

Г. М. Никифорчин, О. Т. Цирульник, О. І. Звірко, В. А. Волошин

## ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ НА КОРОЗІЙНО-ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТРИВАЛО ЕКСПЛУАТОВАНИХ ТРУБНИХ СТАЛЕЙ

Досліджено корозійну тривкість та електрохімічну поведінку сталі типу 10ГС у модельній залишковій воді з урахуванням зміни стану металу внаслідок його тривалої (28 років) експлуатації на магістральному нафтопроводі. Проаналізовано вплив температури на електрохімічні характеристики експлуатованої трубної сталі та сталі у стані поставки. Виявлено вищу інтенсивність протікання електрохімічних процесів у модельній залишковій воді на експлуатованій сталі порівняно зі сталлю у вихідному стані, в тому числі і за підвищених температур. Встановлено, що корозійний процес протікає легше на деградованій сталі, про що свідчить нижча енергія активації. Внаслідок тривалої експлуатації суттєво погіршуються корозійно-електрохімічні характеристики трубної сталі. Корозія сталі типу 10ГС у модельному розчині залишкової води протікає з кисневою деполяризацією та лімітується стадією дифузії розчиненого кисню.

Система магістральних нафтопроводів України вступила в період інтенсивного старіння та зношення [1]. Стан тривало експлуатованих трубопроводів і, відповідно, їх залишковий ресурс, залежать від багатьох чинників. Світовий досвід експлуатації нафтопроводів показує, що кількість відмов та ймовірність катастроф зростає зі збільшенням тривалості експлуатації внаслідок старіння матеріалу трубопроводу. Так, статистичні дані, акумульовані в Англії та Норвегії стосовно аварій нафтопроводів, свідчать про неперервний ріст кількості руйнувань зі збільшенням терміну експлуатації [2]. Загалом найчастіше основною причиною аварій трубопроводів є зовнішня та внутрішня корозія, при цьому зародження руйнування зазвичай спостерігається від зовнішньої поверхні. Транспортоване по магістральних трубопроводах середовище значно уступає по агресивності середовищам у промислових трубопроводах і це, відповідно, знижує ризик руйнування з боку внутрішньої поверхні. Разом з тим, згідно даних Development Company (Оман), яка експлуатує розгалужену та старіючу нафтопровідну систему для транспортування зневодненої нафти, основною проблемою збереження її цілісності є внутрішня корозія [3].

Корозія внутрішніх поверхонь тривало експлуатованих магістральних нафтопроводів зумовлена, зазвичай, агресивною дією залишкової (підтоварної) води, яка осідає з товарної нафти. З огляду на електрохімічну природу корозії сталі у залишковій воді [4, 5] важливим є вивчення електрохімічних характеристик сталей саме в ній.

**Мета.** Дане дослідження спрямоване на встановлення корозивної тривкості та особливостей електрохімічної поведінки тривало експлуатованої трубної сталі типу 10ГС у середовищі, яке моделює експлуатаційне.

Досліджували зразки, вирізані з труб (діаметр 1020 мм, товщина стінки 16 мм), виготовлених зі сталі типу 10ГС закордонного виробництва, двох станів: експлуатованому (нижня ділянка (6 год.) експлуатованої труби після 28 років експлуатації) та вихідному (контрольна труба у стані поставки). Для корозійних досліджень вирізали поблизу внутрішньої поверхні труби зразки розміром 17×26 мм і товщиною 3 мм та шліфували усі поверхні. Для електрохімічних досліджень вирізали зразки циліндричної форми діаметром 4 мм, які запресовували у фторопласт, робочою поверхнею служив шліфований торець циліндра

(внутрішня поверхня труби, яка контактувала в процесі експлуатації з товарною нафтою). З метою імітації корозії внутрішньої поверхні магістрального нафтопроводу випробовували у модельному розчині залишкової води, який моделює експлуатаційне середовище. Модельний розчин залишкової води готували змішуванням однакових об'ємних частин нафти та води магнітною мішалкою впродовж 10 днів з наступним відстоюванням, відділенням води та її фільтруванням.

