УДК 539.4

ОЦІНЮВАННЯ ЕКСПЛУАТАЦІЙНОЇ ДЕГРАДАЦІЇ СТАЛЕЙ МАГІСТРАЛЬНИХ НАФТОГАЗОПРОВОДІВ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИМИ МЕТОДАМИ

Д.Ю. Петрина, Ю.Д. Петрина, Б.Р. Шуляр, О.Л. Козак, В.М. Гоголь

Івано–Франківський національний технічний університет нафти і газу
вул. Карпатська, 15, м. Івано−Франківськ, 76019, e−mail: public@nung.edu.ua

Показано, що для оцінювання експлуатаційної деградації матеріалу великі перспективи має використання електрохімічних показників як у лабораторних умовах, так і для технічного діагностування стану матеріалів конструкцій, що експлуатуються. Розроблені науково обґрунтовані підходи для використання відомих і удосконалених авторами електрохімічних методів досліджень у вивченні експлуатаційної деградації сталей магістральних нафтогазопроводів. Встановлено різну чутливість електрохімічних показників до експлуатаційної деградації трубних сталей. Найвищою такою чутливістю володіє поляризаційний опір. Експерименти виконані на трубній сталі 17Г1С вітчизняного виробництва, а також сталі Х52 італійського виробництва (типу 17Г1С) і типу 10 ГС труб французького виробництва у вихідному стані (контрольна труба у стані поставки) та після експлуатації від 28 до 40 років. Встановлено високу чутливість електрохімічних показників до структурно−хімічної неоднорідності різних зон зварного з'єднання. Показано перспективність використання електрохімічних методів досліджень для неруйнівного контролю стану металу трубопроводу в процесі його експлуатації.
Ключові слова: потенціал корозії, коефіцієнти Тафеля, струм корозії, поляризаційний опір, структурно−хімічна неоднорідність, мікроелектрод.

Показано, что для оценки эксплуатационной деградации материала большие перспективы имеет использование электрохимических показателей, как в лабораторных условиях, так и для технического диагностирования состояния материалов конструкций, которые эксплуатируются. Разработаны научно обоснованные подходы к использованию известных и усовершенствованных авторами методов электрохимических исследований в изучении эксплуатационной деградации сталей магистральных нефтегазопроводов. Установлено различную чувствительность электрохимических показателей в эксплуатационной деградации трубных сталей. Самой большой чувствительностью обладает поляризационное сопротивление. Эксперименты выполнены на трубной стали 17Г1С отечественного производства, а также стали Х52 итальянского производства (типа 17Г1С) и типа 10 ГС труб французского производства в исходном состоянии (контрольная труба в состоянии поставки) и после эксплуатации от 28 до 40 лет. Установлена высокая чувствительность электрохимических показателей к структурно-химической неоднородности различных зон сварного соединения. Показана перспективность использования электрохимических методов исследований для неразрушающего контроля состояния металла трубопровода в процессе его эксплуатации.
Ключевые слова: потенциал коррозии, коэффициенты Тафеля, ток коррозии, поляризационный сопротивление, структурно-химическая неоднородность, микроэлектрод.

Electrochemical indexes have great potential for evaluation of operational degradation of the material use in laboratory conditions and for technical diagnostics of material structures with long operating time. Experiments were performed on steel pipe 17G1S produced in Ukraine and steel X52 of Italian production (such 17G1S) and type 10 GS pipes of French production in the initial state (control pipe as delivered) and after operation from 28 to 40 years. Science-based approaches were developed for using well−known and improved methods by authors of electrochemical research in the study of operational degradation steel of trunk pipelines. Different sensitivity of electrochemical performance was found for operational degradation of pipe steels. The highest sensitivity has polarizing resistance. The high sensitivity of electrochemical parameters was found for the structural and chemical heterogeneity of the different zones in the welded joint. The prospects of using electrochemical research methods were showed for nondestructive testing of pipelines' metal during its operation.
Key words: corrosion potential, Tafels' indexes, corrosion current, polarization resistance, structural and chemical heterogeneity microelectrodes.

З кожним роком нафтогазотранспортна система України старіє, наростають проблеми з надійності та ефективності її експлуатації. Таким чином, на пізній стадії експлуатації нафтогазопроводів (НГП) особливо актуальною науково-технічною проблемою стає забезпечення технічної надійності та безпечної експлуатації підземних трубопроводів шляхом застосування методів технічного діагностування та розроблення ефективних методів оцінки працездатності експлуатованого матеріалу. Останнім часом такі дослідження набувають інтенсивного розвитку [1-3].

