

ДОСЛІДЖЕННЯ КОРОЗІЙНИХ ПРОЦЕСІВ В АГРЕСИВНИХ СЕРЕДОВИЩАХ НА ОСНОВІ ГРУНТОВИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ ПРИ ВПЛИВІ ЗМІННОГО СТРУМУ

Л. Я. Побережний, Г. М. Присліпська

Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу
вул. Карпатська, 15, м. Івано-Франківськ, 76019, Україна. E-mail: aquariusgala@ukr.net

Досліджено перебіг корозійних процесів при сумісному впливі агресивних середовищ різного складу (полікритеріальна оцінка компонентного складу ґрунтів у районах пролягання магістральних трубопроводів) та змінного струму в межах діапазону 5, 10, 15, 20 А/м². Визначення швидкості корозії проведено на основі гравіметричного методу з подальшою інтерпретацією одержаних результатів у графічній залежності. На основі експериментальних даних та аналізу графічних даних визначено найбільш корозійно активні середовища та виявлено, що при густині струму нижчій за гранично допустиме значення (10 А/м²) практично в усіх середовищах за найменшої концентрації приріст швидкості становить більше за 5 %. Візуальний огляд уражених поверхонь експериментальних зразків свідчить про локальний характер корозійних уражень і можливість утворення наскрізних корозійних пошкоджень, що становить найбільшу небезпеку для трубопроводів із малою товщиною стінки.

Ключові слова: модельні середовища, густина змінного струму, корозія, ґрунтовий електроліт, джерела змінного струму.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННОГО ПРОЦЕССА В АГРЕССИВНЫХ СРЕДАХ НА ОСНОВЕ ГРУНТОВЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА

Л. Я. Побережний, Г. М. Прислипская

Ивано-Франковский национальный технический университет нефти и газа
ул. Карпатская, 15, г. Ивано-Франковск, 76019, Украина. E-mail: aquariusgala@ukr.net

Исследовано протекание коррозийных процессов при одновременном воздействии агрессивных сред разного состава (поликритериальная оценка компонентного состава почв в районах пролегания магистральных трубопроводов) и переменного тока в пределах диапазона 5, 10, 15, 20 А/м². Определение скорости коррозии проведено с использованием гравиметрического метода с последующей интерпретацией полученных результатов в графические зависимости. На основании экспериментальных данных и анализа графических данных определены наиболее коррозийно-активные среды и установлено, что при плотности тока ниже предельно допустимого значения (10 А/м²) практически во всех средах при наименьшей концентрации прирост скорости составляет более 5 %. Визуальный осмотр пораженных поверхностей экспериментальных образцов свидетельствует о локальном характере коррозийных поражений и возможности образования сквозных коррозийных повреждений, что представляет наибольшую опасность для трубопроводов с малой толщиной стенки.

Ключевые слова: модельные среды, плотность переменного тока, коррозия, почвенный электролит, источники переменного тока.

АКТУАЛЬНІСТЬ РОБОТИ. Аналіз відмов та аварій трубопровідного транспорту України згідно з даними наукових досліджень свідчить, що на частку втрат від корозії припадає майже 50 %. Дана проблема є надзвичайно актуальною, оскільки газотранспортна мережа України об'єднує близько 37,1 тис. км газопроводів, зокрема довжина магістральних газопроводів становить 22,2 тис. км., у тому числі діаметром 1020–1420 мм 14,0 тис. км., газопроводів-відводів 14,8 тис. км. Пропускна здатність газотранспортної системи на вході 288 млрд куб. м на рік, на виході 178,5 млрд куб. м на рік. Лінійна частина газопроводів має термін експлуатації понад 30–45 років. Унаслідок пошкодження захисного покриття трубопроводів, в процесі укладання, його морально-го старіння та недосконалості катодного захисту зростає можливість протікання корозійних процесів різного характеру. Зокрема, підземні трубопроводи, можуть зазнавати серйозної шкоди від зовнішньої корозії спричиненої стороннім впливом змінного струму, викликаного високою напругою промислової електричної транспортної системи: високовольтні лінії електропередач, електрифіковані залізниці змінного струму [1] і непрофесійна експлуатація діючої системи електропостачання. Наприклад, використання газопроводів як нульових робочих провідників; відсут-

ність ізоляції газових ввідів у споруди; некоректне підключення електроспоживачів (газові котли, газові плити з електророзпалом), які зв'язують газопровідну систему із системою електропостачання; пошкодження в процесі експлуатації кабельних ліній і/або електрообладнання в зоні пролягання газопроводів; застосування газопроводів як заземлювача при крадіжці електричної енергії.

