

В. І. Похмурський, М. С. Хома, О. Г. Архипов

**НОВИЙ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ МЕТОД КОРОЗІЙНОГО  
МОНІТОРИНГУ – ІМПУЛЬСНИЙ**

Зроблено критичний огляд основних методів корозійного моніторингу. Вказано, що вони переважно призначені для періодичного оцінювання стану обладнання або проводять його на зразках чи робочих електродах відповідних давачів і не завжди можуть бути використані для неперервного контролю стану працюючого обладнання в хімічній та нафтопереробній промисловості. Розроблено новий метод електрохімічного корозійного моніторингу – імпульсний та виготовлено дослідний зразок технічного засобу для його реалізації. Він ґрунтується на характерних особливостях зміни потенціалу металу при його корозійно-втомному руйнуванні. Лабораторна перевірка методу показала, що за допомогою розробленого приладу за густиною електрохімічних імпульсів можна встановити ступінь пошкодження металів.

Надійність обладнання, що працює в агресивних середовищах забезпечується правильним вибором відповідних конструкційних матеріалів з високою корозійною тривкістю. На їх роботоздатність впливають статичні і циклічні навантаження, які пришвидшують корозійні процеси і викликають їх локалізацію. Це може привести до зародження мікротріщин та розвитку корозійно-механічного руйнування, яке протікає без видимих пластичних деформацій і тому в промислових умовах важко його передбачити без застосування спеціальних методів корозійного моніторингу. Оцінювання стану працюючого обладнання, що експлуатується на підприємствах України, особливо в хімічній та нафтопереробній промисловості, є необхідною потребою. Це викликано тим, що в цих галузях понад 12% обладнання експлуатується понад 30 років, близько 25% – від 11 до 30 років, 35% – протягом 7-10 років.

Значні габарити технічних об'єктів та стадійність виробництва значно утруднює аналіз їх пошкоджуваності. За таких умов зростає кількість непередбачених зупинок і небезпека аварійних ситуацій на виробництві. Це вимагає постійного моніторингу технічного стану найбільш відповідального обладнання в режимі реального часу: колонної апаратури, трубопроводів високого тиску, теплообмінного обладнання тощо. Його використання дає можливість пересвідчитись у правильності вибору конструкційних матеріалів, виявити зміни в режимах роботи обладнання і своєчасне їх корегування, оцінити розвиток корозійних процесів, можливість планування технічного обслуговування. Вирішенню цих проблем найоперативніше може сприяти неперервний корозійний моніторинг в умовах виробництва.

До найбільш розповсюджених методів корозійного моніторингу відносяться: візуально-оптичний, масометричний, радіографічний, вихрових струмів, ультразвуковий, акустичної емісії та електрохімічний. Однак, більшість з них є періодичними [1, 2].

Візуально-оптичний є одним із найпростіших періодичних методів, який використовується під час зупинок обладнання на ремонт. При використанні цього методу важливим є вибір точок огляду і вимагається досить висока кваліфікація спеціалістів.

Масометричний – це метод зразків-свідків. Одержані результати є усередненими і не завжди адекватно характеризують корозійне пошкодження різних ділянок обладнання. Цей метод досить трудомісткий і не оперативний.

Радіографічний метод ґрунтується на здатності рентгенівського чи гамма-випромінювання проникати в матеріал, що досліджується, і вибірково поглинатися в місцях несутільності. Його використовують для контролю товщини виробу, виявлення непроварів, тріщин та дефектів, а також для контролю розвитку локальної корозії. Суттєвим недоліком метода є необхідність доступу до контрольованого обладнання з двох боків, тривалий час, робота з радіоактивними речовинами та висока вартість обладнання.

Метод вихрових струмів використовують для виявлення локальної корозії, тріщин, зміни товщини металу та параметрів захисних покриттів [3]. Цей метод не вимагає безпосереднього контакту між давачем і поверхнею, що контролюється. Він є одним із найоперативніших і простим для промислового використання та автоматизованого контролю. Однак, використовується він періодично і не призначений для неперервного контролю працюючого обладнання на найнебезпечніших ділянках.

