^{-5} А/см² и практически постоянной плотностью тока, что свидетельствует о формировании устойчивого пассивного слоя и реализации истинной пассивности углеродистой стали в данных растворах. Такая высокая устойчивость пассивного оксидного слоя обусловлена его низкой растворимостью в сильной щелочи [148], в чем можно убедиться по диаграмме Пурбе системы Fe-H₂O, демонстрирующей широкую область пассивности для гематита Fe₂O₃ при высоких значениях pH и умеренных потенциалах (рисунок 2.4).

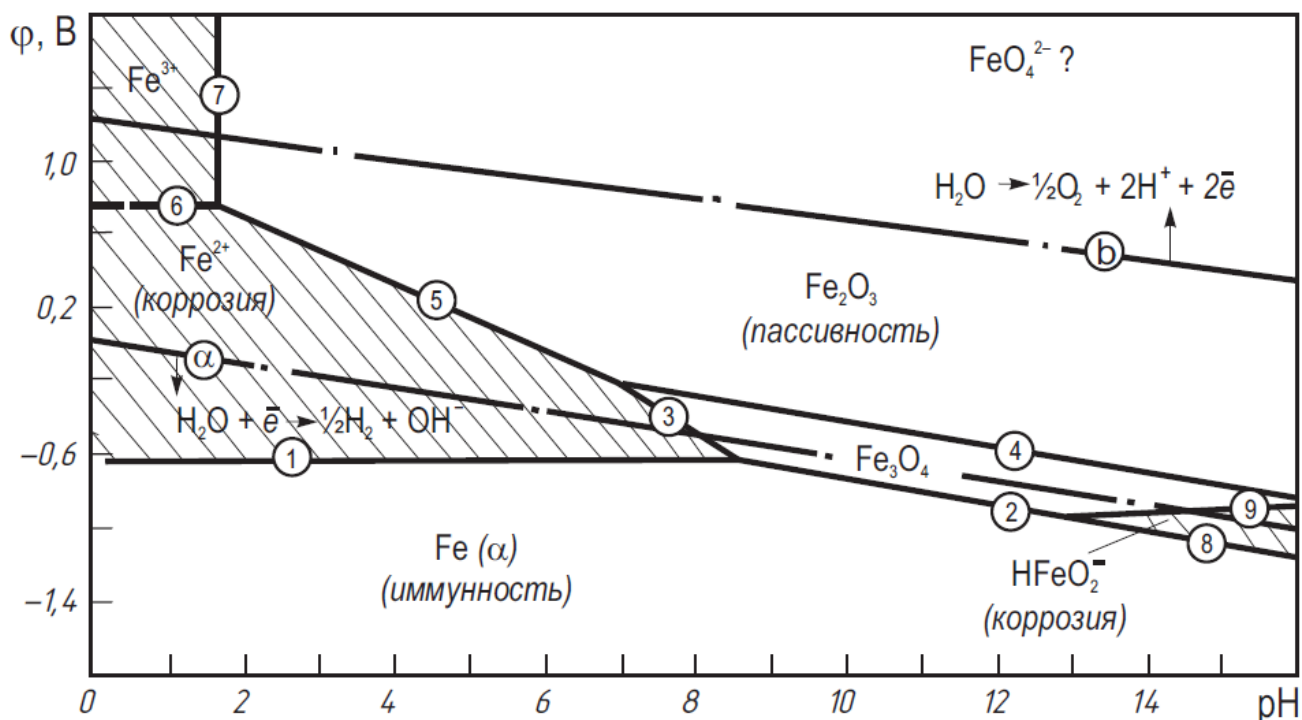


Рисунок 2.4 – Диаграмма Пурбе системы Fe-H₂O при 25 °C
(негидратированная система) [77]

В нейтральных и слабощелочных/слабокислотных растворах с pH от 7 до 8,5 при достаточно высоких потенциалах сталь может переходить в частично

пассивное состояние, сопровождающееся снижением плотности анодного тока и уменьшением скорости растворения [87, 121].

При этом образующаяся на поверхности углеродистой стали оксидная пленка, которая и приводит к снижению скорости коррозии, превращая активно растворяющийся металл в менее растворяющийся, обладает значительно худшими защитными свойствами, чем у оксидных пленок, образующихся при истинной пассивности.

Важно отметить, что из-за плохой адгезии, высокой пористости и рыхлости оксидную пленку, формирующуюся на поверхности углеродистых сталей в нейтральных и слабощелочных/слабокислотных растворах, часто называют просто слоем продуктов коррозии, а состояние частичной пассивности, при котором ток коррозии на углеродистой стали уменьшается из-за наличия такой двухслойной оксидной пленки называют псевдопассивным [12].

Низкие защитные свойства псевдопассивной пленки связаны прежде всего со значительной растворимостью входящих в её состав гидроксидов и оксидов в указанном интервале pH (7-8,5), именно поэтому пленка не становится достаточно плотной и однородной чтобы обеспечить истинную пассивность, а лишь экранирует металл под ней и уменьшает доступ электролита.

При псевдопассивном состоянии плотность тока коррозии хоть и снижается относительно состояния активного растворения до уровня $10^{-5} - 10^{-4}$ А/см², но все ещё остается значительно выше, чем при истинной пассивности, а также сильно зависит от потенциала и легко возрастает при воздействии внешних факторов, таких как рост концентрации анионов активаторов (Cl^-) и температуры, изменение pH среды, гидродинамические и механические воздействия и др. [83]. Воздействие указанных факторов приводит к разрушению псевдопассивной пленки или просто не позволяет ей формироваться с необходимой даже для частичной пассивации скоростью, в таких случаях углеродистая сталь переходит в режим активного растворения, то есть какая-либо пассивность полностью исчезает. После этого восстановление частичной пассивации возможно при длительном «смягчении»

условий, например при снижении концентрации Cl^- или исключении механического воздействия, приводящего к отслоению пленки.

Также важно отметить, что частично пассивное состояние в нейтральных и слабощелочных растворах, как отмечалось ранее, может иметь место только при достаточно высоких потенциалах. Для смещения потенциала в положительную сторону (перемещения потенциала в область пассивности) необходимо воздействие одного или сразу нескольких пассивирующих факторов. К ним можно отнести введение в раствор пассиваторов или обеспечение и поддержание необходимого для интенсивной реакции содержания кислорода в растворе.

При увеличении количества поступающего к корродирующей поверхности кислорода усиливается катодная реакция деполяризации и потенциал коррозии смещается в более положительную область, в которой возможно формирование псевдопассивной оксидной пленки, иными словами слои $\text{Fe}(\text{OH})_2/\text{FeOOH}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ начинают становиться более устойчивыми. Но при этом дополнительное поступление кислорода к поверхности углеродистой стали способствует усилению локализации коррозионного процесса, создавая новые и усиливая существующие зоны активации язвенной коррозии с разным доступом кислорода, о чем подробно рассказано в главе настоящей работы, посвященной стадии активации язвенной коррозии.

Таким образом, псевдопассивность углеродистой стали требует выполнение трех одновременных условий:

1. Образование пленки оксидов и гидроксидов в условиях их значительной растворимости (рН среды 7-8,5);
2. Обеспечение неполной, но всё же заметной устойчивости пленки за счет каких-либо пассивирующих факторов (повышение концентрации кислорода в растворе);
3. Отсутствие внешних воздействий, приводящих к сильной депассивации неустойчивой оксидной плёнки (увеличение концентрации Cl^-) или её полному разрушению (гидродинамические и механические воздействия).

При невыполнении хотя бы одного из указанных условий псевдопассивная пленка не способна выполнять экранирующую функцию и защищать поверхность стали от электролита, что приводит к активному растворению стали без эффекта пассивации.

Для кислотных растворов с pH меньше 7 (HCl, и др.) пассивация углеродистых сталей, как правило, не реализуется ни в истинной форме, ни в форме псевдопассивности [109]. Растворимость образующихся при коррозии углеродистой стали оксидов и гидроксидов в агрессивных растворах очень высока, поэтому сразу после формирования продукты реакции мгновенно переходят в раствор. По этой причине на поверхности не успевает образовываться какой-либо устойчивый слой пленки, способный частично тормозить анодный процесс, и сталь также находится в режиме активного растворения.

Таким образом, анализ литературы по вопросу пассивности в средах с различным pH позволяет заключить, что в щелочных растворах (pH выше 8,5) углеродистая сталь часто обладает высокой пассивностью: устойчивые оксиды $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ формируют плотную пленку, скорость коррозии становится очень низкой [48]. В нейтральной области (pH 7–8,5) скорость коррозии стали может снижаться при благоприятных для пассивации условиях (например, благодаря усиленной кислородной деполяризации) за счет формирования более стабильных оксидно-гидроксидных пленок, однако такие пленки в крайней степени подвержены влиянию внешних факторов. В кислых растворах (pH меньше 7) скорость коррозии углеродистой стали высока, и пассивное состояние трудно или невозможно сохранить, преобладает водородная деполяризация [48].

Принимая во внимание тот факт, что главным аспектом интенсификации внутренней язвенной коррозии промысловых нефтепроводов является наличие в трубе пластовой воды, выделившейся из перекачиваемой водонефтяной эмульсии в результате её расслоения, можно заключить, что процесс внутренней коррозии углеродистой стали трубы в присутствии этой пластовой воды происходит в зависимости от условий конкретного месторождения в нейтральной или

слабощелочной среде с рН от 6,9 до 8,0 [24, 99], в некоторых случаях слабокислотной с рН от 5,5 до 6,0 [67].

По этой причине во всех последующих главах настоящей работы факторы, стадии и закономерности язвенной коррозии углеродистых и низколегированных сталей будут рассмотрены для случая коррозии в растворах близких к нейтральным, либо слабощелочным/слабокислотным, то есть в условиях потенциального образования псевдопассивной защитной пленки на поверхности стали.

Из результатов анализа также следует, что на условия формирования и стабильность пассивных пленок значительное влияние оказывает не только природа коррозионной среды, но и ряд внутренних (связанных со свойствами стали) и внешних (не зависящих от свойств стали) факторов. При определенных сочетаниях этих факторов, не смотря на свойства коррозионной среды, возможна как пассивация поверхности при низких рН, так и напротив разрушение пассивной пленки при благоприятных для пассивации значениях рН.

Прежде всего, необходимо отметить влияние химического состава стали на качество формирующейся защитной пленки. Углеродистые стали по сравнению с высоколегированными обладают менее устойчивой пассивностью, так как не содержат значительного количества специально пассивирующих элементов (Cr, Ni, Mo и др.). Легирование железа такими элементами, существенно повышает устойчивость пассивного состояния, что лежит в основе создания коррозионно-стойких сталей.

В самой углеродистой стали содержание углерода, серы, фосфора, марганца, кремния также влияет на формирование и однородность плёнок.

Повышение содержания углерода связывают [146] с более лёгким образованием защитного магнетитового слоя Fe_3O_4 и некоторым улучшением защитных свойств плёнки в щелочных и окислительных средах. Предполагается, что углерод (через карбиды и изменение микроструктуры) влияет на кинетику окисления $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ и формирование сплошного слоя Fe_3O_4 . С другой стороны, рост содержания углерода одновременно повышает неоднородность и

микрогальваническую активность, что может ухудшать равномерность пассивации при высоких его концентрациях.

Добавка кремния к углеродистой стали (0,2–0,9 %) повышает коррозионную стойкость в кислотных и других водных растворах: смещает потенциал коррозии в более благородную сторону, уменьшает анодную плотность тока и скорость коррозии. По результатам поляризационных и импедансных измерений [163], рост содержания Si увеличивает поляризационное сопротивление и уменьшает интенсивность коррозии, что связывают с ростом устойчивости и сокращением числа дефектов пассивной плёнки из-за частичного включения Si-оксидов и блокировки активных центров растворения.

Марганец в обычных концентрациях (до ~1%) в первую очередь влияет на микроструктуру и механические свойства, а на пассивную плёнку воздействует косвенно: изменяет распределение фаз, растворимость углерода и характер коррозионных продуктов. В сочетании с кремнием (пара Mn–Si) марганец способен изменять диффузию углерода и углеродную микроструктуру, что влияет на однородность пассивного слоя и снижает склонность к локальной коррозии через изменение количества и распределения карбидов, феррита/перлита [149].

С точки зрения влияния на защитные свойства пассивной плёнки фосфор может локально модифицировать границы зёрен и зоны с повышенной концентрацией примесей, делая пассивный слой структурно неоднородным, что повышает опасность локального разрушения. Сера образует с железом включения типа MnS и других сульфидов, которые являются типичными анодными центрами и местами активации язв, вокруг таких включений пассивная плёнка легко нарушается. Сегрегация серы и фосфора по границам зёрен и в окрестности включений приводит к локальному изменению химического состава и структуры пассивной плёнки, снижая её адгезию и сплошность, что усиливает склонность к локальной коррозии даже при общем пассивном состоянии поверхности [103].

К внешним факторам, воздействующим на качество пассивной пленки, помимо описанного выше содержания кислорода в растворе, также относят температуру рабочей среды. В работе [132] зафиксировано, что для стали Q235, при

коррозии в близкой к нейтральной хлорсодержащей среде отмечено монотонное увеличение скорости коррозии при росте температуры от 20 до 70 °С, что указывает на отсутствие стабилизации или ухудшение свойств защитной пленки при повышении температуры для коррозии в близких к нейтральным водных растворах.

2.3 Ион хлора, как основной деполяризатор и активатор язвенной коррозии углеродистых сталей

2.3.1 Разрушение пассивного оксидного слоя в присутствии ионов хлора

Необходимо отметить, что вне зависимости от формы пассивности наличие в растворе анионов хлора критической концентрации приводит к реализации последующих этапов механизма язвенной коррозии углеродистых сталей – разрушению пассивного оксидного слоя (в случае если он успевает образовываться), активации язв и их зарождению.

Анионы хлора Cl^- относятся к типичным депассиваторам железа и его сплавов, их влияние подробно рассмотрено как в отечественных [2, 29, 66], так и в зарубежных работах [141, 147, 153]. Благодаря малому радиусу и высокой подвижности Cl^- легко адсорбируются на пассивной поверхности, проникают в дефекты плёнки, и замещают O^{2-} и OH^- в оксидной структуре [159]. В результате устойчивые оксиды или гидроксиды железа превращаются в растворимые комплексы типа FeCl_2 и FeCl_4 [110, 117], что приводит к локальному растворению пассивной плёнки, активации локальных гальванических ячеек и последующему зарождению коррозионных язв.

При этом внутри анодных участков в результате интенсивного растворения металла накапливаются Fe^{2+} , Cl^- и H^+ , что ещё больше подкисляет и усиливает коррозию [144]. Эту мысль также подтверждает Г. Н. Мальцева в труде [42], где отмечается, что гидролиз ионов растворяющегося металла внутри язвы или питтинга приводит к выделению протонов и локальному подкислению, что, в свою очередь, препятствует репассивации и поддерживает активное состояние металла на дне коррозионного дефекта.

При рассмотрении вопроса влияния анионов хлора на процесс коррозии углеродистых сталей необходимо отметить фактор пороговой концентрации хлора в растворе. И. Л. Розенфельд в работах по локальной коррозии [64, 65] подчеркивает роль агрессивных анионов хлора, в процессе зарождения коррозионных язв и питтингов, но отмечает, что лишь при достижении критической (пороговой) концентрации хлоридов происходит значительная локальная депассивация поверхности, после чего начинается активное анодное растворение металла в локальных областях. Эту мысль также подтверждает *Y. Song* в работе [144], где сообщается что при недостаточных концентрациях Cl^- коррозия углеродистой стали ускоряется умеренно, то есть Cl^- периодически нарушают пассивную плёнку, но она ещё может частично восстанавливаться.

Экспериментальные исследования [122, 126, 137] также показали наличие «оптимального» интервала концентраций NaCl , при котором наблюдается максимум скорости коррозии и максимальная склонность к образованию коррозионных язв.

При концентрациях хлора выше оптимального интервала возможен переход к состоянию, когда значительный по толщине слой продуктов коррозии частично экранирует металл, что приводит к некоторому снижению измеряемой скорости коррозии. *T. Zhang* в работе [161] подтвердил, что при очень высоких концентрациях Cl^- наблюдается нелинейное влияние: растворимость продуктов коррозии снижается, а диффузия кислорода и ионов к поверхности затрудняется, что может приводить к уменьшению скорости общего коррозионного процесса и изменению характера локализации.

Если же говорить, про конкретные границы «оптимального» интервала концентраций хлора, которые обеспечивают максимальную скорость коррозии, то необходимо отметить, что они также сильно зависят от pH, температуры, состава раствора и содержания кислорода. Для нейтральных и слабощелочных/слабокислотных сред интенсивный рост скорости коррозии наблюдают при повышении концентраций NaCl до 30-35 г/л (рисунок 2.5), в этих условиях наиболее интенсивно активируются очаги локальной коррозии [49].

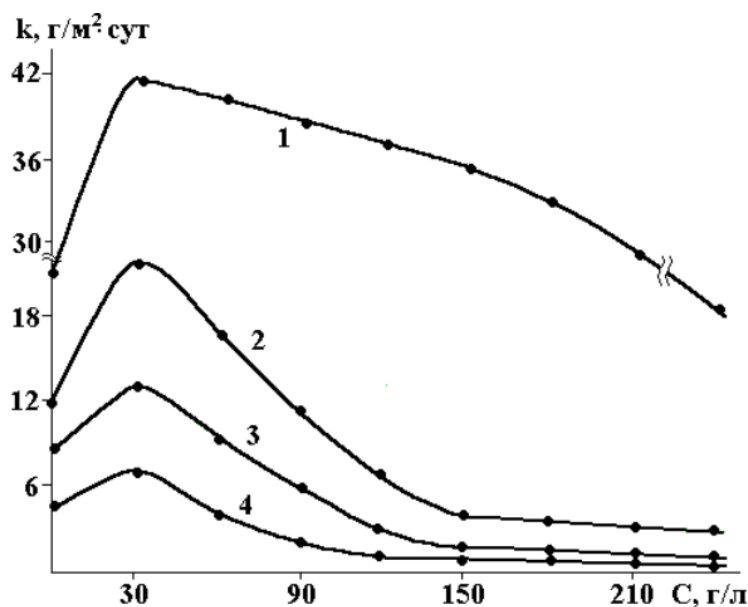


Рисунок 2.5 – Влияние концентрации NaCl на скорость коррозии углеродистой стали Ст3 при длительности испытаний с непрерывной выдержкой (1 – 8 ч, 2 – 24 ч, 3 – 48 ч, 4 – 120 ч) [49]

При увеличении концентрации NaCl свыше 35 г/л наблюдается постепенное снижение скорости коррозии в результате сопутствующего уменьшения растворимости кислорода, что затрудняет катодный процесс деполяризации на поверхности стали. График зависимости растворимости кислорода от концентрации NaCl в водном растворе представлен на рисунке 2.6 [49].

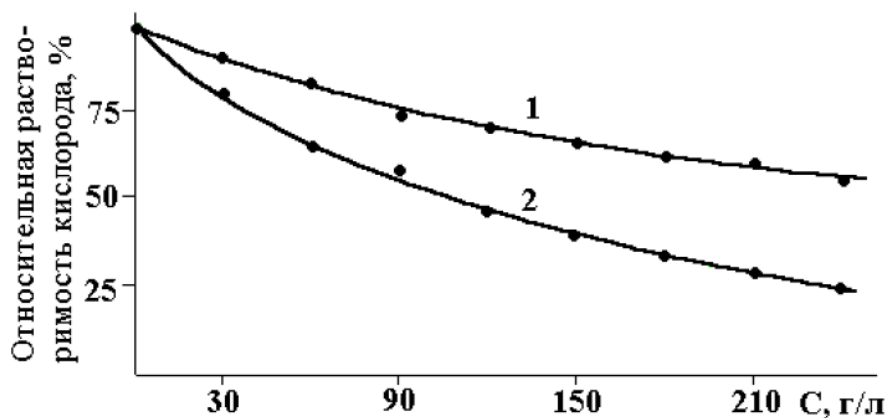


Рисунок 2.6 – Влияние концентрации соли на относительную растворимость кислорода в растворе: 1 – NaNO₃; 2 – NaCl [49]

Таким образом, наблюдается параллельное действие двух эффектов: увеличение скорости коррозии при повышении концентрации хлоридов и, напротив, снижение скорости коррозии из-за понижения растворимости кислорода

в более минерализированных растворах. Совокупное влияние этих двух эффектов и определяют оптимальный с точки зрения коррозии интервал концентрации хлоридов в растворе. Именно поэтому во многих экспериментальных исследованиях, посвященных локальной коррозии, используют водные растворы NaCl с концентрацией 3,5 масс.% [94, 102] для моделирования наиболее агрессивного с точки зрения локальной коррозии состава раствора.

2.3.2 Активация язвенной коррозии под действием ионов хлора

Локальное разрушение пассивной оксидной пленки под действием депассивирующих ионов (Cl^-) тесно связано с процессом активации язвенной коррозии на поверхности стали. Под активацией язвенной коррозии понимают образование и начало работы на поверхности металла местных гальванических пар – анодных и катодных участков с последующим формированием на этих участках микроязв, которые в зависимости от условий процесса могут переходить на следующий этап – устойчивого развития язвы, либо подлежать репассивации.

Современные исследования с применением сканирующей зондовой и электронной микроскопии [114] показывают, что локальная активация микрогальванических пар в электролите на углеродистой стали носит статистически нерегулярный характер и обусловлена неоднородностью поверхности самого металла. Н. Д. Томашов и Г. П. Чернова в монографии по теории коррозии конструкционных сплавов [76] указывают, что в зонах с более отрицательным потенциалом протекает анодный процесс растворения металла, тогда как в соседних участках реализуется катодный процесс восстановления кислорода или ионов водорода.

Неоднородность поверхности металла и соответствующие ей зоны активации могут быть связаны с присутствием на поверхности металла неметаллических включений, механических дефектов, зон с различной аэрацией, участков с различными структурными фазами и т.д. Основные варианты зон активации коррозионных язв на поверхности углеродистых сталей представлены на рисунке 2.7.



Рисунок 2.7 – Основные варианты зон активации язвенной коррозии углеродистых сталей (составлено автором)

Неметаллические включения в углеродистой стали являются одними из наиболее типичных центров активации локального растворения и зарождения коррозионных язв [143].

Основными коррозионно-активными неметаллическими включениями (КАНВ) в углеродистых и низколегированных сталях считают сульфиды (прежде всего MnS , CaS) и комплексные оксидно-сульфидные частицы ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnS}$, Al-Mg-Ca-O-S и др.). Эти включения являются технологически неизбежными продуктами раскисления и модифицирования стали, а также сернистости плавки, и концентрируются в виде дисперсных частиц на ферритно-перлитной матрице.

