

ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ
«НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ И
ГАЗОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ – ГАЗПРОМ ВНИИГАЗ»
ООО «ГАЗПРОМ ВНИИГАЗ»

На правах рукописи



АШАРИН СЕРГЕЙ НИКОЛАЕВИЧ

**РАЗРАБОТКА КРИТЕРИЕВ И МЕТОДОВ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ
МОРСКИХ ГАЗОПРОВОДОВ**

Специальность:

25.00.19 – «Строительство и эксплуатация нефтегазопроводов, баз и хранилищ»

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата технических наук

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ:

кандидат технических наук

Д.Н. Запевалов

Москва - 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
Глава 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ МОРСКИХ СТАЛЬНЫХ НЕФТЕГАЗОПРОВОДНЫХ СИСТЕМ.....	11
1.1 Коррозия морских трубопроводов.....	11
1.2 Факторы, определяющие протекание коррозионных процессов в морских условиях.....	12
1.2.1 Влияние солесодержания и рН на скорость коррозии, плотность тока и потенциал защиты трубных сталей в морской воде.....	15
1.2.2 Влияние температуры на скорость коррозии, плотность тока и защитный потенциал трубных сталей в морской воде.....	18
1.2.3 Влияние скорости потока электролита на скорость коррозии трубных сталей и необходимые для защиты нефтегазопроводных сооружений плотность тока и потенциал.....	23
1.2.4 Влияние напряженного состояния трубной стали на ее коррозионное поведение в морских средах и необходимые для защиты потенциал и плотность тока.....	28
1.2.5 Факторы, влияющие на коррозию бетона и стали в морских средах, способы защиты и необходимый защитный потенциал и плотность тока.....	31
1.2.5.1 Коррозия бетона.....	31
1.2.5.2 Коррозия сталей в бетоне.....	32
1.2.5.3 Способы и критерии защиты от коррозии сталей в бетоне.....	36
1.2.6 Одновременное воздействие нескольких факторов на скорость коррозии углеродистых сталей в морской воде.....	37
1.3 Критерии защищенности от коррозии морских нефтегазопроводных сооружений.....	40
1.3.1 Критерии защищенности от коррозии морских нефтегазопроводных сооружений и анализ основных нормативных документов.....	40

1.3.2 Электрохимический потенциал как критерий защиты от коррозии стальных нефтегазопроводных сооружений.....	43
1.3.3 Плотность тока катодной защиты.....	48
Глава 2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА.....	53
2.1 Методика оценки параметров защиты от коррозии обетонированных трубопроводов.....	53
2.1.1 Подготовка к проведению исследований.....	53
2.2 Методика оценки влияния механической нагрузки на коррозионно-электрохимические характеристики малоуглеродистой трубной стали.....	60
2.3 Методика оценки степени влияния трех факторов (температуры, скорости потока и солености) на скорость коррозии и параметры защищенности от коррозии трубной стали в модельной морской воде.....	64
2.3.1 Методика исследования свойств стали с использованием трехэлектродного датчика линейного поляризационного сопротивления.....	64
2.3.2 Методика исследования свойств трубной стали с использованием электрохимической ячейки.....	72
2.4 Методика оценки степени влияния четырех факторов (температуры, скорости потока, солености и напряженного состояния) на скорость коррозии и параметры защищенности от коррозии малоуглеродистой стали в модельной морской воде.....	77
Глава 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	88
3.1 Экспериментальная оценка степени защищенности от коррозии обетонированных трубопроводов.....	88
3.1.1 Режим без наложения тока катодной защиты.....	88
3.1.2 Режим катодной поляризации.....	90
3.2 Экспериментальная оценка влияния механической нагрузки на коррозионно-электрохимические характеристики малоуглеродистой трубной стали.....	92
3.3 Экспериментальная оценка степени влияния трех факторов (температуры, скорости потока и солености) на скорость коррозии трубной стали в модельной морской воде.....	95

3.4 Экспериментальная оценка степени влияния трех факторов (температуры, скорости потока и солености) на электрохимические характеристики и на скорость коррозии трубной стали в модельной морской воде.....	97
3.5 Экспериментальная оценка степени влияния четырех факторов (температуры, скорости потока, солености и напряженного состояния) на скорость коррозии и параметры защищенности от коррозии малоуглеродистой стали в модельной морской воде.....	105
3.6 Анализ полученных результатов для трехфакторного и четырехфакторных экспериментов.....	114
Глава 4. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ РАБОТЫ, ВОШЕДШИЕ В РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ПРИМЕНЕНИЮ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ЗАЩИТЫ МОРСКИХ НЕФТЕГАЗОПРОВОДНЫХ СИСТЕМ ПАО «ГАЗПРОМ».....	117
4.1 Р Газпром 9.2-026-2014 Защита от коррозии. Руководство по организации электрохимической защиты морских трубопроводов ОАО «Газпром».....	117
4.2 Р Газпром 9.2-032-2014 Защита от коррозии. Руководство по организации электрохимической защиты портовых сооружений ОАО «Газпром».....	118
4.3 Р Газпром 9.2-034-2014 Защита от коррозии. Руководство по организации электрохимической защиты подводных добычных комплексов ОАО «Газпром».....	119
4.4 Р Газпром 9.2-033-2014 Защита от коррозии. Руководство по организации электрохимической защиты морских платформ ОАО «Газпром».....	120
4.5 Р Газпром 9.4-037-2014 Защита от коррозии. Технические требования к системам коррозионного мониторинга морских трубопроводов ОАО «Газпром».....	121
4.6 Р Газпром 9.4-037-2014 Защита от коррозии. Технические требования к системам коррозионного мониторинга портовых сооружений ОАО «Газпром».....	122

4.7 Р Газпром 9.4-040-2014 Защита от коррозии. Технические требования к системам коррозионного мониторинга подводных добычных комплексов ОАО «Газпром».....	123
4.8 Р Газпром 9.5-053-2016 Оборудование и технические средства для комплексного дистанционного мониторинга морских участков трубопроводов большего диаметра. Основные технические требования.....	124
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	125
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	128
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	145

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Для морских нефтегазопроводных систем в настоящее время используют пассивную (лакокрасочные и защитные покрытия) и активную защиту от коррозии. Активная защита состоит в наложении катодного тока, замедляющего коррозию трубопроводов до допустимых величин. Для оценки степени защиты от коррозии существуют такие критерии как потенциал сооружения, измеренный относительно эталонного электрода сравнения, и плотность тока катодной защиты. Оценка потенциала сооружения, как правило, является основным критерием эффективности защиты от коррозии. Нормирование плотности защитного тока в практике отечественной противокоррозионной защиты зачастую не используется. Однако, ряд зарубежных авторов указывают, что для достижения необходимого уровня защиты от коррозии требуется определенная плотность тока.

В научных публикациях описан ряд факторов, оказывающих влияние на скорость коррозии и, соответственно, на плотность тока защиты в морской воде. Этими факторами являлись: температура, соленость, скорость потока морской среды и напряженное состояние стали нефтегазопроводных систем. Рядом исследователей были изучены степени влияния каждого фактора по отдельности. Так как море является многофакторной системой, следовательно, актуальным являлось изучение одновременного воздействия этих факторов на коррозионные и электрохимические характеристики малоуглеродистой трубной стали. Под электрохимическими и коррозионными характеристиками подразумеваются: критерии защитного потенциала и плотности тока защищаемого сооружения, смещение потенциала относительно стационарного для достижения необходимого уровня защиты от коррозии, а также стационарный потенциал и скорость коррозии.

Целью работы является разработка критериев и методов защиты от коррозии морских газопроводов, добывающих платформ и подводных стальных сооружений, в том числе обетонированных, с учетом воздействия факторов окружающей среды и специфики морских условий.

Основные задачи исследований

- выявление значимости факторов, влияющих на коррозионно-электрохимические характеристики малоуглеродистой стали для подводных трубопроводов в различных морских условиях;

- экспериментальная проверка методов контроля коррозионного состояния и осуществимости электрохимической защиты обетонированных трубопроводов в модельных средах;

- исследование электрохимических свойств малоуглеродистых трубных сталей в модельной морской воде в условиях физического нагружения образцов, приводящего к возникновению упругих деформаций различной интенсивности;

- усовершенствование методов и критериев электрохимической защиты морских нефтегазопроводных систем.

Научная новизна полученных результатов

Впервые определена возможность контроля коррозионного состояния обетонированных трубопроводов типа «труба в трубе» в морской воде.

Создана и запатентована установка исследования электрохимических свойств стали в движущихся средах.

Исследована степень влияния значимых коррозионных факторов (температуры, скорости потока, солености и напряженного состояния металла) на электрохимические свойства малоуглеродистой трубной стали в модельной морской воде и доказано, что при увеличении скорости движения электролита значения параметров плотности тока защиты от коррозии должны иметь повышенные значения по сравнению со статичной средой.

Проведен регрессионный анализ для определения коэффициентов значимости коррозионных факторов на скорость коррозии в морской воде. По результатам исследований выявлены зависимости скорости коррозии стали, защитного потенциала и плотности тока защиты от переменных величин коррозионных факторов окружающей среды, что позволяет рассчитывать усовершенствованные параметры электрохимической защиты морских

нефтегазопроводных систем от коррозии, зависящие от меняющихся морских условий внешней среды.

Теоретические основы и методы диссертационного исследования

При проведении диссертационного исследования применялись методы теоретических и экспериментальных изысканий, а именно анализ существующих методов и критериев электрохимической защиты морских нефтегазопроводных объектов, компьютерное моделирование установки для исследования электрохимических свойств стали в движущихся средах, математическое планирование эксперимента, проведение лабораторного исследования, регрессионный анализ полученных данных, а так же создание компьютерной программы, производящей расчет электрохимических характеристик исследуемой стали в пределах изученных факторных диапазонов.

Защищаемые положения

1. Экспериментальное подтверждение возможности защиты от коррозии катодным током трубопроводов с утяжеляющими покрытиями в металлополимерной оболочке и уложенных в морскую воду через неизолированные торцевые поверхности утяжеляющего покрытия на каждой трубе.

2. Методы и технические средства для экспериментальной оценки влияния факторов, отвечающих за агрессивность среды (температура, скорость потока, соленость и напряженное состояние стали), на коррозионно-электрохимические характеристики трубных сталей при расположении образцов вдоль и поперек течения морской воды.

3. Экспериментальное обоснование критериев электрохимической защиты от коррозии морских нефтегазопроводных систем при различном сочетании факторов с построением регрессионных уравнений, позволяющих определять величины защитных токов и потенциалов во всех исследованных диапазонах значений коррозионных факторов.

Степень достоверности результатов проведенных исследований

Достоверность исследования обоснована обобщением имеющихся в научной литературе базисов теоретических и практических данных по электрохимической защите морских объектов отечественных и зарубежных авторов. В результате эксперимента и анализа измеренных значений получены данные электрохимических свойств стали в различных факторных диапазонах, имеющие общую основу и коррелирующиеся с опубликованными результатами исследований ученых в этой области.

Практическая значимость

Результаты работы использованы при разработке рекомендаций по применению электрохимической защиты морских нефтегазопроводных систем: Р Газпром 9.2-026-2014 Защита от коррозии. Руководство по организации электрохимической защиты морских трубопроводов ОАО «Газпром»; Р Газпром 9.2-032-2014 Защита от коррозии. Руководство по организации электрохимической защиты портовых сооружений ОАО «Газпром»; Р Газпром 9.2-034-2014 Защита от коррозии. Руководство по организации электрохимической защиты подводных добычных комплексов ОАО «Газпром»; Р Газпром 9.2-033-2014 Защита от коррозии. Руководство по организации электрохимической защиты морских платформ ОАО «Газпром»; Р Газпром 9.4-037-2014 Защита от коррозии. Технические требования к системам коррозионного мониторинга морских трубопроводов ОАО «Газпром»; Р Газпром 9.4-037-2014 Защита от коррозии. Технические требования к системам коррозионного мониторинга портовых сооружений ОАО «Газпром»; Р Газпром 9.4-040-2014 Защита от коррозии. Технические требования к системам коррозионного мониторинга подводных добычных комплексов ОАО «Газпром»; Р Газпром 9.5-053-2016 Оборудование и технические средства для комплексного дистанционного мониторинга морских участков трубопроводов большего диаметра. Основные технические требования.

Апробация работы

Основные научные положения диссертации докладывались на IV Международной конференции «Освоение ресурсов нефти и газа российского шельфа:

Арктика и Дальний Восток «ROOGD-2012»» (ООО «Газпром ВНИИГАЗ», 2012), на Международной конференции «Противокоррозионная защита – ключ к энергетической и экологической безопасности» (РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, 2013г.), на VI Международной научно-технической конференции «Газотранспортные системы: настоящее и будущее «GTS-2015»» (Газпром ВНИИГАЗ, 2015г.) и на III международной конференции «Фундаментальные аспекты коррозионного материаловедения и защиты металлов от коррозии» (ИФХ РАН, 2016г.).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 16 научных работ, 6 из них входят в «Перечень...» ВАК Минобрнауки РФ, 2 патента на полезные модели и 1 патент на изобретение.

Объем и структура работы

Диссертация состоит из введения, 4-х глав, выводов, изложена на 145 страницах, содержащих 36 рисунков, 33 таблицы, 181 наименование в списке использованных источников, и приложения.

Глава 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ МОРСКИХ СТАЛЬНЫХ НЕФТЕГАЗОПРОВОДНЫХ СИСТЕМ

1.1 Коррозия морских трубопроводов

В связи с повышением мирового энергопотребления перед Россией особо остро встала задача добычи и доставки углеводородов [1].

Самым экономически обоснованным способом доставки углеводородов был, и на сегодняшний момент является, газопроводный транспорт. Из-за различных факторов (в том числе экономических и геополитических) возникла необходимость вводить в строй новые нитки газопроводов. Трубопроводы зачастую стали прокладываться и эксплуатироваться в сложных природно-климатических условиях. Тем самым, возросли требования к их надежности.

Во второй половине 20-го века стало ясно, что сухопутные месторождения в будущем не смогут обеспечить всего необходимого спроса на углеводороды. По этой причине появилась необходимость разработки новых месторождений, находящихся на прибрежных территориях или в акваториях морей. Долгое время поиски газа проводились на Каспийском море, так же проводились исследования в акваториях Черного, Азовского, Балтийского и Охотского морей [2].

При эксплуатации морских сооружений в основном используется высокотехнологичное оборудование. Несмотря на это, аварийность на участках подводных газопроводов и на морских платформах довольно высока [3]. До 50% аварий, например, на морских трубопроводах происходит по причине наружной и внутренней коррозии. При этом скорость равномерной коррозии конструкционных сталей в морских условиях без применения специальных мер защиты, в частности в зоне брызг, достигает более 1, а питтинговой – более 3,7 мм/год [4].

Одной из статей затрат на транспортировку нефти и газа в морских условиях является противокоррозионная защита стальных конструкций, отсутствие которой приводит к расходу металла и выходу из строя сооружений и оборудования. Финансовые потери в результате коррозионных разрушений в странах с развитой

промышленностью составляют 4-5% национального дохода. В связи с высокими затратами на ремонт подводных морских сооружений и особенностями эксплуатации в этой среде, возросли требования к электрохимической защите от коррозии. Поэтому важность решения проблемы появления и предотвращения коррозии имеют большое значение, увеличивающееся по мере наращивания прогресса в различных промышленных областях [5].

Проектирование и контроль [6] [7] противокоррозионной защиты морских сооружений требует четкого понимания причин, которые влияют на скорость коррозионных процессов на поверхности сталей. Так как металлические части подводных сооружений являются химически активными, то они, контактируя с внешней средой, подвергаются коррозии [8].

Основной причиной появления коррозии является разрушение лакокрасочного покрытия [9]. Эти процессы можно свести к минимуму, если исключить ряд таких причин, связанных с человеческим фактором как:

- а) неверная оценка коррозионной агрессивности подводной среды, допущенная на стадии проектирования электрохимической защиты;
- б) некачественно выполненные работы;
- в) некачественное защитное покрытие;
- г) другие причины, зачастую не учитываемые при проектировании.

1.2 Факторы, определяющие протекание коррозионных процессов в морских условиях

Осуществление электрохимической защиты морских нефтегазопроводных систем и контроль их коррозионного состояния требует особого подхода. В большинстве атмосфер, исключая сильно агрессивные, скорость коррозии металлов в среднем меньше, чем скорость коррозии в почвах или природных водах [11]. Единственным не драгоценным металлом, который устойчивее нержавеющей стали и не подвержен коррозии в морской воде является титан [10]. Но создание подводных инфраструктур из титана не может быть реализовано из-за больших

затрат на его производство. Определяющее влияние на защищенность от коррозии стальных сооружений оказывает совместное действие различных факторов [11] - [14], обуславливающих коррозионные характеристики стали в морской воде.

Морская вода — это хорошо аэрированный электролит (содержание кислорода от 11 до 6 мг/кг в диапазоне температур 0 – 30 °С) высокой электропроводности с рН в пределах 7,2...8,6. Обычно, в морской воде скорость коррозии стали соответствует значениям в 0,1 - 1 мм/год [15], [16]. Основным фактором коррозионной агрессивности водной среды является кислород. Кислород является основным деполяризатором коррозионных процессов в водных средах [11]. Однако, не концентрация кислорода является решающим фактором коррозионной активности, а только взаимодействие совокупности причин [17]. Наиболее известные факторы [18] и их влияние на коррозионные процессы углеродистых и низколегированных сталей в морской воде приведены в таблице 1. Таблица 1 - Список наиболее известных факторов морской воды и их влияние на коррозионные процессы углеродистых и низколегированных сталей [18]

Фактор	Воздействие на начальную скорость коррозии	Воздействие на долгосрочную скорость коррозии
Бактерии [11]	Нет данных	Нет данных
Биомасса	Нет данных	Нет данных
Кислород	Сильное (прямо пропорционально)	Нет данных
Углекислый газ	Нет данных	Слабое
Соленость	Сильно (обратно пропорционально)	Нет данных
рН	Не воздействует	Не воздействует
Растворимые отложения	Не воздействует	Не воздействует
Загрязняющие вещества	Иногда	Иногда
Температура	Сильно	Сильно
Давление воды	Не воздействует	Не воздействует
Взвеси (твердые частицы)	Не воздействует	Не воздействует
Волновое воздействие	Сильно	Нет данных
Скорость потока	Сильно	Нет данных
Нагрузка [19], [10]	Слабо	Нет данных

Факторами, непосредственно влияющими на концентрацию кислорода в водной среде, являются: уровень рН, соленость, скорость течения и температура воды [20], [21].

Различают следующие виды морской коррозии углеродистых и низколегированных сталей: равномерная и неравномерная сплошная коррозия; язвенная, питтинговая и коррозия пятнами, местная коррозия; структурно – компонентно - избирательная или межкристаллитная коррозия. Сильнее всего морские гидротехнические сооружения подвержены неравномерной коррозии [22].

В особо жестких условиях металл находится на границе раздела воды и воздуха, например, в зоне ватерлинии судов, где находится зона переменного смачивания. Брызги воды также оказывают сильное влияние на скорость коррозии. Глубина зон переменного смачивания может быть различной, например, высота брызг в Северном море обычно составляет до 10 м, а в Южно-Китайском море эта глубина обычно составляет 1 м [23].

Щели, зазоры и другие незащищенные элементы конструкций также приводят к усилению коррозии [24]. Например [25], из-за ошибки, допущенной на одной из платформ в Мексиканском заливе, которая заключалась в отсутствии подключенной электрохимической защиты к сваям в приливной зоне всего на несколько дней, коррозия незащищенной стали составила более 1 мм/год, вследствие чего сталь быстро подверглась разрушению. Эти цифры подтверждаются практическими данными [26], зачастую показывающими, что воздействие коррозии в приливной зоне натуральной морской воды выше, чем в описанных в различной литературе лабораторных исследованиях. Обследования [27] коррозионных повреждений незащищенных гидротехнических конструкций Каспия в зоне переменного смачивания по истечению 25-30 лет эксплуатации выявило, что толщина слоя коррозионных отложений опор составила от 7 до 12 мм. В другом исследовании [22] сообщаются данные о расчетных скоростях коррозии частей плавучих установок бурения и морских стационарных платформ. Из данных следует, что скорость коррозии изменяется в пределах от 0,1 мм/год до 0,16 мм/год, с максимумом, находящимся по уровню ватерлинии. Также говорится о том, что

расчетная скорость коррозии у плавучих буровых установок оказалась ниже, чем коррозия стенки трубы $\varnothing 1020 \times 11$, соответствующая ГОСТ 10704-91 [28] из Ст 3 по ГОСТ 10706-76 [29]. Авторы связывают это с наличием прокатной окалины под лакокрасочным покрытием или с нарушениями какой-либо из процедур подготовки противокоррозионного покрытия.

Глубина погружения также оказывает большое влияние на скорость коррозии. При увеличении глубины погружения скорость коррозии резко уменьшается в связи с тем, что содержание кислорода в воде понижается и его доступ к металлу является ограниченным [30]. Для определения скорости коррозии в определенных глубоководных местах мирового океана существует много методик. Наиболее интересная, на мой взгляд, это получение данных скорости коррозии путем исследования затонувших судов. При помощи этой методики можно получить информацию о различных сталях и сплавах, которые в полной мере продолжительное время подвергались воздействию агрессивных внешних сред [31].

1.2.1 Влияние солесодержания и рН на скорость коррозии, плотность тока и потенциал защиты трубных сталей в морской воде

В пределах 4...10 рН скорость коррозии имеет зависимость исключительно от кислородной диффузии к открытым катодным поверхностям. Основным барьером диффузии является оксид железа (II) в виде пленки, постоянно обновляющейся при коррозионном процессе. Вне зависимости от уровня рН воды в этих пределах поверхность железа всегда будет иметь контакт с щелочным раствором, обогащенным оксидом железа с рН примерно равным 9,5. Вследствие этого незначительные модификации химического состава стали, механическая и термическая обработка не приведут к изменениям коррозионных свойств металла, при присутствии диффузионной пленки. Так как у большинства природных вод рН находится в диапазоне от 4 до 10, то любое железо, находящееся в пресной или морской воде, будь то низколегированная сталь, малоуглеродистая, углеродистая или высоко углеродистая сталь, чугун, кованое железо, холоднокатаная малоуглеродистая сталь и др. будут обладать почти одинаковой скоростью

коррозии [11]. Большое количество данных для разных типов железа и стали подтверждают этот вывод [27], [32], [33]. Исходя из вышесказанного, нет необходимости учитывать влияние рН на скорость коррозии в природных средах.

Морская вода – раствор, который насыщен, помимо остальных элементов, растворенными минеральными веществами (солями) [34]. Главную роль среди этих солей играет хлорид натрия [35]. Концентрация хлорида натрия является определяющим фактором скорости коррозии в морской воде. В материалах [36] сообщается, что скорость коррозии возрастает и достигает своего пика при концентрации примерно 30 - 40 грамм соли на килограмм воды (3 - 4% раствор NaCl), однако авторами [37] показано, что увеличение концентрации NaCl с 0,01% до 0,19% практически не влияет на изменение скорости коррозии.

Средняя соленость в мировых морях и океанах колеблется от 3 до 39 грамм соли на килограмм воды (0,3 - 3,9 %). Соленость в различных частях мирового океана зависит от гидрометеорологических, физико-географических и океанологических факторов. Сильнейшее значение имеют: испарение воды с поверхности океанов, процессы таяния льдов, ледообразования, осадки и перемешивание слоев воды, горизонтальное и вертикальное [34]. При повышении глубины погружения соленость воды повышается. Например, в исследованиях [38] в Мексиканском заливе при повышении глубины погружения до уровня в 100 метров соленость воды повышалась до 36 - 37 грамм NaCl на литр воды, а к 500 - 700 метрам погружения соленость понижалась до 35 грамм NaCl на литр. Т.к. соленость и рН морской воды относительно глубин ниже 600 метров слабо изменяется и статична на больших глубинах [38], то можно определить среднюю скорость коррозии низкоуглеродистых сталей в спокойной морской воде, которая составляет от 0,07 мм/год до 0,12 мм/год [39].

Из исследований [17] видно, что на побережье западной Африки пониженный уровень рН присущ зонам с большим составом органического вещества в воде, которое выделяет углекислый газ и понижает содержание растворенного кислорода в воде из-за процессов разложения органических материалов. Более низкий уровень рН увеличивает растворимость карбоната

кальция. Следовательно, в таких условиях, из-за затруднений образования защитного катодного осадка на поверхности стальных сооружений, для электрохимической защиты потребуется увеличенная плотность тока.

Авторы сообщения [40] указывают, что защиту подводных нефтегазопроводных сооружений в морской воде рассчитывают в соответствии со стандартами. Для определения необходимых параметров электрохимической защиты (ЭХЗ) соленость воды не является определяющим и независимым фактором. Только в совокупности с другими данными по агрессивности конкретной среды можно получить критерии защиты для безопасной эксплуатации подводного сооружения.

При проведении [41] исследований в спокойной морской черноморской воде средняя скорость коррозии незащищенной стали составила 0,08 мм/год. Концентрация кислорода была в пределах 9 - 11 мг/м, рН составлял 8, температура воды около 20 °С, стационарный потенциал образцов из низкоуглеродистой стали в среднем составил минус 675 мВ относительно хлорсеребряного электрода сравнения или ХСЭ. Результаты показали, что при смещении потенциала на 50 мВ катодная поляризация уменьшает скорость коррозии в два раза, при смещении на 100 мВ в 3 - 4 раза, а при смещении потенциала на 200 мВ и больше — в 5 - 7 раз.

Морская вода, вследствие наличия солей, усиливает скорость коррозии из-за ослабления омической составляющей. Значение максимального удельного электрического сопротивления морской воды достигает 0,5 Ом·м [40]. Соленость, электропроводность и температура воды величины взаимосвязанные. Самый доступный метод определения степени солености воды — это измерение ее электропроводности [34]. В исследованиях [35] сообщается, что электропроводность меняется с 0,006 до 0,06 Ом⁻¹см⁻³ при повышении солености с 0,6 % до 4 % и температуры воды с 0 до 24 °С.

Рассмотрим влияние температуры на электрохимические характеристики сталей в морской воде.

1.2.2 Влияние температуры на скорость коррозии, плотность тока и защитный потенциал трубных сталей в морской воде

Температура – существенный фактор, определяющий скорость коррозии в морской воде. Низкие, близкие к 0°C температуры обуславливают относительно высокую концентрацию кислорода в воде. Высокая нагрузка от ледового воздействия также способствует усилению коррозии. Очень низкие температуры в зимний период способствуют повышению хрупкости металлов и защитных покрытий [4]. Температура воды неоднородна на поверхности и на глубине. На Штокмановском месторождении диапазон температур может составлять от - 1,5 до 9 °C [40], на глубине и на поверхности соответственно. С одной стороны, вследствие повышения концентрации растворенного кислорода, при пониженных температурах на глубине увеличивается скорость коррозии, но по закону Аррениуса при понижении температуры скорость коррозии должна снижаться. Возникает дополнительная неопределенность, требующая изучения конкретной коррозионной среды. Например, информация об эффективности защиты глубоководных обсадных колонн и скважин является чисто расчетной [42]. Из-за сопротивления растеканию тока на глубоководных частях сооружений будет нехватка защитного тока, в отличие от частей, расположенных вблизи анодов. В таких случаях авторы рекомендуют [40] использовать протекторную защиту, с равномерным распределением протекторов по всей площади конструкции.

В арктических морях вода является сильно агрессивной средой. Это объясняется не только высоким содержанием растворенного кислорода в воде, но и недолговечностью солевого осадка, оседающего на поверхности стали при протекании электрохимических процессов. В обычных условиях этот осадок способствует снижению скорости коррозии, но трение, вызванное регулярным соприкосновением стальной поверхности с морским льдом, обладающим высокой плотностью, вызывает увеличение коррозионной активности вследствие разрушения этого осадка, лакокрасочного покрытия и дополнительной активации металла [43], [44]. После того, как осадок удаляется, электродный потенциал смещается в отрицательную сторону до значений -700 ... - 750 мВ относительно

хлорсеребряного электрода и возвращается к исходному значению в течении нескольких суток, при условии отсутствия трения. Из-за специфики таких условий, особенно в местах высокой ледовой активности, на поверхности стали образуются острые кромки и создается повышенная коррозионная опасность, намного более высокая, чем в остальных точках мирового океана [45].

В открытых системах при увеличении температуры от 35°C скорость коррозии возрастает и достигает своего пика примерно на 80°C, после чего снижается вследствие уменьшения растворимости кислорода [21].

Температура морской воды на малых глубинах в северных широтах России и мира может достигать отрицательных значений, например, в море Лаптевых она достигает - 2 °C [46]. В очень холодных водах для защиты сооружения потребуется повышенный ток поляризации, в отличие от теплых вод, где нет необходимости его повышать. Надо учитывать и то, что при первом включении электрохимической защиты, для образования защитного катодного осадка на некоторое время требуется установить плотность тока в три – пять раз больше указанной в проекте [17]. Однако, при повторной поляризации (реполяризации) сооружения, частично или полностью деполяризованного, требуется меньшая, чем начальная, плотность тока [47].

При применении протекторной защиты, зачастую используют биметаллические протекторы, в том числе и алюминиево – магниевые, которые могут обеспечить большую плотность тока защиты сразу после введения в эксплуатацию сооружения [48].

Основным критерием эффективности ЭХЗ, в соответствии с основными стандартами [40], является потенциал защищаемой поверхности относительно хлорсеребряного электрода, который должен составлять минус 850 ± 50 мВ. Попытки защитить сталь от коррозии в зонах прохождения льдов традиционными средствами пассивной защиты при помощи лакокрасочного покрытия не увенчались успехом [40]. Даже лучшие лакокрасочные ледостойкие покрытия в арктических водах с наличием ледового пояса разрушались уже на начальном этапе эксплуатации.

В исследованиях [45] проводился расчет плотности тока в арктических условиях для наружной поверхности кессона. Внешняя среда была условно поделена на четыре зоны: “Зона 1” - верхняя часть наружной поверхности кессона с покрытием из нержавеющей стали, граничащая с морской водой, “Зона 2” – нижерасположенная часть верхней поверхности кессона, выполненная из низколегированной стали и граничащая с морской водой, “Зона 3” – нижняя часть наружной поверхности кессона граничащая с гравийной засыпкой и выполненная из низколегированной стали, “Зона 4” – часть верхней поверхности кессона граничащая со льдом и изготовленная из лакированной стали.

На основании проведенных исследований с непрерывной поляризацией в условиях ледовой активности для зоны 1 защитная плотность тока была выбрана величиной в 500 mA/m^2 . Согласно рекомендациям [49], величина защитной плотности тока для стальных неокрашенных сталей в арктических условиях из низколегированных и углеродистых сталей должна составлять 250 mA/m^2 , но в стандарте указывается, что данная величина не учитывает трущего воздействия льда на стальные конструкции.

Для зоны 2 плотность тока составила 325 mA/m^2 . Такая величина обуславливается наличием знаний в эксплуатации электрохимической защиты для ледоколов и судов ледового плавания, которая обычно составляет $220 \dots 250 \text{ mA/m}^2$. Но лакокрасочное покрытие судов периодически возобновляется, в то время как на морских платформах зона 2 окрашивается только при их создании.

Для зоны 3 величина составила 50 mA/m^2 , при рекомендованном 20 mA/m^2 [49]. Такая величина плотности тока была выбрана с учетом того, что лакокрасочное покрытие стали при засыпке в грунт будет сильно повреждено.

При расчетах плотности тока в зоне 4 подразумевалось то, что верхняя часть кессона будет соприкасаться только со сплошным ледяным покровом, но также будет потреблять ток катодной защиты из-за электропроводности льда при содержании в нем соли от 5 до 7 г/л. Электропроводность такого льда составляет около 10% от электропроводности морской воды с такой же соленостью [44]. Поэтому для защиты сооружения в 4 зоне была выбрана плотность тока 50 mA/m^2 ,

величина на порядок меньшая, чем для защиты неокрашенной стали в морской воде. Электрохимическую защиту кессона планировали осуществлять при помощи преобразователя катодной защиты, а также ледостойких анодов АКЛ-2МУ, количественно расположенных согласно их токоотдаче и необходимостью установления необходимого защитного тока для каждой из зон на весь период эксплуатации [45].

Температура морской воды при погружении на 600 метров составляет около 5°C и понижается при дальнейшем увеличении глубины. Известно [50] -[53], что такие низкие температуры наблюдаются как в Мексиканском заливе, так и в Норвежском море, в Атлантике, Тихом океане и даже в различных тропических областях рядом с Бразилией и Западной Африкой. Но на малых и больших глубинах температура оказывает косвенное влияние на противокоррозионную защиту. Скорее речь идет об изменении концентрации известковых отложений, удельного сопротивления морской воды и концентрации кислорода, показателях – на которые влияет температура и которые критически важны при проектировании электрохимической защиты подводных нефтегазопроводных сооружений. [54]. В Атлантике, например, концентрация кислорода падает с 4,5 мг/л на поверхности до значений 3,5 мг/л на глубине ~ 300 метров, а затем постепенно достигает значения в 6 мг/л при достижении глубины ~ 6000 метров [55]. При погружении на глубины более 1000 м температура воды понижается пропорционально глубине, достигая слабopоложительных значений [38], тем самым оказывая влияние на коэффициент диффузии кислорода. Чем холоднее морская вода, тем ниже коэффициент диффузии кислорода [56]. Скорость растворения карбоната кальция увеличивается почти на 500% при температуре 5°C и повышенном давлении на глубине в 1000 м. Таким образом, проектные мощности электрохимической защиты в таких условиях необходимо было бы увеличить, что повлекло бы за собой повышенные требования к плотности тока [52]. Этот факт подтверждается лабораторными исследованиями [57], при помощи специализированной установки с термостатированием воды при температуре 5 °C, которые показали относительно высокую плотность тока и его слабое влияние на изменение потенциала защиты. Указывается, что в более

холодных водах образовавшиеся известковые отложения не обеспечивают препятствия для катодной реакции, что может негативно повлиять на энергозатраты системы ЭХЗ морских сооружений в холодных водах.

Для каждой климатической зоны, глубины и температуры описаны необходимые критерии плотности тока в начальный, промежуточный и конечный период запуска системы электрохимической защиты [49] (Таблица 2).

Таблица 2 – Рекомендуемые плотности тока для катодной защиты при различных климатических условиях [49]

Климатическая зона	Температура, °С	Глубина, м	Плотность тока, мА/м ²		
			Начальная	Средняя	Конечная
Тропическая	более 20	0 - 30	150	70	100
		30 - 100	120	60	80
		100 - 300	140	70	90
		300	180	90	130
Суб-тропическая	12-20	0 - 30	170	80	110
		30 - 100	140	70	90
		100 - 300	160	80	110
		300	200	100	150
Умеренная	7-11	0 - 30	200	100	130
		30 - 100	170	80	110
		100 - 300	190	90	140
		300	220	110	170
Арктическая	до 7	0 - 30	250	120	170
		30 - 100	200	100	130
		100 - 300	220	110	170
		300	220	110	170

В местах, где температура и глубина достигает экстремальных значений, также описаны [23] критерии необходимой плотности тока (Таблица 3).

