

Министерство образования и науки Российской Федерации
РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
НЕФТИ И ГАЗА имени И.М. ГУБКИНА

Кафедра металловедения и неметаллических материалов

М.Л. МЕДВЕДЕВА, А.В. МУРАДОВ,
А.К. ПРЫГАЕВ

КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА
МАГИСТРАЛЬНЫХ ТРУБОПРОВОДОВ
И РЕЗЕРВУАРОВ

Допущено Учебно-методическим объединением вузов Российской Федерации по нефтегазовому образованию в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению подготовки магистров 21.04.01 «Нефтегазовое дело», по представлению Учёного совета Российского государственного университета нефти и газа имени И.М. Губкина

Москва 2013

Рецензенты:

Бугай Дмитрий Ефимович, профессор Уфимского государственного нефтяного технического университета, доктор технических наук, профессор

Балдаев Лев Христофорович, генеральный директор ООО "Технологические системы защитных покрытий", доктор технических наук

М.Л. Медведева, А.В. Мурадов, А.К. Прыгаев.

Коррозия и защита магистральных трубопроводов и резервуаров: Учебное пособие для вузов нефтегазового профиля. – М.: Издательский центр РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, 2013. – 250 с.

ISBN 978-5-91961-104-2

В пособии рассмотрены основные виды коррозионных поражений, характерные для магистральных трубопроводов и стальных резервуаров. Изложены теоретические вопросы, связанные с химическими процессами, лежащими в основе коррозии, рассмотрены металлургические факторы, определяющие коррозионную стойкость конструкционных материалов, используемых для изготовления трубопроводов и резервуаров. Проанализировано влияние почв и грунтов на работоспособность этого оборудования, рассмотрена роль отдельных компонентов сред. На современном уровне представлены основные методы защиты от коррозии трубопроводов и стальных резервуаров. Учебное пособие предназначено для студентов, обучающихся по направлению «Нефтегазовое дело», а также аспирантов и слушателей факультетов повышения квалификации. Книга будет полезна и широкому кругу специалистов, занимающихся проектированием, разработкой и эксплуатацией трубопроводов и резервуаров.

ISBN 978-5-91961-104-2

© М.Л. Медведева, А.В. Мурадов,
А.К. Прыгаев, 2013

© РГУ нефти и газа имени
И.М. Губкина, 2013

Содержание

| | |
|--|-----|
| Введение..... | 6 |
| Глава 1. КОРРОЗИОННЫЕ ПОРАЖЕНИЯ ТРУБОПРОВОДОВ И РЕЗЕРВУАРОВ | 9 |
| 1.1. Общие представления о коррозионных процессах..... | 9 |
| 1.2. Классификация коррозионных поражений трубопроводов и резервуаров..... | 10 |
| <i>Вопросы и упражнения</i> | 16 |
| Глава 2. ОСНОВЫ ТЕРМОДИНАМИКИ КОРРОЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ | 18 |
| 2.1. Термодинамическая вероятность коррозии металлов трубопроводов и резервуаров..... | 18 |
| 2.2. Электрод. Электродный потенциал..... | 21 |
| 2.3. Электрохимический элемент..... | 30 |
| 2.4. Коррозионный элемент. Термодинамическая вероятность коррозии металлов в водном электролите..... | 39 |
| 2.5. Основные принципы реализации общих и локальных поражений..... | 44 |
| <i>Вопросы и упражнения</i> | 45 |
| Глава 3. ОСНОВЫ КИНЕТИКИ КОРРОЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ | 47 |
| 3.1. Скорость коррозии и способы ее выражения..... | 47 |
| 3.2. Явление поляризации..... | 52 |
| 3.3. Поляризационные диаграммы. Лимитирующая стадия коррозионного процесса..... | 55 |
| 3.4. Общие представления о пассивном состоянии металлов..... | 59 |
| 3.5. Локальная коррозия трубопроводов и резервуаров..... | 66 |
| <i>Вопросы и упражнения</i> | 78 |
| Глава 4. ОСОБЕННОСТИ КОРРОЗИИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПОЧВ, ГРУНТОВ И БЛУЖДАЮЩИХ ТОКОВ. БИОКОРРОЗИЯ | 81 |
| 4.1. Общие закономерности коррозии под действием почв и грунтов..... | 81 |
| 4.2. Коррозия под действием блуждающих токов и токов наводки..... | 97 |
| 4.3. Биокоррозия..... | 102 |
| <i>Вопросы и упражнения</i> | 106 |
| Глава 5. ОСНОВЫ КОРРОЗИОННОГО МЕТАЛЛОВЕДЕНИЯ ПРИМЕНИТЕЛЬНО К МАТЕРИАЛАМ ТРУБОПРОВОДОВ И РЕЗЕРВУАРОВ | 108 |
| 5.1. Влияние строения стали на ее коррозионную стойкость..... | 108 |
| 5.2. Металлургическое качество и коррозионная стойкость сталей..... | 121 |
| 5.3. Стали для магистральных трубопроводов и резервуаров: влияние химического состава на коррозионную стойкость..... | 127 |

| | |
|---|-----|
| 5.4. Способ изготовления металлоконструкций и их коррозионная стойкость | 139 |
| <i>Вопросы и упражнения</i> | 145 |
| Глава 6. ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ МАГИСТРАЛЬНЫХ ТРУБОПРОВОДОВ | 147 |
| 6.1. Защита трубопроводов изоляционными полимерными материалами..... | 147 |
| 6.2. Электрохимическая защита магистральных трубопроводов..... | 173 |
| 6.3. Коррозионный мониторинг магистральных трубопроводов..... | 190 |
| <i>Вопросы и упражнения</i> | 194 |
| Глава 7. КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА СТАЛЬНЫХ РЕЗЕРВУАРОВ | 197 |
| 7.1. Общие представления о коррозии резервуаров | 197 |
| 7.2. Защитные покрытия для стальных резервуаров | 213 |
| 7.3. Электрохимическая защита резервуаров | 227 |
| 7.4. Ингибиторная и комплексная защита стальных резервуаров | 233 |
| <i>Вопросы и упражнения</i> | 241 |
| Литература | 243 |

