



ISSN 1814-5566 print

ISSN 1993-3517 online

МЕТАЛЕВІ КОНСТРУКЦІЇ
МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОНСТРУКЦИИ
METAL CONSTRUCTIONS

N2, ТОМ 15 (2009) 115-122

УДК 620.197.3:620.05

(09)-0189-0

ОЦІНКА ДЕГРАДАЦІЇ СТАЛЕЙ ОБЛАДНАННЯ НАФТОПЕРЕРОБНИХ І ХІМІЧНИХ ВИРОБНИЦТВ

О.Г. Архипов, О.В. Зинченко, Д.О. Ковальов, Р.Г. Заїка

*Східноукраїнський національний університет імені В. Даля, Технологічний
інститут, вул. Донецька, 43, м. Северодонецьк, 93400, Україна.
E-mail: dansa@e-mail.ru*

Отримана 2 квітня 2009; прийнята 17 квітня 2009

Анотація. Представлена робота виконана в межах комплексної програми НАН України "Проблеми ресурсу і безпеки експлуатації, конструкцій, споруд та машин (РЕСУРС)". Актуальність теми обумовлено великою кількістю обладнання і апаратури, що тривалий час знаходиться в роботі в нафтопереробній та хімічній галузі в умовах агресивного середовища. Значна частина цього обладнання вже вичерпала свій запланований ресурс або наближається до цього. Метою дослідження було визначення підходів до оцінки ступеня деградації сталей 09Г2С і 20 після тривалої експлуатації на нафтопереробних і хімічних підприємствах. Завданням роботи є визначення електрохімічних характеристик чутливих до деградаційних змін в металі і тенденцій в їх зміні. При дослідженнях використовувались стандартні методики, котрі застосовуються при електрохімічних експериментах і металографічних дослідках.

Ключові слова: електрохімічна корозія, деградована сталь, вихідна сталь, потенціал корозії, металографія, хлорид натрію.

ОЦЕНКА ДЕГРАДАЦИИ СТАЛЕЙ ОБОРУДОВАНИЯ НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ И ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

О.Г. Архипов, О.В. Зинченко, Д.А. Ковалев, Р.Г. Заика

*Восточноевропейский национальный университет имени В. Даля, Технологический
институт, ул. Донецкая, 43, г. Северодонецк, 93400, Украина.
E-mail: dansa@e-mail.ru*

Получена 2 апреля 2009; принята 17 апреля 2009

Аннотация. Представленная работа выполнена в пределах комплексной программы НАН Украины "Проблемы ресурса и безопасности эксплуатации конструкций, сооружений и машин (РЕСУРС)". Актуальность темы обусловлена большим количеством оборудования и аппаратуры, которая длительное время находится в работе в нефтеперерабатывающей и химической отрасли в условиях агрессивной среды. Значительная часть этого оборудования уже исчерпала свой запланированный ресурс или приближается к этому. Целью исследования было определение подходов к оценке степени деградации сталей 09Г2С и 20 после длительной эксплуатации на нефтеперерабатывающих и химических предприятиях. Задачей работы является определение электрохимических характеристик чувствительных к деградационным изменениям металла и тенденциям в их изменении. При исследованиях использовались стандартные методики, которые применяются при электрохимических экспериментах и металлографических опытах.

Ключевые слова: электрохимическая коррозия, деградирующая сталь, исходная сталь, потенциал коррозии, металлография, хлорид натрия.

ESTIMATION OF DEGRADATION OF STEEL EQUIPMENT AT OIL-REFINING AND CHEMICAL ENTERPRISES

O.G. Arkhipov, O.V. Zinchenko, D.O. Kovalyov, R.G. Zaika

East-Ukrainian National V.I. Dal' University, Technological

Institute, Donetsk str. 43, 93400, Severodonetsk, Ukrain.

E-mail: dansa@e-mail.ru

Received 2 April 2009; accepted 17 April 2009

Abstract. This work has been executed within the complex program of the NAN of Ukraine "Problems of a resource and safety of operation, structures, buildings and machines (RESURS)". The urgency of the subject-matter is conditioned by a lot of equipment and apparatuses which has been long used in oil-refining and chemical industries under a corrosive medium. A large part of this equipment has its scheduled resource exhausted or is about to it. The purpose of this research was to find out ways to estimate degrees of steels 09G2S and 20 degradation after a continuous service at oil-refining and chemical enterprises. The task of the work is determination of electrochemical descriptions sensitive to degradation changes of a metal and tendencies in their change. While researching there were used standard methods which are used at electrochemical and metalographic experiments.