Таблица 3 - Плотности тока для экстремальных условий по ISO 15589-2:2012 [23]

Плотности тока для экстремальных условий по ISO 15589-2:2012		
Глубина моря, м	Температура морской воды	Плотность тока, мА/м ²
До 500	От 10 до 12	90
Все глубины	2	380
До 500	От 12 до 18	90
До 1500	От -1 до 4	300

Для углубленных в морское дно нефтегазопроводов у которых ограничен доступ кислорода принята постоянная величина плотности тока в 20 мА/м² [21].

Для заглубленных и незаглубленных морских нефтегазопроводных объектов, температура поверхности которых составляет более 50 °С, требуются особый расчет плотности тока. Это происходит из-за уменьшения растворимости кислорода, ускорения скорости коррозии и ухудшения характеристик защитного покрытия. Для сбалансированной электрохимической защиты на каждый градус Цельсия свыше 50 °С, потребуется увеличить плотность тока на 1 мА/м². По данным [23] в диапазонах температур поверхности защищаемого сооружения от 50 °С до 80 °С, от 80 °С до 120 °С и от 120 и выше так же необходимо проводить специальный расчет плотности тока.

Далее будет рассмотрено влияние скорости потока на электрохимические характеристики сталей в морской воде.

1.2.3 Влияние скорости потока электролита на скорость коррозии трубных сталей и необходимые для защиты нефтегазопроводных сооружений плотность тока и потенциал

Скорости коррозии сталей при изменении скорости потока в пресной и морской воде различны [58]. В нейтральной среде, вследствие поступления кислорода, скорость коррозии сначала увеличивается, а затем, при дальнейшем увеличении скорости потока, наступает процесс пассивации металла и скорость

коррозии снижается, после чего опять возрастает из-за смыва пассивной пленки. В морской воде, при увеличении скорости потока, равномерно возрастает и скорость коррозии, за исключением небольшой области пассивации, которая наблюдается вследствие увеличения воздействия кислорода, и которая не оказывает сильного воздействия на процесс [21], [59].

Установлено [60], что оптимальными для работы открытых незамкнутых систем охлаждения морской водой являются скорости от 0,15 до 1,53 м/с. При меньших скоростях образуется обильный осадок, оседающий в виде отложений в зазорах и загибах, который ускоряет процесс локальной коррозии. Установлено, что скорость потока меньше 0,8 м/с влияет на скорость коррозии нелинейно [26]. При больших потоках происходит оголение металла, приводящее к образованию макропар.

Измерения [41] зависимости скорости коррозии K углеродистой стали Ст 4С от сдвига потенциала при электрохимической защите, проведенные на шпиндельном аппарате в искусственной морской воде при различных скоростях потока V , от 4 до 16 м/с показали каким образом воздействие катодной поляризации уменьшает скорость коррозии (Таблица 4).

Таблица 4 - Зависимость скорости коррозии от скорости потока при смещениях потенциала в искусственной морской воде [41]

Сдвиг потенциала мВ	K , мм/год при V 0 м/с	K , мм/год при V 4 м/с	K , мм/год при V 8 м/с	K , мм/год при V 12 м/с	K , мм/год при V 16 м/с
0	0,007	0,52	0,63	0,95	1,35
50	0,008	0,013	0,31	0,37	0,64
100	0,005	0,07	0,15	0,15	0,25
150	0,0025	0,05	0,07	0,07	0,09
250	0,002	0,002	0,002	0,002	0,005

Увеличение скорости потока приводит к увеличению плотности тока и потенциала защиты сооружения. Однако, обычно это имеет временный характер, так как в течении некоторого времени на защищаемой поверхности формируется известковое покрытие и фактор скорости потока нивелируется [61]. Авторами [62] описывается зависимость плотности тока относительно времени в действующей подводной системе катодной защиты при потенциале защиты - 0,88 В (относительно хлорсеребряного электрода). Он показал, что плотность тока от 400 до 450 мА/м² держится в течении первых 35 часов, но далее, после 100 часов поляризации, начинает медленно снижаться к величинам около 20 мА/м². Было установлено, что толщина известкового покрытия увеличивается со временем линейно [63]. Появление осадка было так же подтверждено в лабораторном эксперименте, при поляризации стальных образцов при потенциале -0,88 В, где плотность тока резко снизилась в течении первой минуты эксперимента, после чего держалась на одном уровне. Кроме того, эксперимент показал, что плотность тока при одном и том же потенциале поляризации в растворе 3,5 % NaCl оказалась в два раза больше, чем в морской воде [62].

Геометрическая структура защищаемых сооружений также является важным параметром для системы катодной защиты. При высоких скоростях потока и неравномерной поверхности стальной конструкции, в том числе из-за наличия коррозии, увеличивается время, необходимое для поляризации структуры. Кроме того, большие по диаметру участки трубопроводов заполяризуются быстрее, чем малые, при тех же коррозионных условиях окружающей среды.

Однонаправленное влияние геометрической структуры и скорости потока на электрохимическую защиту наблюдается из-за различной возможности доступа кислорода к поверхности металла. В следствии этого, в источниках [64], [65] для упрощения расчета параметров катодной защиты предлагалось объединить эти два фактора в один общий параметр, зависящий от времени.

Пульсация скоростей потока и волновое воздействие также оказывают влияние на плотность тока при применении электрохимической защиты подводных стальных нефтегазопроводных сооружений в морской воде. Описано воздействие

высоты штормовых волн на потенциал защиты платформы в Северном море [66]. Во время сильных волнений наблюдается смещение защитного потенциала в положительную сторону, даже небольшие изменения в высоте волн указывают на эту зависимость. Как сообщают [67], [68], пульсация продольных скоростей течения в открытых каналах так же может существенно меняться. В следствии этого, для правильного подбора критериев катодной защиты в море необходимо, кроме того, учитывать продолжительность штормов, максимальную высоту волн и наличие пульсации скоростей. Исследования [61] определили, что усредненное волновое воздействие на образец-свидетель в морской воде в части скорости коррозии приблизительно эквивалентно воздействию на образец при скорости потока 0,1...0,15 м/с.

Высокие скорости потока создают турбулентность движения воды, что обуславливает обогащение электролита кислородом и воздействием дополнительных механических нагрузок на сталь вследствие наличия эрозии и кавитации [69]. Турбулентное движение воды характеризуется пульсацией скоростей. Современная измерительная аппаратура позволяет измерить и записать на любом носителе пульсационные изменения скорости во времени и по величине. Подобные измерения показывают, что пульсационные изменения протекают с высокой частотой, накладывая пики большей амплитуды на пики меньшей амплитуды с большей частотой.

Существует достаточно много данных по выбору материалов для защиты от коррозии вызванной движущимся потоком электролита. Например, в морской воде предлагается использовать сплавы медь - никель [70], а также пассивирующиеся материалы, например ферритовые, аустенитные, ферритно-аустенитные нержавеющие стали, сплавы никель-хром и титан различных модификаций. Но следует принять во внимание тот факт, что отсутствие водных потоков может быть вредным для применения этих групп материалов [71]. Поэтому остается актуальным применение низкоуглеродистых сталей в совокупности с катодной защитой.

Осуществлять проектирование катодной защиты на участках с большой скоростью течения необходимо с особым вниманием и учетом всех критериев, указанных в стандарте [23]. Для электрохимической защиты стальных конструкций в морской воде с около нулевым течением требуется плотность тока около 50 – 150 мА/м², а при наличии течения около 150 - 300 мА/ м² [72]. Источники [73], [74] подтверждают эти выводы и приводят свои требования к плотностям тока для защиты подводных сооружений при различных течениях (Таблица 5).

Таблица 5 - Требования к плотностям тока катодной защиты стальных конструкций с различным качеством покрытия при различных скоростях потока [73], [74]

Скорость потока морской воды	Качество покрытия	Плотность тока, мА/м ²
0 (нет течения)	Хорошее	1 - 2
	Старое или плохое покрытие	2 - 20
	Покрытие отсутствует	20 - 30
0,3 – 1 м/с	Хорошее	2 - 5
	Старое или плохое покрытие	5 - 20
	Покрытие отсутствует	50 - 150
1 – 2 м/с	Хорошее	5 - 7
	Старое или плохое покрытие	10 - 30
	Покрытие отсутствует	150 - 300
Турбулентный поток	Плохое покрытие или покрытие отсутствует	250 - 1000

Из таблицы видно, что при повышении скорости течения морской воды, плотность тока катодной защиты увеличивается, даже при условии качественного изоляционного покрытия. Для конструкций, находящихся в зонах переменного смачивания необходимо увеличить плотность тока на 10 мА/м², по сравнению с плотностью тока для таких же условий, расположенных ниже зоны переменного смачивания [23].

1.2.4 Влияние напряженного состояния трубной стали на ее коррозионное поведение в морских средах и необходимые для защиты потенциал и плотность тока

Оценка коррозионных свойств стали в морской воде является ключевым моментом для определения срока обеспечения необходимых эксплуатационных характеристик подводных стальных конструкций. Но, помимо описанных ранее причин влияния на скорость коррозии в морской среде, также следует рассмотреть довольно существенный фактор, такой как коррозия под напряжением. В отличие от местной коррозии, в данном случае осуществляется совместное воздействие механической нагрузки и агрессивной среды на сталь [75]. Исследования последних десятилетий [76] показали, что долговечность трубопроводов обеспечивается не только за счет качества металла, но и вследствие специфики электро-механических процессов условий эксплуатации.

Множество аварийных ситуаций происходит в области напряженного состояния трубопроводов или стальных подводных сооружений [77]. К основным видам нагрузок на морские объекты и элементы конструкций относятся [2]: давление воды (гидростатическое и вследствие течения), воздействие собственного веса конструкции, волновое воздействие, воздействие ветра и льда, причаливающих судов, сейсмические нагрузки и т.д.

Механические напряжения оказывают влияние на коррозионные характеристики металлов. Оно заключается в передаче металлу дополнительной энергии, которая приводит к снижению его термодинамической устойчивости и оголяет металл из-за разрушения сплошности поверхностных пленок.

Расчеты [78] показывают, что стационарный потенциал под воздействием упругой деформации изменяется довольно слабо, от 1,2 до 2,0 мВ, что не дает заметного снижения коррозионной стойкости металла [19], [10]. Необходимо отметить еще и то, что при приложении определенной нагрузки на сталь, намного меньшей чем та, которая необходима для достижения предела текучести материала, некоторые поверхностные микроучастки могут оказаться в области упругой деформации, т.е. в состоянии деформационно-электрохимической активизации

поверхности. Это происходит вследствие поликристалличности структуры материала и неравномерного распределения напряжений на образец стали при его деформировании. Неравномерность электрохимической активации металла оказывает сильное воздействие на распределение анодных и катодных зон на поверхности металла. Электрохимическая неравномерность (гетерогенность) можно оценить количественной величиной ΔU , равной разности наибольшего и наименьшего потенциалов. Она имеет вид синусоидальной повторяющейся (пилообразной) кривой, распределенной по всей поверхности металла.

Измерения [78], проведенные на двух образцах стали X40 в 3% растворе NaCl показали, что при наложении растягивающего деформирующего усилия гетерогенность поверхности металла существенно (с 5 - 7 до 15 - 20 мВ) повышается. Выполненные исследования [79] показали, что при наличии в стали неметаллических составляющих, которые могут являться источником внутренних напряжений в металле, увеличивается микроэлектрохимическая гетерогенность стальной поверхности. Из этого следует, что деформация путем растяжения приводит к образованию на поверхности материала деформационных зон локальной коррозии.

С позиции термодинамики пластическая деформация не должна способствовать снижению коррозионной стойкости металла, однако при локальном разрушении кристаллической решетки коррозионная стойкость металла может значительно уменьшиться.

Механическое напряжение стали в морской среде может возникнуть вследствие различных процессов, связанных с экстремальными нагрузками на сталь, в том числе и воздействие давления, а как известно [58] давление увеличивает коррозию стали в различных электролитах.

По данным [80] в 1958 году было опубликовано шестилетнее исследование, которое показало, что механическое напряжение мягких трубных сталей, даже когда речь идет о пределе области пластической деформации, абсолютно не влияет на скорость коррозии в морской воде.

Существуют различные методы защиты стальных нефтегазопроводов, сооружений, элементов конструкций и т.д. от коррозионно-механического разрушения [81], [82]. Их можно разделить на три группы: создание коррозионностойких сталей и покрытий, которые будут подготовлены к агрессивным условиям эксплуатации; подготовка внешней среды к эксплуатации изделий методами ингибирования, обескислороживания или пассивирования; комбинирование первых двух методов, в которые включена интересующая нас электрохимическая защита. Такой способ защиты является наиболее перспективным.

Как известно [78], при динамическом нагружении стальных образцов происходит скачкообразное изменение потенциала материала. В методике [83] описывается проведение исследований по установлению точки или диапазона, названного “точкой нечувствительности потенциала к деформации”, при котором такое нагружение не вызывает резкого изменения потенциала любого сплава. На примере алюминиевого судокорпусного сплава 3Х2МЮА отмечается резкое увеличение его долговечности и снижение весовых коррозионных потерь при усталостном нагружении в морской воде при поляризации до потенциала незаряженной поверхности (ПНП). Этим методом были определены электрохимические характеристики различных, наиболее устойчивых к коррозионно-механическому и кавитационному разрушению, цветных сплавов, открывая тем самым большие перспективы для исследований по защите от коррозии различных сплавов под нагрузкой в морской воде или в других электролитах.

Однозначного мнения о влиянии механического воздействия на скорость коррозии стали в морской воде не сложилось и в литературе отсутствуют данные о потенциалах и плотностях тока электрохимической защиты при наличии механических нагрузок. Текущий вопрос требует проведения дополнительного исследования и в этой работе была поставлена такая задача.

1.2.5 Факторы, влияющие на коррозию бетона и стали в морских средах, способы защиты и необходимый защитный потенциал и плотность тока

1.2.5.1 Коррозия бетона

Во время строительства и при эксплуатации объектов подводного трубопроводного транспорта, на участках морского расположения, должно быть обеспечено удержание пространственного положения трубопроводов. Для решения этой задачи самым оптимальным вариантом служит использование обетонированных труб, которые из-за хорошей заводской подготовленности компонентов трубопровода позволяют уменьшить срок постройки объектов, снизить до минимума риски получения дефектов труб во время эксплуатации и строительства, а также гарантировать целостность противокоррозионного покрытия [84].

Бетон – хорошо известный долговечный материал, который в большинстве случаев не поддается влиянию внешних факторов [85]. С точки зрения электрохимической защиты, бетон, а особенно насыщенный влагой, обладает достаточно низким электрическим сопротивлением и от него следует ожидать высокой электропроводности. Кроме того, бетон обладает щелочной реакцией, которая сама по себе замедляет скорость коррозии стали. [86].

Природные электролиты, такие как морская вода, воздействуют на различные элементы подводных нефтегазопроводных систем и вызывают коррозию не только стальных сооружений, но и каменных сооружений и бетонов [87]. На разрушение бетона влияет его способность к влагопоглощению. Чем оно выше, тем сильнее оказывается коррозионное воздействие. Бетоны с влагопоглощением ниже 6% почти не поддаются разрушению в природных электролитах.

Коррозия бетонов в зонах переменного смачивания, как и у стали, имеет тенденцию к увеличению при циклическом воздействии отрицательных и положительных температур, а при погружении в воду коррозия протекает намного медленнее [88]. В таблице 6 перечислены основные внешние причины, приводящие к разрушению бетонного покрытия.

Таблица 6 – Причины разрушения обетонированного покрытия, вследствие воздействия агрессивной среды эксплуатации [89], [90]

Зона	Причины коррозии, вызванные действием морской воды	Причины коррозии, вызванные переменным оттаиванием и замораживанием
Прибрежная	Насыщенный солью воздух, без контакта с водой	Умеренное водонасыщение
Морская	Морская вода при постоянном погружении	Сильное водонасыщение при редком замораживании
Зона переменного смачивания или приливов	Морская вода при постоянном и переменном погружении	Сильное водонасыщение при циклическом воздействии замораживания и оттаивания

При проектировании необходимо придерживаться классификации стойкости бетонов к агрессивным средам. Например, бетоны, предполагающие эксплуатацию в морской воде, имеют классы XS1, XS2 и XS3 [90], [91].

В воде бетон корродирует и разрушается, в том числе и вследствие наличия в природных водах агрессивного состава угольной кислоты, после чего при контакте с бетоном образуется растворимый гидрокарбонат кальция [92]. Концентрация угольной кислоты в воде обычно составляет от 3 до 8,3 мг/л. Благодаря биологическим процессам как в воде, так и в грунтах концентрация увеличивается из-за наличия гидрокарбонатов, концентрации солей и общих условий протекания коррозии в данной воде. Точная концентрация угольной кислоты определяется по специальной методике [93]. Бетоны с высокой плотностью менее подвержены данному типу коррозии [94]. В настоящее время для морских сооружений зачастую используются предварительно напряженные бетоны, т.к. они не подвержены появлению царапин и щелей – основной причины коррозии подводных обетонированных конструкций [88].

1.2.5.2 Коррозия сталей в бетоне

Арматура является основной несущей частью железобетонной конструкции. При ее изготовлении используются низколегированные и малоуглеродистые стали

диаметром от 2,5 до 90 мм. Зачастую, при строительстве морских обетонированных сооружений используется малоуглеродистая сталь Ст 3 и Ст 4 [95].

Коррозию железобетона можно разделить на 2 класса. В одном случае, коррозия арматуры или стали в бетоне происходит из-за нарушения целостности бетонного покрытия, в другом случае коррозия по каким-либо причинам происходит на поверхности стали, разрушая бетон изнутри [85].

В обычных условиях эксплуатации бетонная водная вытяжка, насыщенная щелочью, способствует появлению на поверхности арматуры защитной окисной пленки, которая предотвращает появление коррозии арматуры [40]. Стальные конструкции корродируют в железобетоне по закрытой схеме и это опасно не только разрушением арматуры, но и растрескиванием бетона [96]. Морская вода для бетона является кислотой, поэтому коррозия стали морских и речных конструкций вызывается проникновением кислорода в бетон и наличием трещин, открывающих доступ воды к арматуре. Исследования по распространению хлорид-иона в бетоне [97] показали, что это только вопрос времени, когда хлориды достигнут поверхности стали, даже при применении высококачественного бетона. Исследователи предлагали добавлять в бетонную смесь кварцевую крошку для увеличения его удельного сопротивления и замедления распространения хлоридов к поверхности стали. В результатах исследований указывалось, что скорость коррозии стали при добавлении кварца с концентрацией хлорид-иона не более 0,3% (относительно сухого бетона) составляла менее чем 1 нм/год, но при концентрации меньшей чем 0,4% увеличивалась до значений, при которых добавление этих фракций не давало пользы. В настоящее время только катодная защита признана единственным рабочим методом для защиты стали, находящейся в пропитанном хлоридами бетоне [98].

Визуально предположить присутствие коррозии арматуры можно по наличию трещин в бетоне [99]. Коррозионную стойкость бетонов и арматуры определяют при помощи различных методик [100], в зависимости от типа внешней среды. Также существуют и многоступенчатые алгоритмы для обнаружения коррозии арматурных сталей в бетоне [101].

Процесс коррозии начинается после депассивации арматуры - нарушения целостности защитной пленки. Основной причиной этого является обнажение арматуры по причине механического нарушения защитного бетонного слоя вследствие ряда различных факторов, таких как [21]: морозостойкость, проницаемость, прочность. Эти факторы влияют на возможность подвода к арматуре кислорода, влаги и других стимуляторов, увеличивающих скорость коррозии.

Весьма существенным фактором, влияющим на коррозию стали в бетоне является насыщенный солями прибрежный морской воздух. Для примера приводятся случаи с состоянием двух железобетонных мостов [85], один из которых находясь на расстоянии в 200 метров от берега получил сильные коррозионные повреждения со стороны моря, а арматура второго начала корродировать и разрушать бетон уже по прошествии восьми лет после постройки. Соли могут переноситься и оседать на поверхности бетона даже с туманами. Влажность воздуха начинает играть важнейшую роль в коррозии, если поверхность стали внутри бетона, по какой-либо причине перестает быть пассивной. Влажность воздуха, являющаяся критической для стали в бетоне, составляет 50 - 60 %. Ниже этого уровня пленки не могут быть электрическим проводником для процессов коррозии. Так же известно, что при влажности в 100 % диффузия кислорода замедляется, почти полностью останавливая процесс коррозии. Самая интенсивная коррозия арматуры происходит при условиях атмосферного воздействия и при относительной влажности 70 - 80 % [102], т.к. обеспечивается необходимый подвод кислорода и влаги к арматуре через поры в циклическом режиме, путем смачивания и высушивания. При эксплуатации железобетонных сооружений под водой, поры бетона полностью заполнены влагой, из-за чего скорость коррозии не имеет такой большой величины [103], как при переменном смачивании [104]. При эксплуатации железобетонных сооружений в водных средах с различной соленостью ГОСТ 31384-2008 [91] дает следующую классификацию степени агрессивности воздействия хлоридов (Таблица 7).

Из таблицы видно, что для арматурной стали в бетоне максимально агрессивная среда, наблюдается в зонах переменного смачивания при повышении уровня содержания NaCl выше 1,27 %.

Таблица 7 - Классификация степеней агрессивности воздействия хлоридов (при пересчете на NaCl) в воде на арматуру железобетонных конструкций [91]

Содержание хлоридов, в пересчете на NaCl %	Степень агрессивности	
	В зоне постоянного погружения	В зоне переменного смачивания
0,127 %	Неагрессивная	Слабоагрессивная
От 0,127 % до 1,27%	Неагрессивная	Среднеагрессивная
Выше 1,27%	Слабоагрессивная	Сильноагрессивная

Коррозия арматуры, находящейся в предварительно напряженном состоянии представляет особую опасность [96]. Авторами [104] были описаны испытания коррозионной стойкости арматуры под напряжением. При помощи установки для снятия поляризационных кривых в условиях напряженного состояния арматуры в бетоне были получены графики, которые свидетельствовали о том, что напряженное состояние арматуры почти не влияет на поляризацию стали и скорость коррозии в бетоне. Кроме того, влияние на скорость коррозии арматуры уровня pH ограничено в нейтральных, слабокислых и слабощелочных растворах [105].

При проектировании железобетонных конструкций нельзя использовать метод увеличения сечения арматуры на коррозионные потери, т.к. при этом нарушается монолитность конструкции и ее расчетные характеристики [85]. Вследствие того, что последующий ремонт таких объектов весьма дорог, трудоемок и не всегда достигает желаемого результата, особый упор необходимо делать на изначальное отсутствие возможности появления коррозии под бетоном. Даже при наличии внешних агрессивных факторов задача проектировщика должна заключаться в правильной оценке этих воздействий и в последующем применение различных способов защиты, включая электрохимическую.

1.2.5.3 Способы и критерии защиты от коррозии сталей в бетоне

Для оценки коррозионной агрессивности при проектировании пассивной и активной защиты от коррозии необходимы исходные данные по характеристикам агрессивных сред и ее концентрации, времени и регулярности их воздействия, относительной влажности, вероятности контакта с агрессивными веществами, наличию и составу пыли, климату, инженерно-геологическим исследованиям, прогноз по изменению агрессивности среды во время эксплуатации объекта, физико-механическим нагрузкам и температурным воздействиям [91].

При воздействии на железобетонные сооружения соленым прибрежным влажным воздухом предлагается [85] использование уплотнённых по составу бетонов низкой проницаемостью, изолирование наружной части обетонированных конструкций, использование добавок в бетоне для уменьшения его проницаемости, увеличение слоя бетона со стороны ветрового воздействия, отказ от использования арматуры в конструкциях, где она не обязательна.

При воздействии на железобетон таких агрессивных факторов как морская вода, может быть обеспечена электрохимическая защита конструкций [91]. Обетонированные конструкции, а в особенности магистральные газопроводы с утяжеляющими покрытиями, прокладываемые в подводных переходах и в морской воде, также защищают от коррозии станциями катодной защиты и/или протекторными установками. Для оценки эффективности защиты от коррозии выработаны свои критерии. Электрохимическую защиту таких объектов контролируют по величине поляризационного потенциала и по плотности тока. На такие объекты не рекомендуется устанавливать потенциал защиты отрицательнее чем - 1,1 В, но при нахождении арматурной стали в предварительно напряженном состоянии потенциала защиты - 0,9 В вполне хватает, т.к. более отрицательные значения могут привести к охрупчиванию арматуры и к дальнейшему нарушению ее целостности [106].

На примере обетонированных стальных колонн, заполненных морской водой и обеспеченных электрохимической защитой можно привести рекомендуемые

плотности тока, таблица 8 [49]. Для пустых колонн, плотность тока необходимо устанавливать в 1,5 раза больше.

Таблица 8 – Рекомендуемая плотность тока для защиты арматурной стали в бетоне в зависимости от глубины, климатической зоны и температуры морской воды [49]

	Плотность тока, А/м ² (Плотность тока к площади поверхности стальной арматуры).			
Глубина, м	Климатическая зона и температура			
	Тропическая более 20 °С	Суб- тропическая 12 – 20 °С	Умеренная 7 – 12 °С	Арктическая менее 7 °С
0-30	0,0025	0,0015	0,001	0,0008
30-100	0,002	0,001	0,0008	0,0006
100	0,001	0,0008	0,0006	0,0006

Во внутренних полостях незаполненных водой колонн и в зонах брызг, кислород проникает по капиллярам вместе с морской водой. Следовательно, защитная плотность тока будет зависеть от проницаемости насыщенной кислородом морской воды в поры бетона в результате внешних условий воздействия, таких как температура, атмосферное воздействие и т.д., напрямую или косвенно влияющих на этот процесс. Для выявления влияния внешних факторов на изменения токовых значений на новых обетонированных объектах производят мониторинг изменений потенциала в течении необходимого для этого периода, обычно он составляет 24 часа. При первом пуске катодной защиты обетонированных нефтегазопроводных сооружений рекомендуется не задавать ток более чем 10 – 20 % от проектной мощности. Как правило, для выхода на расчетную плотность тока требуется от 7 до 28 дней [106].

1.2.6 Одновременное воздействие нескольких факторов на скорость коррозии углеродистых сталей в морской воде

Морская вода – это сложный динамичный раствор с различными среднегодовыми температурами, состоящий из всевозможных солей, микроорганизмов, разлагающихся органических соединений, ила, растворенных

газов. Вследствие этого влияние каждого отдельного фактора на скорость морской коррозии определить не просто, по сравнению с простым солевым раствором. При изменении одного из факторов, взаимовлияние различных причин, характеризующих свойства морской воды и коррозионную среду, может оказывать влияние на величины других факторов [20].

Факторы, оказывающие влияние на скорость и характер коррозионного разрушения стали в морской воде, можно классифицировать по трем категориям: не затрагиваемые в нашем исследовании биологические, а также более интересные физические и химические. В таблице 9 указаны основные физические и химические факторы, влияющие на коррозию сталей в морской воде.

Таблица 9 - Основные физические и химические факторы, влияющие на коррозию в морской воде [20]

Физические	Химические
Скорость течения	Кислород
Воздушные пузырьки	Соленость
Температура	pH
Давление	Растворимость осадков

Как ранее сообщалось, скорость коррозии в водной среде зависит от разных факторов, но основным остается кислород – он оказывает непосредственное влияние на причины возникновения и протекания коррозии сталей. В исследованиях, описанных в материалах [37], скорость коррозии малоуглеродистой стали определялась лабораторно при температурах от 17 до 20 °С в статичной морской воде. Усредненная скорость коррозии образцов оказалась в два раза меньше, чем при аналогичных испытаниях, проведенных в море. Этот эффект объясняется обилием воды, насыщенной кислородом, вследствие ее интенсивного перемешивания и насыщения воздухом [107].

При помощи специализированной исследовательской установки [37] были проведены исследования по измерению скорости коррозии малоуглеродистой

стали в динамичной морской воде, движущейся с небольшой скоростью (1,5 м/сек), при различных температурах от 25 до 60 °С. По результатам испытаний установили, что с увеличением температуры, скорость коррозии, при наличии течения от 0,25 м/с до 1,5 м/с, увеличивается и достигает своего максимума при температуре 60 °С [37], [60], после чего начинает уменьшаться из-за снижения растворимости кислорода.

Скорость коррозии имеет более сложную зависимость от температуры, чем кажется на первый взгляд [95]. При увеличении температуры, одновременное разнонаправленное влияние на скорость коррозии начинают оказывать такие факторы как уменьшение растворимости кислорода при его одновременно увеличивающейся скорости диффузии и конвекции. Также сложный характер коррозии наблюдается во время движения воды. Сначала скорость коррозии увеличивается, а затем происходит пассивация из-за повышения доступа кислорода и скорость коррозии падает. В дальнейшем скорость коррозии снова начинает возрастать при дальнейшем увеличении скорости потока вследствие увеличения обтекания стального сооружения водным потоком.

Наиболее заметно влияние кислорода на сталь можно зафиксировать при его неравномерном поступлении к поверхности корродирующей стали. Поверхность с хорошим доступом кислорода становится катодом, а сталь с недостаточным аэрированием превращается в анод.

Интенсивнее всего коррозия воздействует в зонах чуть выше ватерлинии. В местах, где происходит набегание волн и орошение поверхности водой, скорость коррозии обычно до 5 раз выше, чем зонах полного погружения. Это объясняется появлением на границе раздела “металл-электролит-воздух” механизма щелевой коррозии с ограниченным доступом электролита в узкую щель среды у ватерлинии.

На доступ кислорода к стали в морской воде сильно влияют известковые отложения. В общем, они оказывают позитивное влияние на снижение скорости коррозии и способствуют повышению энергоэффективности систем морской катодной защиты, путем снижения необходимой для защиты плотности тока. Авторами [57] описывается график, на котором показана зависимость потенциала

защиты от плотности тока, где потенциал, со временем, стал более отрицательным (от - 0,8 В до - 1 В) при одновременном снижении защитной плотности тока (от 35 мА/м² до 5 мА/м²).

Наиболее сильное влияние на появление известкового осадка оказывает глубина, которая в свою очередь воздействует на рН, температуру, водный состав (минерализация и биологическая активность) и скорость течения. Значения первых трех факторов (рН, температура и водный состав) определяют степень, в которой растворенные частицы присутствуют в морской воде. Четвертый фактор (скорость течения) способствует доставке этих частиц к поверхности металла и влияет на общую скорость реакции.

1.3 Критерии защищенности от коррозии морских нефтегазопроводных сооружений

1.3.1 Критерии защищенности от коррозии морских нефтегазопроводных сооружений и анализ основных нормативных документов

Зарубежная промышленность, специализирующаяся на катодной защите морских сооружений, имеет опыт около 60-65 лет и базируется в основном на стандартах NACE, DNV и ISO [57]. Перечень основных нормативных документов по критериям электрохимической защиты подводных объектов от морской коррозии приведен в таблице 10.

Под морскими объектами (сооружениями), на которых может использоваться электрохимическая защита, подразумеваются: трубопроводы для транспортировки нефти и газа, порты и гавани, суда, прибрежные мосты, морские добычные комплексы.

Таблица 10 – Нормативные документы, определяющие критерии контроля и защищенности от коррозии морских сооружений [4], [108], [109]

	Классификация стандарта		
	Обобщенные морские стандарты	Морские сооружения	Морские бетонные сооружения
Российские нормативные документы	<p>ГОСТ Р 54523-2011 [110], ГОСТ Р 54382-2011 [111], ГОСТ Р 54483-2011 [112], ГОСТ Р 55435-2013 [113], ВСН 51-3-85 [114], ВН 39-1.9-005-98 [115], СТО Газпром 2-3.7-576-2011 [116], Р Газпром 2-3.7-508-2010 [117], Р Газпром 2-3.7-509-2010 [118], Р Газпром 2-6.2-497-2010 [119], РД-77.060.00-КТН-180-10 [120]</p>	<p>ВСН 39-84 [65], СТО Газпром 2-3.7-050-2006 [121], Р Газпром 9.2-015-2012 [122], ГОСТ Р 55311-2012 [123], ГОСТ 31448-2012 [124], РД 31.35.07-83 [125], РД-91.020.00-КТН-149-06 [126], РД ГМ-01-02 [127], Р Газпром 9.1-010-2010 [128]</p>	<p>ГОСТ 31383-2008 [100], ГОСТ 31384-2008 [91], СНиП 2.03.11-85 [93],</p>
Зарубежные нормативные документы	<p>ISO 10418:2003 [129], ISO 13623:2000 [130], ISO 15649:2001 [131], BS EN ISO 13628-1:2005 [132], DNV-RP-F102 2011 [133], DNV-RP-F107 2010 [134], NACE RP0169-2002 [135], NACE TM0497 2012 [136], BS EN 12473:2014 [137]</p>	<p>ISO 15589-2:2012[23], ISO 13703:2000 [138], DNV-RP-B101 2007 [139], DNV-RP-B-401[49], DNV-RP-F103 2010 [140], DNV-OS-F101 2008 [141], NACE SP0176-2007 [142], NACE SP0196-2015 [143] BS 7361-1:1991 [144]</p>	<p>EN ISO 12696:2016 [106], EN 206-1:2000 [90], DNV-OS-C502 2007[145]</p>

Основное внимание уделялось структуре добычи шельфовой нефти. Из-за большой протяженности таких сооружений углеродистая высокопрочная сталь является наиболее распространенным материалом для строительства. Теория и практика катодной защиты морских сооружений развивались методом проб и ошибок до получения базовых критериев защиты, основанных на так называемом “Slope parameter” – наклонном параметре отношения разности потенциала к плотности тока Ом/м^2 (удельная катодная поляризуемость, В) [65], [62].

Морские металлические конструкции подвержены коррозии в следующих зонах:

- 1) полного погружения на/в морское дно, где имеется контакт с грунтом;
- 2) полностью погруженных в морскую воду;
- 3) частичного или переменного (периодического) смачивания;
- 4) с влиянием морской атмосферы.

Самая высокая скорость коррозии наблюдается в зонах переменного смачивания. Осуществление защиты от коррозии во всех четырех зонах происходит при помощи защитного покрытия, т.к. защитное покрытие является самым распространенным методом защиты от коррозии в морской воде [146]. В первой и второй зонах возможно применение электрохимической защиты с использованием протекторной защиты или преобразователей катодной защиты, также возможно применение нескольких методов одновременно [126].

Одной из мер по защите прочностных характеристик подводных нефтегазопроводных конструкций от коррозии является расчетная прибавка на коррозию [40]. Обычно, если прибавка превышает толщину в 6 мм, то проводится поиск других способов, например, электрохимической защиты.

Электрохимическая защита необходима для противокоррозионной защиты стальных сооружений и осуществляется методом наложения необходимого защитного тока. Стальной каркас или вся инфраструктура, защищаемая от коррозии, становится катодом, после чего коррозию этого участка можно контролировать. Метод катодной защиты эффективен в грунтах, на подводных конструкциях и частично эффективен в зонах приливов и переменного смачивания.