ПРИНЯТЫЕ СОКРАЩЕНИЯ

ИБС – интенсивность биогенной сульфатредукции

КР – коррозионное растрескивание

КЭ – каломельный электрод

КРН – коррозионное растрескивание под напряжением

ЛИК – летучие ингибиторы коррозии

НВШ – нормальная водородная шкала

МСЭ – медносульфатный электрод

СКР – сероводородное коррозионное растрескивание

ХСЭ – хлорсеребряный электрод

Введение

Основным оборудованием, корродирующем при эксплуатации систем транспорта и хранения нефти и газа, являются магистральные трубопроводы и стальные резервуары. Магистральные трубопроводы – это главное оборудование для транспортировки нефти и газа как в России, так и за рубежом. Они представляют собой металлоконструкции, которые эксплуатируют в течение нескольких десятков лет без сколько-нибудь существенного морального износа. Основной средой прокладки магистральных трубопроводов являются почвы и грунты, обладающие большей или меньшей коррозионной агрессивностью. Несмотря на то, что все трубопроводы подлежат комплексной защите, потери от коррозии превосходят остальной ущерб, связанный с их работой. На рис. 1 приведена статистика отказов на газопроводах в 80–90-х годах прошлого столетия.

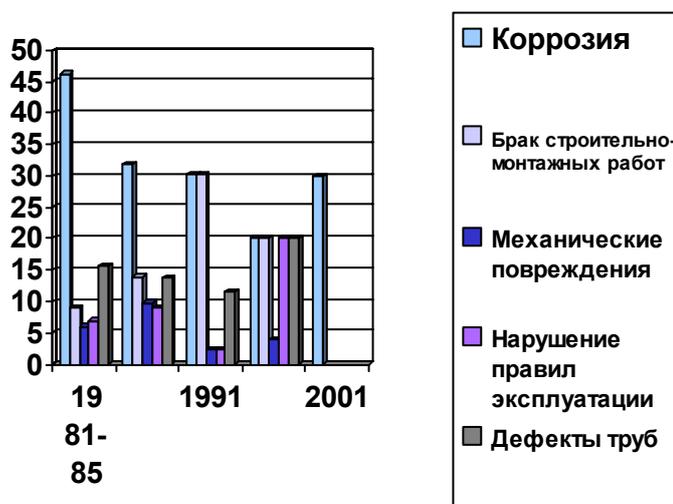
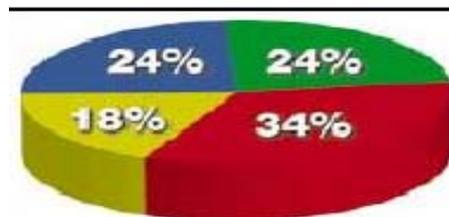


Рис. 1. Статистика отказов магистральных газопроводов в зависимости от причин [1]

Из диаграммы, приведенной на рис. 1, видно, что в разные периоды эксплуатации на долю отказов, связанных с коррозией, в газовой промышленности приходилось от 21 до 46 % всех аварий, зарегистрированных на трубопроводах. Положение с эксплуатацией нефтепроводов до недавнего времени было не намного лучше (рис. 2).

Рис. 2. Статистика отказов магистральных трубопроводов в 1990 г. [2]:

- – *коррозионные повреждения*
- – *механические повреждения*
- – *брак сварочно-монтажных работ*
- – *заводские дефекты*



По мере увеличения продолжительности работы трубопроводов опасность их коррозионного разрушения возрастает. Это связано с тем, что со временем происходит старение и нарушение защитных свойств изоляционных покрытий, а также старение самого металла, способствующее повышению его склонности к развитию хрупкого разрушения. В 90-е годы прошлого столетия, когда для изготовления магистральных газопроводов начали использовать трубы, произведенные методом контролируемой прокатки, не достаточно хорошо отработав ее технологию, весьма существенная доля аварий приходилась на те участки трубопроводов, которые были сооружены именно из этих труб. В связи со спецификой эксплуатации магистральных трубопроводов ущерб от аварий на них связан не только и не столько с прямыми потерями (стоимость самого участка разрушенного трубопровода), сколько с потерями косвенными. При сквозном коррозионном поражении даже относительно небольшого участка трубопровода происходит загрязнение окружающей среды изливающейся из трубопровода нефтью, что нередко приводит к экологической катастрофе. Сквозное поражение газопровода может привести к его разрыву на участке протяженностью до нескольких километров, сопровождаться взрывом и также нанести колоссальный вред природе. Как правило, коррозия поражает внешнюю поверхность трубопровода (до 42 % отказов). На долю аварий в связи с коррозией внутренней поверхности приходится не более 4 % отказов.

Немалые проблемы возникают и при хранении нефти в процессе ее транспортировки из-за коррозии стальных резервуаров. Эти проблемы, безусловно, несоизмеримы меньше, чем те, что связаны с кор-

розией магистральных трубопроводов, однако они существуют. Коррозия резервуаров, предназначенных для хранения нефти и нефтепродуктов, происходит как с внешней стороны из-за воздействия атмосферы, почв и грунтов, так и с внутренней стороны за счет воздействия на металл резервуара подтоварной воды и других агрессивных компонентов рабочей среды резервуара. В отличие от трубопроводов, коррозия внутренней поверхности резервуара значительно опаснее, чем внешней. По данным АРІ, около 19 % всех утечек нефти и нефтепродуктов при их хранении связано именно с коррозией стальных резервуаров [3].

Как трубопроводы, так и резервуары страдают от коррозионных процессов, в основе которых лежат электрохимические реакции, то есть от *электрохимической коррозии*.

Настоящее пособие позволит читателю ознакомиться с современным уровнем вопросов теории электрохимической коррозии и практики противокоррозионных мероприятий, используемых для защиты магистральных трубопроводов и резервуаров.

Глава 1

КОРРОЗИОННЫЕ ПОРАЖЕНИЯ ТРУБОПРОВОДОВ И РЕЗЕРВУАРОВ

1.1. Общие представления о коррозионных процессах

При всей очевидности сущности коррозионных процессов до сих пор общепринятое определение термина «коррозия» отсутствует. Мы будем понимать под этим термином *самопроизвольно протекающее химическое взаимодействие металла со средой, приводящее к изменению свойств этого металла или изготовленной из него металлоконструкции.*

В таком определении подчеркивается, во-первых, что коррозионный процесс протекает самопроизвольно, то есть без получения энергии извне. Во-вторых, что в основе его лежит химическое взаимодействие металла со средой. Так, если стенка трубопровода меняет свою несущую способность вследствие воздействия на нее потока природного газа, содержащего песок (абразив), разрушение не связано с коррозией. Если же в этом газе присутствуют влага и сероводород и в основе разрушения лежит химическое взаимодействие металла трубы с компонентом среды, которое в данном случае можно описать уравнением



следует говорить о коррозионном поражении металла.