Швидкість корозії визначали гравіметричним методом, тривалість експозиції 168 год. Електрохімічні дослідження проводили шляхом зняття поляризаційних потенціодинамічних кривих, застосовуючи потенціостат IPC-Pro. Швидкість розгортки потенціалу – 1 мВ/сек. Використовували стандартну трьохелектродну термостатовану комірку. Електрод порівняння – насичений хлорсрібний електрод, допоміжний електрод – платиновий. Дослідження проводили за температур 293, 313 та 333 К. Базові електрохімічні характеристики матеріалу (потенціал без струму  $E_{i=0}$ , густину струму корозії  $i_{cor}$ , густину граничного дифузійного струму  $i_d$ , константи Тафеля  $b_k$ ,  $b_a$ ) визначали графічно-аналітичним методом. Поляризаційний опір  $R_p$  розраховували за рівнянням Стерна-Гірі [6]:

$$\Delta E / \Delta i = R_p = K / i_{cor}, \quad (1)$$

де  $K = \frac{b_a \times b_k}{2.3 \times (b_a + b_k)}$  – константа,  $b_a$  і  $b_k$  – константи Тафеля анодної та катодної реакцій. Енергію активації  $E_{акт}$  розраховували за рівнянням Арреніуса [7]:

$$E_{акт} = \frac{R \times \ln \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}, \quad (2)$$

де:  $K_{T_1}$ ,  $K_{T_2}$  – швидкість корозії за температури  $T_1$ ,  $T_2$  відповідно;

$T_1$ ,  $T_2$  - температури, за яких визначали швидкість корозії  $K_{T_1}$  та  $K_{T_2}$  відповідно;

$R$  – універсальна газова постійна.

Гравіметричними дослідженнями виявлено, що в дослідженому діапазоні температур (293...333 К) експлуатована сталь типу 10ГС характеризується вищою швидкістю корозії у модельному розчині залишкової води порівняно зі сталлю у вихідному стані (рис. 1), що вказує на деградацію матеріалу у процесі його експлуатації. При підвищенні температури корозивного середовища швидкість корозії зростає. Проте, внаслідок утворення на поверхні сталі в процесі корозії екрануючих оксидних плівок, підвищення швидкості корозії сталі при збільшенні температури не підпорядковується правилу Вант-Гоффа.

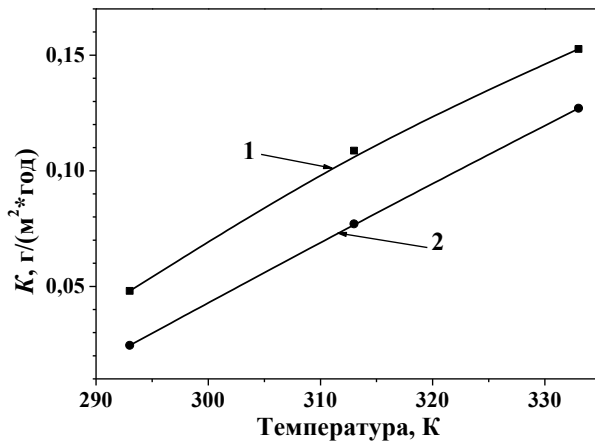


Рис. 1. Вплив температури модельного розчину залишкової води на швидкість корозії К сталі типу 10ГС у вихідному стані (1) та експлуатованому (2).

Про легший перебіг корозійного процесу на експлуатованій сталі свідчить нижча (в 1,42 рази) енергія активації порівняно зі сталлю у вихідному стані (23108 Дж/моль для експлуатованої сталі та 32886,7 Дж/моль для сталі у вихідному стані).

У модельному розчині залишкової води сталь типу 10ГС обох досліджених станів в діапазоні температур 293...333 К кородує в активному стані (рис. 2). Експлуатована сталь характеризується вищою корозійною активністю порівняно зі сталлю у вихідному стані у модельному розчині залишкової води за всіх досліджених температур (рис. 2, табл. 1).