Ультразвуковий метод ґрунтується на ефекті відбивання звукових хвиль високої частоти від границі розділу середовищ, що різко відрізняються фізичними властивостями. На його основі розроблено товщиноміри та дефектоскопи, які можна використовувати для корозійного моніторингу працюючого обладнання. Він широко застосовується для контролю якості зварних швів. Надійність одержаних результатів у великій мірі залежить від досконалості приладу, методики вимірювання і кваліфікації оператора. Використання ультразвукової дефектоскопії для корозійного моніторингу промислового обладнання сприяє розвитку автоматизованих дистанційних систем з комп'ютерною обробкою одержаних результатів. Однак, цей метод можна використовувати лише за відсутності вібрації обладнання, що є досить важливим його недоліком бо на промислових об'єктах вона завжди має місце (робота насосів, двигунів тощо); також не всі давачі можна використовувати за підвищених температур.

Метод акустичної емісії полягає в тому, що при деформації та руйнуванні металів вивільняється енергія, яка створює акустичну хвилю [4]. Цей метод дає можливість виявляти початковий період утворення тріщин та прослідкувати їх розвиток. Його можна використовувати для неперервного корозійного контролю обладнання хімічних та нафтопереробних підприємств. Однак, використання високошвидкісної апаратури та утруднення при розшифровуванні результатів вимагає висококваліфікованого обслуговуючого персоналу, що стримує широке використання цього метода.

Враховуючи, що більшість корозійних процесів протікає за електрохімічним механізмом, розроблено низку електрохімічних методів корозійного моніторингу. До них відносяться методи: лінійного поляризаційного опору, контролю потенціалу, зміннострумового імпедансу та електрохімічних шумів.

На практиці найширше використовується метод лінійного поляризаційного опору [5]. Він ґрунтується на лінійній залежності між поляризаційним опором та швидкістю корозії. Вона справджується лише за незначних поляризацій. Глибоке і ґрунтовне теоретичне опрацювання дає змогу враховувати основні джерела помилок при практичному використанні цього методу: нелінійність поляризаційної кривої в околі потенціалу корозії, неточності у визначенні коефіцієнта пропорційності між поляризаційним опором та швидкістю корозії, високий опір середовища, великий час зарядження подвійного електричного шару тощо. Розроблено ряд давачів, приладів та установок промислового призначення, які використовують метод лінійного поляризаційного опору. За цим методом оцінюють переважно швидкість рівномірної корозії металу давача, що може

відрізнятись за характером від корозійного пошкодження різних ділянок складного обладнання.

За відомої залежності швидкості корозії від потенціалу доцільно використовувати метод контролю потенціалу металу обладнання в робочому середовищі [6]. Він знайшов використання за умови виготовлення обладнання з металів, що пасивуються, і чіткого визначення інтервалу потенціалів, за яких швидкість корозії є найменшою. За таких умов, контролюючи потенціал металу, можна шляхом зміни технологічних параметрів процесу чи електрохімічного захисту підтримувати рівень корозійного пошкодження мінімальним. Застосування цього методу на практиці пов'язано із труднощами підбору надійних електродів порівняння, їх конструкцій і вузлів введення в робоче середовище.

До переваг методу зміннострумового імпедансу слід віднести: використання слабких електричних імпульсів, які не впливають на властивості електрода, можливість визначення малих швидкостей корозії в середовищах з малою електропровідністю, контроль зародження і розвитку пітінгів. Він ґрунтується на залежності швидкості корозії і опору перенесення заряду, який визначають з частотної залежності імпедансу електрода.

Метод використання електрохімічного шуму потенціалу та струму пов'язаний з особливостями їх коливанням при корозії металів, зокрема, з їх частотою та амплітудою. Характеристики електрохімічного шуму металів визначаються лише типом і швидкістю корозії. Цей метод дає можливість виявити зародження корозійних осередків на початкових стадіях розвитку.

Широке використання двох останніх методів стримує складність інтерпретації даних та необхідність складної апаратури та персоналу з високою кваліфікацією.

Як видно, всі методи корозійного моніторингу призначені переважно для періодичного оцінювання стану обладнання або проводять його на зразка чи робочих електродах відповідних давачів. Практично мало-які з описаних методів можна використовувати для неперервного моніторингу працюючого обладнання. Враховуючи, що обладнання хімічної та нафтопереробної промисловості експлуатується вже довгий час, основною небезпекою для нього зараз є корозійно-механічне руйнування, яке розвивається від місць локального корозійного пошкодження внаслідок зародження та розвитку тріщин. Тому на часі було розроблення методу корозійного моніторингу, який би давав можливість оцінювати тріщиноутворення в металі працюючого обладнання і встановлювати його критичний стан.