Для оцінювання деградації матеріалу великі перспективи має використання електрохімічних показників як у лабораторних умовах, так і для технічного діагностування стану матеріалів конструкцій, що тривало експлуатуються [4]. До показників, які потенційно можна використовувати для цієї мети, належать потенціал корозії E_{cor}, коефіцієнти Тафеля b_a і b_c, струм корозії та струм за певного потенціалу (наприклад, −300мВ) j_{cor} і j_{-300}, відповідно, поляризаційний опір Rp [3]. В роботах [3, 5] встановлено зміну поляризаційного опору сталі 17Г1С газопроводу, спричинену його експлуатацією, при цьому він зменшується практично пропорційно росту часу експлуатації та спаду механічних параметрів металу.

Отже, існує кореляція між, з одного боку, зміною механічних властивостей, а з іншого – зміною електрохімічних показників. Якщо їх визначати на практиці, то таку кореляцію можна використати для розроблення відповідного методу неруйнівного контролю стану матеріалу. Він слугуватиме індикатором як структурних змін, так і субмікропошкодженості металу на ранніх стадіях, оскільки вони явно електрохімічно чутливі.

Тому метою даної роботи є підвищення надійності функціонування магістральних НГП шляхом розроблення та використання електрохімічних методів досліджень.

Експерименти виконані на трубній сталі 17Г1С вітчизняного виробництва, а також сталі Х52 італійського виробництва (типу 17Г1С) і типу 10ГС труб французького виробництва у вихідному стані (контрольна труба у стані поставки) та після експлуатації від 28 до 40 років. Діаметри труб становили 275…1420мм, а товщина стінок 7…21мм. Хімічний склад і механічні властивості досліджуваних сталей наведені в табл. 1 і табл. 2.

Структура досліджуваних трубних сталей складалась, крім зерен фериту і перліту, із витягнутих стрічкових включень сульфіту марганцю. Як гарячекатаним сталям їм властива текстурована структура, волокна якої орієнтовані в напрямі прокатки − твірної труби. Загалом мікроструктуру сталей у вихідному та експлуатованих станах можна вважати однаковою.

Інтенсивність корозійних процесів і наводнювання впродовж експлуатації трубопроводу у нижній і верхній частинах труб може відрізнятися. Тому у дослідженнях часто виділяли ці фрагменти труб (рис. 1). Завдяки цьому можна було порівнювати фізико−механічні та електрохімічні властивості сталей у нижній і верхній ділянках експлуатованих труб.

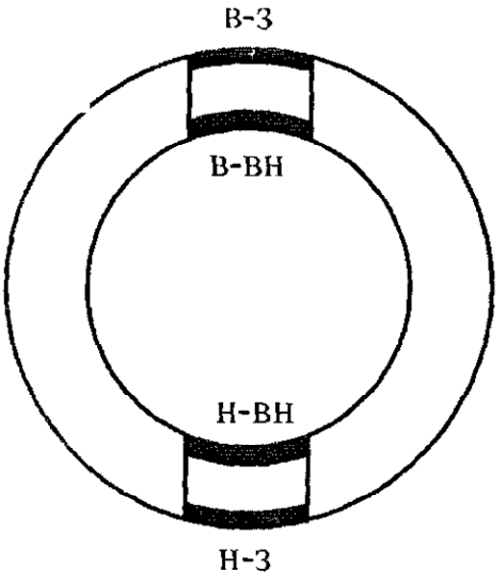
Електрохімічні дослідження проводились згідно відомих методик [6] на потенціостатах П−5827М та IPC−Pro за трьохелектродною схемою: зразок − робочий електрод, допоміжний електрод − платиновий, електрод порівняння − насичений хлорсрібний (рис.2).

Таблиця 1 − Регламентований хімічний склад сталей 17Г1С, Х52 і 10ГС

Сталь	C, %	Мп, %	Si, %	V, %	Nb, %	S, %	P, %
17Г1С	0,2 0	1,3	0,4	−	−	<0,04	<0,01
Х52	0,23	0,94	0,33	0,015	0,03	0,018	0,006
10ГС	0,10	1,58	0,30	0,03	0,029	0,004	0,019

Таблиця 2 − Регламентовані механічні властивості сталей 17Г1С, Х52 і 10ГС

Сталь	σв, МПа	σ0,2, МПа	δ,%	KCV−40°c, Дж/см2
17Г1С	510	363	20	39,6
Х52	464	366	21	−
10ГС	445	270	22	−



"В−З" – верх-зовнішній; "В−ВН" – верх-внутрішній; "Н−ВН" – низ-внутрішній; "Н−З" – низ-зовнішній

Рисунок 1 − Верхня та нижня досліджувані ділянки експлуатованих труб

Для досліджень використовували циліндричні зразки, вирізані з сталі труби у різних станах. Зразки запресовували у фторопласт, робочою поверхнею слугував торець циліндра (діаметр 4 мм). З метою отримання повторюваних результатів при записі поляризаційних кривих особливу увагу приділяли підготовці поверхні. Робочу поверхню перед кожним експериментом зачищали дрібнозернистим шліфувальним папером, знежирювали в ацетоні, промивали в дистильованій воді, після просушували фільтрувальним папером. Використовували три зразки для кожного вимірювання, отримані дані усереднювали.