Keywords: electrochemical corrosion, degrade steel, initial steel, potential of corrosion, metallography, chloride sodium.

Безпечна експлуатація обладнання в хімічній і нафтопереробній промисловості є задачею важливою і завжди актуальною. Враховуючи тривалий термін експлуатації більшої частини обладнання і апаратури, ця задача висувається в першочергові. Специфікою обладнання, що експлуатується в названих галузях промисловості, є виробництво його дрібними серіями, як правило, значні габарити, експлуатація в агресивному середовищі, склад якого до того ж може змінюватись в залежності від сировини. Негативний вплив мають і простої та аварійні зупинки. Це веде до того, що навіть при дрібно-серійному випуску обладнання практично завжди має специфічні умови експлуатації. Навіть при однорідному середовищі значні габарити обумовлюють для конструкційних сталей різні механічні навантаження і температурні поля.

Оцінка ступеня деградації сталей після тривалої експлуатації — завдання складне і комплексне за своєю суттю. Для розв'язання цього завдання оцінюються зміни механічних величин, вивчаються структурні перетворення сталей, вимірюються електрохімічні характеристики сталей після експлуатації в агресивному середовищі. Ґрунтуючись на отриманих даних, можна робити висновок про можливість подальшої експлуатації і прогнозувати термін роботи.

Наукових праць, присвячених цій проблематиці, не дуже багато, хоча в останній час відмічається активізація роботи за цією тематикою [1,2,3,4]. Характерною особливістю є те, що коли раніше основна увага приділялась вивченню змін механічних характеристик і структурним перетворенням в деградованих сталях, то в останній час аналізується і зміна електрохімічних характеристик упродовж експлуатаційного періоду [5,6]. Це обумовлено високою інформативністю таких досліджень, відносною дешевизною, можливістю оцінки неруйнівними методами контролю тощо. Результати робіт, що ведуться в цьому напрямку, дозволять підвищити безпеку експлуатації обладнання і об'єктивно оцінити залишковий ресурс [7,8,9].

Електрохімічні дослідження можуть вестись як самостійно, так і доповнювати стандартні методи, що відтворені і роботах [10,11].

Метою дослідження є встановлення особливостей електрохімічної поведінки експлуатованої (деградованої) та вихідної сталі у модельному 3% водному розчині хлориду натрію.

Корозійну тривкість деградованих сталей та сталей у вихідному стані визначали за температури 20°C. Робочий розчин готували у водопровідній воді, щоб забезпечити умови, близькі до промислових.

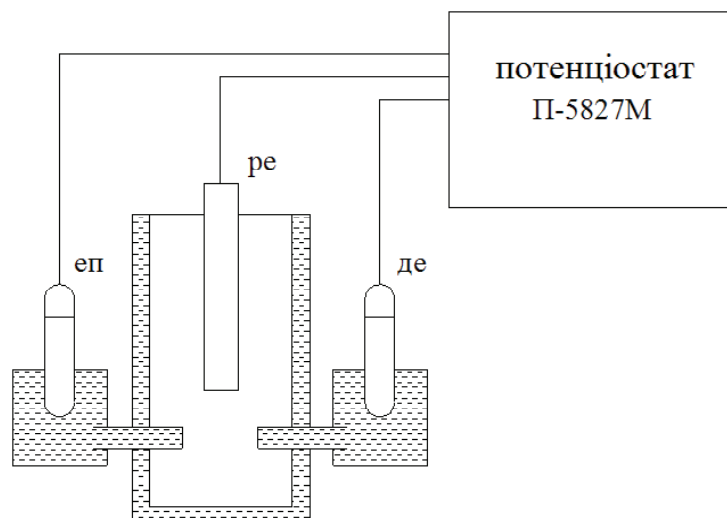


Рис. 1. Принципова схема експериментальної установки: еп — електрод порівняння, ре — робочий електрод, де — допоміжний електрод.