Российские исследователи [4] вводят термин КАНВ именно для групп включений, которые статистически связаны с активацией язв и повышенной скоростью локальной коррозии трубных и конструкционных сталей. Указанные включения нарушают сплошность металла, создавая зоны гальванической гетерогенности, где основная поверхность металла становится катодом относительно анодных включений. Количество и распределение КАНВ в объеме

металла и на поверхности напрямую влияют на статистику зарождения язв и общую скорость локальной коррозии. И. В. Кушнерев в работе [35] сообщает, что для трубных сталей, эксплуатируемых в средах NaCl и моделирующих нефтегазовые электролиты, различия в устойчивости к локальной коррозии между схожими по химическому составу плавками объясняют именно различием в составе, морфологии и объёмной доле неметаллических включений.

У сульфидных включений MnS и CaS одним из ключевых механизмов активации является их предпочтительное растворение в хлорид-содержащем электролите с образованием более агрессивного раствора с пониженным pH, обогащённого ионами металла в области самого включения. Также при частичном растворении сульфида на поверхности остаётся сера-содержащий слой, который экранирует диффузию и способствует появлению устойчиво растущей коррозионной язвы [129].

В низколегированных сталях типа 13ХФА включения часто двухфазные: оксидная часть (магнезиальная шпинель $MgO \cdot Al_2O_3$) и сульфидная (CaS с Mn) [27]. Для таких включений в литературе [143, 151] механизм активации связывают с формированием «микрощели» по границе включения, где в последствии образуется зона с повышенными механическими напряжениями. «Микрощель», заполняемая электролитом, работает как элемент при щелевой коррозии: деаэрация, падение pH и накопление хлоридов ускоряют анодное растворение металла внутри щели, тогда как остальная поверхность остаётся в пассивном состоянии. Косвенное подтверждение такого механизма также представлено в работе [127], где сообщается, что участки на границе между основным металлом и двухфазными неметаллическими включениями (зоны «микрощелей»), являются более чувствительны к активации язв чем сами включения.

Важная особенность выявлена в экспериментальных исследованиях на трубных сталях X70, X80, X100 [151, 152] суть которой заключается в том, что не каждое неметаллическое включение становится центром устойчиво растущей язвы. Наибольшую опасность представляют лишь включения, имеющие определённый размер и морфологию. Показано, что комплексные включения типа Al-Mg-Ca-O-S,

Al-Si-Ca-S-O и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnS}$, достигающие микронных размеров, способны обеспечивать активацию будущих язв вокруг себя, формируя «начальные» язвы, которые с течением времени развиваются в устойчиво растущие за счёт срастания между собой и роста в глубину. В указанных выше работах также отмечается, что для каждого неметаллического включения существует некоторый критический размер включений, при котором язва после периода зарождения становится термодинамически устойчивой, а при размерах включений ниже критического наблюдается лишь кратковременное локальное растворение с последующей репассивацией.

Контраст свойств различных структурных фаз (феррит, перлит, бейнит, мартенсит и их границы) также является причиной появления зон микрогальванической неоднородности на поверхности углеродистой стали [139].

Ферритно-перлитная структура углеродистых сталей характеризуется различием в химическом составе и электрохимической активности фаз: феррит беднее углеродом и более электроотрицателен, тогда как перлит содержит катодно-активные цементитные пластинки. В нейтральных и слабощелочных хлоридных средах цементит усиливает катодную реакцию восстановления кислорода, а феррит в окрестностях перлитных колоний растворяется интенсивнее, образуя локальные анодные участки, из которых могут появляться язвы [119]. В исследовании [119] также показано, что рост объёмной доли перлита повышает суммарную скорость коррозии и усиливает локализованное растворение феррита в его окружении опять же из-за повышения количества гальванических ячеек «феррит–цементит».

В сталях, подвергнутых специальным режимам термообработки, формируются тройные структуры: феррит/перлит/бейнит или феррит/бейнит/мартенсит. F. Gao в работе [112] показывает, что введение третичной фазы (бейнит или мартенсит) может, с одной стороны, повысить общую коррозионную стойкость за счёт снижения числа устойчиво растущих язв в результате уменьшения протяжённости границ феррит–перлит, но с другой – создать новые микрогальванические пары на границах «феррит-мартенсит» или

«феррит–бейнит». Мартенсит и бейнит, как правило, обладают более высоким содержанием углерода и более благородным потенциалом по сравнению с ферритом, поэтому при контактировании фаз феррит чаще играет роль анода, что приводит к локализованному растворению вдоль границ и внутри ферритных участков. При этом показано, что правильно подобранные объёмный процент и распределение бейнита/мартенсита могут ограничить развитие язвенной коррозии, несмотря на наличие дополнительных гетерогенных границ.

Границы зёрен в углеродистых и низколегированных сталях - ещё один вид характерных зон локальной активации коррозионных процессов, что связано с повышенной дефектностью кристаллической решётки в этих зонах (повышенной плотностью дислокаций) и накоплением в них остаточных напряжений. Микроструктурные и электрохимические исследования локализованной коррозии углеродистых трубных сталей в хлорсодержащих средах [88, 96] доказывают, что именно в окрестности границ зёрен часто формируются «начальные» язвы из-за более высокой удельной энергии, обусловленной повышенным уровнем механических напряжений в этих зонах и, как следствие, облегченного процесса депассивации относительно менее дефектной матрицы.

В контексте рассмотрения границ зерен как потенциальных зон активации язвенной коррозии необходимо также отметить влияние размеров зерна на стойкость металла к язвенной коррозии. В работе, посвященной роли размера зерна в процессе язвенной коррозии трубных сталей [90] отмечается, что в хлоридсодержащих средах это влияние также тесно связано с коррозионными процессами на границах зерен. Доказано, что измельчение зерна и увеличение суммарной длины границ зерен приводит к повышению общей коррозионной стойкости за счёт более равномерного и быстрого формирования защитной оксидной плёнки на границах, то есть границы зерен в этом случае работают как центры пассивации. При более крупном зерне пассивация поверхности оказывается менее равномерной, часть границ и прилегающих к ним зон дольше остаётся активной, что облегчает локальную активацию и способствует зарождению язв вдоль границ зерна.

Поверхностные механические дефекты, к которым относят риски, поры, трещины, подрезы, а также зоны повышенной шероховатости также играют роль участков, где локально активируется язвенная коррозия.

В работе [107] *D. Dwivedi* установил, что увеличение шероховатости снижает коррозионную стойкость за счёт роста реальной площади анода и формирования микрорельефа с затруднённым массообменом. Таким образом, повышение шероховатости оказывает аналогичное влияние на стойкость к язвенной коррозии, как и повышение размера зерна при активации коррозии на границах зерен.

Если же рассматривать именно механические дефекты на поверхности углеродистой стали, то можно заключить, что на этих участках после деформации оксидной пленки сразу же наступает стадия зарождения язвы. Так как по своей сути механический дефект уже является геометрически готовой зоной активации (то есть уже играет роль «начальной» язвы) для последующего зарождения устойчиво растущей язвы [107]. Это позволяет считать механические дефекты поверхности наиболее вероятными участками для потенциального зарождения устойчиво растущих коррозионных язв на углеродистых сталях. Также *K. A. Mohammed* в исследовании [130] отметил, что для случаев язвенной коррозии в хлоридсодержащих средах внутри механических дефектов легко развивается локальное закисление, из-за роста концентрации $\text{Fe}^{2+}/\text{FeCO}_3$ и Cl^- , что дополнительно ускоряет автокаталитическое углубление язвы.

Ещё одной причиной появления локальных гальванических пар на поверхности стали, контактирующей с электролитом, может быть неравномерная аэрация поверхности. При этом участки с пониженным содержанием кислорода становятся локальными анодами и зонами потенциального развития язвенной коррозии, а область с более высоким содержанием кислорода поляризуется в катодную сторону (реакция восстановления кислорода). Так в работе [128] было проведено моделирование процесса коррозии на поверхности углеродистой стали при различном насыщении поверхности кислородом, где было показано, что при аэрации одного полюса пары коррозионная скорость возрастает прежде всего на

неаэрированном полюсе, который становится анодом, что приводит к ускоренному локальному растворению.

Известно, что количество анодных центров также возрастает с повышением уровня напряженно-деформированного состояния поверхности металла. В условиях растягивающих или циклических напряжений рост числа активных зон на единицу площади связывают с тем, что напряжённые и деформированные зоны обладают более высокой дислокационной плотностью, локальными полями искажений решётки и микротрещинами, которые облегчают локальное нарушение плёнок продуктов коррозии и создают больше микрополостей и углублений, где может задерживаться электролит. В статье [125] установлено повышение плотности дислокаций и, как результат, количества активных анодных центров на поверхности углеродистой стали под действием локальной микропластической деформации из-за нарушения пассивной оксидной плёнки.

Подводя итог анализа стадии активации язвенной коррозии, можно заключить, что потенциально активные зоны зарождения язв на поверхности стали могут быть сформированы ещё до контакта с агрессивной хлоридсодержащей средой, например, для случаев коррозии в зонах механических дефектов или границ зерен, когда гальваническая ячейка формируется за счет разности энергетического состояния между участками поверхности сразу после разрушения пассивной пленки. В других случаях активные зоны появляются уже после воздействия анионов хлора, которые способствуют созданию более агрессивных растворов в локальных областях, например в зонах неметаллических включений и вокруг них.

2.4 Закономерности зарождения и устойчивого роста коррозионных язв

Во время стадии зарождения коррозионных язв на активированных участках поверхности начинается формирование «начальных» микроязв, которые при дальнейшем развитии коррозионного процесса способны переходить к устойчивому росту.

В литературе [66] стадию зарождения также называют инкубационным периодом язвенной коррозии и связывают этот период с повышением амплитуды

всплесков токов коррозии при сохранении средней глубины сформированных микроязв на достаточно низкой отметке. Такая картина, с одной стороны, указывает на факт образования множества микроязв на активированных участках поверхности металла [114], но, с другой стороны, показывает, что устойчивый рост коррозионного дефекта ещё не происходит.

Подтверждают данную мысль авторы работы [131], где посредством экспериментального исследования микро-поляризации никзолегированной стали Х65 показано, что большинство образующихся микроязв остаётся метастабильными и может репассивироваться и лишь часть достигает критических размеров и необходимых параметров микросреды внутри язвы (рН, $[Cl^-]$ и т.д.), после чего ток коррозии уже не спадает, и язва переходит в стадию устойчивого роста.

При рассмотрении стадии зарождения коррозионных язв необходимо отметить, что форма протекания электрохимической коррозии углеродистой стали определяется величиной стационарного потенциала коррозии металла $E_{кор}$, при котором анодный и катодный токи уравновешены между собой, и соотношением его величины с величинами характеристических потенциалов локальной коррозии, такими как потенциал пассивности $E_{нас}$, потенциал образования язвы $E_{язв}$ и потенциал репассивации $E_{репас}$. Анализ классической литературы по электрохимии [64, 66, 153] показал, что для процесса коррозии углеродистых сталей по мере изменения величины потенциала коррозии справедливо выделить 4 характерных области потенциалов:

1. Область активного растворения. Наблюдается при значениях потенциала коррозии ниже потенциала пассивации $E_{нас}$, при котором начинается формирование пассивной пленки, снижающей ток коррозии. Если потенциал коррозии находится в этой области, то на поверхности металла наблюдается равномерная общая коррозия;

2. Область пассивности. Начинается данная область в точке потенциала пассивации $E_{нас}$, внутри области потенциал растет в положительную сторону вплоть до достижения потенциала образования язвы $E_{язв}$, который в литературе

обычно называют потенциалом питтингообразования применительно к нержавеющей стали. В данной области металл покрыт пассивной (псевдопассивной) оксидной пленкой и скорость растворения здесь в той или иной степени меньше, чем в области активного растворения, часто в литературе данную область характеризуют как «плато пассивности» [34];

3. Область устойчивого роста язвы. Наступает при повышении в положительную сторону потенциала выше $E_{язв}$, а также наблюдается в диапазоне между $E_{язв}$ и $E_{репас}$ при изменении потенциала в отрицательную сторону. В случае повышения потенциала выше $E_{язв}$ наблюдается активное формирование новых, а также рост уже сформированных коррозионных язв, а в тех случаях, когда потенциал ниже $E_{язв}$, но ещё не спустился ниже отметки $E_{репас}$ не наблюдается образования новых язв, при этом уже сформированные коррозионные дефекты продолжают свой устойчивый рост [3];

4. Область репассивации. При определенных обстоятельствах потенциал коррозии может уменьшиться до значений ниже $E_{репас}$ и попасть в зону репассивации, в которой происходит «схлопывание» коррозионных язв за счет восстановления/уплотнения оксидной пленки. Потенциал $E_{репас}$ определяют по обратной (катодной) ветви циклической поляризации: при снижении потенциала после выхода в область устойчивого роста язвы ток в какой-то момент падает, что интерпретируют как репассивацию уже существующих язв;

В зависимости от условий протекания реакции при контакте поверхности углеродистых сталей с электролитом их потенциал коррозии $E_{кор}$ обычно лежит в области активного растворения или на границе с областью пассивности [3], что свидетельствует о протекании либо равномерной общей коррозии, либо о состоянии поверхности близкому к пассивному, при котором скорость общей коррозии мала.

В случаях, когда в электролите появляются ионы депассиваторов (Cl^-), на локально активированных участках поверхности область пассивности сужается или вовсе исчезает, и тогда переход к образованию коррозионных язв на таких участках возможен без выраженной стадии устойчивой пассивности [3].

Таким образом, в случае присутствия в растворе анионов хлора они либо активируют язвенную коррозию на активно растворяющей поверхности, то есть «присоединяют» локальную коррозию к общей равномерной коррозии, либо инициируют формирование язв в условиях пассивности/псевдопассивности окружающего язвы металла, то есть без параллельного протекания общей коррозии.

При этом будет язвенная коррозия сопровождаться общей коррозией или нет зависит от формы пассивности, которая, как уже было показано в главе настоящей работы, посвященной пассивации углеродистых сталей, определяется совокупным влиянием различных внутренних и внешних условий процесса коррозии.

Например, язвенная коррозия без параллельно протекающей общей коррозии может наблюдаться при увеличенном содержания растворенного в слабощелочных хлоридсодержащих водных растворах кислорода. За счет увеличения поступления в раствор кислорода увеличивается устойчивость оксидной пленки и потенциал $E_{кор}$ смещается в положительную сторону, приближаясь к области пассивности и далее к области появления язв, что увеличивает вероятность возникновения и устойчивого роста локальных язв при сохранении псевдопассивной пленки над основным металлом, то есть без значительной общей равномерной коррозии, какая наблюдается в области активного растворения [3]. Для таких случаев механизм язвенной коррозии в некотором смысле сопоставим с питтингообразованием на нержавеющей сталях и заключается в «пробое» пассивного/псевдопассивного слоя с последующим локальным растворением металла.

Ярким примером язвенной коррозии, сопровождающейся общей равномерной коррозией, являются случаи коррозии в присутствии механических примесей в среде, когда оксидная пленка со слабой адгезией срывается за счет механического или гидравлического воздействия. В таких случаях поверхность металла постоянно находится в «оголенном» состоянии и потенциал коррозии $E_{кор}$ лежит в области активного растворения. При этом он практически совпадает с потенциалом роста язв $E_{язв}$ и язвы образуются не в местах «пробоя» пассивной

пленки, а в наиболее выгодных с позиции анодной реакции активированных зонах на поверхности стали.

Вне зависимости от типа участка активации на поверхности углеродистой стали и формы её пассивности этап зарождения коррозионных язв имеет схожие механизмы, определяющие возможность переход от микроязвы к стадии устойчивого роста.

Прежде всего необходимо отметить, что в исследованиях, посвященных стадии зарождения и переходу микроязв к устойчивому росту в процессе коррозии углеродистой стали в растворе NaCl [135, 153], в качестве причины, предопределяющей этот переход, называют описанный Г. Н. Мальцевой в [42] фактор образования и поддержания более агрессивного раствора внутри микроязв. Авторы работы [135] отмечают, что после этапа разрушения пассивной пленки и активации поверхности наблюдаются частые всплески тока коррозии, что соответствует образованию метастабильных микроязв на поверхности металла, а эффективность накопления в них $\text{Cl}^-/\text{Fe}^{2+}$ и определяет, какие из метастабильных язв станут устойчивыми язвами. Представленную мысль подтвердил Г. Г. Улиг в монографии «Коррозия и борьба с ней» [78], где он отмечает, что по мере зарождения язвы и накопления продуктов коррозии внутри нее формируется локальная микросреда с пониженным pH и повышенной концентрацией агрессивных ионов, что поддерживает дальнейший рост дефекта и отделяет его кинетику от условий на остальной поверхности металла.

Принцип работы анионов-активаторов хлора в процессе зарождения коррозионной язвы с формированием агрессивного раствора с пониженным pH внутри язвы подробно представлен на схеме в классическом труде Г. Вранглена [153] (рисунок 2.8).

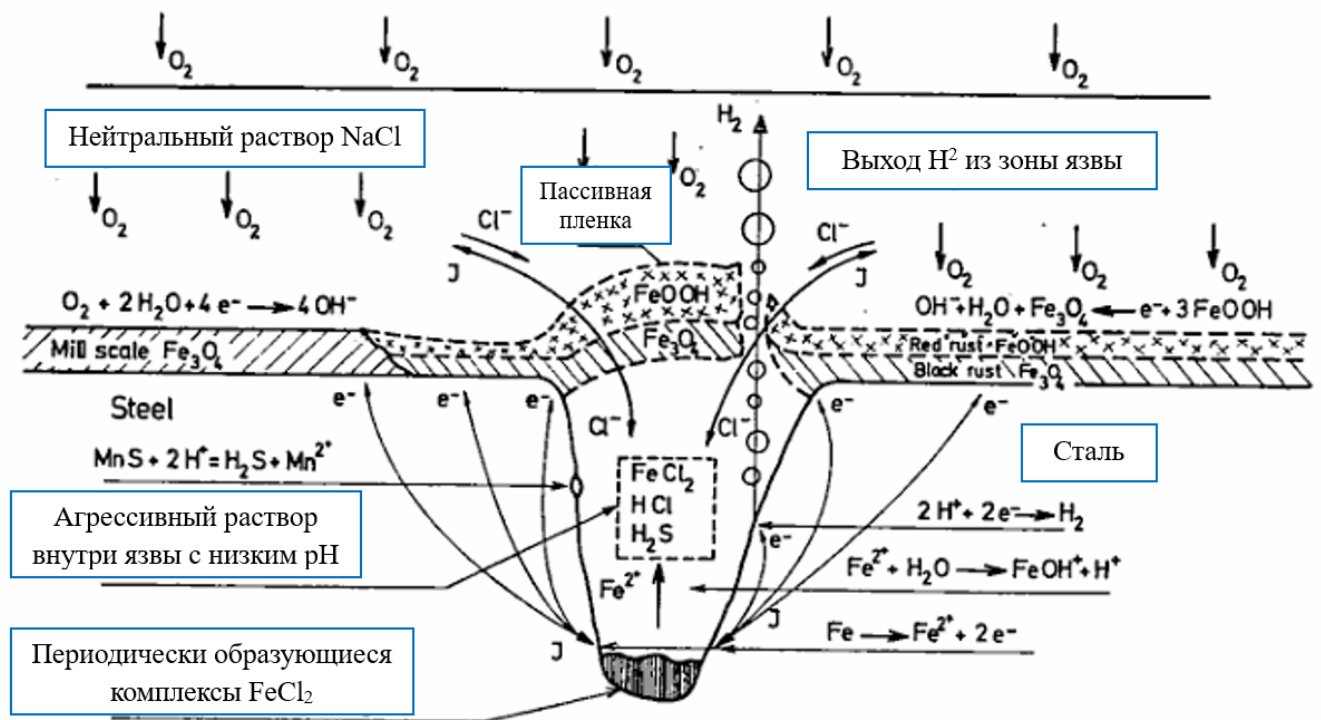


Рисунок 2.8 - Схема работы аниона-активатора хлора на поверхности углеродистой стали с формированием агрессивного раствора внутри язвы [153]

Согласно [92] эффект накопления Fe^{2+} наблюдается уже на субмикронных глубинах в результате ограничения массопереноса в сформированной микроязве, из-за такого локального накопления реализуется гидролитическое подкисление раствора в язве из-за выделения H^+ в процессе реакций Fe^{2+} с водой по формулам (2.1), (2.2):



На фоне накопления Fe^{2+} начинается более активная миграция анионов Cl^- в язву, с их последующей адсорбцией на оголённой поверхности металла и образованием растворимых комплексов $FeCl_2$, которые также вступают в реакцию с водой с высвобождением H^+ в соответствии с уравнением (2.3):



Как можно заметить из реакции (2.3) за счет гидролиза растворимых комплексов $FeCl_2$ происходит не только уменьшение pH раствора в полости

микроязвы за счет высвобождения H^+ , но и «регенерация» анионов Cl^- , которые возвращаются обратно в раствор [114].

В результате локального подкисления раствора внутри микроязв скорость анодного растворения углеродистой стали повышается, так как железо быстрее растворяется в кислых средах. Кроме того, при низких значениях pH пассивация углеродистой стали происходит гораздо труднее. В результате ускорения анодного растворения внутри язвы, количество высвобождающихся ионов Fe^{2+} увеличивается, что ещё больше усиливает эффект их накопление внутри микроязвы, из-за которого ещё сильнее подкисляется раствор в язве в процессе гидролиза.

Таким образом, ограничение массопереноса внутри микроязвы, обусловленное прежде всего геометрией самой микроязвы, а также формированием «крышек» продуктов коррозии над микроязвой, приводит к установлению внутри неё замкнутого автокаталитического процесса, который во многом определяет возможность перехода язвы к стадии устойчивого роста.

2.5 Напряженно-деформированное состояние поверхности металла, как один из факторов, способствующих язвенной коррозии

Анализ литературы также показал, что значительное влияние на вероятность перехода микроязвы после её зарождения к устойчивому росту оказывает уровень напряженно-деформированного состояния (НДС) поверхности металла. Эксперименты и моделирование [5, 108] показывают, что в присутствии циклических или статических растягивающих напряжений возрастает не только частота появления метастабильных микроязв, но также для некоторых из них увеличивается время до репассивации. Это означает, что напряжённое состояние предоставляет дополнительное время на формирование локальной агрессивной микросреды для каждой микроязвы. За увеличенный период до возможной репассивации микроязва успевает накопить больше Fe^{2+} и сильнее изменить свою геометрию, повышая тем самым вероятность перехода от просто активированной микроязвы к сформировавшейся коррозионной язве с устойчивым ростом.

Важно отметить, что причиной увеличения времени жизни метастабильной микроразветвленной под влиянием НДС является не только ухудшение защитных свойств пассивных пленок под действием напряжений, но и способность повышать локальную активность за счет механохимического эффекта.

Согласно теории Э. М. Гутмана [16, 17] механохимический эффект заключается в изменении термодинамики и кинетики электрохимической коррозии металла под действием механических напряжений и деформации, когда механическая энергия, накопленная в напряженном металле, переходит в свободную энергию, которая напрямую участвует в электрохимических процессах на поверхности металла. Это «участие свободной энергии в электрохимических процессах» в рамках теории Э. М. Гутмана заключается в том, что напряжения и особенно пластическая деформация сдвигают коррозионный потенциал $E_{кор}$ и изменяют скорости анодных и катодных реакций, что может привести к ускорению коррозии [7, 150].