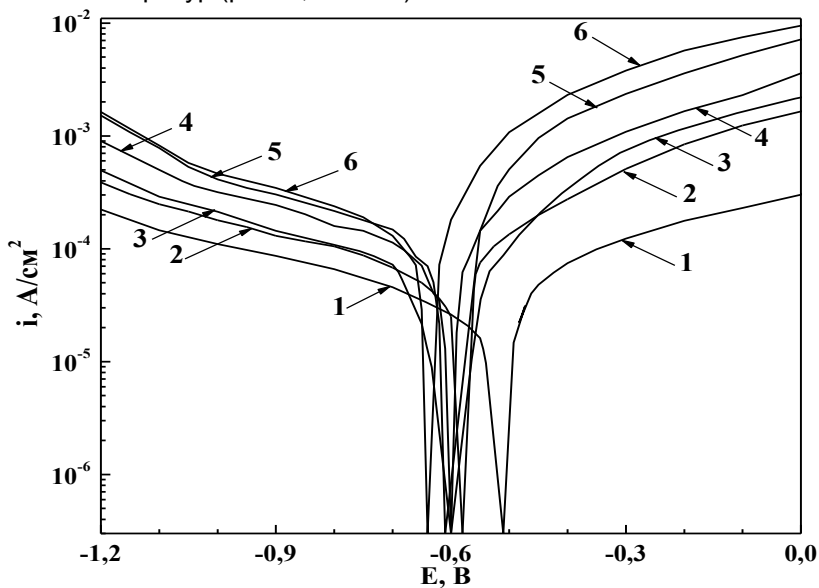


Рис. 2. Поляризаційні криві сталі типу 10ГС у вихідному стані (1, 3, 5) та експлуатованому (2, 4, 6) у модельному розчині залишкової води за температур 293 К (1, 2), 313 К (3, 4), 333 К (5, 6).

Таблиця 1.

**Електрохімічні параметри сталі у модельному розчині залишкової води**

Стан матеріалу	Температура $t$ , К	Потенціал без струму $E_{i=0}$ , В	Густина струму корозії $i_{cor}$ , А/см <sup>2</sup>	Густина граничного дифузійного струму $i_{dl}$ , А/см <sup>2</sup>	Константи Тафеля, В		Поляризаційний опір $R_p$ , Ом·см <sup>2</sup>
					$-b_k$	$b_a$	
Вихідний	293	-0,51	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$2,9 \cdot 10^{-4}$	0,14	0,11	1217,4
	313	-0,59	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	0,10	0,11	911,0
	333	-0,61	$3,1 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	0,10	0,09	664,4
Експлуатований	293	-0,58	$3,9 \cdot 10^{-5}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$	0,08	0,06	382,2
	313	-0,60	$4,8 \cdot 10^{-5}$	$4,1 \cdot 10^{-4}$	0,05	0,04	201,3
	333	-0,64	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$6,3 \cdot 10^{-4}$	0,04	0,03	149,1

Зокрема, процеси відновлення (деполяризація кисню) у модельному розчині залишкової води на експлуатованій сталі протікають за від'ємніших значень потенціалу з вищими значеннями граничних дифузійних струмів, ніж на сталі у вихідному стані. Інтенсивність протікання анодного процесу розчинення металу також є вищою на експлуатованій сталі. За температури 293 К потенціал без струму експлуатованої сталі є на 70 мВ більш від'ємним, ніж сталі у вихідному стані (табл. 1). При підвищенні температури середовища від 293 до 333 К потенціал без струму сталі типу 10ГС зміщується у сторону більш від'ємних значень, інтенсивність катодних та анодних процесів зростає. Про вищу корозійну тривкість сталі у вихідному стані у дослідженому середовищі свідчать нижчі значення густини струму корозії та вищі значення поляризаційного опору та коефіцієнтів Тафеля катодної та анодної поляризаційних кривих в дослідженому температурному діапазоні (табл. 1). Результати потенціодинамічних поляризаційних досліджень узгоджуються з результатами корозійних випробувань.

