

УДК 911.373

О КОНТРОЛИРУЮЩЕЙ РОЛИ ПЛОТНОСТИ ТОКА КАТОДНОЙ ЗАЩИТЫ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ КОРРОЗИОННЫХ И СТРЕСС-КОРРОЗИОННЫХ ДЕФЕКТОВ НА ВНЕШНЕЙ ПОВЕРХНОСТИ МАГИСТРАЛЬНЫХ ГАЗОНЕФТЕПРОВОДОВ

© В.И. Хижняков

Ключевые слова: катоднозащищаемая поверхность; магистральные газонефтепроводы; плотность тока катодной защиты; плотность предельного тока по кислороду; остаточная скорость коррозии; катодный водород; наводороживание; эффект Ребиндера.

Анализ результатов обследования коррозионного состояния магистральные газонефтепроводов свидетельствует о том, что доля коррозионных и стресс-коррозионных дефектов, обнаруживаемых на внешней катоднозащищаемой поверхности, достигает 74...86 % от общего количества выявляемых дефектов, что свидетельствует об отсутствии инструментального метода контроля их образования на катоднозащищаемой поверхности в процессе длительной эксплуатации. Результаты проведенных коррозионных исследований указывают на необходимость при выборе потенциалов катодной защиты магистральных трубопроводов дополнительно измерять плотность тока катодной защиты $j_{к.з.}$ и плотность предельного тока по кислороду j_{np} . Дополнительные электрохимические измерения позволяют исключить или свести к контролируемому минимуму образование коррозионных дефектов, когда $j_{к.з.} < j_{np}$, и предотвратить образование стресс-коррозионных дефектов, когда $j_{к.з.} > 10j_{np}$.

Коррозионные дефекты на поверхности образцов из трубной стали 17ГС образуются, когда плотность тока катодной защиты $j_{к.з.}$ не достигает плотности предельного тока по кислороду j_{np} : $j_{к.з.} < j_{np}$ или когда $j_{к.з.} = 0$ (табл. 1). Когда плотность тока катодной защиты начинает превышать плотность предельного тока по кислороду: $j_{к.з.} > j_{np}$, на катоднозащищаемой поверхности (КЗП) образцов начинается выделение водорода, с последующим его проникновением в структуру стали тем интенсивнее, чем больше степень превышения $j_{к.з.}$ над j_{np} .

Важно отметить, что с началом интенсивного выделения водорода на КЗП остаточная скорость коррозии трубной стали 17ГС практически не уменьшается. При увеличении $j_{к.з.}$ в 20 раз: от 0,42 (когда $j_{к.з.}/j_{np} = 3...5$) до 8,4 А/м² (при $j_{к.з.}/j_{np} = 50...100$), остаточная скорость коррозии в 0,5 %-ном NaCl остается практически постоянной, равной 0,008...0,006 мм/год. При этом концентрация водорода в стали за 250 ч при $j_{к.з.} = 8,4$ А/м², по сравнению с исходной 2...2,5 см³/100 г, увеличилась на (4,5...25) %. При отсутствии растягивающих напряжений σ_p – на 0,05...0,1 см³/100 г; при $\sigma_p = 0,6\sigma_{02}$ – на 0,02...0,35 см³/100 г; при $\sigma_p = 0,9\sigma_{02}$ – на 0,35...0,5 см³/100 г.

Когда $j_{к.з.} = 0$, скорость коррозии образцов из трубной стали 17ГС в 0,5 %-ном NaCl в отсутствие растягивающих напряжений была равна 0,052 ± 0,005

мм/год, при $\sigma_p = 0,6\sigma_{02}$ – 0,081 ± 0,01 мм/год; при $\sigma_p = 0,9\sigma_{02}$ 0,12 ± 0,023 мм/год. При $j_{к.з.} = j_{np}$ коррозионный процесс подавляется до значений, не превышающих 0,013 ± 0,003 мм/год, независимо от

Таблица 1

Зависимость остаточной скорости коррозии ($K_{ост.}$)
и объема выделившегося водорода (V_{H_2})
от соотношения между плотностью тока
катодной защиты и плотностью предельного тока
по кислороду: $j_{к.з.}/j_{np}$