Термодинамически механохимический эффект удобно описывать через изменение химического потенциала реакции, напрямую связанное со сдвигом потенциала коррозии $E_{кор}$ под действием напряжений.

Для металла, находящегося под напряжением σ химический потенциал можно выразить формулой (2.4) [95]

$$\mu_{НДС} = \mu_0 + \Omega \cdot \sigma, \quad (2.4)$$

где μ_0 - химический потенциал в ненапряжённом состоянии;

Ω - эффективный молярный объём (или термодинамический параметр, связывающий напряжение с изменением энергии).

Тогда изменение химического потенциала металла при приложении напряжения σ определяется выражением (2.5)

$$\Delta\mu = \mu - \mu_0 = \Omega \cdot \sigma. \quad (2.5)$$

Для анодной реакции растворения металла $M \rightarrow M^{z+} + ze^-$ условие равновесия задаётся равенством электрохимических потенциалов и приводит к уравнению Нернста с учётом механического вклада (2.6):

$$E_{\text{кор}}(\sigma) = E_{\text{кор}}^0(\sigma) + \frac{\Delta\mu}{zF} = E_{\text{кор}}^0(\sigma) + \frac{\Omega\sigma}{zF}, \quad (2.6)$$

где $E_{\text{кор}}^0(\sigma)$ – потенциал коррозии без механической нагрузки;

F – постоянная Фарадея.

Таким образом, механическая энергия входит в термодинамический потенциал системы через составляющую $\Omega \cdot \sigma$, а далее напрямую влияет на электрохимическое равновесие и кинетику.

Для случая равномерной общей коррозии углеродистых сталей Ст3, 20, 45 и У8 ускорение коррозии за счет механохимического эффекта Э. М. Гутман и Р. С. Зайнуллин показали в работе [16], где данный эффект описывается зависимостями, изображенными на рисунке 2.9.

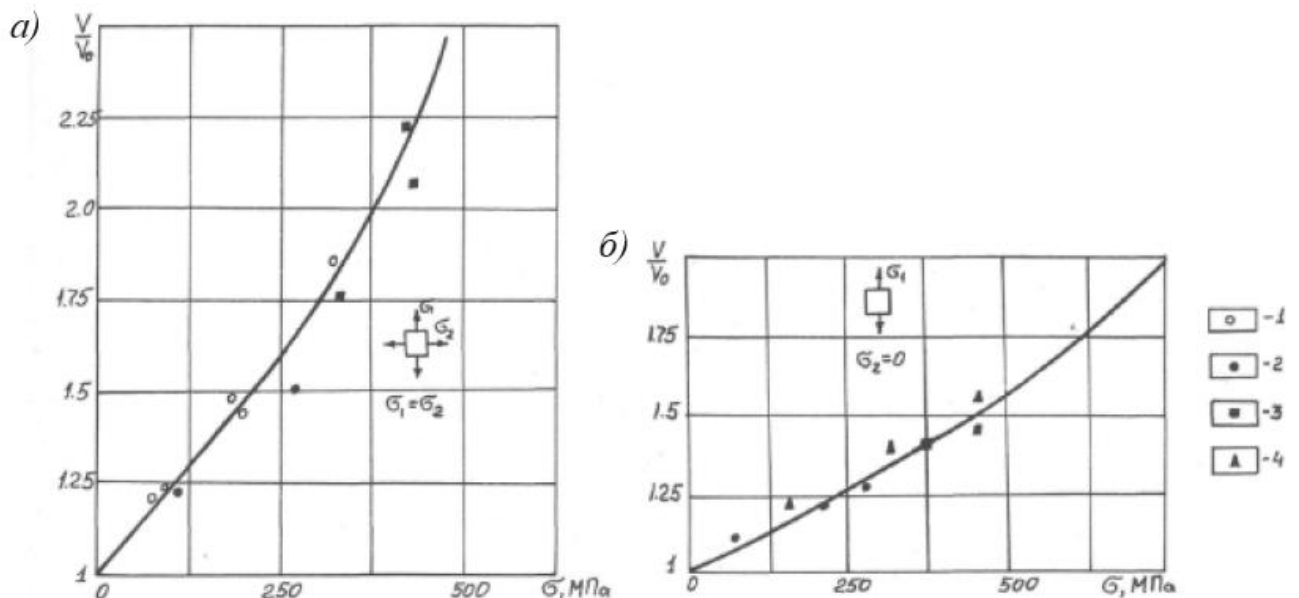


Рисунок 2.9 – Общая коррозия сталей (1 – Ст3; 2 – сталь 20; 3 – сталь 45; 4 – сталь У8) в зависимости от уровня приложенных напряжений (а) – для случая двухосного изгиба, б) – для случая одноосного изгиба) [16]

Следует отметить, что растягивающие и сжимающие напряжения по-разному изменяют химический потенциал металла, а значит и знак механохимического эффекта.

При растяжении (положительный уровень σ) химический потенциал металла повышается, потенциал анодной реакции сдвигается, и анодные токи при данном потенциале, как правило, возрастают. При сжатии (отрицательный уровень σ)

химический потенциал понижается, и тенденция направлена в сторону торможения анодных процессов.

В ряде работ [108, 113] отмечается, что на стадии зарождения микроязв ускорение коррозии за счет механических напряжений может предопределить переход к устойчивому росту ещё до формирования внутри язвы агрессивного раствора. Представленное в работе [108] численное моделирование коррозии напряженного металла показывает, что даже при одинаковой химической агрессивности среды скорость локального растворения вблизи зон повышенной концентрации напряжений (края надрезов, окрестность включений) выше, чем на ненапряженной поверхности. Это означает, что именно там метастабильные микроязвы не только возникают чаще, но и интенсивнее развиваются в первые моменты после активации. Авторы обращают внимание, что на стадии, когда ещё нет выраженного автокаталитического подкисления, этот «механически усиленный» анодный ток критичен и, если он достаточен, чтобы быстро углубить микроязву и сформировать её геометрию, позволяющую ограничивать массоперенос продуктов коррозии, она получает преимущество для перехода к устойчивому росту по сравнению с микроязвами, возникшими в менее напряжённых местах.

В классическом труде Э. М. Гутмана [17] также установлено, что влияние упругой и пластической деформации на интенсивность коррозии отличаются по механизму и «масштабу» проявления механохимического эффекта.

При чисто упругой деформации повышается внутренняя энергия кристаллической решётки, а химический потенциал металла возрастает пропорционально напряжению по уравнению (2.4), что термодинамически ведёт к росту скорости общей коррозии. Результаты экспериментов для углеродистых сталей в работах [6, 104] показывают, что даже чисто упругая деформация заметно увеличивает скорость активного растворения и может ухудшать устойчивость пассивной плёнки, повышая число метастабильных микроязв, но эффект обычно слабее чем при пластической деформации и обратим при снятии нагрузки. Данная мысль подтверждается в исследовании углеродистых сталей (20, L245) в процессе

их коррозии под растяжением в хлорсодержащих (с добавками $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ -) средах [91], где также доказано, что уже в упруго-деформированном диапазоне наблюдается рост плотности микроязв на растянутой стороне образца и общее увеличение скорости коррозии.

При переходе через предел текучести возникает пластическая деформация, формируется высокая плотность дислокаций, что резко повышает свободную энергию и химический потенциал металла в поверхностных слоях, значительно усиливая механохимический эффект [37]. Экспериментальные данные и расчётные модели механохимической коррозии показывают [20, 60, 162]: при пластической деформации скорость коррозии возрастает заметно сильнее, чем при упругой, и её зависимость от интенсивности напряжений остаётся близкой к линейной, но с большим коэффициентом наклона (более «чувствительная» к напряжению скорость растворения).

Подводя итог описанным выше закономерностям, можно заключить, что микроязвы, сформированные на активированных участках поверхности металла, на стадии зарождения находятся в условиях «конкуренции» за право перехода к стадии устойчивого роста. В результате лишь часть из них, обладающая наиболее выгодным сочетанием геометрии, напряжённого состояния и химико-электрохимической обстановки, «выигрывает» эту конкуренцию и переходит в стадию устойчивого роста язвы, тогда как остальные затухают, становясь частью общего равномерного коррозионного поражения, или репассивируются.

Репассивация углеродистых сталей при язвенной коррозии возможна лишь в относительно узком интервале потенциалов и условий среды, когда локальный анод внутри язвы перестает поддерживать автокаталитический режим растворения, а на поверхности может вновь сформироваться (или уплотниться) пассивная/псевдопассивная плёнка, например, в случае уменьшения концентрации Cl^- в среде [156].

В процессе устойчивого роста углубление язвы продолжается до тех пор, пока остаточная толщина металла не станет критически малой и на дне дефекта не

сформируются микроскопические сквозные каналы. Через эти каналы агрессивная среда выходит на внешнюю сторону стенки, и по мере их расширения возникает полноценный сквозной свищ. На заключительной стадии развитие язвы определяется уже преимущественно действием гидравлического давления и прогрессирующим механическим ослаблением истончённого слоя металла, а не скоростью электрохимических процессов.

2.6 Анализ факторов, способствующих возникновению и интенсификации язвенной коррозии в условиях работы промысловых нефтепроводов

В главе 1 настоящей работы, посвященной анализу аварийности промысловых нефтепроводов было отмечено, что из-за высокой агрессивности транспортируемых сред, вызывающих язвенную коррозию внутренней стенки трубы, реальные сроки службы промысловых нефтепроводов в большинстве случаев значительно ниже нормативных, и часто находятся в диапазоне от нескольких месяцев до 5 лет.

Широкий диапазон сроков службы нефтепроводов и соответствующих им скоростей роста язв объясняется различиями в условиях эксплуатации промысловых нефтепроводов, к которым относят: режим течения среды, содержание кислорода в среде, содержание механических примесей и агрессивных компонентов в составе перекачиваемой среды, температуру водонефтяной эмульсии, а также уровень напряженно-деформированного состояния металла нефтепровода [140]. Указанные условиями являются факторами, интенсифицирующими коррозионный процесс.

Следует также отметить, что часто в составе водонефтяных эмульсий месторождений присутствуют агрессивные примеси такие как H_2S , CO_2 и др. Агрессивные примеси H_2S и CO_2 кардинально изменяют характер коррозии углеродистых сталей [136].

В присутствии CO_2 при достижении пересыщения по Fe^{2+} и CO_3^{2-} начинается осаждение карбоната железа $FeCO_3$ на поверхности стали, формирующаяся плёнка может частично пассивировать металл и снижать среднюю скорость коррозии, однако такая плёнка крайне чувствительна к температуре, скорости потока и

механическому воздействию, что в реальных условиях эксплуатации приводит к усилению локализации коррозии. В свою очередь H_2S , растворяясь в пластовых водах, образует слабокислотный раствор с ионами HS^- и S^{2-} , за счет чего дополнительно подкисляет среду и усиливает как анодное растворение железа, так и катодное выделение водорода. При этом существенная доля атомарного водорода не успевает рекомбинировать в молекулярный водород и внедряется в кристаллическую решётку стали, создавая предпосылки для водород-индуцированного растрескивания, «блистеринга» и сульфидного коррозионного растрескивания под напряжением, что особенно критично для нагруженных участков промысловых трубопроводов [105].

Учитывая приведенные факты, нужно заключить, что оценка влияния таких примесей как H_2S и CO_2 на коррозию промысловых нефтепроводов является предметом отдельных исследований прежде всего из-за изменения самого механизма коррозионных процессов. Поэтому ниже будут рассмотрены факторы интенсификации язвенной коррозии без учета присутствия в составе рабочей среды этих примесей.

2.6.1 Режим течения и наличие механических примесей в рабочей среде

Интенсивность язвенной коррозии внутренней стенки промыслового нефтепровода в хлорид-содержащей среде прежде всего определяется скоростью потока и содержанием механических примесей (песок, глина и т.д.), так как эти факторы влияют на характер локализации и протекания коррозионного процесса.

Для месторождений с высоким уровнем обводненности продукта режим течения является важнейшим фактором интенсификации внутренней коррозии, поскольку именно он определяет возможность расслоения водонефтяной эмульсии на водную и нефтяную фазы. Реальные значения скоростей потока в промысловых нефтепроводах зависят от диаметра трубы и давления рабочей среды и обычно находятся в диапазоне от 0,05 до 5,0 м/с [31, 59].

В статье [59] показано, что при высоких значениях обводненности (свыше 50 %) расслоение водонефтяной эмульсии происходит при пониженных скоростях до 2,0 м/с (рисунок 2.10), что характерно для месторождений с высокой степенью

выработанности ресурсной базы, например для месторождений Западной Сибири [58].

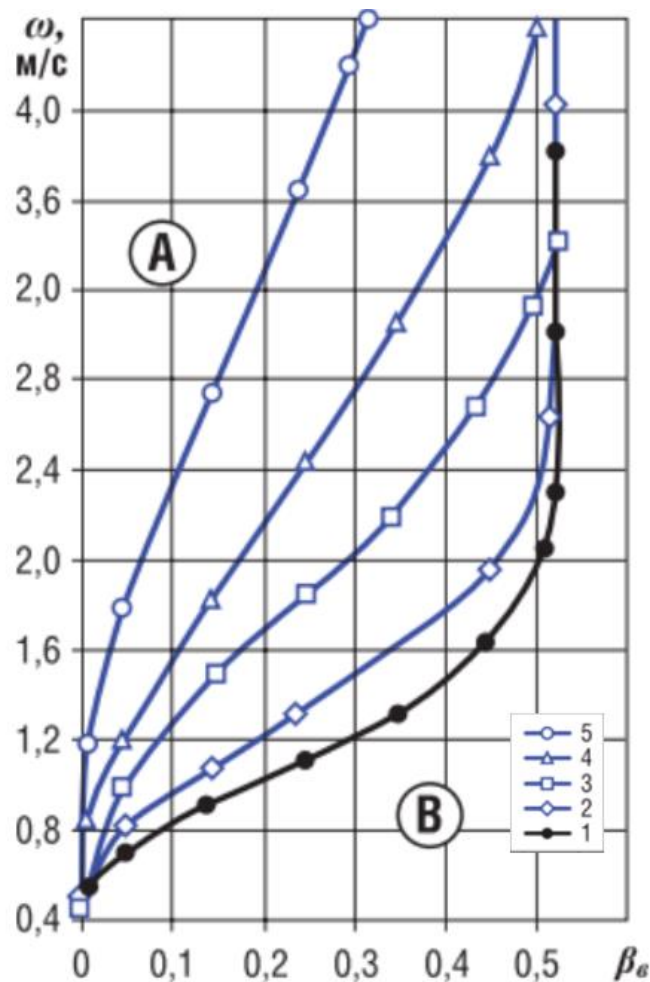


Рисунок 2.10 - Граница перехода газоводонефтяной эмульсии от расслоенного течения к полностью эмульсионному в зависимости от скорости потока ω и степени обводненности β_v для горизонтального потока при различных содержаниях газовой фазы (1 – без газа, 2; 3; 4; 5 – при содержаниях газа 0,3; 0,5; 0,7; 0,9 соответственно; зона А – антикоррозионное эмульсионное течение; зона В – коррозионно-опасное расслоенное течение) [59]

При расслоении эмульсии образуется четкая граница между фазами, и агрессивная минерализованная пластовая вода оказывается в контакте с нижней частью трубы под границей раздела фаз «нефть-вода», что сразу вызывает интенсивную язвенную коррозию.

Присутствие в составе водонефтяной эмульсии при расслоенном течении потока твердых механических примесей песка и глины, попадающих в трубу

вместе со скважинной продукцией, приводит к эрозионному разрушению нижней образующей промысловых нефтепроводов за счет абразивного воздействия частиц, оседающих на нижней образующей трубы при невысоких скоростях потока [67], что ещё больше усугубляет коррозию внутренней стенки трубы.

При этом при одновременном воздействии на трубопровод пониженных скоростей потока и механических примесей, наиболее коррозионно-опасным является диапазон скоростей, при котором сохраняется расслоенный формат течения водонефтяной эмульсии, но вместе с тем скорость перемещения механических частиц по нижней образующей является достаточной для срыва с поверхности псевдопассивной защитной пленки, состоящей из продуктов коррозии углеродистой стали [45]. В таких условиях может происходить циклическое удаление слоя продуктов коррозии, что согласно данным работы [123] способствует «срастанию» одиночных язв с формированием дефектов более сложной формы. Реализуется такой эффект за счет последовательного протекания двух процессов: до срыва слоя продуктов коррозии – ускорения коррозии по автокаталитическому механизму в результате формирования агрессивного раствора с низким pH внутри язвы под шапкой продуктов, а после срыва – ускоренной напряжением и аэрацией коррозии внутри язвы в активном состоянии в отсутствии какого-либо защитного слоя.

В статье [138] также отмечается, что циклический характер разрушения защитного слоя на поверхности стали приводит к тому, что новые (вторичные) язвы зарождаются преимущественно в «геометрически ослабленных» зонах поверхности, в качестве которых выступают дно и края уже сформированных язв.

2.6.2 Содержание кислорода и температура рабочей среды

Содержание растворенного кислорода и температура рабочей среды при коррозии углеродистых сталей в хлорид-содержащей воде прямо управляют катодной реакцией, поэтому они критичны при оценке интенсивности язвенной коррозии внутренней стенки промыслового нефтепровода.

В условиях промыслового транспорта нефти основным источником растворённого кислорода в водонефтяной эмульсии является пластовая вода [154].

На стадии заводнения и поддержания пластового давления в продуктивный пласт закачивается недостаточно деаэрированная вода, содержащая остаточные количества растворённого кислорода, который лишь частично расходуется в пласте при взаимодействии с минералами коллектора и органическим веществом. В результате в добываемой продукции пластовая вода сохраняет измеримые концентрации кислорода, и при образовании водонефтяной эмульсии именно эта кислородсодержащая водная фаза определяет исходный уровень окислительного потенциала системы. Не стоит также забывать, что на многих старых месторождениях используются участки трубопроводов с неполным заполнением [86]. Для таких участков повышение концентрации растворённого кислорода в водонефтяной эмульсии обусловлено длительным и интенсивным контактом водной фазы с газовым пространством, содержащим воздух.

Лабораторные испытания [118] в 3,5 % NaCl показывают, что увеличение содержания кислорода от 2 до 9 мг/л приводит к заметному росту скорости коррозии углеродистой стали. В работе В. Д. Макаренко [41] также доказано существенное влияние концентрации кислорода в водных растворах на интенсивность коррозии углеродистой стали при температурах 40 и 80 °C (рисунок 2.11, кривые 1, 2). Вместе с тем, при температуре 150 °C заметного влияния концентрации кислорода на скорость коррозии не выявлено (рисунок 2.11, кривая 3), что связывают с уменьшением растворимости кислорода в растворе при повышении температуры.

В предыдущих главах настоящей работы сообщалось, что повышение содержания кислорода в среде не только ускоряет коррозию за счет усиления локализации коррозионного процесса в результате неоднородной аэрации, но в то же время способствует повышению плотности псевдопассивной защитной пленки на поверхности стали, что может немного замедлять суммарную скорость коррозии.

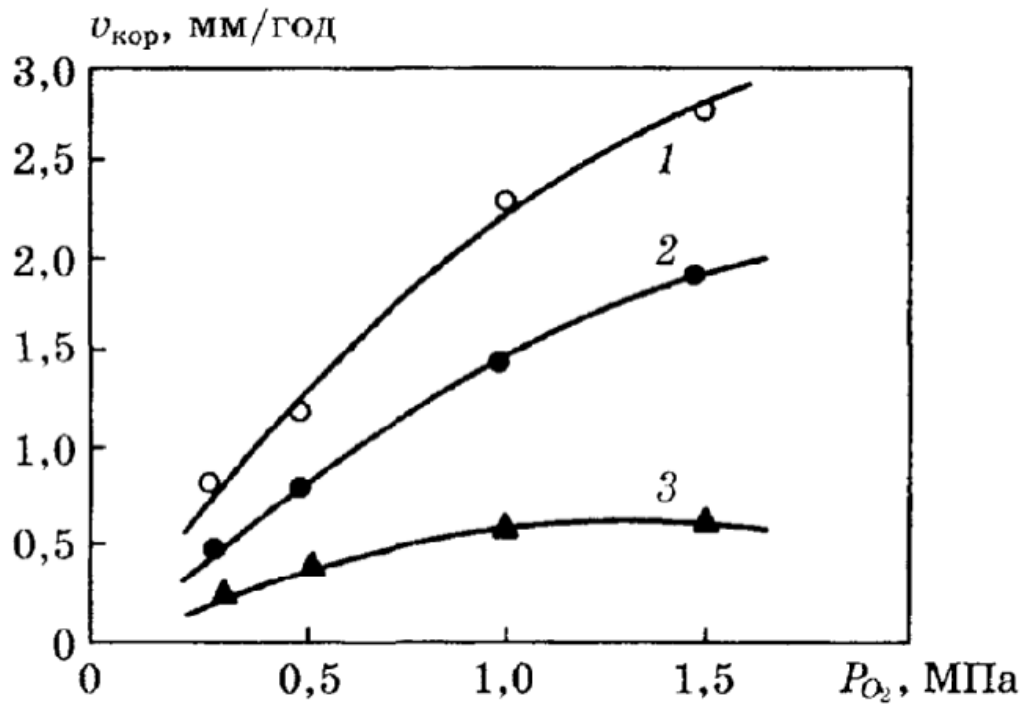


Рисунок 2.11 – Влияние содержания кислорода в 5 % водном растворе NaCl на скорость коррозии углеродистой стали при температурах: 1 – 80 °C; 2 – 40 °C; 3 – 150 °C [41]

Однако с учетом обозначенного ранее воздействия механических примесей на внутреннюю поверхность трубы, можно заключить, что для таких случаев эффект повышения плотности защитной пленки исключается поскольку пленка периодически удаляется с поверхности вследствие абразивного воздействия механических частиц. Таким образом, в присутствии механических частиц эффект влияния содержания кислорода в растворе на скорость коррозии должен становиться ещё более ощутимым чем предлагается в работе [41].

Относительно влияния температуры среды является доказанным [115, 116], что повышение температуры увеличивает скорость анодного растворения железа и протекания катодных реакций. Это приводит к росту общей скорости коррозии углеродистой стали в хлорсодержащих средах при умеренном росте температуры примерно до величины 80 °C, что соответствует диапазону температур, при которых эксплуатируются промышленные нефтепроводы. В работе [116] по гальванической коррозии углеродистой стали A516 Gr.55 в 0,1 % NaCl показано, что повышение температуры на 10 °C увеличивает среднюю скорость коррозии примерно на 22%. При этом, следует отметить, что повышение температуры не

меняет характер процесса, то есть не способствует локализации коррозии напрямую, а ускоряет кинетику процесса на всей корродирующей поверхности, включая участки язв.

2.6.3 Напряженно-деформированное состояние металла трубы

Промысловый нефтепровод в процессе эксплуатации постоянно находится в сложном напряженно-деформированном состоянии, которое обусловлено внутренним давлением среды, температурными перепадами, собственным весом трубы, взаимодействием с грунтом и остаточными напряжениями, остающимися в стенках при изготовлении. Эти напряжения напрямую влияют на скорость общей и локальной коррозии [44] по механохимическому механизму, принцип действия которого изложен в главе 2.5 настоящей работы.