Для правильного проектирования морских нефтегазопроводных систем катодной защиты необходимо учитывать три основных критерия:

1. Поляризационный потенциал;
2. Плотность тока;
3. Масса анодного материала (при применении протекторной защиты, или защиты от коррозии гальваническими анодами в зарубежной терминологии).

При проектировании систем ЭХЗ учитываются следующие дополнительные факторы:

- доступность подведения переменного тока для преобразователя катодной защиты (при внешнем питании);
- наличие / отсутствие блуждающих токов;
- разрушающее воздействие поляризационных потенциалов при перезащите на сторонние подводные конструкции;
- присутствие загрязняющих веществ в воде;
- метод защиты для участков сооружения с полным или частичным оголением покрытия;
- доступность для обслуживания инфраструктуры;
- расчетная продолжительность эксплуатации сооружения;
- рентабельность проекта [17].

1.3.2 Электрохимический потенциал как критерий защиты от коррозии стальных нефтегазопроводных сооружений

Усредненный показатель естественного (стационарного) потенциала стали в природных электролитах составляет около - 0,44 В [95]. В таблице 11 указаны значения естественных потенциалов стали в морской воде, относительно хлорсеребряного и медносульфатного электродов.

Таблица 11 – Значения естественных (стационарных) потенциалов стали в морской воде [125]

	Тип электрода сравнения	
	медносульфатный	хлорсеребрянный
Стационарный потенциал, В	- 0,65	- 0,59

Основным параметром результативности электрохимической защиты служит поляризационный потенциал сооружения [65], измеряемый между стальной конструкцией и электродом сравнения, который приобретает сооружение в результате наложения катодного тока на эту систему [72]. Одним из критериев электрохимической защиты морского сооружения является необходимость установления поляризационного потенциала отрицательнее чем $-0,8$ В между стальной конструкцией и хлорсеребряным электродом ($-0,85$ В по медносульфатному электроду) [126]. Происхождение этого критерия неизвестно, однако источник [147] описывает тот факт, что в 1948 году потенциал $-0,76$ В относительно хлорсеребряного электрода был заявлен как необходимый порог защиты, а значение $-0,8$ В является округленным значением с защитным избытком. По заявлению некоторых авторов [148], [149], если в морской воде присутствуют бактерии, способствующие уменьшению защитных отложений, то к имеющемуся пороговому значению потенциала защиты необходимо добавить еще $0,1$ В, то есть задать потенциал $-0,9$ В [62]. Исторически сложившийся подход к потенциалу для протекторной защиты морских сооружений в $-0,8$ В не всегда является эффективным и оправданным с практической точки зрения из-за долгосрочной или стабилизированной плотности тока, имеющей тенденцию изменяться обратно пропорционально величине поляризации.

Электрохимическая защита от коррозии подводных морских частей стальных сооружений и гидротехнических конструкций основана на наложении внешнего тока методом катодной поляризации на защищаемый объект, используя при этом не только катодную защиту, но и наложенный ток гальванических анодов (протекторов) [125]. Конкретные показатели потенциала необходимой и

достаточной защищенности морских сооружений немного разнятся. Например в РД 31.35.07-83 [125] для нормального режима работы системы электрохимической защиты потенциал сооружения предлагают удерживать в пределах от - 0,79 В до - 0,89 В относительно хлорсеребряного электрода, а в другом источнике [150] авторы сообщают, что в течении последних десятилетий катодная защита принимает, как норму, установившийся потенциал в диапазоне от -0,9 В до -1,0 В, для которого плотность тока будет минимальной. При этом применяются длинные и тонкие или двойные аноды, которые обеспечивают большой начальный ток и большую площадь контакта с морской водой.

Но вернемся к требованиям одного из отечественных руководящих документов РД 31.35.07-83 [125]. В нем приводятся максимальные и минимальные защитные потенциалы в морской и речной воде. В таблице 12 указаны потенциалы для окрашенной и неокрашенной поверхности углеродистой и низколегированной стали.

Таблица 12 – Защитные потенциалы стали в соответствии с руководящим документом [125]

Вид потенциала	Значение потенциала относительно ХСЭ, В	
	Морская вода	Пресная вода
Наименьший защитный потенциал	- 0,8	-0,8
Наименьшее смещение потенциала	0,2	0,15
Наибольший защитный потенциал	- 2,7	-2,7
Наибольшее смещение потенциала	2,1	2,0
Наибольший защитный потенциал для поверхности с нанесением краски	- 1,4	-1,4
Смещение потенциала	0,8	0,7

Из таблицы 12 можно сделать вывод о том, что наименьшее смещение защитного потенциала составляет 0,2 В, при наименьшем защитном потенциале на уровне - 0,8 В (относительно хлорсеребряного электрода). Наибольший защитный потенциал величиной около -2,7 В (при соответственном смещении потенциала на 0,8 В) есть заведомо высокий. Это происходит из-за того, что в данной среде с

большой скоростью происходят процессы восстановления ионов водорода до газообразного состояния [151].

В одном из зарубежных стандартов [23] указаны следующие рекомендуемые критерии для защитного потенциала (Таблица 13).

Таблица 13 – Рекомендуемые критерии защитного потенциала для углеродистой стали, указанные в ISO 15589-2 [23]

Среда	Минимальный защитный потенциал, В (ХСЭ)	Максимальный защитный потенциал, В (ХСЭ)
Анаэробная	-0,9	-1,1
Аэробная	- 0,8	-1,1

Анаэробная среда включает в себя не только морской грунт с минимальным содержанием кислорода, но и толщу воды с наличием разнообразных газов, в т.ч. сероводорода.

В справочнике Бэкмана [14] приводится другой критерий защиты эффективности катодной защиты. Указывается, что для защищенности трубопроводов и других конструкций из низколегированных и углеродистых сталей необходимо сместить потенциал на 300 мВ по отношению к стационарному потенциалу в отрицательную сторону. В другом источнике [142] указывается, что этот критерий является справедливым при удельном сопротивлении морской воды около 0,2 Ом·м. В стандарте [152] для подземных сооружений при экономической нецелесообразности обеспечения нормативных защитных потенциалов указывается на возможность смещения поляризации на 100 мВ в отрицательную сторону, при этом потенциал защиты не должен быть положительнее чем - 0,65 мВ.

В стандарте [142] сообщается, что для противокоррозионной защиты морских стационарных платформ требуется потенциал не менее чем - 0,80 В (относительно хлорсеребряного электрода), при удельном сопротивлении забортной воды 0,20 Ом·м. Вследствие того, что любой электрод сравнения (ЭС) желательно применять в среде с общими для него и среды ионами, в эталонный электрод необходимо заливать забортную воду.

Для измерения потенциала морских сооружений возможно применение следующих электродов сравнения, указанных в таблице 14, с соответствующими им минимальными защитными потенциалами [151].

Таблица 14 – Альтернативные электроды сравнения с соответствующими им минимальными защитными потенциалами [151]

Название электрода	Минимальный защитный потенциал,
Насыщенный медносульфатный электрод	-0,85
Высокочистый цинковый электрод [152]	0,25
Каломельный электрод (насыщенный KCl)	-0,78
Хлорсеребряный электрод (насыщенный KCl)	-0,76

Медносульфатные электроды сравнения не рекомендуется применять в низкоомных хлоридсодержащих электролитах [151] из-за омеднения датчика потенциала (так же называемым вспомогательным электродом), выполненным из стали, аналогично используемой при строительстве морских сооружений, а также из-за закоксовывания границы раствора сульфат меди / внешний электролит.

В отличие от медносульфатных, цинковые электроды нестабильны в различных средах [153]. Однако в морской воде с течением времени они приобретают стабильный потенциал и дают возможность калибровать хлорсеребряные электроды сравнения.

Каломельный и хлорсеребряный электроды сравнения затруднены к применению в море. Каломельный из-за наличия в нем ртути обычно используется только в лабораторных условиях [151], а хлорсеребряный электрод (с насыщенным раствором KCl), как сообщалось ранее [142], из-за различия в концентрации внутреннего и окружающего электролитов.

Контроль режима работы электрохимической защиты необходимо контролировать методом измерения в различных точках защитного потенциала сооружения. Обычно измерение потенциала сооружения производят в местах, расположенных по периметру сооружения через каждые 20 - 25 метров по длине объекта, а также нескольких точках по высоте. Измерения производят

высокоомным вольтметром относительно хлорсеребряного или медносульфатного электрода сравнения [125], [151].

1.3.3 Плотность тока катодной защиты

Одним из важнейших показателей электрохимической защиты морских сооружений является плотность защитного тока в морской воде (таблица 15).

Плотность защитного тока используется при проектировании систем протекторной и катодной защиты наложенным током. Необходимая плотность тока требуется для того, чтобы задать потенциал, необходимый для защиты подводных конструкций от коррозии. Этот показатель зависит от коррозионных условий. При наличии на поверхности стали защитного покрытия, необходимый ток защиты, для поддержания нормируемого потенциала, значительно снизится за счет того, что сможет проникать только через дефекты и поры покрытия. Наилучший результат достигается при сочетании электрохимической защиты и наличия хорошего изоляционного покрытия [70].

Показатели плотности тока [17], [74] в морской воде указаны в таблице 15.

Таблица 15 – Плотности тока катодной защиты в морской воде [17], [74]

Температура воды, °С	Удельное электрическое сопротивление, Ом·м	Защитная плотность тока, А/м ²	Величина волнового воздействия	Скорость потока
22	0,2	0,055	Умеренное	Средняя
15	0,24	0,09	Умеренное	Средняя
0...12	0,26...0,33	0,09	Большое	Средняя
30	0,15	0,065	Умеренное	Низкая
12...18	0,23...0,3	0,009	Большое	Средняя
15...20	0,2	0,065	Умеренное	Высокая
5...21	0,2...0,3	0,065	Малое	Низкая
24	0,19	0,055	Умеренное	Средняя
30	0,18	0,035	Малое	Низкая

Данные из таблицы 15 указывают на то, что скорость течения морской воды и температура оказывают наибольшее влияние на значение плотности защитного тока. При увеличении скорости течения и температуры плотность защитного тока необходимо повышать, а при увеличении удельного сопротивления среды в значениях от 0,15 до 0,33 Ом·м оно не будет оказывать существенного влияния на плотность защитного тока.

Общей особенностью почти всех стандартов по защите морских нефтегазопроводов и портовых сооружений является защитный потенциал - 0,8 В. Основная задача состоит в определении того, какая плотность тока может потребоваться для достижения данного потенциала при различных внешних условиях [154]. Эта задача усложняется из-за того, что известковые отложения, как сообщалось ранее [57], могут иметь различную проводимость (или она может вообще отсутствовать), вследствие чего темп поступления кислорода к стальной поверхности может быть изменен. Например, такое возможно при проектировании систем катодной защиты в северных широтах, на больших глубинах или в специфических морских условиях.

В таблице 16 представлена плотность защитного тока для стальных конструкций [95], [21].

Из таблицы 16 можно видеть, что плотность защитного тока во время эксплуатации обычно увеличивается из-за ухудшения свойств изоляции защищаемой конструкции и уменьшается по причине появления осадков на катодных поверхностях, как об этом сообщалось ранее [17], [47], [62], а также возникновение осадков дает возможность использовать периодическую поляризацию.

Таблица 16 – Плотность защитного тока для эксплуатации стальных конструкций в водных коррозионных средах

Защищаемая конструкция	Покрытие защищаемой конструкции	Защитная плотность тока, мА/м ²	Коррозионная среда
Корабли у причалов, понтоны, доки, резервуары	Рабочее лакокрасочное покрытие	0,5-15	Морская (соленая) Вода
	Плохое лакокрасочное покрытие	10-40	
Движущиеся корабли	Рабочее лакокрасочное покрытие	3-50	Морская (соленая) Вода
Гермоперегородки, балластные емкости	Нет покрытия	при первом включении защиты 100-200	
		по прошествии времени 30-120	
Литые гребные винты из стали	Нет покрытия	Достигает 500	
Шлюзы, плотины, трубопроводы, понтонные конструкции и танки	Рабочее лакокрасочное покрытие или гидроизоляция	0,03-0,6	Речная (пресная) вода
	Плохое лакокрасочное покрытие	0,5-5	
Гермоперегородки, танки, углубленные колодцы	Нет покрытия	30-120	Речная (пресная) вода
Устройства теплообмена	Нет гидроизоляции	100-300	

Первоочередной расчет электрохимической защиты необходимо осуществлять для сложившегося режима катодной поляризации, когда сформируются известковые катодные отложения и придадут изоляционные свойства поляризуемой поверхности. В соответствии с [125] расчет параметров защиты производится для двух периодов. Во время первого кратковременного

периода происходит образование катодно-солевого осадка, во время второго наступает основной период эксплуатации. Для этих двух периодов предлагалось установить необходимую для защиты оголенной поверхности стали плотность тока величиной $0,15 \text{ А/м}^2$ – для первого периода и $0,045 \text{ А/м}^2$ для второго. Так как в начальный период эксплуатации происходит интенсивное формирование известковых отложений, то при плотности тока величиной не менее $0,15 \text{ А/м}^2$ время образования осадка составит от 30 до 40 суток [125].

Необходимо принимать во внимание, что при большой плотности катодного тока на защищаемом сооружении возникает эффект выделения газообразного водорода, который разрушает изоляционное покрытие и металл защищаемого сооружения [155].

В таблице 17 указаны значения необходимой плотности тока для защиты в морской воде труб с защитным покрытием и без него [17].

Таблица 17 – Защитная плотность тока для защиты от коррозии в морской воде (мА/м^2) [17]

Морская вода	Оголенная труба	Труба с покрытием
Без течения	0,093 - 1,4	0,046 – 0,279
С течением	0,465 – 2,8	0,093 – 0,465

Для оценки степени защищенности подводных объектов в пресной и морской воде неизолированного сооружения используют следующее приближенное выражение [155]:

$$j_{\text{защ.мин.}} = (3 \dots 5) j_{\text{корр.}} \quad (1)$$

где $j_{\text{защ.мин.}}$ – минимальная защитная плотность тока, А/м^2 ;

$j_{\text{корр.}}$ – плотность тока коррозии определенная образцами-свидетелями или другим методом в текущих коррозионных условиях, А/м^2 .

При необходимости электрохимической защиты морских нефтегазопроводных систем слабыми токами используют метод протекторной защиты. Основное достоинство этого метода – отсутствие внешних источников

тока в совокупности с возможностью применения локальной защиты и простотой монтаж. Но у этого способа имеется существенный недостаток – процесс безвозвратного растворения материала протектора в процессе эксплуатации [95].

Выводы по главе 1. и постановка задач исследования

1. Основными факторами, оказывающими влияние на скорость коррозии малоуглеродистых сталей в морской воде, являются температура, концентрация растворенных солей, скорость течения среды и нагрузка (напряжение металла).

2. Величины потенциала и плотность тока защиты от коррозии зависят от количества растворенного кислорода, концентрация которого зависит от температуры, солесодержания и скорости потока морской воды. Влияние физической нагрузки по литературным данным неоднозначное.

По этой причине необходимо провести исследования, отвечающие на следующие вопросы.

3. Изучение влияния физической нагрузки на скорость коррозии малоуглеродистых (трубных) сталей в морской воде.

4. Изучение влияния обетонированного слоя на поверхности сооружения для обеспечения электрохимической защиты стальной поверхности от коррозии.

5. Изучение значимости факторов, влияющих на скорость коррозии малоуглеродистых сталей в морской воде

6. Изучение значимости факторов, влияющих на защитные параметры электрохимической защиты (потенциал и плотность тока). В категорию потенциал защиты входит также сдвиг потенциала на 100 и 300 мВ в отрицательную сторону, а также нормируемые потенциалы минус 800, 850, 900 мВ.

Глава 2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1 Методика оценки параметров защиты от коррозии обетонированных трубопроводов

2.1.1 Подготовка к проведению исследований

Исследования проводили на трубе с утяжеляющим бетонным покрытием и металлополимерной оболочкой конструкции «труба в трубе» длиной 4,5 м (в дальнейшем образец), с основным защитным покрытием трубы на основе трехслойного экструдированного полиэтилена. Защитное покрытие состоит из [86] наплавляемого эпоксидного покрытия - внутреннего слоя, клеящегося - среднего слоя и представляющего полиэтиленовую или пропиленовую базу высокой прочности с добавками - внешнего слоя. Поверх изоляционного покрытия нанесено утяжеляющее бетонное покрытие и защитная металлополимерная оболочка [156].

Одну торцевую поверхность утяжеляющего покрытия (между трубой и металлополимерной оболочкой) на образце изолировали от контакта с электролитом (Рисунок 1).



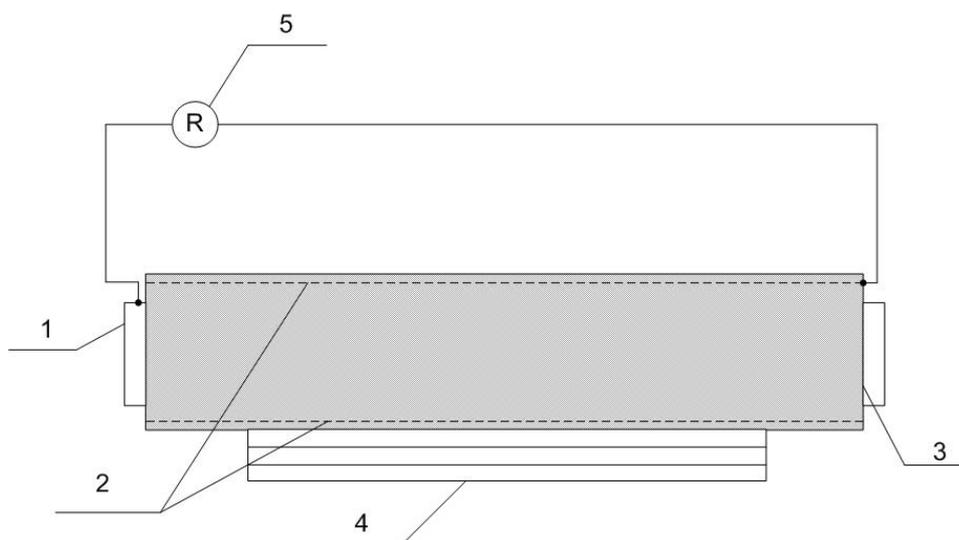
а

б

Рисунок 1 – Подготовка исследуемого образца трубы к установке датчиков
а – Приваренный катодный вывод и изолированная торцевая поверхность образца трубы; б – Подготовленный к установке элементов контроля образец трубы

Вторую торцевую поверхность утяжеляющего покрытия на образце оставляли не изолированной, обеспечивая возможность проникновения электролита в утяжеляющее покрытие после погружения образца в рабочую среду. К трубе со стороны изолированного торца утяжеляющего покрытия приваривали кабель в качестве катодного вывода и надёжно изолировали.

Торцевые и наружные поверхности образца, свободные от утяжеляющего покрытия, также надёжно изолировали от попадания электролита на наружную поверхность и во внутреннюю полость трубы. Перед проведением работ по монтажу элементов контроля параметров ЭХЗ была проведена проверка состояния основного изоляционного защитного покрытия. Для этого трубу устанавливали на изолирующие подставки, оголённые края трубы очищали от пыли и влаги для исключения возможного контакта трубы с защитной металлополимерной оболочкой, подключали клеммы измерительного прибора к трубе и оболочке, выполняли измерение электрического сопротивления (рисунок 2). По результатам контроля было подтверждено отсутствие сквозных повреждений полимерного защитного покрытия.



1 – труба, 2 – металлополимерная оболочка, 3 – бетон, 4 – диэлектрическая подставка, 5 – измеритель сопротивления

Рисунок 2 - Схема проведения измерений для оценки качества защитного покрытия под бетоном в металлополимерной оболочке

Контроль параметров электрохимической защиты было предложено осуществить за счет расположения внутри заполненного бетонной смесью пространства ряда датчиков, имитирующих сквозные дефекты основного полимерного защитного покрытия трубы покрытия, и средств контроля параметров ЭХЗ [157]. Для этого на наружной поверхности образца трубы был выполнен ряд глухих отверстий (десять отверстий в два ряда) в металлополимерной оболочке и утяжеляющем покрытии (рисунок 1). При изготовлении отверстий была обеспечена сохранность основного полимерного защитного покрытия трубы.

В комплект размещаемых средств контроля вошли электроды сравнения длительного действия «ДЭС-1» (разработка ООО «Газпром ВНИИГАЗ») [157], на основе хлорсеребряного электрода сравнения, со вспомогательным электродом – датчиком потенциала; датчики скорости коррозии ИКП 10-012, состоящие из 10 пластин по 0,12 мм, корродирующих последовательно (компания-производитель ООО «ЗГА»НС», г. Ставрополь) [159]; трехэлектродные датчики линейного поляризационного сопротивления к прибору Эксперт-004 (производства НПП «Эконикс») [160] [161] способные в течении 30 секунд определять скорость коррозии.

В предварительно подготовленные отверстия одного ряда были установлены электроды сравнения (ЭС); в первые три отверстия второго ряда смонтированы датчики линейного сопротивления. В оставшихся двух отверстиях второго ряда были установлены датчики скорости коррозии ИКП 10-012. Все места размещения контрольных элементов были заполнены бетоном того же состава, что и в основном утяжеляющем покрытии. Маркированные выводы от элементов контроля (электродов сравнения, датчиков линейного сопротивления и индикаторов коррозионных процессов) были выведены на поверхность исследуемого образца трубы, а заполненные бетоном отверстия с размещенными элементами контроля затем надежно герметизировали с применением полимерно-битумного покрытия (рисунок 3, 4).



а



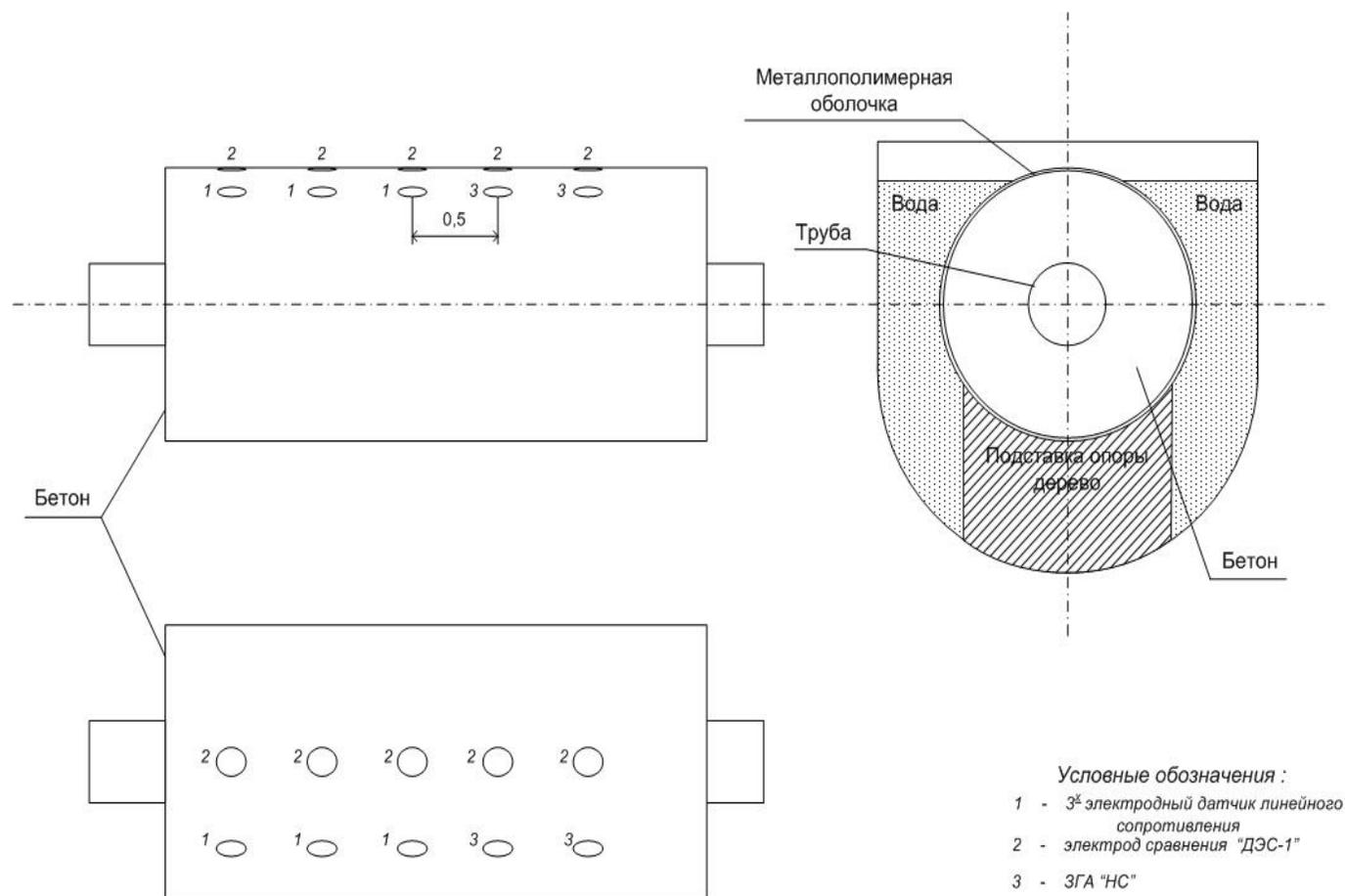
б

а - установка в образец электродов сравнения, датчиков линейного сопротивления ($3^{\text{х}}$ электродных датчиков), индикаторов коррозионных процессов и их заливка бетоном; б – готовый образец трубы, помещённый в ванну с электролитом

Рисунок 3 – Подготовка исследуемого образца трубы и погружение его в ванну

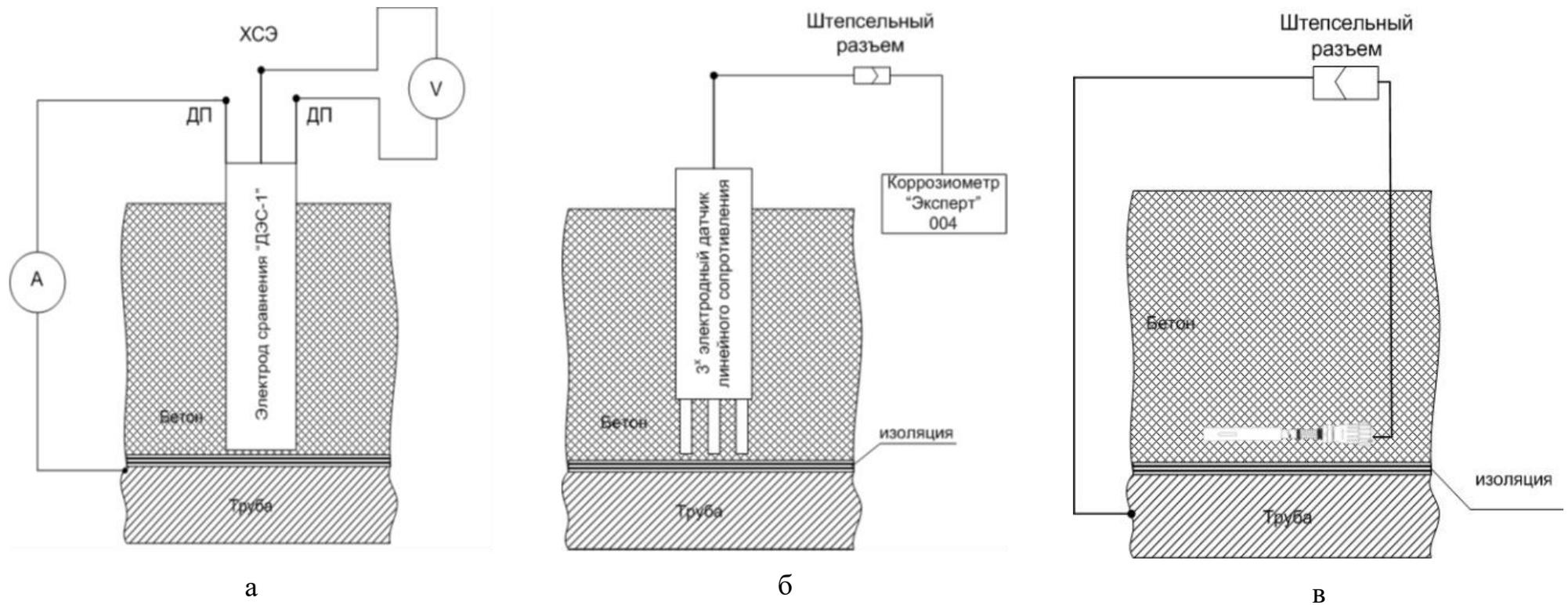
Подготовленный к дальнейшим испытаниям образец поместили в ванну с электролитом таким образом, чтобы установленные контролирующие элементы были на верхней части образующей образца. В качестве внешней среды использовался приготовленный водный раствор NaCl концентрацией 30 г/л. Для исключения прямого металлического и механического контакта образца трубы с ванной использовались деревянные опорные элементы (рисунок 4).

При проведении исследований подключение контролирующих элементов и измерение их параметров осуществлялись в соответствии со схемами, приведенными на рисунке 5.



1 – датчик линейного сопротивления (3^х электродный датчик); 2 – электрод сравнения «ДЭС-1»; 3 – ИКП ЗГА «НС»

Рисунок 4 – Схема монтажа контролирующих элементов и размещение образца в ванне с водным раствором NaCl концентрацией 30 г/л



а - электрод сравнения ДЭС-1 с датчиком потенциала; б - датчик линейного сопротивления; в - датчик скорости коррозии (индикатор коррозионных процессов)

Рисунок 5 – Схема подключения элементов контроля

Исследование проводилось для режимов без внешнего наложенного тока электрохимической защиты (без катодной защиты) и с внешним наложенным током (с катодной защитой). Во втором случае подача защитного тока осуществлялась с формированием электрической цепи в рабочей среде с использованием внешнего источника тока и размещенного в ванну анода, изготовленного из малоуглеродистой стали.

Проведение измерений при режиме без катодной защиты осуществляли следующим образом. После погружения образца в ванну с электролитом, измерили начальные величины параметров, установленных на образце контролирующих элементов. Затем подключали к трубе через приваренный катодный вывод датчики потенциала каждого из установленных электродов сравнения ДЭС-1 и один из датчиков скорости коррозии ИКП. Вывод второго ИКП оставили свободным. После подключения, осуществляли периодические измерения контрольных параметров установленных датчиков.

Схема проведения исследований с внешним наложенным катодным током представлена на рисунке 6.

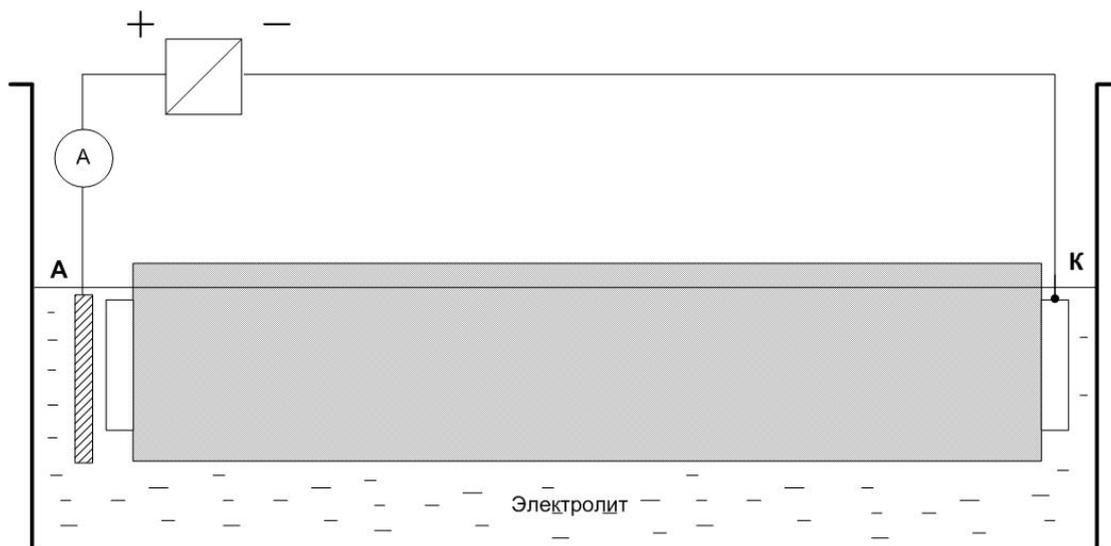


Рисунок 6 – Схема формирования внешнего наложенного тока

В разрыв цепи соединения датчика потенциала каждого ЭС с трубой подключали микроамперметр (для контроля тока натекающего на датчик потенциала каждого ЭС) согласно рисунку 5. Контроль потенциала осуществляли измерением потенциала между вторым выводом от датчика потенциала и измерительного электрода каждого ЭС вольтметром с входным сопротивлением не менее 10 МОм.

В ёмкость со стороны изолированного края образца помещали анод и подключали его к плюсовой клемме источника питания. В разрыв цепи «анод – источник питания» устанавливали миллиамперметр. Минусовой вывод источника питания подключали к трубопроводу. Измерения плотности тока на каждом датчике потенциала проводили (если на датчике потенциала электрода сравнения стационарный потенциал не установился, то поляризацию не проводили) при последовательном изменении выходного тока источника питания в следующей последовательности (mA): 5, 10, 20, 30, 40, 50, 100. На каждом вновь установленном режиме источника питания проводили не менее трех измерений.

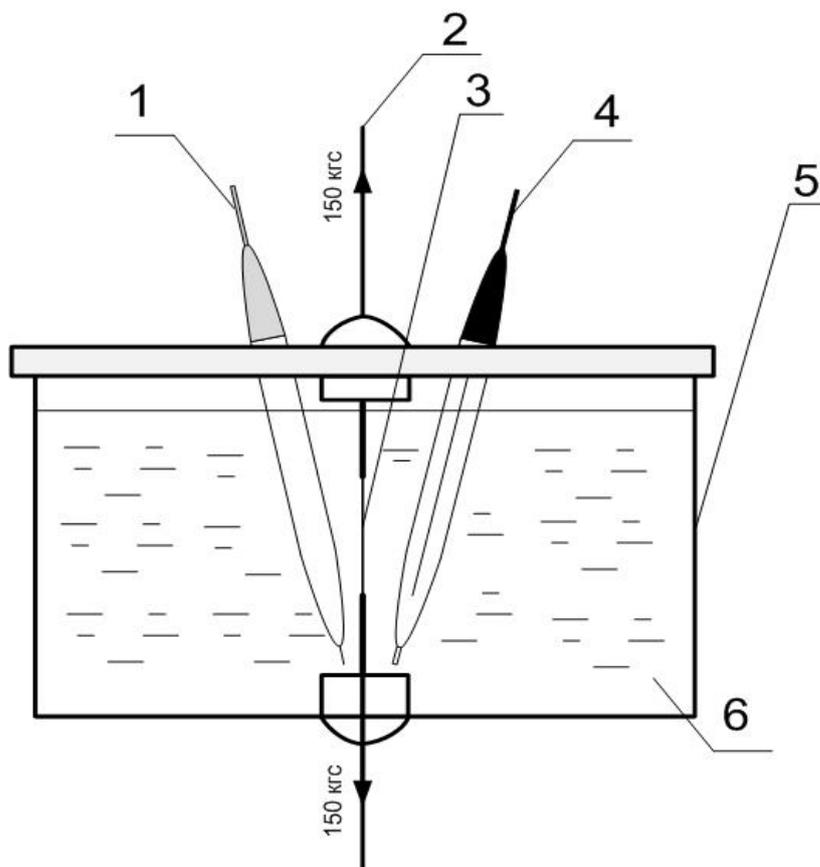
По полученным результатам были построены графики и сделаны выводы, приведённые в последующих главах.