$j_{к.з.}/j_{np}$	$K_{ост.}$, мм/год	V_{H_2} , мл/см ²
0	0,052 ± 0,005	0
0,3	0,043 ± 0,004	0
0,5	0,032 ± 0,005	0
0,7	0,017 ± 0,003	0
1,0	0,013 ± 0,003	0
3,0	0,01 ± 0,003	1 ± 0,5
5,0	0,007 ± 0,002	7 ± 1
7,0	0,008 ± 0,003	9 ± 1
10,0	0,006 ± 0,003	16 ± 2
20,0	0,008 ± 0,002	33 ± 3
50,0	0,007 ± 0,003	49 ± 5
100,0	0,006 ± 0,003	58 ± 7

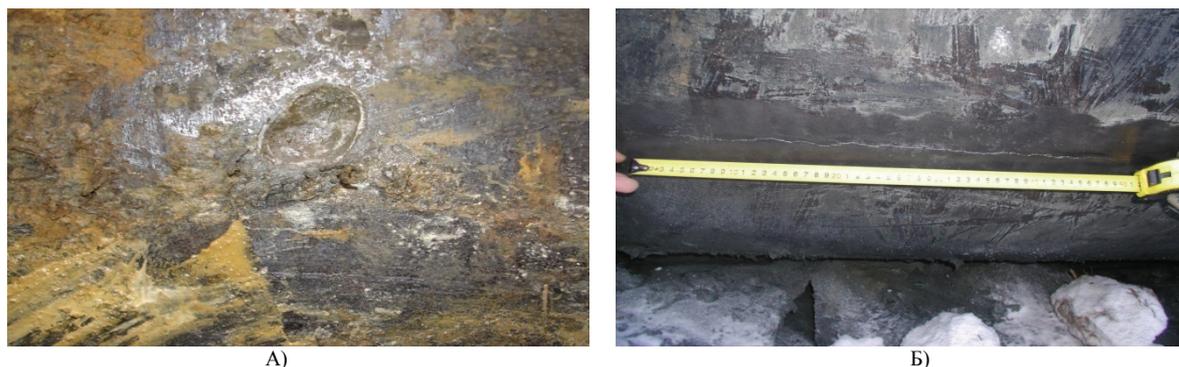


Рис. 1. Коррозионные язвы на внешней КЗП магистрального трубопровода Ду 1020 мм при недозащите, когда $j_{к.з.} < j_{np}$, или когда $j_{к.з.} = 0$ – А) и стресс-коррозионные трещины при перезащите, когда $j_{к.з.} \gg j_{np}$ – Б, после 32-х лет эксплуатации

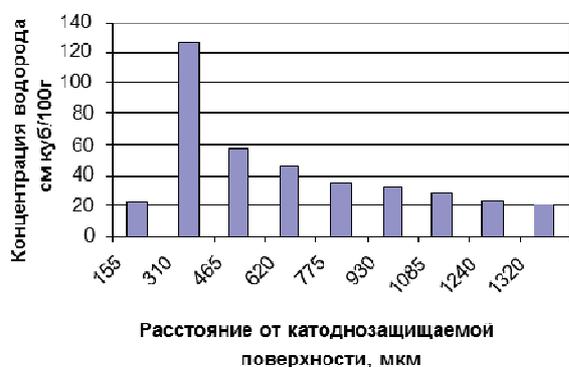


Рис. 2. Динамика распределения водорода в стенке катодно-защищаемого магистрального газопровода (МГ), подверженного стресс-коррозионному разрушению (по данным ООО «Оренбурггазпром»)

приложенных растягивающих напряжений [1], при практическом отсутствии выделения на КЗП катодного водорода.

Заметное выделение водорода на КЗП начинается, когда плотность тока катодной защиты превышает плотность предельного тока по кислороду в 5...7 раз: $j_{к.з.} / j_{np} = 5...7$.

Ток катодной защиты является сильнейшим восстановителем, и процесс диссоциативного захвата электронов молекулами воды на внешней КЗП трубопровода: $e + H_2O \rightarrow H_{адс} + 2OO^-$ аналогичен действию водорода, диссоциированного при очень высоком давлении. В условиях постоянной во времени катодной перезащиты, когда $j_{к.з.} / j_{np} = 10...100$, адатомы $H_{адс}$, при торможении их поверхностной рекомбинации (при наличии в почвенном электролите H_2S и CO_2), накапливаются на КЗП до высокой концентрации.