Для корозії змінним струмом величина струму, а саме, його густина є визначальною характеристикою. У багатьох статтях, присвячених дослідженням корозійного впливу змінного струму вказують на критичну густину струму на поверхні металу і, тільки тоді, коли дана критична густина струму перевищена, змінний струм є причиною корозії і зумовлює прискорення перебігу корозійних процесів на поверхні металу. Аналіз проведених досліджень [2] визначив критичною для сталевих трубопроводів густину струму (при 50 Гц) величиною 30 А/м². Відповідно до [3] критичною прийнята густина змінного струму витікання із дефектів у захиснім покритті трубопроводу, яка є причиною приросту швидкості корозії – 20 А/м². Нормативними документами України [4] визначено критичну густину змінного струму 10 А/м², яку визначають, виходячи із величини густини струму на можливому дефекті в

захисному покритті. Дія змінного струму вважається небезпечною при середньому зміщенні потенціалу у негативний бік не менше ніж на 10 мВ відносно стаціонарного потенціалу або наявності змінного струму густиною більше ніж 1 мА/см² (10 А/м²) на допоміжному електроді.

Для можливості прогнозування перебігу корозійних процесів на підземному трубопроводі важливими є дані про хімічний склад ґрунтового електроліту, напружено-деформований стан несучих елементів [5] і правильна оцінка актуального стану активного та пасивного протикорозійного захисту [6]. Наявність розчинних солей у ґрунті збільшує корозійну дію внаслідок зростання електропровідності середовища.

Досліджень, які б поєднували вплив складу ґрунтового електроліту (зокрема, ґрунтів України) та змінного струму немає, тому їх вивчення є актуальною науковою задачею, що і визначило мету даних досліджень.

МАТЕРІАЛ І РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ. Визначальною особливістю при вивченні підземної корозії є складність імітації ґрунтового електроліту, а механізм перебігу процесу визначається виключно властивостями приелектродного шару ґрунтового електроліту – аніонним складом, концентрацією і рН.

За результатами моніторингу хімічного складу ґрунтових електролітів 2010 року визначено найбільш характерний компонентний склад ґрунтів України [7]. На основі вказаного моніторингу для досліджень швидкості корозії під впливом змінного струму були підібрані наступні модельні середовища (табл. 1).

Таблиця 1 – Склад модельних середовищ для проведення корозійних випробовувань

№ МС	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	–	0,00005
12	0,05	0,05	–	0,0005

Матеріалом досліджень вибрано трубну сталь СТ3 зі стінкою труби Ø219 mm, з якої виготовлено зразки розміром 10x50x3 mm, що попарно занурювали на глибину 20 mm у модельне середовище (табл. 1) і витримували 168 годин. Попередня підготовка зразків полягала в їх механічному очищенні із застосуванням дрібнодисперсного абразиву, знежиренні (використовувався толуол) і зважування на демпферних аналітичних вагах із точністю вимірювань 0,00005 г. Для імітації впливу змінного струму використовувалася установка, створена в ІФНТУНГ (рис. 1). Випробовування проводилися за значень гу-

стини струму 5, 10, 15 та 20 А/м². Причиною розширення діапазону експериментальних досліджень послужив аналіз [8], де приріст швидкості корозії при 10 А/м² (нормативне значення) становив 9–45 % у вказаних середовищах.