Наконец, третий момент. Следствием коррозии всегда является изменение свойств металла. Это могут быть химические свойства самого металла (например, когда металл переходит в окисленное состояние), его механические свойства (пластичность, прочность), эксплуатационные свойства всей металлоконструкции (несущая способность) и другие. Изменение этих свойств может, в конечном итоге, привести к разрушению металла или металлоконструкции. В боль-

шинстве случаев пораженный коррозией трубопровод или резервуар может продолжать безаварийно эксплуатироваться в течение некоторого времени, требуя тщательного контроля состояния со стороны персонала. Вопрос *возможности эксплуатации пораженного коррозией металла* является одним из наиболее существенных для коррозиониста – практика. Другой важнейшей задачей является *предупреждение коррозии металла* трубопровода. Предупредить коррозию можно двумя способами. Первый – *перейти от данной системы металл / среда к другой, для которой коррозионный процесс является термодинамически невозможным*, например, изменив качественный или количественный состав среды. Для действующих металлоконструкций – трубопроводов и резервуаров – этот путь неприемлем. Поэтому при их проектировании и эксплуатации идут по другому пути – *снижают скорость развития коррозии до значений, при которых изменение свойств материала не скажется на эксплуатационной надежности всей металлоконструкции*. Выбор комплекса превентивных мер, или как их чаще называют, защитных мероприятий, зависит в первую очередь от механизма развития процесса и характера его проявления.

1.2. Классификация коррозионных поражений трубопроводов и резервуаров

Существует несколько принципов классификации коррозионных процессов. Первый – *по механизму протекания химической реакции, лежащей в основе коррозионного процесса*.

В подавляющем большинстве случаев в основе процессов коррозии металлов лежат окислительно-восстановительные реакции. Корродирующий металл в них выступает в роли восстановителя, окисляясь. Для того, чтобы металл вступил в реакцию взаимодействия с окислителем, атомам металла необходимо преодолеть энергию химической связи с соседними атомами. Эта энергия называется энергией

кристаллической решетки. Она довольно велика. Соответственно велика и энергия активации процесса окисления металла. Поэтому при невысоких температурах процесс непосредственного взаимодействия металла с окислителем идет, как правило, очень медленно. При повышении температуры возрастает энергия атомов металлов, увеличивается количество активных, то есть способных к взаимодействию, частиц и скорость окисления увеличивается. С заметной скоростью железо окисляется кислородом лишь при температуре выше 300 °С, а сероводородом – при температуре выше 260 °С. Такая температура не характерна ни для магистральных трубопроводов, ни для резервуаров.

Если же окислительно-восстановительная реакция взаимодействия металла с окислителем протекает в присутствии влаги, то молекулы воды вступают во взаимодействие на определенных промежуточных стадиях, а на более поздних стадиях выходят из зоны реакции. Изменяется механизм реакции. Энергия активации в этом случае существенно ниже, чем в отсутствие влаги. Поэтому процесс окисления металла способен протекать с заметной скоростью при любой температуре, при которой вода остается в жидком состоянии. В соответствии с этим, в зависимости от механизма протекания химической реакции, лежащей в основе коррозии металла, различают *коррозию химическую* (высокотемпературную) и *электрохимическую* (низкотемпературную). При химической коррозии металл взаимодействует с окислителем при отсутствии в системе влаги. Процесс протекает при высоких температурах. По такому механизму окисляется металл печных змеевиков, реакторное оборудование на нефтеперерабатывающих заводах. При электрохимической коррозии в системе обязательно присутствует влага и коррозия протекает при низких температурах. *Коррозия трубопроводов и резервуаров это – электрохимическая коррозия.* Поскольку основные кинетические закономерности реакций, протекающих по химическому и электрохимическому меха-

низмам, различаются, то практически не удается предотвратить или затормозить коррозию, не определив предварительно, как протекают реакции, лежащие в ее основе.

Другим принципом классификации коррозионных процессов является *характер коррозионного поражения*. При эксплуатации магистральных трубопроводов и резервуаров встречается не так уж много видов поражений, но каждый из них по-своему влияет на надежность и долговечность трубопровода. По характеру поражения коррозию делят на *общую и локальную* или *местную*. *Общая коррозия* – это разрушение, которое развивается по всей поверхности металла, контактирующего с технологической средой (рис. 1.1).

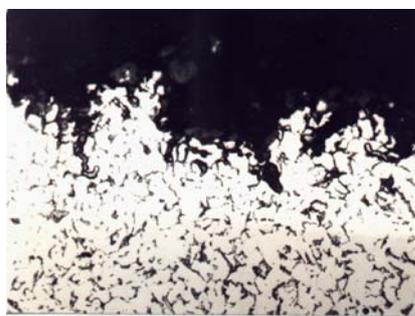


Рис. 1.1. Общая коррозия на поверхности трубопровода на участке разрушенной изоляции

Общая коррозия может быть *равномерной*, если она развивается по всей поверхности примерно с равной скоростью, и *неравномерной*, если глубина поражения одних участков поверхности больше, чем других (рис. 1.2)



a



б

Рис. 1.2. Поперечное сечение образцов углеродистой стали, пораженных общей коррозией (×80):

a – равномерная коррозия, *б* – неравномерная коррозия

Общая коррозия – наименее опасный вид разрушения. По результатам ультразвуковой дефектоскопии легко не только выявить пораженные участки, но и рассчитать скорость поражения. Если коррозия равномерная, надежная эксплуатация оборудования может, помимо специальных методов защиты, достигаться за счет увеличения толщины стенки трубопровода или резервуара. Опасность общей коррозии связана с тем, что она приводит к уменьшению толщины стенки металлоконструкции и, соответственно, к уменьшению ее несущей способности. Оборудование, пораженное общей коррозией, может работать до тех пор, пока толщина стенки его не уменьшится до предельной величины, которая определяется прочностным расчетом. Общая равномерная и неравномерная коррозия весьма характерна как для трубопроводов, так и для резервуаров. К общей коррозии относятся и такие виды поражений, как *структурно-избирательная коррозия* (избирательное растворение отдельных структурных составляющих, например, в аустенито-ферритной стали – феррита) и *компонентно-избирательная* (растворение отдельных компонентов сплава, например, переход в раствор цинка из латуни). Эти виды поражений не характерны для коррозии трубопроводов и резервуаров.

