

УДК 17620 178.620.181

## ЕКСПЛУАТАЦІЙНА ДЕГРАДАЦІЯ ТРУБНОЇ СТАЛІ АНОДІВ ЗАЗЕМЛЕННЯ

О. Г. АРХИПОВ<sup>1</sup>, Д. О. КОВАЛЬОВ<sup>1</sup>, Д. І. УСОВ<sup>2</sup>,  
О. В. ЛЮБИМОВА-ЗИНЧЕНКО<sup>1</sup>, Т. П. ВЕНГРИНЮК<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Східноукраїнський національний університет ім. В. Даля, Сєвєродонецьк;

<sup>2</sup> Сєвєродонецьке лінійно-виробниче управління магістральних газопроводів;

<sup>3</sup> Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу

Проаналізовано закономірності зміни механічних і електрохімічних характеристик сталевих анодних заземлювачів установок катодного захисту трубопроводів впродовж 20 років експлуатації. Анодні заземлювачі виготовлено з труб Ду159 (сталь 20), які використовували 20,5 років як частину трубопроводу. Отримані результати важливі для розуміння деградаційних процесів у трубних сталях за їх тривалої експлуатації. Істотних змін в електрохімічних властивостях не виявлено, що важливо з огляду на стабільність функціональних властивостей анода.

**Ключові слова:** анод, деградація, тривала експлуатація, характеристики міцності, ударна в'язкість.

Надійність розгалуженої в Україні системи магістральних нафтогазопроводів значною мірою залежить від ефективності їх електрохімічного захисту від ґрунтової корозії в комплексі з ізоляційним покритвом. Найнебезпечніший її прояв – зародження та поширення корозійно-механічних тріщин, які важко виявляти та контролювати. Відомо також, що тривала експлуатація конструкційних сталей зумовлює деградацію металу, що проявляється у погіршенні його механічних властивостей [1–7]. Циклічні навантаження прискорюють цей процес, а характеристики корозійно-циклічної тріщиностійкості особливо чутливі до експлуатаційної деградації трубних сталей [8, 9].

Для катодного захисту використовують спеціальні установки, одним з головних елементів яких є анодне заземлення, вибір та спосіб закладки якого є важливими чинниками ефективної роботи установки. Допускаються як металеві (сталеві, титано-діоксид марганцеві, залізокремнієві), так і неметалеві (графітові, вугільні тощо) анодні заземлення. Найпоширеніші – сталеві, які виготовляють як з сортаментних конструкцій у стані постачання, так і після тривалої експлуатації (труби, рейки, швелери тощо). Недоліком сталевих анодів є висока швидкість розчинення: 5 kg/A year з коксовою засипкою і вдвічі більша без неї. З часом опірність анодів зростає і обслуговуючі підприємства вимушені їх замінювати.

Мета роботи – вивчити зміни механічних та електрохімічних характеристик металу труб, які спочатку експлуатували як трубопроводи, а пізніше як металеві аноди. Зазначимо, що такі дослідження цікаві і з огляду розширення загальних уявлень про деградацію трубних сталей.

**Методики досліджень.** Аноди виготовляли з труби Ду159 (сталь 20), яка відпрацювала у газопроводі високого тиску 20,5 років. Спосіб закладання анодів вертикальний, глибина – до 20...30 м. Температура експлуатації анодних зазем-

лень від +45 до -40°C. За час експлуатації на аноди подавали електричну напругу в діапазоні (-0,95...-1,12) V.

Вивчали метал, з одного боку, труби запасу та труби з трубопроводу, а з іншого – вже анода з терміном експлуатації від одного до 20 років. Зразки вирізали з анодів на глибині не більше 2 m від поверхні. Хімічний склад металу визначали приладом SPECTROPORT.

Досліджували найважливіші механічні характеристики труб аварійного запасу (стан постачання), після 20,5 років використання (вихідний стан для анода) та після різних термінів експлуатації анода: 1, 10 та 20 років. Характеристики міцності та пластичності визначені на розривній машині ИМ-4Р за ГОСТ 1497-84 і ГОСТ 10006-80 розтягом циліндричних зразків з робочою частиною 5×25 mm, вирізаних вздовж напрямку вальцювання. Твердість НВ визначали згідно з ГОСТ 9012-59 і ГОСТ 23677-79 за допомогою твердоміра ТШ-2М. На мікроскопі НЕОФОРТ-21 аналізували мікроструктуру сталі. Кожен результат відповідав середньому значенню п'яти замірів.