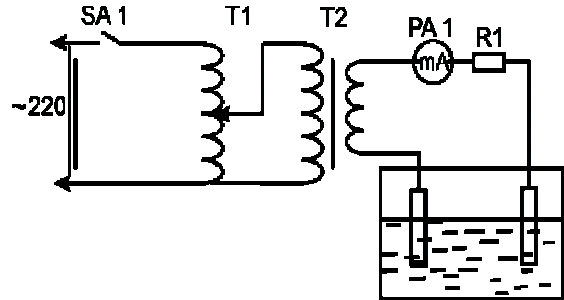


Рисунок 1 – Принципова схема установки для визначення швидкості корозії в агресивних середовищах під впливом змінного струму: Т1 – латр LTC-500; Т2 – трансформатор ТМ-56; РА – амперметр; R1 – додатковий опір

Паралельно з корозією під дією змінного струму визначалася швидкість корозії контрольного зразка без впливу змінного струму.

Після закінчення часу експозиції зразки виймали із розчинів, вологою гумкою знімали з їх поверхні продукти корозії, промивали дистильованою водою та ретельно висушували фільтрувальним папером і знову зважували на аналітичних вагах. Кількісним показником швидкості корозійного процесу є гравіметрична оцінка, яка базується на порівнянні результатів зважування зразків до і після експерименту з урахуванням площі зразка, що занурювалася в агресивне середовище, та часу експозиції.

Механізм перебігу корозії змінним струмом характеризується двома напівперіодами – катодним і анодним. В анодний напівперіод унаслідок впливу струму відбувається більш інтенсивне розчинення матеріалу труби порівняно з перебігом даного процесу при електрохімічній корозії. Катодний напівперіод характеризується виділенням водню при рН < 7 (воднева деполаризація) або ж утворенням продуктів корозії на поверхні металу труби, склад яких залежить від компонентів ґрунтового електроліту.

Найбільш корозійно активними компонентами ґрунтових електролітів є хлориди, що обумовлює один із найпоширеніших і небезпечних видів корозії під дією хлоридів. Крім того, натрій хлорид зменшує електричний опір ґрунту, і, відповідно, є наслідком зростання густини змінного струму. В низці випадків, згаданих у [9], корозія на трубопроводі виникала при використанні солі для боротьби з обмерзанням доріг.

Як показав графічний аналіз одержаних результатів у хлоридних середовищах МС1–МС3 спостерігається монотонний, близький до лінійного, приріст швидкості корозії у МС1 і МС2, що може бути результатом одночасної дії змінного струму та корозивного середовища (рис. 2).

Наявність у розчині хлорид-іонів запобігає пасивації. Оскільки іони хлору мають високої густину заряду, легко мігрують і заміщують Оксиген у пасивній плівці, що вони є причиною розвитку пітингової корозії.

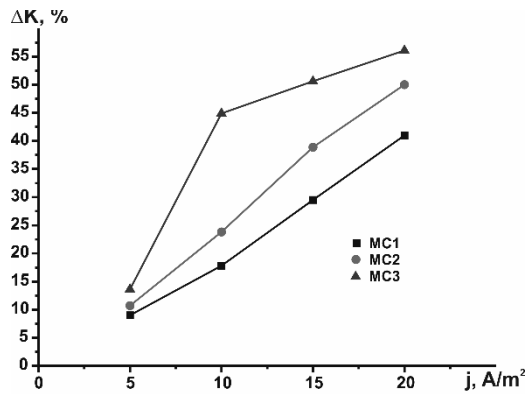


Рисунок 2 – Залежність швидкості загальної корозії у хлоридних середовищах від густини струму

При збільшенні концентрації аніонів хлору MC3, і при збільшенні зростанні густини струму від 5 до 10 А/м² спостерігається різка зміна приросту швидкості корозії, що, на нашу думку, можна пояснити зростанням схильності матеріалу трубопроводу до локальної корозії.

Аналіз результатів корозійних випробувань в MC7–MC9 показав дещо нижчий приріст швидкості корозії в MC7 порівняно із MC8 і MC9 (рис. 3), оскільки в MC7 (рН 5) паралельно з водневою відбувається киснева деполяризація, а отже утворюються нерозчинні продукти, які зумовлюють пасивацію поверхні. В двох інших середовищах спостерігається монотонний приріст швидкості корозії із тенденцією до зростання у MC9 (рН 3).