Если разрушение под действием внешней среды развивается не по всей поверхности, а лишь на отдельных ее участках, то коррозия называется *локальной* или *местной*. Язвенная коррозия, наиболее характерная для магистральных трубопроводов и резервуаров, и является локальным видом поражения.

Язвенная коррозия – это разрушение поверхности, которое развивается на отдельных участках, причем площадь пораженной поверхности, как правило, превышает ее глубину (рис. 1.3).

Как и общую коррозию, язвенную легко обнаружить визуально. При проведении ультразвуковой дефектоскопии резервуаров и трубопроводов участки с язвенным поражением могут не попасть в



Рис. 1.3. Язвенная коррозия на участке трубопровода

область дефектоскопа и остаться незамеченными. Соответственно язвенное поражение опаснее общего. Так же, как и неравномерная общая коррозия, язвенная может привести к появлению свища (рис. 1.4).

Язвенная коррозия развивается обычно с внешней стороны трубы под слоем изоляции или, чаще, на участках разрушенной изоляции.

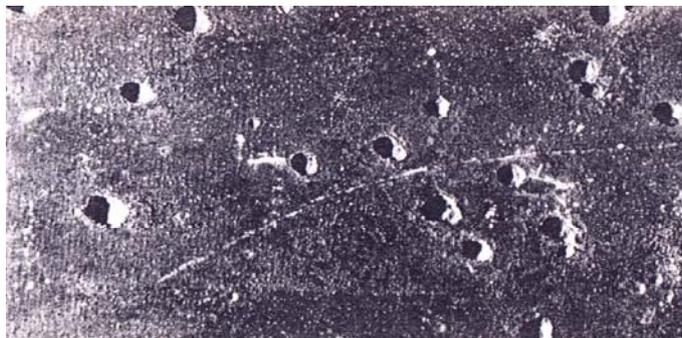
На внутренней поверхности труб в участках скопления электролита из транспортируемого продукта иногда появляются язвы, напоминающие ручейки – поражение протяженной формы. Часто такой вид коррозии называют ручейковой или канавочной, хотя, строго говоря, это – язвенное поражение. Оно характерно для внутрипромысловых трубопроводов и на магистральных практически не встречается.

Питтинговая (точечная) коррозия – вид локального разрушения,



Рис. 1.4. Свищ на участке сквозного язвенного поражения

**Рис. 1.5. Питтинговая коррозия
алюминиевой доски**

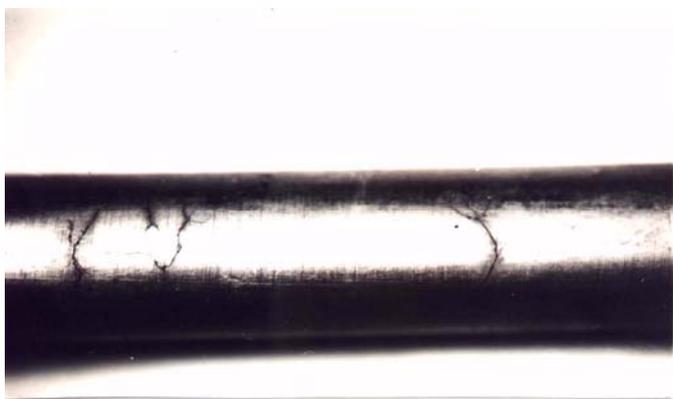


при котором глубина пораженного участка несоизмеримо велика по сравнению с его площадью (рис. 1.5).

Питтинговая коррозия развивается на запассивированных участках при локальном нарушении пассивного состояния. Иногда ее можно наблюдать на днищах резервуаров, покрытых карбонатными отложениями. Питтинговая коррозия более характерна для металлоконструкций, выполненных из нержавеющей сталей.

Щелевая коррозия – вид поражения, которое развивается в щелях и зазорах с большой скоростью. Она иногда поражает зазоры, образующиеся на болтовых и фланцевых соединениях деталей резервуаров, например, на замерных люках.

Коррозионное растрескивание (КР) – наиболее опасный вид локальной коррозии (рис. 1.6).



а



б

Рис. 1.6. Коррозионная трещина:

а – внешний вид трубки с трещиной; *б* – поперечное сечение трубки с трещиной ($\times 100$)

Он реализуется в виде трещин, появляющихся в металле под действием двух факторов – коррозионно-активной среды и растягивающих нагрузок. КР инициируется коррозионной язвой или любым другим локальным поражением поверхности. Коррозионная трещина на первом этапе своего существования растет очень медленно до тех пор, пока не достигнет критических размеров. С этого момента наблюдается лавинный рост трещины, который приводит к катастрофическому разрушению металлоконструкции. Коррозионное растрескивание – весьма характерный вид коррозии магистральных газопроводов. Коррозионное растрескивание часто называют *стресс-коррозией* или *коррозионным растрескиванием под напряжением*. Это не совсем корректно. Во-первых, стресс-коррозия – это коррозия под напряжением. Под этим термином было принято понимать вид общекоррозионного поражения, который развивается в условиях растягивающей нагрузки со скоростью, превышающей скорость процесса без механического воздействия. Термин «коррозионное растрескивание под напряжением», на наш взгляд, неудачен, т.к. без растягивающего напряжения коррозионное растрескивание не развивается.

Помимо этого существует еще целый ряд локальных видов коррозии, которые ни на трубопроводах, ни на резервуарах не реализуются. К ним относится *межкристаллитная коррозия (МКК)*, развивающаяся вглубь металла по границам зерен, как правило, в зоне термического влияния сварного соединения, *ножевая коррозия*, подобная МКК, но отличающаяся очень малой толщиной пораженного участка и другие. Эти виды коррозионного разрушения поражают, как правило, нержавеющие стали аустенитного класса, не применяемые для изготовления трубопроводов и резервуаров.

Третий принцип классификации коррозионных поражений – *характер коррозионной среды*. Классифицируя коррозию по этому принципу, выделяют *почвенную коррозию* – разрушение металла под действием почв и грунтов, *атмосферную коррозию* – под действием атмосферы воздуха, *морскую коррозию* – под действием морской во-

ды, а также *сернокислотную, сероводородную, щелочную* и многие другие. Для трубопроводов наиболее характерна почвенная коррозия, для нефтяных резервуаров – коррозия под действием подтоварной воды.