Данный параметр заслуживает особого внимания в контексте язвенной коррозии промысловых нефтепроводов, поскольку зачастую участки одного нефтепровода одинакового сорта и диаметра, выполненные из одинакового материала, перекачивающие одну и ту же среду с одинаковой температурой и аэрацией демонстрируют существенно отличающиеся по глубине язвенные поражения [15]. Такая избирательность язвенной коррозии может быть связана, по мнению авторов настоящей работы, именно с механохимическим эффектом влияния растягивающих напряжений в металле трубы на скорость роста коррозионных язв, наиболее явно проявляемом на участках трубопровода, отличающихся повышенным уровнем напряженного состояния.

Реальные значения величины механических напряжений в стенке трубы при эксплуатации промысловых нефтепроводов зависят от типоразмера трубы (диаметр и толщина стенки), её материала, величины давления транспортировки среды, а также от таких факторов как содержание H_2S , способ прокладки и др. и могут достигать значений от 0,6 до 0,8 предела текучести применяемой стали [38, 73].

После анализа всех стадий и закономерностей процесса язвенной коррозии углеродистых и низколегированных сталей, а также параметров эксплуатации промысловых нефтепроводов, способствующих ускорению коррозионного

процесса, становится возможным обозначить совокупность факторов, при взаимном действии которых интенсивность внутренней язвенной коррозии стенки промыслового нефтепровода будет максимальной.

При отсутствии или в случае неэффективного использования методов защиты внутренней стенки промысловых нефтепроводов от коррозии факторы максимальной интенсификации процесса соответствуют указанным на рисунке 2.12.



Рисунок 2.12 – Факторы, определяющие интенсификацию язвенной коррозии промысловых нефтепроводов (составлено автором)

2.7 Выводы по главе 2

1. В зависимости от специфики коррозионной среды, а также внутренних (химический состав стали) и внешних (концентрация кислорода в растворе, температура) факторов пассивация углеродистых и низколегированных сталей в водных растворах может быть реализована в форме истинной пассивности,

псевдопассивности или протекать без какой-либо пассивности (активное растворение). Поскольку водонефтяные эмульсии, содержащие пластовую воду, чаще представляют близкие к нейтральным, либо слабощелочные/слабокислотные растворы, то язвенная коррозия промысловых нефтепроводов в общем случае сопровождается формированием псевдопассивной защитной пленки продуктов коррозии.

2. Присутствие в пластовой воде водонефтяных эмульсий анионов активаторов Cl^- приводит к депассивации защитного слоя и началу работы на поверхности стали местных гальванических ячеек - анодных и катодных участков, в качестве которых могут выступать неметаллические включения, механические дефекты, зоны с различной аэрацией, участки с различными структурными фазами и т.д., где и происходит зарождение коррозионных язв.

3. Определяющими механизмами перехода от микроязвы к стадии устойчивого роста являются формирование более агрессивного раствора внутри полости язвы и механохимический эффект влияния уровня напряженно-деформированного состояния на повышение локальной активности внутри язвы.

4. Основными факторами, способствующими зарождению язв и интенсификации процесса язвенной коррозии в условиях работы промысловых нефтепроводов, являются:

- расслоение потока водонефтяной эмульсии, содержащей минерализованную пластовую воду;
- присутствие в среде абразивных механических частиц, циклически срывающих защитный слой с поверхности стали;
- насыщение водонефтяной эмульсии кислородом;
- повышенная температура и присутствие агрессивных примесей CO_2 , H_2S и др.;
- повышенный уровень напряженно-деформированного состояния металла трубы.

ГЛАВА 3 РАЗРАБОТКА МЕТОДА ЛАБОРАТОРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА ЯЗВЕННОЙ КОРРОЗИИ ПРОМЫСЛОВЫХ НЕФТЕПРОВОДОВ

3.1. Существующие методы исследования локальной коррозии

На сегодняшний день для оценки интенсивности локальной коррозии применяются электрохимические, гравиметрические, сканирующие и металлографические методы исследования.

Электрохимические методы оценки скорости локальной коррозии заключаются в измерении токов и/или потенциалов корродирующего электрода и последующем вычислении скорости локального растворения по величине, форме во времени и зависимости этих токов и/или потенциалов.

Например, известен метод испытаний определения скорости общей и локальной коррозии с использованием электрохимического шума при коррозии [50], в котором используется один рабочий электрод, электрод сравнения и противэлектрод. В соответствии с указанным методом рабочий электрод выполняют из того же материала, что и контролируемое изделие (например, углеродистая сталь), а противэлектрод и электрод сравнения делают инертными в интересующей среде (платина, сплавы на основе Ni, нержавеющая сталь и т.п.). Все три электрода помещают в коррозионную среду (в примере – соляной раствор + углеводород + CO_2), идентичную среде эксплуатации изделия. В процессе потенциометрических измерений получают временные ряды шума потенциала и шума тока для одного и того же рабочего электрода. На основе измеренных данных рассчитывают среднеквадратические значения и стандартные отклонения шума потенциала и тока и используют их для разделения вкладов общей и локальной коррозии: общая коррозия считается пропорциональной величине так называемого «сопротивления шума», тогда как локальная коррозия считается пропорциональной стандартному отклонению шума тока. Такой подход позволяет по одному рабочему электроду, находящемуся в реальной коррозионной среде, количественно оценивать как скорость равномерной коррозии, так и интенсивность локальной (питтинговой/язвенной) коррозии, причём измерение ведётся при

потенциале, соответствующем свободной коррозии, без наложения внешнего перенапряжения.

Главным недостатком такого подхода, как и других электрохимических методов является косвенный характер оценки локальной коррозии. В приведенном примере интенсивность локальной коррозии оценивается через пропорциональность стандартному отклонению шума тока, то есть через статистику шумового тока, без прямого измерения глубины и геометрии язв, что является критичным при оценке скорости роста глубины потенциальных сквозных язвенных поражений.

Гравиметрические методы оценки коррозии предоставляют оценку скорости коррозии по изменению массы образцов после выдержки в модельных растворах. Классическим примером является способ [52], в соответствии с которым плоские образцы стали или чугуна шлифуют, обезжиривают, сушат и взвешивают на аналитических весах. Затем устанавливают образцы в герметичную емкость с раствором для испытаний так, чтобы их широкие грани находились в вертикальном положении, а сами образцы не соприкасались между собой и со стенками. Объем раствора подбирают так, чтобы на 1 см² площади образцов приходилось не менее 30 мл среды. В качестве среды могут использовать 5% раствор NaCl, насыщенный либо сероводородом (350–650 мг/л), либо углекислым газом (600–900 мг/л), при температуре 21–25 °С, а испытания проводят в течение 95–97 часов без перерывов. По окончании выдержки образцы извлекают, очищают от продуктов коррозии, снова сушат и взвешивают, и по разности масс до и после, с учётом площади поверхности и времени испытаний, рассчитывают скорость коррозии по гравиметрической формуле.

Существенный недостаток всех гравиметрических методов заключается в том, что они дают интегральную скорость коррозии по потере массы на всей поверхности образца и ориентированы на оценку общей равномерной коррозии, а локальная (язвенная, питтинговая) природа повреждений напрямую не выделяется.

Сканирующие и металлографические методы имеют схожий подход к оценке скорости локальной коррозии, а именно – прямое измерение геометрии локальных

дефектов сформированных на поверхности образцов, и прежде всего их глубины, площади и формы. Отличаются данные методы тем, что при металлографических методах либо выполняют шлифы – поперечные сечения через зоны наибольшего поражения, либо проводят детальный осмотр поверхности оптическим микроскопом, при этом глубину коррозионных дефектов определяют механическим индикатором с игольчатым щупом, измеряющим расстояние от поверхности рядом с дефектом до его дна, либо последовательным механическим удалением слоёв металла фиксированной толщины до исчезновения последних дефектов. В то время как в сканирующих методах применяются специализированные сканирующие устройства, позволяющие фиксировать профиль подверженной коррозии поверхности образцов с последующим программным расчетом геометрии коррозионных дефектов.

Примером современных сканирующих методов оценки локальной коррозии является способ [51], в соответствии с которым образцы – круглые стержни диаметром 2 мм, заливают в эпоксидную смолу и изготавливают металлографический шлиф с тонкой полировкой рабочей поверхности. Подготовленный шлиф выдерживают 24 часа в коррозионной среде – растворе 0,9 NaCl, при этом коррозия развивается только на открытой поверхности металла, а залитая смолой часть остаётся химически инертной и служит «нулевым» уровнем для последующих измерений. После выдержки шлиф с продуктами коррозии исследуют на конфокальном лазерном сканирующем микроскопе: выполняют панорамную 3D-съемку всей поверхности, контактировавшей со средой, формируя из нескольких полей зрения единое трёхмерное изображение рельефа. Каждая точка изображения имеет координаты X, Y, Z, что фактически даёт топографическую карту поверхности с возможностью строить произвольные профили и сечения. Затем продукты коррозии удаляют реактивом, после чего для той же поверхности снова получают панорамное 3D-изображение на КЛСМ. При обработке данных в программном обеспечении микроскопа задают «базовую плоскость», совпадающую по координате Z с уровнем заливки вокруг образца, далее на 2D-изображении выделяют область анализа, ограничивающую металл, и

рассчитывают объём пространства, расположенного ниже базовой плоскости и ограниченного реальным профилем повреждённой поверхности – этот объём трактуется как объём металла, потерянного в результате коррозии. Анализ двух наборов 3D-данных (до и после удаления продуктов коррозии) позволяет отличить истинный объём растворённого металла от вкладов отложившихся продуктов коррозии, а также численно оценивать ряд параметров локальной коррозии: максимальную глубину язвы или питтинга, скорость сплошной коррозии по средней глубине профиля, глубину и скорость проникновения межкристаллитной коррозии, скорость роста коррозионных трещин и т.д.

Данные группы методов представляются наиболее перспективными, так как позволяют проводить прямое измерение глубины коррозионных язв. Однако следует отметить, что на текущий момент отсутствуют методики, которые бы позволяли проводить прямое измерение глубины коррозионных дефектов при имитации условий работы промышленного нефтепровода. Так в представленном примере образец полностью заливают в эпоксидную смолу, изготавливают шлиф и далее рассматривают по сути «освобождённую» от рабочих напряжений поверхность, в таком формате нельзя реализовать испытание под действием реальных эксплуатационных нагрузок, поэтому вклад напряжённо-деформированного состояния и влияния абразивных механических частиц в развитие локальной коррозии непосредственно этим методом не учитывается.

3.2 Разработка метода лабораторных исследований кинетики процесса язвенной коррозии промышленных нефтепроводов

3.2.1 Имитация факторов, определяющих интенсивность язвенной коррозии промышленных нефтепроводов

С целью имитации комплексного воздействия на анализируемый материал факторов, определяющих интенсивность язвенного поражения промышленных нефтепроводов, при лабораторных испытаниях в рамках разработанного метода обеспечивается выполнение условий в соответствии с таблицей 3.1.

Таблица 3.1 – Условия для имитации факторов, интенсифицирующих язвенную коррозию в условиях эксплуатации промысловых нефтепроводов (составлено автором)

Фактор интенсификации язвенной коррозии в условиях эксплуатации промыслового нефтепровода	Условие для имитации фактора при лабораторных испытаниях
Присутствие агрессивной минерализованной пластовой воды в водонефтяной эмульсии	Использование 3,5 % раствора NaCl в качестве испытательной среды
Насыщение водонефтяной эмульсии кислородом	Аэрация испытательной среды кислородом воздуха
Абразивное воздействие присутствующих в водонефтяной эмульсии механических частиц	Периодическое искусственное удаление слоя продуктов коррозии с поверхности образцов
Повышенный уровень напряженно-деформированного состояния металла трубы	Придание образцам заданного уровня напряженно-деформированного состояния

Как было отмечено ранее, повышенная температура среды приводит к росту общей скорости коррозии, но не влияет на локализацию. При этом данный параметр является внешним, он обусловлен свойствами перекачиваемой по трубе водонефтяной эмульсии, его влияние будет проявляться для любого материала и чаще всего в реальных условиях мы не можем им управлять, в отличие от внутренних факторов таких как химический состав стали и уровень напряженно-деформированного состояния металла, на которые мы можем воздействовать на этапе подбора материала и изготовления труб. По этим причинам при лабораторных испытаниях данный фактор не учитывался, и выдержка проводилась при постоянной комнатной температуре $\sim 20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.2.2 Подготовка образцов к испытаниям

Согласно предлагаемому методу [53] объектом исследований служат образцы в виде пластин 150x15x3 мм, вырезанные из проката углеродистых и низколегированных трубных сталей, как материалов труб используемых для

сооружения промысловых нефтепроводов. Перед проведением испытаний поверхности пластин подвергаются шлифовке и полировке.

На поверхности одной из широких сторон каждой пластины (рабочей поверхности) на расстоянии 20 мм, 35 мм, 50 мм и 75 мм от ее края выделяются 4 рабочие зоны шириной 2 мм каждая, на которых в дальнейшем проводятся оптические измерения. В процессе придания образцам напряжений в каждой рабочей зоне формируются заданные растягивающие напряжения σ_{pi} по величине пропорциональные удалению зоны от края пластины. Поверхность пластин рядом с указанными рабочими зонами покрывается лаком, защищающим металл от коррозионного воздействия среды, что позволяет при проведении дальнейших оптических измерений использовать точки на защищенной поверхности металла в качестве реперных.

Для придания металлу рабочих зон заданного напряженно-деформированного состояния (необходимой величины растягивающего напряжения σ_{pi}) образцы 1 (рисунок 3.1) помещаются в струбины 2, так чтобы рабочая поверхность образцов была в направлении от струбцин, после чего подвергаются трехточечному (одноосному) статическому изгибу. Для предотвращения возникновения возможной контактной коррозии, вкладыш 3, используемый для изгиба пластин, изготавливается из полимерного материала.

Исходя из прочностных характеристик испытываемой стали (значения предела текучести σ_T), образцы, с использованием индикатора часового типа 4, изгибаются в струбцине до заданной стрелы прогиба h , рассчитываемой по формуле (3.1) [19, 134]:

$$h = \frac{\sigma_p \cdot L^2}{6 \cdot E \cdot b}, \quad (3.1)$$

где L – расстояние между опорами струбины (120 мм);

b – толщина образца (3 мм);

E – модуль Юнга (~ 200 ГПа).

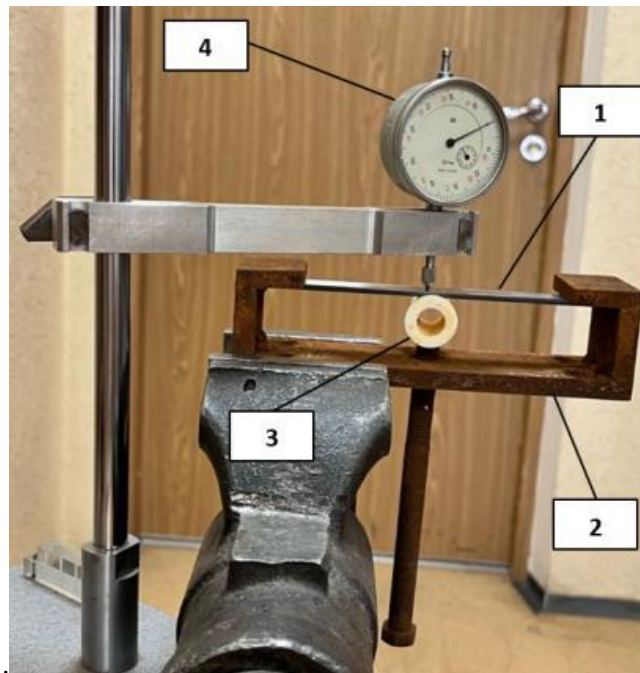


Рисунок 3.1 – Устройство для придания необходимых напряжений σ_{pi} рабочим зонам образца (1 – образцы, 2 – струбцины, 3 – вкладыш, 4 – индикатор часового типа) (фото автора)

В результате достигается стрела прогиба, при которой металл приповерхностного слоя в центральной наиболее выпуклой рабочей зоне №1 образца находится под действием растягивающего напряжения $\sigma_{p1} = 0,7\sigma_T$ соответствующей стали, как напряжения, характерного для тяжелых условий эксплуатации промышленных нефтепроводов. Исходя из существующего линейного распределения напряжений по длине образца, напряжения σ_{p4} , σ_{p3} , σ_{p2} в зонах №№ 4, 3, 2 составляют 0,06; 0,24; 0,42 от σ_T анализируемой стали.

3.2.3 Проведение коррозионных испытаний

Находящиеся в напряженном состоянии образцы вместе со струбцинами в боковом положении погружаются в емкость (рисунок 3.2) с коррозионной средой – 3,5% водным раствором NaCl, как модельной средой, наиболее часто используемой для имитации минерализованной пластовой воды [94, 124], где выдерживались заданное время t_i . На всем протяжении испытаний с помощью компрессора и подсоединенной к нему трубки с отверстиями, проложенной по дну емкости, между образцами подается воздух, что имитирует насыщение кислородом

водонефтяной эмульсии, контактирующей с корродируемым металлом промыслового нефтепровода [54].

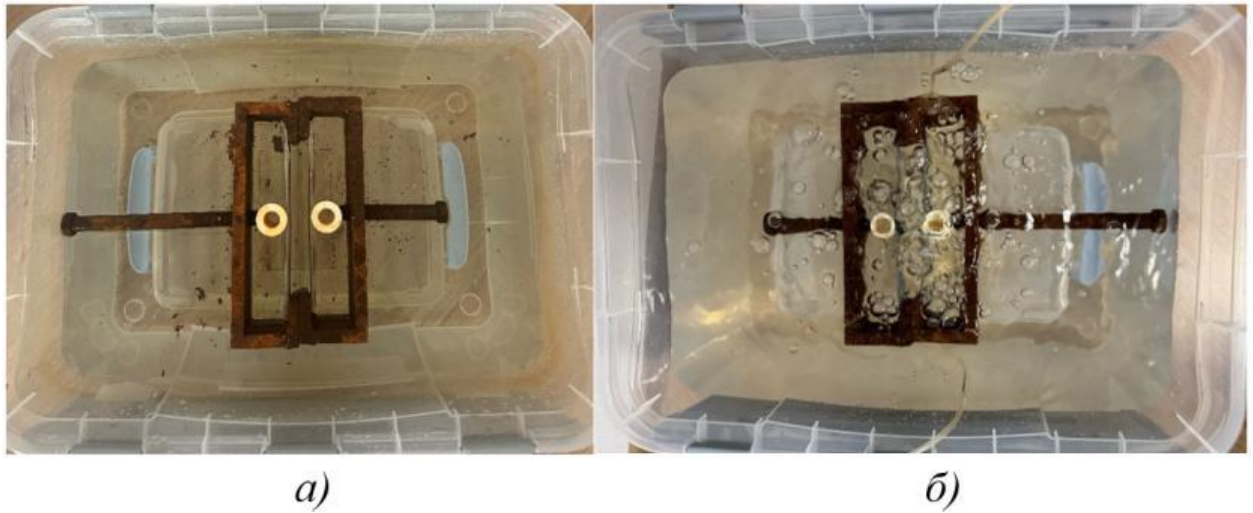


Рисунок 3.2 – Вид сверху струбцин с образцами в емкости с коррозионной средой в исходном состоянии до продувки (а) и с продувкой (б) воздухом в процессе испытаний (фото автора)

Для имитации периодического удаления слоя продуктов коррозии абразивными частицами в потоке рабочей среды промыслового нефтепровода образцы вместе со струбцинами через каждые 2,5 часа выдержки извлекаются из емкости, поверхности их рабочих зон обрабатываются мягким ластиком с контролем удаления слоя продуктов коррозии, после чего образцы снова помещаются в агрессивную среду.

По истечении каждого заданного суммарного времени воздействия среды t_i , а именно: 2,5; 5; 10; 20 и 40 часов – образцы извлекаются из струбцин, и наряду с очисткой ластиком, протираются тампоном, смоченным уксусной кислотой, для удаления защитного лака, промываются и высушиваются. После чего на каждой рабочей зоне образца выполняются оптические измерения глубины сформированных коррозионных язв.

3.2.4 Проведение оптических измерений

Для выполнения оптических измерений образцы устанавливаются на столик металлографического микроскопа (рисунок 3.3), где, с помощью тонкой фокусировки, определяется глубина h_i 5-и наиболее крупных коррозионных язв, образовавшихся на поверхности каждой рабочей зоны образца.



Рисунок 3.3 – Металлографический микроскоп Leica DMIL HS для проведения оптических измерений (фото автора)

При этом глубина язвы определяется как разница ΔI между фокусным расстоянием до дна язвы ($I_{\text{я}}$) и находящейся рядом реперной точки ($I_{\text{р}}$), защищенной во время испытаний лаком (рисунок 3.4).

После проведения оптических измерений поверхность рядом с рабочими зонами вновь покрывается защитным лаком, образцы в струбцинах изгибаются до заданной первоначальной стрелы прогиба, то есть до достижения тех же величин σ_{p1} , σ_{p2} , σ_{p3} , σ_{p4} , и повторно вместе со струбцинами помещаются в емкость для продолжения воздействия среды.

По истечении каждого заданного времени воздействия t_i процедура обработки образца повторяется с замером глубин h_i тех же язв. И так до суммарного воздействия среды t_{Σ} (40 часов).

Далее для каждой временной экспозиции t_i и каждой рабочей зоны образца с заданным уровнем растягивающих напряжений σ_{pi} рассчитывается среднее значение глубины h_{cp} 5-и анализируемых язв. Для каждой рабочей зоны строится зависимость h_{cp} от времени воздействия t_i , которая аппроксимируется наиболее соответствующим кинетическим уравнением. С учетом напряжения σ_{pi} , соответствующего каждой рабочей зоне, строится зависимость установленных кинетических параметров от величины σ_{pi} , из аппроксимации которой определяется значение механохимического коэффициента для исследуемой стали.