2.2 Методика оценки влияния механической нагрузки на коррозионно-электрохимические характеристики малоуглеродистой трубной стали

Для испытаний были взяты образцы (электроды) из малоуглеродистой стали без полимерного защитного и оцинкованного покрытия, поперечным сечением 2,7 мм, длиной 22 см. На поверхность электродов, контактирующую с электролитом, наносили слой нейтрального (не изменяющего потенциал) лака, при этом неизолированной оставалась рабочая поверхность электрода (стержня) площадью 1,61 см².

Рабочие ячейки представляли собой емкости объемом 1,5 литра. Каждый стержень располагался в ячейке вертикально и проходил сквозь дно и крышку ячейки через специальную герметизирующую манжету. Концы электродов,

выходящие из ячейки, закреплялись в зажимах разрывной машины. Ячейки заполняли 3% раствором NaCl (х.ч.). Рабочая поверхность каждого образца находилась по высоте в середине ячейки и была полностью покрыта раствором. Нижняя часть каждой ячейки была изолирована во избежание истечения рабочего раствора. Схема рабочей ячейки представлена на рисунке 7.



1 – вспомогательный платиновый электрод; 2 – стержень (рабочий стальной электрод); 3 – рабочая поверхность стержня; 4 – хлорсеребряный электрод сравнения ЭВЛ-1МЗ.1; 5 – емкость; 6 – 3 % раствор NaCl

Рисунок 7 – Схема установки электрохимической ячейки на стенд имитации растягивающих усилий

Эксперимент проводили в лабораторных условиях при температуре воздуха 20°С. На стенде, моделирующем постоянные во времени растягивающие напряжения, определяли поляризационные характеристики стали. Поляризационные диаграммы снимали на рабочем электроде из малоуглеродистой стали в ненагруженном состоянии и после нагружения растягивающим усилием,

соответствующим 1500 Н/мм – верхней точке области упругой деформации (Рисунок 8).



1 – верхняя точка нагрузки области упругой деформации,
равная 1500 Н/мм

Рисунок 8 - График деформации образца (оси «удлинение, мм – нагрузка, Н»)

После стабилизации стационарного потенциала рабочего электрода снимали поляризационные кривые из анодной области (от - 0,35 В) в катодную область (до -1,2 В (являющимся максимальным защитным потенциалом +0,05 В)), с изменением знака тока при переходе через стационарный потенциал. Поляризационные кривые строили в полулогарифмических координатах. В таблице 18 представлена пошаговая методика по определению коррозионно-электрохимических характеристик низкоуглеродистой стали под влиянием механической нагрузки.

Таблица 18 – Методика проведения эксперимента по определению коррозионно-электрохимических характеристик низкоуглеродистой стали под влиянием механической нагрузки

№ этапа	Название этапа	Производимое действие	Результат
1	Подготовка электрода	Зачищали наждачной бумагой (зернистость 00), обезжиривали спиртом рабочую поверхность стержня 3. Изолировали стержень диэлектрическим лаком, исключая рабочую поверхность 3, а затем оставляли для высыхания	Электрод готов для установки в ячейку
2	Установка электрода в ячейку	Устанавливали электрод в ячейку.	Электрод установлен в ячейку
3	Установка ячейки на стенд	Устанавливали верхнюю и нижнюю часть стержня 2 в зажимные тиски растягивающего стенда	Ячейка установлена в стенд
4	Приготовление электролита	В 1,5 литра дистиллята добавляли 45 грамм NaCl и заполняли ячейку электролитом	Получали раствор, имитирующий морскую воду с 3% концентрацией NaCl
5	Визуальный осмотр	Осматривали ячейку на предмет отсутствия течи	При отсутствии течи получали возможность перейти к следующему этапу эксперимента
6	Сборка электрической схемы измерения	Подключали электроды 1, 2, 4 к потенциостату (Рисунок 7)	Ячейка подключена к потенциостату
7	Приложение нагрузки на электрод *	При помощи растягивающего стенда создавали физическую нагрузку 1500 Н/мм (Рисунок 8) на рабочую поверхность стержня (электрода) 3 (Рисунок 7)	Ячейка готова к поляризационным измерениям

Продолжение таблицы 18

№ этапа	Название этапа	Производимое действие	Результат
8	Проведение измерений **	Ожидали стабилизацию естественного потенциала рабочей поверхности электрода 3 относительно хлорсеребряного электрода 4, а затем проводили поляризационные измерения ***	Получали результаты измерений
9	Отключение электрохимической ячейки	Отключали электрическую схему и электрооборудование, снимали нагрузку, сливали электролит, разбирали и высушивали ячейку	Ячейка разобрана
<p>Примечания</p> <p>* Производили при измерениях с нагрузкой</p> <p>** Проведение измерений производили не менее трех раз</p> <p>*** В качестве поляризующего оборудования применялся потенциостат «IPC Pro», для программирования развертки поляризации и регистрации измеряемых данных использовался переносной компьютер</p>			

2.3 Методика оценки степени влияния трех факторов (температуры, скорости потока и солености) на скорость коррозии и параметры защищенности от коррозии трубной стали в модельной морской воде

2.3.1 Методика исследования свойств стали с использованием трехэлектродного датчика линейного поляризационного сопротивления

Аналитический расчет величины минимального защитного сдвига потенциала сильно затруднен по причине влияния различных факторов, таких как: скорость потока электролита, температура и состав морской воды, свойства металла и т.д. [41].

В шестнадцатилетних исследованиях [162] были рассмотрены вопросы атмосферной коррозии. Были выявлены основные внешние факторы окружающей среды и химических компонентов, а также получены данные о их количественном

составе. На основе этих измерений был проведен регрессионный анализ [163], при помощи которого были составлены уравнения (2), (3), (4) и выявлены уровни наибольшего влияния каждого из них на атмосферную скорость коррозии стали.

$$D = At^n \quad (2)$$

$$A = A(0) + \sum A(i)X(i) \quad (3)$$

$$n = n(0) + \sum n(i)X(i) \quad (4)$$

где:

D – скорость коррозии, мм/год;

t – время, год;

A – расчетный коэффициент окружающей среды;

n – расчетный коэффициент химического состава стали;

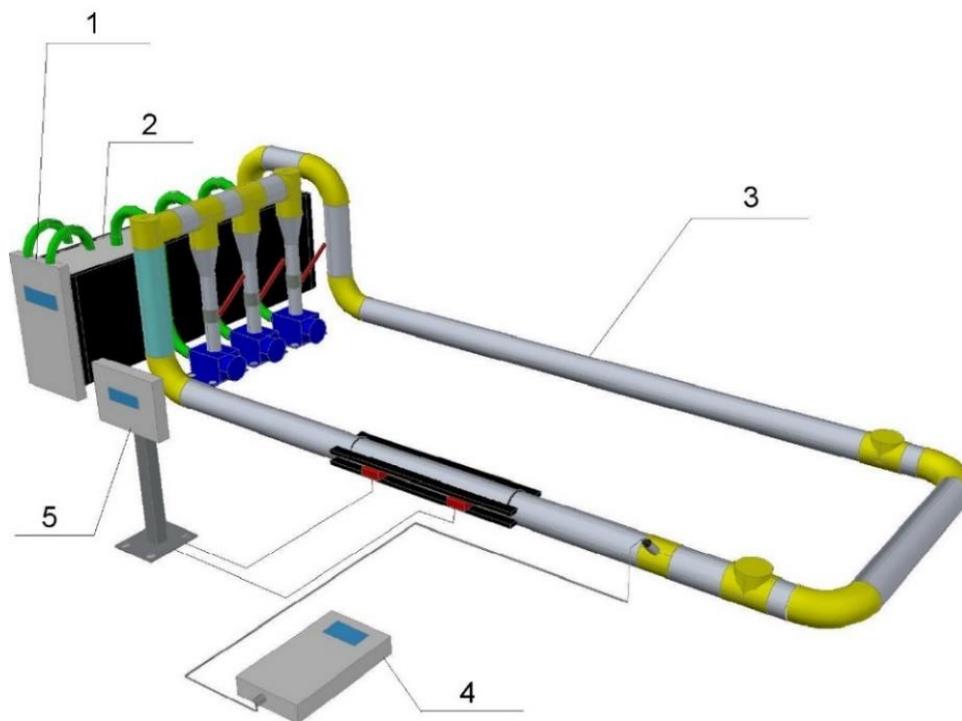
t – ток коррозии, мА/см²;

$X(i)$ - количественный коэффициент значимого фактора i .

Сообщается, что это воздействие теперь возможно заранее предсказать, а возможность составления уравнения регрессии другими исследователями используя факторы окружающей среды, помимо химического состава, авторы называют прорывом.

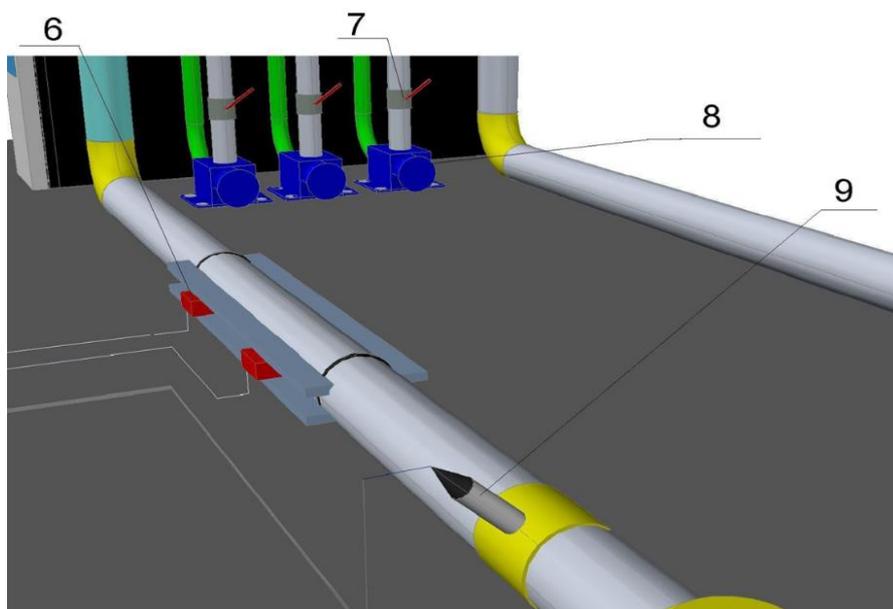
На основе такого рода исследований автором было принято решение о проведении аналогичных лабораторных исследований [164] в морской воде по выявлению значимых факторов, измерению их значимости, а также проведению регрессионного анализа по определению влияния каждого из них на скорость коррозии.

Для изучения влияния коррозионных факторов (соленость, скорость течения, температура воды) на коррозионные характеристики трубных сталей в модельной морской воде и эффективность защитных мероприятий была создана и запатентована установка [165] [166] для исследования электрохимических свойств стали в движущихся средах (рисунок 9, 10).



1 - водонагреватель; 2 - емкость для воды; 3 - пластиковые трубы;
4 – коррозиметр; 5 - индикатор скорости потока

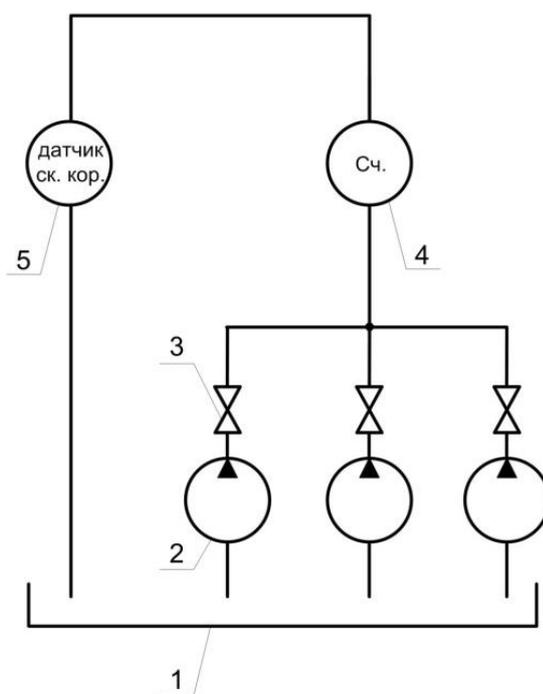
Рисунок 9 - Установка для исследования электрохимических процессов
(общий вид)



6 - датчик скорости потока; 7 - шаровый кран; 8- насос;
9 - трехэлектродный датчик (или электрохимическая ячейка)

Рисунок 10 - Установка для исследования электрохимических процессов
(составные части)

Установка имеет замкнутую гидравлическую систему (рисунок 11) и позволяет создавать локальное воздействие водного потока с возможностью регулирования скорости течения, температуры и коррозионной агрессивности водной среды. Функционирует она следующим образом. Из емкости для воды водный солевой раствор, с заданным солесодержанием, подается в гидравлическую систему центробежными насосами через шаровые краны, которые позволяют регулировать скорость (от 0 до 0,6 м/с) для моделирования конкретных течений, путем полного или частичного включения в систему кранов и трех (или более) центробежных насосов, таким образом, чтобы гидравлическая система была полностью заполнена движущейся жидкостью. Водный поток, двигаясь по пластиковым трубам, достигает участка трубы, где установлены датчики скорости потока, с которых информация поступает на индикатор скорости потока (АКРОН-01) [167], и проходит по участку трубы с установленным в нем датчиком скорости коррозии, соединенным с коррозиметром (Эксперт - 004)[160], [161], после чего продолжает движение по трубам (рисунок 12) и поступает в емкость. Далее весь цикл повторяется.



- 1-емкость для воды; 2-насос; 3-шаровый кран;
4-измеритель скорости потока; 5-датчик скорости коррозии;

Рисунок 11 - Гидравлическая схема



Рисунок 12 - Фотография(и) установки для исследования электрохимических свойств стали в движущихся средах (трубы и стыки)

Для проведения эксперимента применяли указанное в таблице 19 оборудование и материалы.

Таблица 19 - Оборудование и материалы

Наименование приборов и оборудования	Примечание (основная характеристика)
Коррозиметр «Эксперт-004»	0,01...60000 мкм/год
Датчик коррозии для коррозиметра «Эксперт-004»	Трехэлектродный (работа по методу линейного поляризационного сопротивления)
Насосы бытовые центробежные	Производительность до 70 л/мин
Водонагреватель бытовой Polaris Mercury 5,3 OD	Максимальная мощность 5,3 кВт
Индикатор скорости потока «Акрон-01»	пределы измерения 8-40000 м ³ /час
Датчики скорости потока «Акрон-01»	2 шт.
Ёмкость полипропиленовая	объем 50 л.
Шаровые краны	3 шт.
Термометр	-20...+50 °С

Работа установки в пробных режимах испытаний сначала позволила обеспечить максимальную скорость потока 0,6 м/с с изменением температуры в диапазоне от +2 до + 35 °С (при использовании принудительного охлаждения и нагрева). Комплекс оборудования не позволяет регулировать содержание кислорода в воде, но условия ее работы соответствуют наиболее интенсивным условиям коррозионного воздействия данного фактора, соответствующего зоне переменного смачивания и небольшим глубинам (область волнового воздействия). Измерительные элементы системы позволяют обеспечить подключение автоматических регистрирующих устройств и выполнение синхронной регистрации параметров (скорость потока, температура воды, скорость коррозии).

Реализованные технические характеристики созданного стенда обеспечивают возможность проведения испытаний, имитирующих коррозионное воздействие пресной и морской воды, в заданном диапазоне температур, в зонах наиболее интенсивного коррозионного воздействия.

В таблице 20 представлена последовательность шагов методики проведения эксперимента с применением трехэлектродного датчика (рисунок 13) коррозии и описаны необходимые шаги по подготовке и проведению эксперимента.

Таблица 20 – Последовательность шагов методики проведения эксперимента на установке для исследования электрохимических свойств стали в движущихся средах при помощи 3-х электродного датчика.

№ этап	Название этапа	Производимое действие	Результат
1	Визуальный осмотр	Осматривали установку на предмет надежного соединения всех узлов отсутствия трещин	При отсутствии видимых повреждений получали возможность перейти к следующему этапу эксперимент
2	Приготовление электролита	В дистиллят добавляли необходимое количество NaCl	Получали раствор, имитирующий морскую воду нужной концентрации

Продолжение таблицы 20

№ этап	Название этапа	Производимое действие	Результат
3	Нагрев электролита*	Залитый в емкость электролит нагревали при помощи водонагревателя 1 (номера обозначений в текущей таблице относятся к рисункам 9 и 10)	Получали нагретый до необходимой температуры электролит
	Охлаждение электролита**	Готовый электролит охлаждали в холодильной камере, небольшую часть (примерно 1/10) охлаждали до твердого состояния в морозильной камере, разделив на несколько емкостей	Получали охлажденный до необходимой температуры электролит
4	Установка трехэлектродного датчика (рисунок 13).	Зачищали наждачной бумагой (зернистость 00), обезжиривали спиртом электроды датчика 9, а затем устанавливали его.	Получали возможность измерения скорости коррозии стали
5	Подключение коррозиметра	К датчику 9 подключали коррозиметр 4 и включали его	
6	Заполнение емкости	Заливали приготовленный по п. 2 раствор в емкость для воды 2	Получали заполненную электролитом емкость для воды
7	Открытие шаровых кранов	Открывали шаровые краны 7	Обеспечивали возможность беспрепятственного циркулирования электролита внутри установки на этапе №8
8	Включение индикатора скорости потока	Включали индикатор скорости потока 5 с подключенными к нему датчиками	Индикатор скорости потока показывал нулевую скорость течения

Продолжение таблицы 20

№ этап	Название этапа	Производимое действие	Результат
9	Включение насосов	Включали насосы в работу последовательно, чтобы убедиться в работе каждого из них	Обеспечивали циркуляцию электролита в установке, индикатор скорости потока 5 показывал последовательно увеличивающуюся скорость течения
10	Осмотр установки	Убеждались в том, что узлы и стыки системы герметичны и не дали течь	При отсутствии течи получали возможность перейти к следующему этапу эксперимента
11	Регулировка скорости потока	При помощи шаровых кранов 7 (при необходимости путем включения/ выключения насосов 8) регулировали скорость потока жидкости	Получали необходимую скорость потока
12	Измерение скорости коррозии	При помощи коррозиметра 4 проводили измерение скорости коррозии	Получали данные при заданной солености и скорости потока электролита
13	Выключение насосов	Выключали насосы	Останавливали циркуляцию электролита в установке, индикатор скорости потока 5 показывал отсутствие течения
14	Слив электролита, промывка системы	Сливали электролит, заливали дистиллят и промывали систему путем кратковременного включения насосов, эту процедуру проводили не менее двух раз	Получали опустошенную от электролита установку
15	Снятие трехэлектродного датчика (рисунок 13)	Снимали и зачищали наждачной бумагой (зернистость 00) и спиртом электроды датчика коррозии 9	Получали готовый к следующему измерению датчик скорости коррозии

Продолжение таблицы 20

№ этап	Название этапа	Производимое действие	Результат
16	Отключение установки	Отключали из электросети все электропотребители установки и убеждались в том, что все краны подачи воды подключенные к установке перекрыты.	Установка отключена
<p>Примечания</p> <p>* Производилось с целью измерения скорости коррозии при повышении температуры от температуры окружающей среды до +25 °С.</p> <p>** Необходимо для измерения скорости коррозии при низких температурах (от 1 °С до температуры окружающей среды).</p>			



а



б

а – интегрированный в установку с подключенным коррозиметром;

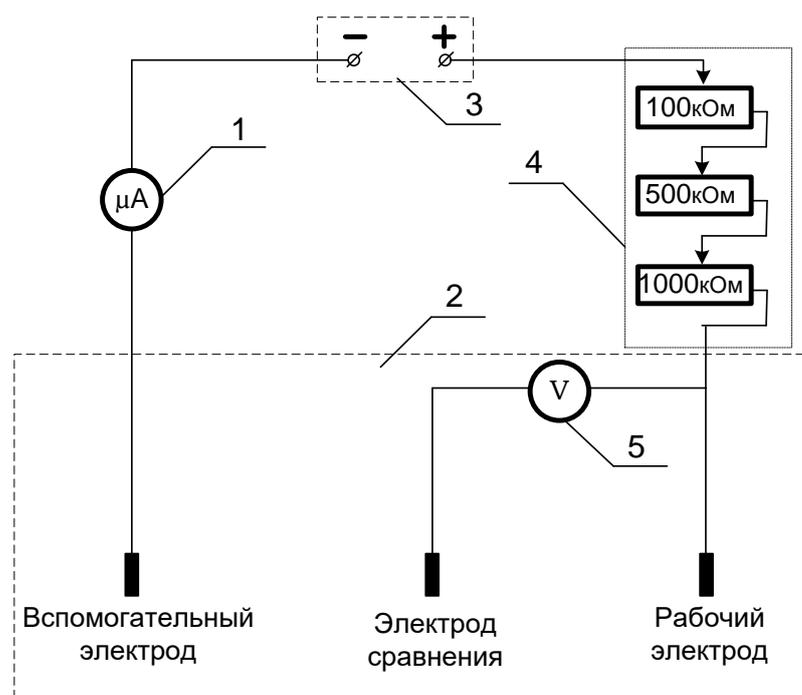
б – снятый после измерений

Рисунок 13 – 3-х электродный датчик

2.3.2 Методика исследования свойств трубной стали с использованием электрохимической ячейки

Для проведения дальнейших исследований потребовалось заменить трехэлектродный датчик скорости коррозии (9) (рисунок 10) на электрохимическую ячейку [169], добавить некоторые элементы в электрическую

цепь и расширить диапазоны скорости потока до 0,9 – 1,7 м/с, путем увеличения количества центробежных насосов и шаровых кранов. Это позволило смоделировать одновременное влияние скорости течения, солености и температуры на коррозионно-электрохимические свойства стали. Используя измерительную схему (рисунок 14), на рабочий электрод электрохимической ячейки (2) источником тока Mastech NY3003-2 (3) подавали разность потенциалов между вспомогательным и рабочим электродом, регулируя его рукоятками настройки переменного сопротивления (4) и источника тока (3). При помощи вольтметра (5) измеряли поляризационный потенциал между электродом сравнения и рабочим электродом, а также контролировали ток на амперметре (1). В таблице 21 представлена пошаговая методика проведения эксперимента.



1 - амперметр; 2 - электрохимическая ячейка; 3 - источник тока;
4 - переменное сопротивление; 5 - вольтметр

Рисунок 14 - Измерительная схема эксперимента

Таблица 21 – Пошаговая методика проведения эксперимента по исследованию влияния трех коррозионных факторов на коррозионные свойства стали в морской воде при помощи установки для исследования электрохимических свойств стали в движущихся средах

№	Название этапа	Производимое действие	Результат
1	Визуальный осмотр	Осматривали установку на предмет соединения всех узлов и отсутствия трещин	При отсутствии видимых повреждений получали возможность перейти к следующему этапу эксперимента
2	Приготовление электролита	В дистиллят добавляли необходимое количество NaCl	Получали раствор, имитирующий морскую воду нужной концентрации
3	Нагрев электролита*	Залитый в емкость электролит нагревали при помощи водонагревателя (1) (номера обозначений в текущей таблице относятся к рисункам 9 и 10)	Получали нагретый до необходимой температуры электролит
	Охлаждение электролита**	Готовый электролит охлаждали в холодильной камере, небольшую часть (примерно 1/10) охлаждали до твердого состояния в морозильной камере, разделив на несколько емкостей	Получали охлажденный до необходимой температуры электролит
4	Интеграция и подключение электрохимической ячейки в установку.	Зачищали наждачной бумагой (зернистость 00), обезжиривали спиртом электроды ячейки (9), а затем устанавливали ее. Осуществляли подключение электрических элементов согласно схеме (Рисунок 14)	Получали готовую для дальнейшего использования ячейку интегрированную в установку

Продолжение таблицы 21

№	Название этапа	Производимое действие	Результат
5	Заполнение емкости	Заливали приготовленный по п. 2 раствор в емкость для воды (2)	Получали заполненную электролитом емкость для воды
6	Открытие шаровых кранов	Открывали шаровые краны (7)	Обеспечивали возможность беспрепятственного циркулирования электролит внутри установки на этапе №8
7	Включение индикатора скорости потока	Включали индикатор скорости потока (5) с подключенными к нему датчиками	Обеспечивали циркуляцию электролита в установке, индикатор скорости потока показывал последовательно увеличивающуюся скорость течения
8	Включение насосов	Включали насосы (8) в работу последовательно, чтобы убедиться в работе каждого из них	Индикатор скорости потока (5) показывал последовательно увеличивающуюся скорость течения
9	Осмотр установки	Убеждались в том, что узлы и стыки системы герметичны и не дали течь	При отсутствии течи получали возможность перейти к следующему этапу эксперимента
10	Регулировка скорости потока	При помощи шаровых кранов (7) при необходимости путем включения/ выключения насосов (8) регулировали скорость потока жидкости	Получали необходимую скорость потока
11	Проведение измерений согласно схеме	Согласно схеме (Рисунок 14) производили измерение зависимости потенциал–плотности тока	Получали данные при заданной солености и скорости потока электролит

Продолжение таблицы 21

№	Название этапа	Производимое действие	Результат
12	Выключение насосов	Выключали насосы	Останавливали циркуляцию электролита в установке, индикатор скорости потока (5) показывал нулевую скорость течения
13	Слив электролита, промывка системы	Сливали электролит, заливали дистиллят и промывали систему путем кратковременного включения насосов, эту процедуру проводили не менее двух раз	Получали опустошенную от электролита установку
14	Снятие электрохимической ячейки	Снимали, зачищали наждачной бумагой (зернистость 00) и обезжиривали спиртом рабочий электрод ячейки (9)	Получали готовую к следующим измерениям электрохимическую ячейку
15	Отключение установки	Отключали из электросети все электропотребители установки и убеждались в том, что все краны подачи воды, подключенные к установке перекрыты.	Установка отключена

Примечания

*Производился с целью измерения коррозионно-электрохимических характеристик стали при повышении температуры от комнатной до +25 °С.

** Необходимо для измерения коррозионно-электрохимических характеристик стали при низких температурах (от 1 °С до температур окружающей среды).

2.4 Методика оценки степени влияния четырех факторов (температуры, скорости потока, солености и напряженного состояния) на скорость коррозии и параметры защищенности от коррозии малоуглеродистой стали в модельной морской воде

Ранее было указано, что установка для исследования электрохимических свойств стали в движущихся средах позволяла имитировать три фактора, непосредственно влияющих на скорость коррозии. После серии экспериментов возникла необходимость в модернизации установки с целью увеличения количества факторов для получения дополнительных данных о скорости коррозии стали в движущейся среде с новой комбинацией факторного эксперимента [168]. Модернизация установки заключалась в добавлении в систему фактора наложенной нагрузки на рабочий электрод, с целью получения данных о степени влияния этого фактора на плотность тока и потенциал, необходимые и достаточные для защиты от коррозии в морской воде. Для этого была доработана запатентованная ячейка для исследования электрохимических процессов [169]. Ячейка состоит из 2 основных частей (рисунок 15): статической [169] (рисунок 16), со вспомогательным платиновым электродом, электродом сравнения (х.с.э.) и динамической (рисунок 17, 18), с рабочим электродом, подвергаемым растяжению с целью моделирования заданного уровня напряженного состояния.

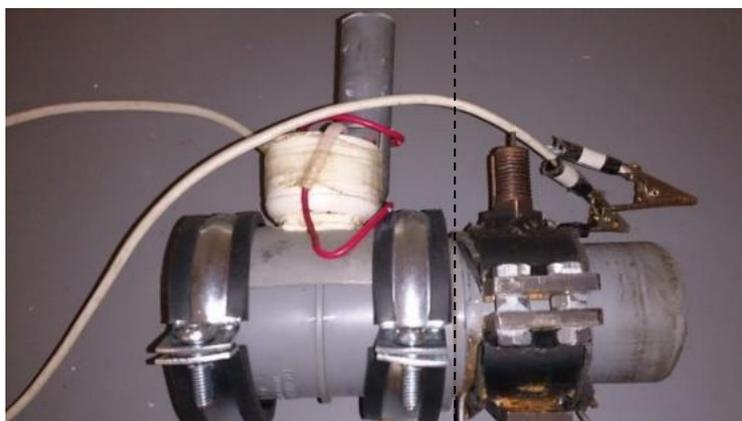
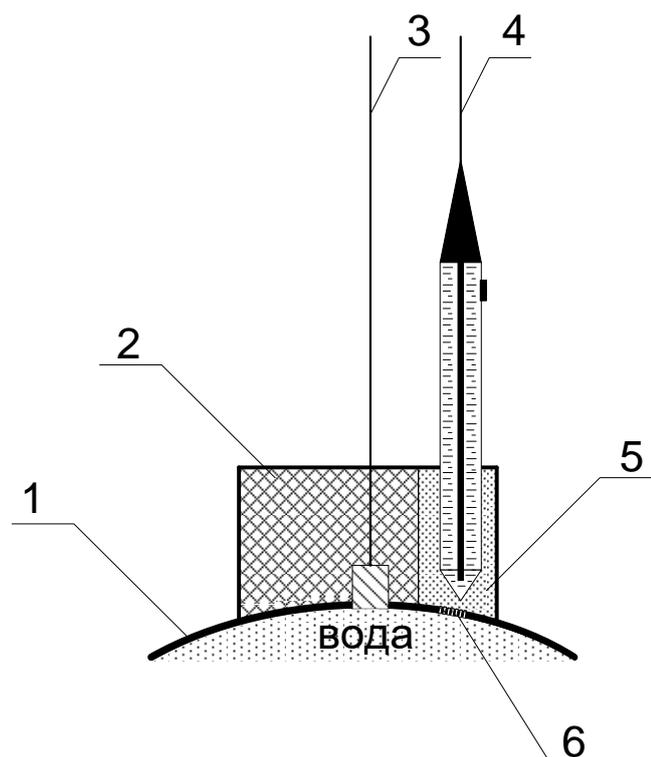


Рисунок 15 - Фотография ячейки: статическая часть (слева), динамическая часть(справа).

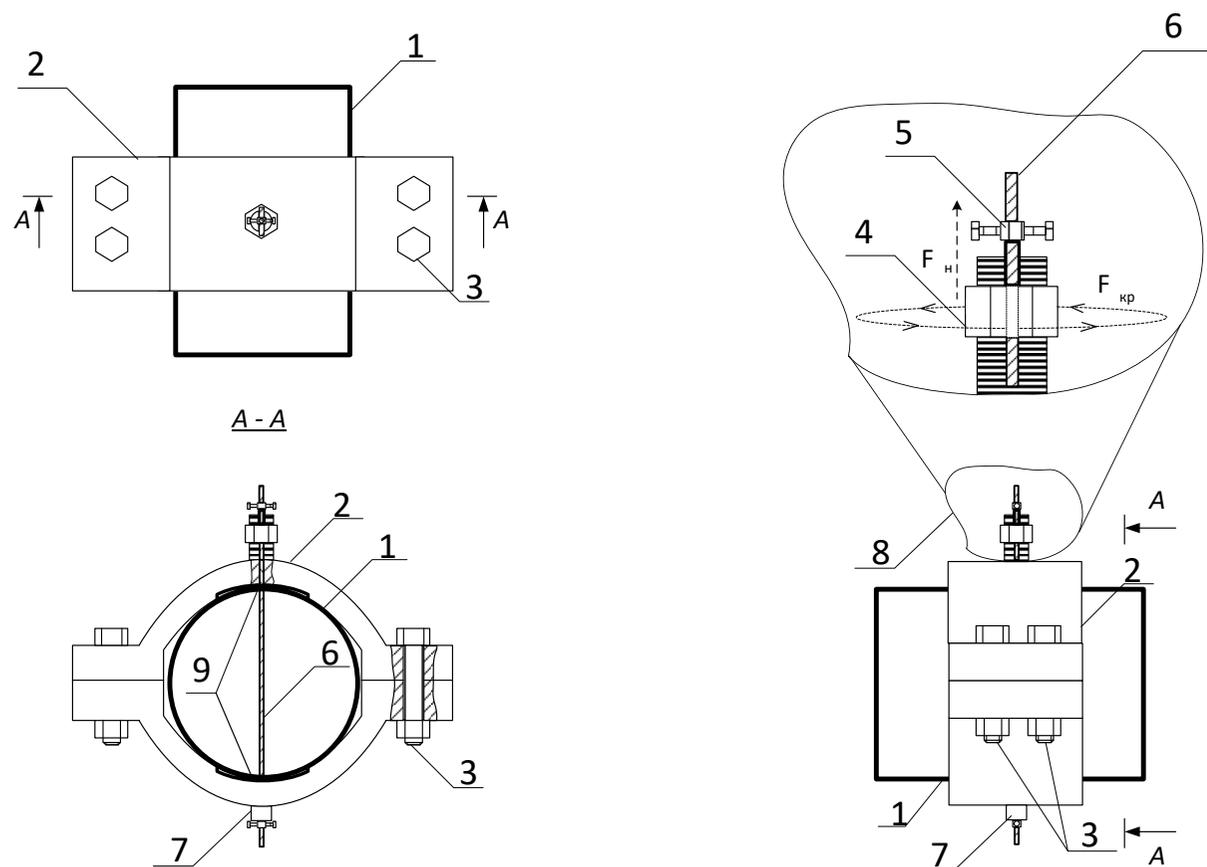


1 – стенка трубы, 2 – корпус ячейки, 3 – платиновый (вспомогательный) электрод, 4 – хлорсеребряный электрод, 5- пористая среда с насыщенным раствором NaCl, 6 –капиллярная мембрана.

Рисунок 16 - Схема электрохимической ячейки (статическая часть)



Рисунок 17 - Фотография динамической части ячейки с установленной физической нагрузкой, соответствующей точке “1”.



1 - труба, 2 - хомут, 3 - болт с гайкой, 4 – гайка, 5 – стопорный зажим, 6 – стержень (электрод), 7 – нижний блок стержня, 8 – верхний блок стержня, 9 – уплотнительные прокладки, $F_{кр}$ – усилие крутящего момента, $F_{Н}$ - растягивающее усилие под воздействием крутящего момента

Рисунок 18 - Схема динамической части ячейки с рабочим электродом.

Для растяжения применялись электроды (стержни), выполненные из малоуглеродистой стали. Перед проведением эксперимента проводили калибровку на разрывной машине ИР 5047-50 (рисунок 19) для определения границы линейной упругой области деформации этих типов стержней.



Рисунок 19 - Разрывная машина ИР 5047-50 с установленным для калибровки стержнем (рабочим электродом)

Для этого применялись тензорезисторы на основе тонких пленок марки TML FLK-1-11 (Tokyo Sokki Kenkyujo Co., Ltd) (рисунок 20).