Вопросы и упражнения

1. Что такое «коррозия»?

2. Выберите из перечисленных ниже примеров разрушения коррозионные: разрушение крыши здания под действием осадков; износ бурового долота под действием песка, обрыв троса лифта; прогар противня кухонной плиты.

3. Какие принципы могут лежать в основе классификации коррозионных процессов?

4. Как классифицируют коррозионные процессы в зависимости от механизма реакции, лежащей в основе коррозионного процесса? К какому типу коррозии, в соответствии с этим принципом классификации, относятся: а) разрушение гребного винта лодки, б) прогар печного змеевика, в) окисление расплавленного металла во время сварки элементов металлоконструкций, г) коррозия трубопровода, д) коррозия резервуара?

5. Как классифицируют коррозионные процессы в зависимости от характера поражения?

6. Как выглядит поверхность металла, пораженного: а) общей равномерной коррозией, б) общей неравномерной коррозией, в) язвенной коррозией, г) коррозионным растрескиванием?

7. Как выглядит поперечный разрез образца металла, пораженного: а) общей равномерной коррозией, б) общей неравномерной коррозией, в) язвенной коррозией, г) коррозионным растрескиванием?

8. Какие виды коррозионных поражений наиболее характерны а) для магистральных трубопроводов, б) для резервуаров?

9. Как классифицируют коррозионные процессы в зависимости от природы среды?

Глава 2

ОСНОВЫ ТЕРМОДИНАМИКИ КОРРОЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

2.1. Термодинамическая вероятность коррозии металлов трубопроводов и резервуаров

Рассмотрение любого негативного явления, в том числе и коррозии, принято начинать с анализа его термодинамических характеристик. Именно термодинамика дает возможность ответить на ряд весьма важных вопросов:

- существует ли принципиальная (термодинамическая) возможность существования рассматриваемого явления при тех или иных условиях;
- как влияют внешние факторы на возможность его протекания;
- при каких условиях явление становится принципиально невозможным?

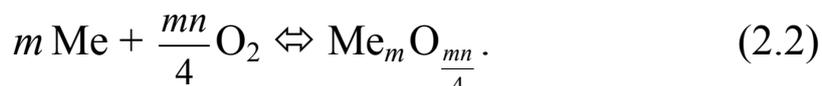
Любым изменениям в системе, существующей при постоянном давлении, соответствует изменение ее термодинамических характеристик: энтальпии (ΔH), энтропии (ΔS) и энергии Гиббса ΔG . При самопроизвольном (без подвода энергии извне) протекании процесса энтальпия (теплосодержание) стремится к минимуму ($\Delta H < 0$), а энтропия, характеризующая неупорядоченность системы, – к максимуму ($\Delta S > 0$). В системе наступает равновесие, когда при переходе ее из начального состояния в конечное изменение энтальпийного фактора (ΔH) становится равным изменению энтропийного фактора ($T\Delta S$). Для оценки степени приближения системы к равновесию принято пользоваться разностью между величиной изменения энтальпийного и энтропийного факторов при переходе системы из начального в конечное состояние. Эта разность соответствует изменению энергии Гиббса системы ΔG или, иначе, свободной энергии:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (2.1)$$

Самопроизвольно протекают только те процессы, для которых $\Delta G < 0$. Энтальпия, энтропия и энергия Гиббса являются функциями состояния, то есть характеристиками системы, изменение которых не зависит от пути, пройденного этой системой, а только от ее исходного и конечного состояния. Таким образом, если мы рассматриваем процесс, в основе которого лежит химическая реакция, то изменение функций состояния не зависит от механизма протекания

процесса, а только от исходных веществ и конечных продуктов. Поэтому *термодинамические закономерности у химической и электрохимической коррозии одинаковы*.

При коррозии трубопроводов и резервуаров наиболее распространены процессы коррозии металлов под действием кислорода. В их основе лежит химическая реакция, которую в общем виде можно записать следующим образом:



При стандартных условиях изменение энергии Гиббса системы легко определить, исходя из того, что ΔG является функцией состояния:

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta G_{298 \text{Me}_m \text{O}_{\frac{mn}{4}}}^0 - (m \Delta G_{298 \text{Me}}^0 + \frac{mn}{4} \Delta G_{298 \text{O}_2}^0), \quad (2.3)$$

где ΔG_{298}^0 – изменение энергии Гиббса системы при протекании реакции (2.2) при стандартных условиях, Дж; $\Delta G_{298 \text{Me}_m \text{O}_{\frac{mn}{4}}}^0$ – стандартная энергия Гиббса образования оксида, Дж; $\Delta G_{298 \text{Me}}^0$ – стандартная энергия Гиббса образования металла, Дж; $\Delta G_{298 \text{Me}}^0 = 0$; $\Delta G_{298 \text{O}_2}^0$ – стандартная энергия Гиббса образования кислорода, Дж. $\Delta G_{298 \text{O}_2}^0 = 0$.

Таким образом,

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta G_{298 \text{Me}_m \text{O}_{\frac{mn}{4}}}^0. \quad (2.4)$$

Для большинства технически важных металлов $\Delta G_{298 \text{Me}_m \text{O}_{\frac{mn}{4}}}^0$ и при стандартных условиях окисление металла является термодинамически возможным. Однако, при стандартных условиях парциальное давление окислителя, кислорода, равно 101,3 кПа (1 атм). При работе трубопроводов и резервуаров парциальное давление кислорода в системе не достигает этого значения. Для условий, отличных от стандартных, при определении знака изменения энергии Гиббса следует использовать уравнение изотермы химической реакции:

$$-\Delta G = RT \ln \left(\frac{1}{\frac{mn}{p_0^4}} \right) - RT \ln \left(\frac{1}{p^4} \right) \quad (2.5)$$

где ΔG – изменение энергии Гиббса системы при протекании реакции (2.2), Дж; R – универсальная газовая постоянная, $R = 8,31$ Дж/моль К; T – температура, при которой протекает реакция (2.2), К; p_0 – парциальное давление кислорода, когда система (2.2) находится в равновесии, атм; p – парциальное давление кислорода в исходном состоянии системы (2.2), атм.