Поляризаційні криві знімали за допомогою потенціостату марки П-5827М (рис. 1). По одному зразку вихідних сталей 09Г2С площею $2,8 \cdot 10^{-4}$ см² і сталі 20 площею $1,4 \cdot 10^{-4}$ см² та деградованих — 09Г2С площею $1,85 \cdot 10^{-4}$ см² і два зразки — сталі 20 площами $1,96 \cdot 10^{-4}$ см², обробляли наждаковим папером, знежирювали, поміщали в агресивне середовище. Перед зняттям поляризаційної кривої робочий електрод витримували у розчині до встановлення потенціалу корозії (15 хв. і більше), а потім він катодно поляризувався 3 хв. струмом густиною до $0,1$ А/м². Як електрод порівняння використовували хлорсрібний електрод. Допоміжним електродом служив платиновий електрод. Анодні й катодні криві знімали зі швидкістю розгортки потенціалу 4 В/год, криві знімали за однієї температури у скляній триелектродній електролітичній комірці з розділеними катодним і анодним просторами. Робочий обсяг комірки — 100 мл. Коригування значень потенціалу на дифузійний потенціал не вносили. Всі значення потенціалів переведені на шкалу нормального водневого електроду.

Встановлювався початковий потенціал, що на $0,2$ - $0,3$ В більш від'ємний від потенціалу корозії ($E_{кор}$) або по струму, не вище $0,02$ А. Після чого зміною потенціалу стрибками по 25 мВ у бік від'ємних потенціалів знімалася катодна

крива. Сила струму визначалася за допомогою міліамперметра із класом точності $1,0$.

Після зняття верхньої частини кривої, зразок знову підготовлювався, катодно поляризувався, встановлювався початковий потенціал у пасивній області кривої, і шляхом зсуву потенціалу в додатній бік знімалася анодна крива.

Для дослідження було вибрано конструкційну сталь 09Г2С і сталь 20. Зразок першої сталі 09Г2С був взятий з трубопроводу, який пропрацював 20 років у цеху 1-Б ЗАТ "Севєродонецьке об'єднання АЗОТ". Середовище, в якому працював трубопровід, — газовий конденсат і конвертований газ. А для дослідження зразків другої сталі, (сталі 20), були вибрані фрагменти бензосховища ТОВ "Лінос" після 20 років експлуатації і фрагменти трубопроводу оборотної води, який пропрацював на ЗАТ "Севєродонецьке об'єднання АЗОТ" 30 років. З цих сталей були виготовлені зразки, що були піддані електрохімічним дослідженням.

Результати електрохімічних досліджень вихідної і деградованої сталей марок 09Г2С. Стаціонарний потенціал (E_{st}) сталі 09Г2С, який стабілізується продовж 15 - 20 хв. експозиції у 3% -му водному розчині хлориду натрію (рис.2), зміщується в бік від'ємних значень по осі потенціалу. Виявлено, що стаціонарний потенціал деградованої сталі ($-1,01$ В) є більш

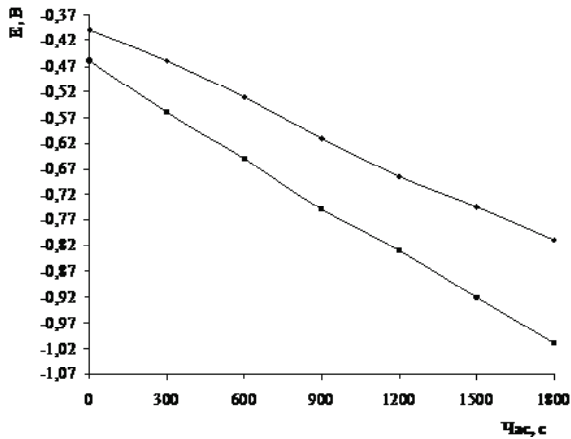


Рис. 2. Часові залежності потенціалу вихідної (1) і деградованої (2) сталей 09Г2С в середовищі 3%-го водного розчину хлориду натрію (NaCl).

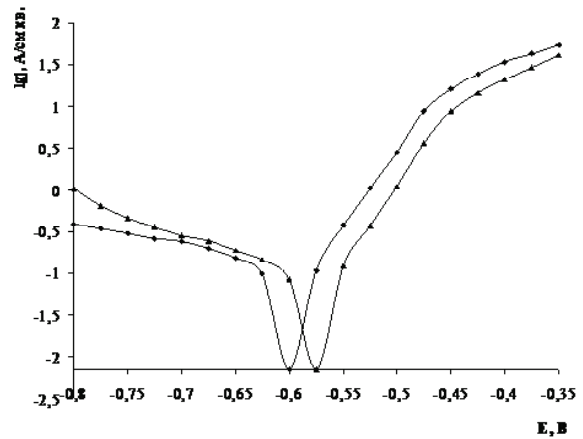


Рис. 3. Поляризаційні криві вихідної (1) і деградованої (2) сталей 09Г2С в середовищі 3%-го водного розчину хлориду натрію (NaCl).