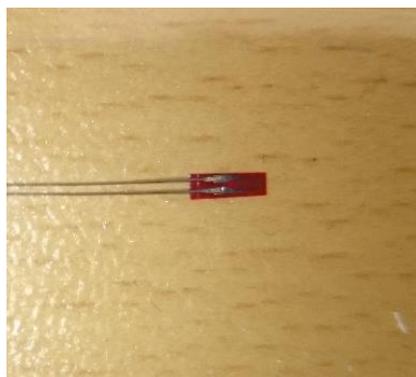


Рисунок 20 – Тензорезистор TML FLK-1-11

Тензорезистор приклеивался на растягиваемый электрод, электрод устанавливался в разрывную машину, после чего на разрывной машине плавно задавалась нагрузка. При помощи миллиметра GOM-802, измерялось электрическое сопротивление тензорезистора (рисунок 21).

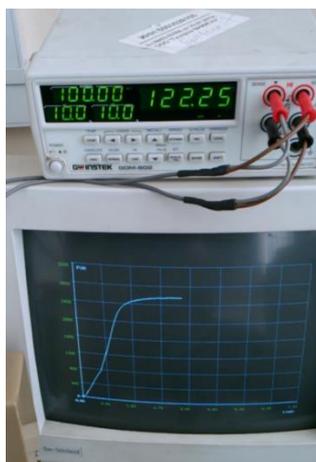
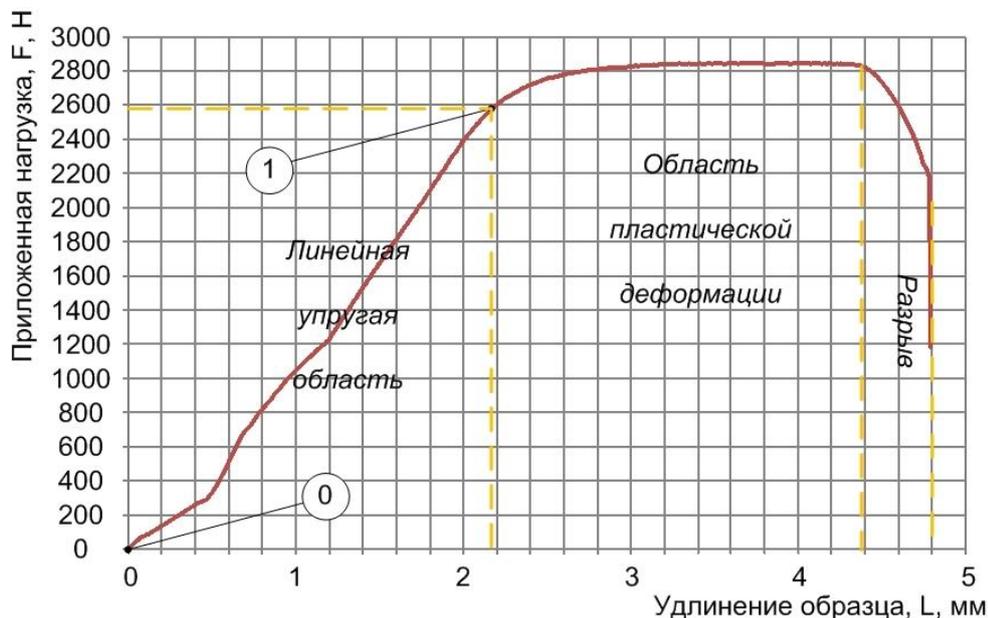


Рисунок 21 – Калибровка тензорезисторов на разрывной машине при помощи миллиметра

Были получены графики (рисунок 22) зависимости деформации стержней от растяжения. Из графиков вычислили необходимую точку, соответствующую максимальной нагрузке в точке линейной упругой области деформации электрода, которая составляла 2400 – 2600 Н, этой точке было присвоено условное обозначение “1” («нагрузка»).



0 – значение отсутствия нагрузки на электрод, 1- значение необходимой нагрузки на электрод.

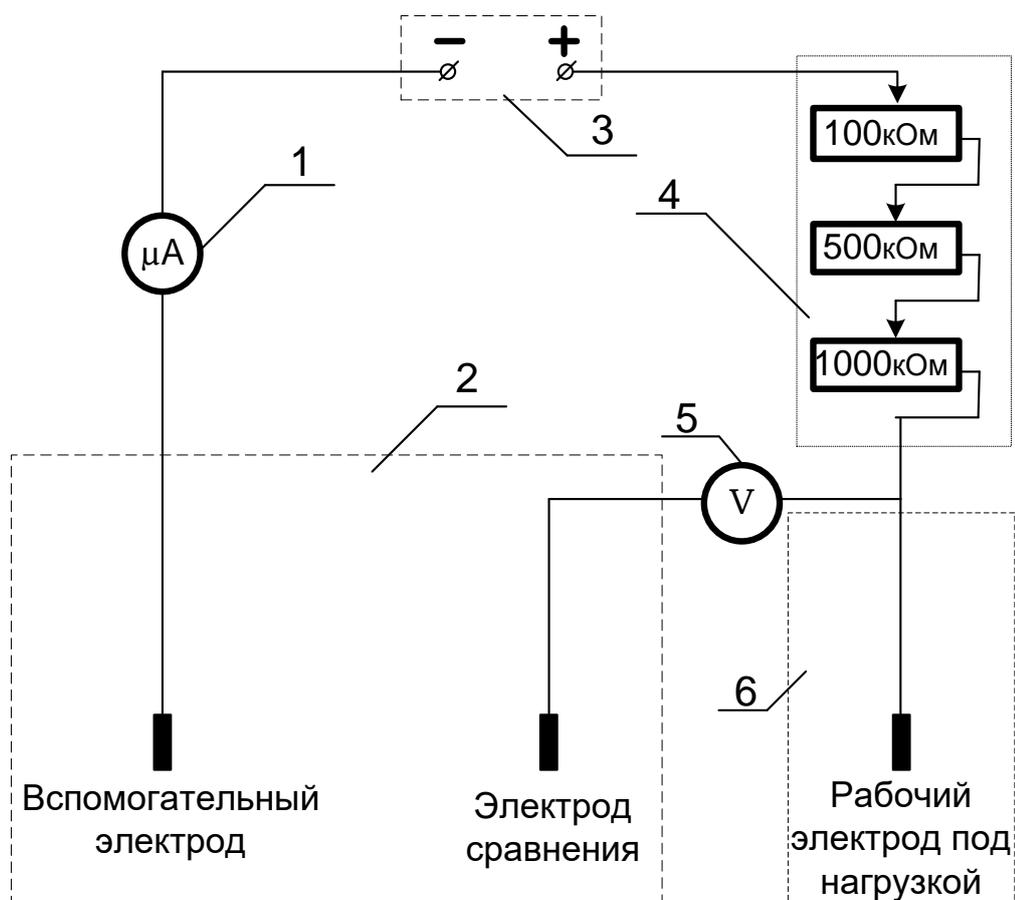
Рисунок 22 - Зависимость удлинения образца из малоуглеродистой стали диаметром 2 мм от приложенной нагрузки.

Далее электрод размещался в динамической части ячейки (рисунок 18) и закреплялся зажимами. Для выставления необходимой нагрузки в ячейке использовали резьбу с гайкой. При помощи динамометрического ключа выставлялась нагрузка, соответствующая точке “1” графика на рисунке 22, таким образом на рабочий электрод накладывалась нагрузка до необходимого значения (рисунок 23). Внешний вид рабочего электрода с наложенной нагрузкой показан на рисунке 17.



Рисунок 23 - Фотография ячейки при установке необходимой нагрузки на рабочий электрод.

Для проведения исследований использовали измерительную схему [170] (рисунок 24). На рабочем электроде динамической части электрохимической ячейки (6), находящийся под нагрузкой, источником тока Mastech NY3003-2 (3) устанавливался потенциал, задаваемый между вспомогательным электродом статической части ячейки (2) и рабочим электродом динамической части электрохимической ячейки (6), регулируя его рукоятками настройки переменного сопротивления (4) и источника тока (3). При помощи вольтметра (5) измеряли поляризационный потенциал между электродом сравнения и рабочим электродом, а также контролировали ток на амперметре (1).



1-амперметр; 2-статическая часть электрохимической ячейки; 3-источник тока; 4-переменное сопротивление; 5-вольтметр; 6-динамическая часть электрохимической ячейки.

Рисунок 24 - Измерительная схема эксперимента с нагрузкой

В таблице 22 описана пошаговая методика проведения эксперимента по исследованию электрохимических свойств стали в модельной морской воде при задании 4-х коррозионных факторов (скорость течения, соленость, температура, нагрузка на сталь).

Таблица 22 – Пошаговая методика проведения эксперимента по исследованию влияния четырех коррозионных факторов на коррозионно-электрохимические свойства стали в моделируемом условиями эксперимента электролите

№	Название этапа	Производимое действие	Результат
1	Визуальный осмотр	Осматривали установку на предмет соединения всех узлов и отсутствия трещин	При отсутствии видимых повреждений получали возможность перейти к следующему этапу эксперимента
2	Приготовление электролита	В дистиллят добавляли необходимое количество NaCl	Получали раствор, имитирующий морскую воду нужной концентрации
3	Нагрев электролита*	Залитый в емкость электролит нагревали при помощи водонагревателя 1 (рисунок 9)	Получали нагретый до необходимой температуры электролит
	Охлаждение электролита**	Готовый электролит охлаждали в холодильной камере, небольшую часть (примерно 1/10) охлаждали до твердого состояния в морозильной камере, разделив на несколько емкостей	Получали охлажденный до необходимой температуры электролит
4	Зачистка рабочего электрода	Рабочий электрод зачищали наждачной бумагой (зернистость 00), промывали дистиллированной водой и обезжиривали спиртом.	Получали готовый к установке в динамическую часть ячейки электрод
5	Установка электрода в динамическую часть ячейки	Рабочий электрод помещали в установочные отверстия динамической части ячейки (Рисунок 18)	Получали помещенный в динамическую часть ячейки электрод
6	Установка стопорных зажимов	Устанавливали стопорные зажимы на рабочий электрод с двух сторон динамической части ячейки (Рисунок 17, 18)	Получали готовый к установке нагрузки рабочий электрод

Продолжение таблицы 22

№	Название этапа	Производимое действие	Результат
7	Установка нагрузки на электрод	При помощи динамометрического ключа, выкручивали гайку 4 (рисунок 17) до достижения крутящего момента в 5 Н·м.	Получали ячейку с необходимой заданной нагрузкой
8	Проверка отсутствия электрического контакта хомута ячейки с рабочим электродом	При помощи мультиметра проверяли отсутствие прямого электрического соединения между хомутом ячейки 2 и рабочим электродом 6 (рисунок 17)	Получали подготовленную для эксперимента динамическую часть ячейки
9	Внедрение в установку и подключение электрических элементов	Статическую и динамическую (рисунок 15) части ячейки соединяли и вставляли в установку, также осуществляли подключение электрических элементов согласно схеме (Рисунок 24)	Получали подготовленную к измерениям электрическую схему.
10	Заполнение емкости	Заливали приготовленный по п. 2 раствор в емкость для воды 2 (рисунок 9)	Получали заполненную электролитом емкость для воды 2 (рисунок 9)
11	Открытие шаровых кранов	Открывали шаровые краны 7 (рисунок 10)	Обеспечивали возможность беспрепятственного циркулирования электролита внутри установки на этапе №13
12	Включение индикатора скорости потока	Включали индикатор скорости потока 5 (рисунок 9) с подключенными к нему датчиками	Обеспечивали циркуляцию электролита в установке, индикатор скорости потока 5 показывал последовательно увеличивающуюся скорость течения

Продолжение таблицы 22

№	Название этапа	Производимое действие	Результат
13	Включение насосов	Включали насосы 8 (рисунок 10) в работу последовательно, чтобы убедиться в работе каждого из них	Индикатор скорости потока 5 показывал последовательно увеличивающуюся скорость течения
14	Осмотр установки	Убеждались в том, что узлы и стыки системы герметичны и не дали течь	При отсутствии течи получали возможность перейти к следующему этапу эксперимента
15	Регулировка скорости потока	При помощи шаровых кранов 7, при необходимости путем включения/выключения насосов 8, регулировали скорость потока жидкости (рисунок 10)	Получали необходимую скорость потока
16	Проведение измерений согласно схеме	Согласно собранной схеме (Рисунок 24) производили измерение зависимости потенциал –плотность тока	Получали данные при заданной солености и скорости потока, температуре электролита и нагрузке на электрод
17	Выключение насосов	Выключали насосы	Останавливали циркуляцию электролита в установке, индикатор скорости потока 5 (рисунок 9) показывал нулевую скорость течения
18	Слив электролита, промывка системы	Сливали электролит, заливали дистиллят и промывали систему путем кратковременного включения насосов, эту процедуру проводили не менее двух раз	Получали опустошенную от электролита установку

Продолжение таблицы 22

№	Название этапа	Производимое действие	Результат
19	Снятие электрохимической ячейки 9	Снимали и обезжиривали электроды электрохимической ячейки	Получали готовую к следующим измерениям электрохимическую ячейку
20	Отключение установки	Отключали из электросети все электропотребители установки и убеждались в том, что все краны подачи воды подключенные к установке перекрыты.	Установка отключена
<p>Примечания</p> <p>*Производился с целью измерения коррозионно-электрохимических характеристик стали при повышении температуры от комнатной до +21 °С.</p> <p>** Необходимо для измерения коррозионно-электрохимических характеристик стали при низких температурах (от 1 °С до комнатной).</p>			

В следующих главах будут описаны результаты измерений, полученные с использованием приведенных ранее методик.

Глава 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Экспериментальная оценка степени защищенности от коррозии обетонированных трубопроводов

3.1.1 Режим без наложения тока катодной защиты

В соответствии с методикой (глава 2.1) была проведена серия измерений электрохимических характеристик стальных вспомогательных электродов (датчиков потенциала), встроенных в электрод сравнения ДЭС-1 [171].

Измерения проводили с периодичностью 1 раз в сутки до момента выравнивания потенциала на всех ЭС (ДЭС-1), что было зафиксировано как достижение потенциала свободной коррозии на всех датчиках потенциала (в пределах ± 50 мВ). Результаты измерений потенциалов на датчиках ЭС во времени представлены на рисунке 25.

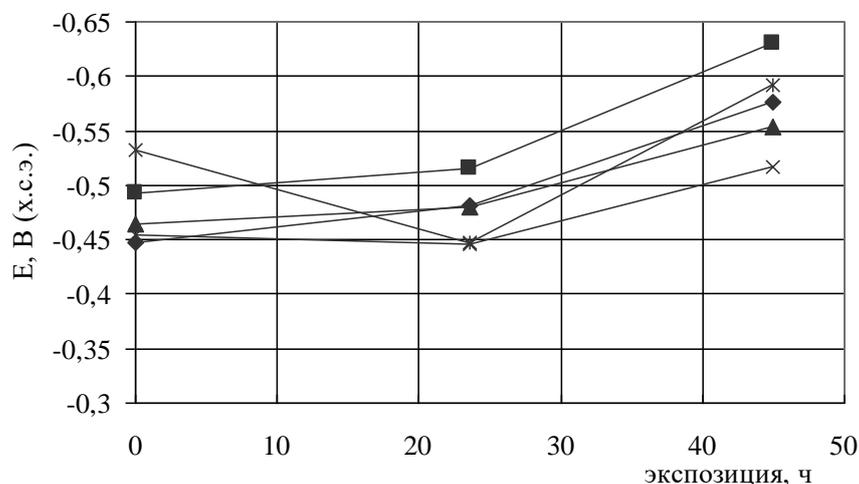


Рисунок 25 – Изменение потенциалов на датчиках потенциала ДЭС-1 в зависимости от времени экспозиции электродов в бетоне

Из рисунка 25 следует, что установление естественного потенциала на датчиках потенциала ДЭС-1 происходило в пределах 50 часов, по мере промокания бетона от открытой части торцевой поверхности образца, причем потенциал

возрастал (по абсолютной величине) не на всех электродах одновременно, а начиная от наиболее близко расположенного к открытому торцу бетонного покрытия ЭС. Потенциал на датчиках увеличивался до тех пор, пока концентрация соли в бетоне не приблизилась к концентрации в растворе электролита, что подтверждает сравнение естественного потенциала на стальной пластинке, погруженной в электролит и потенциалов на датчике потенциала ЭС.

Динамика изменений показателей скорости коррозии в ходе проведенных измерений на трех датчиках линейного сопротивления представлена на рисунке 26.

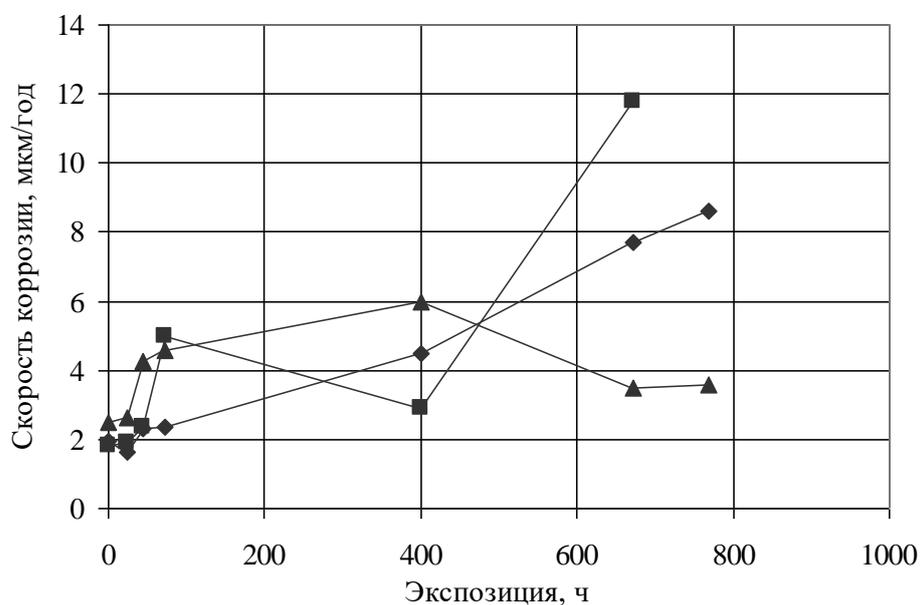


Рисунок 26 – Показатель скорости коррозии на датчиках линейного сопротивления в зависимости от экспозиции образца

Анализ полученных данных (рисунок 26) показывает:

- скорость коррозии стали в бетоне через 3 часа после погружения датчиков в бетон является незначительной (единицы мкм в год);

- незначительное увеличение скорости коррозии через 30 суток после погружения датчиков в бетон может являться подтверждением того, что через открытый торец бетонного покрытия произошло промокание бетона и поступление солевого раствора в небольшом количестве из электролита.

3.1.2 Режим катодной поляризации

На рисунке 27 представлена кривая зависимости потенциала Ст3 от плотности катодного тока. Из рисунка можно видеть, что в моделируемых условиях наложения катодной поляризации достигнута поляризация от минус 0,75 до минус 1,22 В и обеспечен ток поляризации плотностью до 20 А/м² (2000 мкА/см²).

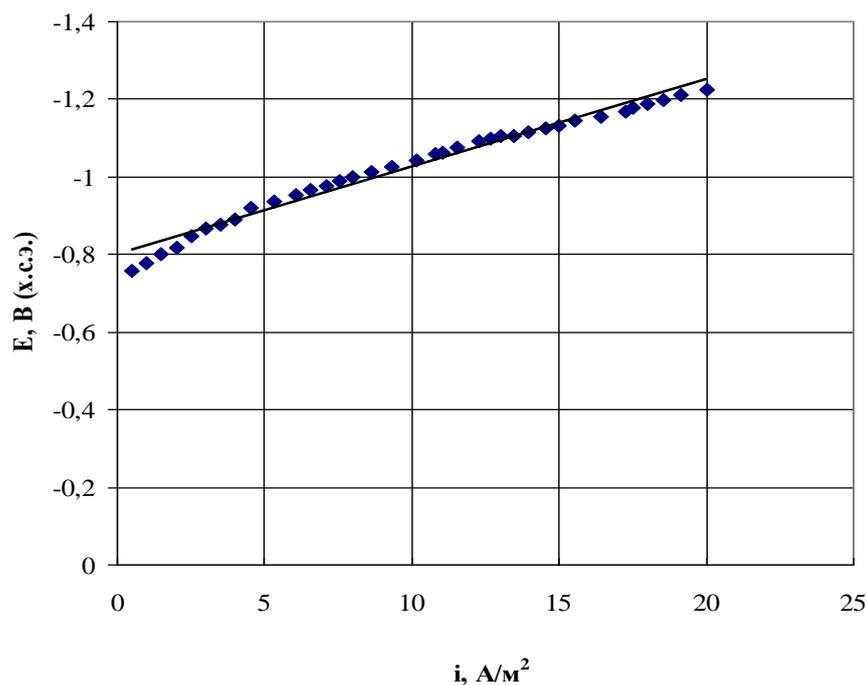


Рисунок 27 – Кривая зависимости потенциала Ст3 от величины плотности катодного тока

Данный диапазон потенциалов позволяет задавать поляризацию трубопровода в морских условиях в соответствии с критериями защищенности: смещение потенциала на 100 мВ отрицательнее естественного потенциала [152]; минимальный защитный потенциал минус 0,8 В [23]; максимальный защитный потенциал минус 1,1 В [23].

Оценка результатов исследований позволяет подтвердить возможность обеспечения электрохимической защиты дефектов в основном противокоррозионном покрытии трубопровода под полимерной и металлополимерной оболочкой и бетонным покрытием в соответствии с российскими [172], [108] и международными нормативными требованиями [23].

Выводы по главе 3.1

По результатам экспериментальных стендовых исследований установлено:

- трубопроводы, выполненные из труб с утяжеляющими покрытиями в металлополимерной оболочке и уложенные в море, могут быть защищены наложенным током катодной защиты или протекторной защитой через не изолированные торцевые поверхности утяжеляющего покрытия на каждой трубе;

- контроль защищённости металла трубы под металлополимерной оболочкой и утяжеляющим покрытием может быть реализован с применением датчиков потенциала, электродов сравнения и датчиков скорости коррозии, установленных в утяжеляющем покрытии под металлополимерной оболочкой;

- при контроле защищенности датчики скорости коррозии позволяют проводить численную оценку скорости коррозии при наличии и отсутствии катодной поляризации;

- электроды сравнения в комплекте с датчиками потенциала позволяют измерять необходимый для оценки критериев защищенности набор параметров: потенциал свободной коррозии, потенциал при воздействии катодной защиты, смещение потенциала от естественного значения в область катодной поляризации, плотность катодного тока;

- в условиях катодной поляризации модельного участка трубопровода с утяжеляющим покрытием в металлополимерной оболочке подтверждена возможность обеспечения электрохимической защиты дефектов основного полимерного покрытия в соответствии с нормативными критериями защищенности.

В следующей главе будут представлены результаты исследований по определению влияния электрохимических свойств низкоуглеродистой стали под действием механической нагрузки на скорость коррозии в 3% р-ре NaCl.

3.2 Экспериментальная оценка влияния механической нагрузки на коррозионно-электрохимические характеристики малоуглеродистой трубной стали

Руководствуясь методикой (глава 2.2) были проведены экспериментальные исследования по оценке коррозионных свойств стали на основании следующих характеристик материала образцов:

- поляризационных характеристик углеродистой стали без растягивающих нагрузок и при нагрузках, соответствующих предельным при эксплуатации;
- скорости коррозии, определенной по потере массы образцов и утонению диаметра образцов;
- механических параметров под воздействием циклических напряжений образцов после коррозионных испытаний.

После проведения измерений стационарных потенциалов рабочих электродов из малоуглеродистой стали в трех ячейках с максимальной нагрузкой в области упругой деформации и без нее были получены результаты, указанные в таблице 23.

Таблица 23 - Стационарные потенциалы электродов в ячейках 1-3 до и после приложенной нагрузки 1500 Н/мм

Потенциал, (мВ)					
Ячейка 1		Ячейка 2		Ячейка 3	
Без нагрузки	С нагрузкой 1500 Н/мм	Без нагрузки	С нагрузкой 1500 Н/мм	Без нагрузки	С нагрузкой 1500 Н/мм
-0,534	-0,645	-0,540	-0,611	-0,530	-0,639

Из таблицы 23 следует, что при наложении нагрузки на рабочий электрод его стационарный потенциал смещается в отрицательную область на 70 - 90 мВ. Это может свидетельствовать о существенном влиянии физической нагрузки на электрохимические характеристики стали.

На рисунке 28 стрелками показан способ определения тока коррозии (проекция пересечения катодной и анодной кривых на ось абсцисс) до приложения нагрузки (кривая 1) и при воздействии растягивающего усилия (кривая 2), соответствующая нагрузке 1500 Н/мм.

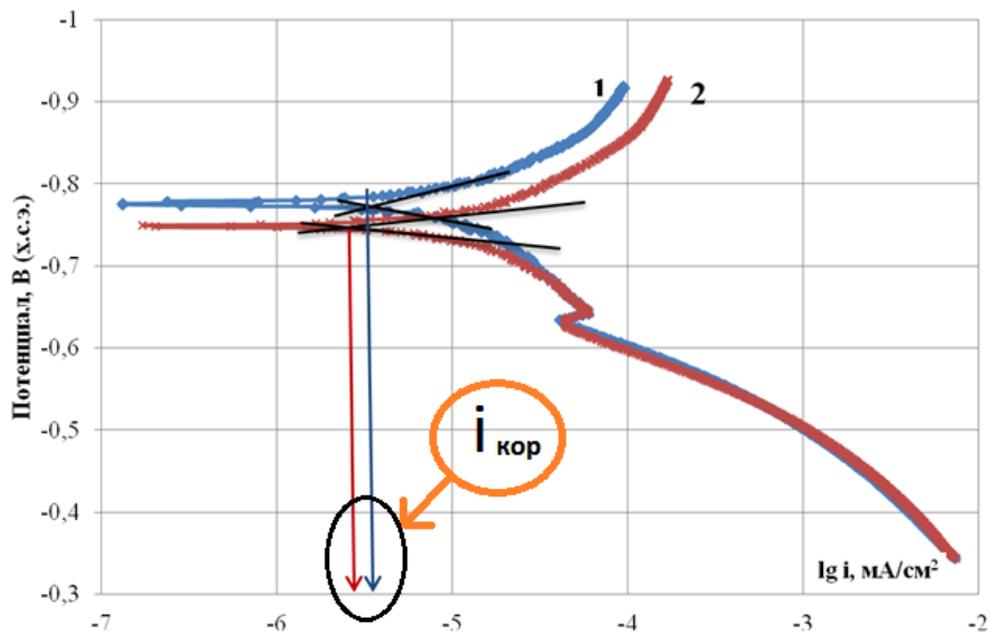


Рисунок 28 – Поляризационная кривая, снятая на образце из малоуглеродистой стали в 3% растворе NaCl (ячейка 2) до приложения нагрузки (1) и после приложения нагрузки 1500 Н/мм

На пересечении начальных линейных логарифмических участков анодных и катодных кривых в области потенциалов $E_{ст} \pm 0,025$ В определяли плотность тока коррозии размерностью мА/см^2 .

Токовый показатель скорости коррозии (мА/см^2) переводили в объемный (мм/год) по формуле [173] (6):

$$K = 3,267(1/z) \left\{ \frac{Ai}{\rho} \right\} = \frac{3,267}{2} \frac{55,85}{7,86} i = 11,6i \quad (6)$$

где K – скорость коррозии, мм/год;

z – число электронов, переносимых в процессе коррозии;

ρ – плотность металла, г/см^3 ;

A – атомная масса железа, г;

i – ток коррозии, мА/см².

Путем обработки поляризационных кривых под действием нагрузки и без нее определены расчетные показатели скоростей коррозии в единицах «мм/год», которые приведены в таблице 24.

Таблица 24 - Показатели скоростей коррозии экспериментальных образцов без нагрузки и под нагрузкой 1500 Н/мм, полученные при обработке поляризационных кривых

	Величина растягивающей нагрузки, Н/мм	
	0	150
Скорость коррозии K , мм/год	0,027 ± 0,011	0,024 ± 0,002

Полученные данные (Таблица 24) говорят о том, что скорость коррозии стали в ненагруженном состоянии несколько выше, чем при приложенной растягивающей нагрузке.

Выводы по главе 3.2

По результатам экспериментальных стендовых исследований установлено:

- конструкции из малоуглеродистых трубных сталей, находящиеся под физической нагрузкой в морской воде в области упругой деформации (1500 Н/мм) необходимо защищать той же плотностью тока, как и без нагрузки, при отсутствии других внешних факторов;

В следующей главе будет дана оценка степени совместного влияния на скорость коррозии стали трех факторов (температура, скорость потока и соленость) в модельной морской воде.

3.3 Экспериментальная оценка степени влияния трех факторов (температуры, скорости потока и солености) на скорость коррозии трубной стали в модельной морской воде

В соответствии с методикой эксперимента (глава 2.3.1) была проведена серия измерений скорости коррозии.

На рисунках 29 и 30 представлены графики зависимости скорости коррозии конструкционной низколегированной трубной стали от температуры и скорости потока раствора при солености 0,3% NaCl (рисунок 29) и 3% NaCl (рисунок 30). Данные получены с использованием коррозиметра, работающего по методу линейного поляризационного сопротивления и трехэлектродного датчика, причем электроды были выполнены из стали марки 10Г2ФБЮ (таблица 25) класса прочности X70 (K 60) [174] [175].

Таблица 25 - Химический состав стали 10Г2ФБЮ, в % [174], [175]

Класс прочности	Марка стали	Эквивалент по углероду, Сэ, не более	Массовая доля элементов								
			углерод	марганец	кремний	титан	ниобий	ванадий	алюминий	сера	фосфор
X70 (K60)	10Г2ФБЮ	0,43	0,09 – 0,12	1,55- 1,75	0,15 - 0,50	0,010- 0,035	0,020- 0,050	0,08- 0,12	0,020 - 0,050	0,006	0,020

Из графиков 28 и 29 видно, что при увеличении скорости потока (в заданных условиях: скорость потока 0...0,6 м/с и температура от 2 до 20 °С) скорость коррозии возрастает, что соответствует данным [11].

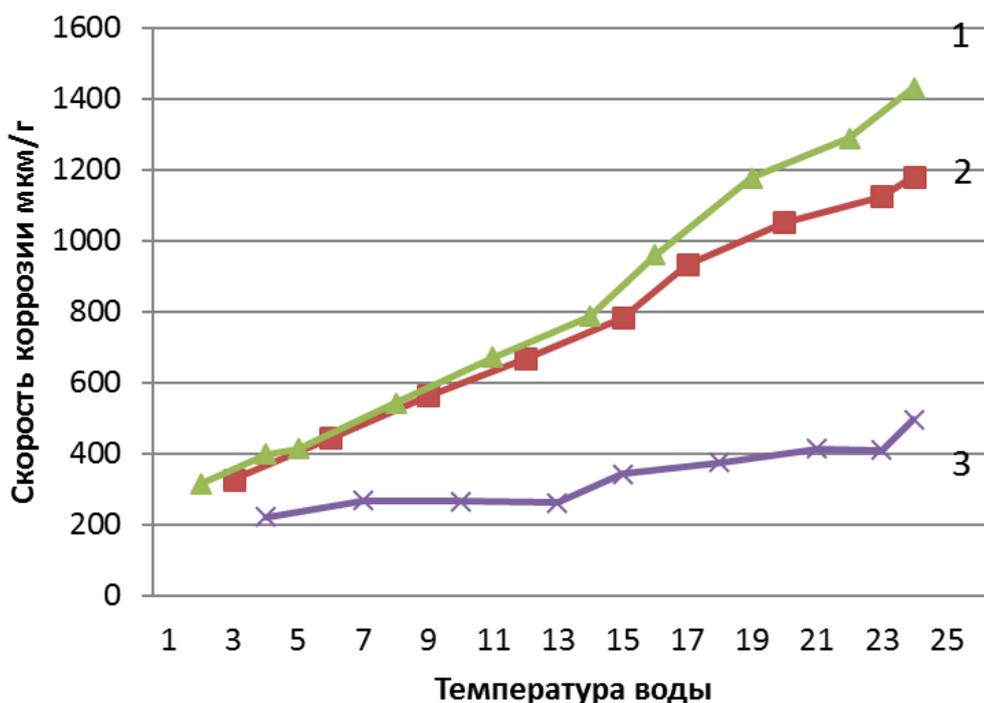


Рисунок 29 - График зависимости скорости коррозии от температуры электролита при солёности 0,3 % NaCl и скоростях потока, м/с: 1 – 0,6; 2 – 0,3; 3 – 0.

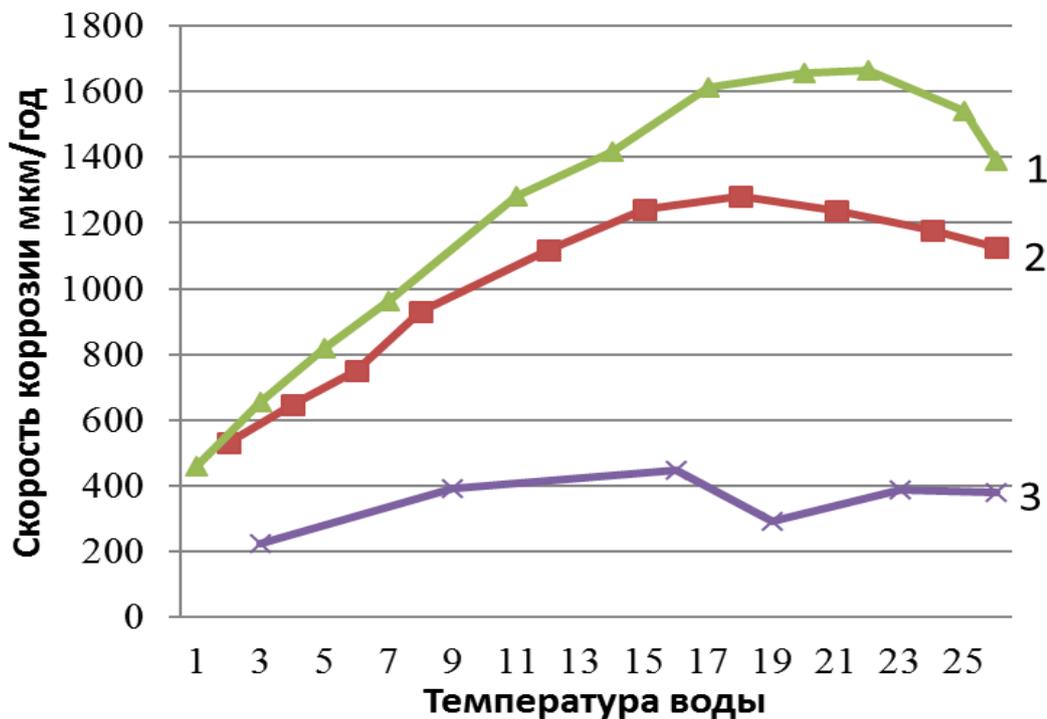


Рисунок 30 - График зависимости скорости коррозии от температуры электролита при солёности 3% NaCl и скоростях потока, м/с: 1 – 0,6; 2 – 0,3; 3 – 0.