Електрохімічні властивості сталей оцінювали потенціодинамічним методом, використовуючи зразки прямокутної форми 15×10 mm та товщиною 3 mm. За корозивне середовище слугував 3%-ий водний розчин NaCl. Випробовували за кімнатної температури. Поляризаційні криві отримували на потенціостаті ПИ-2МК-10А, використовуючи триелектродну схему: робочий електрод, хлорид-срібний електрод порівняння і допоміжний – платиновий. Швидкість розгортки потенціалу 4 V/h, а частота його реєстрації 1 kHz.

**Результати та їх обговорення.** Хімічний склад металу анодів незалежно від його стану відповідав чинним вимогам до трубних сталей. Структура металу ферит-перлітна, перліт тонкопластинчастий (рис. 1а). Метал забруднений неметалевими включеннями, переважно оксидами FeO, MnO довільної форми та скловидними SiO<sub>2</sub>, які мають витягнуту форму. Детальніше вивчали мікроструктуру металу анода під кінець його експлуатації (рис. 1b) і виявили початкові ознаки розкладання перлітної складової: місцями вона дещо розмита, спостерігали окремі ділянки фериту в межах складової цементиту. Зазначимо, що такий розпад перліту є типовим для високотемпературної експлуатації сталей [10], що пов'язано з високою швидкістю дифузії. Тут інтенсивність дифузії на порядок менша, однак слід брати до уваги, що вона прискорюється не тільки прикладеними напруженнями, особливо градієнтом напружень [11], але і розчиненим у сталі воднем [12], що варто враховувати для періоду експлуатації металу на трубопроводі.

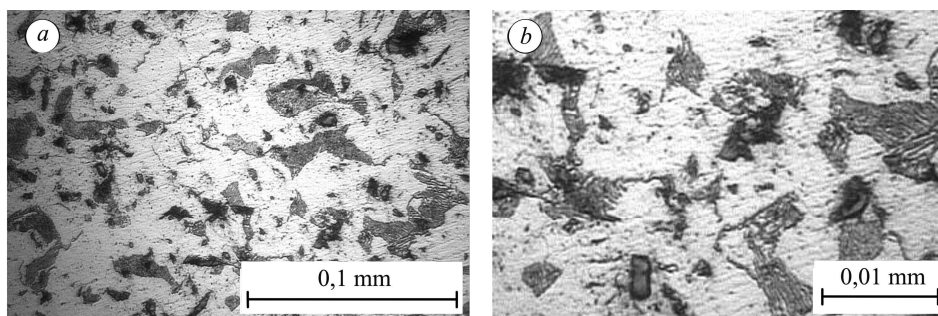


Рис. 1. Мікроструктура металу анодів після 20 років експлуатації.

Fig. 1. Microstructure of the anode metal after 20 years of operation.

Зовнішня і внутрішня поверхні труби піддані загальній і виразковій корозії. Глибина виразок зростає з часом експлуатації і через 20 років становить до 1 mm зовні труби, а на внутрішній поверхні – до 0,7 mm. Порівняння механічних вла-

стивостей сталей труби запасу та анода до початку його експлуатації свідчать, що найбільші відмінності стосуються твердості НВ (див. таблицю): 143 НВ для експлуатованого на трубопроводі металу проти 241 НВ для вихідного стану. Така закономірність корелює з нижчою міцністю для експлуатованого стану, однак суперечить порівняльним оцінкам характеристик пластичності  $\delta$  і  $\psi$ , особливо відносному видовженню, яке зазнало істотного зниження після 20,5 років експлуатації. Саме ця невідповідність на користь експлуатаційної деградації сталі і вказує на те, що отримані відмінності не слід пов'язувати з розкидом результатів механічних випробувань різних труб.