В ряді випадків природа електродної поляризації може бути виявлена в результаті вивчення впливу температури на швидкість електродного процесу [8]. Швидкість електрохімічного процесу характеризується густиною струму, тому визначення впливу температури на швидкість корозійного процесу полягає у дослідженні залежності густини струму корозії від температури. Вплив температури на густину струму описується рівнянням, аналогічним за формою рівнянню Арреніуса [9]. Значення ефективної енергії активації визначені для сталі у вихідному стані та для експлуатованої сталі становлять 5593,6 Дж/моль та 4905,4 Дж/моль відповідно. Залежно від характеру електродної поляризації величина енергії активації є різною [10]. Отримані величини енергії активації свідчать про дифузійну кінетику корозійного процесу. Отже, корозія маловуглецевої сталі типу 10ГС у модельному розчині залишкової води протікає з кисневою депполяризацією та лімітується стадією дифузії розчиненого кисню, що підтверджується низькими значеннями розрахованої енергії активації корозійного процесу.

**Висновки.** Внаслідок тривалої експлуатації суттєво знижується корозійна тривкість та погіршуються електрохімічні характеристики сталі типу 10ГС магістрального нафтопроводу у модельному розчині залишкової води в діапазоні температур 293...333 К. Підвищення швидкості корозії сталі при збільшенні температури не підпорядковується правилу Вант-Гоффа внаслідок утворення на поверхні сталі в процесі корозії екрануючих оксидних плівок. Встановлено, що корозійний процес протікає легше на деградованій сталі, про що свідчить нижча енергія активації. Виявлено вищу інтенсивність протікання електрохімічних процесів у модельному розчині залишкової води на експлуатованій сталі порівняно зі сталлю у вихідному стані, в тому числі і за підвищених температур. Деградованій сталі властиві більш від'ємне значення потенціалу без струму, вище значення густини струму корозії, нижчі значення поляризаційного опору та констант Тафеля у модельному середовищі залишкової води порівняно з вихідним матеріалом. Корозія сталі типу 10ГС у модельному розчині залишкової води протікає з кисневою деполаризацією та лімітується стадією дифузії розчиненого кисню.

### СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРА

1. Василюк В. Антикоровий захист магістральних нафтопроводів України / Василюк В., Васьківський В., Лизун О. // Фіз.-хім. механіка матеріалів. Спец. вип. – 2004. – № 4, т. 1. – С. 369-372.
2. Анализ аварий и несчастных случаев на трубопроводном транспорте / под ред. Б. Е. Прусенко, В. Ф. Мартынюка. – М. : Анализ опасностей, 2003. – 344 с.
3. Jansen H. J. M., Al-Jabri T., van der Schot G.J.J. In Search of the Driving Corrosion Mechanisms in a Main Oil Line System // CORROSION 2005, April 3-7, 2005, Houston, Tx. - 2005. NACE International. - Paper No 05304. – 16 p.
4. Гоник А. А. Коррозия нефтепромышленного оборудования и меры ее предупреждения / Гоник А. А. – М. : Недра, 1976. – 189 с.
5. Peculiarities of corrosion fracture inner side surface of oil pipeline / Z. Slobodyan, O. Petrushchak, H. Nykyforchyn, E. Lunarska // Фіз.-хім. механіка матеріалів. Спец. вип. – 2002. – № 3, т. 2. – С. 782-785.
6. Шрайер Л. Л. Коррозия : справочник / Шрайер Л. Л. – М. : Metallurgiya, 1981. – 632 с.
7. Лукьянов А. Б. Физическая и коллоидная химия / Лукьянов А. Б. – М. : Химия. – 1980. – 324 с.
8. Горбачев С. В. Влияние температуры на электролиз, как кинетический метод исследования природы электрохимических процессов // Четвертое совещания по электрохимии : сб. науч. тр. – М. : АН СССР, 1959. – С. 61-71.
9. Кеше Г. Коррозия металлов. Физико-химические принципы и актуальные проблемы /Кеше Г. – М. : Metallurgiya, 2004. – 400 с.
10. Экилик В. В. К вопросу о критериях механизмов электрохимической коррозии / Экилик В. В., Балакшина Е. Н. // Коррозия: материалы, защита. – 2008. - № 2. – С. 14-16.