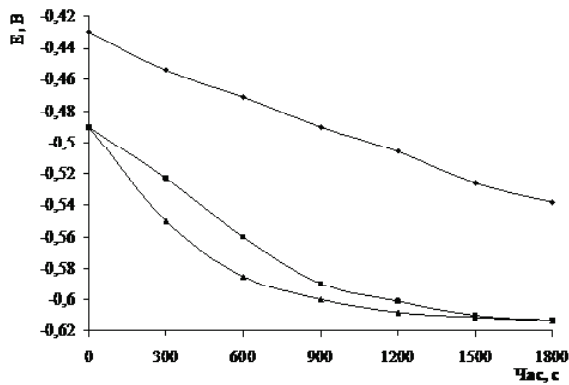


Рис. 4. Часові залежності потенціалу вихідної (1) і деградованих сталей марки 20 ТОВ „Лінос” (2) і ЗАТ „Севєродонецьке об’єднання Азот” (3) в середовищі 3%-го водного розчину хлориду натрію (NaCl).

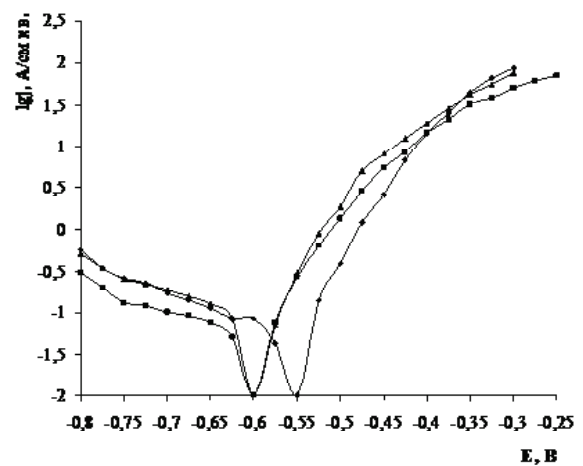


Рис. 5. Поляризаційні криві вихідної (1) і деградованих сталей марки 20 ТОВ „Лінос” (2) і ЗАТ „Севєродонецьке об’єднання Азот” (3) в середовищі 3%-го водного розчину хлориду натрію (NaCl).

від’ємним, ніж у вихідної сталі ($-0,81$ В), що свідчить про її вищу корозійну активність у даному середовищі.

На рис. 3 наведені поляризаційні криві досліджуваної сталі 09Г2С. Встановлено, що ця сталь у даному розчині (рис. 3) знаходиться в активному стані, причому корозійна активність деградованої сталі вища, ніж у вихідної. На графіку чітко виражено зміщення потенціалу деградованої сталі в бік від’ємних значень від початкового потенціалу (потенціалу корозії $-E_{кор}$). Для експлуатованої сталі також характерним є збільшення анодного струму розчинення металу. А різниця потенціалу корозії між

зразками вихідної і деградованої сталі, становила $0,025$ В (25 мВ). Це свідчить про те, що більш корозійно тривким є матеріал вихідної сталі.

Таким чином, після проведених електрохімічних досліджень було виявлено, що деградована сталь 09Г2С має більш низький стаціонарний потенціал та менший потенціал корозії, ніж вихідна. Це означає, що експлуатована сталь є менш корозійно тривким матеріалом, тобто корозійний процес в ній буде протікати значно швидше.

Результати електрохімічних досліджень вихідної і деградованих сталей марок 20.

Стационарний потенціал ($E_{ст}$) сталі 20, який стабілізується продовж 15-20 хв. експозиції у 3%-му водному розчині хлориду натрію (рис. 4), зміщується в бік від'ємних значень по осі потенціалу. Виявлено, що стаціонарні потенціали деградованої сталі (крива 2 = $-0,613$ В і крива 3 = $-0,614$ В) є більш від'ємним, ніж у вихідної сталі ($-0,538$ В), що свідчить про її вищу корозійну активність у даному середовищі.