Накоплению на КЗП трубопроводов $H_{адс}$ при перезащите способствует сопутствующая адсорбция рекомбинационных ядов – HS^- и CO_3^{2-} , тормозящих процесс рекомбинации $H_{адс}$ и ускоряющих опасное электролитическое наводороживание стенки трубы при

перезащите: $H_2S + e \rightarrow H_{адс} + HS_{адс}^-$ и $CO_2 + H_2O \rightarrow H_2CO_3 \leftrightarrow H^+ + HCO_3^-$; $HCO_3^- + e \rightarrow H_{адс} + CO_3^{2-}$ [2]. Твердофазная диффузия адатомов $H_{адс}$ в стенку трубы приводит к адсорбционному понижению прочности трубной стали вблизи катоднозащищаемой поверхности (эффект Ребиндера).

Трубная сталь вблизи КЗП, на глубине $\approx 0,15...0,3$ мм под воздействием катодного водорода охрупчивается [3]. Прямым подтверждением сказанного является факт зарождения очагов стресс-коррозионного предразрушения вблизи КЗП, на глубине $\approx 0,15...0,3$ мм, там, где обнаруживается максимальная концентрация водорода (рис. 2).

Динамика распределения водорода в стенке МГ, подверженного стресс-коррозионному разрушению, свидетельствует о том, что максимальное количество катодного водорода абсорбируется вблизи внешней КЗП трубопровода, на расстоянии 0,15...0,3 мм, что свидетельствует об электролитическом наводороживании стенки трубы со стороны внешней катоднозащищаемой поверхности при перезащите, когда $j_{к.з.} \gg j_{np}$.

Проведенный И.И. Мазуром и О.М. Иванцовым [4] детальный анализ отказов на магистральных трубопроводах, связанных с проявлением стресс-коррозионных дефектов, показывает, что при разрушении трубопроводов практически во всех выявленных случаях трещины хрупко развивались с внешней катоднозащищаемой стороны трубопровода с последующим вязким доломом к внутренней катоднезащищаемой поверхности. Это обстоятельство позволяет заключить, что стимулятором стресс-коррозии является электролитическое наводороживание стенки трубы при перезащите, когда $j_{к.з.} / j_{np} = 10...100$. При перезащите адатомы водорода от КЗП в структуру стали проникают в протонном виде: $H_{адс} - e \rightarrow H^+$, а их электроны смешиваются с электронным газом трубной стали. При этом образуется твердый раствор внедрения, что сопровождается увеличением параметра ОЦК-решетки и появлением в стенке трубы дополнительных локальных «водородных» напряжений. Действительно, при электролитической «накачке» структуры стали 17ГС

катодным водородом при режиме, когда $j_{к.з.}/j_{np} = 80 \dots 100$, ее микротвердость за 250 ч возрастает на $1 \dots 3$ кг/мм², что обусловлено появлением в стали дополнительных «водородных» напряжений, которые на практике, складываясь с кольцевыми растягивающими напряжениями, обусловленными рабочим давлением в трубопроводе, приводят к образованию «водородного надреза» [5] на внешней КЗП трубопровода, когда сумма этих напряжений превышает временное сопротивление трубной стали. При отключении катодной перезащиты и десорбции диффузионно-подвижного (протонного) водорода микротвердость стальных образцов уменьшается, но полностью к исходной не возвращается, что свидетельствует о сложности изучаемого процесса. Ионы водорода, диффундируя от внешней КЗП в структуру трубной стали, могут выходить из ОЦК-решетки к поверхностям раздела фаз, на поверхность микропустот, где происходит обратный процесс: $H^+ + e \rightarrow H_{адс}$. Здесь атомы водорода рекомбинируют и превращаются в молекулы: $H_{адс} + H_{адс} \rightarrow H_2$. Диаметр молекулы водорода ($3,12 \text{ \AA}$) превышает межионное расстояние ОЦК решетки ферритно-перлитной стали трубного сортамента ($2,3 \text{ \AA}$), и молекулы H_2 не способны покинуть микрополость (ловушку). В процессе длительной перезащиты концентрация $H_{адс}$ в микрополостях стенки трубы, благодаря их рекомбинации, остается незначительной и не лимитирует процесс их диффузии в микрополость, происходит «накачка» водорода (газа), по нашим данным [6], со скоростью от 0,048 МПа/мес до 0,2 МПа/мес., в зависимости от степени превышения $j_{к.з.}$ над j_{np} , присутствия в электролите стимуляторов наводороживания H_2S и CO_2 и напряженно-деформированного состояния образца трубной стали. Ключевая роль в процессе наводороживания стенки трубы при перезащите принадлежит степени превышения $j_{к.з.}$ над j_{np} : $j_{к.з.}/j_{np}$, которое определяет степень заполнения КЗП трубопровода адатомами водорода $\theta_{H_{адс}}$, т. к. скорость «накачки» микрополостей приповерхностного слоя стенки трубы молекулярным водородом H_2 должна соответствовать скорости посадки адатомов $H_{адс}$ на КЗП.

