

## The Methods of Ecologically Safe Steel Protection from Water Corrosion. 2. Protective Layers Formation by Aluminum Anodic Dissolution

*Bilousova N.A., Donchenko M.I., Gerasymenko Yu.S., Redko R.M., Savorona O.M.*

*National Technical University of Ukraine «KPI», Kiev*

The efficiency of low-carbon steel anticorrosive protection by protective layers modified with aluminium compounds formation during anode aluminium dissolution is investigated. The maximal corrosion inhibition (in 10 times) is achieved during steel cathodic polarization with aluminium anodic dissolution. The formed dense protective layers containing aluminium hydrate have significant aftereffect with protective properties preservation since polarization shut-down and water substitution.

**Key words:** corrosion rate, aluminium anodic dissolution, aluminium protector, cathodic polarization, polarization resistance method.

Received July 29, 2010

УДК 620.193-197: 504.064

## Підвищення експлуатаційної надійності та екологічної безпеки трубопровідного транспорту

*Старчак В.Г.<sup>1</sup>, Олексієнко С.О.<sup>2</sup>, Іваненко К.М.<sup>2</sup>, Мачульський Г.М.<sup>1</sup>, Поліщук Т.М.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Чернігівський національний педагогічний університет

<sup>2</sup> Чернігівський державний технологічний університет

Выполнена корреляция между показателями физико-химических явлений на поверхности, в поверхностном слое и объеме металла и характеристиками синергистов. На основе показателей корреляции разработаны активные синергические металлохелатирующие композиции для поверхностной модификации стали с учетом химической природы неметаллических включений. Использование композиций повышает долговечность, эксплуатационную надежность и экологическую безопасность трубопроводного транспорта с получением экономии энерго- и материальных ресурсов.

**Ключевые слова:** статические малоцикловые нагрузки, неметаллические включения, поверхностная модификация, синергичные добавки, металлохелатирование.

Виконано кореляцію між показниками фізико-хімічних явищ на поверхні, у поверхневому шарі та об'ємі металу та характеристиками синергістів. На основі показників кореляції розроблено активні синергічні металлохелатуючі композиції для поверхневої модифікації сталі з урахуванням хімічної природи неметалевих включень. Використання композицій підвищує довговічність, експлуатаційну надійність та екологічну безпеку трубопровідного транспорту з одержанням економії енерго- та матеріальних ресурсів.

**Ключові слова:** статичні малоциклові навантаження, неметалеві включення, поверхнева модифікація, синергічні добавки, металлохелатування.

Експлуатаційна надійність та екологічна безпека металоконструкцій, зокрема трубопровідного транспорту, в агресивних технологічних та природних середовищах, забруднених викидами, скидами, відходами виробництв, визначається ефективністю інженерно-технічних природоохоронних

заходів [1–5] та раціональним вибором сталі (як основного конструкційного матеріалу XXI ст.) за хімічним складом та за хімічною природою неметалевих включень (НМВ) [6–10].

На території Чернігівської обл. розташовано 697 потенційно небезпечних об'єктів, функціонує

29 хімічно небезпечних підприємств, з них 10 у м. Чернігові (II ступеня – 3, III ступеня – 16, IV ступеня – 10), проходять 440 км нафто- та продуктопроводів (з 48 переходами: через водні перешкоди – 7, автошляхи – 34, залізниця – 7), з понаднормативним строком експлуатації (понад 30 років – 248,5 км нафтопроводів) [11]. Це призводить до підсилення корозійно-механічного руйнування (КМР) трубопроводів – основної причини техногенних аварій, пожеж та екологічних катастроф з витокami газу, нафти, нафтопродуктів та ін., забрудненням ґрунту, поверхневих, ґрунтових вод.