### Механічні характеристики труб зі сталі 20

Характеристика	$\sigma_B$ , МПа	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\delta$ , %	$\psi$ , %	НВ
Труба аварійного запасу	474	292	35	65	241
Анод до початку експлуатації	475	269	16	56	143

Проаналізовано відмінності у механічних характеристиках сталі після різного часу роботи анода. Якщо отримані ефекти пов'язувати лише з експлуатаційною деградацією металу, то в перший рік він знеміцнюється, а далі – зміцнюється (рис. 2a). На завершенні експлуатації границя міцності  $\sigma_B$  становила 536 МПа, а границя текучості  $\sigma_{0,2}$  – 307 МПа, тобто вони зросли порівняно зі станом сталі на початку експлуатації відповідно на 10,5 та 11,4%.

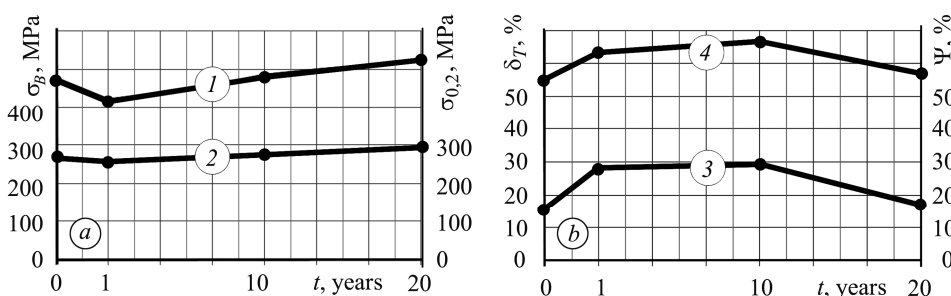
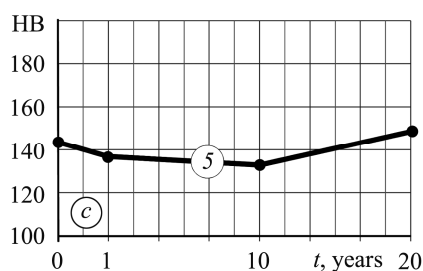


Рис. 2. Характеристики міцності (a) і пластичності (b) та твердість (c) сталі анода після різного часу експлуатації: 1 –  $\sigma_B$ ; 2 –  $\sigma_{0,2}$ ; 3 –  $\delta$ ; 4 –  $\psi$ ; 5 – НВ.

Fig. 2. The characteristics of strength (a), plasticity (b) and hardness (c) of the anode steel after different time of operation:

1 –  $\sigma_B$ ; 2 –  $\sigma_{0,2}$ ; 3 –  $\delta$ ; 4 –  $\psi$ ; 5 – НВ.



Поведінка характеристик пластичності протилежна характеристикам міцності, величини  $\delta$  і  $\psi$  у перші 10 років збільшилися на 89 і 33% відповідно, однак на 20-му році практично відповідали значенням, властивим анодам до експлуатації (рис. 2b). Щодо твердості (рис. 2c), то вона не завжди корелювала з характеристиками міцності (рис. 2a). Так, для періоду експлуатації анода 1...10 років металу властива тенденція до зростання міцності за одночасного зниження твердості.

Зазначимо можливі причини зміни механічних властивостей сталі експлуатованого анода, яка попередньо впродовж 20,5 років зазнавала сумісної дії механічного навантаження та корозивно-наводнювального середовища. Насамперед це пластична деформація, принаймні на мікрорівні. В результаті тривалого наводнювання металу в ньому міг зберегтися дифузійно нерухомий водень. Цьому

могли сприяти утворенні в стінці труби дефекти нано- та мікрорівня, а показник такої пошкодженості – різке зниження твердості (див. таблицю). Тривало експлуатованому металу зазвичай властиві залишкові напруження, які також впливають на його механічні властивості.

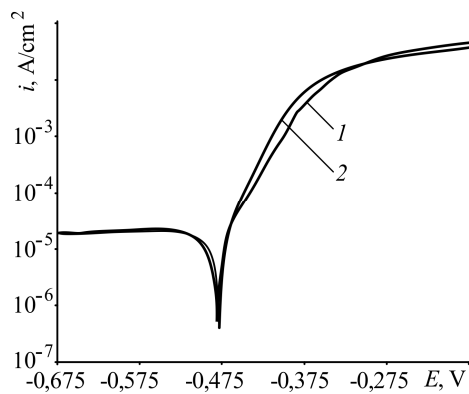


Рис. 3. Поляризаційні криві сталі 20 у 3%-му NaCl: 1 – труба запасу; 2 – анод після 20 років експлуатації.