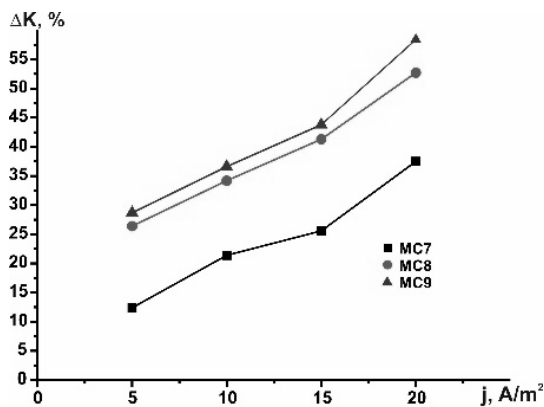


Рисунок 3 – Залежність швидкості загальної корозії у підкислених хлоридних середовищах від густини струму

Зниження приросту швидкості корозії при порівнянні MC7–MC9 із MC1–MC3 можна пояснити паралельним перебігом двох типів деполяризації – водневої та кисневої.

Пітинговий тип корозії є характерним для сталей не тільки у чисто хлоридних середовищах – він може проявлятися і за наявності інших аніонів.

Динаміка зміни швидкості корозії хлоридно-сульфатних середовищ носить нелінійний характер із перегином у області високих густин струму (15, 20 А/м²) (рис. 4). Приріст швидкості корозії в області низьких концентрацій практично на одному рівні у хлоридних і хлоридно-сульфатних середовищах (рис. 2, 3).

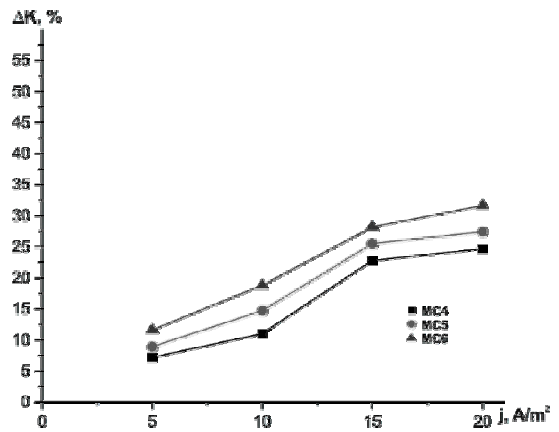


Рисунок 4 – Залежність швидкості загальної корозії у хлоридно-сульфатних середовищах від густини струму

Зі збільшенням густини струму приріст швидкості корозії в хлоридно-сульфатних середовищах відносно хлоридних зменшується. На нашу думку це зумовлено: адсорбцією сульфат-іонів на поверхні свіжопасивованого металу, що ускладнює руйнування іонами хлору оксидної плівки; погіршенням іонної провідності розчину внаслідок меншої рухливості сульфат-іонів порівняно з хлорид-іонами.

У більшості випадків підвищення концентрації агресивного агента в контактному середовищі пришвидшує корозію, але залежність швидкості корозії від концентрації є складною. Для деяких агресивних агентів (наприклад, сульфатів) існують граничні концентрації, нижче яких корозія неможлива. Значною мірою величина граничних концентрацій залежить від багатьох зовнішніх факторів.

Важливу роль у процесах корозії відіграє наявність інших речовин, які мають власну агресивність. Так, зокрема, хлориди можуть послаблювати агресивність сульфатів [10].

Аналіз результатів, одержаних у хлоридно-сульфатних підкислених середовищах (рис. 5) показує монотонний приріст швидкості корозії при всіх значеннях густини струму у MC10–MC11 і дещо інший характер приросту спостерігається у MC12. При значеннях густини струму від 5 до 15 А/м² швидкість зростає із тенденцією до спадання при значенні густини струму 20 А/м².