Катастрофічна зношеність водопровідних мереж (з 3558 км – 20 %): у м. Мена – майже на 100 %, м. Остер, м. Козелець – понад 81 %, м. Короп – понад 75 % та ін. [11]. Втрати питної води по області – 22,8 % (у м. Чернігів – 25,2 %, м. Остер, м. Козелець – 31,5 %). Продукти корозії погіршують якість питної води, насичуючи її важкими металами. Відхилення санітарно-хімічних показників від ГДК понад 40 %. Серед 911 км мереж водовідведення майже 31 % знаходиться в аварійному стані. Зношеність каналізаційних мереж складає 48–86 %. Аналіз техногенних аварій при руйнуванні каналізаційних сталевих труб ( $d = 600$  мм) та залізобетонних ( $d = 700$  та  $800$  мм) показав, що товщина верхньої частини труби на ділянках до 150 м зменшилася від 10 до 1–2 мм, утворилися повздовжні та поперечні тріщини, що вказує на інтенсивне КМР (корозійне розтріскування – КР, малоциклову втому – МЦВ, водневу деградацію – ВД). Були ділянки до 2 м, де верхня частина трубопроводу повністю відсутня. Загальні збитки становлять понад 17 млн грн. Тому набуває важливого значення розробка ефективних технічних методів захисту інженерних споруд та комунікацій, до числа яких відноситься універсальний метод захисту – інгібіторний захист.

Мета роботи – розробка синергічних металохелатуючих композицій (СМХК) на вторинній сировині (регіональні відходи К, КУБ, КВС) з добавкою синергістів – некондиційних (за строком вживання) пестицидів (НП) (у складі модифікованих захисних покриттів – МЗП) та фармпрепаратів (НФП), й синергічних добавок (СД) – похідних імідазолу (Ім) та бензімідазолу (ВІм) для захисту трубних сталей від КМР з урахуванням хімічної природи НМВ.

Дослідження проведено на модельних плавках сталі 20 з превалюючим вмістом (85–90 %) сульфідів FeS-MnS (С), оксидів на основі  $Al_2O_3$  (О), пластичних силікатів  $xFeO \cdot yMnO \cdot zSiO_2$  (ПС) та сталі X18H10T із сульфідами, оксидами, нітридами у природних та технологічних агресив-

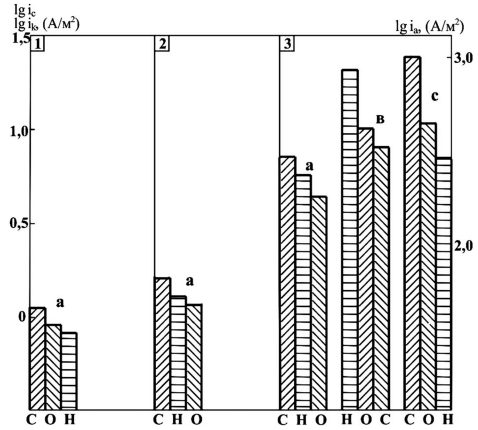


Рис.1. Кінетичні параметри корозії сталі X18H10T  $i_c$  (а),  $i_k$  (б),  $i_a$  (с): 1 – у поверхневих водах (р. Десна); 2 – 3 % NaCl; 3 – 3 % NaCl +  $H_2S$  +  $C_6H_{14}$  +  $CH_3OH$ .

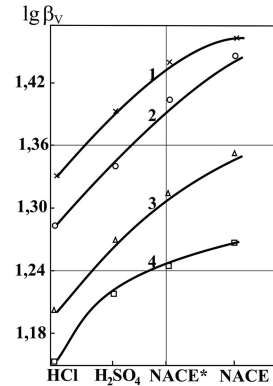


Рис.2. Коефіцієнти небезпеки НМВ при наводнюванні сталі 20 ( $\epsilon = 0,4$  %): 1 – сульфіді; 2 – оксиди; 3 – пластичні силікати; 4 – нітриди.

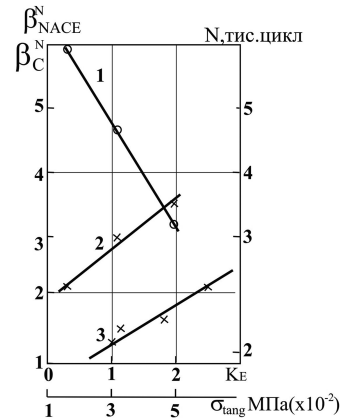


Рис.3. Кореляційні залежності на сталі 20 ( $\epsilon = 0,4$  %): 1 –  $N = f(\sigma_{tang}^N)$ ; 2 –  $\beta_{NACE}^N = f(\sigma_{tang}^N)$ ; 3 –  $\beta_C^N = f(K_E)$ .