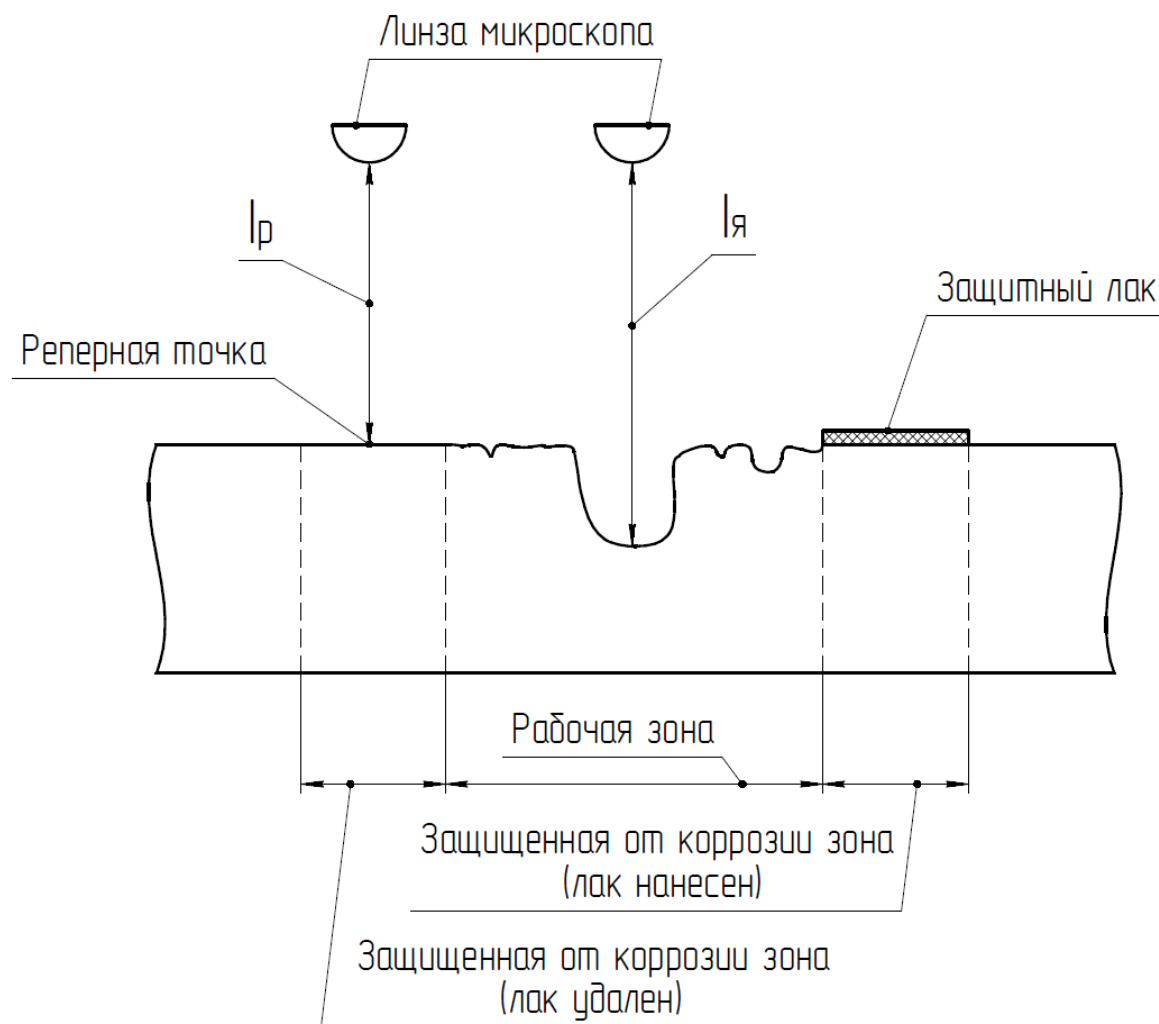


Рисунок 3.4 – Схема определения глубины коррозионной язвы
(составлено автором)

Из сопоставления значений кинетических параметров и механохимических коэффициентов, установленных для разных марок трубных сталей, осуществляется ранжировка этих материалов по стойкости к язвенной коррозии в условиях работы промысловых нефтепроводов.

3.3 Выводы по главе 3

1. Проведенный аналитический обзор не выявил методов оценки интенсивности язвенной коррозии, позволяющих проводить прямое измерение глубины коррозионных дефектов во времени в условиях, имитирующих условия работы промыслового нефтепровода.

2. Разработан метод лабораторных коррозионных испытаний трубных сталей в условиях, имитирующих комплексное воздействие на материал факторов,

способствующих язвенному поражению промысловых нефтепроводов, позволяющий исследовать кинетику развития язвы и ранжировать трубные стали по стойкости к язвенной коррозии в условиях эксплуатации промысловых нефтепроводов с выбором наиболее стойких.

ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЕ СТОЙКОСТИ К ЯЗВЕННОЙ КОРРОЗИИ МАТЕРИАЛОВ ПРОМЫСЛОВЫХ НЕФТЕПРОВОДОВ

4.1 Выбор марок трубных сталей для проведения испытаний

Для определения кинетических параметров и механохимических коэффициентов по предложенному методу были выбраны 4 марки ферритно-перлитных трубных сталей, как наиболее часто используемых для сооружения промысловых нефтепроводов: углеродистые стали Ст3, 20кп и 08пс, а также низколегированная сталь 09Г2С. Химический состав и механические свойства выбранных материалов представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Химический состав и основные механические свойства исследуемых трубных сталей [70]

Марка стали	Содержание элементов, % масс.							
	С	Si	Mn	Ni	S	P	Cr	Cu
20кп	0,17-0,24	до 0,07	0,25-0,50	до 0,25	до 0,04	до 0,035	до 0,25	до 0,25
08пс	0,05-0,11	0,05-0,17	0,35-0,65	до 0,25	до 0,04	до 0,035	до 0,10	до 0,25
Ст3	0,14-0,22	до 0,20	0,30-0,60	до 0,30	до 0,05	до 0,04	до 0,30	до 0,30
09Г2С	не более 0,12	0,5-0,8	1,3-1,7	до 0,30	до 0,04	до 0,035	до 0,30	до 0,30
Механические свойства								
Марка стали	Условный предел прочности σ_b , МПа		Предел текучести σ_T , МПа		Относительное удлинение, δ , %			
20кп	410		295		16			
08пс	317		208		36			
Ст3	400		313		24			
09Г2С	460		300		31			

Вид образцов после шлифовки и полировки представлен на рисунке 4.1.



Рисунок 4.1 – Образцы в виде пластин после шлифовки и полировки
(фото автора)

4.2 Результаты кинетических исследований

В процессе проведения испытаний было установлено [101], что в созданных условиях проведения экспериментов все анализируемые ферритно-перлитные стали, наряду с общей равномерной коррозией, действительно, подвергаются интенсивной язвенной коррозии, при этом вид язв близок, к имеющему место в промышленных нефтепроводах (рисунок 4.2).

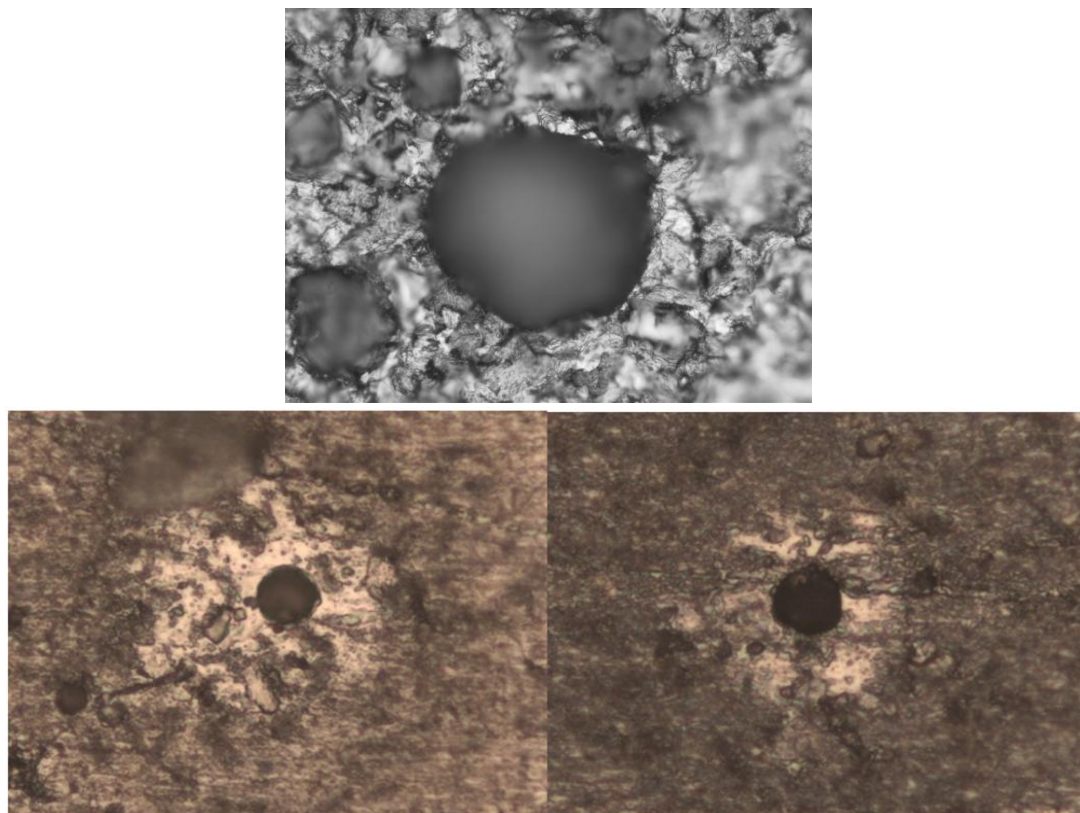


Рисунок 4.2 – Типичный вид язв, образующихся в процессе испытаний образцов
трубных сталей (фото автора)

Установленную временную зависимость роста глубины язв на всех рабочих зонах для каждой анализируемой стали иллюстрируют рисунки 4.3, 4.4.

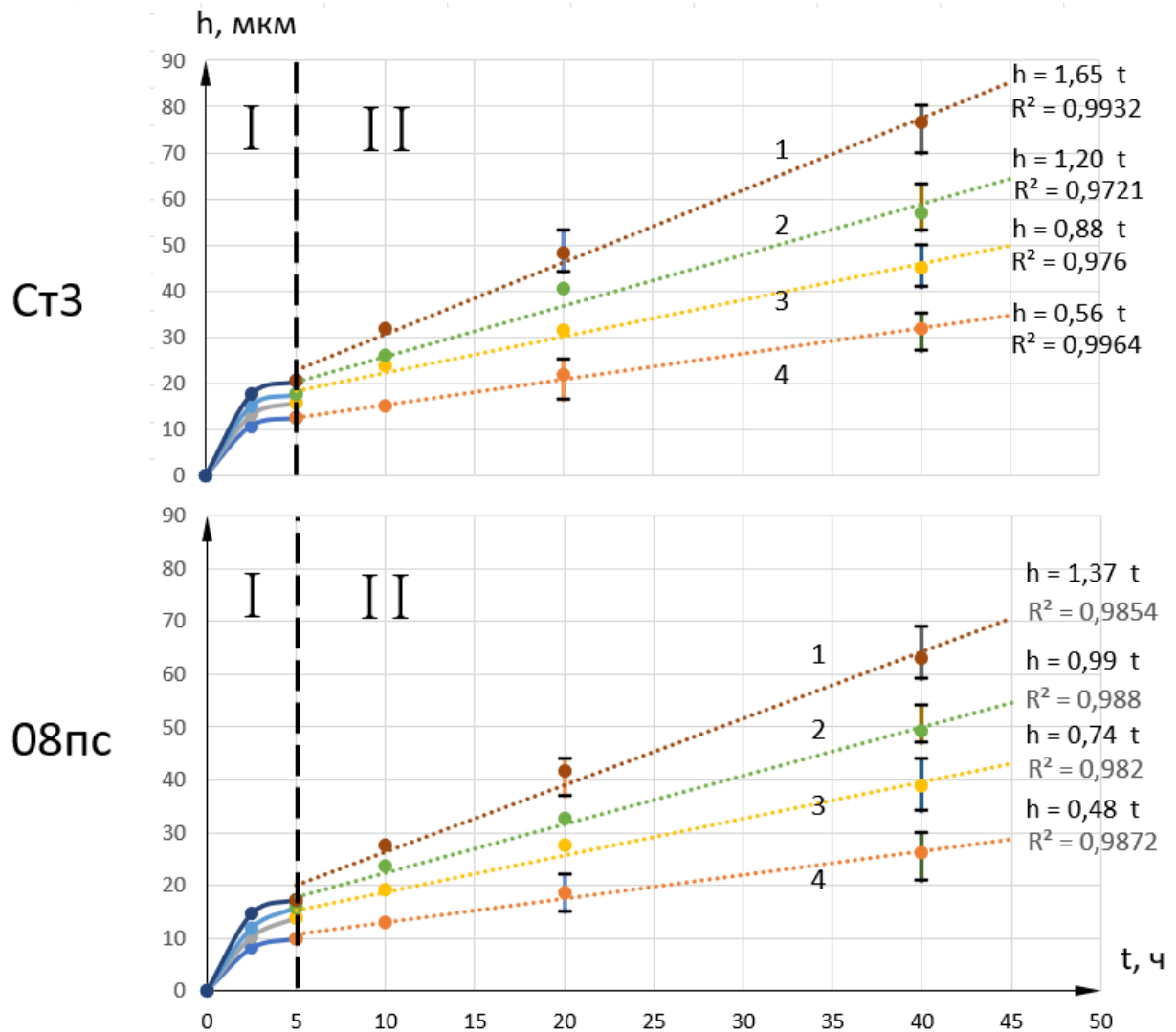


Рисунок 4.3 – Временная зависимость роста глубины коррозионных язв, образовавшихся на поверхности зон № 1 (σ_{p1}), 2 (σ_{p2}), 3 (σ_{p3}), 4 (σ_{p4}) образцов сталей Ст3 и 08пс (составлено автором)

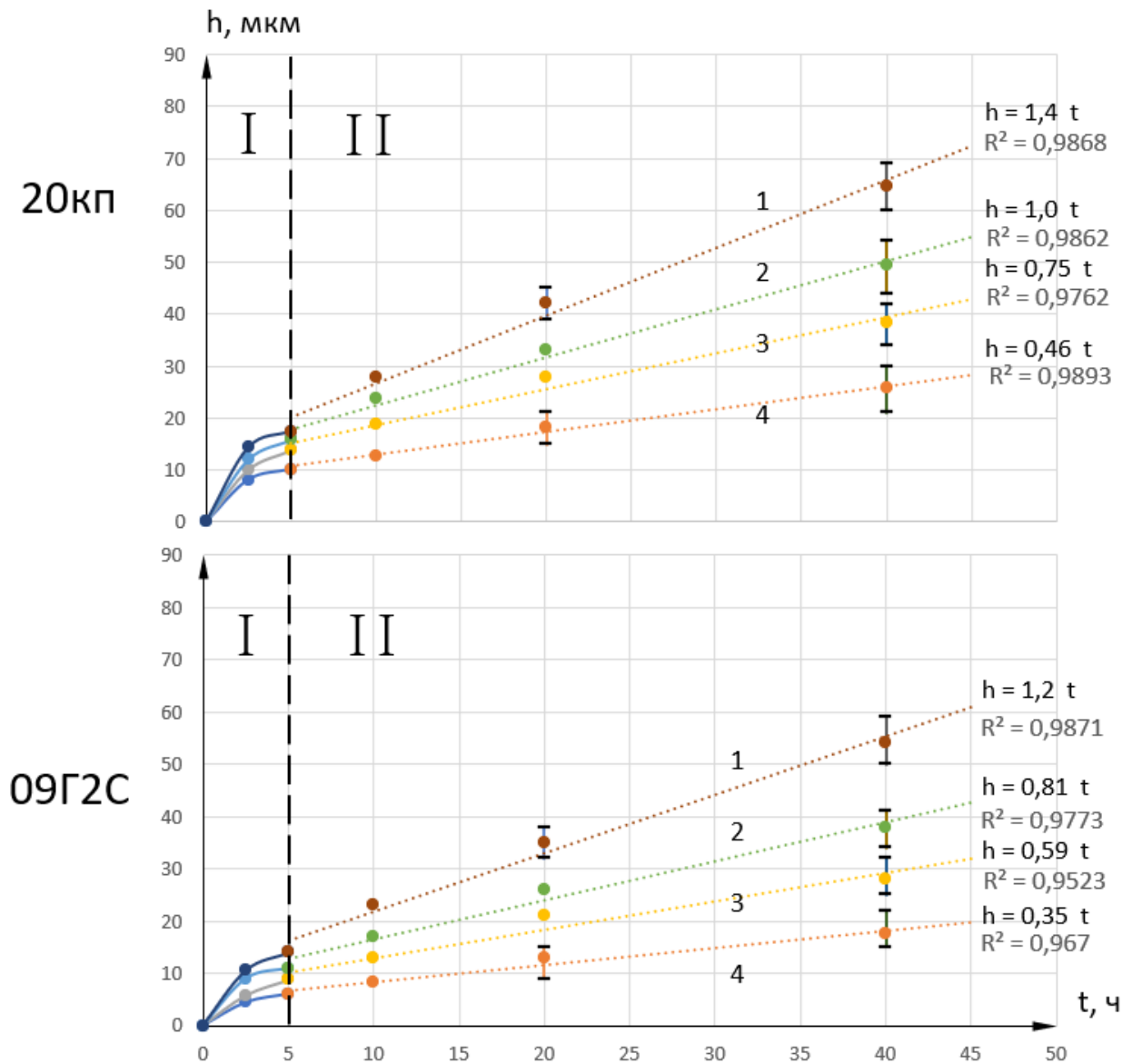


Рисунок 4.4 – Временная зависимость роста глубины коррозионных язв, образовавшихся на поверхности зон № 1 (σ_{p1}), 2 (σ_{p2}), 3 (σ_{p3}), 4 (σ_{p4}) образцов сталей 20кп и 09Г2С (составлено автором)

Как видно из хода кривых рисунков 4.3 и 4.4 для всех сталей при всех анализируемых напряжениях σ_{pi} после сравнительно небольшого инкубационного периода (зона I, ~ 5 часов) наступает устоявшаяся стадия процесса (зона II), в течение которой глубина язв во времени прирастает по линейному уравнению (4.1)

$$h_{cp} = k_i \cdot t_i, \quad (4.1)$$

в котором коэффициент k_i представляет собой скорость язвенной коррозии соответствующей стали при данном растягивающем напряжении σ_{pi} .

Были построены зависимости $k_i = f(\sigma_{pi})$ (рисунок 4.5), которые, как оказалось, удовлетворительно ($R^2 = 0,9976 - 0,9998$) аппроксимируются линейными уравнениями вида (4.2)

$$k_i = k_0 + K_\sigma \cdot \sigma_{pi}, \quad (4.2)$$

показатель k_0 которых, соответствующий $\sigma_{pi} = 0$, представляет собой скорость язвенной коррозии данной стали в ненапряженном состоянии, а параметр K_σ – механохимический коэффициент возрастания скорости роста глубины язвы с увеличением растягивающего напряжения в окружающем язву металле.

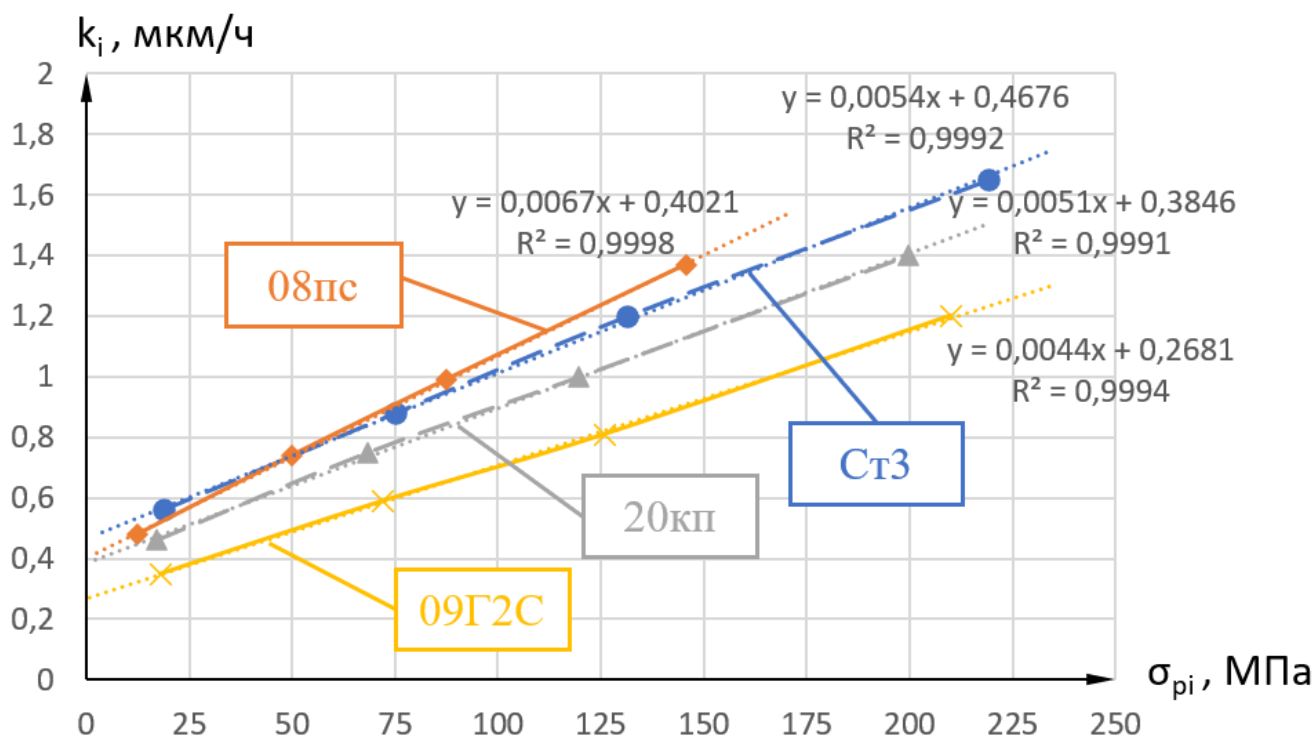


Рисунок 4.5 – Зависимость скорости язвенной коррозии анализируемых трубных сталей от величины растягивающих напряжений в окружающем язву металле

(составлено автором)

В таблице 4.2 приведены установленные значения k_i , k_0 , K_σ уравнений (4.1), (4.2) для анализируемых сталей. В скобках – значения указанных параметров, пересчитанные на обычно используемую в практике размерность мм/год.

Таблица 4.2 – Кинетические параметры язвенной коррозии анализируемых трубных сталей на устоявшейся стадии процесса (составлено автором)

Марка стали	σ_{pi} , МПа	k_i , мкм/ч (мм/год)	k_0 , мкм/ч (мм/год)	K_σ , мкм/(ч·МПа) (мм/(год·МПа))
Ст3	18,8	0,56 (4,91)	0,47 (4,12)	0,0054 (0,047)
	75,1	0,88 (7,71)		
	131,5	1,20 (10,51)		
	219,1	1,65 (14,45)		
08пс	12,5	0,48 (4,20)	0,40 (3,50)	0,0067 (0,059)
	49,9	0,74 (6,48)		
	87,4	0,99 (8,67)		
	145,6	1,37 (12,00)		
20кп	17,1	0,46 (4,03)	0,38 (3,33)	0,0051 (0,045)
	68,4	0,75 (6,57)		
	119,7	1,00 (8,76)		
	199,5	1,40 (12,26)		
09Г2С	18,0	0,35 (3,07)	0,27 (2,37)	0,0044 (0,039)
	72,0	0,59 (5,17)		
	126,0	0,81 (7,10)		
	210,0	1,20 (10,51)		

4.3 Анализ полученных кинетических параметров и зависимостей

Полученные данные, свидетельствующие о существовании двух стадий устойчивого роста коррозионных язв на углеродистых и низколегированных сталях, вторая из которых характеризуется постоянством скорости роста глубины язвы во времени, находятся в соответствии с литературными данными [66], касающихся локальных видов коррозии.