Равновесное давление кислорода в системе (2.2) принято называть давлением диссоциации оксида. Очевидно, что $\Delta G < 0$, если соблюдается неравенство $p > p_0$. Таким образом, *термодинамическая вероятность коррозии металла под действием кислорода существую-*

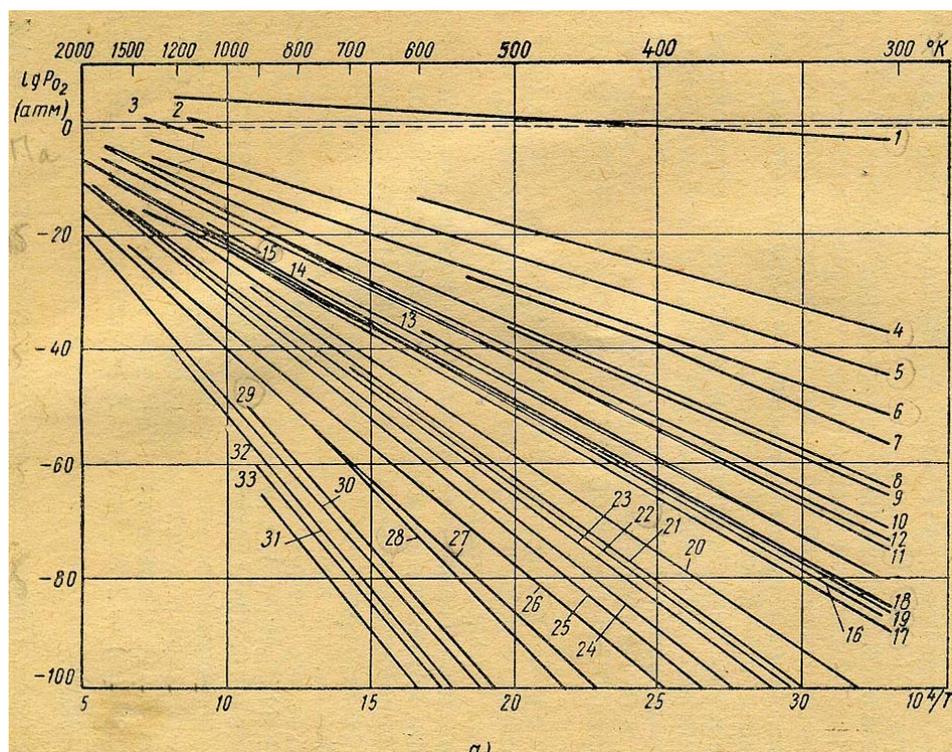


Рис. 2.1. Диаграммы для определения равновесного давления диссоциации оксидов некоторых металлов [4]:

1 – Ag_2O , 2 – PdO , 3 – IrO_2 , 4 – PbO_2 , 5 – CuO , 6 – Cu_2O , 7 – Bi_2O_3 , 8 – Co_3O_4 , 9 – As_2O_3 , 10 – Sb_2O_3 , 11 – NiO , 12 – CoO , 13 – CdO , 14 – MnO_2 , 15 – MoO_2 , 16 – WO_2 , 17 – Fe_3O_4 , 18 – FeO , 19 – Fe_2O_3 , 20 – Mn_2O_3 , 21 – V_2O_5 , 22 – ZnO , 23 – Mn_3O_4 , 24 – Cr_2O_3 , 25 – V_2O_4 , 26 – MnO , 27 – V_2O_3 , 28 – TiO_2 , 29 – Al_2O_3 , 30 – ZrO_2

ет, если в условиях протекания реакции, лежащей в основе коррозионного процесса, парциальное давление окислителя в системе выше давления диссоциации оксида соответствующего металла. Для определения давления диссоциации оксида металла удобно использовать известные диаграммы, построенные в координатах $p_o - T$ или $p_o - \frac{10^4}{T}$ (рис. 2.1).

Пользуясь этими диаграммами, можно определить давление диссоциации оксида железа в интервале температур эксплуатации интересующих нас металлоконструкций (трубопроводов и резервуаров) от -50 до $+70^\circ\text{C}$: около 10^{-18} атм. Это означает, что во всем *реальном интервале рабочих температур существует принципиальная возможность окисления материала как стальных трубопроводов, так и стальных резервуаров кислородом воздуха.*

2.2. Электрод. Электродный потенциал

Как трубопроводы, так и резервуары корродируют в среде электролита, их коррозия протекает по электрохимическому механизму. Окислителем в этой среде может быть не только кислород, но ионы водорода и другие агенты. При рассмотрении термодинамических закономерностей электрохимических процессов удобно пользоваться понятием «электродный потенциал».

Электрохимическое взаимодействие металла со средой определяется стремлением металла к равновесию со своими ионами в растворе электролита. Современные представления о протекании электрохимических реакций базируются на представлениях о процессах, протекающих на границе металл/раствор электролита, разработанных российским электрохимиком Александром Наумовичем Фрумкиным (рис. 2.2).

В соответствии с этими представлениями, в общих чертах процесс



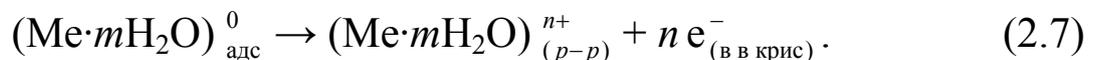
**Рис. 2.2. Фрумкин Александр Наумович
(1895–1976)**

возникновения электродного потенциала на границе раздела металл / электролит можно описать следующим образом.

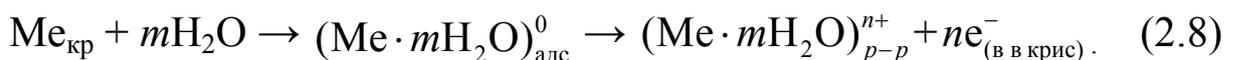
При погружении металла в раствор электролита поверхность металла адсорбирует молекулы воды. На границе раздела фаз возникает слой, состоящий из нейтральных частиц – атомов металла и связанных с ними в комплексы молекул воды, который в равной степени принадлежит как самому металлу, так и раствору электролита. Этот слой в дальнейшем мы будем называть поверхностной фазой:



В поверхностной фазе возможно перераспределение электронной плотности с образованием положительно заряженных гидратированных ионов металла и электронов. Поскольку раствор обладает только ионной проводимостью (это проводник II-го рода), а металл – только электронной (проводник I-го рода), то образовавшиеся при ионизации металла ионы могут уйти из зоны реакции только в объем электролита, а электроны – только в объем металла:

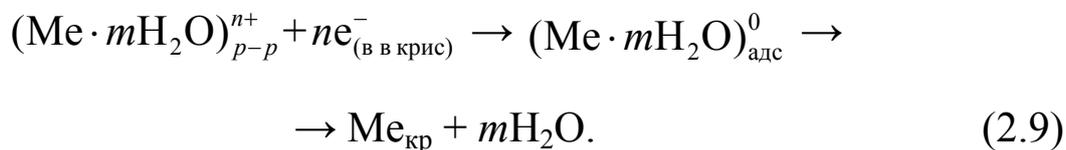


Уравнения (2.6) и (2.7), объединенные воедино, отражают анодное направление электрохимической реакции или анодный процесс:



Итак, *анодным процессом называется переход металла в раствор электролита в виде гидратированных ионов с оставлением эквивалентного количества электронов в кристалле металла. Анодный*

процесс – это процесс окисления. По мере его протекания в растворе накапливаются положительно заряженные гидратированные ионы металла, а в кристалле металла – отрицательно заряженные электроны. Поэтому, наряду с анодным, в системе начинает протекать противоположный ему катодный процесс:



Катодный процесс – это *взаимодействие каких-либо частиц раствора с электронами металла с восстановлением этих частиц на поверхности металла*. Катодный процесс – это процесс восстановления. При участии в нем ионов самого металла происходит достройка кристаллической решетки металла восстанавливающимися ионами.

Анодный и катодный процессы суть два направления одной и той же реакции, протекающей в поверхностной фазе на границе металла с электролитом. Строго говоря, именно *поверхностную фазу и следует рассматривать как электрод*, хотя в практической электрохимии под электродом часто подразумевают металл, погруженный в раствор электролита.

Направление электродной реакции, как и направление любого процесса в природе, определяется знаком изменения энергии Гиббса ΔG системы при ее протекании. Большинство технически важных металлов находится в природе в окисленном состоянии, в виде руды. Например, железо чаще всего встречается в виде оксидов FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 и сульфида FeS (рис. 2.3). В этих соединениях оно проявляет степени окисления +2 и +3. При выплавке его переводят в свободное состояние. При этом затрачивается энергия, которая частично переходит в энергию Гиббса металла. При эксплуатации железо стремится вернуться в характерное для него окисленное состояние, затратив на этот переход приобретенную при выплавке свободную энергию. Но переход в окисленное состояние затруднен

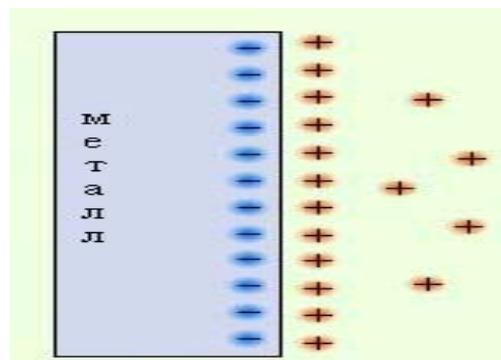


Рис. 2.3. Железная руда магнитный железняк – смесь оксидов железа (FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4)

необходимостью преодоления атомами энергии связи в кристаллической решетке. Когда металл попадает в раствор электролита, молекулы воды «помогают» ионам металла покинуть кристаллическую решетку. Для системы металл/раствор электролита $\Delta G < 0$ (большинство технически важных металлов), электродная реакция самопроизвольно протекает в прямом, анодном, направлении. Золото, платина и некоторые другие благородные металлы в природе встречаются в свободном состоянии. Поэтому если золото поместить в раствор его соли, электродная реакция в возникшей поверхностной фазе пойдет в катодном направлении.

Вследствие протекания электродных реакций (2.7) и (2.8) в поверхностной фазе к моменту установления равновесия в системе металл/раствор электролита эта фаза станет похожей на конденсатор. В случае первоначального преобладания анодного направления реакции поверхностная фаза со стороны металла окажется заряженной отрицательно: в металле накапливаются электроны, образующиеся при анодной реакции. Со стороны раствора электролита она будет иметь положительный заряд, т.к. в раствор диффундируют положительно заряженные ионы металла. Взаимное притяжение электронов и ионов, с одной стороны, и отсутствие ионной проводимости у металла и электронной у раствора электролита, с другой, создают условия для возникновения двойного электрического слоя с определенным скачком потенциала (рис. 2.4).

Рис. 2.4. Схема возникновения скачка потенциала на границе раздела металл/электролит



Скачок потенциала, который возникает на границе раздела фаз при переносе металла из вакуума в раствор электролита, называется электродным потенциалом металла. Если этот скачок потенциала соответствует равновесию электродной реакции, его рассматривают как *равновесный электродный потенциал металла* $\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$. Равновесный потенциал устанавливается на границе раздела фаз только в том случае, если и в анодном, и в катодном процессе принимают участие частицы одного и того же элемента. Таким образом, значение равновесного потенциала металла непосредственно связано с равновесием в системе металл/раствор электролита. Чем дальше эта система находится от равновесия, тем больше будет абсолютная величина ΔG , тем больше будет скачок потенциала на границе металл/раствор электролита к моменту установления равновесия и тем больше будет абсолютное значение потенциала к этому моменту.

Следует помнить, что ни абсолютную величину изменения энергии Гиббса при перераспределении электронной плотности в поверхностной фазе, ни абсолютное значение потенциала металла для системы металл/раствор электролита измерить нельзя. Поэтому пользуются относительными значениями электродного потенциала, выбирая в качестве нулевой отметки электродный потенциал некоторой системы, способной в течение длительного времени сохранять значение своего равновесного электродного потенциала постоянным. Такую систему называют электродом сравнения. В классической электрохимии в качестве электрода сравнения используют стандартный (нормальный) водородный электрод (рис. 2.5a).

В стандартном (нормальном) водородном электроде сравнения на границе раздела фаз устанавливается равновесие между молекулярным и ионизированным водородом, находящихся при стандартных условиях и температуре 298К. На практике измерение электродного потенциала сводится к измерению напряжения между металлом - носителем рассматриваемого электрода и электродом сравнения. Падающие напряжения в проводах и в растворе при измерении потенциала сводят к пренебрежительно малым значениям.