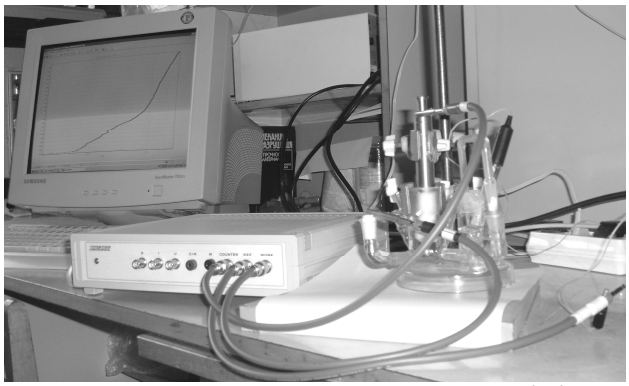


Рисунок 2 – Трьохелектродна електрохімічна комірка, під'єднана до потенціостата IPC−Pro, керованого комп'ютером

Після занурення зразка у розчин реєстрували потенціал упродовж не менше трьох годин, приймаючи за стаціонарний потенціал Ест потенціал наприкінці витримки за умови, що зміна потенціалу за останні 0,5 год. не є більшою 5 мВ.

При дослідженнях кінетики електродних процесів потенціодинамічним методом потенціал електроду змінювали з певною постійною швидкістю (1 мВ/с та 50 мВ/с) та фіксували зміну струму. На основі аналізу отриманих поляризаційних кривих ($E = f$ (lg i)) визначали базові електрохімічні характеристики досліджуваної сталі − потенціал корозії $E_{ст}$, струм корозії i_{cor} граничний дифузійний струм i_d та коефіцієнти Тафеля a, b.

В роботі [7] на основі аналізу анодних і катодних поляризаційних кривих різних корозійних систем «метал – середовище» виявлено, що нахил поляризаційної кривої $\Delta E/\Delta i$ при значеннях потенціалів близьких до потенціалу корозії характеризує опір електрохімічної реакції корозії:

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

де R_p − поляризаційний опір, K − константа, що згідно з [8] визначається так:

$$K = b_a \cdot b_c/[2{,}3-(b_a + b_c)], \qquad (2)$$

b_a і b_c − коефіцієнти в рівнянні Тафеля анодної та катодної реакції відповідно.

Особливості електрохімічних процесів на внутрішній поверхні сталевої труби при транспортуванні нафти моделюються на дисковому обертовому електроді (ДОЕ) [9÷12]. Метод ДОЕ є особливо корисним при дослідженнях дифузійних стадій корозії (наприклад, в нейтральних середовищах). У цьому випадку швидкість розчинення не залежить від природи металу і контролюється дифузійною кінетикою [9].

В електрохімічній комірці з обертовим дисковим електродом об'єм розчину (за границями подвійного шару) розділяють на три області: область дифузійного граничного шару δ_d; область гідродинамічного пограничного шару $\delta_{гр}$; область інтенсивно перемішуваного розчину, який знаходиться за межами гідродинамічного пограничного шару. Дифузійний граничний та гідродинамічний пограничний шари мають однакову товщину для усіх точок поверхні обертового електрода, тому густина струму у всіх точках диску однакова.

Згідно з розрахунками, товщина дифузійного шару δ_d на обертовому дисковому електроді дорівнює [9]

$$\delta_d = 1{,}62 D^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2}, \qquad (3)$$

де ω − кутова швидкість обертання диску, рад/с ($\omega = 2\pi n$, де n − число обертів диску за секунду, $с^{-1}$); ν − кінетична в'язкість розчину, $см^2/с$; D − коефіцієнт дифузії іонів, що розряджаються, $см^2/с$.

Використовуючи формулу (3), знаходимо вираз для густини дифузійного струму i_{02}:

$$i_{02} = 0{,}62zFD^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}\cdot(C° - C^s), \qquad (4)$$

де $C°$ − об'ємна концентрація іонів, що розряджаються, моль/см3; C^s − концентрація іонів, що розряджаються на поверхні електрода, моль/см3; z − валентність реакції переносу; F − стала Фарадея, К.