Запропоновано новий метод корозійного моніторингу [7-10], що ґрунтується на залежності потенціалу металу від часу чи кількості циклів деформування при корозійній втомі на якій можна виділити окремі періоди розвитку пошкодження металів: зародження тріщин; підростання багатьох мікротріщин та ріст магістральної тріщини до повного руйнування [11]. В середовищах де є поверхнево-активні речовини чи іони, не завжди можна виділити період зародження тріщин, а чітко фіксується лише її підростання [12]. За таких умов основним критерієм, за яким можна оцінити ступінь пошкодження металу є стрибкоподібний (імпульсний) характер зміни електрохімічного відгуку на підростання тріщин. Із підвищенням швидкості росту тріщин зростає і кількість цих стрибків, які відповідають за її механічний етап. Тому було запропоновано взяти за основу корозійного моніторингу подібних систем кількість стрибків (імпульсів) потенціалу протягом наперед визначеного періоду часу або циклів навантажень, які свідчать про розвиток корозійно-механічних пошкоджень в сталях та сплавах. Чим ближче до повного руйнування металу, тим більше буде

таких імпульсів, і навпаки, якщо тріщин, що розвиваються, немає, то стрибки потенціалу відсутні. При аналоговому вимірюванні величин відгуку на розвиток пошкоджень, частіше за все, аналізуються їх абсолютні значення, характер і динаміка зміни, то при запропонованому імпульсному підході підраховується кількість відгуків системи за певну кількість циклів зовнішнього навантаження чи певний період часу. За такого підходу значною мірою знижується необхідність попереднього експериментального визначення електрохімічних характеристик деформованого металу в конкретних середовищах, тобто, враховувати марку сталі, зміну її властивостей за час експлуатації, температуру та тиск середовища тощо.

Суттєвою перевагою імпульсного методу порівняно з раніше відомими є можливість початку моніторингу на будь-якому етапі експлуатації обладнання. Завдяки тому, що за цим методом визначається стадія руйнування за зростанням густини електрохімічних імпульсів за певний час, немає необхідності враховувати "історію" його попередньої експлуатації. Задаючи граничне значення густини імпульсів, можна зупинити експлуатацію обладнання до досягнення його критичного стану. Це значення визначається шляхом зіставлення його із частотою циклічних механічних напружень на об'єкті, що досліджується. Порівнюючи поточне значення густини імпульсів з критичним отримуємо можливість прогнозування залишкового ресурсу обладнання в середовищі електrolітів [9].

Для реалізації імпульсного методу корозійного моніторингу виготовлено прилад ІКМ, який має два вхідних канали (для електрохімічного давача та фіксування частоти змінних механічних напружень), передбачена можливість введення цифрових фільтрів для придушення перешкод та можливість вибору величини вхідного сигналу, що вважається імпульсом від 1 до 20 мВ/с. Період реєстрації миттєвого значення параметра від 0,1 до 60 с. Величина рівня перешкод та її діапазон встановлюється вручну (від 2 до 20 мВ). Передбачено перегляд графіка зміни параметра по всій глибині архіву з виводом дати, часу та миттєвого значення параметра в цифровій формі в кожній точці. Глибина архіву з частотою реєстрації 1 хв складати 100 год. Передбачено сигналізацію досягнення параметром, що вимірюється, допустимих значень. Прилад забезпечує збереження даних при відключенні живлення з можливістю контролю часу вимкненого стану.

Випробування приладу проводили при дослідженні зразків із нержавіючої сталі 08X17H15M3T на корозійну втому в 3%-му розчині NaCl за деформації чистим згином з обертанням при частоті навантаження 1 Гц. Використовували двоелектродну схему, яка полягала у вимірюванні різниці потенціалів між деформованим і ненавантаженим зразками, що виготовлені із однакового матеріалу [12]. Це значно спрощує використання імпульсного методу на реальних об'єктах. Для встановлення чутливості приладу до наростання пошкоджуваності металу вимірювання проводили паралельно на АЦП ADA-1406, який забезпечував фіксування 1000 точок за секунду, та виготовленого приладу ІКМ (1 точка за сек), на якому зміна потенціалу 1 мВ/с вважалася імпульсом.

Встановлено, що характер зміни потенціалу на обох приладах практично однаковий. Коли в зразку зародилась тріщина, АЦП ADA-1406 фіксує регулярні зміни потенціалу, які за частотою співпадають із частотою навантаження (рис. 1а, крива 1). Їх можна ототожити із підростанням мікротріщин [11]. На ІКМ фіксуються стрибки, що  $\epsilon \geq 1$  мВ/с (рис. 1а, крива 2). Отже, прилад буде їх сприймати, як імпульс (2 імпульси за 30 с). При переході до ділянки, яка відповідає розвитку основної тріщини, спостерігається аналогічна картина але імпульсів руйнування буде вже 7 за 30 с (рис. 1б).