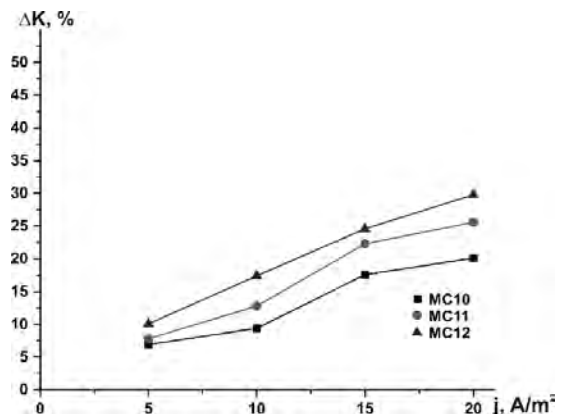


Рисунок 5 – Залежність швидкості загальної корозії у хлоридно-сульфатних підкислених середовищах від густини струму

Спадання приросту швидкості корозії може бути зумовлене утворенням пасивних плівок за адсорбційним механізмом на поверхні експериментального зразка та його пасивацією, зумовленою появою на поверхні металу плівки продуктів реакції і зменшенням унаслідок цього активної поверхні електроду. Продукти корозії при дії змінного струму утворюють більш щільний шар, ніж при дії постійного струму. Однак за рахунок їх неоднорідності і нерівномірності розподілу відбувається локалізація корозійних процесів у місцях оголення металу, і, як наслідок, розвиваються глибокі піти, виразки, що створюють небезпеку виникнення наскрізних пошкоджень трубопроводу.

Для полегшення порівняльного аналізу ризику електрокорозійної деградації у різних середовищах запропоновано подавати результати у вигляді об'єднаної діаграми (рис. 6). Такий методичний підхід дає змогу ранжувати небезпеку, принаймні за двома параметрами – найбільш корозійно-активним середовищем та рівнем відносного приросту швидкості корозії при накладанні електричного струму. За критерієм корозійної активності виділяються МС3 і МС9, які хімічно різняться лише рівнем рН. Однак, проаналізувавши результати для даних середовищ об'єднано, можна зробити важливий висновок. Зменшення рівня рН істотно прискорює електрокорозійну складову при малих густинах струму (відповідний прямокутник приросту на рис. 6). Така тенденція може пояснюватися високою рухливістю іонів гідрогену, яка в умовах водневої деполіризації

пришвидшує не тільки перенос електричних зарядів але й прискорено постачає до катоду іон-деполяризатор. Такі тенденції особливо небезпечні з огляду на те, що за діючими в Україні нормативними документами рівень густини струму в 5 А/м^2 є вдвічі меншим за допустимий, отже не вимагає вживання жодних додаткових заходів із протикорозійного захисту. Однак отримані нами результати однозначно вказують на істотні ризики розгерметизації трубопроводів у кислих хлоридних ґрунтових електролітах навіть при малих густинах струму, що може спричинити істотні економічні та екологічні збитки та вказує на необхідність внесення доповнень до нормативних документів.

Подібна тенденція простежується й у хлоридно-сульфатних (МС10–МС12) середовищах, однак інтенсивність приросту швидкості корозії істотно менша.

Порівнюючи результати при густині струму 10 А/м^2 (нормативно допустима) необхідно виділити групу нейтральних хлоридних середовищ (МС1–МС3), де очевидно є тенденція до збільшення приросту швидкості зі збільшенням іонної сили розчину, причому у МС3 вона є найбільшою з усіх досліджених середовищ. У другій групі нейтральних середовищ (МС4–МС6) подібні тенденції не спостерігаються, а приріст швидкості корозії здебільшого прямо пропорційний концентрації сульфат-іонів. Обернено пропорційна залежність спостерігається лише при густині струму 15 А/м^2 .