Fig. 3. The polarization curves of steel 20 in the 3% NaCl: 1 – reserve pipe; 2 – anode operated for 20 years.

Вказані чинники впливатимуть і за подальшої експлуатації сталей вже як анодів. По-перше, повільно, але виходитиме з металу водень, який знаходився в дефектах під високим тиском. По-друге, відбуватимуться релаксаційні процеси, пов'язані зі зниженням внутрішніх напружень. Це підтверджують [13] зміни в стані металу труб запасу впродовж їх тривалого зберігання. Попередньо пластично деформований метал чутливий до деформаційного старіння, коли вільний вуглець осідає на дислокаціях. Відповідно наведені результати важливі для розуміння процесів, які призводять до зміни стану попередньо експлуатованих трубних сталей, які в подальшому можна використовувати на менш від-

повідальних об'єктах, однак за сумісної дії напружень та агресивного середовища.

Побудувавши поляризаційні криві (рис. 3), не виявили істотних відмінностей між трубою запасу та анодом після 20 років експлуатації. Потенціали корозії і анодний струм розчинення сталі 20 труби запасу та анода практично збігаються [6]. Відповідно відсутні переваги анодів з труб запасу, тому доцільно з економічного погляду використовувати труби, які попередньо експлуатували на трубопроводах.

### ВИСНОВКИ

Двадцятирічна експлуатація низьковуглецевої сталі на газопроводі призвела до зміни стану металу, передусім, до погіршення характеристик пластичності. Відсутня кореляція між змінами механічних властивостей, зокрема, між пластичністю та твердістю, що властиво саме експлуатаційній деградації сталей. Подальше використання труб як анодів теж зумовлює зміни у механічних властивостях, однак неоднозначно: окрихчення спостерігали лише після 10 років роботи металу анода. Дослідження електрохімічних характеристик сталі показали їх практичну незмінність під час експлуатації, що дає можливість подальшого використання анода за цим критерієм, а обмеження в довговічності сталевих анодів обумовлене зростанням електричного опору між ними і ґрунтом, і тут необхідно шукати шляхи подовження їх ресурсу.

**РЕЗЮМЕ.** Проанализированы закономерности изменения механических и электрохимических характеристик стальных анодных заземлителей установок катодной защиты трубопроводов в течение 20 лет эксплуатации. Анодные заземлители изготовлены из труб Ду159 (сталь 20), которые использовали 20,5 лет как часть трубопровода. Полученные результаты важны для понимания деградационных процессов в трубных сталях при длительной эксплуатации. Существенных изменений в электрохимических свойствах не обнаружено, что важно с точки зрения стабильности функциональных свойств анода.

**SUMMARY.** The regularity of the change of the mechanical and electrochemical characteristics of steel grounding anodes of pipelines cathodic protection installations for 20 years of operation is analysed. The grounding anodes were made from pipes Ду159 (steel 20) which

were in operation for 20.5 years, as a part of pipeline that led up to the change of the metal state. The obtained data allow us to study the degradation processes in pipe steels during long-term operation. The essential changes in electrochemical properties were not detected what is important from the point of a stability of the functional properties of anodes.