них середовищах, у тому числі двофазних, характерних для нафтогазового комплексу, за стандартними методами та методиками по комплексній системі [7–10, 12–14].

Вибір синергістів засновано на адсорбційних дослідженнях за чотирма методами: за

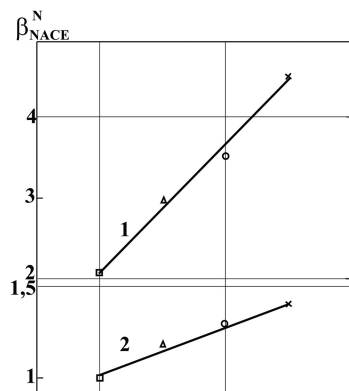


Рис.4. Вплив НМВ у сталі 20 у NACE за  $\beta_{NACE}^N$ : 1 – без СМХК; 2 – після шліфування з МОР з добавкою 2 г/л СМХК; квадрат – нітриди (Н); трикутник – пластичні силікати (ПС); коло – оксиди (О); хрест – сульфіди (С).

σ, Е-кривими (електрокапілярними); і, t-кривими спаду струму; за концентраційними залежностями ( $z = f(\lg C)$ ); електросорбційною валентністю  $f_N$ , за формулою Полінга та за електронною будовою та термодинамічними характеристиками (метод MNDO – РМ3) [9, 10, 12–16].

Кінетичні параметри корозії сталі Х18Н10Т ( $i_c, i_k, i_a$ ) представлені на рис.1. Мінімальні значення струму корозії ( $i_c$ ) були у поверхневих водах, максимальні  $i_c, i_k, i_a$  – у двофазному середовищі (З). НМВ як активні водневі ловушки відіграють важливу роль у розподілі водню в сталі (рис.2), накопичення якого створює великий тиск на міжфазних границях Ме – НМВ. Виникають напруження, які перевищують границю міцності  $\sigma_b$ , що обумовлює руйнування металовиробів у корозійно-наводнювальних середовищах.

Встановлені кореляційні залежності коефіцієнтів впливу середовищ NACE, NaCl ( $\beta_{NACE}^N, \beta_{NaCl}^N$ ) від коефіцієнтів концентрації механічних напружень ( $K_E$ ) та термічних мозаїчних напружень ( $\sigma_{tang}$ ) в околі неметалевих включень (рис.3). Із зростанням  $\sigma_{tang}$  у матриці на міжфазній границі НМВ – Ме (від 160 МПа у нітридів до 498 МПа у оксидів) небезпека за  $\beta_{NACE}^N$  зростає у 1,6 рази, число циклів до руйнування знижується у 1,8 разів. Ряд небезпеки неметалевих включень у середовищі NACE: О > ПС > Н. При збільшенні  $K_E$  від 1,0 у Н до 2,5 у ПС зростає  $\beta_{NaCl}^N$  від 1,2 до 2,1. Ряд небезпеки неметалевих включень у корозійному середовищі (3 % NaCl): ПС > С > О > Н. За  $f_N$  щодо водневої деградації ряд небезпеки за  $H^+$  складає О > ПС > Н > С, а за  $H^-$  складає С > ПС > Н > О.

Для цементиту ( $Fe_3C$ ) за  $H^+$  небезпека мінімальна, а за  $H^-$  максимальна у порівнянні з рядом небезпеки НМВ. Синергічні добавки як активні полідентатні ліганди-хелатоутворювачі (з декількома адсорбційними реакційними центрами) забезпечували ефективне підвищення

довговічності металовиробів завдяки поверхневій модифікації наномасштабним металохелатуванням.