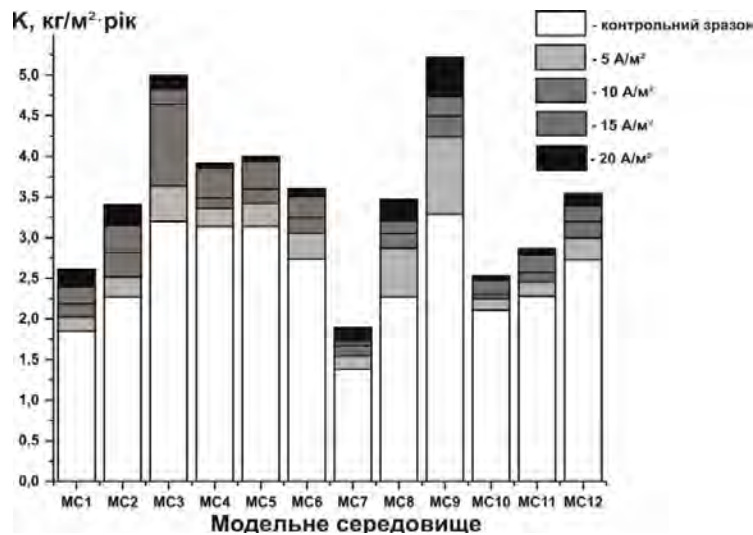


Рисунок 6 – Залежність абсолютної швидкості корозії у модельних середовищах в діапазоні густини струму 5, 10, 15, 20 А/м^2

ВИСНОВКИ:

1. Проведено аналіз нормативної бази щодо вимог протикорозійного захисту трубопроводів.
2. Змодельовано основні типи ґрунтових електролітів.
3. Досліджено основні закономірності корозійної деградації матеріалу трубопроводів низького тиску під впливом змінного струму.
4. Показано що найбільший ризик прискорення корозії електричним струмом спостерігається у діа-

пазоні допустимих густин струму ($5\text{--}10 \text{ А/м}^2$) у високо мінералізованих хлоридних (МС3) та усіх підкислених хлоридних середовищах (МС7–МС9).

5. У подальшому необхідно ширше дослідити вплив змінного електричного струму на локалізацію корозійних процесів і розробити пропозиції змін до нормативних документів із протикорозійного захисту трубопроводів у частині зменшення допустимого рівня густини змінного струму.

ЛІТЕРАТУРА

1. Теория и расчёт влияния электрифицированной железной дороги на подземные металлические сооружения / И.В. Стрижевский, В.И. Дмитриев // М.: Стройиздат, 1967. – 248 с.
2. AC corrosion on cathodically protected pipelines, Draft for Ceocor-meeting, 18 May 1999.
3. Инструкция по защите от коррозии подземных стальных трубопроводов, расположенных в зоне действия рельсового электротранспорта на переменном токе / Академия коммунального хозяйства имени К.Д. Панфилова. – М.: Стройиздат, 1972. – 125 с.
4. Kim, D.K., Scantlebury, J.D., Muralidharan, S., Ha, T.H., Bae, J.-H., Ha, Y.-C., Lee, H.-C., (2006), “Electrochemical studies on the alternating current corrosion of mild steel under cathodic protection condition in marine environments”, *Electrochimica Acta*, vol. 51, pp. 5259–5267.
5. Визначення напружено-деформованого стану ділянки трубопроводу, що ремонтується / В.В. Ніколаєв, О.Ф. Іткін // Вісник Кременчуцького національного університету імені Михайла Остроградського. – 2014. – Вип. 3/2014 (86). – С. 110–116.
6. Моделювання розвитку тріщин ізоляційного

покриття трубопроводу у контексті фрактального аналізу / О.І. Єлізаров, В.В. Журав, О.Б. Кобильська, А.В. Яцюра // Вісник Кременчуцького національного університету імені Михайла Остроградського. – 2013. – Вип. 5/2013 (82). – С. 190–193.

7. Полікритеріальна оцінка корозійної активності середовища як елемент підвищення надійності магістральних газопроводів / Л.Я. Побережний, А.І. Станецький // Нафтова і газова промисловість. – 2011. – № 2. – С. 38–40.

8. Вплив змінного струму на швидкість зовнішньої корозії матеріалу трубопроводу та локалізацію корозійних процесів у хлоридних середовищах / Л.Я. Побережний, Г.М. Присліпська // Вісник ТНТУ. – 2013. – № 3. – С. 53–59.

9. AC corrosion – case histories, test procedures, and mitigation / R.G. Wakelin, R.A. Gummow, S.M. Segall // Conference: Corrosion 98. – San Diego CA, USA, 1998. – P. 565.