При дослідженні трубних зразків діаметром  $\varnothing 35$  мм з товщиною стінки 2 мм, всередині якої є V-подібний концентратор напружень, зі сталі 08X18H10T на корозійну втому за консольного згину частотою 5 Гц спостерігається аналогічна закономірність зміни потенціалу в процесі руйнування. Підрахунок кількості імпульсів зафіксованих розробленим приладом ІКМ протягом корозійно-втомного руйнування показав, що після  $\sim 25$  тис циклів деформування (80 хв) починає різко зростати число зафіксованих імпульсів. Це можна пов'язати із початком інтенсивного підростання тріщини від концентратора напружень, що чітко проявляється при перерахунку на густину імпульсів протягом 20 хв (рис. 2). Видно, що починаючи із п'ятого інтервалу густина імпульсів стає майже в  $\sim 4$  рази більшою, порівняно із попередніми. При наближенні до повного руйнування зразка вона досягає максимальних значень.

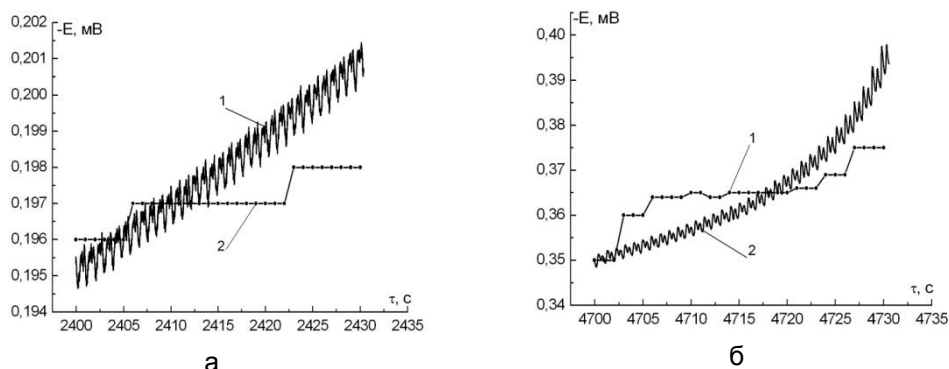


Рис. 1. Різниця потенціалів між навантаженим і невантаженим зразками сталі 08X17H15M3 в 3%-му розчині NaCl за корозійної втоми зафіксованих АЦП ADA-1406 (1) та ІКМ (2). а – початок тріщиноутворення; б – розвиток магістральної тріщини.

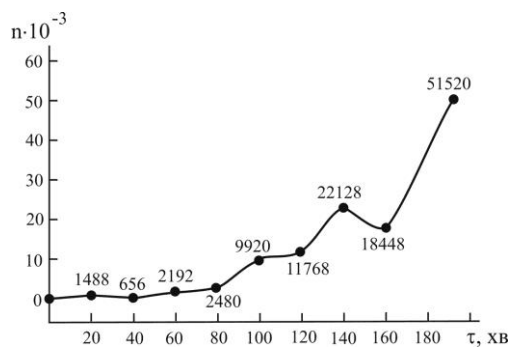


Рис. 2. Залежність густини імпульсів руйнування протягом 20 хв від часу деформування трубного зразка сталі 08X18H10T.

Отже, запропонований імпульсний метод корозійного моніторингу дає можливість адекватно оцінювати ступінь пошкодження металу обладнання, що працює в агресивних середовищах.

#### Висновки

Розроблено новий метод неперервного корозійного моніторингу – імпульсний, який ґрунтується на характерних особливостях зміни потенціалу металу при його корозійно-втомному руйнуванні. Виготовлено дослідний зразок приладу для неперервного корозійного моніторингу обладнання хімічної та нафтопереробної промисловості, який реалізує імпульсний метод визначення

критичного стану діючого обладнання. Він побудований на аналого-цифровому перетворювачі та мікропроцесорі з оперативним запам'ятовувальним перетворювачем та енергонезалежною пам'яттю, що забезпечує запис зміни електрохімічного параметра в процесі накопичення пошкоджень в металі та кількості електрохімічних імпульсів, що свідчать про розвиток в ньому тріщин. Проведено лабораторну перевірку приладу на циклічно деформованих зразках нержавіючої сталі та показано адекватність відтворення різних періодів її руйнування за характером зміни різниці потенціалів між деформованим і ненапруженим зразками. Встановлено, що в процесі корозійно-втомного руйнування прилад формує стандартні імпульси, кількість яких протягом наперед встановленого відрізка часу відповідає ступеню пошкодження металу.

#### СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Новицкий В. С. Коррозионный контроль технологического оборудования / Новицкий В. С., Писчик Л. М. – Киев : Наук. думка, 2001. – 171 с.
2. Чвірук В. П. Електрохімічний моніторинг техногенних середовищ / Чвірук В. П., Поляков С. Г., Герасименко Ю. С. – Київ : Академперіодика, 2007. – 322 с.
3. Учанин В. Н. Электромагнитные методы и средства обнаружения коррозионных повреждений и оценки параметров защитных покрытий // Проблемы корозії і протикорозійного захисту матеріалів : матеріали IV міжнар. конф.-виставки 9-11 черв. 1988 р. – К., 1988. - С. 508-511.
4. Скальський В. Р. Оцінка об'ємної пошкоженості матеріалів методом акустичної емісії / Скальський В. Р., Андрійків О. Є. – Л. : Вид. центр ЛНУ ім. І. Франка, 2006. – 330 с.
5. Герасименко Ю. С. Развитие метода поляризационного сопротивления и разработка на его основе коррозионно-измерительной техники : дис. ... д-ра техн. наук : 23.06.81. – К., 1981. – 383 с.
6. Новицкий В. С. Контроль коррозионного состояния технологического оборудования по потенциалу коррозии / Новицкий В. С., Кузуб В. С. // Физ.-хим. механика материалов. – 1985. – № 1. – С. 76-82.
7. Патент України на корисну модель №38241. Імпульсний спосіб оцінки ступеня корозійно-механічного пошкодження обладнання / Похмурський В. І., Хома М. С., Архипов О. Г., Ліпко Г. В., Борисенко В. А., Зінченко О. В., Одарченко В. А., Бохонов А. А. – Опублік 25.12.08, Бюл. № 24.
8. Патент України на корисну модель №46156 Імпульсно-динамічний спосіб оцінки ступеня корозійно-механічного пошкодження / Похмурський В. І., Хома М. С., Архипов О. Г., Борисенко В. А., Ліпко Г. В., Зінченко О. В., Боярчук О. Г., Ковальов Д. О. – Опублік 10.12.09, Бюл. № 23.
9. Импульсный метод определения коррозионно-механического повреждения в среде электролитов / В. И. Похмурский, М. С. Хома, О. Г. Архипов, Д. А. Ковалев // Фундаментальные аспекты коррозионного материаловедения и защиты металлов от коррозии : Междунар. конф. посвящ. 110-летию со дня рождения Г. В. Акимова : тез. докл. – М., 2011. – С. 138.
10. Похмурський В. І. Розроблення імпульсного методу корозійного моніторингу та виготовлення технічних засобів для оцінки критичного стану обладнання хімічної промисловості, що працює за підвищених параметрів / Похмурський В. І., Хома М. С., Архипов О. Г. // Проблеми ресурсу і безпеки експлуатації конструкцій, споруд та машин : зб. наук. ст. / наук. кер. Б. Є. Патон. - К., 2012. - С. 127-133.

11. Похмурський В. І. Корозійна втома металів та сплавів / Похмурський В. І., Хома М. С. – Л. : Сполум, 2008. – 301 с.
12. Розробка методу оцінки ступеня пошкодження обладнання нафтохімічної промисловості / М. С. Хома, В. І. Похмурський, О. Г. Архипов, В. А. Борисенко // Проблеми ресурсу і безпеки експлуатації конструкцій, споруд та машин : зб. наук. ст. – К., 2009. – С. 149-154.
13. Похмурський В.І., Хома М.С., Архипов О.Г. Розроблення імпульсного методу корозійного моніторингу та виготовлення технічних засобів для оцінки критичного стану обладнання хімічної промисловості, що працює за підвищених параметрів // Проблеми ресурсу і безпеки експлуатації конструкцій, споруд та машин. Збірник наукових статей. Наук. кер. акад. Б.Є.Патон. - 2012. - С.
14. Похмурський В.І., Хома М.С. Корозійна втома металів та сплавів. – Львів: Сполум, 2008. – 301 с.
15. Розробка методу оцінки ступеня пошкодження обладнання нафтохімічної промисловості / Хома М.С., В.І.Похмурський, О.Г.Архипов, В.А.Борисенко / Збірник наук. статей "Проблеми ресурсу і безпеки експлуатації конструкцій, споруд та машин" – 2009. – С. 149-154.