При швидкому обертанні процеси відновлення на поверхні проходять дуже швидко, тому можна вважати, що $C^s = 0$. Тоді попередня формула буде мати вигляд:

$$i_{02} = 0{,}62zFD^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}\cdot C°. \qquad (5)$$

Для вимірювання електрохімічних характеристик використовували установку (рис. 3), яка складається з електрохімічного програматора, що реалізує електрохімічні методики: циклічну вольтамперометрію в комірці з нерухомим електродом, вольтамперометрію на електроді, який обертається. Поляризація дискового електрода здійснюється лінійно.

Перед дослідженням ДОЕ вставляли у фторопластову оправку і шліфували торець дрібнозернистим шліфувальним папером, після чого промивали ацетоном марки «ХЧ», підсушували фільтрувальним папером та загвинчували в вузол до упору. Похибка встановлення швидкості обертання електрода 0,2 ÷ 0,8 %. Електрохімічні характеристики записували на двохкоординатному самописці типу Н−307. Використовували скляну електрохімічну комірку (рис. 3), обладнану отворами для допоміжного електрода та електрода порівняння, а також для додаткового введення розчинів та подачі інертного газу. Допоміжний електрод (платинова пластина) знаходився в ємності, заповненій розчином фонового електроліту та сполученій з досліджуваним розчином. Приелектродний простір допоміжного електрода від розчину в комірці відокремлений пористою перегородкою. Електрод порівняння (Ag|AgCl) під'єднаний до комірки через капіляр Лугіна−Габера, заповнений розчином фонового електроліту. Для досліджень при підвищених температурах (313 та 323 К) використовували аналогічну скляну комірку, оснащену водяним кожухом, під'єднаним до термостата.

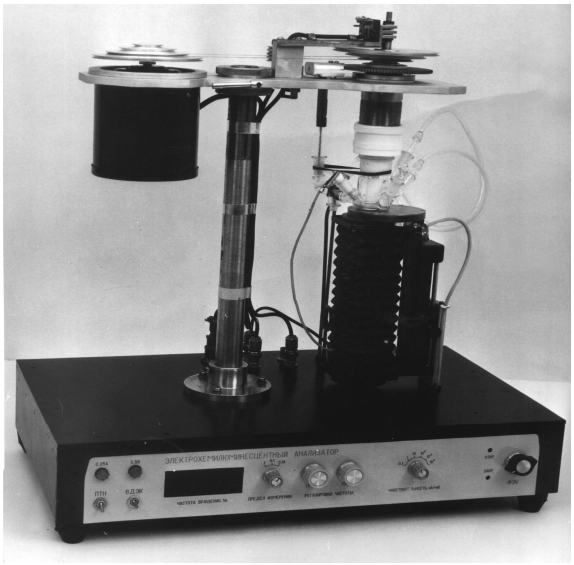


Рисунок 3 − Установка для поляризаційних досліджень на ДОЕ

ДОЕ при заданій швидкості обертання витримували до стаціонарного потенціалу, далі задавали автоматичну катодну або анодну розгортку потенціалу (50 мВ/с). Дослідження проводили при трьох швидкостях обертання зразка (n = 10, 20, 50 об/с) у модельному середовищі підтоварної води.

Для електрохімічних вимірювань широко використовується мікроелектрод, який складається з електрода порівняння з'єднаного з капіляром, заповненим електролітом, і допоміжного платинового електрода, приєднаного до стінки мікрокапіляра [13].

Конструкція відомого мікроелектрода дозволяє вимірювати електродний потенціал і струм в каплі електроліту на поверхні металевого зразка, але не забезпечує можливості вимірювання концентрації іонів в електроліті та проведення електрохімічних вимірювань на структурних складових поверхні сплавів і в корозійних тріщинах. Ця конструкція забезпечує невисоку точність вимірювань, так як допоміжний поляризуючий платиновий електрод, покритий діелектричною ізоляцією по всій бічній поверхні, встановлений на зовнішній стінці мікрокапіляра. Також ця конструкція не забезпечує швидкого заповнення мікрокапіляра електролітом, що і веде до зниження продуктивності наукових досліджень.

Тому було поставлено задачу створити такий мікроелектрод для електрохімічних вимірювань, в якому додаткове введення іоночутливого електрода, нове розміщення допоміжного поляризуючого електрода та іоночутливого електрода в каналі мікрокапіляра і нове відношення зовнішнього діаметра діелектричної ізоляції цих електродів до

внутрішнього діаметра каналу мікрокапіляра дозволило б забезпечити зменшення впливу блукаючих струмів при корозії на результати вимірювань та скорочення часу заповнення мікрокапіляра електролітом і за рахунок цього підвищити точність та продуктивність проведення електрохімічних вимірювань на структурних складових поверхні сплавів і в корозійних та корозійно−механічних тріщинах.

