

УДК 621.643

КОРОЗИЯ ПІДЗЕМНИХ МАГІСТРАЛЬНИХ ТРУБОПРОВОДІВ**Л. Я. Побережний**ІФНТУНГ, 76019, м. Івано-Франківськ, вул. Карпатська, 15; poberezhny@nung.edu.ua

Проведены коррозионные испытания в 12 модельных средах. Показано, что с увеличением концентрации электролита токи обмена катодного и анодного процессов, а также токи коррозии возрастают, что подтверждает преобладание электрохимического механизма коррозии в данных системах. Установлено, что даже небольшие примеси сульфатов значительно активизируют анодный процесс и скорость коррозии в целом, а также способствуют локализации коррозионных процессов. Определены наиболее опасные с химической точки зрения компоненты грунтового электролита.

Підземна, або ґрунтова корозія, є різновидом електрохімічної корозії. Здебільшого вона спостерігається в нафтових, газових і водяних підземних трубопроводах, кабелях, опорах та інших підземних спорудах [1-7]. Процеси корозії металу в підземних умовах дуже складні, що в першу чергу викликано своєрідністю електрохімічних процесів в капілярно-пористому середовищі, де взаємодіють атмосфера, біосфера, літосфера і гідросфера. Ґрунт загалом можна розглядати як багатофазну систему, в якій її складові перебувають в твердому, рідкому і газоподібному станах. На підземні споруди діє велика кількість змінних в часі хімічних, фізичних і біологічних факторів, які визначають інтенсивність корозії. Той чи інший змінний в часі фактор при взаємодії з іншими може не лише діяти з різною інтенсивністю, але навіть і змінювати напрямок дії, тобто в одних випадках пришвидшувати, а в інших сповільнювати корозійний процес. Тому в багатьох випадках інтенсивність і характер процесу підземної корозії не є постійними в часі.

Корозійна активність ґрунту залежить від його здатності пропускати повітря, вологості, сольового складу, електропровідності, величини рН. Особливо небезпечні в корозійному відношенні ґрунти з рН 3 і вологістю близько 15-20 %. В сухих ґрунтах корозійні процеси відбуваються з невеликою швидкістю.

Завдяки фіксованому положенню, тобто нерухомості твердої складової ґрунту, дифузійні процеси в ній дуже сильно сповільнені, що сприяє утворенню захисних плівок на поверхні металу, і корозійні процеси з часом затухають.

Хімічний склад водної витяжки з різних ґрунтів дуже різноманітний. В піщаних ґрунтах вміст солей становить всього 10-20 мг/л, тоді як в корозійно-активних ґрунтах концентрація хлорид- і сульфат-іонів досягає 4000 мг/л. Ґрунти з високим вмістом солей володіють високою корозійною активністю. Цей взаємозв'язок

Corrosion test are organized in 12 model ambiances. It is shown that with increase the concentrations of the electrolyte exchange currents of cathode and anode processes, as well as currents of corrosions increase that confirms electrochemical mechanism of corrosion. It is revealed that even small admixture sulphate vastly actuate the anode process and velocity to corrosions as a whole, as well as promote the localization of corrosion processes. The most dangerous on chemical standpoint components of the soil electrolyte are determined.

між вмістом солей і корозійною активністю ґрунтів використовується для визначення останньої шляхом вимірювання питомого електричного опору ґрунту. Ґрунти з питомим опором до 10 Ом·м є високоагресивними, від 10 до 20 Ом·м – середньоагресивними і вище 20 Ом·м – слабоагресивними.

Структура ґрунту чинить суттєвий вплив на швидкість корозії, оскільки від неї залежить швидкість дифузії кисню. Загальні втрати металу є більшими в піщаних ґрунтах, а глибина локального проникнення корозії є більшою в глинистих.

В ґрунтах зі середньою вологістю і доброю проникністю повітря механізм підземної корозії є аналогічним механізму атмосферної корозії чи механізму корозії при повному зануренні металу в електроліт. Підземні трубопроводи можуть кородувати і під впливом роботи мікрогальванічних елементів, які з'являються по всій довжині трубопроводу внаслідок неоднорідності складу матеріалу трубопроводу або різної аерації ґрунту на сусідніх ділянках. Катодні та анодні ділянки можуть знаходитись на відстані кількох кілометрів одна від одної.

Підземна корозія особливо небезпечна внаслідок характеру руйнування металу – пітві і каверн великої глибини.