Таким образом, в сквозных дефектах изоляции и под отслоившейся изоляцией при одновременном воздействии неконтролируемой величины плотности тока катодной перезащиты, рабочего (пульсирующего) давления в трубопроводе и присутствия в почвенном электролите стимуляторов наводороживания на КЗП появляются стресс-коррозионные трещины без видимых следов коррозии (см. рис. 1Б), характерной для перезащиты, когда остаточная скорость коррозии не превышает $0,007 \dots 0,006$ мм/год, но сопровождается интенсивным наводороживанием структуры трубной стали. Когда $j_{к.з.} < j_{np}$ электровосстановление основного окислителя – кислорода на внешней поверхности трубопровода осуществляется как за счет электронов, поступающих от внешнего источника тока катодной защиты, так и за счет электронов ОЦК-решетки трубной

стали, а когда $j_{к.з.} = 0$, реакция «связывания» молекулярного кислорода на внешней поверхности трубопровода полностью осуществляется за счет электронов ОЦК-решетки: $O_2 + 4e + 2H_2O \rightarrow 2OO^-$. Как в первом, так и втором случае, когда $j_{к.з.}/j_{np} < 1$, на КЗП трубопровода образуются коррозионные дефекты, рост которых контролирует недозащита: $j_{np} - j_{к.з.}$ (рис.

1А). Действительно, когда $j_{к.з.} = 0$, скорость коррозии стали 17ГС в 0,5 %-ном NaCl за время коррозионных испытаний 250 ч составила $0,052 \pm 0,005$ мм/год, что соответствует плотности коррозионного тока $0,08 \text{ А/м}^2$. Плотность предельного тока по кислороду в изучаемых условиях составляла $0,12 \text{ А/м}^2$. Когда катодную защиту осуществляли при режиме, когда $j_{к.з.}/j_{np} = 1$, остаточная скорость коррозии образцов, находящихся под катодной защитой, составила $0,013 \pm 0,003$ мм/год, что соответствует остаточной плотности коррозионного тока, равной $0,01 \text{ А/м}^2$. Когда плотность тока катодной защиты уменьшили в два раза: $j_{к.з.}/j_{np} = 0,5$, остаточная скорость коррозии образцов увеличилась до $0,0247 \pm 0,0048$ мм/год, практически в два раза, что соответствует плотности коррозионного тока $0,02 \text{ А/м}^2$. С этой же партией образцов реализовали катодную остаточную скорость коррозии составила $0,0062 \pm 0,0018$ мм/год, перезащиту, когда $j_{к.з.}/j_{np} = 10$. В этом случае что соответствует плотности коррозионного тока $0,008 \text{ А/м}^2$. Наглядно видно, что при режиме катодной перезащиты, когда $j_{к.з.}/j_{np} = 10$, достигнуто пренебрежительно малое уменьшение остаточной скорости коррозии по сравнению с режимом, когда $j_{к.з.}/j_{np} = 1$, а электроэнергии затратили в десять раз больше.

Ток катодной перезащиты $j_{к.з.} - j_{np}$ расходуется на электролитическое наводороживание трубной стали, что по истечении некоторого инкубационного периода [6] приводит сначала к появлению на КЗП трубопровода «водородного надреза» (см. рис. 3А) с последующим его превращением под воздействием кольцевых растягивающих напряжений в процессе длительной эксплуатации трубопровода в стресс-коррозионную трещину на КЗП без видимых следов коррозии (рис. 3Б).

Результаты электрохимических измерений, проведенных на действующих магистральных газонефтепроводах, свидетельствуют о том, что реальная плотность тока катодной защиты при нормированных значениях защитного потенциала достигает $8 \dots 13 \text{ А/м}^2$, а плотность предельного тока по кислороду в зависимости от глубины укладки трубопровода и типа грунта составляет $0,08 \dots 0,63 \text{ А/м}^2$, т. е. $j_{к.з.}/j_{np} = 20 \dots 100$, что недопустимо, т. к. возникает реальная опасность стресс-коррозионного растрескивания внешней катоднозащищаемой поверхности магистральных трубопроводов в процессе их длительной перезащиты при одновременном воздействии рабочего давления в трубе и наличия стимуляторов наводороживания в почвенном электролите.