Тому в мікроелектроді для електрохімічних вимірювань, який складається з електрода порівняння з'єднаного з мікрокапіляром, заповненим електролітом, і допоміжного поляризуючого електрода, покритого діелектричною ізоляцією по всій бічній поверхні, приєднаного до стінки мікрокапіляра, згідно з винаходом [14] додатково міститься іоночутливий електрод, покритий діелектричною ізоляцією по всій бічній поверхні. Причому допоміжний поляризуючий електрод та іоночутливий електрод встановлені ексцентрично і діаметрально протилежно в каналі мікрокапіляра і приєднані до його внутрішньої стінки. При цьому відношення зовнішнього діаметра діелектричної ізоляції цих електродів до внутрішнього діаметра каналу мікрокапіляра складає 1:(3÷8). Торці допоміжного поляризуючого та іоночутливого електродів лежать в одній площині з торцем мікрокапіляра.

Порівняльний аналіз з прототипом показує, що розроблений мікроелектрод для електрохімічних вимірювань відрізняється наявністю нового іоночутливого електрода, новим розміщенням допоміжного поляризуючого електрода і іоночутливого електрода в каналі мікрокапіляра і має нове відношення зовнішнього діаметра діелектричної ізоляції цих електродів до внутрішнього діаметру каналу мікрокапіляра.

Відношення зовнішнього діаметра діелектричної ізоляції допоміжного поляризуючого та іоночутливого електродів до внутрішнього діаметра каналу мікрокапіляра і їх розміщення в каналі мікрокапіляра, згідно з винаходом, забезпечує досягнення задачі винаходу − зменшення впливу блукаючих струмів при корозії на результати вимірювань та скорочення часу заповнення мікрокапіляра електролітом.

Винахід пояснюється кресленнями: на рис. 4,*а* показаний загальний вигляд мікроелектрода з місцевим розрізом; на рис. 4,*б* − поперечний розріз А−А (збільшений).

Мікроелектрод для електрохімічних вимірювань складається з електрода порівняння 1, з'єднаного з мікрокапіляром 2, допоміжного поляризуючого електрода 3, покритого діелектричною ізоляцією 4 по всій бічній поверхні та іоночутливого електрода 5, покритого діелектричною ізоляцією 6 по всій бічній поверхні. Два останніх електроди 3 і 5 встановлені ексцентрично і діаметрально протилежно в каналі мікрокапіляра 2 і приєднані до його внутрішньої стінки 7. Торці 8 і 9, відповідно, допоміжного поляризуючого 3 та іоночутливого 5 електродів лежать в одній площині з торцем 10 мікрокапіляра 2, який заповнюють електролітом 11.

Мікроелектрод працює наступним чином. Заповнений електролітом 11 мікроелектрод встановлюють на трикоординатному мікроманіпуляторі, підключають до системи вимірювань по відповідній стандартній схемі, прийнятій для електрохімічних вимірювань, і під мікроскопом підводять до досліджуваної ділянки структурної складової поверхні металу, зануреної в електроліт або в корозійно-механічну тріщину.

При вимірюванні електродного потенціалу структурних складових досліджуваного зразка підключають електрод порівняння 1 через контакт 12 до одного входу високоомного вольтметра, а до другого його входу підключають досліджуваний зразок.

При вимірюванні різниці електродних потенціалів структурних складових мікроелектрод підводять за допомогою трикоординатного мікроманіпулятора до двох структурних складових по черзі, а значення різниці визначають як різницю двох показів високоомного вольтметра.

Для проведення поляризаційних вимірювань на структурних складових досліджуваного зразка підключають електрод порівняння 1 через контакт 12 до одного входу високоомного потенціостата, а до другого його входу підключають досліджуваний зразок (робочий електрод). До третього входу підключають допоміжний поляризуючий електрод 3 через контакт 13. Для проведення вимірювання концентрації іонів в мікрооб'ємах електроліту, наприклад, над кородуючою поверхнею або в корозійно−механічній тріщині, підключають електрод порівняння 1 через контакт 12 до одного входу високоомного вольтметра, а до другого його входу підключають іоночутливий електрод 5 через контакт 14. При цьому цей вольтметр попередньо калібрують на основі вимірювання концентрації іонів стандартних буферних розчинів.

Електрохімічні характеристики традиційно використовують як показники корозійної тривкості металу та для встановлення механізму руйнування. Поряд з тим вони чутливі до структурного та напруженого стану металу, а також його пошкодженості. Це означає, що зміна стану металу, яка спричинена його довготривалою експлуатацією, повинна відбиватися також на його електрохімічних характеристиках незалежно від того, чи експлуатувався метал у корозійному середовищі, чи ні.