З метою імітації корозії газопроводу з пошкодженим захисним покриттям у ґрунтовому електроліті випробовування проводили у 12 модельних середовищах (табл. 1).

Склали електрохімічну чарунку за триелектродною схемою: робочим електродом був дисковий залізний електрод діаметром 3 мм, електрод порівняння – насичений хлорсрібний, допоміжний електрод – платиновий. Перед кожним дослідом робочий електрод зачищали тонким наждачним папером і скляним порошком для видалення з поверхні домішок. Після цього протирали фільтрувальним папером для видалення залишків абразиву.

Таблиця 1 - Хімічний склад розчинів для корозійних випробувань

№ розчину	Концентрація, моль/л			
	NaCl	Na ₂ SO ₄	HCl	H ₂ SO ₄
1	0,01	-	-	-
2	0,05	-	-	-
3	0,1	-	-	-
4	0,005	0,005	-	-
5	0,025	0,025	-	-
6	0,05	0,05	-	-
7	0,01	-	0,00001	-
8	0,05	-	0,0001	-
9	0,1	-	0,001	-
10	0,005	0,005	-	0,000005
11	0,025	0,025	-	0,000005
12	0,05	0,05	-	0,0005

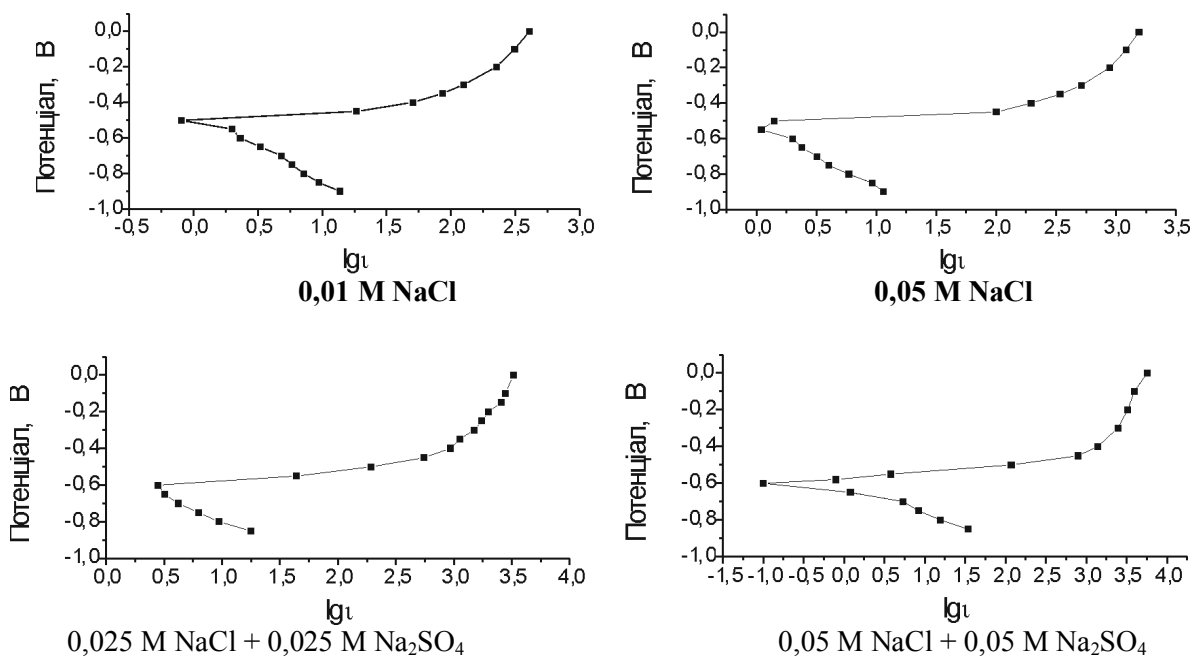


Рисунок 1 – Криві поляризації в нейтральних електролітах

Для визначення стаціонарної швидкості розчинення металу (або корозійного струму) знімали катодну і анодну поляризаційні криві поблизу стаціонарного потенціалу в режимі ручного управління потенціостатом. Для цього на електрод за допомогою потенціостата наклали потенціал, більш негативний від стаціонарного, і фіксували силу катодного струму. Далі потенціал електрода послідовно через 50 мВ зміщували в анодну область і реєстрували відповідні значення струму. Значення струму фіксували через 5 хв. після накладання потенціалу.