Так в соответствии с [66], в процессе роста локального коррозионного дефекта действительно различаются две стадии. Первая относится к его инкубационному периоду сразу после зарождения, а вторая к процессу его устойчивого роста при сформированной геометрии дефекта. Обнаруженная для второй стадии процесса независимость скорости роста язв от времени, может быть объяснена совокупным действием последовательных процессов: коррозии активной поверхности в моменты выдержки, когда слой продуктов коррозии механически удален, и формированием внутри язв растворимых хлорсодержащих комплексов железа, подкисляющих раствор внутри язв и при этом не

препятствующих выходу катионов железа из металла дна и стенок язвы, которые выступают в качестве анодных участков в протекающей электрохимической реакции. В качестве катода в этой реакции выступает окружающий язву металл, на поверхности которого адсорбированный кислород принимает освобождающиеся электроны, превращаясь в ионы OH^- .

Возможное объяснение влияния растягивающих напряжений на скорость роста язвы связано согласно [17] со снижением термодинамической стойкости металла в результате сообщения ему под действием механических напряжений добавочной энергии по механохимическому механизму, описанному Э. М. Гутманом, Р. С. Зайнуллиным [16, 17] и др. Установленный факт зависимости скорости роста язвы от напряженного состояния металла свидетельствует о том, что электрохимическая реакция лимитируется скоростью прохождения, именно, анодного процесса.

Из данных таблицы 4.2 видно, что для стали 09Г2С скорость язвенной коррозии ненапряженной конструкции k_0 (2,4 мм/год), существенно ниже (в 1,7 раз) аналогичных параметров для сталей Ст3, 08пс, 20кп (3,33 – 4,12 мм/год). Отличается в меньшую сторону (до 1,5 раз) для этой стали и значение механохимического коэффициента K_c : 0,039 мм/(год МПа) по сравнению с 0,045 – 0,059 мм/(год МПа) для остальных сталей. Указанные обстоятельства можно объяснить наличием относительно большего количества кремния и марганца в составе стали 09Г2С, благоприятным образом влияющих на коррозионную стойкость стали к язвенной коррозии под напряжением. Такой вывод находится в соответствии с общепринятым мнением о предпочтительном использовании низколегированных сталей для промышленных нефтепроводов.

Можно отметить, что в предложенном методе имитируется совокупное действие факторов, интенсифицирующих язвенную коррозию промышленного нефтепровода. При отсутствии каких-либо факторов, то есть в менее жестких условиях, скорость коррозии может быть ниже. Тем не менее, установленные скорости язвенной коррозии трубных сталей (k_i до 14,45 мм/год) коррелируют с теми, которые могут быть оценены, исходя из реальных сроков разрушения стенок

труб промысловых нефтепроводов: например, 11 мм/год для стали 25ГЮ, исходя из сквозного язвенного поражения стенки трубы толщиной 5,5 мм за время эксплуатации 0,5 года [1].

4.4 Использование полученных кинетических параметров для расчета срока службы промыслового нефтепровода

Установленные кинетические параметры и механохимические коэффициенты для анализируемых трубных сталей позволили рассчитать срок службы промыслового нефтепровода, эксплуатируемого в условиях суммарного воздействия факторов, способствующих возникновению и протеканию интенсивной язвенной коррозии.

Расчетный анализ срока службы $t_{\text{сл}}$ нефтепровода, изготовленного из анализируемых сталей, вышедшего из строя вследствие сквозного разрушения стенки трубы в результате интенсивной язвенной коррозии, проводился на примере широко используемого типоразмера трубопровода 426x10 мм с максимальным рабочим давлением $P_p = 4,0$ МПа.

При использовании установленных кинетических зависимостей (4.1), (4.2) для стадии устойчивого роста язв при их сформированной геометрии глубина язвенного поражения h промыслового нефтепровода, определяемая скоростью анодного растворения анализируемых сталей, а также уровнем растягивающих напряжений σ_{pi} в стенке трубы и возрастающая с увеличением времени эксплуатации трубопровода t рассчитывается в соответствии с зависимостью (4.3):

$$h = (k_0 + K_\sigma \cdot \sigma_{pi}) \cdot t. \quad (4.3)$$

В рамках расчета растягивающие напряжения σ_{pi} принимались равными эквивалентным напряжениям в стенке трубы σ_ϑ ($\sigma_\vartheta = 112$ МПа), возникающим в процессе эксплуатации нефтепровода. Эквивалентные напряжения рассчитывались исходя из заданных параметров трубопровода по стандартным формулам, представленным в нормативной документации [1, 14].

Результаты расчета (4.3), проведенные с использованием кинетических параметров k_0 , K_σ сталей из таблицы 4.2, иллюстрирует рисунок 4.6.

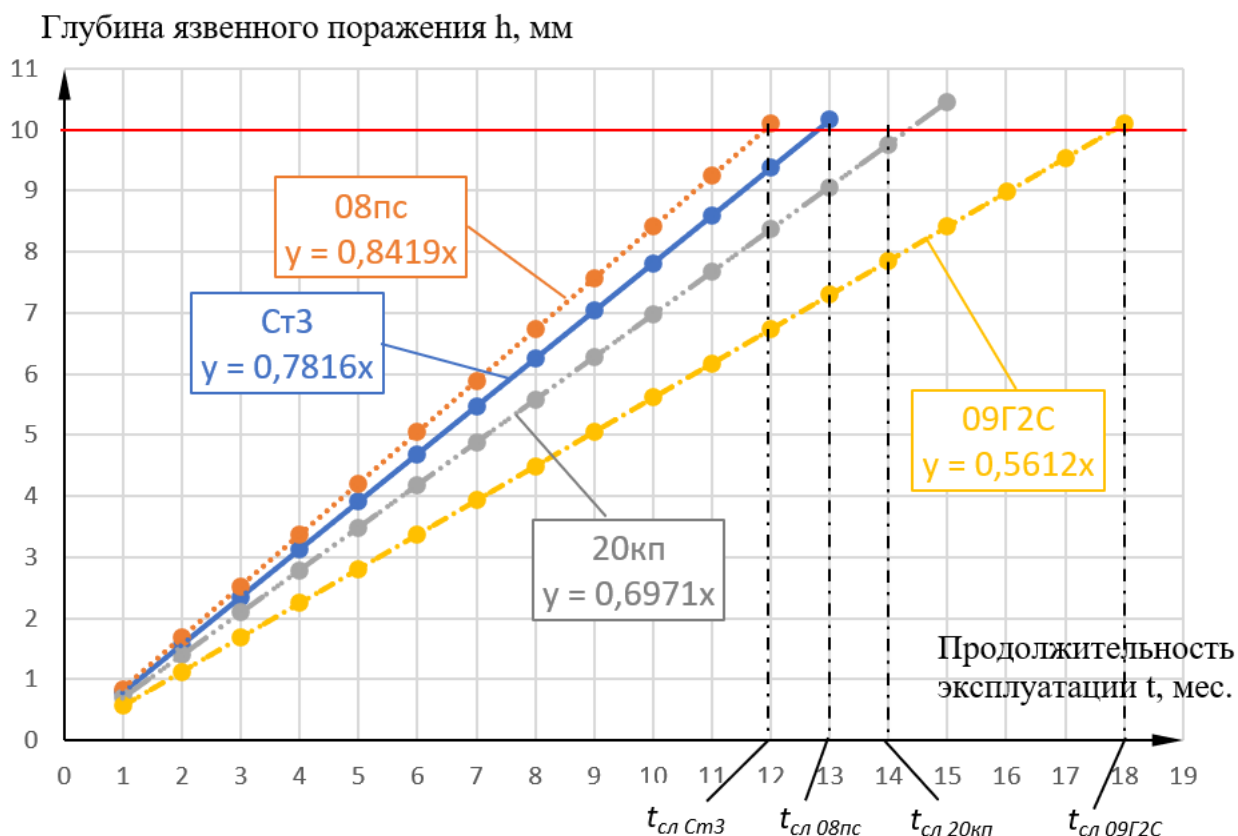


Рисунок 4.6 – Срок службы промышленного нефтепровода 426х10 мм, вышедшего из строя вследствие сквозного разрушения стенки трубы, рассчитанного с использованием установленных кинетических параметров язвенной коррозии сталей Ст3, 08пс, 20кп и 09Г2С (составлено автором)

Как видно из графика рисунка 4.6, при переходе материала трубы от углеродистых сталей ($t_{сл Ст3}$, $t_{сл 08пс}$, $t_{сл 20кп}$) к низколегированной ($t_{сл 09Г2С}$) время до выхода трубопровода из строя вследствие сквозного язвенного поражения трубы, возрастает с 12-14 до 18 месяцев. Можно отметить, что полученные в результате расчета сроки службы трубы находятся в соответствии с реальными сроками эксплуатации промышленных нефтепроводов, пораженных интенсивной язвенной коррозией [32, 55].

4.5 Выводы по главе 4

1. С использованием разработанного метода коррозионных испытаний исследованы кинетические закономерности процесса язвенной коррозии феррито-перлитных углеродистых сталей Ст3, 20кп, 08пс и низколегированной стали

09Г2С, как материалов, наиболее часто используемых при сооружении промысловых нефтепроводов.

2. Обнаружено, что в условиях эксперимента, наряду с общей равномерной коррозией, все анализируемые стали подвергаются интенсивному язвенному разрушению с образованием язв вида, имеющего место при эксплуатации реальных промысловых нефтепроводов.

3. Показано, что протекающий электрохимический процесс язвенного поражения феррито-перлитных трубных сталей в условиях работы промысловых нефтепроводов лимитируется скоростью анодного процесса растворения металла на дне язвы, скорость которого, на устоявшейся стадии процесса роста язв, постоянна во времени и зависит от химического состава стали и уровня напряженно-деформированного состояния металла трубы.

4. Показано, что зависимости скорости язвенной коррозии анализируемых сталей от величины растягивающих механических напряжений в окружающем язву металле удовлетворительно аппроксимируются линейными уравнениями.

5. Установлены значения кинетических параметров уравнения скорости роста язв и механохимического коэффициента процесса язвенной коррозии анализируемых феррито-перлитных трубных сталей, из сравнения которых сделан вывод, о более высокой коррозионной стойкости стали 09Г2С, по сравнению с сталями Ст3, 08пс, 20кп, что связано с повышенным содержанием в составе стали 09Г2С кремния и марганца, повышающих сопротивление материала язвенной коррозии.

6. Результаты расчетов, проведенных с использованием установленных кинетических параметров процесса язвенной коррозии анализируемых трубных сталей, показали, что изготовление труб промысловых нефтепроводов из стали 09Г2С может повысить срок службы нефтепровода с 12-14 до 18 месяцев по сравнению с углеродистыми сталями Ст3, 08пс, 20кп.

7. На основании анализа полученных результатов сделан вывод о предпочтительном выборе низколегированной стали 09Г2С в качестве материала промысловых нефтепроводов в связи с меньшими значениями скорости язвенной

коррозии в ненапряженном состоянии (до 1,7 раз) и механохимического коэффициента (до 1,5 раза) относительно анализируемых марок углеродистых сталей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертации содержится решение актуальной задачи разработки научно-обоснованного метода исследования стойкости трубных сталей к язвенной коррозии в условиях работы промысловых нефтепроводов, что имеет существенное значение для обеспечения работоспособности оборудования нефтегазовой промышленности страны.

По результатам выполнения диссертационной работы сделаны следующие выводы:

1. В ходе анализа теоретических и экспериментальных исследований, выявлены факторы, определяющие возникновение и интенсивность язвенной коррозии металла трубы в условиях работы промысловых нефтепроводов, а именно: расслоение водонефтяной эмульсии, наличие в ее составе хлор-ионов, обогащение эмульсии кислородом, нахождение металла стенки трубы в напряженно-деформированном состоянии, периодическое удаление продуктов коррозии в результате абразивного воздействия твердых частиц.

2. Разработан метод лабораторных коррозионных испытаний трубных сталей в условиях, имитирующих комплексное воздействие на материал факторов, способствующих язвенному поражению промысловых нефтепроводов, позволяющий исследовать кинетику развития язвы и ранжировать трубные стали по стойкости к язвенной коррозии в условиях работы промысловых нефтепроводов с выбором наиболее стойких.

3. Результатами исследований, проведенных по разработанному методу, показано, что протекающий электрохимический процесс язвенного поражения феррито-перлитных трубных сталей в условиях работы промысловых нефтепроводов лимитируется скоростью анодного процесса растворения металла на дне язвы, которая постоянна во времени на устоявшейся стадии роста язв и зависит от химического состава стали и уровня напряженного состояния металла трубы.

4. Установлены значения кинетических параметров уравнения скорости роста язв и механохимических коэффициентов процесса язвенной коррозии

феррито-перлитных трубных сталей марок Ст3, 20кп, 08пс, 09Г2С. При этом, скорость язвенной коррозии в ненапряженном состоянии и механохимический коэффициент стали 09Г2С оказались до 1,7 и 1,5 раз соответственно ниже, чем для остальных марок сталей, что связано с повышенным содержанием в составе стали 09Г2С кремния и марганца, повышающих сопротивление материала язвенной коррозии.

5. Результатами расчетов, проведенных с использованием установленных кинетических параметров процесса язвенной коррозии трубных сталей, показано, что изготовление труб промысловых нефтепроводов из стали 09Г2С может повысить срок службы нефтепровода с 12-14 до 18 месяцев по сравнению с углеродистыми сталями Ст3, 08пс, 20кп.

Дальнейшее развитие темы диссертационного исследования может быть связано с применением разработанного метода для изучения влияния различных легирующих элементов на стойкость трубных сталей к язвенной коррозии с целью разработки коррозионностойких их составов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абдуллин, И. Г. Коррозионно-механическая стойкость нефтегазовых трубопроводных систем / И. Г. Абдуллин, А. Г. Гареев, А. В. Мостовой. – Уфа : Издательство "Гилем", 1997. – 177 с.;
2. Акользин, А. П. Влияние структурной и фазовой неоднородности сталей и сплавов на их коррозию и защиту / А. П. Акользин – Москва : Издательство "Металлургия", 1987. – 248 с.;
3. Балабан-Ирменина, Ю. В. Защита от внутренней коррозии трубопроводов водяных тепловых сетей / Ю. В. Балабан-Ирменина, В. М. Липовских, А. М. Рубашов. – 2-е изд., перераб., доп. – Москва : Новости теплоснабжения, 2008. – 288 с.;
4. Беликов, С. В. Изучение структуры неметаллических включений в стали марки 13ХФА и их влияния на инициирование процессов питтингообразования / С. В. Беликов, К. И. Сергеева, М. С. Карабаналов, Н. Г. Россина, А. А. Попов // Фундаментальные исследования. – 2012. – №. 11. – С. 367-372;
5. Болобов, В. И. К влиянию напряженного состояния трубы на интенсивность питтинговой коррозии промысловых нефтепроводов / В. И. Болобов, **И. В. Жуйков**, Г. Г. Попов // Нефтегазовое дело. – 2023. – Т. 21, № 4. – С. 109-120. – DOI: 10.17122/ngdelo-2023-4-109-120;
6. Болобов, В. И. К влиянию растягивающих напряжений на интенсивность язвенной коррозии низкоуглеродистых трубных сталей / В. И. Болобов, **И. В. Жуйков**, Г. Г. Попов // Научно-технические технологии в машиностроении. – 2024. – Т. 2024, № 12. – С. 15-24. – DOI: 10.30987/2223-4608-2024-15-24;
7. Болобов, В. И. О вкладе механохимического фактора в скорость протекания «ручейковой» коррозии промысловых нефтепроводов / В. И. Болобов, Г. Г. Попов, Е. А. Кривокрысенко, В. А. Злотин, И. В. Жуйков, Д. В. Гареев // Технологии нефти и газа. – 2020. – № 4 (129). – С. 42-45. – DOI: 10.32935/1815-2600-2020-129-4-42-45;

8. Болобов, В. И. Сравнительная стойкость сталей промышленных нефтепроводов к ручейковой коррозии / В. И. Болобов, Г. Г. Попов, Е. А. Кривокрысенко, В. А. Злотин, И. В. Жуйков, Д. В. Гареев // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. – 2020. – № 1 (123). – С. 128-139. – DOI: 10.17122/ntj-oil-2020-1-128-139;
9. Вид коррозионных язв [Электронный ресурс]. – URL: <https://jpt.spe.org/hdpe-liner-carbon-steel-pipe-manages-flowline-corrosion-giant-onshore-field> (дата обращения: 13.04.2026) – Режим доступа: свободный;
10. Владимиров, Д. А. Разливы нефти: причины, масштабы, последствия / Д. А. Владимиров // Стратегия гражданской защиты: проблемы и исследования. – 2014. – Т.1, № 1 (6). – С. 217-219;
11. Внутритрубные антикоррозионные покрытия [Электронный ресурс]. – URL: <http://www.gkrenessans.ru/products/izoljacija/vnutrennee-antikorrozijnoe-pokrytie/> (дата обращения: 13.04.2026) – Режим доступа: свободный;
12. Герасимов, В. В. Коррозия реакторных материалов / В. В. Герасимов, А. И. Громова, В. Н. Белоус, В. Г. Денисов – Москва : Атомиздат, – 1980. – 256 с.;
13. Голдобина, Л. А. Анализ причин коррозионных разрушений подземных трубопроводов и новые решения повышения стойкости стали к коррозии / Л.А. Голдобина, П.С. Орлов // Записки Горного института. – 2016. – Т.219. – С.459-464. – DOI: 10.18454/PMI.2016.3.459;
14. ГОСТ Р 55990 – 2014. Месторождения нефтяные и газонефтяные. Промысловые трубопроводы. Нормы проектирования : национальный стандарт Российской Федерации : утверждён и введён в действие Постановлением Комитета стандартизации и метрологии от 01.04.2014 № 278-ст : введен впервые : дата введения 01.12.2014 / Подготовлен Техническим комитетом по стандартизации ТК 23 «Техника и технологии добычи и переработки нефти и газа» – Москва: "Стандартинформ", 2015. – С. 90;
15. Гостинин, И. А. Зависимость срока службы трубопроводов от коэффициента условий работы / И. А. Гостинин // Территория нефтегаз. Эксплуатация и ремонт трубопроводов. – 2014. – № 9. – С. 78-81;

16. Гутман Э. М. Прочность газопромысловых труб в условиях коррозионного износа / Э.М. Гутман, Р.С. Зайнуллин, А.Т. Шаталов. – Москва : Недра, 1984. – 75 с;
17. Гутман Э.М. Механохимия металлов и защита от коррозии / Э. М. Гутман. – Москва : Металлургия, 1981. – 271 с.;
18. Ермаков, А. Е. Анализ причин отказов промысловых трубопроводов / А. Е. Ермаков, Д. А. Филипов // Научный электронный журнал "Меридиан". – 2020. – №5 (39). – с. 1-4;
19. Жуйков, И. В. Исследование интенсивности язвенной коррозии трубных сталей Ст3 и 08пс в водном растворе NaCl / И. В. Жуйков, В. И. Болобов // Сборник научных трудов международного семинара «Нанопфизика и Наноматериалы» – 2024. – С. 81-89;
20. Жуйков, И. В. О вкладе напряженно-деформированного состояния в интенсивность язвенной коррозии трубопроводных сталей / И. В. Жуйков // Сборник научных трудов международного семинара «Нанопфизика и Наноматериалы» – 2023. – С. 96-103;
21. Информация об аварии на объекте «Волгограднефтегаз» [Электронный ресурс]. – URL: https://novostivolgograda.ru/news/2020-06-27/stali-izvestny-podrobnosti-avarii-na-nefteprovodah-kompanii-ritek-1535731?utm_source=perplexity.ai&utm_medium=referral&utm_campaign=perplexity.ai&utm_referrer=perplexity.ai (дата обращения: 13.04.2026) – Режим доступа: свободный;
22. Информация об аварии на объекте в Самарской области [Электронный ресурс]. – URL: <https://ria.ru/20250209/razliv-1998289383.html> (дата обращения: 13.04.2026) – Режим доступа: свободный;
23. Информация по доле трубопроводов, эксплуатируемых компанией Татнефть сверх нормативного срока службы [Электронный ресурс]. – URL: <https://old.tatneft.ru/ekologiya/proizvodstvenniy-ekologicheskii-kontrol/informatsiya-po-doleprotyazhennosti-truboprovodov-ekspluatiruemih-kompaniey-sverh->

normativnogo-sroka-sluzhbi?lang=ru (дата обращения: 13.04.2026) – Режим доступа: свободный;

24. Ишбулдина, А. А. Исследование механохимической коррозии сталей 20 и 09Г2С / А. А. Ишбулдина, А. С. Тюсенков // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. – 2020. – № 1 (123). – С. 119-127. – DOI: 10.17122/ntj-oil-2020-1-119-127;

25. Каландаров, Н.О. Выбор конструкционных материалов для оборудования установки газа и защита от коррозии / Н. О. Каландаров, С. У. Бердиева, З. Б. Бахранова // “Young Scientist”. – 2016. – № 12. – С. 290-292;

26. Кармачев, Д. П. Разведочный анализ статистических данных об отказах промысловых трубопроводов ПАО "НК "Роснефть" / Кармачев Д. П. // XVI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук», 23 апреля 2019 года. – Томск: Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 2019. – С. 78-80;

27. Кодиров, Д. Ф. Метрологическое обеспечение измерений цифровых изображений структур сплавов на основе железа: специальность 2.6.1 Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Кодиров Давронжон Фарходжон угли; Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС» . – Москва, 2024. – 107 с.;

28. Козлова, Л. С. Ингибиторы коррозии (обзор) / Л. С. Козлова, С. В. Сибилева, Д. В. Чесноков, А. Е. Кутырев // Авиационные материалы и технологии. – 2015. – № 2. – С. 67-75. – DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-2-67-75;

29. Колотыркин, Я. М. Металл и коррозия / Я. М. Колотыркин – Москва : Издательство "Металлургия", 1985. – 88 с.;

30. Комиссаров, А. Разработка коррозионностойкого проката для изготовления промысловых труб по проекту "Северкор" / А.Комиссаров // Международная научно-техническая конференция "Коррозия в нефтяной и газовой промышленности", 5 июля 2016 года. – Самара: Holiday Inn, 2016. – С. 1-12;

31. Коннов, Д. В. Прогнозирование коррозионных дефектов в нефтяных трубопроводах / Д. В. Коннов // *Universum: технические науки*. – 2023. – №. 10(115). – DOI: 10.32743/UniTech.2023.115.10.16180;
32. Копытова, Н. П. Защита от коррозии промышленных трубопроводов / Н. П. Копытова // *Проблемы современной науки и образования*. – 2017. – С. 19-22;
33. Корякин, А. Ю. Условия протекания углекислотной коррозии на объектах добычи ачимовских отложений, методы контроля и прогнозирования / А. Ю. Корякин, В. Ф. Кобычев, И. В. Колинченко, А. Д. Юсупов // *Газовая промышленность*. – 2017. – № 12. – С. 84-89;
34. Костицына, И. В. Коррозионная стойкость трубных сталей в агрессивных средах нефтяных и газовых месторождений: 02.00.04 Физическая химия : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Костицына Ирина Валерьевна; Челябинский Государственный Университет. – Челябинск, 2014. – 147 с.;
35. Кушнерёв, И. В. Прогнозирование состава и количества неметаллических включений при производстве низколегированных трубных сталей / И. В. Кушнерёв, Г. В. Серов, С. М. Тихонов, Д. В. Кузнецов, Л. М. Аксельрод // *Научные исследования и разработки*. – 2017. – №. 12. – С 36-41;
36. Леонтьева, М. Е. Ингибиторы коррозии для защиты технологического оборудования нефтепромышленности, эксплуатируемого в сероводородсодержащих средах / М. Е. Леонтьева, М. О. Агаркова, Ю. В. Демидова, П. А. Демидов, С. В. Дронов // *Известия высших учебных заведений. Серия "Химия и химическая технология"*. – 2025. – Т. 68, № 7. – С. 6-19. – DOI: 10.6060/ivkkt.20256807.7213;
37. Лугинин, Н. А. Влияние интенсивной пластической деформации экструзией на микроструктуру и физико-механические свойства биорезорбируемых магниевых сплавов Mg-Y-Nd и Mg-Ca / Н. А. Лугинин, А. Ю. Ерошенко, Е. В. Легостаева, Ю. Шмидт, А. И. Толмачев, П. В. Уваркин, Ю. П. Шаркеев // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. – 2022. – Т. 19, №. 4. – С 481-490. – DOI: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.04.007;

38. Луценко, М. Е. Оценка влияния ручейковой коррозии на напряженно-деформированное состояние промысловых трубопроводов / М. Е. Луценко // Проблемы геологии и освоения недр : труды XXVI Международного симпозиума имени академика М. А. Усова студентов и молодых учёных, посвященный 90-летию со дня рождения Н. М. Расказова, 120-летию со дня рождения Л. Л. Халфина, 50-летию научных молодежных конференций имени академика М. А. Усова. – 2022. – №. 2. – С. 249-250;

39. Любчик, А. Н. Прогнозирование технического состояния магистральных трубопроводов на основе анализа аварийных ситуаций / А. Н. Любчик, Е. И. Крапивский, О. М. Большунова // Записки Горного института. – 2011. – Т. 192. – С. 153-156;

40. Мазова, Е. П. Исследование и совершенствование технологии производства трубного проката с повышенной коррозионной стойкостью на НШПС 2000: специальность 2.6.4 «Обработка металлов давлением» : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Мазова Елена Павловна; Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС». – Москва, 2024. – 164 с.;

41. Макаренко, В.Д. Основы коррозионного разрушения трубопроводов [Текст]: учебное пособие / под ред. В. Д. Макаренко. – Тюмень : ТюмГНГУ. – 2009. – 404 с. : ISBN 978-5-9961-0140-5.