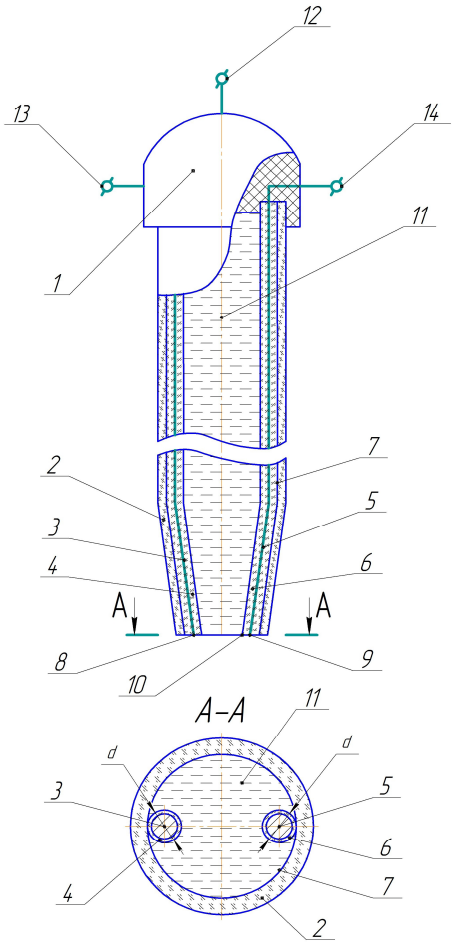


Рисунок 4 – Загальний вигляд мікроелектрода з місцевим розрізом і поперечним збільшеним розрізом А–А

Електрохімічні характеристики сталей по різному чутливі до експлуатаційної деградації. Тому їх варто порівнювати, привівши ці характеристики до певного нормованого значення, яке б відображало відносну зміну показника за однакового ступеня деградації матеріалу. Тоді ці нормовані значення можна використовувати в якості показників ступеня деградації. За такі нормовані значення прийняли відношення $П_D / П_0$, де $П_D$ – величина певної характеристики деградованого матеріалу; $П_0$ – величина цієї ж характеристики для вихідного матеріалу.

Це співвідношення використовували у випадку, коли абсолютні величини цієї характеристики зменшуються із ростом ступеня деградації матеріалу, наприклад, поляризаційний опір.

У випадку, коли величини цієї характеристики збільшуються із ростом ступеня деградації матеріалу, використовували: обернену величину такого відношення $(П_D / П_0)^{-1}$, потенціал корозії, густина струму корозії, густина анодного струму за постійного потенціалу. Потенціал корозії трубної сталі 10ГС практично не чутливий до її деградації (рис. 5).

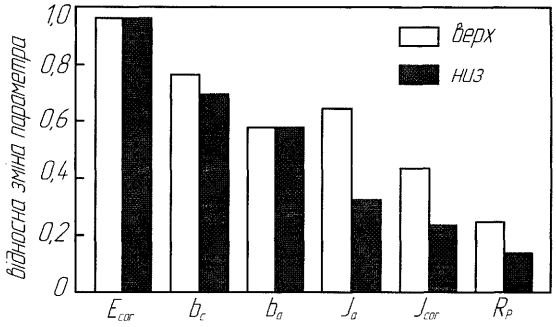


Рисунок 5 – Вплив тривалої експлуатації на електрохімічні характеристики сталі 10ГС, віднесені до їх початкового значення

Розчинення сталі 10ГС після 28 р. експлуатації відбувається активніше порівняно з вихідним станом. Відповідно тафелівські ділянки катодної та анодної кривої для матеріалу низу труби мають найменший нахил (найнижчі значення коефіцієнтів b_c і b_a) тобто корозійний процес на деградованій сталі протікає легше. З рис. 5 видно, що найчутливішими до деградації сталі є густина струму корозії та поляризаційний опір. Найбільш суттєве зниження за період тривалої експлуатації трубопроводів має величина поляризаційного опору R_p, яка погіршується більше, ніж в 5 разів.

Порівняння експлуатаційних змін електрохімічних параметрів і ударної в'язкості зразків з *V*–подібним концентратором вказує на чітку кореляцію між ними (рис. 6).