На основі даних поляризаційних вимірювань побудовано графіки залежностей логарифму густини струму від потенціалу. За допомогою лінійної екстраполяції прямолінійних ділянок анодної та катодної вітки отриманих кривих визначено струми корозії і кути нахилу поляризаційних кривих розчинення металу.

Прямолінійні ділянки на поляризаційній кривій описуються рівнянням Тафеля

$$\eta = a + b \cdot \lg|i|. \quad (1)$$

Величини *a* і *b* для анодного процесу виражаються формулами

$$a = -\frac{2,303 \cdot RT}{\bar{\alpha}F} \lg i_0 ; b = \frac{2,303 \cdot RT}{\bar{\alpha}F},$$

а для катодного процесу

$$a = \frac{2,303 \cdot RT}{\bar{\alpha}F} \lg i_0 ; b = -\frac{2,303 \cdot RT}{\bar{\alpha}F}.$$

В наведених формулах *R* – універсальна газова стала, *T* – температура в К, *F* – число Фарадея, $\bar{\alpha}$ та $\bar{\alpha}$ – уявні коефіцієнти переносу для анодного та катодного процесів відповідно. Вони пов'язані з істинним коефіцієнтом переносу та числом електронів, які беруть участь в електрохімічному процесі таким чином: $\bar{\alpha} = (1 - \alpha)z$, $\bar{\alpha} = \alpha z$.

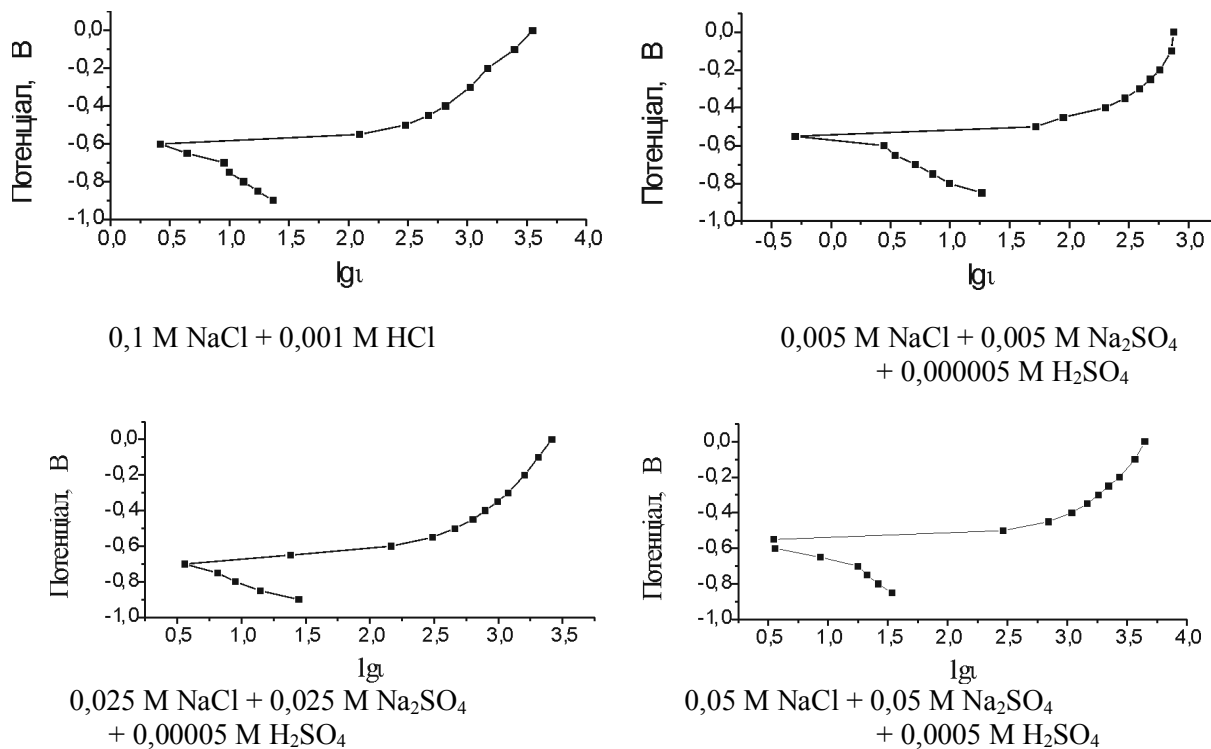


Рисунок 2 – Поляризаційні криві в підкислених модельних середовищах

На основі постійних у рівнянні Тафеля розраховано струми обміну для анодного та катодного процесів за рівнянням

$$\lg i_0 = -\frac{a}{b} \quad (2)$$

Аналізуючи анодні та катодні поляризаційні криві сталі газопроводу (17Г1СУ) у нейтральних (рис. 1) та кислих (рис. 2) модельних середовищах визначали струми обміну, уявні коефіцієнти переносу для анодного та катодного процесів, істинний коефіцієнт переносу. Екстраполюючи прямолинійну ділянку анодної вітки до значення стаціонарного потенціалу, розраховували струм корозії. Результати розрахунків наведено в таблиці 2.