42. Мальцева, Г. Н. Коррозия и защита оборудования от коррозии / Г. Н. Мальцева. – Пенза : Издательство ПГУ, 2001. – 211 с.;

43. Мамонтов, А. А. Статистический анализ причин возникновения утечек на промысловых нефтепроводах / А. А. Мамонтов, М. А. Смычѣк // Российско-китайский научный журнал «Содружество». – 2018. – № 23. – С. 26-29;

44. Масалимов, Р. Б. Напряженно-деформированное состояние и устойчивость кривых вставок надземных и подземных участков трубопровода: специальность 25.00.19 «Строительство и эксплуатация нефтегазопроводов, баз и хранилищ» : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических

наук / Масалимов Радик Биктимерович; Уфимский государственный нефтяной технический университет. – Уфа, 2016. – 158 с.;

45. Медведев, А.П. Об усиленной коррозии трубопроводов систем сбора нефти НГДУ «Белозернефть» / А.П. Медведев, А.Н. Маркин // Нефтяное хозяйство. – 1995. – № 11. – С. 23-24.;

46. Насибуллина, О. А. Исследование коррозионной стойкости стали марки Ст3 в свободном и отожжённом состояниях / О. А. Насибуллина, М. Ю. Печёнкина // Нефтегазовое дело. – 2021. – № 4. – С. 90-96. – DOI: 10.17122/ngdelo-2021-4-90-96;

47. Нгуен, Т. Х. Разработка технологии транспорта нефти, исключаяющей расслоение эмульсий с целью повышения надежности эксплуатации нефтепроводов на шельфе Вьетнама: специальность 05.15.13 «Строительство и эксплуатация нефтегазопроводов, баз и хранилищ» : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Нгуен Тхук Кханг; Вьетнамско - Российское предприятия "Вьетсовпетро". – Уфа, 2000. – 133 с.;

48. Овчинян, В. Н. Исследование пассивности углеродистой стали в концентрированном щелочном растворе / Овчинян В. Н., Восканян С. С. // Армянский химический журнал. – 1977. – № 5. – С. 380-385;

49. Паршутин, В. В. Ингибирование коррозии сталей в растворах для электрохимической размерной обработки металлов. 1. простые и низколегированные стали. выбор промывочных растворов / В. В. Паршутин, Н. С. Шолтоян // Электронная обработка материалов. – 2000. – №. 1. – С. 40-54;

50. Патент № 2 222 001 С2 Российская Федерация, МПК G 01 N 17/02. Способ, предусматривающий использование электрохимического шума при коррозии. Заявка № 2001119059/28 : заявл. 09.12.1999 : опубл. 10.07.2003 / В. Йованчичевич : патентообладатель Бейкер Хьюз Инкорпорейтед. – 11 с.;

51. Патент № 2 725 110 С2 Российская Федерация, МПК G 01 N 17/00 (01.2006). Способ количественной оценки коррозионных повреждений материалов. Заявка № 2018118684 : заявл. 21.05.2018 : опубл. 29.06.2020. Бюл. № 19 / Е. Д. Мерсон, В. А. Данилов, В. И. Костин, Д. Л. Мерсон, А. Ю. Виноградов :

патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Тольяттинский государственный университет". – 11 с.;

52. Патент № 2 778 453 С1 Российская Федерация, МПК G 01 N 17/00 (01.2006). Способ проведения испытаний на коррозионную стойкость. Заявка № 2021133168 : заявл. 16.11.2021 : опубл. 19.08.2022. Бюл. № 23 / Н. Г. Куренкова : патентообладатель Акционерное общество "Научно-исследовательский производственный центр "НефтеГазСервис". – 8 с.;

53. Патент № 2848683 Российская Федерация, МПК G01N 17/00 (2006.01); СПК G01N 17/006 (2025.05). Способ оценки стойкости трубопроводных углеродистых сталей к язвенной коррозии под напряжением. Заявка № 2025107759: заявл. 31.03.2025: опубл. 21.10.2025 / В.И. Болобов, **И.В. Жуйков**, Г.Г. Попов; заявитель/патентообладатель федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II». – 15 с.

54. Патент № 236969 Российская Федерация, МПК G01N 17/00 (2006.01); СПК G01N 17/002 (2025.01). Лабораторное устройство для выдержки напряженно-деформированных образцов трубопроводных сталей в коррозионной среде. Заявка № 2025107763: заявл. 31.03.2025: опубл. 02.09.2025 / В.И. Болобов, **И.В. Жуйков**, Г.Г. Попов; заявитель/патентообладатель федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет Екатерины II». – 8 с.

55. Петров, С.С. Коррозионное разрушение металла нефтегазопроводных труб в процессе эксплуатации и при лабораторных испытаниях / Петров С.С., Васин Р.А., Князева Ж.В., Андриянов Д.И., Сургаева Е.С. // Нефтегазовое дело. – 2020. – Т.18, №4. – С. 102-112. – DOI: 10.17122/ngdelo-2020-4-102-112;

56. Питтинговая коррозия: от мифов до реальности [Электронный ресурс]. – URL: <https://chemtech.ru/pittingovaja-korroziya-ot-mifov-do-realnosti/> (дата обращения: 13.04.2026) – Режим доступа: свободный;

57. Подопригора, А. А. Исследование коррозионного разрушения поверхностей нефтепроводов после длительной эксплуатации / А. А. Подопригора // Вестник Югорского государственного университета. – 2011. – № 4. – С.105-112;

58. Попов, Г. Г. Разработка метода защиты промысловых нефтепроводов от ручейковой коррозии подбором коррозионностойких сталей: специальность 25.00.19 «Строительство и эксплуатация нефтегазопроводов, баз и хранилищ» : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Попов Григорий Геннадьевич; Санкт-Петербургский горный университет. – Санкт-Петербург, 2020. – 105 с.;

59. Прогнозирование и предотвращение внутренней коррозии нефтепроводов [Электронный ресурс]. – URL: <https://magazine.neftegaz.ru/articles/transportirovka/543923-prognozirovanie-i-predotvrashchenie-vnutrenney-korrozii-nefteprovodov/> (дата обращения: 13.04.2026) – Режим доступа: свободный;

60. Пронина, Ю. Г. Механохимическая коррозия полого цилиндра из идеального упруго-пластического материала под действием постоянного давления / Ю. Г. Пронина // Вестник СПбГУ. – 2006. – № 3. – С 121-130;

61. Протасов, В. Н. Обеспечение требуемого уровня качества внутренней противокоррозионной изоляции сварных соединений стальных элементов нефтепромысловых трубопроводов с внутренним эпоксидным покрытием / В. Н. Протасов, Д. А. Коробов // ТЕРРИТОРИЯ НЕФТЕГАЗ. – 2018. – № 12. – С. 48-56;

62. Реформатская, И. И. Электрохимические методы оценки локальной коррозионной стойкости углеродистых сталей / И. И. Реформатская // Защита металлов. – 2013. – Т. 49, № 6. – С. 603-610;

63. Реформатская, И. И. Электрохимический шум как характеристика склонности углеродистых сталей к питтинговой и язвенной коррозии / И. И. Реформатская, И. Г. Родионова, Ю. А. Бейлин, И. И. Ащеулова // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2013. – Т. 49, № 1. – С. 58-64. – DOI: 10.7868/S0044185613010117;

64. Розенфельд, И. Л. Атмосферная коррозия металлов / И. Л. Розенфельд. – Москва : Издательство АН СССР, 1960. – 372 с.;
65. Розенфельд, И. Л. Ингибиторы коррозии / И. Л. Розенфельд. – Москва : Издательство "Химия", 1977. – 352 с.;
66. Розенфельд, И. Л. Коррозия и защита металлов / И. Л. Розенфельд. – Москва : Издательство "Металлургия", 1969. – 448 с.;
67. Самтанова, Д. Э. Мониторинг ионов хлора и ионов сульфата в пластовых водах нефтяных месторождений Северо-Западного Прикаспия / Д. Э. Самтанова // Экология и промышленность России. – 2014. – Т. 18, № 9. – С. 42-45;
68. Серебряков, А. Н. Коррозия нефтепромышленного оборудования и мероприятия по противокоррозионной защите на нефтяном месторождении Каракудук (Западный Казахстан) / А. Н. Серебряков, И. С. Мотузов // Вестник РУДН. Серия: Инженерные исследования. – 2017. – Т. 18, № 2. – С 174-181. – DOI: 10.22363/2312-8143-2017-18-2-174-181;
69. Сивоконь, И. С. Лабораторная оценка эффективности ингибиторов коррозии нефтепромышленных трубопроводов Западно-Сибирского региона: специальность 05.17.03 «Технология электрохимических процессов и защита от коррозии» : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Сивоконь Илья Сергеевич; Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина Российской академии наук. – Тамбов, 2013. – 128 с.;
70. Солнцев, Ю. П. Материаловедение : учебник для вузов / Ю. П. Солнцев, Е. И. Пряхин. – Санкт-Петербург : ХИМИЗДАТ, 2007. – 784 с. – ISBN 5-93808-131-9;
71. Статистика аварий на нефтепроводах за 2021 год [Электронный ресурс]. – URL: https://www.cdu.ru/tek_russia/issue/2021/4/890/ (дата обращения: 13.04.2026) – Режим доступа: свободный;
72. Султанмагомедов, С.М. Обеспечение безопасной эксплуатации и долговечности промысловый трубопроводов, подверженный канавочному износу: специальности 05.26.03 «Пожарная и промышленная безопасность», 05.02.13 «Машины, агрегаты и процессы» : диссертация на соискание ученой степени

доктора технических наук / Султанмагомедов Султанмагомед Магомедтагирович; Уфимский государственный нефтяной технический университет. – Уфа, 2003. – 286 с.;

73. Султанмагомедов, Т. С. Расчет напряженно-деформированного состояния трубопроводов, подверженных канавочному износу методом конечных элементов / Т. С. Султанмагомедов, Т. М. Халиков, Р. Н. Бахтизин, С. М. Султанмагомедов // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2023. – Т. 334, №. 6. – С 151-162. – DOI: 10.18799/24131830/2023/6/4014;

74. Тайчинов, Р. Р. Анализ отказов внутрипромысловых трубопроводов Тевлинско-Руссинского месторождения / Тайчинов Р. Р., Галикеев Р. М. // Материалы Всероссийской с международным участием научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. – 2015. – С. 176-179;

75. Томашов, Н. Д. Коррозия металлов с кислородной деполяризацией / Н. Д. Томашов. – Москва : Издательство "Металлургиздат", 1947. – 260 с.;

76. Томашов, Н. Д. Теория коррозии и коррозионностойкие конструкционные сплавы / Н. Д. Томашов, Г. П. Чернова – Москва : Издательство "Металлургия", 1986. – 360 с.;

77. Тюрин, А. Г. Термодинамика химической и электрохимической устойчивости твёрдых сплавов железа, хрома и никеля : монография / А. Г. Тюрин. – Челябинск : Изд-во Челябинского государственного университета, 2011. – 241 с. – ISBN 978-5-7271-1057-7;

78. Улиг, Г. Г. Коррозия и борьба с ней: Введение в коррозионную науку и технику / Г. У. Улиг, Р. У. Ревн. – Пер. с англ : Издательство Химия, 1989. – 456 с.;

79. Фонд развития трубной промышленности [Электронный ресурс]. – URL: <https://frtp.ru/press/jekologii-truba/> (дата обращения: 13.04.2026) – Режим доступа: свободный;

80. Хассан, А. А. Х. А. Анализ источников обводнения скважиной продукции на Южно-Сургутском нефтяном месторождении / Амр Ашраф Хассан Амин Хассан // Молодой ученый. – 2025. – № 11 (562). – С. 18-22;

81. Чудакова, М. В. Ингибиторы углекислотной коррозии: современное состояние исследований и разработок / М. В. Чудакова, К. А. Овчинников, Д. Н. Ульянов, А. М. Кунакова, Л. Р. Сайфутдинова, А. А. Пименов, А. Л. Максимов // Записки Горного института. – 2025. – Т. 271, № 15984. – С. 3–21;
82. Чупрова, Л. В. Исследование факторов, влияющих на коррозию электрооборудования, эксплуатируемого в условиях агрессивной окружающей среды / Л. В. Чупрова, Э. Р. Муллина, О. В. Ершова, О. А. Мишурина // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 2. – С. 1-9;
83. Шалдаев, В. С., Малофеева, А. Н., Давыдов, А. Д. Питтингообразование на углеродистой стали в насыщенных растворах $\text{Ca}(\text{OH})_2$, содержащих хлорид // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2019. – Т. 55. – № 1. – С. 86–92. – DOI: 10.1134/S0044185619010200;
84. Щербакова, К. О. Анализ проблемы высокой обводненности добываемой продукции горизонтальных скважин / К. О. Щербакова // Известия высших учебных заведений. Геология и разведка. – 2022. – Т. 64, № 6. – С. 29-38. – DOI: 10.32454/0016-7762-2022-64-6-29-38;
85. Экструдированный полиэтилен vs эпоксидные покрытия: сравнение изоляции для антикоррозионной защиты труб [Электронный ресурс]. – URL: <https://magazine.neftegaz.ru/articles/pererabotka/689042-ekstrudirovannyu-polietilen-vs-epoksidnye-pokrytiya-sravnenie-izolyatsii-dlya-antikorrozionnoy-zashch/> (дата обращения: 13.04.2026) – Режим доступа: свободный;
86. Яхяев, Н. Ш. Расчет и классификация трубопроводов при неизотермическом движении нефтегазовых смесей / Н. Ш. Яхяев, У. И. Нафиддинов // Молодой ученый. – 2016. – № 12 (116). – С. 458-461;
87. Ahmad, Z. Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control / Z. Ahmad. – Oxford: Butterworth-Heinemann, 2006. – 656 p.;
88. Ajito, S. Grain boundary nanochemistry and intergranular corrosion of Fe-0.01wt.% P alloy: Roles of elemental segregations and misorientation / S. Ajito, K. Tojima, H. Kakinuma, K. Ikeda, Y. Zhang, T. Hojo, G. Miyamoto, M. Koyama, T.

Furuhara, E. Akiyama // *Acta Materialia*. – 2025. – Vol. 283. – P. 120577. – DOI: 10.1016/j.actamat.2024.120577;

89. Al Madan, A. A review on internal corrosion of pipelines in the oil and gas industry due to hydrogen sulfide and the role of coatings as a solution / A. Al Madan, A. Hussein, S. S. Akhtar // *Corrosion Reviews*. – 2025. – Vol. 43, Iss. 2. – pp. 189–208. – DOI: 10.1515/correv-2024-0114;

90. Alharbi, S. O. The corrosion behavior of low carbon steel (AISI 1010) influenced by grain size through microstructural mechanical / S. O. Alharbi, S. Ahmad, T. Gul, I. Ali, A. Bariq // *Scientific Reports*. – 2024. – Vol. 14, No. 5098. – pp. 1–9. – DOI: 10.1038/s41598-023-47744-y;

91. Alo, O. Effect of Induced Stress on the Corrosion Rate of Medium Carbon Steel in Saline Environment / O. Alo, S. Ibitoye // *International Journal of Engineering Research and General Science*. – 2015. – Vol. 3, No. 5. – pp. 1141–1148;

92. Amador, J. Understanding corrosion of active steels in NaCl solution: Experimental and modelling approach / J. Amador, E. García-Lecina, F. Varas // *Electrochimica Acta*. – 2025. – Vol. 543. – P. 147550. – DOI: 10.1016/j.electacta.2025.147550;

93. Ansaloni, L. Effects of CO₂ on polymeric materials in the CO₂ transport chain: A review / L. Ansaloni, B. Alcock, T. A. Peters // *International Journal of Greenhouse Gas Control*. – 2020. – Vol. 94. – P. 102930. – DOI: 10.1016/j.ijggc.2019.102930;

94. ASTM G44 – 99 Standard practice for exposure of metals and alloys by alternate Immersion in neutral 3.5 % sodium chloride solution;

95. Attariani, H. Coupled large-strain mechanochemical theory for solid-state reaction with application to oxidation / H. Attariani, V. I. Levitas // *Acta Materialia*. – 2021. – Vol. 220. – P. 117284. – DOI: 10.1016/j.actamat.2021.117284;

96. Avci, R. Role of Metallurgy in the Localized Corrosion of Carbon Steel / R. Avci, B. H. Davis, N. Rieders, K. Lucas, M. Nandasiri, D. Mogk // *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*. – 2018. – No. 6. – pp. 618–646. – DOI: 10.4236/jmmce.2018.66044;

97. Balogun, A. T. Performance evaluation of corrosion in pipeline coating / A. T. Balogun // International Journal of Advanced Academic Research. Sciences, Technology and Engineering. – 2019. – Vol. 5, Iss. 2. – pp. 71-85;
98. Bi, H. Research on pitting corrosion characteristics of X90 steel based on acoustic emission and electrochemistry methods / H. Bi, J. Miao, Z. Sun, Y. Zhang, Y. Zhou, C. Zhang, C. Ma, H. Li // Arabian Journal of Chemistry. – 2023. – Vol. 16. – P. 105243. – DOI: 10.1016/j.arabjc.2023.105243;
99. Bolaji, T. A. Evaluation of corrosion and scaling potentials of oilfield waters in an offshore producing facility, Niger Delta / T. A. Bolaji, E. G. Olumayede, A. M. Ojo // Water Science & Technology. – 2022. – Vol. 85. – No. 12. – pp. 3493–3507. – DOI: 10.2166/wst.2022.182;
100. Bolobov, V. Development of the Kinetic Equation of the Groove Corrosion Process for Predicting the Residual Life of Oil-Field Pipelines / V. Bolobov, G. Popov, **I. Zhuikov**, V. Zlotin // Energies. – 2023. – Vol. 16 (7067). – pp. 1-11. – DOI: 10.3390/en16207067;
101. Bolobov, V. Kinetic parameters of pitting corrosion process in oilfield pipeline materials / V. Bolobov, **I. Zhuikov**, G. Popov // International Journal of Engineering, Transactions B: Applications. – 2026. – Vol. 39, No. 11. – pp. 2981-2989. – DOI: 10.5829/ije.2026.39.11b.23;
102. Buruiana, D. L. Corrosion Tendency of S235 Steel in 3.5% NaCl Solution and Drinking Water During Six Months of Exposure / D. L. Buruiana, A. C. Muresan, N. Bogatu, V. Ghisman, E. E. Herbei, V. Basliu // Materials. – 2024. – No. 17. – P. 5979. – DOI: 10.3390/ma17235979;
103. Bystrianský, V. Effect of impurities in dissimilar metal welds on their corrosion behavior / V. Bystrianský, J. Bystrianský, K. Dumská, J. Macák, A. Návoj // Materials and Corrosion. – 2021. – pp. 1–7. – DOI: 10.1002/maco.202112282;
104. Chen, H. The effect of elastic and plastic strain on surface and intergranular oxidation of alloy 600 in simulated PWR primary water / H. Chen, T. Couvant, A. Seyeux, C. Duhamel, P. Marcus // Corrosion Science. – 2023. – Vol. 221. – P. 111346. – DOI: 10.1016/j.corsci.2023.111346;