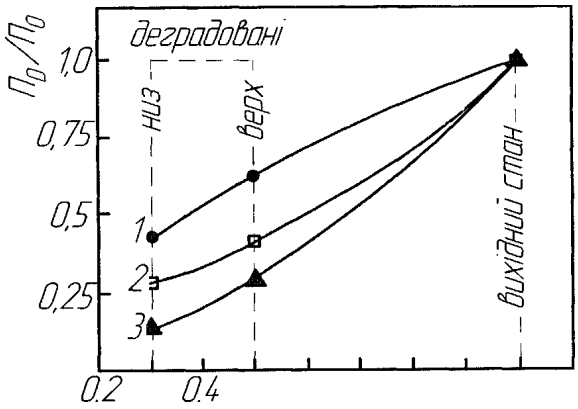


Рисунок 6 – Залежності між відносними змінами електрохімічних характеристик $П_D/П_0$ і ударної в'язкості (KCV_D/KCV_0) в результаті 28–річної експлуатації сталі 10ГС нафтопроводу: 1 – j_a; 2– j_{cor}; 3 – R_p

Якщо оцінювати ці електрохімічні параметри на практиці, то таку кореляцію можна використати для розроблення відповідного методу неруйнівного контролю стану матеріалу. Він слугуватиме індикатором як структурних змін, так і розсіяної мікропошкодженості металу.

Серед усіх електрохімічних характеристик трубних сталей найвищу чутливість до деградації сталі у модельному розчині водного конденсату проявляв також поляризаційний опір. Так, для сталі 17Г1С труби запасу поляризаційний опір дорівнював Rр=2,75 кОм·см^2, а після сорока років експлуатації − 1,79 кОм·см^2, тобто погіршення цього параметру становить приблизно 35%.

Поляризаційний опір сталі Х52 у вихідному стані дещо вищий порівняно зі сталлю 17Г1С і становить R_p=3,5 кОм·см^2. Крім того, результати вимірювання швидкості корозії показали вищу корозійну стійкість сталі Х52. Однак для експлуатованої впродовж 30 р. сталі Х52 зниження поляризаційного опору є набагато суттєвіше і становить до 70%. Дуже помітною стає різниця в електрохімічних показниках верхніх і нижніх фрагментів труб. Низ труби має приблизно в два рази нижчі показники поляризаційного опору сталі Х52 порівняно з верхньою ділянкою.

Встановлено високу чутливість електрохімічних показників до структурно-хімічної неоднорідності різних зон зварного з’єднання, в тому числі таких, які виникають після експлуатаційної деградації та можуть бути не виявленими іншими методами.

На рис.7 наведені дані розподілу різниці електродних потенціалів і мікротвердості для металу зварного шва, що вже експлуатувався, та шва у вихідному стані. З представлених залежностей видно, що значення електродних потенціалів металу обох швів і зон перегріву більш від'ємні, ніж основного металу, а в зоні плавлення − позитивніші. Максимальна електрохімічна неоднорідність як зварного з'єднання у вихідному стані, так і після перебування його в експлуатації становить близько 50 мВ. Однак параметр Δφ для експлуатованого шва зсунутий вверх порівняно із швом у вихідному стані. Цим підтверджуються результати роботи [3] про окрихчення сталі магістрального трубопроводу за час його роботи та підвищеній її чутливості до корозійного руйнування.

Дані рис. 7 свідчать, що електродні потенціали та мікротвердість у різних зонах зварного з’єднання суттєво залежать від структурно-хімічної неоднорідності матеріалу. При цьому розподіл електродного потенціалу має характер, аналогічний розподілу мікротвердості.

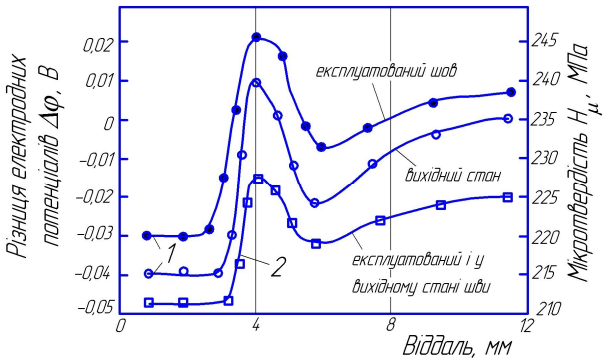


Рисунок 7 − Розподіл різниці електродних потенціалів (1) і мікротвердості (2) для металу шва, що перебував в експлуатації, та у вихідного зварного шва

Незважаючи на виявлене електрохімічним методом окрихчення трубної сталі за час її роботи, мікротвердості зон зварних з’єднань у вихідному та експлуатованому станах практично однакові. Тому за характеристиками мікротвердості матеріалу не можна судити про зміни його стану і, значить, прогнозувати властивості трубних сталей в процесі експлуатації.