Выводы по главе 3.3

По результатам стендовых исследований на экспериментальной установке по измерению скорости коррозии в движущихся средах выявлено:

- наиболее значимыми факторами, влияющими на защищенность от коррозии морских нефтегазопроводных сооружений являются: температура, скорость течения и соленость;

- скорость коррозии возрастает с повышением температуры и скорости потока от 0 до 0,6 м/с в растворах идентичной солености;

- при нулевых течениях скорость коррозии в 0,3 % и в 3% растворе NaCl практически идентична;

- при скоростях потока от 0 до 0,6 м/с в 3% растворе ре NaCl скорость коррозии стали X70 имеет экстремум при температуре около 17...21 °С, после чего начинает снижаться, кроме того предполагается, что в 0,3 % растворе NaCl пиковые значения скорости коррозии появляются при более высоких температурах, что соответствует литературным данным [60], [95].

В следующей главе будет описана экспериментальная оценка степени влияния трех факторов (температуры, скорости потока и солености) на коррозионные характеристики малоуглеродистой стали в модельных морских условиях.

3.4 Экспериментальная оценка степени влияния трех факторов (температуры, скорости потока и солености) на электрохимические характеристики и на скорость коррозии трубной стали в модельной морской воде

В соответствии с методикой эксперимента была проведена серия измерений для исследования электрохимических свойств стали в движущейся среде с тремя значимыми факторами [176].

Важным моментом в эксперименте являлось расположение рабочего электрода из трубной стали *вдоль* внутренней поверхности пластикового трубопровода, причем рабочая поверхность электрода, обращенного к элеткролиту располагалась *заподлицо с внутренней поверхностью трубопровода*, с тем чтобы

рабочий раствор обтекал ламинарно поверхность стального электрода. Создаваемые при этом коррозионные условия соответствовали сравнительно малой скорости коррозионных процессов, по сравнению с условиями, изложенными в следующей главе.

При оценке необходимого количества экспериментов проводилось планирование эксперимента, которое осуществлялось в соответствии с материалами [177]. Мы имеем три значимых фактора которые закодировали следующим образом: x_1 – температура ($t^{\circ}\text{C}$), x_2 – соленость (г/л), x_3 - скорость потока (м/с) и отклик $y_1(K)$ – скорость коррозии (мм/год). Каждый из факторов варьировали на двух уровнях от “-“ до “+” (таблица 26). Была составлена матрица планирования эксперимента 2^3 (таблица 27).

Таблица 26 - Кодирование факторных уровней

Код	Факторы		
	X_1 ($^{\circ}\text{C}$)	X_2 (NaCl, г/л)	X_3 (м/с)
Минимальный уровень (-)	6 ± 5	3	0,9
Максимальный уровень (+)	20 ± 5	30	1,7

Таблица 27 - Матрица планирования

Порядок проведения эксперимента	Факторы			Отклик
	X_1	X_2	X_3	y_1 - скорость коррозии мм/год
1	+	+	+	K_1
2	+	-	+	K_2
3	-	+	+	K_3
4	-	-	+	K_4
5	+	+	-	K_5
6	+	-	-	K_6
7	-	+	-	K_7
8	-	-	-	K_8

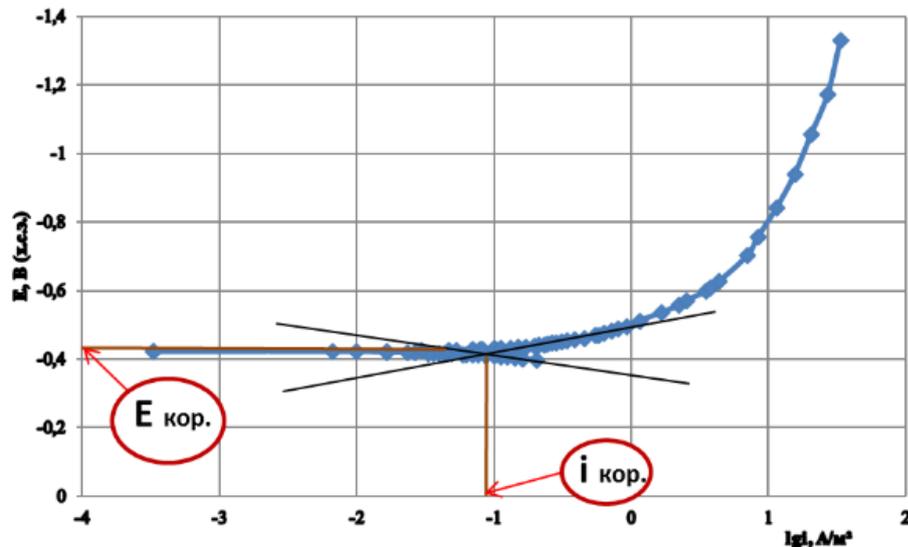
Для каждого опыта с целью получения отклика, представленного в матрице планирования эксперимента снимали не менее 6 кривых ток – потенциал из анодной области в катодную с прохождением потенциала коррозии.

Из полученных кривых графическим методом вычисляли скорость коррозии и средние значения скорости при заданных условиях. В таблице 28 представлен опыт № 7 (в таблица 27) в матрице планирования эксперимента. Проводили группировку кривых по близким температурам в пределах трех градусов, в связи со сложностью процесса термостатирования раствора.

Таблица 28 – Отклик, получаемый из поляризационных кривых (при температуре 19...22 °С, концентрации NaCl, 0,3 % (3 г\л) и скорости потока 0,9 м/с)

№	Ток коррозии в логарифмических единицах	Плотность тока коррозии, А/м ²	Скорость коррозии в глубинном показателе К,мм/год	Естац, В
1	-0,52	0,3	0,348	-0,441
2	-0,67	0,21	0,2436	-0,442
3	-0,78	0,16	0,1856	-0,447
4	-0,37	0,42	0,4872	-0,453
5	-0,63	0,23	0,2668	-0,444
6	-0,42	0,37	0,4292	-0,456
7	-0,69	0,2	0,232	-0,459
средние значения с доверительным интервалом	-0,58286 ± 0,11150	0,27	0,3132	-0,44886

На рисунке 31 представлена поляризационная кривая, снятая при скорости потока электролита 1,7 м/с и температуре 9 °С, с термостатированием в течение всего эксперимента.



$E_{\text{кор}}$ – потенциал коррозии, $i_{\text{кор}}$ – ток коррозии

Рисунок 31 - Поляризационная кривая, снятая на рабочем электроде в растворе NaCl 3 г/л при скорости потока 1,7 м/с и температуре 9 °С.

Используя метод поляризационного сопротивления [178] получали скорость коррозии, выраженную токовым показателем при экстраполяции пересечения линейных частей катодной и анодной кривых на ось абсцисс. Точное определение плотности тока коррозии осуществляли по формуле (7):

$$i_{\text{кор}} = \frac{b_{\text{к}} - b_{\text{а}}}{2,3(b_{\text{к}} + b_{\text{а}})} \cdot \frac{\Delta i}{\Delta E} \quad (7)$$

где: $i_{\text{кор}}$ - плотность тока свободной коррозии, А/м²;

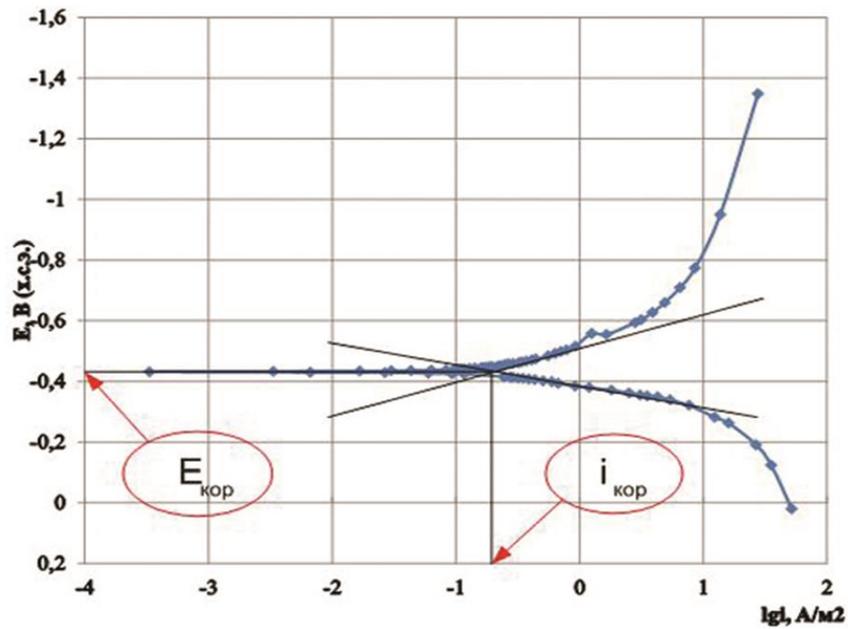
$b_{\text{к}}$ и $b_{\text{а}}$ - тафелевские наклоны анодной и катодной кривых, В ;

ΔE - сдвиг потенциала, В;

Δi - сдвиг тока, А/м²;

Из поляризационных кривых определяли потенциалы свободной коррозии на пересечении катодной и анодной кривых и экстраполяцией на ось ординат. Токовый показатель скорости коррозии (мА/см²) переводили в глубинный (мм/год) по формуле (6)

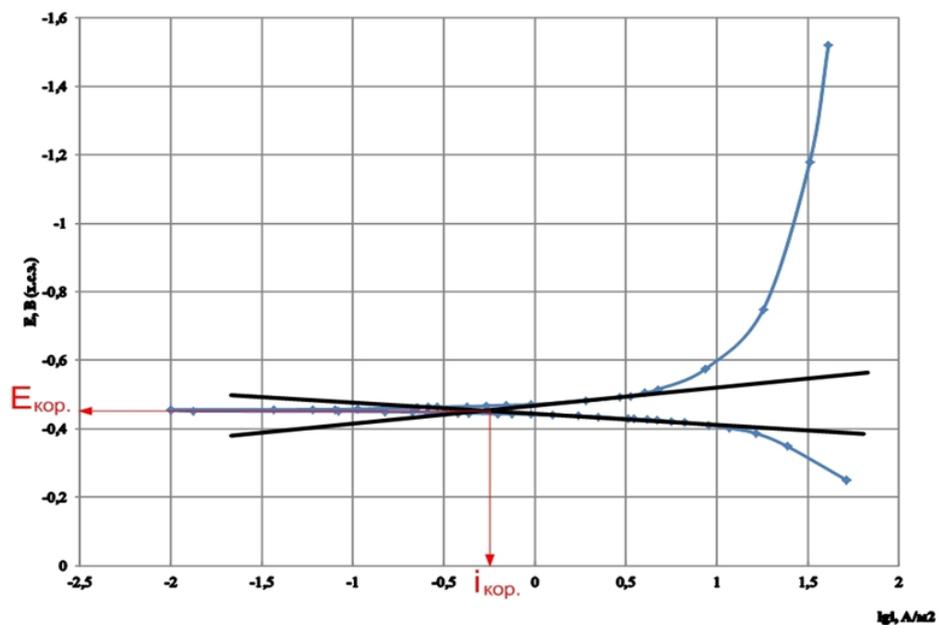
На рисунке 32 представлена экспериментальная поляризационная кривая, снятая в растворе NaCl концентрацией 3 г/л. Показан график при скорости потока 0,9 м/с и температуре 11 °С, с термостатированием в течение всего эксперимента.



$E_{\text{кор}}$ – потенциал коррозии, $i_{\text{кор}}$ – ток коррозии

Рисунок 32 - Поляризационная кривая, снятая на рабочем электроде в растворе NaCl 3 г/л при скорости потока 0,9 м/с и температуре 11 °С

На рисунке 33 представлена поляризационная кривая в растворе NaCl концентрацией 3 г/л при скорости потока 1,7 м/с и температуре 24 ± 2 °С, с термостатированием в течение всего эксперимента.



$E_{\text{кор}}$ – потенциал коррозии, $i_{\text{кор}}$ – ток коррозии

Рисунок 33 - Поляризационная кривая, снятая на рабочем электроде в растворе NaCl 3 г/л при скорости потока 1,7 м/с и температуре 24 ± 2 °С

Сравнение графиков на рисунках 31 и 32 показало влияние фактора X_3 (скорость потока) на ток коррозии. При сравнении графиков на рисунках 31 и 33 очевидно влияние фактора X_2 (температура).

Используя пакет анализа в программе Microsoft Excel [180] проводили регрессионный анализ, который заключался в определении аналитического выражения связи зависимой случайной величины с независимыми случайными величинами x_1, x_2, x_3 (8):

$$y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + \dots + a_mx_m \quad (8)$$

где y – значения результативного признака, полученные путем подстановки соответствующих значений факторных признаков в уравнение регрессии;

x_1, x_2, \dots, x_m – значения факторных признаков;

a_0, a_1, \dots, a_m – параметры уравнения (коэффициенты регрессии).

Рассчитанные коэффициенты a_i позволили построить уравнение (9), выражающее зависимость скорости коррозии (K , мм/год) от величины скорости x_1 – температуры ($t^{\circ}\text{C}$), x_2 – солёности (%) и x_3 – скорости потока (м/с).

$$K = -0,33 + 0,020x_1 + 0,21x_2 + 0,20x_3 \quad (9)$$

Была проведена проверка значимости коэффициентов регрессии уравнения (9). Стандартные ошибки коэффициентов a_1, a_2, a_3 меньше значений коэффициентов. Поэтому коэффициенты регрессии значимы.

Значение множественного коэффициента детерминации $R^2 \approx 0,966$ (рассчитанный уровень значимости 0,008 меньше 0,05 подтверждает значимость R^2) показывает, что на 96,6 % факторы обладают влиянием на отклик K , чем подтверждается правильность их включения в модель исследования.

Из уравнения видно, что наиболее сильно на скорость коррозии влияют солёность и скорость потока ($a_2 = 0,21$ и $a_3 = 0,20$ соответственно, причем их влияние близко), в меньшей степени температура ($a_1 = 0,02$). Положительный знак перед a_1, a_2 и a_3 показывает, что увеличение всех трех факторов приводит к росту параметра, в нашем случае скорости коррозии.

Получены также регрессионные зависимости стационарного потенциала, потенциалов защиты при смещении на 100 и 300 мВ от стационарного значения и соответствующие им критерии плотности тока защиты.

Для стационарного потенциал было построено следующее уравнение регрессии:

$$E_{\text{стац}} = -0,411 - 0,002x_1 - 0,002x_2 \quad (10)$$

Третий фактор оказался не значимым, так как стандартная ошибка коэффициента оказалась больше коэффициента. Стандартные ошибки коэффициентов a_1 , a_2 , меньше значений коэффициентов. Поэтому данные коэффициенты регрессии значимы.

Из уравнения видно, что на стационарный потенциал стали температура и соленость влияют одинаково ($a_1 = a_2 = 0,002$). Отрицательный знак перед a_1 и a_2 показывает, что увеличение значений двух факторов приводит к смещению стационарного потенциала в отрицательную сторону.

Для потенциалов защиты при смещении на 100 и 300 мВ от стационарного потенциала в катодную область уравнения регрессии принимают следующий вид:

$$E^{-100} = -0,511 - 0,002x_1 - 0,002x_2 \quad (11)$$

$$E^{-300} = -0,712 - 0,002x_1 \quad (12)$$

Для потенциала защиты со смещением 100 милливольт значимы два фактора (температура и соленость с одинаковыми коэффициентами $a_1 = a_2 = 0,002$), а для потенциала защиты со смещением 300 милливольт значима только температура (с коэффициентом $a_1 = 0,002$).

Отрицательный знак перед a_1 и a_2 (уравнение (11)) показывает, что увеличение значений двух факторов приводит к смещению потенциала E^{-100} в отрицательном направлении.

Отрицательный знак перед a_1 (уравнение (12)) свидетельствует о том, что увеличение значений температуры электролита приводит к смещению потенциала E^{-300} в отрицательном направлении.

В случае критериев тока при смещении соответствующих им потенциалов E^{-100} и E^{-300} все три фактора оказываются значимыми (уравнения 13 и 14).

$$i^{-100} = -3,22 + 0,29x_1 + 2x_2 + 1,41x_3 \quad (13)$$

$$i^{-300} = -5,76 + 0,68x_1 + 4,34x_2 + 3,8x_3 \quad (14)$$

В обоих случаях самым сильным фактором является соленость ($a_2 = 2$ и $4,34$ соответственно), затем скорость течения ($a_3 = 1,41$ и $3,8$ соответственно), менее значимым фактором является температура ($a_1 = 0,29$ и $0,68$ соответственно).

В случае токовых критериев защиты при смещении на 300 мВ коэффициенты больше в 2 раза по сравнению с коэффициентами уравнения 13.

Выводы по главе 3.4

По результатам стендовых исследований на экспериментальной установке для исследования электрохимических свойств стали в движущихся средах при исследовании трех значимых факторов можно сделать следующие выводы:

- в соответствии с матрицей планирования эксперимента получены результаты, показывающие интенсификацию протекания коррозионных процессов при максимальном значении фактора скорости движения среды при прочих равных условиях;

- увеличение температуры и солености раствора приводят к смещению потенциала в отрицательную сторону, при этом поверхность стали становится более активной в коррозионном отношении;

- для потенциала защиты со смещением 100 милливольт значимы два фактора (температура и соленость), а для потенциала защиты со смещением 300 милливольт значима только температура;

- В случае критериев токов защиты при смещении соответствующих им потенциалов E^{-100} и E^{-300} все три фактора оказываются значимыми, при этом в обоих случаях самым сильным фактором является соленость, затем идет скорость течения, менее значимым фактором является температура;

- из представленной совокупности данных полученных при помощи созданной стендовой установки [165] и проведенного регрессионного анализа можно сделать вывод о том, что установлено влияние всех трех факторов на электрохимические процессы, протекающие на трубных сталях в условиях,

максимально приближенных к водным средам, а так же установлено соответствие этих характеристик литературным данным [18], [20].

В главе 3.2 были приведены результаты по оценке влияния напряженного состояния стали в области упругой деформации на ее электрохимические характеристики. В данной главе 3.4 представлены данные о совокупном влиянии на коррозионные характеристики стали температуры, солености и скорости потока. В следующей главе 3.5 будет проведен анализ данных эксперимента по оценке совместного влияния этих факторов (главы 3.2 и 3.4) на коррозионно-электрохимические характеристики стали и параметры защищенности от коррозии (ток и потенциал).

3.5 Экспериментальная оценка степени влияния четырех факторов (температуры, скорости потока, солености и напряженного состояния) на скорость коррозии и параметры защищенности от коррозии малоуглеродистой стали в модельной морской воде

В соответствии с методикой эксперимента (глава 2.3.3) была проведена серия измерений для исследования электрохимических свойств стали в движущейся среде с четырьмя значимыми факторами.

Важным моментом в эксперименте являлось расположение рабочего электрода из стали *поперек движения электролита* внутри объема трубопровода, при этом рабочая поверхность электрода, выполненного из стержня омывалась движущимся рабочим раствором, создавая коррозионные условия при которых скорость коррозии стали была бы максимальна.

Было проведено планирование четырехфакторного эксперимента в соответствии с материалами [177]. Четыре значимых фактора закодированы следующим образом: x_1 – температура (t °C), x_2 – соленость раствора NaCl (г/л), x_3 – скорость потока (м/с), x_4 – нагрузка на электрод (в процентном соотношении от 0% обозначение - «0» до 100% обозначение - «1», где «1» – это 2400-2600 Н/мм) и отклик K – скорость коррозии (мм/год).

Обозначение факторов и границы задаваемых для них значений в ходе эксперимента представлены в таблице 29, а матрица полного факторного эксперимента 2^4 в таблице 30.

Таблица 29 - Задаваемые диапазоны значений факторов

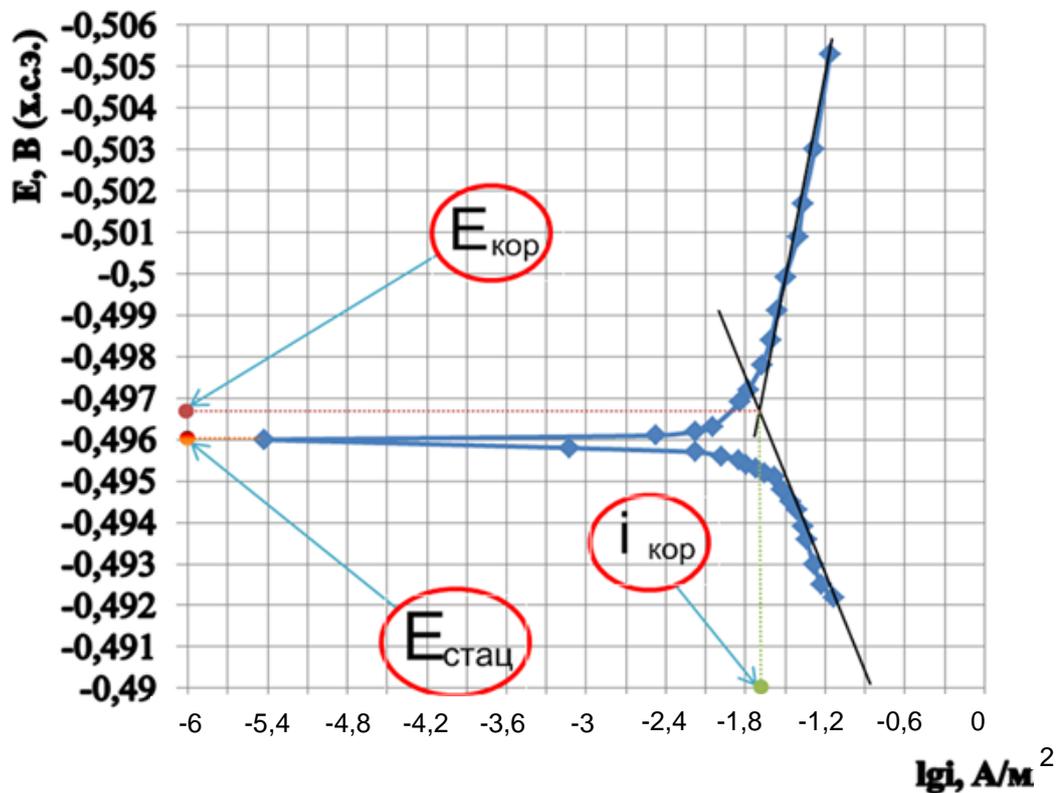
Код	Факторы			
	X ₁ , (t °C)	X ₂ , (г/л)	X ₃ , (м/с)	X ₄ , (%), где 0 – 0 % 1 – 100%
Минимальный уровень (-)	1 ±1	3	0,9	0
Максимальный уровень (+)	18 ±3	30	1,7	1

Таблица 30 - Матрица планирования

Порядок проведения эксперимента	Факторы				Отклик
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	у ₁ - скорость коррозии мм/год
1	+	+	+	+	K ₁
2	+	-	+	+	K ₂
3	-	+	+	+	K ₃
4	-	-	+	+	K ₄
5	+	+	-	+	K ₅
6	+	-	-	+	K ₆
7	-	+	-	+	K ₇
8	-	-	-	+	K ₈
9	+	+	+	-	K ₉
10	+	-	+	-	K ₁₀
11	-	+	+	-	K ₁₁
12	-	-	+	-	K ₁₂
13	+	+	-	-	K ₁₃
14	+	-	-	-	K ₁₄
15	-	+	-	-	K ₁₅
16	-	-	-	-	K ₁₆

Исходя из матрицы планирования эксперимента получилось 16 опытов. Для каждого опыта снимали не менее 6 кривых (всего около 100 кривых) ток – потенциал из анодной области в катодную с прохождением потенциала коррозии.

Из полученных кривых графическим методом вычисляли плотность тока коррозии ($i_{кор}$) и средние значения скоростей коррозии при заданных условиях факторного эксперимента - рисунок 34.



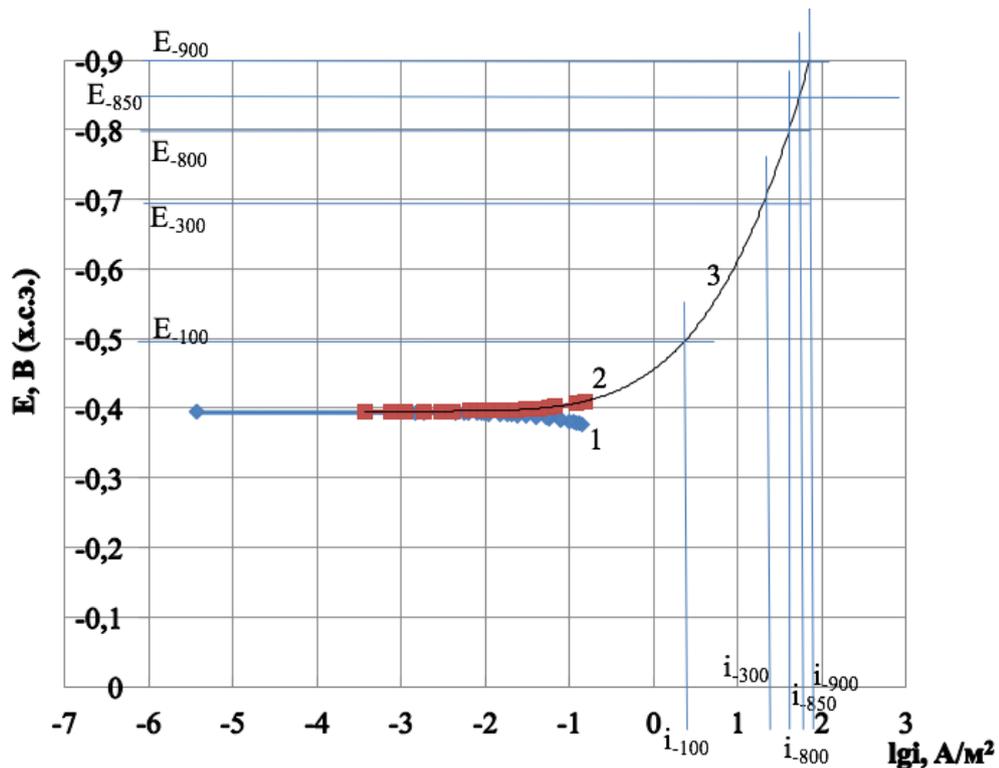
$E_{стац}$ – стационарный потенциал, $E_{кор}$ – потенциал коррозии, $i_{кор}$ – ток коррозии.

Рисунок 34 - Поляризационная кривая, снятая на электроде, выполненном из малоуглеродистой стали и находящемся под нагрузкой в растворе NaCl концентрацией 30 г/л при скорости потока 1,7 м/с и температуре 0 °С.

Далее, из подобного набора кривых графическим методом вычисляли критерии плотности тока защиты [179] при смещении от стационарного

потенциала на 100 мВ, 300 мВ; при потенциале -0,8 В; при потенциале -0,85 В; при потенциале -0,9 В (рисунок 35).

На рисунке 35 представлена поляризационная кривая, снятая на электроде, выполненном из малоуглеродистой стали и находящемся под нагрузкой в растворе NaCl концентрацией 3 г/л при скорости потока 1,7 м/с и температуре 17 °С.



1 – анодная кривая, 2 – катодная кривая, 3 – расчетная полиномиальная катодная кривая; E_{-100} , E_{-300} – потенциалы при смещении на 100 и 300 мВ соответственно от стационарного потенциала, E_{-800} , E_{-850} и E_{-900} – потенциалы при указанных значениях; i_{-100} , i_{-300} , i_{-800} , i_{-850} , i_{-900} – критерии плотности тока, соответствующие потенциалам, обозначенным выше

Рисунок 35 - Поляризационная кривая, снятая на электроде, выполненном из малоуглеродистой стали и находящемся под нагрузкой в растворе NaCl концентрацией 3 г/л при скорости потока 1,7 м/с и температуре 17 °С.

Используя пакет анализа в программе Microsoft Excel [180] проводили регрессионный анализ, который заключался в определении аналитического

выражения связи зависимой случайной величины с независимыми случайными величинами x_1, x_2, x_3, x_4 :

$$y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + \dots + a_mx_m \quad (15)$$

где y – значения результативного признака, полученные путем подстановки соответствующих значений факторных признаков в уравнение регрессии;

x_1, x_2, \dots, x_m – значения факторных признаков;

a_0, a_1, \dots, a_m – параметры уравнения (коэффициенты регрессии).

Получены зависимости стационарного потенциала (пример на рисунке 34), потенциала коррозии и скорости коррозии от величин температуры ($x_1, ^\circ\text{C}$), солености ($x_2, \%$), скорости потока ($x_3, \text{м/с}$), и приложенной нагрузки ($x_4, \%$) на рабочий электрод (уравнения 16 - 18). Стоит напомнить, что потенциал коррозии измеряется между анодом и электродом сравнения во время протекания анодного и катодного процессов.

$$E_{\text{стац.}}(\text{мВ}) = -426,263 + 3,5789 \cdot x_1 - 0,7997 \cdot x_2 - 9,5211 \cdot x_3 - 39,3038 \cdot x_4 \quad (16)$$

$$E_{\text{корр}}(\text{мВ}) = -418,932 + 3,7569 \cdot x_1 - 0,9616 \cdot x_2 - 9,9037 \cdot x_3 - 40,2622 \cdot x_4 \quad (17)$$

$$K(\text{мм/год}) = 0,3666 - 0,00394 \cdot x_1 - 0,00075 \cdot x_2 + 0,09425 \cdot x_3 + 0,039477 \cdot x_4 \quad (18)$$

Из уравнений 16 и 17 видно, что фактор x_2 (соленость) оказывает наименьшее влияние на стационарный и потенциал коррозии в заданных моделью условиях. Значения коэффициентов уравнений 16 и 17 свидетельствуют о том, что наибольшее влияние на стационарный потенциал и потенциал коррозии оказывают нагрузка (39,30 и 40,26 соответственно) и скорость потока (коэффициенты 9,52 и 9,90 соответственно), в меньшей степени температура (3,57 и 3,75 соответственно). Наименьшее влияние имеет соленость среды (значения коэффициентов 0,79 и 0,96 соответственно). Знак минуса перед коэффициентами $a_2 - a_4$ показывает, что увеличение данных трех факторов приводит к уменьшению значения параметра – потенциала (стационарного или коррозии). Плюс перед коэффициентом a_1 приводит к облагораживанию потенциалов.

Из уравнений 16 – 18 видно, что увеличение скорости движения морской среды приводит к увеличению скорости коррозии и смещению стационарного потенциала и потенциала коррозии в отрицательном направлении, что

свидетельствует об интенсификации протекания коррозионных процессов малоуглеродистой стали при повышении скорости движения морской модельной среды в пределах, задаваемых экспериментом.

Из уравнений для стационарного потенциала и потенциала коррозии (уравнения 16 и 17) также следует, что напряженное состояние металла приводит к разблагораживанию потенциала и, следовательно, к увеличению скорости коррозии, что подтверждает положительный знак коэффициента a_4 в уравнении 18.

Значения полученных коэффициентов определяют степень влияния факторов на отклик и показывают какие из них оказывают большее значение на отклик, а какие меньше. Например, из уравнения (18) видно, что фактор x_2 (соленость) оказывает наименьшее влияние на скорость коррозии в заданных моделью условиях [23] и не является значимым для этой системы, что подтвердила проверка значимости коэффициентов регрессии. Значения коэффициентов уравнения 18 свидетельствуют о том, что наибольшее влияние на скорость коррозии оказывают скорость потока ($a_3 = 0,094$), нагрузка ($a_4 = 0,039$), в меньшей степени температура ($a_1 = 0,0039$). Положительный знак перед коэффициентами a_3 и a_4 показывает, что увеличение данных двух факторов приводит к росту значения параметра, в нашем случае скорости коррозии. Отрицательный знак перед коэффициентом a_1 приводит к уменьшению суммы вклада в значение скорости коррозии при увеличении температуры.

Статистическая обработка данных влияния факторов на стационарный потенциал и потенциал коррозии показала, что все четыре фактора являются значимыми в моделируемых условиях.

Так же получены зависимости плотности тока защиты i (A/m^2) при смешении от стационарного потенциала на 100 мВ (критерий 1); на 300 мВ (критерий 2), при потенциале -0,8 В (критерий 3); при потенциале -0,85 В (критерий 4); при потенциале -0,9 В (критерий 5) от величин температуры (x_1 , °С), солености (x_2 , г/л), скорости потока (x_3 , м/с), и приложенной нагрузки (x_4 , Н) на рабочий электрод (пример на рисунке 35). В первом случае полученное регрессионное уравнение

(уравнение 16) является достоверным (уровень значимости составлял 0,008, что меньше критерия Фишера со значением 0,05).

$$i \text{ (смещение 100 мВ)} = 0,48 \cdot x_1 + 0,29 \cdot x_2 - 6,4 \cdot x_4 \quad (19)$$

Фактор x_3 (скорость потока) оказался не значимым (стандартная ошибка больше коэффициента регрессии a_3), поэтому был исключен из уравнения 19.

Из уравнения 19 видно, что фактор x_2 (соленость) оказывает наименьшее влияние на плотность тока защиты в заданных моделью условиях. Значения коэффициентов уравнения 19 свидетельствуют о том, что наибольшее влияние на плотность тока защиты оказывает приложенная нагрузка ($a_4 = 6,4$), на порядок меньше температура ($a_1 = 0,48$), наименьшее влияние оказывает соленость ($a_2 = 0,29$). Положительный знак перед коэффициентами a_1 и a_2 показывает, что увеличение данных двух факторов приводит к росту значения параметра, в нашем случае плотности тока защиты. Отрицательный знак перед коэффициентом a_4 приводит к уменьшению суммы вклада в значение плотности тока защиты при увеличении механической нагрузки.

При увеличении значений факторов, приводящих к усилению степени агрессивности среды, таких как температура и соленость, происходит увеличение значения критерия плотности тока защиты по уравнению 19. Это можно объяснить следующим образом. Скорость коррозии возрастает при увеличении солености и температуры, соответственно ток катодной защиты должен быть также увеличен.

При оценке плотности катодного тока следует рассматривать действие всех трех факторов вместе, не применяя их выборочно. Кроме того, следует учитывать тот факт, что представленные в данном сообщении критерии плотности тока могут иметь максимальные значения по той причине, что эксперимент и расчеты производились для голой, не изолированной стали.

В таблице 31 представлены критерии плотности тока для различных условий эксплуатации в соответствии с ISO 15589-2 [23] – первые три столбца и расчетные плотности тока (последние два столбца) для следующих условий: для голой поверхности при температурах столбца 2, солености 30 г/л, наличии нагрузки и сопротивлении изоляционного покрытия, равном 5 Ом·м². В соответствии с ВРД

39-1.10-026-2001 состояние изоляционного покрытия “Совершенно разрушено” или голое характеризуется цифрой меньше 5 Ом·м².