В связи с этим при выборе потенциалов катодной защиты напряженно-деформированных магистральных

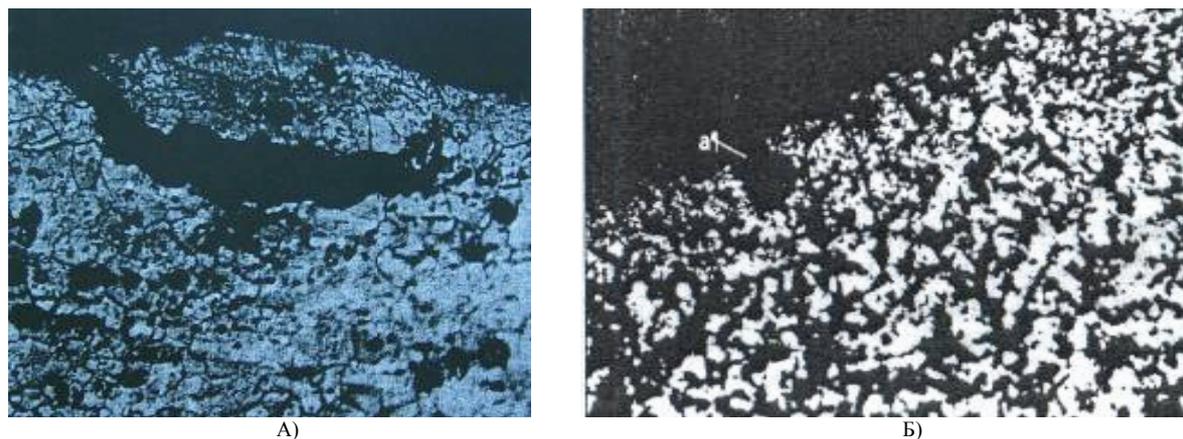


Рис. 3. Образование «водородного надреза» [3] – А); начало трещинообразования на внешней КЗП трубопровода в процессе перезащиты [7], когда приповерхностный слой стенки трубы интенсивно насыщается катодным водородом – Б)



Рис. 4. Аппаратно-программный комплекс «Магистраль» для контроля образования коррозионных и стресс-коррозионных дефектов на внешней катоднозащищаемой поверхности магистральных трубопроводов в процессе их длительной эксплуатации

трубопроводов следует, помимо измерения величины защитного потенциала, регламентируемого ГОСТ 51164-98, дополнительно определять $j_{к.з.}$ и сопоставлять ее с j_{np} в реальных условиях прокладки трубопроводов. Для этой цели разработан и опробован в трассовых условиях аппаратно-программный комплекс «Магистраль» (рис. 4), позволяющий определять величину безразмерного критерия $j_{к.з.}/j_{np}$ при различных потенциалах катодной защиты [8, 9].

Знание величины $j_{к.з.}/j_{np}$ позволит количественно определять недопустимо высокую остаточную скорость коррозии подземного трубопровода (сводить к контролируемому минимуму образование на КЗП коррозионных дефектов) при недозащите, когда $j_{к.з.}/j_{np} < 1$ и недопустимо высокую степень электролитического наводороживания стенки трубопровода при перезащите (контролировать и недопускать обра-

зование на КЗП стресс-коррозионных дефектов), когда $j_{к.з.}/j_{np} > 5...7$. При $3 \leq j_{к.з.}/j_{np} \leq 7$ коррозионный процесс подавляется до значений 0,005...0,007 мм/год при практическом отсутствии электролитического наводороживания стенки трубопровода, что дает основание рекомендовать этот критерий для практической реализации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хижняков В.И. Определение остаточной скорости коррозии трубопроводов при различных режимах катодной защиты // Практика противокоррозионной защиты. 2008. № 2. С. 18-22.
2. Вигдорovich В.И., Синютина С.Е., Цыганкова Л.Е., Кичигин В.И. Ингибирование коррозии и наводороживания углеродистой стали в сероводородно-углекислотных средах // Журнал прикладной химии. 2006. Т. 79. № 5. С. 770-777.
3. Исаков М.Г., Изотов В.И., Карпельев В.А., Филиппов Г.А. Кинетика образования поврежденных малоуглеродистой низколегированной стали при насыщении водородом // Физика металлов и металловедение. 2000. Т. 90. № 3. С. 97-103.