ВИСНОВКИ

Розроблені науково обґрунтовані підходи для використання відомих електрохімічних методів досліджень у вивченні експлуатованої деградації сталей магістральних нафтогазопроводів. Вдосконалена конструкція мікроелектрода для електрохімічних вимірювань. Встановлено різну чутливість електрохімічних показників до експлуатаційної деградації трубних сталей. Вона зростає у такому порядку: потенціал корозії $\hat{A}_{cor}$, коефіцієнти Тафеля $\hat{a}_{\grave{a}}$ і $\hat{a}_{\tilde{n}}$, струм при певному анодному потенціалі та струм корозії j_a і j_{cor} відповідно, а також поляризаційний опір R_p. Порівняння експлуатаційних змін електрохімічних і механічних параметрів вказує на чітку кореляцію між ними. Встановлено високу чутливість електрохімічних показників до структурно-хімічної неоднорідності різних зон зварного з’єднання, в тому числі таких, які виникають після експлуатаційної деградації та можуть бути не виявленими іншими методами. Це вказує на перспективність використання електрохімічних методів досліджень для неруйнівного контролю стану металу трубопроводу в процесі його експлуатації. В подальшому планується вивчити придатність до оцінювання експлуатаційної деградації трубопровідних сталей методу внутрішнього тертя металів.

1. Механіка руйнування та міцність матеріалів: Довідн. посібник / Під заг. ред. В.В. Панасюка. Т. 11: Міцність і довговічність нафтогазових трубопроводів і резервуарів / Г.М. Никифорчин, С.Г. Поляков, В.А. Черватюк [та ін.] / Під ред. Г.М. Никифорчина. – Львів: Сполом, 2009. – 504 с. 2. Петрина Д.Ю. Оцінювання експлуатаційної деградації трубопровідних сталей за ударними випробуваннями циліндричних зразків з кільцевими тріщинами / Д.Ю. Петрина, Б.Р. Шуляр, Ю.Д. Петрина // Методи та прилади контролю якості. – 2012. − №1 (28). – С. 52 – 60. 3. Петрина Д.Ю. Вплив експлуатаційної деградації матеріалів і зварних з'єднань магістральних нафтогазопроводів на їх працездатність: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня докт.техн.наук: спец. 05.15.13 – "Трубопровідний транспорт, нафтогазосховища" / Д.Ю. Петрина. – Івано−Франківськ, 2011. – 36 с. 4. Nykyforchyn H.M. Mechanical, corrosion – mechanical and electrochemical parameters sensitive to corrosion – hydrogen degradation of structural steels under long − termin – service conditions / H.M. Nykyforchyn // Advances in Materials Science. – 2007. – 7. № 1 (11). – P. 176 – 183. 5. Воднева деградація тривало експлуатованих сталей магістральних газопроводів /О.Т. Цирульник, Г.М. Никифорчин, Д.Ю. Петрина [і ін.] // Фіз.−хім. механіка матеріалів. – 2007. − № 5. – С. 97 – 104. 6. Практикум по электрохимии / Под ред. Б.В. Дамаскина. – М.: Высшая школа, 1991. – 288 с. 7. Улиг Г.Г. Коррозия и борьба с ней / Г.Г. Улиг, Р.У. Реви. – Л.: Химия, 1989. – 455 с. 8. Шрайер Л.Л. Коррозия: Справочник /Л.Л. Шрайер. – М.: Металлургия, 1981. – 632 с. 9. Плесков Ю.В. Развитие метода вращающегося дискового електрода / Ю.В. Плесков, В.Ю. Филиновский // Итоги науки и техники. Сер. Электрохимия. – 1976. − № 11. – С. 57 – 108. 10. Use of Rotating Cylinder Electrodes to Simulate Turbulent Flow Conditions in Corroding Systems / R.A. Holser, G. Prentice, R.B. Pond Jr [et al.] // Corrosion. – 1990. – Vol. 46, No. 9. – P. 764 – 769. 11. Silverman D.C. The Rotating Cylinder Electrode for Examining Velocitty−Sesitive Corrosion – A Review / D.C. Silverman // Corrosion. – 2003. – Vol. 59, No. 11. – P. 1003 – 1023. 12. Liu G. Relationships Between Rotating Disk Corrosion Measurements and Corrosion in Pipe Flow / G. Liu, D.A. Tree, M.S. High // Corrosion. – 1994. – Vol. 50, No. 8. – P. 584 – 593. 13. Фокин М.Н. Методы коррозионных испытаний металлов / М.Н. Фокин, К.А. Жигалова. – М.: Металлургия, 1986. – 80 с. 14. Пат. 39303А Україна, МПК7 G01N23/30. Мікроелектрод для електрохімічних вимірювань / Роп'як Л.Я., Петрина Д.Ю., Шуляр І.О. [та ін.]; патентовласник ІФНТУНГ. − № 2000010334; заявл. 20.01.2000; опубл. 15.06.2001, Бюл. № 5.

Поступила в редакцію 26.10.2012р.

Рекомендував до друку докт. техн. наук, проф. Грудз В. Я.