1. *Окрикнення сталі магістрального нафтопроводу / О. Т. Цирульник, Г. М. Никифорчин, О. І. Звірко, Д. Ю. Петрина // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2004. – 40, № 2. – С. 126–126. (Embrittlement of the steel of an oil-trunk pipeline / О. Т. Tsyruľnyk, Н. М. Nykyforchyn, О. І. Zvirko, D. Yu. Petryna // Materials Science. – 2004. – 40, № 4. – P. 302–304.)*
2. *Експлуатаційна деградація механічних властивостей металу аміакопроводу / О. Г. Архипов, Ю. Я. Ніхаєнко, В. А. Борисенко, М. С. Хома, О. В. Любимова-Зінченко // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2013. – 49, № 4. – С. 97–102. (In-service degradation of the mechanical properties of the metal of an ammonia pipeline / О. Н. Arkhyrov, Yu. Ya. Nikhaenko, V. A. Borysenko, M. S. Khoma, O. V. Lyubymova-Zinchenko // Materials Science. – 2014. – 49, № 4. – P. 525–531.)*
3. *Горынин Н. В., Тимофеев Б. Т. Старение материалов оборудования атомных электростанций после проектного ресурса // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2006. – 42, № 2. – С. 13–27. (Gorynin I. V. and Timofeev B. T. Aging of materials of the equipment of nuclear power plants after designed service life // Materials Science. – 2006. – 42, № 2. – P. 155–169.)*
4. *Ныкыфорчын Н. М., Kurzydłowski K.-J., and Lunarska E. Hydrogen degradation of steels in long term service conditions // Environment-induced cracking of materials. Vol. 2: Prediction, industrial developments and evaluations / Ed. by S. Shipilov. – Elsevier, 2008. – P. 349–361.*
5. *Environmentally assisted “in-bulk” steel degradation of long term service gas trunkline / Н. Nykyforchyn, E. Lunarska, O. Tsyruľnyk et al. // Eng. Failure Analysis. – 2010. – 17. – P. 624–632.*
6. *Оцінка деградації сталей обладнання нафтопереробних і хімічних виробництв / О. Г. Архипов, О. В. Зінченко, Д. О. Ковальов та ін. // Металеві конструкції. – 2009. – 15, № 2. – С. 115–122.*
7. *Деградація властивостей металу зварного з’єднання експлуатованого магістрального газопроводу / О. Т. Цирульник, В. А. Волошин, Д. Ю. Петрина, М. І. Греділь, О. І. Звірко // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2010. – 46, № 5. – С. 55–58. (Degradation of properties of the metal of welded joints in operating gas mains / О. Т. Tsyruľnyk, V. A. Voloshyn, D. Yu. Petryna, M. I. Hredil, O. I. Zvirko // Materials Science. – 2011. – 46, № 5. – P. 628–632.)*
8. *Крижанівський Є. І., Грабовський Р. С., Мандрик О. М. Оцінювання роботоздатності нафтогазопроводів тривалої експлуатації за параметрами їх дефектності // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2013. – 49, № 1. – С. 105–110. (Kryzhaniv’s’kyi E. I., Hrabovs’kyi R. S., and Mandryk O. M. Estimation of the serviceability of oil and gas pipelines after long-term operation according to the parameters of their defectiveness // Materials Science. – 2013. – 49, № 1. – P. 117–123.)*
9. *Красовский А. Я., Лохман И. В., Орыняк И. В. Стресс-коррозионные разрушения магистральных трубопроводов // Пробл. прочности. – 2012. – 44, № 2. – С. 23–43. (Krasovskii A. Ya., Lokhman I. V., and Orynyak I. V. Stress-corrosion failures of main pipelines // Strength of Materials. – 2012. – 44, № 2. – P. 129–143.)*
10. *Деградація зварних з’єднань парогонів теплоелектростанцій у наводнювальному середовищі / Г. М. Никифорчин, О. З. Студент, І. Р. Дзіоба, С. М. Степанюк, А. Д. Марков, Я. Д. Онищак // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2004. – 40, № 6. – С. 105–110. (Degradation of welded joints of steam pipelines of thermal electric power plants in hydrogenating media / Н. М. Nykyforchyn, O. Z. Student, I. R. Dzioba, S. M. Stepanyuk, A. D. Markov, Ya. D. Onyshchak // Materials Science. – 2004. – 40, № 6. – P. 836–843.)*
11. *Андрейків О. Є., Гембара О. В. Механіка руйнування і довговічність матеріалів у водневмісних середовищах. – К.: Наук. думка, 2008. – 346 с.*
12. *Похмурский В. И., Федоров В. В. Некоторые особенности влияния водорода на магнитные и структурные превращения в переходных металлах и сплавах на их основе // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 1981. – № 1. – С. 3–11.*
13. *Крижанівський Є. І., Никифорчин Г. М. Корозійно-воднева деградація нафтових і газових трубопроводів та її запобігання: Наук.-техн. пос. у 3-х т. / Під ред. В. В. Панасюка. – Т. 3: Деградація газопроводів та її запобігання. – Івано-Франківськ: Івано-Франківськ. нац. техн. ун-т нафти і газу, 2012. – 432 с.*

Одержано 14.12.2015