Таблица 31 – Критерии плотности тока для экстремальных условий по ISO 15589-2:2012 [23] и расчетные плотности тока

Плотности тока для экстремальных условий по ISO 15589-2:2012					Расчетные плотности тока	
Глубина моря, м	Температура морской воды	Плотность тока, мА/м ²	Соленость	Нагрузка	Плотность тока, А/м ² (голая поверхность)	Плотность тока, мкА/м ² (поверхность с покрытием, сопротивление покрытия 3·10 ⁵ Ом·м ² – Состояние покрытия «Отличное» [181])
До 500	От 10 до 12	90	Не указана	Не указана	От 7,1 до 8,06	118-134
Все глубины	2	380	Не указана	Не указана	3,26	54
До 500	От 12 до 18	90	Не указана	Не указана	От 8,06 до 10,94	134-182
До 1500	От -1 до 4	300	Не указана	Не указана	От 1,82 до 4,22	30-70

Используя формулу 20 [181] рассчитали, в качестве примера, плотность тока (мкА/м²) для поверхности с покрытием сопротивлением 1·10³ Ом·м².

$$J_s = 0,3 \cdot 10^6 / r_u, \quad (20)$$

где J_s – плотность тока, мкА/м², r_u – сопротивление изоляционного покрытия, Ом·м².

Расчетные данные трудно сопоставить с данными ISO 15589-2 [23], так как в указанном документе отсутствуют сведения о солености и нагрузке, а в нашем эксперименте не моделировалась глубина.

Для примера, были предложены защитные плотности тока для зимнего периода Балтийского моря (соленость 7 г/л, скорость течения 1,29 м/с, нагрузка 0%) и летнего периода Карского (соленость 26 г/л, скорость течения 1,5 м/с, нагрузка 100%) и Охотского (соленость 30 г/л, скорость течения 0,9 м/с, нагрузка 50%) морей, они составили: 2,22-3,76 А/м² 4,21-5,75 А/м² и 7,32-8,86 А/м² соответственно.

Статистическая обработка данных влияния факторов на плотности тока, соответствующие критериям потенциала 2-5 (см. выше) показала, что полученные регрессионные уравнения не являются значимыми по критерию Фишера.

Несмотря на это, токи по критериям 1-5 (смещение на 100, 300 мВ, потенциалы минус 800, 850 мВ) коррелируют между собой с коэффициентами корреляции от 0,8 до 0,96.

Выводы по главе 3.5

По результатам стендовых исследований на экспериментальной установке для исследования электрохимических свойств стали в движущихся средах при исследовании четырех значимых факторов можно сделать выводы о том, что:

- выявлена значимость факторов, влияющих на скорость коррозии, стационарный потенциал и потенциал коррозии малоуглеродистой стали в модельной морской воде;
- сконструирована и опробована установка для исследования электрохимических свойств стали в движущихся средах с одновременным наложением нагрузки (в области упругой деформации) на рабочий электрод;
- получены результаты, свидетельствующие об интенсификации протекания коррозионных процессов при максимальном значении фактора скорости движения среды при прочих равных условиях;
- напряженное состояние малоуглеродистой стали приводит к разблагораживанию потенциала коррозии, интенсифицируя протекание коррозионных процессов на поверхности стали и увеличению скорости коррозии.

- существует прямая связь между плотностями тока по критериям 1-5 (стр.110), что характеризуется высокой и весьма высокой теснотой связи по шкале Чеддока [177].

В следующей главе будет проведен анализ полученных результатов для трехфакторного и четырехфакторных экспериментов и представлена программа для автоматизации получения результатов расчетов.

3.6 Анализ полученных результатов для трехфакторного и четырехфакторных экспериментов

В таблице 32 представлены обобщенные данные для рабочих электродов вдоль и поперек движения потока электролита.

Таблица 32 – Скорость коррозии, стационарный потенциал, критерии электрохимической защиты и факторы, которые на них влияют

	Плоский электрод			Электрод в толще раствора			
	Температура, °С	Концентрация NaCl, %	Скорость потока, м/	Температура, °С	Концентрация NaCl, %	Скорость потока, м/	Нагрузка
К, мм/год	↑	↑↑	↑↑	↓↓	↓	↑↑↑	↑↑
Естац, М	↓	↓	НЕ ЗНАЧИМ	↑	↓	↓↓	↓↓↓
i^{-100}	↑	↑↑↑	↑↑	↑↑	↑	НЕ ЗНАЧИМ	↓↓

Примечание

Количество стрелок указывает на степень влияния фактора на результирующий признак, направление – на увеличение и уменьшение.

Красный цвет – увеличение, синий – уменьшение.

Утолщенные границы справа и слева показывают влияние в одном и том же направлении.

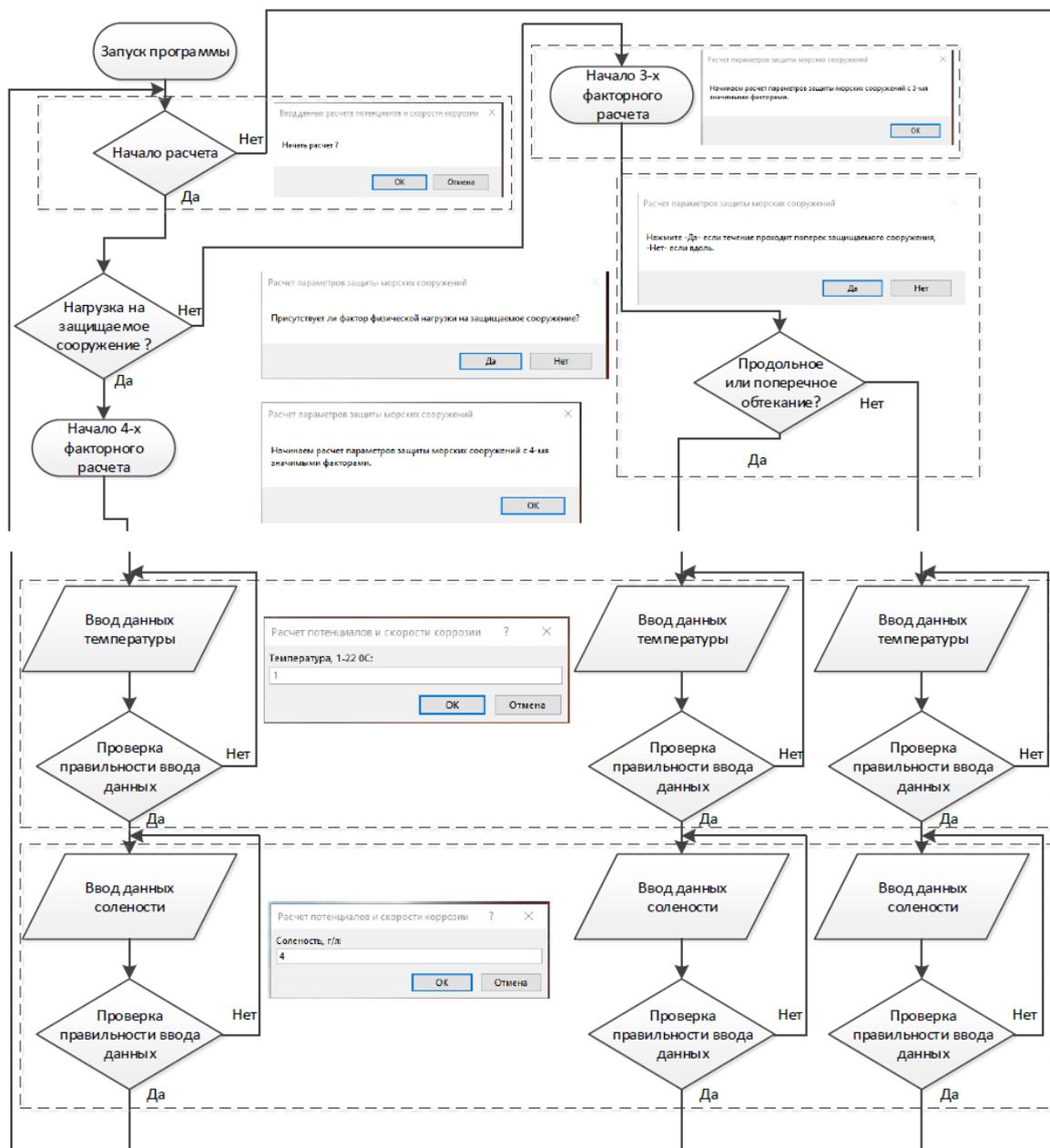
Анализ таблицы 32 позволяет сделать следующие заключения:

- в случае рассмотрения разных электродов (продольного и поперечного) общим является сильное влияние скорости потока на скорость коррозии (при увеличении скорости потока скорость возрастает);

- кроме того, общим является влияние концентрации соли на стационарный потенциал (при увеличении концентрации стационарный потенциал смещается в отрицательную сторону, при этом сталь становится более активной в коррозионном отношении);

- на токовый критерий защиты при смещении на 100 мВ в отрицательную сторону в обоих случаях влияют и температура и концентрация соли.

На основе регрессионных уравнений (9) – (19) была создана программа (рисунок 36), позволяющая производить расчет электрохимических характеристик малоуглеродистых трубных сталей, а также определять критерии защищенности от коррозии в пределах изученных факторных диапазонов.



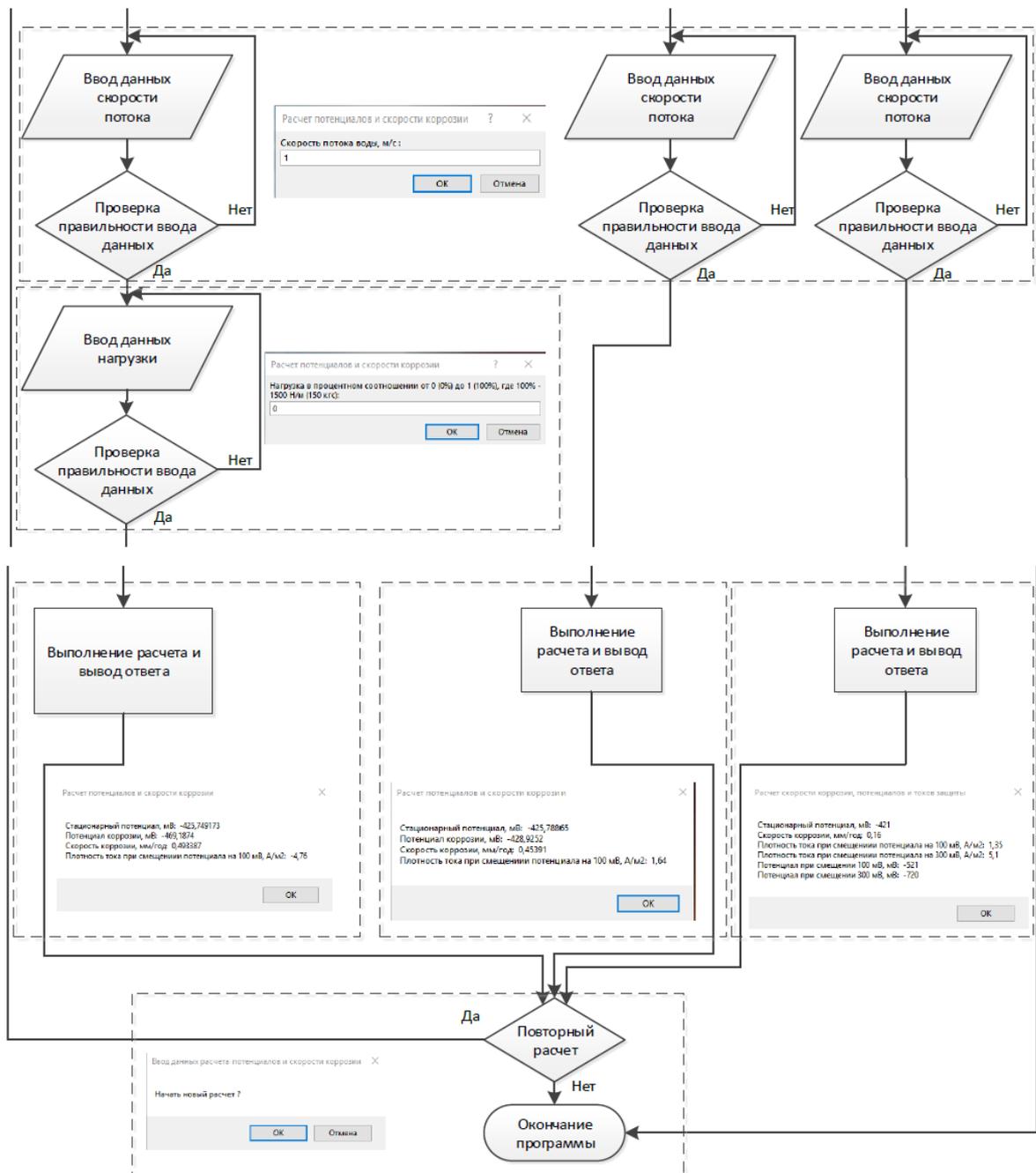


Рисунок 36 – Блок-схема программы по расчету электрохимических характеристик стали.

Глава 4. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ РАБОТЫ, ВОШЕДШИЕ В РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ПРИМЕНЕНИЮ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ЗАЩИТЫ МОРСКИХ НЕФТЕГАЗОПРОВОДНЫХ СИСТЕМ ПАО «ГАЗПРОМ»

Далее приводятся выдержки из работы, основные положения которых были включены в рекомендации по применению электрохимической защиты морских нефтегазопроводных систем ПАО «Газпром».

4.1 Р Газпром 9.2-026-2014 Защита от коррозии. Руководство по организации электрохимической защиты морских трубопроводов ОАО «Газпром»

Рекомендации распространяются на требования к электрохимической защите, определяют требования к проектированию, строительству и монтажу систем защиты морских трубопроводов ПАО «Газпром». Для обеспечения всего срока расчетной эксплуатации сооружения и исключения отказов, независимо от коррозионной агрессивности среды морские трубопроводы подлежат комплексной защите, включая использование защитных покрытий, применение протекторной защиты и защиты наложенным током [122].

Необходимый уровень защиты всего сооружения регламентируется величиной защитного потенциала [122], без наличия H_2S и должен составлять минус 0,8 В, а максимальный минус 1,1 В по хлорсеребряному электроду.

Кроме защитного потенциала другим важнейшим критерием защиты, является плотность наложенного тока. Расчет плотности защитного тока осуществляется в соответствии с нормативными документами [121] [122] и указан в таблице 33. Так же защищенность морских трубопроводов, в том числе обетонированных, можно обеспечить путем смещения потенциала сооружения на 100 мВ в отрицательную сторону относительно потенциала свободной коррозии.

Таблица 33 – Плотности защитного тока для различных внешних условий эксплуатации морских трубопроводов.

Плотность тока защиты, mA/m^2	Условия	Глубина моря, м	Температура морской воды, $^{\circ}\text{C}$
От 140 до 30	Без течения	До 20	От 5 до 30
90	Умеренное течение (до 2 м/с)	До 500	От 10 до 18
180	Умеренное течение (до 2 м/с)	До 1500	От 5 до 10
380	Сильное течение (выше 2 м/с)	Все глубины	2
300	Умеренное течение (до 2 м/с)	До 1500	От -1 до 4
<p>Примечание - При сильном течении (выше 2 м/с) при проектировании ЭХЗ рекомендуется применять плотность тока, равной 380 mA/m^2.</p>			

При проектировании систем катодной защиты трубопроводов [23] необходимо учитывать информацию о наличии изоляционного и типа утяжеляющего покрытия, о солености морской воды, температуре, скоростях течений, силе волновых воздействий и других важных показателях. Необходимо учитывать и плотность тока защиты трубопровода в конечный и начальный момент эксплуатации, вследствие возможного появления на поверхности трубопроводов катодного осадка и других отложений.

4.2 Р Газпром 9.2-032-2014 Защита от коррозии. Руководство по организации электрохимической защиты портовых сооружений ОАО «Газпром»

Рекомендации распространяются на портовые сооружения ПАО «Газпром», состоящие из стальных и железобетонных конструкций, в том числе трубопроводов, электрохимическая защита которых направлена на установление

максимально-допустимой скорости коррозии, при которой осуществляется необходимый срок эксплуатации сооружения.

Система защиты может включать в себя: установки и преобразователи для катодной защиты, соединительные линии, средства контроля и управления коррозионного мониторинга и т.д.

При эксплуатации портовых сооружений электрохимическая защита может осуществляться при помощи:

1. протекторной защиты;
2. установок катодной защиты;
3. совместной электрохимической защиты, с применением установок катодной защиты и протекторов.

Основным критерием защиты сооружений из малоуглеродистой стали в морской воде является потенциал сооружения. Необходимый уровень защиты стальных конструкций портовых сооружений обеспечивается величиной поляризационного потенциала, создаваемого системой электрохимической защиты. Для стальных портовых сооружений минимальный поляризационный потенциал в морской воде соответствует значениям, указанным в пункте 4.1.

Другим немаловажным критерием защиты является плотность тока. Для этого на стадии проектирования производят расчет плотности защитного тока [125] и осуществляют выбор типа протекторов или мощности установок для катодной защиты.

4.3 Р Газпром 9.2-034-2014 Защита от коррозии. Руководство по организации электрохимической защиты подводных добычных комплексов ОАО «Газпром»

Данный документ определяет требования к катодной защите подводных добычных комплексов ПАО «Газпром». Для этого выработаны рекомендации по проектированию, изготовлению, монтажу и контролю систем защиты наложенным током.

В рекомендации вошли описанные в работе стандарты по морским нефтегазовым объектам [121] - [123]. В документе приводятся основные критерии защищенности подводных добычных комплексов, которые необходимы для обеспечения защиты от коррозии в течении всего срока расчетной эксплуатации сооружения. Контроль защищенности рекомендуется проводить путем обеспечения работы дистанционного коррозионного мониторинга [6] [7], состав системы которого необходимо определять в процессе проектирования сооружения.

Для подводных добычных комплексов основными критериями защиты являются защитный потенциал и плотность тока. Рекомендованный минимальный и максимальный защитные потенциалы относительно хлорсеребряного электрода соответствует значениям, указанным в пункте 4.1., а расчет плотности тока при проектировании следует осуществлять в соответствии со стандартами [121] [122]. Так же, для таких систем защиты необходимо учитывать разную проницаемость тока через защитные покрытия на начальный и конечный момент эксплуатации сооружения.

Проектирование систем защиты подводных добычных комплексов осуществляют с учетом условий внешней среды, таких как: течение, соленость, температура и рН морской воды, а также глубина и наличие различных отложений и осадков на поверхности защищаемого от коррозии сооружения.

4.4 Р Газпром 9.2-033-2014 Защита от коррозии. Руководство по организации электрохимической защиты морских платформ ОАО «Газпром»

Рекомендации были разработаны для повышения эффективности электрохимической защиты добычных, буровых и других морских платформ, эксплуатирующихся в морской воде. Данный стандарт является обязательным при проектировании, эксплуатации и диагностики данного оборудования дочерними обществами, научно-исследовательскими и проектными организациями ПАО «Газпром».

Для обеспечения всего срока службы сооружения и независимо от коррозионной активности среды, морские платформы можно защищать как

защитными покрытиями, так и с помощью протекторов и/или наложенным током (установками катодной защиты). Контроль защищенности сооружения оценивается по поляризационному потенциалу на всей поверхности сооружения и по плотности тока защиты. Расчет и проектирование производится в соответствии с [121] [122]. При проектировании должны быть учтены следующие условия окружающей среды: температура, соленость, скорость течения, глубина и другие факторы, которые могут оказать влияние на защищенность сооружения.

Для стальных морских платформ минимальный поляризационный потенциал в морской воде соответствует значениям для морских трубопроводов, указанным в пункте 4.1. Критерием защищенности железобетонных участков морских платформ является смещение поляризационного потенциала относительно естественного не менее, чем на 100 мВ, а защита таких участков осуществляется в соответствии с нормативными документами [91] [100].

Расчеты плотностей тока защиты для различных условий эксплуатации морских платформ необходимо осуществлять в соответствии с пунктом 4.1.

4.5 Р Газпром 9.4-037-2014 Защита от коррозии. Технические требования к системам коррозионного мониторинга морских трубопроводов ОАО «Газпром»

Документ определяет технические требования к системам коррозионного для мониторинга подводных газопроводов, который должен осуществлять оценку эффективности электрохимической защиты, коррозионной агрессивности окружающей среды и других важных показателей, способных повлиять на расчетный ресурс морских трубопроводов. Рекомендации распространяются на проектируемые, строящиеся и эксплуатируемые системы коррозионного мониторинга морских трубопроводов в дочерних организациях и структурных подразделениях ПАО «Газпром». При проектировании и эксплуатации систем следует учитывать требования действующих нормативных документов [111] [114] [116] [121].

Технический комплекс системы должен быть надежен и устойчив к воздействиям экстремальных условий окружающей среды, не создавать помех другому оборудованию и должен иметь возможность интегрироваться в установленные на объектах параллельные системы мониторинга.

На подводных трубопроводах устанавливаются датчики скорости коррозии, потенциала, плотности тока, агрессивности среды и другое измерительное оборудование, данные с которого могут быть выведены на подводные контрольно-измерительные пункты. Передача данных с пунктов может быть осуществлена при помощи гидроакустического метода, визуального обследования подводным аппаратом или водолазным обследованием. Предпочтительным вариантом передачи данных системой коррозионного мониторинга о состоянии подводного трубопровода с подводного контрольно-измерительного пункта является дистанционный мониторинг при помощи технологии волоконно-оптических линии связи, т.к. они устойчивы к воздействию водной среды и перепадам температур.

4.6 Р Газпром 9.4-037-2014 Защита от коррозии. Технические требования к системам коррозионного мониторинга портовых сооружений ОАО «Газпром»

Данный документ определяет основные технические требования к системам коррозионного мониторинга, техническим средствам, технологиям, и другим мероприятиям, направленным на осуществление коррозионного мониторинга систем электрохимической защиты стальных портовых сооружений ПАО «Газпром». Текущие рекомендации распространяются на проектируемые, строящиеся и эксплуатирующиеся портовые объекты.

Система коррозионного мониторинга может осуществлять получение данных о коррозионной агрессивности окружающей среды, эффективности электрохимической защиты и о других показателях, влияющих на безотказную работу сооружения в течении всего срока эксплуатации. В состав системы могут быть включены датчики скорости коррозии, датчики потенциала, электроды сравнения длительного действия, датчики плотности защитного тока, гравиметрические купоны, средства измерения, хранения данных и т.д.

Получение данных может происходить по одной из нескольких технологий: обследование подводным аппаратом, при помощи водолазного обследования, удаленный мониторинг по кабельным, оптическим или гидроакустическим каналам связи.

Оборудование для погружных систем должно быть выполнено с учетом воздействия морских факторов окружающей среды, колебаний температур, волнового воздействия, глубины, солености и других.

4.7 Р Газпром 9.4-040-2014 Защита от коррозии. Технические требования к системам коррозионного мониторинга подводных добычных комплексов ОАО «Газпром»

Данные рекомендации определяют технические требования к системам коррозионного мониторинга, которые необходимо учитывать при проектировании, строительстве и эксплуатации подводных добычных комплексов ПАО «Газпром».

Коррозионный мониторинг предназначен для оценки агрессивности окружающей среды, эффективности электрохимической защиты, общей оценке состояния элементов конструкции и должны быть использованы при проектировании, строительстве и эксплуатации подводных добычных комплексов ПАО «Газпром» [116] [121].

Система коррозионного мониторинга подводных добычных комплексов должна обеспечивать сбор данных с различных датчиков коррозии, потенциала, плотности тока, агрессивности внешней среды, выполнять функции хранения, передачи и обработки полученных данных. Подводную передачу данных с датчиков рекомендуется реализовывать при помощи водолазного обследования, по кабельным оптико-волоконным линиям или по другим каналам связи, в том числе гидроакустическим.

Функциональные блоки и технические элементы системы мониторинга должны быть выполнены с условием агрессивного воздействия на них внешней морской среды, колебаний температур, воздействия волн и течений, глубины погружения и других факторов.

4.8 Р Газпром 9.5-053-2016 Оборудование и технические средства для комплексного дистанционного мониторинга морских участков трубопроводов большего диаметра. Основные технические требования

Данный документ определяет основные технические требования к оборудованию комплексного коррозионного мониторинга трубопроводов с диаметром от 57 до 1420 мм для морских участков. Применение комплексного мониторинга к трубопроводам с диаметром от 57 до 426 мм требует адаптации оборудования. На основе указанных в документе технических решений в ООО «Газпром ВНИИГАЗ» был разработан патент на комплекс дистанционного коррозионного мониторинга подводных трубопроводов [7].

Комплексный дистанционный коррозионный мониторинг применяется для, осуществления непрерывного контроля системы противокоррозионной защиты, сбора данных об агрессивности внешней среды, получения значений с различных датчиков, хранения полученной информации, обработки данных для передачи их на пункт управления системой и оценки прогноза технического состояния морских участков трубопроводов. Передача данных осуществляется при помощи обследования подводным аппаратом, путем передачи сигнала (предпочтительно цифрового) по проводным (в т.ч. по оптическим) линиям или по гидроакустическому каналу связи.

При проектировании оборудования для мониторинга следует учитывать характеристики агрессивности среды (температура, соленость, воздействие волн, течений и других факторов, которые могут оказать влияние на работоспособность системы. Общие принципы подводного мониторинга описаны в нормативных документах [111] [121].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. По результатам стендовых исследований на экспериментальной установке по измерению скорости коррозии в движущихся средах выявлено, что наиболее значимыми факторами, влияющими на защищенность от коррозии морских сооружений, являются: температура, скорость течения и соленость раствора.

2. Исследование электрохимических свойств трубной стали X70 (K60), расположенной при проведении эксперимента вдоль движения среды при совместном влиянии трех значимых факторов показало, что происходит интенсификация протекания коррозионных процессов при максимальном значении фактора скорости движения электролита в установке при прочих равных условиях. Увеличение температуры и солености раствора приводят к смещению величины потенциала в отрицательную сторону, при этом поверхность стали становится более активной в коррозионном отношении. Для потенциала защиты со смещением 100 милливольт от естественного потенциала оказываются значимыми два фактора (температура и соленость), а для потенциала защиты со смещением 300 милливольт значима только температура. В случае критериев токов защиты при смещении соответствующих им потенциалов E-100 и E-300 все три фактора оказываются значимыми, при этом в обоих случаях самым весомым фактором является соленость, затем идет скорость течения, менее значимым фактором является температура. Из представленной совокупности данных, полученных при помощи созданной стендовой установки и проведенного регрессионного анализа, установлено влияние всех трех факторов на электрохимические процессы, протекающие на трубных сталях в условиях, максимально приближенных к морским средам.

3. Сконструирована и опробована установка для исследования электрохимических свойств стали в движущихся средах с одновременным воздействием нагрузки (в области упругой деформации) на рабочий электрод, расположенный поперек движения потока электролита. Выявлена значимость факторов, влияющих на скорость коррозии, стационарный потенциал и потенциал

коррозии малоуглеродистых трубных сталей в модельной морской воде. Получены результаты, свидетельствующие об интенсификации протекания коррозионных процессов при максимальном значении фактора скорости движения среды при прочих равных условиях. Напряженное состояние малоуглеродистых сталей приводит к разблагораживанию потенциала коррозии, интенсифицируя протекание коррозионных процессов на стальной поверхности и увеличению скорости коррозии. Выявлена связь между значениями критериев плотностей защитного тока, характеризуемой высокой и весьма высокой теснотой связи по шкале Чеддока.

4. Совместный анализ особенностей различного расположения рабочей стальной поверхности (вдоль и поперек движения электролита) выявило весомое влияние скорости потока на скорость коррозии (при увеличении скорости потока скорость коррозии возрастает). Кроме того, общим является также влияние степени концентрации соли на величину стационарного потенциала (при увеличении концентрации стационарный потенциал смещается в отрицательную сторону, при этом сталь становится более активной в коррозионном отношении). На значение плотности тока защиты при смещении потенциала на 100 мВ в отрицательную сторону (критерий 1) в обоих случаях влияют и температура и концентрация соли.

5. Основные результаты диссертационной работы были включены в Р Газпром 9.2-026-2014 Защита от коррозии. Руководство по организации электрохимической защиты морских трубопроводов ОАО «Газпром»; Р Газпром 9.2-032-2014 Защита от коррозии. Руководство по организации электрохимической защиты портовых сооружений ОАО «Газпром»; Р Газпром 9.2-034-2014 Защита от коррозии. Руководство по организации электрохимической защиты подводных добычных комплексов ОАО «Газпром»; Р Газпром 9.2-033-2014 Защита от коррозии. Руководство по организации электрохимической защиты морских платформ ОАО «Газпром»; Р Газпром 9.4-037-2014 Защита от коррозии. Технические требования к системам коррозионного мониторинга морских трубопроводов ОАО «Газпром»; Р Газпром 9.4-037-2014 Защита от коррозии. Технические требования к системам коррозионного мониторинга портовых

сооружений ОАО «Газпром»; Р Газпром 9.4-040-2014 Защита от коррозии. Технические требования к системам коррозионного мониторинга подводных добычных комплексов ОАО «Газпром»; Р Газпром 9.5-053-2016 Оборудование и технические средства для комплексного дистанционного мониторинга морских участков трубопроводов большего диаметра. Основные технические требования.

6. Трубопроводы, выполненные из труб с утяжеляющими покрытиями в металлополимерной оболочке и уложенные в море, могут быть защищены наложенным током катодной защиты или протекторной защитой через не изолированные торцевые поверхности утяжеляющего покрытия на каждой трубе. Контроль защищённости металла трубы под металлополимерной оболочкой и утяжеляющим покрытием может быть реализован с применением датчиков потенциала, электродов сравнения и датчиков скорости коррозии, установленных в утяжеляющем покрытии под металлополимерной оболочкой. В условиях катодной поляризации модельного участка трубопровода с утяжеляющим покрытием в металлополимерной оболочке подтверждена возможность обеспечения электрохимической защиты дефектов основного полимерного покрытия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Эдер Л.В. Прогнозирование добычи и использования ресурсов углеводородов в России с учетом развития мировых энергетических рынков: Диссертация на соискание ученой степени доктора экономических наук: 08.00.05. - Новосибирск, 2014. - 319 с.
2. Бородавкин П.П. Морские нефтегазовые сооружения. Конструирование. Часть 1. - М.: ООО Недр-Бизнесцентр, 2006. - 555 с.
3. Тетельмин В.В. Основы нефтегазовой инженерии / В.В. Тетельмин, В.А. Язев. - М.: Сайн-Пресс, 2008. - 342 с.
4. К.Л. Шамшетдинов, С.А. Швец. Защита от коррозии объектов обустройства газовых месторождений континентальных шельфов РФ // Коррозия «Территории «НЕФТЕГАЗ». – 2010. - №3(17) - С. 26–30.
5. Гринева С.И., Коробко В.Н. Влияние внешних и внутренних факторов на скорость коррозии: Методические указания. – СПб.: СПбГТИ(ТУ), 2004. - 12 с.
6. Сотберг Т. Выбор стратегии противокоррозионной защиты морских объектов с применением средств моделирования и мониторинга / Т. Сотберг, Г.А. Бауге, С. Виген, Д.Н. Запевалов // Коррозия «Территории «НЕФТЕГАЗ». – 2009. – № 3 (14) – С. 46–49.
7. Пат. RU 2625696 С1, С23F 13/22 (2006.01). Комплекс дистанционного коррозионного мониторинга подводных трубопроводов / Д.Н.Запевалов, Н.Н. Глазов, М.Ф.Хакамов, И.Ю.Копьев, Д.С.Сирота, А.М.Пушкарев, С.Н.Ашарин (Россия). - № 2016118248; Заявлено 11.05.2016; Опубл. 18.07.2017, Бюл. №20.
8. Андреев И.Н. Введение в коррозиологию. – Казань: Издательство Казанского государственного технологического университета, 2004. – 140 с.
9. М. А. Михайлова Основные составляющие обеспечения длительной защиты от коррозии прибрежных (offshore) сооружений // Коррозия «Территории «НЕФТЕГАЗ». – 2010. - №2(16) - С. 34-37.
10. Томашов Н.Д. Теория коррозии и защиты металлов. – М.: Издательство академии наук СССР, 1959. – 592 с.

11. Улиг Г.Г., Коррозия и борьба с ней / Г.Г. Улиг, Р.У. Реви. - Ленинград: Химия, 1989. - 456 с
12. Шумахер М. Морская коррозия: Справочник. / М. Шумахер – М.: Металлургия, 1990. - 303 с.
13. Негреев В.Ф. Защита от коррозии морских нефтепромысловых сооружений / В.Ф.Негреев, А.Г. Ханларова, Р.Г. Гаджиева. - М.: Недра, 1964.-311 с.
14. Бэкман В. Катодная защита от коррозии: Справочник / В. Бэкман, В.Швенк. - М.: Металлургия, 1984. – 496 с.
15. Кузнецов М.В. Противокоррозионная защита трубопроводов и резервуаров: Учебник для вузов / М.В. Кузнецов, В.Ф. Новоселов, П.И. Тугунов, В.Ф. Котов. - М.: Недра, 1992. - 238 с.
16. Сухотин А.М. Коррозионная стойкость оборудования химических производств. Коррозия под действием теплоносителей, хладагентов и рабочих тел: Справочник / А.М. Сухотин, А.Ф. Богачев, В.Г. Пальмский. – Ленинград.: Химия, 1988 – 360 с.
17. Hack H.P. designing cathodic protection systems for marine structures and vehicles / Harvey P. Hack. - West Conshohocken.: editor ASTM Stock Number: STP1370 ASTM 100 Barr Harbor Drive, PA 19428-2959 Printed in the U.S.A., American Society for Testing and Materials, 1999. – 111 p.
18. Effect of temperature on the marine immersion corrosion of carbon steels / R.E. Melchers // CORROSION. - 2002. - No. 9 (58). - P. 768-782.
19. Скорчелетти В.В. Теоретические основы коррозии металлов. – Ленинград: Химия, 1973. - 246 с.
20. Шумахер М. Морская коррозия: справочник / М. Шумахер – М.: Металлургия, 1983. – 512 с.
21. Герасименко А.А. Защита от коррозии, старения и биоповреждений машин, оборудования и сооружений. Том 1: Справочник // А.А. Герасименко и др., – М.: Машиностроение, 1987 - 688 с.
22. Коррозия морских гидротехнических сооружений / Маркович Р.А., Колгушкин А.В. // Коррозия «Территории «НЕФТЕГАЗ». – 2009. №2(13).- С. 56-59.