На рис. 5 наведені поляризаційні (анодно-катодні) криві досліджуваної сталі 20. Установлено, що ця сталь у даному розчині (рис. 5) знаходиться в активному стані, причому корозійна активність деградованих сталей вища, ніж вихідної. На графіку чітко виражено зміщення потенціалу деградованих сталей в бік від'ємних значень від початкового потенціалу (потенціалу корозії – $E_{кор}$). Для експлуатованих сталей характерним є збільшення анодного струму розчинення металу. А різниця потенціалу між зразками вихідної і деградованих сталей становила 0,05 В (50 мВ). Це свідчить про те, що

більш корозійно тривким є матеріал вихідної сталі.

Виявлено, що деградована сталь 20 має більш низький стаціонарний потенціал та менший потенціал корозії, ніж вихідна. Це означає, що досліджені експлуатовані сталі є менш корозійно тривкими матеріалами, тобто корозійний процес в них буде протікати значно швидше.

Після проведення електрохімічних досліджень сталь 20 була піддана мікроструктурному дослідженню (рис. 6).

Зафіксовано, що в нормальній феритоперлітній структурі вуглецевих сталей (рис. 6.а) перліт має пластинчасту або зернисту будову. В деградованій структурі (рис. 6.б, рис. 6.в) спостерігається розпад перліту, його стероїдизація, карбідна складова перліту уходить на границі зерен. Відбувається коагуляція карбідів, збільшується товщина границь зерен і кінцева структура – ферит плюс карбідна сітка.

Таблиця 1. Твердість зразків зі сталі 20.

Вид сталі	Величина твердості, <i>HV</i>				Середня твердість, \overline{HV}
	111	112	114	115	
Вихідна сталь	111	112	114	115	113
ТОВ «Лінос», 20 років в експлуатації	110	121	127	139	124
ЗАТ «СО Азот», 30 років в експлуатації	121	141	157	195	153

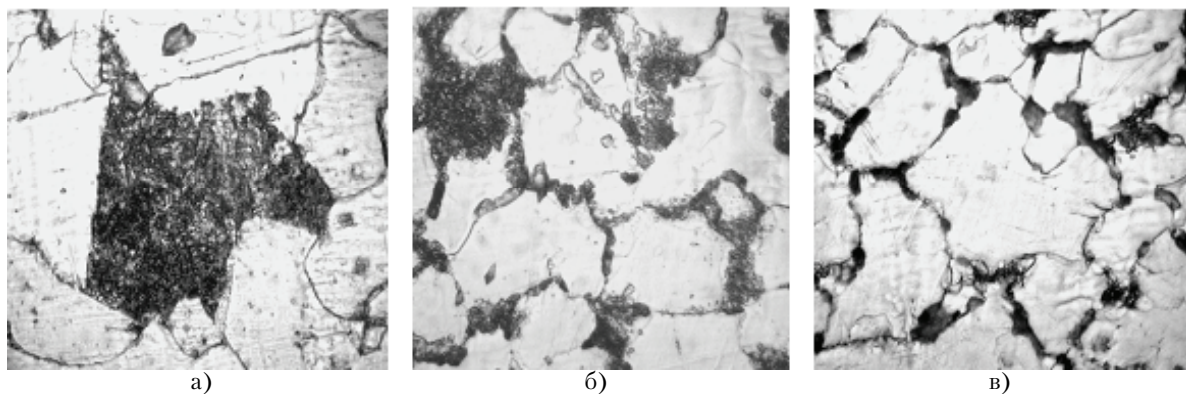


Рис. 6. Структурні зміни сталей 20: а – вихідна сталь; б – деградована сталь ТОВ "Лінос" 20 років; в – деградована сталь ЗАТ „Северодонецьке об'єднання Азот" 30 років.

Такого роду структура сталі має місце при тривалому експлуатуванні при температурах відпуску 300°C і більше.

В сталях, які працюють при температурах нижче ніж 100°C, видимих в оптичному мікроскопі змін не спостерігається.

Дослідження на твердість вихідної і деградованих сталей марок 20. Дослідження на твердість даних зразків проводились твердоміром ТК-2 з кулькою діаметром 1,580 мм за шкалою HRB. Результати замірів наведені в таблиці 1.