10. Chin, D.-T., Fu, T.-W. (1979), “Corrosion by Alternating Current: a study of the anodic polarization of mild steel in Na_2SO_4 solution”, *NACE: Corrosion*, vol. 35, no. 11, pp. 514–523.

RESEARCH OF OCCURRENCE OF CORROSION PROCESSES IN AGGRESSIVE ENVIRONMENTS BASED ON SOIL ELECTROLYTES AT ALTERNATING CURRENT EXPOSURE

L. Poberezhny, G. Pryslipka

Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas

vul. Carpats'ka, 15, Ivano-Frankivsk, 76019, Ukraine. E-mail: aquariusgala@ukr.net

It was studied the passing of corrosion processes compatible with aggressive environments of different composition (polycriteria assessment of soil components in areas of buried pipelines) and alternating current within the range of 5, 10, 15, 20 A/m². Determination of corrosion speed is done on the basis of the gravimetric method with further interpretation of the results into graphical dependences. Based on experimental data and analysis of the graphical data it were defined the most corrosive environments and found that at the current density lower than the maximum allowable value (10 A/m²) the increasing of speed if more than 5% in almost all environments at the lowest concentration. Visual inspection of the affected surfaces of the experimental samples has pointed out the local character of corrosive lesions and the possibility of formation of perforating corrosion damages, which are the greatest danger for pipes with low wall thickness.

Key words: model environments, density of alternating current, corrosion, soil electrolytes, alternating current power sources.

REFERENCES

1. Strizhevskiy, I.V., Dmitriev, V.I. (1967), *Teoriya i raschyot vliyaniya elektrifitsirovannoy zheleznoy dorogi na podzemnyie metallicheskie sooruzheniya* [Theory and calculation of the impact of electrified railway on under ground metal constructions], Stroyizdat, Moscow, Russia.
2. (1999), “AC corrosion on cathodically protected pipelines”, Draft for Ceocor-meeting, 18 May 1999.
3. K.D. Panfilov Academy of Municipal Economy, (1972), *Instruktsiya po zaschite ot korrozii podzemnyih stalnyih truboprovodov, raspolozhennyih v zone deystviya relsovogo elektrotransporta na peremennom toke* [Instructions for corrosion protection of underground steel pipelines located in the area of the railway electric alternating current], Stroyizdat, Moscow, Russia.
4. Kim, D.K., Scantlebury, J.D., Muralidharan, S., Ha, T.H., Bae, J.-H., Ha, Y.-C., Lee, H.-C., (2006), “Electrochemical studies on the alternating current corrosion of mild steel under cathodic protection condition in marine environments”, *Electrochimica Acta*, vol. 51, pp. 5259–5267.
5. Nikolaev, V.V., Itkin, A.F. (2014), “Determination tension strain state pipel in erepaired”,

Transactions of Kremenchuk Mykhailo Ostrohradskiy National University, no. 3 (86), pp. 110–116.

6. Elizarov, A.I., Zhurav, V.V., Kobylska, O.B., Yatsura, A.V. (2013), “Modeling of cracks insulating coating of the pipeline in the context of fractal analysis”, *Transactions of Kremenchuk Mykhailo Ostrohradskiy National University*, no. 5 (82), pp. 190–193.

7. Poberezhny, L.Y., Stanetsky, A.I. (2011), “Polikryterial score of corrosive activity environment as an element increasing the reliability of gas mains”, *Oil and gas industry*, no. 2, pp. 38–40.

8. Poberezhny, L.Y., Pryslipka, G.M. (2013), “Influence of aconthe pipeline material for eigncorrosion rate and localisation of corrosion in the chloride environments”, *Bulletin of TNTU*, no. 3, pp. 53–59.

9. Wakelin, R.G., Gummow, R.A., Segall, S.M. (1998), “AC corrosion – case histories, test procedures, and mitigation”, *Conference Proceedings: Corrosion 98*, San Diego CA, USA, 1998, p. 565.

10. Chin, D.-T., Fu, T.-W. (1979), “Corrosion by Alternating Current: a study of the anodic polarization of mild steel in Na_2SO_4 solution”, *NACE: Corrosion*, vol. 35, no. 11, pp. 514–523.

Стаття надійшла 25.05.2015.