23. ISO 15589-2:2012 Petroleum, petrochemical and natural gas industries - Cathodic protection of pipeline transportation systems - Part 2: Offshore pipelines - Second Edition. – 2012. - 59 p.
24. Манеров В.Б. Химия для вас. Лаки и краски в вашем доме / В.Б. Манеров, В.С. Каверинский, С.П. Ермилов, Ф.И. Прудниченко. - М.: Химия, 1989. - 208 с.
25. Cathodic protection of fourteen offshore drilling platforms / Doremus I. P., Doremus G.L. / Corrosion, - 1950. - Vol. 6. - P. 216-224
26. Influence of water velocity on marine immersion corrosion of mild steel / Melchers R.E., Jeffrey R. / Corrosion, - 2004. - No. 1(60). - P. 84-94.
27. Проблемы коррозии гидротехнических сооружений, нефтепромыслового оборудования и трубопроводов на суше и на море / Исмаилов Ф.С., Курбанов М.М. // Коррозия «Территории «НЕФТЕГАЗ». – 2011. №2(19). – С. 14-21.
28. ГОСТ 10704-91. Трубы стальные электросварные прямошовные. Сортамент – М.: Издательство стандартов, 1993. – 9 с.
29. ГОСТ 10706-76. Трубы стальные электросварные прямошовные. Технические требования - М.: Издательство стандартов, 1978. – 18 с.
30. Мальцева Г.Н. Коррозия и защита оборудования от коррозии: Учебное пособие / Г.Н. Мальцева. - Пенза: Изд-во Пенз.гос. ун-та, 2000. - 211 с.
31. Corrosion rate trajectories of concreted iron and steel shipwrecks and structures in seawater—The weins number // Johnson D.L., Medlin D.J., Murphy L.E., Carr J.D., Conlin D.L. / Corrosion, - 2011. - No. 12(67). - P. 125005-1-125005-9.
32. Corrosion testing / LaQue F. L. // Proceedings ASTM, - 1951. - Vol. 51 - P. 495-582
33. LaQue F.L. Behavior of metals and alloys in sea water. The corrosion handbook / F.L. LaQue. - New York: John Wiley & Sons, 1948. - 391 p.
34. Давыдов Л.К. Общая гидрология / Л.К. Давыдов А.А. Дмитриева, Н.Г. Конкина. – Ленинград: Гидрометеиздат, 1973. - 463 с.
35. В.В. Шулейкин В.В. Физика моря. – М.: Наука, 1968. - 1083 с.

36. Сухотин А. М. Коррозионная стойкость оборудования химических производств. Коррозия под действием теплоносителей, хладагентов и рабочих тел: Справочное издание / А. М. Сухотин, А. Ф. Богачев, В.Г. Пальмский и др. – Ленинград: Химия, 1988. – 360 с.
37. Фархадов А. А. Электрохимический метод борьбы с накипью (в циркуляционных системах охлаждения) / А. А. Фархадов, С. А. Рагимова. - Баку: Азерб. гос. изд-во, 1964. - 102 с
38. Development of a water property database for deep water cathodic protection design / Goolsby A. D., Ruggles B. M. // Corrosion, - 1991. No. 5 (Vol. 47). – P. 387-396.
39. Рачев Х.Д. Справочник по коррозии: пер. с болг. / Х.Д.Рачев, С.Т.Стефанова. – М.: Мир, 1982. - 520 с.
40. Противокоррозионная защита объектов высокоширотных морских месторождений / С.С. Толстов, К.Л. Шамшетдинов, С.А. Швец // Коррозия «Территории «НЕФТЕГАЗ». – 2012. - №3(23). - С. 8-11.
41. Влияние электрохимической коррозии на корпусные стали кораблей при обтекании их скоростными потоками / Г. В. Стогний, П. Н. Выхристюк, А. И. Сорокин, В. Н. Казаренко // Збірник наукових праць нук, -2011. №3. -С.26-37.
42. Numerical simulation of a cathodically protected semisubmersible platform using the procat system / J.C.F. Telles, W.J. Mansur, L.C. Wrobel, M.G. Marinho // Corrosion. – 1990. - №. 6 (46). - P. 513-518.
43. Исследование причин интенсивного коррозионного износа наружной обшивки корпусов ледоколов / К.К.Ованесьян // Технология судостроения. – 1990. - №3. - С. 15-18.
44. Конструкционные материалы для освоения Арктического шельфа / И.В. Горынин // Вестник Российской академии наук. – 1999. - №1. - С. 8-15.
45. Долговременная электрохимическая защита от коррозионно-эрозионных разрушений недокуемых морских сооружений для нефтегазодобычи на шельфе арктических морей / А.С. Орыщенко, Ю.Л. Кузьмин, В.Н. Трощенко, Т.Е. Медяник, А.В. Подшивалов, О.А. Ставицкий // Практика противокоррозионной защиты. – 2013. - №2 (68). – С. 30-42

46. Холодные шельфовые воды моря Лаптевых летом 2013 г. / Л.А. Тимохов, А.Ю. Ипатов, Е. Хёлеманн, М. Янут, Х. Кассенс // Проблемы Арктики и Антарктики. – 2015. - № 2 (104). - С. 81-92.
47. Retrofit cathodic protection design for depolarized and partially depolarized structure / E. Lemieux, W.H. Hartt // Corrosion. – 2006. No. 7 (62). - P. 584-590
48. Evaluation of the performance of bi-metallic anodes on a deep water production platform / Kevin J. Kennelley, Mateer W. Mark // The NACE Annual Conference. - 1993. - P. 523-526.
49. DNV-RP-B401. Recommended practice. Cathodic protection design. - Hevik, Norway: Det Norske Veritas, 2010. – 28 p.
50. Current density requirements for cathodic protection of steel structures in the north sea / P.Gartland, , R.Strommen, E.Bardal // Materials Performance. – 1983. №6 (22). - P. 40-49.
51. Critical questions pertaining to deep water cathodic protection / Hartt W. H., Wang W., Chen T. Y. // The NACE Annual Conference. – 1989. - P. 576-579.
52. CP in deep water: The importance of calcareous deposits and the environmental conditions / Fisher K. P., Thomason W. H., Eliassen S. // The NACE Annual Conference. – 1996. - P. 548-552.
53. An Initial Investigation of calcareous deposits upon cathodically polarized steel in brazilian deepwaters / Vianna, R. O., Pimenta G. S. // Proceedings of 12-th SPE/NACE International Congress. - 1993. - Vol.4. - P. 2278-2281.
54. Cathodic protection in deep water / Fischer K. P. // The NACE Annual Conference. – 1989. – 577 p.
55. Corrosion of metals in marine environments / Beavers J. A., Koch G. H., Berry W. E. // MCIC Report. – 1986. –86-50 p.
56. The influence of temperature and exposure time upon calcareous deposits / Hartt W. H., Kunjapur M. M., Smith S. W.// The NACE Annual Conference. – 1986. – 291 p.
57. Deep water cathodic protection: Part 1—laboratory simulation experiments / Chen S., Hartt W.H. // Corrosion. – 2002. - №. 1 (58). - P. 38-49.

58. Воробьева Г.Я. Коррозионная стойкость материалов в агрессивных средах химических производств. М.: Химия, 1975. - 816 с.
59. Малахов А.И. Основы металловедения и теории коррозии / А.И.Малахов, А.П.Жуков. - М.: Высш. школа, 1978. – 192 с.
60. Саакин Л.С. Защита нефтегазопромыслового оборудования от коррозии / Саакин Л.С., Ефремов А.П. - М.: Недра, 1982. - 227 с.
61. Mathematical modeling of the effect of water velocity on the marine immersion corrosion of mild steel coupons / Melchers R.E. // Corrosion. - 2004. - № 5 (60). - P. 471-478
62. Cathodic protection of offshore structures - history and current status / Frank Newman Speller Award // Corrosion - 2012.- №. 12 (68). - P.1063-1075
63. An initial investigation of calcareous deposits upon cathodic steel surfaces in sea water / Wolfson S. L., Hartt W. H. // Corrosion. - 1981. - № 2(37). - P. 70-76.
64. The role of surface structure and flow rate on the polarization of cathodically protected steel in sea water / Nisancioglu K., Gartland P. O., Dahl Turid Sander Elisabeth // The NACE Annual Conference. – 1986. - 296 p.
65. ВСН 39-84. Катодная защита от коррозии оборудования и металлических конструкций гидротехнических сооружений. - Ленинград.: Министерство энергетики и электрификации СССР, 1985 – 39 с.
66. von Baeckmann W. Cathodic corrosion protection / W. von Baeckmann, W. Schwenk. - Houston (USA): Gulf Publishing Company, 1997. - 567 p.
67. Цивин М.Н. Гидрометрия: теория и практика измерения скорости течения воды в открытых каналах / М.Н. Цивин, П.И. Абраменко. – Киев: ИГиМ, 2003. – 109 с.
68. Гончаров В.Н. Динамика русловых потоков. – Ленинград: Гидрометеиздат, 1962. – 366 с.
69. Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. – М.: Металлургия, 1976. - 472 с.

70. Erosion-Corrosion of Copper-Nickel Alloys in Seawater and Other Aqueous Environments - A Literature Review / Syrett B.C. // Corrosion. - 1976. - №6 (32). - P. 242-252.
71. Chemo-Mechanical Effects of Flow on Corrosion / Heitz E. // Corrosion. - 1991. - No 2(47). - P. 135-145.
72. Матсон Э. Электрохимическая коррозия. - М.: Металлургия, 1991. – 158 с.
73. Metals Handbook, 9th ed., Vol. 1, p. 758, 1978. Reprinted by permission of ASM International, Materials Park, OH 44073-0002
74. Baboian R. NACE corrosion engineer's reference book. - Houston: Published by NACE International, 2002. - 448 p.
75. Методическое пособие по спецкурсу: теория коррозии и защиты металлов. - Ростов-на Дону: Ростовский государственный университет, 2004.- 67 с.
76. Трещиностойкость сталей класса прочности X70 / К.Д. Басиев, Л.Н. Величко, А.А. Бигулаев, Г.И. Хабалов // Коррозия: материалы, защита. – 2014. - № 12. – С. 12-17.
77. International Experiences with Cathodic Protection of Offshore Pipelines and Flowlines: TWI Report 17562/1/07 / For: Petroleum Safety Authority Norway; Dr.Chi-Ming Lee, Robin Jacob, Peter Morgan, Roger Weatherhead. – Stavanger (Norway), 2007. – 47 p.
78. Петров Л.Н. Коррозионно-механическое разрушение металлов и сплавов / Л.Н. Петров, Н.Г. Сопрунюк. - Киев: Наукова думка, 1991. – 216 с.
79. Микроэлектрохимическая гетерогенность низкоуглеродистой стали с неметаллическими включениями / Г.В. Карпенко, И.Е. Замостяник, Э.М. Гутман // Физико-химическая механика материалов. – 1970. - №1. - С.3-6.
80. Сагалович И.Д. Коррозия металла (в жидких и газообразных средах) / И.Д. Сагалович, Ю.М. Царева, Л.В. Рыбакова. – М: Металлургия, 1964. – 344 с.
81. Коррозионное растрескивание и защита высокопрочных сталей / Ф.Ф. Ажогин // Защита металлов. – 1966. - №5. – С. 533-538.

82. Тиен Дж. К. / Достижения науки о коррозии и технология защиты от нее: Коррозионное растрескивание металлов: пер. с англ. / Дж. К. Тиен, Дж. М. Дэвидсон, А. У. Томпсон - М.: Металлургия, 1985. - 487 с.

83. Влияние напряжений на потенциал незаряженной поверхности меди в растворе хлористого натрия / Н.Х. Поляков, Ю.Г. Ожиганов // Физико-химическая механика материалов. – 1980. - №3. - С. 115-116.

84. Проведение испытаний обетонированных труб на опытных участках МГ: Отчет о НИР / Московский трубозаготовительный завод (ОАО «МТЗК»); Руководитель А.П. Свечкопалов; дог. № 432183772. - М., 2009. - 6 с.

85. Алексеев С.Н. Коррозия и защита арматуры в бетоне, издание второе. - М.: Стройиздат, 1968. - 230 с.

86. Разработка рекомендаций по электрохимической защите, контролю коррозионного состояния и защитных покрытий магистральных газопроводов с многослойными тепловыми и утяжеляющими покрытиями. Этап 4: Отчет о НИР / ООО «Газпром ВНИИГАЗ»; Руководитель Н.Н. Глазов: дог. № 1613-0803-09-1. - М., 2010. - 76 с.

87. Киреев В.А., Курс химии. Ч. II.: Специальная для строительных институтов и факультетов / В.А. Киреев, К.С. Ватулян, П.Р. Таубе, К.И. Филиппова, М.Ю. Финогенов, М.И. Хигерович . - М.: Высшая школа, 1975. – 235 с.

88. Юхневич Р. Техника борьбы с коррозией: пер. с польск. / Р. Юхневич, Е. Валашковский, А. Видуховский, Г. Станкевич. - Ленинград: Химия, 1978. – 304 с.

89. Попова А. И. Применение обетонированных труб для сооружения магистральных трубопроводов: учеб. пособие для самостоятельной работы студентов по дисциплине «Строительство ГПН, НС и КС» / А. И. Попова, Н. С. Вишневская. – Ухта :УГТУ, 2013. – 71 с.

90. ЕН 206-1:2000. Бетон - Часть 1: Общие технические требования, эксплуатационные характеристики, производство и критерии соответствия. - Брюссель.: Европейский Комитет по Стандартам, 2000. – 70 с.

91. ГОСТ 31384-2008. Защита бетонных и железобетонных конструкций от коррозии. Общие технические требования. - МНТКС, 2009. – 65 с.
92. Абиев Р.Ш. Новый справочник химика и технолога. Электродные процессы. Химическая кинетика и диффузия. Коллоидная химия / Е.Е. Бибик, Е.А. Власов, Б.С. Ермаков, В.С. Зотиков, В.А. Иванов, С.А. Симанова, К.А. Суворов, К.А. Хохряков, М.А. Яблокова, - С.-Пб.: АНО НПО “Профессионал”, 2004.- 838 с.
93. СНиП 2.03.11-85 Защита строительных конструкций от коррозии, Строительные нормы и правила защита строительных конструкций от коррозии, разработаны НИИЖБ Госстроя СССР, д-р техн. наук, проф. С.Н.Алексеев, 54 с.
94. Таубе П.Р. Химия и микробиология воды: Учебник для студентов вузов / П.Р. Таубе, А.Г. Баранова - М.: Высшая школа, 1983. - 280 с.
95. Вернигорова В.Н. Коррозия строительных материалов: Монография / В.Н. Вернигорова, Е.В. Королев, А.И. Еремкин, Ю.А. Соколова. – М.: Издательство «Палеотип», 2007. – 176 с.
96. Зиневич А.М. Защита трубопроводов и резервуаров от коррозии / А.М. Зиневич, В.И. Глазков, В.Г. Котик, - М.: Недра, 1975. - 288 с.
97. Corrosion of steel in concrete: some fundamental aspects of concrete with added silica / K. P. Fischer, O. Bryhn, P. Aagaard // Corrosion. – 1984. - №. 7 (40). – P. 358-366.
98. Analytical evaluation of galvanic anode cathodic protection systems for steel in concrete / W.H. Hartt // Corrosion. – 2002. - №6(58). - P. 513-518
99. Старосельский А.А. Электрокоррозия железобетона. – Киев.: Будивельник, 1978. -168 с.
100. ГОСТ 31383-2008. Защита бетонных и железобетонных конструкций от коррозии. Методы испытаний. – М.: Стандартинформ, 2010. – 35 с.
101. Multistep genetic algorithm for detecting corrosion of reinforcing steels in concrete / M. Ridha, K. Amaya, S. Aoki // Corrosion. – 2001. - №9(57). - P.794-801.
102. Коррозия стальной арматуры на ранних стадиях твердения бетона / И.А. Гедвилло, А.С. Жмакина // Коррозия: материалы, защита. – 2014. - № 5. – С. 19-24.

103. Ингибиторы коррозии для железобетонных конструкций /Ф. Больцони, А. Бренна, Г. Фумагалли, С. Гойданич, Л. Лазари, М. Ормеллезе, М. Педерфери // Коррозия: материалы, защита. – 2015. - № 2. – С. 14-27.

104. Полак А.Ф. Коррозия железобетонных конструкций зданий нефтехимической промышленности, издательство литературы по строительству / А.Ф. Полак, В.Б.Ратинов, Г.Н.Гельфман. - М.: Стройиздат, 1971. - 175 с.

105. Алексеев С.Н. Коррозия и защита арматуры в бетоне. - М.: Государственное издательство литературы по строительству, архитектуре и строительным материалам, 1962. - 180 с.

106. EN ISO 12696. Cathodic protection of steel concrete. - Published in Switzerland, 2016. – 47 p.

107. Фархадов А.А. Катодная защита от коррозии стальных сооружений в морской воде. - М.: Гостоптехиздат, 1962. - 250 с.

108. Фомин Г. С. Коррозия и защита от коррозии: энциклопедия международных стандартов. – М.: Протектор, 2013. - 714 с.

109. Нильс А. М. Нормы и стандарты DNV для работ на шельфе // Информационный документ общества Det Norske Veritas (DNV) в России. – 2006. - №12. С. 20-21.

110. ГОСТ Р 54523-2011. Портовые гидротехнические сооружения. Правила обследования и мониторинга технического состояния. – М.: Стандартиформ, 2012. - 203 с.

111. ГОСТ Р 54382-2011. Подводные трубопроводные системы. Общие технические требования. – М.: Стандартиформ, 2012. - 270 с.

112. ГОСТ Р 54483-2011. Платформы морские для нефтегазодобычи. Общие требования. - М.: Стандартиформ, 2012. – 24 с.

113. ГОСТ Р 55435-2013. Магистральный трубопроводный транспорт нефти и нефтепродуктов. Эксплуатация и техническое обслуживание. Основные положения. – М.: Стандартиформ, 2014. - 49 с.

114. ВСН 51-3-85. Проектирование промысловых стальных трубопроводов. – М.: Мингазпром, 1985. – 111 с.

115. ВН 39-1.9-005-98. Нормы проектирования и строительства морского газопровода. – М.: ОАО «Газпром», 1998. – 33 с.

116. СТО Газпром 2-3.7-576-2011. Проектирование, строительство и эксплуатация подводных добычных систем. – М.: ОАО «Газпром», 2012. – 275 с.

117. Р Газпром 2-3.7-508-2010. Организация пусконаладочных работ оборудования плавучих буровых установок, морских стационарных платформ и других плавтехсредств. – М.: ОАО «Газпром», 2011. – 94 с.

118. Р Газпром 2-3.7-509-2010. Организация пусконаладочных работ оборудования портов, баз и терминалов морского базирования. – М.: ОАО «Газпром», 2011. – 77 с.

119. Р Газпром 2-6.2-497-2010. Электрооборудование объектов морского базирования. Электростанции и электроагрегаты. Общие технические требования. – М.: ОАО «Газпром», 2010. – 32 с.

120. РД-77.060.00-КТН-180-10. Антикоррозийная защита портовых сооружений / ОАО «АК «Транснефть». – М., 2010. – 38 с.

121. СТО Газпром 2 3.7 050-2006. Подводные трубопроводные системы. – М.: ОАО «Газпром», 2006. – 431 с.

122. Р Газпром 9.2-015-2012. Требования к электрохимической защите морских сооружений. – М.: ОАО «Газпром», 2014. – 14 с.

123. ГОСТ Р 55311-2012. Сооружения нефтегазопромысловые морские. Термины и определения. – М.: Стандартинформ, 2013. - 8 с.

124. ГОСТ 31448-2012. Трубы стальные с защитными наружными покрытиями для магистральных газонефтепроводов. Технические условия. – М.: Стандартинформ, 2013. - 20 с.

125. РД 31.35.07-83. Руководство по электрохимической защите от коррозии металлоконструкций морских гидротехнических сооружений в подводной зоне / Министерство морского флота. – М., 1983. – 43 с.

126. РД-91.020.00-КТН-149-06. Нормы проектирования электрохимической защиты магистральных трубопроводов и сооружений / ОАО «АК «Транснефть». – М., 2006. - 46 с.

127. РД ГМ-01-02. Руководящий документ по защите от коррозии механического оборудования и специальных стальных конструкций гидротехнических сооружений / ОАО «Газпром». – М., 2002. – 157 с.

128. Р Газпром 9.1-010-2010. Защита морских сооружений от коррозии защитными покрытиями. - М.: ОАО «Газпром», 2011. – 60 с.

129. ISO 10418. Petroleum and natural gas industries — Offshore production installations — basic surface process safety systems. - Published in Switzerland, 2003. – 150 p.

130. ISO 13623. Petroleum and natural gas industries - Pipeline transportation systems – 1st edition. - Published in Switzerland, 2000. – 88 p.

131. ISO 15649. Petroleum and natural gas industries – Piping. - Published in Switzerland, 2001. – 15 p.

132. BS EN ISO 13628 1. Petroleum and natural gas industries - Design and operation of subsea production systems - Part 1: General requirements and recommendations. - London. GB, 2005. – 150 p.

133. DNV-RP-F102. Pipeline field joint coating and field repair of linepipe coating. - Hevik, Norway: Det Norske Veritas, 2011. – 30 p.

134. DNV-RP-F107. Risk assessment of pipeline protection. - Hevik, Norway: Det Norske Veritas, 2010. – 45 p.

135. NACE RP0169. Control of external corrosion on underground or submerged metallic piping systems. - Houston. P.O. Box 218340, 2002. - 30 p.

136. NACE TM0497. Measurement techniques related to criteria for cathodic protection on underground or sub-merged metallic piping systems. - Houston. P.O. Box 218340, 2012. - 32 p.

137. BS EN ISO 12473. General principles of cathodic protection in seawater. - London. GB, 2014. - 44 p.

138. ISO 13703. Petroleum and natural gas industries. Design and installation of piping systems on offshore production platforms. -Published in Switzerland, 2000.- 84 p.

139. DNV-RP-B101. Corrosion protection of floating production and storage units. - Hevik, Norway: Det Norske Veritas, 2007. – 30 p.

140. DNV-RP-F103. Cathodic protection of submarine pipelines by galvanic anodes. - Hevik, Norway: Det Norske Veritas, 2010. - 16 p.

141. DNV-OS-F101 2008. Submarine pipeline systems. - Hevik, Norway: Det Norske Veritas, 2007. - 240 p.

142. NACE SP0176. Corrosion control of submerged areas of permanently installed steel offshore structures associated with petroleum production. - Houston. P.O. Box 218340, 2007. - 30 p.

143. NACE SP0196. Galvanic anode cathodic protection of internal submerged surfaces of steel water storage tanks. - Houston. P.O. Box 218340, 2015. - 16 p.

144. BS 7361-1. Cathodic protection. Code of practice for land and marine applications. - London. GB, 1991. - 122 p.

145. DNV-OS-C502. Offshore concrete structures. - Hevik, Norway: Det Norske Veritas, 2007. - 101 p.

146. Нафиков Г.Ф. Химическое сопротивление материалов и защита от коррозии: Учебное пособие. Часть I / Г.Ф. Нафиков, Э.Г. Гарайшина. - Нижнекамск: издательство Нижнекамский химико-технологический институт, филиал ГОУ ВПО КГТУ, 2011. - 123 с

147. Cathodic protection of steel in seawater with magnesium anodes / H.A. Humble // Corrosion. - 1948. - №7 (4). - P. 358-370.

148. Principles and criteria for cathodic protection of steel in seawater / M.H. Peterson // Corrosion. - 1959. - №9 (15). - P. 51-56.

149. Cathodic characteristics of mild steel in suspensions of sulphate-reducing bacteria / G. H. Booth, A. K. Tiller // Corrosion Science. - 1968. - №8. - P. 583-600.

150. Path Dependence of the Potential-Current Density State for Cathodically Polarized Steel in Seawater / W.H. Hartt, S. Chen // Corrosion. - 2000. - №1 (56). - P. 3-11.

151. Разработка основных требований к электрохимической защите морских сооружений. Этап 1: ОТЧЕТ о НИР / ООО «Газпром ВНИИГАЗ»; Руководитель Н.Н. Глазов: дог. № 1613-0803-09-1. - М., 2010. - 120 с.

152. ГОСТ ИСО 9.602-2005. Единая система защиты от коррозии и старения. Сооружения подземные. Общие требования к защите от коррозии. – М.: Стандартиформ, 2006. - 59 с.

153. ASTM B418-09. Standard specification for cast and wrought galvanic zinc anodes. - Printed in the U.S.A., American Society for Testing and Materials, 2009. – 3 P.

154. Deep Water Cathodic Protection: Part 2- Field Deployment Results / S.Chen, W.H. Hartt // Corrosion. – 2003. - №8 (59). - p. 721-732.

155. Ткаченко В.Н. Электрохимическая защита трубопроводных сетей - Волгоград: ВолгГАСА, 1997. - 312 с.

156. Ашарин С.Н. Разработка методов контроля коррозионного состояния и состояния защитных покрытий трубопроводов с многослойными и утяжеляющими покрытиями // Практика противокоррозионной защиты. – 2016. – №1. – С. 47 – 54.

157. Ашарин С.Н., Сирота Д.С., Улихин А.Н., Запевалов Д.Н., Глазов Н.Н. Контроль коррозионного состояния и состояния защитных покрытий трубопроводов с многослойными и утяжеляющими покрытиями // Трубопроводный транспорт. Теория и практика. – 2016. - №2. – С. 5-9.

158. СТО Газпром 313239 49 - 051 - 2010. Методика определения параметров катодной защиты подземных стальных сооружений с применением электрода сравнения ДЭС-1 на объектах ОАО «ГАЗПРОМ». – М.: ОАО «Газпром», 2010. – 14 с.

159. АНАЛИЗАТОР ИКП: Руководство по эксплуатации. – Ставрополь.: ООО «Завод газовой аппаратуры «НС», 2014. – 14 с.

160. Универсальный коррозиметр для научных исследований и производственного контроля коррозии металлов и покрытий / Н.Г. Ануфриев, Е.Е. Комарова, Н.Е. Смирнова // Коррозия: материалы, защита. – 2004. - №1. - С. 42-47.

161. Применение электрохимической диагностики для оценки коррозионной агрессивности моющих средств на сплавах Д16АТ и В95 / Н.В. Баруленкова, В.Ю.Васильев, Н.А.Котелевец, Е.С.Кулешова, М.А.Сычева, В.С.Шапкин // Научный вестник МГТУ ГА. – 2004. - № 103. - С. 198-200.

162. Atmospheric Corrosion Prediction of Steels / W.Hou, C.Liang // Corrosion. - 2004. - № 3 (60). - P. 313-322.
163. Eight-Year Atmospheric Corrosion Exposure of Steels in China / W. Hou, C. Liang // Corrosion. - 1999. - № 55(1). - P. 65-73.
164. Ашарин С. Н. Коррозионные факторы морской среды и моделирование электрохимического воздействия на сталь в лабораторных условиях / С. Н. Ашарин // Сборник научных статей аспирантов и соискателей ООО “Газпром ВНИИГАЗ”. – 2013, с. 103–113
165. Пат. RU 111298 U1, G01N 27/26 (2006.01). Установка для исследования электрохимических процессов / Д.С. Сирота, А.Н. Улихин, С.Н. Ашарин, Н.К. Шамшетдинова, Н.Н. Глазов, Д.Н. Запевалов (Россия). – № 2011130069/28; Заявлено 19.07.11; Опубл. 10.12.11, Бюл. № 34.
166. Ашарин С.Н. Установка для исследования электрохимических свойств стали в движущихся средах / С.Н. Ашарин // Сборник научных статей аспирантов и соискателей ООО “Газпром ВНИИГАЗ”. –2012. – С.101–104.
167. Расходомер ультразвуковой с накладными излучателями АКРОН-01: Руководство по эксплуатации. – М.: ПНП Сигнур, 2009. – 75 с.
168. Ашарин С.Н., Сирота Д.С., Улихин А.Н., Запевалов Д.Н., Шамшетдинова Н.К. Оценка степени влияния свойств электролита и механического состояния Ст 3 на ее коррозионное поведение в диапазоне концентрации раствора NaCl от 0,3 до 3% // Трубопроводный транспорт. Теория и практика. – 2016. - №3. – С. 21-24.
169. Пат. RU 95404 U1, G01N 27/26 (2006.01). Ячейка для исследования электрохимических процессов / Д.С. Сирота, А.Н. Улихин, И.Ю. Копьев, А.М. Пушкарев, С.Н. Ашарин, Н.Н. Глазов, Д.Н. Запевалов (Россия). № 2010103957/22; Заявлено 05.02.2010; Опубл. 27.06.2010, Бюл. №18.
170. Ашарин С.Н., Сирота Д.С., Улихин А.Н., Запевалов Д.Н., Шамшетдинова Н.К. Оценка степени влияния свойств электролита и механического состояния Ст 3 на ее коррозионное поведение в растворах NaCl // Практика противокоррозионной защиты. – 2016. – №3. – С. 41 – 51.

171. Улихин А.Н., Запевалов Д.Н., Глазов Н.Н., Сирота Д.С., Ашарин С.Н. Экспериментальная проверка методов контроля коррозионного состояния и состояния защитных покрытий трубопроводов с многослойными и утяжеляющими покрытиями // Коррозия «Территории «НЕФТЕГАЗ». – 2015. – №3. – С. 78-82

172. ГОСТ 51164-98. Трубопроводы стальные магистральные. Общие требования к защите от коррозии. – М.: ИПК Издательство стандартов, 1998. - 52 с.

173. Кеше Г. Коррозия металлов. Физико-химические принципы и актуальные проблемы. – М.: Металлургия, 1984. - 400 с.

174. ГОСТ 20295-85. Трубы стальные сварные для магистральных газонефтепроводов. Технические условия. - М.: ИПК Издательство стандартов, 2003. – 13 с.

175. ТУ 14-3-1573-96. Трубы стальные электросварные прямошовные диаметром 530 - 1020 мм с толщиной стенки до 32 мм для магистральных газопроводов, нефтепроводов и нефтепродуктопроводов. Технические условия. Технические условия. - М.: РАО «Газпром», 1997. – 40 с.

176. Ашарин С.Н., Сирота Д.С., Запевалов Д.Н., Комягин А.Ф., Улихин А.Н. Оценка воздействия факторов, влияющих на скорость коррозии в морской воде, при помощи специализированной исследовательской установки // Практика противокоррозионной защиты. – 2013. – №4. – С. 6-9.

177. Налимов В.В. Статистические методы планирования экстремальных экспериментов / В.В.Налимов, Н.А. Чернова. - М.: Издательство «Наука», 1965. - 340 с.

178. Семенова И.В. Коррозия и защита от коррозии / И.В. Семенова, А.В. Хорошилов, Г.М.Флорианович. – М.: Физматлит, 2006. - 376 с.

179. Ашарин С.Н., Сирота Д.С., Улихин А.Н., Запевалов Д.Н., Шамшетдинова Н.К. Оценка степени влияния свойств электролита и механического состояния Ст 3 на потенциал и плотность тока электрохимической защиты в диапазоне концентраций раствора NaCl от 0,3 до 3% // Практика противокоррозионной защиты. – 2016. – №4. – С. 37 – 40.

180. Макарова Н.В. Статистика в Excel / Н.В. Макарова, В.Я. Трофимец. - М.: Издательство «Финансы и статистика», 2002. -278 с.

181. ВРД 39-1.10-026-2001. Методика оценки фактического положения и состояния подземных трубопроводов / ОАО «Газпром». - М., 2001. - 70 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Патенты по теме диссертации

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ (19) **RU** (11) **111 298** (13) **U1**
(51) МПК **G01N 27/26** (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ТИТУЛЬНЫЙ ЛИСТ ОПИСАНИЯ ПОЛЕЗНОЙ МОДЕЛИ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2011130069/28, 19.07.2011
(24) Дата начала отсчета срока действия патента: 19.07.2011
Приоритет(ы):
(22) Дата подачи заявки: 19.07.2011
(45) Опубликовано: 10.12.2011 Бюл. № 34
Адрес для переписки:
115583, Москва, а/я 30, отдел интеллектуальной собственности

(72) Авторы:
Сирота Дмитрий Сергеевич (RU),
Ушкин Александр Николаевич (RU),
Ашарин Сергей Николаевич (RU),
Шампетдинова Наталья Каюмовна (RU),
Глазов Николай Николаевич (RU),
Запелалов Дмитрий Николаевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):
Общество с ограниченной ответственностью "Научно-исследовательский институт природных газов и газовых технологий - Газпром ВНИИГАЗ" (RU)

(54) УСТАНОВКА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

(57) Формула полезной модели

1. Установка для исследования электрохимических процессов, содержащая устройство для измерения электрохимических параметров исследуемой текучей среды и, по крайней мере, один насос с всасывающим и напорным трубопроводами, отличающаяся тем, что она содержит нагреватель исследуемой текучей среды, соединенный с всасывающим и напорным трубопроводами насоса, при этом напорный трубопровод насоса снабжен, по крайней мере, одним запорно-регулирующим устройством, и, кроме того, на напорный трубопровод установлены датчик скорости потока исследуемой текучей среды и устройство для измерения электрохимических параметров исследуемой текучей среды.

2. Установка по п.1, отличающаяся тем, что устройство для измерения электрохимических параметров исследуемой текучей среды выполнено в виде электрохимической ячейки.

3. Установка по п.1, отличающаяся тем, что устройство для измерения электрохимических параметров исследуемой текучей среды выполнено в виде датчика коррозии.

4. Установка по п.2, отличающаяся тем, что ячейка имеет корпус, состоящий из двух частей, причем в первой части корпуса электрохимической ячейки, имеющей диэлектрическую заливку, расположены рабочий и вспомогательный электроды, а во второй части корпуса электрохимической ячейки, заполненной наполнителем, обладающим электрической проводимостью, расположен хлорсеребряный электрод сравнения.

5. Установка по п.4, отличающаяся тем, что на участке напорного трубопровода,

Стр. 1

RU 111298 U1

на котором установлена электрохимическая ячейка, имеются сквозные отверстия, при этом на нижней поверхности корпуса электрохимической ячейки имеются ответные сквозные отверстия.

6. Установка по п.5, отличающаяся тем, что сквозные отверстия, выполненные на части нижней поверхности, принадлежащей второй части корпуса электрохимической ячейки, представляют собой капиллярные отверстия.

Стр. 2

RU 111298 U1

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

ПАТЕНТ
НА ПОЛЕЗНУЮ МОДЕЛЬ
№ 95404

ЯЧЕЙКА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Патентообладатель(и): *Общество с ограниченной ответственностью "Научно-исследовательский институт природных газов и газовых технологий-Газпром ВНИИГАЗ" (ООО "Газпром ВНИИГАЗ") (RU)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2010103957
Приоритет полезной модели 05 февраля 2010 г.
Зарегистрировано в Государственном реестре полезных моделей Российской Федерации 27 июня 2010 г.
Срок действия патента истекает 05 февраля 2020 г.

Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам
Б.П. Симонов

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

ПАТЕНТ
НА ИЗОБРЕТЕНИЕ
№ 2625696

Комплекс дистанционного коррозионного мониторинга
подводных трубопроводов

Патентообладатель: *Публичное акционерное общество "Газпром" (RU)*

Авторы: *Запелалов Дмитрий Николаевич (RU), Глазов Николай Николаевич (RU), Хакамов Марат Фаатович (RU), Копьев Игорь Юрьевич (RU), Сирота Дмитрий Сергеевич (RU), Пушкарев Александр Михайлович (RU), Ашарин Сергей Николаевич (RU)*

Заявка № 2016118248
Приоритет изобретения 11 мая 2016 г.
Дата государственной регистрации в Государственном реестре изобретений Российской Федерации 18 июля 2017 г.
Срок действия исключительного права на изобретение истекает 11 мая 2036 г.

Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной собственности
Г.П. Ислюев