105. Das, G. S. Influence of Hydrogen Sulfide on CO₂ Corrosion in Pipeline Steel / G. S. Das // International Journal of Engineering Research & Technology (IJERT). – 2014. – Vol. 3, No. 4. – pp. 2224–2228;
106. Duarte-Poveda, G. I. Evaluation and implementation of high density polyethylene liner: alternative of solution to corrosion-wear problems in flowlines / G. I. Duarte-Poveda, M. M. Valera-Rosales, M. Manrique-Rojas, M. Mateus-Barragán // CT&F – Ciencia, Tecnología y Futuro. – 2019. – Vol. 9, Iss. 1. – pp. 65–72. – DOI: 10.29047/01225383.153;
107. Dwivedi, D. Carbon steel corrosion: a review of key surface properties and characterization methods / D. Dwivedi, K. Lepkov'a, T. Becker // RSC Advances. – 2017. – Vol. 7. – pp. 4580–4610. – DOI: 10.1039/c6ra25094g;
108. Fatoba, O. O. Simulation of stress-assisted localised corrosion using a Cellular Automaton Finite Element approach / O. O. Fatoba, R. Leiva-Garcia, S. V. Lishchuk, N. O. Larrosa, R. Akid // Corrosion Science. – 2018. – pp. 1–47. – DOI: 10.1016/j.corsci.2018.03.029;
109. Fouda, A. S. Experimental and surface morphological studies of corrosion inhibition on carbon steel in HCl solution using some new hydrazide derivatives / A. S. Fouda, S. A. Abd El-Maksoud, E. H. El-Sayed, H. A. Elbaz, A. S. Abousalem // RSC Advances. – 2021. – Vol. 11. – pp. 13497–13512. – DOI: 10.1039/d1ra01405f;
110. Frankel, G. S. Pitting corrosion of metals: A review of the critical factors / G. S. Frankel // Journal of The Electrochemical Society. – 1998. – Vol. 145. – No. 6. – pp. 2186–2198;
111. Fu, A. Corrosion of gathering pipelines in oil and gas field and its mitigation measures in China / A. Fu, Z. Chen, N. Lv, L. Fan, J. Yuan, X. Li, W. Li, H. Li // AMPP Annual Conference + Expo 2022, 6 марта 2022 года. – Сан Антонио: AMPP Corrosion Conference Papers, 2022;
112. Gao, F. A new insight on the corrosion behavior and mechanism of martensitic steel / F. Gao, C. Yang, J. Li, N. Zhou, X. Luo, F. Chai // Materials & Design. – 2024. – Vol. 243. – P. 113066. – DOI: 10.1016/j.matdes.2024.113066;

113. Ge, P. Effect of Applied Stress and Medium Flow on Corrosion Behavior of Carbon Steel in H₂S/CO₂ Coexisting Environment / P. Ge, W. Zeng, W. Xiao, D. Gao, J. Zhang, F. Li // Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection. – 2021. – Vol. 41, No. 2. – pp. 271–276. – DOI: 10.11902/1005.4537.2020.025;
114. Guo, P. Direct observation of pitting corrosion evolutions on carbon steel surfaces at the nano-to-microscales / P. Guo, E. C. La Plante, B. Wang, X. Chen, M. Balonis, M. Bauchy, G. Sant // Scientific Reports. – 2018. – Vol. 8. – P. 7990. – DOI: 10.1038/s41598-018-26340-5;
115. Hamad, M. F. Corrosion of Carbon Steel in Oxygen and NaCl Concentration Cells: the Influence of Solution Temperature and Aeration / M. F. Hamad, H. D. Abdul Kader, H. A. Alabdly, B. O. Hasan, I. S. M. Ali // Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering. – 2019. – Vol. 20, No. 3. – pp. 49–57. – DOI: 10.31699/IJCPE.2019.3.7;
116. Hur, S. Y. Effects of NaCl Concentration and Solution Temperature on the Galvanic Corrosion Between CFRP and A516Gr.55 Carbon Steel / S. Y. Hur, K. T. Kim, Y. S. Kim // Corrosion Science and Technology. – 2019. – Vol. 18, No. 4. – pp. 129–137. – DOI: 10.14773/cst.2019.18.4.129;
117. Janik-Czachor, M. An assessment of the processes leading to pit nucleation on iron / M. Janik-Czachor // Journal of The Electrochemical Society. – 1981. – Vol. 128. – No. 3. – pp. 513-519;
118. Jung, H. Effect of Dissolved Oxygen (DO) on Internal Corrosion of Water Pipes / H. Jung, U. Kim, G. Seo, H. Lee, C. Lee // Environmental Engineering Research. – 2009. – Vol. 14, No. 3. – pp. 195-199;
119. Katiyar, P. K. Corrosion behavior of plain carbon steels under different heat treatment conditions in freely aerated 3.5% NaCl solution / P. K. Katiyar, R. Maurya, P. K. Singh // INTERNATIONAL JOURNAL OF SUSTAINABLE Building Technology and Urban Development. – 2022. – Vol. 13, No. 1. – pp. 44-68. – DOI: 10.22712/susb.20220005;
120. Khalid, H. U. Permeation damage of polymer liner in oil and gas pipelines: a review / H. U. Khalid, M. C. Ismail, N. Nosbi // Polymers. – 2020. – Vol. 12, Iss. 10. – P. 2307. – DOI: 10.3390/polym12102307;

121. Kolotyrlin, Y. M. Pitting corrosion of metals. Corrosion / Y. M. Kolotyrlin // Corrosion. – 1963. – Vol. 19, №8. – pp. 261-268;
122. Laycock, N. J. Computer simulation of single pit propagation in stainless steel under potentiostatic control / N. J. Laycock, S. P. White // Journal of The Electrochemical Society. – 2001. – Vol. 148. – No. 7. – pp. 264-275;
123. Lee, Y.-H. Localized Corrosion Occurrence in Low-Carbon Steel Pipe Caused by Microstructural Inhomogeneity / Y.-H. Lee, G.-I. Kim, K.-M. Kim, S.-J. Ko, W.-C. Kim, J.-G. Kim // Materials. – 2022. – Vol. 15, No. 5. – P. 1870. – DOI: 10.3390/ma15051870;
124. Li, F. An experimental study on the corrosion behaviors and mechanical properties of Q345qD steel in neutral salt spray environment considering stress state / F. Li, C. Cui, R. Ma, H. Tain // Developments in the Built Environment. – 2023. – Vol. 15. – pp. 1-14. – DOI: 10.1016/j.dibe.2023.100214;
125. Li, M. C. Corrosion of the stressed pipe steel in carbonate–bicarbonate solution studied by scanning localized electrochemical impedance spectroscopy / M. C. Li, Y. F. Cheng // Electrochimica Acta. – 2008. – Vol. 53. – pp. 2831-2836. – DOI: 10.1016/j.electacta.2007.10.077;
126. Li, M. C. Effect of thiosulfate on crevice corrosion of BS1501-630 carbon steel in marine environments / M. C. Li, C. L. Zeng, J. L. Luo, X. L. Pang // Journal of Applied Electrochemistry. – 2008. – Vol. 38, No. 8. – pp. 1083-1091;
127. Lin, B. A study on the initiation of pitting corrosion in carbon steel in chloride-containing media using scanning electrochemical probes / B. Lin, R. Hu, C. Ye, Y. Li, C. Lin // Electrochimica Acta. – 2010. – No. 55. – pp. 6542-6545. – DOI: 10.1016/j.electacta.2010.06.024;
128. Liu, B. Study on mechanism of differential concentration corrosion / B. Liu, Y. Liu // Scientific Reports. – 2020. – Vol. 10. – P. 19236. – DOI: 10.1038/s41598-020-75166-7;
129. Liu, P. A critical review of the recent advances in inclusion-triggered localized corrosion in steel / P. Liu, Q.-H. Zhang, Y. Watanabe, T. Shoji, F.-H. Cao //

Materials Degradation. – 2022. – Vol. 6, No. 81. – pp. 1-17. – DOI: 10.1038/s41529-022-00294-6;

130. Mohammed, K. A. Localized Corrosion Behavior of Carbon Steel as a Function of Surface Temperature and Water Condensation Rate at the Top of Oil and Gas Pipelines / K. A. Mohammed, H. S. Hamad // Journal of Petroleum Research and Studies. – 2024. – Vol. 14, No. 2. – pp. 88-100. – DOI: 10.52716/jprs.v14i2.866;

131. Mohammed, S. Investigating pitting in X65 carbon steel using potentiostatic polarisation / S. Mohammed, Y. Hua, R. Barker, A. Neville // Applied Surface Science. – 2017. – Vol. 423. – pp. 25-32. – DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.06.015;

132. Nie, X.-H. Influence of temperature on the corrosion behavior and mechanism of Q235 steel in Dagang soil / X.-H. Nie, C.-W. Du, X.-G. Li // Journal of University of Science and Technology Beijing. – 2009. – Vol. 31, No. 1. – pp. 48-53. – DOI: 10.13374/j.issn1001-053x.2009.01.006;

133. Pang, L. On the localised corrosion of carbon steel induced by the in-situ local damage of porous corrosion products / L. Pang, Z. Wang, Y. Zheng, X. Lai, X. Han // Journal of Materials Science & Technology. – 2020. – Vol. 54. – pp. 95-104. – DOI: 10.1016/j.jmst.2020.03.002;

134. Petkova, A. P. Analysis of the efficiency of reducing hydrogen losses in a pipeline made of various austenitic stainless steels / A. P. Petkova, V. A. Zlotin // Chernye metally. – 2024. – No. 9. – pp. 50-54. – DOI: 10.17580/chm.2024.09.08;

135. Qasem, M. Electrochemical behavior of reinforcing steel for nuclear reactor containment buildings / M. Qasem, Y. Yi, S. Al Hanaei, P. Cho // Journal of Mechanical and Civil Engineering. – 2016. – Vol. 13, No. 1. – pp. 80-90. – DOI: 10.9790/1684-13128090;

136. Qin, M. Corrosion mechanism of X65 steel exposed to H₂S/CO₂ brine and H₂S/CO₂ vapor corrosion environments / M. Qin, K. Liao, G. He, Q. Zou, S. Zhao, S. Zhang // Journal of Natural Gas Science and Engineering. – 2022. – Vol. 106. – P. 104774. – DOI: 10.1016/j.jngse.2022.104774;

137. Refaey, S. A. M. Inhibition of chloride localized corrosion of mild steel by PO₄³⁻, CrO₄²⁻, MoO₄²⁻, and NO₂⁻ anions / S. A. M. Refaey, S. S. Abd El-Rehim, F. Taha,

M. B. Saleh, R. A. Ahmed // *Applied Surface Science*. – 2000. – Vol. 158. – No. 3–4. – pp. 190-196;

138. Ren, W. Effect of carbon content on the erosion-corrosion behavior of low-alloy martensitic steels under simulated marine dredging slurry / W. Ren, M. Wang, S. Tong, H. Wu, X. Sun, Y. Xu // *Journal of Materials Research and Technology*. – 2025. – Vol. 39. – pp. 7762-7776. – DOI: 10.1016/j.jmrt.2025.11.021;

139. Ridwan, I. I. Development and Validation of Scale using Rasch Analysis to Measure Students' Entrepreneurship Readiness to Learn Embedded System Design Course / I. I. Ridwan, K. R. Salim, Z. Adam, I. I. Mohd, N. ElFadil // *Procedia Computer Science*. – 2019. – pp. 1-6;

140. Samusawa, I. Influence of external tensile stress on corrosion and trench formation of low alloy steel in a low H₂S content sour corrosion environment / I. Samusawa, D. Izumi, J. Shimamura // *Materials and Corrosion*. – 2021. – pp. 1-9. – DOI: 10.1002/maco.202012174;

141. Sato, N. A theory for breakdown of anodic oxide films on metals / N. Sato // *Electrochimica Acta*. – 1971. – Vol. 16. – No. 10. – pp. 1683-1692;

142. Shamsa, A. Hydrolysis of imidazoline based corrosion inhibitor and effects on inhibition performance of X65 steel in CO₂ saturated brine / A. Shamsa, E. Barmatov, T. L. Hughes, Y. Hu, A. Neville, R. Barker // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2022. – Vol. 208, Part B. – P. 109235. – DOI: 10.1016/j.petrol.2021.109235;

143. Sidorova, E. Investigation of the Initial Corrosion Destruction of a Metal Matrix around Different Non-Metallic Inclusions on Surfaces of Pipeline Steels / E. Sidorova, A. Karasev, D. Kuznetsov, P. G. Jönsson // *Materials*. – 2022. – No. 15. – P. 2530. – DOI: 10.3390/ma15072530;

144. Song, Y. Effects of chloride ions on corrosion of ductile iron and carbon steel in soil environments / Y. Song, G. Jiang, Y. Chen, P. Zhao, Y. Tian // *Scientific Reports*. – 2017. – Vol. 7. – P. 6865. – DOI: 10.1038/s41598-017-07245-1;

145. Tamalmani, K. Review on corrosion inhibitors for oil and gas corrosion issues / K. Tamalmani, H. Husin // *Applied Sciences*. – 2020. – Vol. 10, Iss. 10. – P. 3389. – DOI: 10.3390/app10103389;
146. Tourky, A. R. Effect of carbon content on the corrosion and passivity of iron / A. R. Tourky, A. A. Abdul Azim, M. M. Anwar // *Corrosion Science*. – 1965. – Vol. 5. – pp. 301-317;
147. Vetter, K. J. Pitting corrosion in an early stage and its theoretical implications / K. J. Vetter, H. H. Strehblow // In: Staehle, R. W. (ed.). *Localized Corrosion*. – Houston: NACE, 1974. – P. 240-251;
148. Volpi, E. Electrochemical characterization of mild steel in alkaline solutions simulating concrete environment / E. Volpi, A. Olietti, M. Stefanoni, S. P. Trasatti // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2015. – Vol. 736. – pp. 38-46;
149. Wang, H. Effects of Mn and Si on the ferrite decarburization of spring steel / H. Wang, F. Su, Z. Wen, C. Li // *Journal of Materials Research and Technology*. – 2023. – Vol. 27. – pp. 363-371. – DOI: 10.1016/j.jmrt.2023.09.259;
150. Wang, Y. Mechano-electrochemical interaction for pipeline corrosion: A review / Y. Wang, L. Xu, J. Sun, Y. F. Cheng // *Journal of Pipeline Science and Engineering*. – 2021. – Vol. 1. – pp. 1-16. – DOI: 10.1016/j.jpse.2021.01.002;
151. Wang, Y. Role of inclusions in the pitting initiation of pipeline steel and the effect of electron irradiation in SEM / Y. Wang, G. Cheng, W. Wu, Y. Li // *Corrosion Science*. – 2017. – pp. 1-9. – DOI: 10.1016/j.corsci.2017.10.029;
152. Wijesinghe, T. L. S. L. Real time pit initiation studies on stainless steels: The effect of sulphide inclusions / T. L. S. L. Wijesinghe, D. J. Blackwood // *Corrosion Science*. – 2007. – No. 49. – pp. 1755-1764. – DOI: 10.1016/j.corsci.2006.10.025;
153. Wranglén, G. Pitting and sulphide inclusions in steel / G. Wranglén // *Corrosion Science*. – 1974. – Vol. 14. – pp. 331-349;
154. Wu, W. Electrochemical Corrosion Prevention in Oilfield Wastewater for Effective Dissolved Oxygen Removal Using a Novel Upflow Bioelectrochemical System / W. Wu // *Journal of Chemistry*. – 2019. – pp. 1-9. – DOI: 10.1155/2019/6292509;

155. Xia, D.-H. Direct observation of pitting corrosion evolutions on carbon steel surfaces at the nano-to-micro-scales / D.-H. Xia, S.-Z. Song, R.-K. Zhu, Y. Behnamian, C. Shen, J.-H. Wang, J.-L. Luo, Y.-H. Lu, S. Klimas, Y. Hua // *Scientific Reports*. – 2018. – Vol. 8. – P. 7956. – DOI: 10.1038/s41598-018-26340-5;
156. Xu, W. The Inhibitive Effect of Carbon Containing Corrosion Products Inside Corrosion Pits on the Repassivation of Carbon Steels / W. Xu, F. Yu, L. Yang, X. Ma, M. Zheng, Y. Li, B. Hou // *International Journal of Electrochemical Science*. – 2016. – Vol. 11. – pp. 4323-4336. – DOI: 10.20964/2016.06.78;
157. Xu, X. Comparison of metastable pitting behavior of austenitic and duplex stainless steels under U-bending deformation in chloride solution / X. Xu, Z. Cai, L. Zhang, J. Pan, P. Lin // *Corrosion Science*. – 2024. – Vol. 238. – P. 112234. – DOI: 10.1016/j.corsci.2024.112234;
158. Yatsenko, E. A. Review of protective coatings for pipelines / E. A. Yatsenko, W. Li, A. I. Izvarin, B. M. Goltsman, A. V. Ryabova, V. M. Kurdashov // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2024. – Vol. 110. – pp. 656-663. – DOI: 10.1016/j.ijhydene.2025.02.200;
159. Yu, S. Chloride ion-induced modification of passive film on the surface of 18% Ni high-strength steel / S. Yu, B. Yan, B. Jiang, H. Guo, B. Eshov, L. Wang // *Materials*. – 2026. – Vol. 19. – P. 444. – DOI: 10.3390/ma19020444;
160. Zhang, F. Localized corrosion behaviour of reinforcement steel in simulated concrete pore solution / F. Zhang, J. Pan, C. Lin // *Corrosion Science*. – 2009. – Vol. 51. – pp. 2130-2138;
161. Zhang, T. Effect of chloride ion content on pitting corrosion behavior of X70 steel in CO₂-containing solutions / T. Zhang, Y. Zhao, Y. Chen, W. Li // *Materials and Corrosion*. – 2020. – Vol. 71. – No. 7. – pp. 1141-1151. – DOI: 10.1016/j.corcom.2022.03.005;
162. Zhang, Z., Zhang, N., Liu, Z., Zhao, W. Synergistic effects of corrosion time and stress on corrosion of casing steel in H₂S/CO₂ gas wells / Z. Zhang, N. Zhang, Z. Liu, W. Zhao // *Materials and Corrosion*. – 2017. – Vol. 69. – pp. 1-7. – DOI: 10.1002/maco.201709676;

163. Zhou, H. Effect of silicon addition on corrosion behavior of carbon steel rebar in sulfuric acid environment / H. Zhou, Y. Wang, T. Ma // International Journal of Electrochemical Science. – 2020. – Vol. 15. – pp. 3003-3012. – DOI: 10.20964/2020.04.22;

164. Zou, J.-Y. Mechanism of steel corrosion in concentrated NaOH solutions / J.-Y. Zou, D.-T. Chin // Electrochimica Acta. – 1987. – Vol. 32, No. 12. – pp. 1751-1756.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Акт о внедрении результатов диссертации



ООО «НТЦ «РусЭкспертПрогресс»

web: ntcrep.ru

e-mail: office@ntcrep.ru

192029, РФ, г. Санкт-Петербург,
Большой Смоленский пр., 10
тел: +7 (812) 308-95-67

Утверждаю

Генеральный директор

ООО «НТЦ «РусЭкспертПрогресс»

В.А. Буков

Дата «24» декабря 2025 г.

АКТ

о внедрении результатов диссертационного исследования Жуйкова Ильи Владиславовича
на тему: «**Разработка метода исследования стойкости к язвенной коррозии трубных
сталей промышленных нефтепроводов**»
по научной специальности 2.6.17. Материаловедение

Комиссия (специальная) в составе:

Председатель: Генеральный директор Владимир Андреевич Буков

Члены комиссии: начальник лаборатории неразрушающего контроля и технической
диагностики Смирнов Иван Александрович; инженер-дефектоскопист Черноусов Сергей
Русланович, ведущий дефектоскопист Кузнецов Павел Александрович

составили настоящий акт о том, что результаты диссертации на тему «Разработка метода исследования стойкости к язвенной коррозии трубных сталей промышленных нефтепроводов», представленной на соискание ученой степени кандидата наук, использованы в рамках выполнения работ ООО «НТЦ «РусЭкспертПрогресс» по технической диагностики и неразрушающему контролю промышленных и магистральных нефтепроводов с оценкой коррозионной стойкости сталей.

Использование результатов диссертационной работы позволило:

- повысить эффективность оценки срока службы трубопроводов, подверженных язвенной коррозии под напряжением;
- улучшить процесс подбора сталей, используемых в качестве материала трубопроводов, а также процесс определения объема термической обработки этих сталей;
- увеличить срок службы трубопроводов.

Оценка результатов диссертации произведена 22.12.2025.

Председатель комиссии:

Генеральный директор

Должность

Члены комиссии:

Начальник ЛТДиНК

Должность

Инженер-дефектоскопист

Должность

Ведущий дефектоскопист

Должность

Буков В.А.

ФИО

Смирнов И.А.

ФИО

Черноусов С.Р.

ФИО

Кузнецов П.А.

ФИО

ПРИЛОЖЕНИЕ А

(продолжение)



ООО «НТЦ «РусЭкспертПрогресс»

web: ntcrep.ru

e-mail: office@ntcrep.ru

192029, РФ, г. Санкт-Петербург,
Большой Смоленский пр., 10
тел. +7 (812) 309-95-67

ООО «НТЦ «РусЭкспертПрогресс»
192029, г. Санкт-Петербург,
Большой Смоленский проспект, 10
Тел. +7 (812) 309-95-67
<https://ntcrep.ru>

Директору института подготовки
научно-педагогических кадров ФГБОУ ВО
«Санкт-Петербургский горный
университет императрицы Екатерины II»
профессору Мардашову Д.В.

Исх. №: 93/1-25 от 28.11.2025

Уважаемый Дмитрий Владимирович!

Сообщаем Вам о том, что аспирант кафедры материаловедения и технологии художественных изделий Санкт-Петербургского горного университета императрицы Екатерины II Жуйков Илья Владиславович приглашается на производственную стажировку с 15.12.2025 по 22.12.2025. Расходы по командировке Жуйкова И.В. берет на себя принимающая сторона ООО «НТЦ «РусЭкспертПрогресс».

Компания «НТЦ «РусЭкспертПрогресс», одним из направлений деятельности которой является техническое диагностирование промышленного оборудования, приглашает Жуйкова И.В. с целью внедрения результатов диссертационного исследования.

С уважением, Генеральный директор
ООО «НТЦ «РусЭкспертПрогресс»



В.А. Буков

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Патент на изобретение

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2848683

**СПОСОБ ОЦЕНКИ СТОЙКОСТИ
ТРУБОПРОВОДНЫХ УГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ К
ЯЗВЕННОЙ КОРРОЗИИ ПОД НАПРЯЖЕНИЕМ**

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
"Санкт-Петербургский горный университет
императрицы Екатерины II" (RU)*

Авторы: *Болобов Виктор Иванович (RU), Жуйков Илья
Владиславович (RU), Попов Григорий Геннадьевич (RU)*

Заявка № 2025107759

Приоритет изобретения 31 марта 2025 г.

Дата государственной регистрации

в Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 21 октября 2025 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 31 марта 2045 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Ю.С. Зубов



ПРИЛОЖЕНИЕ В

Патент на полезную модель

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ПОЛЕЗНУЮ МОДЕЛЬ

№ 236969

ЛАБОРАТОРНОЕ УСТРОЙСТВО ДЛЯ ВЫДЕРЖКИ НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННЫХ ОБРАЗЦОВ ТРУБОПРОВОДНЫХ СТАЛЕЙ В КОРРОЗИОННОЙ СРЕДЕ

Патентообладатель: *федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II" (RU)*

Авторы: *Болобов Виктор Иванович (RU), Жуйков Илья Владиславович (RU), Попов Григорий Геннадьевич (RU)*

Заявка № **2025107763**

Приоритет полезной модели **31 марта 2025 г.**

Дата государственной регистрации
в Государственном реестре полезных
моделей Российской Федерации **02 сентября 2025 г.**

Срок действия исключительного права
на полезную модель истекает **31 марта 2035 г.**



Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Ю.С. Зубов