Встановлено кореляційні залежності показників ступеня захисту від взаємодії сталі з середовищем z, наводнювання  $\beta$ , ступеня захисту від малоциклової втоми  $K_{CH}$ , розтріскування  $K_{KR}$  від зарядів на атомах азоту:  $q_{N3}, q_{N1}$  та кисню  $q_O$ , електронної енергії  $E_{eL}$ , потенціалу іонізації I, ентальпії утворення  $\Delta H_f$ :  $z = f(q_{N3}, I, E_{eL})$ ;  $\beta$ ;  $K_H$ ;  $K_{KR} = f(q_{N1})$ .

За хемосорбційною здатністю сталі 20 можна скласти такий ряд НМВ: С > Н > О > ПС. Так, СМХК, 5 г/л (К + СД),  $C_{CD} = 0,1$  ммоль/л забезпечувала високу ефективність захисту в НСІ, рН<sub>1</sub>: z – до 97,9 %;  $\beta$  – до 79,1 %;  $K_{KR}$  (при статичному навантаженні) – до 165,7;  $K_H$  (при малоцикловому навантаженні) – до 97,2 %.

Ефективність металохелатування підтверджується й на сталі Х18Н10Т у двофазних середовищах, що моделюють середовища нафтогазовидобутку ( $\gamma_{\Sigma} = 15,2-21,6$ ). За диференційованими показниками (кінетичні  $\gamma_1$  та  $\gamma_2$ , блокувальні  $\gamma_3$ , подвійношарові  $\gamma_4$ ) це захисна композиція з переважною блокувальною дією:  $\gamma_3 > \gamma_4 > \gamma_2 > \gamma_1$ .

Одержані позитивні результати дослідження дали можливість застосувати їх на практиці на підприємствах Чернігівського регіону, у тому числі для підвищення малоциклової водневої витривалості сталі 20 поверхневою модифікацією під час виготовлення металовиробів (після їх чистового плаского шліфування) від 10 % мастильно-охолоджувальної рідини (МОР) з добавкою 1,2 г/л СМХК. Це забезпечує підвищення довговічності сталі 20 при подальшій її експлуатації у NACE та знижує небезпеку агресивного середовища (рис.4).

Про наявність наномасштабної металохелатної захисної плівки на поверхні сталі при дії СМХК свідчать дані ІЧ-, Оже-спектроскопії та рентгеноспектральні дослідження [10, 13–18]. Розроблені СМХК мають певні енергетичні, техніко-економічні та екологічні переваги, бо забезпечують економію матеріальних та енергоресурсів при виготовленні композицій за рахунок використання вторинної сировини (утилізації відходів) та металоресурсів при застосуванні СМХК для підвищення експлуатаційної надійності інженерних споруд, трубопровідного транспорту за рахунок підвищення корозійної стійкості, запобігання техногенних аварій, з втратою нафти, нафтопродуктів, газу, екологічних катастроф. СМХК відповідають сучасним санітарно-гігієнічним та екологічним вимогам (це матеріали ІV класу небезпеки – малонебезпечні) [9, 10, 12–14, 16, 19].

### Висновки

Застосування синергічних металохелатуючих композицій для підвищення експлуатаційної надійності та екологічної безпеки металоконструкцій, трубопровідного транспорту в природних та технологічних агресивних середовищах забезпечує численні позитивні екологічні ефекти (які обумовлюють одержання позитивного синергічного екологічного ефекту) та економію матеріальних та енергоресурсів.