Виявлено, що у сталей після тривалої експлуатації розбіжність замірів суттєво більша, ніж у вихідної сталі. Коли у вихідної сталі різниця між максимальним і мінімальним значенням складає чотири одиниці, то після 20 років експлуатації – 29 одиниць, а після 30 років – 74 одиниці. Одночасно зростає і середнє значення твердості – 113, 124, 153 відповідно. Тобто зміна величини твердості теж певною мірою може свідчити про деструктивні процеси, що відбуваються у сталі.

Висновки

Реєстрація електрохімічних характеристик впродовж тривалого часу може адекватно відтворювати деградаційні процеси у малолегованих і вуглецевих сталях.

Електрохімічні дослідження деградованих сталей довели, що стаціонарні потенціали сталі 09Г2С і сталі 20 після тривалої експлуатації суттєво менші порівняно з вихідними сталями. Установлено, що потенціал корозії деградованої сталі 09Г2С зміщений на 25 мВ і на 50 мВ у сталі 20 у бік від'ємного потенціалу. Тенденція до зміщення потенціалу у від'ємний бік є спільною для всіх досліджуваних зразків сталей після тривалої експлуатації.

Для всіх сталей після тривалої експлуатації відмічено збільшення анодного струму порівняно з вихідними сталями, але діапазон змін різний і, напевно, залежить від умов експлуатації сталі.

Проведені дослідження показали, що сталі конструкційних марок після тривалої експлуатації більш піддані електрохімічній корозії в середовищі електролітів, ніж вихідні сталі. Тобто експлуатовані сталі є менш стійкими до дії агресивного середовища.

При металографічних дослідженнях і вимірах твердості сталі 20 виявлено, що в деградованих сталях спостерігається розпад перліту і коагуляція карбідів. А зміна величини твердості адекватно залежить від деструктивних процесів у структурі сталі.

До задач, що підлягають подальшому вивченню і узагальненню, належить співставлення змін механічних і електрохімічних величин.

Дана робота дозволила не тільки комплексно порівняти характеристики деградованих та вихідних сталей марок 09Г2С і 20, але й намітити шляхи для подальшого узагальнення змін, що відбуваються у деградованих сталях з метою забезпечення безаварійної експлуатації обладнання і апаратури в нафтопереробній і хімічній галузях промисловості.

Література

1. Похмурський В.І. Корозійна втома металів і сплавів / В.І. Похмурський, М.С. Хома // Львів. – Сполом, 2008. - 299 с.
2. Дослідження процесу старіння сталі 09Г2С / О.Г. Архипов, В.А. Борисенко, М.С. Хома [та ін.] // Вісник СНУ ім. В.Даля. – 2007. – № 11, Ч.2. – С. 24-30.
3. Архипов О. Оцінка ступеня деградації сталей комплексом механічних характеристик / О. Архипов // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2008. – Спец. випуск № 7. – С.744-748.
4. Архипов О.Г. Зміни властивостей низьколегованих сталей внаслідок процесу старіння / О.Г. Архипов, В.А. Борисенко, Н.І. Галабурда // Східноєвропейський журнал передових технологій. – 2007. – № 5. – С. 53-58.
5. Вплив експлуатації сталі Х52 на корозійні процеси у модельному розчині газового конденсату / О.Т. Цирюльник, З.В. Слободян, О.Г. Звірко [та ін.] // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2008. – № 5. – С. 29-37.
6. Електрохімічна оцінка експлуатаційної деградації авіаційного алюмінієвого сплаву / Г.М. Никифорчин, О.П. Осташ, О.Т. Цирюльник [та ін.] // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2008. – № 2. – С.87-91.
7. Effect of Solution Composition and electrochemical potential in Stress corrosion Cracking of X-52 Pipeline Steels / R.B. Rebak, Z. Yia, R. Fafruddin, Z. Szklarska-Smialowska // Ibid. – 1996. – 52, №5. – P. 396-405.
8. Cosham A. Best practice for the assessment of defects in pipelines - Corrosion / A. Cosham, P. Hopkins, K.A. Macdonald, // Ibid. – 2007. – 14, Issue 7. – P. 1245-1265.
9. Лучко Й.Й. Методи підвищення корозійної стійкості та довговічності бетонних та залізобе-

тонних конструкцій і споруд / Й.Й. Лучко, І.І. Глагола, Б.Л. Назарович // Львів. — Каменярь, 1999. — 229 с.

10. Мелехов Р.К. Конструкційні матеріали енергетичного обладнання (властивості, деградації) /

Р.К. Мелехов, В.І. Похмурський // К. — Наук. думка, 2003. — 384 с.