Як свідчать отримані результати, зі збільшенням концентрації електроліту струми обміну катодного та анодного процесів, а також струми корозії зростають. Тобто, корозія зумовлена протіканням електрохімічних процесів в даних системах. Щодо стаціонарного потенціалу залізного електрода, то лише в розчинах на основі хлориду натрію та хлоридної кислоти спостерігалось зменшення анодного потенціалу зі збільшенням концентрації електроліту, що свідчить про полегшення процесу корозії металу. В усіх інших випадках потенціал спочатку зменшувався, а відтак знову зростав, очевидно, внаслідок відкладання продуктів корозії на електродній поверхні в розчинах з високою концентрацією електроліту. Однак в кожній окремо взятій системі з різною концентрацією електроліту на швидкість корозії це суттєво не впливало, оскільки вона продовжувала зростати (за винятком розчину на основі 0,1 M NaCl + 0,001 M HCl). Це можна пояснити малою

щільністю продуктів корозії, які відповідно в такому разі не блокують поверхні і забезпечують проникнення розчину електроліту до металу. Судячи зі стаціонарних значень електродного потенціалу, з термодинамічної точки зору найлегше процес корозії (найбільша зміна енергії Гіббса) буде відбуватись у випадку розчину, що містить 0,025 M NaCl + 0,025 M Na₂SO₄ + 0,000005 M H₂SO₄, дещо важче – 0,1 M NaCl + 0,001 M HCl, і набагато важче у розчинах, що не містять хлоридної або сульфатної кислоти. Даний факт узгоджується з емпіричними уявленнями про корозію металів, оскільки додавання до розчинів солей кислоти мало б полегшувати розчинення металу.

Однак, як свідчать величини струмів обміну анодного процесу та струмів корозії, найвища швидкість корозії спостерігається в розчинах електролітів на основі суміші хлориду та сульфату натрію. При додаванні сульфатної кислоти відповідні струми зменшуються. У розчинах на основі хлориду натрію струми зменшуються у 2-4 рази порівняно з розчинами на основі хлориду та сульфату натрію. Введення соляної кислоти тут також призводить до зменшення струмів корозії. Даний факт можна пояснити зміною механізму корозії, а саме, переходом від кисневої деполіаризації (відновлення кисню) до водневої (виділення водню). Це підтверджується і зміною значень стаціонарних електродних потенціалів при додаванні кислот, а також різким зростанням струмів обміну катодного процесу при відносно великих концентраціях кислот.

При цьому, очевидно, буде змінюватись і механізм анодного процесу, тобто якщо у розчинах солей є можливим утворення сполук тривалентного заліза вже на першій стадії електродного процесу, то при додаванні кислоти на першій стадії найбільш імовірним буде утворення сполук заліза зі ступенем окиснення +2. Виняток становить розчин, що містить 0,05 М NaCl + 0,0001 М HCl. В даній системі спостерігається зростання струмів розчинення металу порівняно з розчином, що не містить кислоти. Даний факт пов'язаний з ускладненням механізму катодної реакції, оскільки, як видно з відповідної поляризаційної кривої, на катодній вітці діаграми спостерігається злам, що є доказом багатостадійності даного процесу.

Порівняння струмів обміну для анодної та катодної напівреакції засвідчує, що перші є більшими на 3-4 порядки. Це пов'язано з тим, що анодний процес полягає лише в розчиненні металу, тоді як катодний, наприклад, у випадку кисневої деполяризації, буде включати дифузю кисню з атмосфери в розчин електроліту, дифузю кисню в розчин до поверхні, адсорбцію та електрохімічне відновлення, яке відбувається в кілька стадій (проміжним продуктом може бути, наприклад, пероксид водню). У випадку водневої деполяризації малі струми обміну пояснюються низькою концентрацією йонів гідроксонію в розчині та великою перенапрягою реакції виділення водню, що є характерним для більшості металевих поверхонь. Відповідно до цього в реальних умовах корозії металу анодний процес буде локалізований на ділянках поверхні, площа яких буде в таку ж кількість разів меншою за площу, на якій відбувається процес відновлення. Це призведе до того, що найбільш інтенсивна корозія буде відбуватися на відносно невеликих ділянках поверхні, тобто, матиме місце виразкова корозія та пітінг.