### Список літератури

1. Шмандій В.М., Некос В.Ю. Екологічна безпека. — Харків : Харк. нац. ун-т, 2008. — 436 с.
2. Рудько Г.І., Адаменко О.М. Конструктивна геоecologia : Наукові основи та практичне втілення. — Київ : Маклаут, 2008. — 320 с.
3. Шевчук В.Я., Саталкін Ю.М., Білявський Г.О. та ін. Екологічне управління. — Київ : Либідь, 2004. — 432 с.
4. Екологічна безпека та охорона НС / За ред. О.І.Бондаря, Г.І.Рудька. — Київ : ЕКМО, 2004. — 423 с.
5. Белов С.В. Охрана окружающей среды. — М. : Высш. шк., 2007. — 329 с.
6. Сучасне матеріалознавство ХХІ ст. / Відп. ред. І.К.Походня. — Київ : Наук. думка, 1998. — 658 с.
7. Панасюк В.В. Фізико-хімічна механіка конструкційних матеріалів : Здобутки та перспективи. — Київ : Наук. думка, 1998. — С. 565–589.
8. Куслицкий А.Б. Влияние загрязненности включений на усталость стали : Автореф. дис. ... д-ра техн. наук. — М., 1980. — 28 с.
9. Старчак В.Г. Повышение стойкости стали в электрохимических процессах : Автореф. дис. ... д-ра техн. наук. — Киев, 1988. — 37 с.
10. Олексієнко С.О. Вплив неметалевих включень на підвищення довговічності конструкційних матеріалів поверхневою модифікацією : Автореф. дис. ... канд. техн. наук. — Київ, 2007. — 22 с.
11. Доповідь про стан НПС в Чернігівській області за 2009 рік. — Чернігів : Мінприроди України, ДУ ОНПС в ЧО, 2010. — 247 с.
12. Старчак В.Г. Комплексная система контроля и оценки эффективности защиты сталей от коррозионно-механических разрушений в наводороживающих средах. — Чернигов : ВСНТО, 1983. — 69 с.
13. Старчак В.Г., Буяльська Н.П., Цибуля С.Д. та ін. Наукові основи підвищення екологічної безпеки металоконструкцій модифікацією їх поверхні в протикорозійному захисті // Фіз.-хім. механіка матеріалів. — 2004. — Т. 2. — С. 738–741. — Спецвип. № 4.
14. Старчак В.Г., Олексієнко С.О., Іваненко К.М. та ін. Підвищення корозійної стійкості, довговічності та екологічної безпеки конструкційних матеріалів поверхневою модифікацією // Там же. — 2006. — Т. 2. — С. 784–788. — Спецвип. № 6.
15. Маричев В.А. Методические аспекты частичного переноса заряда при адсорбции Аn // Защита металлов. — 2003. — Т. 39, № 6. — С. 565–582; Т. 40, № 2. — С. 184–201.
16. Старчак В.Г., Олексієнко С.О., Іваненко К.М., Цибуля С.Д. Небезпека впливу впливу неметалевих включень на водневу деградацію сталі // Вісн. Укр. матеріалознавчого товариства. — 2008. — Вип. 1. — С. 122–141.
17. Буяльська Н.П. Розробка синергічних захисних композицій з використанням меркаптопохідних моно- і бігетероциклів для хімічної очистки ТЕО : Автореф. дис. ... канд. техн. наук. — Львів, 2005 — 19 с.
18. Іваненко К.М. Науково-технічне забезпечення техногенної безпеки зварних конструкцій екологічно-небезпечних виробництв : Автореф. дис. ... канд. техн. наук. — Київ, 2007. — 21 с.
19. Старчак В., Бондар О., Пушкарьова І. та ін. Екологічна безпека техноприродних екосистем в умовах техногенного впливу важких металів // Фіз.-хім. механіка матеріалів. — 2010. — Т. 2. — С. 815–821. — Спецвип. № 8.

Надійшла до редакції 24.11.10

## The Functional Reliability and Ecological Safety of Pipeline Transport Increase

*Starchak V.G.<sup>1</sup>, Olexienko S.O.<sup>2</sup>,  
Ivanenko K.M.<sup>2</sup>, Machulski G.M.<sup>1</sup>, Polishuk T.M.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Chernigov National Education University

<sup>2</sup> Chernigov State Technology University

The correlation of physicochemical effects on surface, in surface layer and volume of metal with synergist characteristics is performed. On the correlation indexes basis active synergetic metallochelating compositions for steel surface modification taking into consideration chemical nature of nonmetallic inclusions are developed. The compositions application increases durability, operational durability and ecological safety of pipeline transport with power and material resources economy obtaining.

**Key words:** static and low-cycle loading, non-metal inclusions, surface modification, synergist additives, metallochelation.

Received November 24, 2010