11. Андрейкив А.И. Усталостное разрушение и долговечность конструкций / А.И. Андрейкив, А.И. Дюрчук // К. — Наук. думка, 1992. — 183 с.

Архипов Олександр Геннадійович — к.т.н., доцент, завідувач кафедри загальних технічних дисциплін Технологічного інституту (м. Северодонецьк) Східноукраїнського національного університету імені В. Даля. Член Української асоціації корозіоністів. Наукові інтереси: корозійно-механічні пошкодження конструкцій, корозіометрія, захист конструкцій від вібрацій.

Заїка Раїса Григорівна — к.т.н., завідувач кафедри загальної та фізичної хімії, декан хімічного факультету Технологічного інституту (м. Северодонецьк) Східноукраїнського національного університету імені В. Даля. Наукові інтереси: властивості дисперсних систем; моніторинг корозії — процеси деградації сталі.

Зінченко Ольга Валентинівна — к.т.н., старший викладач кафедри загальної та фізичної хімії Технологічного інституту (м. Северодонецьк) Східноукраїнського національного університету імені В. Даля. Наукові інтереси: моніторинг корозії — безперервний контроль стану об'єктів та визначення швидкості їхнього руйнування; покращення властивостей алюмінію за рахунок хімічної пасивації.

Ковальов Даниїл Олександрович — студент механічного факультету Технологічного інституту (м. Северодонецьк) Східноукраїнського національного університету імені В. Даля механічного факультету. Наукові інтереси: надійна експлуатація металевих обладнання хімічних та нафтопереробних виробництв, корозійний моніторинг апаратури та обладнання.

Архипов Александр Геннадиевич — к.т.н., доцент, заведующий кафедрой общих технических дисциплин Технологического института (г. Северодонецк) Восточногоукраинского национального университета имени В. Даля. Член Украинской ассоциации коррозионистов. Научные интересы: коррозионно-механические повреждение конструкций, коррозиометрия, защита конструкций от вибраций.

Заика Раиса Григорьевна — к.т.н., заведующий кафедрой общей и физической химии, декан химического факультета Технологического института (г. Северодонецк) Восточногоукраинского национального университета имени В. Даля. Научные интересы: свойства дисперсных систем; мониторинг коррозии — процессы деградации стали.

Зинченко Ольга Валентиновна — к.т.н., старший преподаватель кафедры общей и физической химии Технологического института (г. Северодонецк) Восточногоукраинского национального университета имени В. Даля. Научные интересы: мониторинг коррозии — непрерывный контроль состояния объектов и определения скорости их разрушения; улучшение свойств алюминия за счет химической пассивации.

Ковалёв Даниил Александрович — студент механического факультета Технологического института (г. Северодонецк) Восточногоукраинского национального университета имени В. Даля механического факультета. Научные интересы: надёжная эксплуатация металлического оборудования химических и нефтеперерабатывающих производств, коррозионный мониторинг аппаратуры и оборудования.

Arhipov Olexander Gennadievych – Ph.D. (Eng.), an Associate Professor, Head of the Department of the General Engineering Disciplines of the Technological Institute (Severodonetsk) of the East-Ukrainian National V.I. Dal' University. A Member of the Ukrainian Association of Corrosionists. Scientific interests: corrosion and mechanical damages of structures, corrosion-metry, vibration protection of structures.

Zaika Raisa Grygoriyevna – Ph.D. (Eng.), Head of the Department of General and Physical Chemistry, Dean of the chemical faculty of the Technological Institute (Severodonetsk) of the East-Ukrainian National V.I. Dal' University. Scientific interests: properties of dispersion systems; corrosion monitoring, processes of steel degradation.

Zinchenko Ol'ga Valentynivna – Ph.D. (Eng.), a senior teacher of the Department of General and Physical Chemistry, Dean of the chemical faculty of the Technological Institute (Severodonetsk) of the East-Ukrainian National V.I. Dal' University. Scientific interests: corrosion monitoring – a continuous control of the state of objects and determination of their destruction rate; improvement of aluminum properties at the account of chemical passivation.

Kovalyov Daniyil Oleksandrovych – a student of the Mechanical Faculty at the Technological Institute (Severodonetsk) of the East-Ukrainian National V.I. Dal' University. Scientific interests: a reliable operation of metallic equipment at oil-refining and chemical enterprises, corrosion monitoring of the apparatuses and equipment.