Також на основі результатів дослідження визначено величину коефіцієнта перенесення α . Величина $(1-\alpha)$ дорівнює відношенню зміни енергії активації до зміни різниці енергій Гіббса вихідних речовин та продуктів реакції. У випадку, коли $\alpha=1$, анодний процес буде відбуватись в області безактиваційного розряду, тобто, в умовах, коли енергія активації рівна нулю; і навпаки, коли $\alpha=0$, то енергія активації буде рівна зміні вільної енергії Гіббса в ході реакції. Оскільки у всіх випадках $\alpha > 0,5$, то реакція буде відбуватись в області, яка ближча до безактиваційного розряду. Тобто, величина енергії активації є відносно невеликою, енергія Гіббса для продуктів реакції є нижчою, ніж для вихідних речовин; отже в даних умовах процес буде самочинним. Висновок про близькість процесу корозії при стаціонарних значеннях потенціалу підтверджується також виглядом поляризаційних кривих – прямолінійні ділянки поляризаційних кривих для випадків, коли α є найбільшим, близькі до вертикальних, а також несиметричність катодної та анодної віток.

Висновки

1. Зі збільшенням концентрації електроліту струми обміну катодного та анодного процесів, а також струми корозії зростають, що підтверджує превалювання електрохімічного механізму корозії в даних системах.

2. В усіх модельних середовищах корозія проходить з яскраво вираженим анодним контролем. Відповідно до цього в реальних умовах корозії металу анодний процес буде локалізований на ділянках поверхні, площа яких буде в таку ж кількість разів меншою за площу, на якій відбувається процес відновлення.

3. Навіть незначні домішки сульфатів значно активізують анодний процес і швидкість корозії в цілому, а також значно сприяють виникненню місцевої корозії ($i_{0(ан)}/i_{0(кат)} = 6 \cdot 10^3 \dots 5,5 \cdot 10^6$).

4. Збільшення рН від 3 до 5 призводить до зменшення енергії активації, полегшуючи тим самим початкову стадію корозійних процесів.

5. Випробовування у розчинах, які містять одночасно йони SO_4^{2-} та невелику кількість йонів H^+ (рН 5) показали наявність синергічного ефекту, а саме, одночасного зменшення енергії активації, збільшення струму корозії, тобто, її швидкості, а також значну локалізацію анодного процесу ($i_{0(ан)}/i_{0(кат)} = 1 \cdot 10^6$).

6. З електрохімічної точки зору найнебезпечнішими є хлоридно-сульфатні (0,05 М NaCl + 0,05 М Na_2SO_4) та підкислені (рН 5) хлоридно-сульфатні (0,025 М NaCl + 0,025 М Na_2SO_4 + 0,00005 М H_2SO_4) середовища.

Література

1. Защита подземных металлических сооружений от коррозии: Справочник / И. В. Стрижевский, А. Д. Белоголовский, В. И. Дмитриев, Н. А. Петров, Ю. В. Филиповский, Л. И. Фрейман. - М.: Стройиздат, 1990. - 303 с.
2. Техника борьбы с коррозией / Р. Юхневич, В. Богданович, Е. Валашковский, А. Видуховский; Пер. с польского В. И. Грибеля; Под ред. А. М. Сухотина. - Л.: Химия, 1980. - 224 с.
3. Марченко А. Ф. Почвенная коррозия трубопроводной стали и магистральных трубопроводов // Строительство трубопроводов. - 1995. - № 1. - С. 20-34
4. Иванцов О. М. Защита трубных сталей от почвенной коррозии // Газовая промышленность. - 1993. - № 7. - С. 27-31
5. Притула В. В. Наводороживание трубопроводной стали и кинетика процессов стресс-коррозии подземных газопроводов // Строительство газопроводов. - 1994. - № 2. - С. 42-45
6. Warren F. R. Statistical predictions of corrosion failures / Materials Performance. - 1990. - V. 29. - № 6. - P. 40-44
7. Глазков В. И., Глазов Н. П., Петров Н.А. Коррозия и защита подземных трубопроводов. - ВНИИОЭНГ, 1972. - 100 с.