4. Мазур И.И., Иванцов О.М. Безопасность трубопроводных систем. М.: ЕЛИМА, 2004. С. 703.
5. Мазель А.Г. Водород – фактор коррозионного растрескивания трубопроводов // Строительство трубопроводов. 1992. № 9. С. 23-26.
6. Хижняков В.И., Жилин А.В. Определение инкубационного периода образования дефектов КРН на катоднозащищаемой поверхности подземных стальных трубопроводов // Практика противокоррозионной защиты. 2009. № 4. С. 44-48.
7. Теплинский Ю.А., Быков И.Ю. Управление эксплуатационной надежностью магистральных газопроводов. М., 2007. С. 183.
8. Хижняков В.И. Предупреждение выделения водорода при выборе потенциалов катодной защиты подземных стальных трубопроводов // Коррозия: материалы, защита. 2009. № 9. С. 7-10.
9. Хижняков В.И., Иванов Ю.А., Жилин А.В., Бархатов А.В., Мухаметкулов Р.А. О необходимости разработки нормативного документа, регламентирующего процесс выделения водорода при выборе потенциалов катодной защиты подземных стальных трубопроводов // Практика противокоррозионной защиты. 2012. № 3. С. 51-55.

Поступила в редакцию 15 мая 2013 г.

УДК 620.193

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ И КОРРОЗИИ СТАЛИ В ЖИДКОЙ И ГАЗОВОЙ ФАЗАХ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ SO₂

© Н.В. Шель, А.Ю. Осетров, И.В. Зарапина

Ключевые слова: электродная реакция; сталь; кинетика; масло; пленка; оксид серы.

Исследована кинетика парциальных электродных реакций на стали под тонкими масляными пленками в солянокислых средах, в т. ч. и содержащих SO₂.

Закономерности атмосферной коррозии широко исследованы [1–6] и, тем не менее, продолжают интенсивно изучаться в настоящее время [7–10]. Это объясняется важностью процесса, огромными потерями, обусловленными коррозионным атмосферным воздействием на металлические конструкционные материалы и многоаспектностью проблемы. В этом плане несомненный интерес представляет исследование процессов, протекающих в присутствии в атмосферном воздухе повышенных и высоких концентраций SO₂.

Таблица 1

Связь объемной концентрации SO₂ с содержанием частиц в объеме раствора $V_{\text{газ}}/V_{\text{жидк}} = 75$ при 20 °С

$C_{\text{SO}_2}^{\text{числ}}$ в воздухе, об. %	pH	$C_{\text{SO}_2}^{\text{равн}}$, моль/л	$C_{\text{HSO}_3^-}$, моль/л	$C_{\text{H}_2\text{SO}_3}$, моль/л
1	1,96	0,40	0,011	0,007
3	1,68	1,46	0,021	0,026
5	1,56	2,58	0,028	0,045
10	1,39	5,48	0,040	0,096
20	1,30	10,60	0,074	0,147

Khizhnyakov V.I. ROLE OF CURRENT DENSITY IN OIL AND GAS TRUNK PIPELINE CATHODIC PROTECTION FOR MONITORING CORROSION AND STRESS-CORROSION DEFECTS

The analysis of corrosion damage measurements to oil and gas trunk pipelines revealed that the percent of the corrosion and stress-corrosion defects detected on the outer surfaces accounts 74...86 % of the total amount of the detected defects. It indicates the necessity of developing the method of monitoring such defects on the cathodically protected outer surface of the pipelines being operated during a long period of time. The results of the conducted corrosion studies revealed that while selecting cathode protection potential it is required to carry out additional measurement of cathode protection current density $j_{c.p.}$ and density of maximum current to oxygen j_{max} . Additional electrochemical measurements will exclude or minimize the possibility of corrosion defect formation if $j_{c.p.} < j_{max}$ and prevent stress-corrosion defect formation if $j_{c.p.} > 10 j_{max}$.

Key words: cathodically protected outer surface; oil and gas trunk pipeline; cathode protection current density; density of maximum current to oxygen; remaining corrosion rate; cathode hydrogen; hydrogen charging; Rehbinder effect.

Известно, что оксид серы IV способен выступать в качестве дополнительного (к кислороду) эффективного катодного деполаризатора [2, 3, 11]. В условиях катодного контроля атмосферной коррозии это приводит к существенному возрастанию скорости разрушения конструкционных металлических материалов. С другой стороны, растворение SO₂ в водной среде за счет протекающих далее процессов гидратации оксида:



ведет к подкислению растворов за счет реакций



$$c K_a^I = 1,7 \cdot 10^{-2} [12]$$

и



$$c K_a^{II} = 6,8 \cdot 10^{-8} [12].$$

Однако из 20 растворяющихся в воде молекул только одна участвует в реакции (1), остальные остаются в виде SO_{2, сольв} [13].