Для сравнения активности разных металлов при окислительно-восстановительных реакциях удобно пользоваться значениями стандартных электродных потенциалов металлов. *Стандартным элект-*

Таблица 2.1

**Стандартные электродные потенциалы некоторых металлов
в водных растворах при 298К [5]**

| Электродный процесс | $\phi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$, В | Электродный процесс | $\phi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$, В |
|---|---------------------------------------|--|---------------------------------------|
| $\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}$ | -3,04 | $\text{Mo}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mo}$ | -0,20 |
| $\text{K}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{K}$ | -2,92 | $\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}$ | -0,14 |
| $\text{Ba}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ba}$ | -2,90 | $\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}$ | -0,13 |
| $\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ca}$ | -2,87 | $\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$ | -0,04 |
| $\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Na}$ | -2,71 | $(2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2)$ | 0,00 |
| $\text{La}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{La}$ | -2,52 | $\text{Sn}^{4+} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}$ | +0,01 |
| $\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mg}$ | -2,37 | $\text{Bi}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Bi}$ | +0,23 |
| $\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al}$ | -1,66 | $\text{Sb}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sb}$ | +0,24 |
| $\text{Ti}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ti}$ | -1,63 | $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$ | +0,34 |
| $\text{Zr}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zr}$ | -1,53 | $(\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-)$ | +0,40 |
| $\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}$ | -1,18 | $\text{Co}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Co}$ | +0,42 |
| $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}$ | -0,76 | $\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$ | +0,52 |
| $\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}$ | -0,74 | $\text{Pb}^{4+} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}$ | +0,78 |
| $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$ | -0,44 | $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$ | +0,80 |
| $\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cd}$ | -0,44 | $\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Hg}$ | +0,85 |
| $\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Co}$ | -0,28 | $\text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pt}$ | +1,19 |
| $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}$ | -0,25 | $\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au}$ | +1,50 |

родным потенциалом называется величина электродного потенциала металла при стандартных условиях (активность ионов металла в электролите 1 моль/л), измеренная по отношению к стандартному водородному электроду сравнения при температуре 298K (25°C) – табл. 2.1.

В лабораторных и полевых условиях пользоваться стандартным водородным электродом сравнения очень неудобно: малейшее сотрясение его приводит к отделению пузырьков водорода с поверхности платины и соответственно к падению давления водорода в системе. Изменяется при этом и потенциал водородного электрода. Поэтому в лаборатории обычно используют *хлорсеребряный и каломельный электроды* сравнения (ХСЭ и КЭ соответственно), а в полевых условиях пользуются *медносульфатным электродом сравнения (МСЭ)* (рис. 2.5).



a



б



в

Рис. 2.5. Электроды сравнения:

a – нормальный водородный, *б* – лабораторный хлорсеребряный, *в* – трассовый медносульфатный

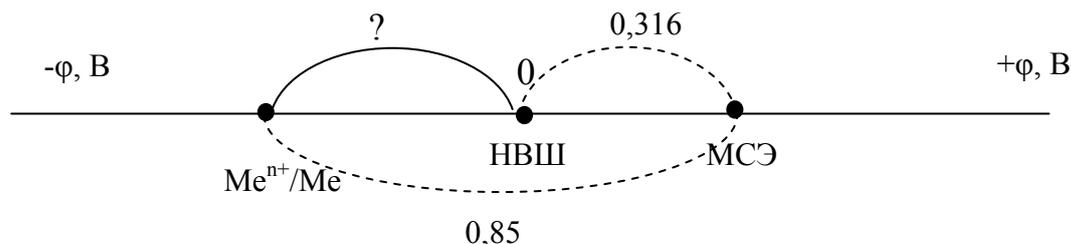
Потенциал насыщенного хлорсеребряного электрода по отношению к нормальному водородному электроду (говорят, «по нормальной водородной шкале», НВШ) $+0,201\text{В}$, каломельного по НВШ – $+0,240\text{В}$, а насыщенного медносульфатного $+0,316\text{В}$. Следует уметь переводить значения потенциала с одной шкалы на другую.

Пример 2.1

Потенциал металла в некоторой среде по медносульфатному электроду сравнения $-0,85\text{В}$. Чему равно значение потенциала по нормальной водородной шкале?

Решение

Для перевода потенциала с одной шкалы на другую пользуются методом сложения и вычитания отрезков. Рисуют шкалу потенциалов и наносят на ней значения электродных потенциалов, фигурирующих в задании электродов.



Очевидно, что искомый отрезок равен разности двух известных отрезков:

$$0,85 - 0,316 = 0,534.$$

Поскольку потенциал металла на шкале отрезков лежит левее потенциала нормального водородного электрода, ему следует присвоить знак « \leftarrow ». $\varphi_{\text{НВШ}} = -0,534 \text{ В}$.

Ответ: значение потенциала металла по нормальной водородной шкале $\varphi_{\text{НВШ}} = -0,534 \text{ В}$.

Электродный потенциал металла является термодинамической характеристикой его активности при вступлении в окислительно-восстановительные реакции. Чем активнее металл, тем к моменту установления равновесия в реакциях (2.7) и (2.8) больше некомпенсированных электронов останется в кристалле, а ионов металла – в растворе электролита, и тем более отрицательным будет значение электродного потенциала металла. В таблице 2.1 наиболее активный металл – литий, наименее активный – золото.

В ряде случаев необходимо знать значения равновесного электродного потенциала металла в условиях, отличных от стандартных. Зависимость потенциала окислительно-восстановительной системы от температуры и концентрации ионов в растворе электролита вывел

Рис. 2.6. Нернст Вальтер Герман (1864–1941)



немецкий химик В.Г. Нернст (рис. 2.6) и она называется *уравнением Нернста*:

$$\varphi_{\text{Ox/Red}} = \varphi_{298\text{Ox/Red}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}, \quad (2.10)$$

где $\varphi_{298\text{Ox/Red}}^0$ – стандартный окислительно-восстановительный потенциал системы, В; $\varphi_{\text{Ox/Red}}$ – окислительно-восстановительный потенциал системы в рассматриваемых условиях, В; R – универсальная газовая постоянная, $R = 8,31 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$; T – температура системы, К; n – количество электронов, участвующих в процессе при растворении 1 моля вещества, моль; F – число Фарадея, $F = 96500$ кулон; $[\text{Ox}]$ – активная концентрация участника реакции в окисленной форме, моль/л; $[\text{Red}]$ – активная концентрация участника реакции в восстановленной форме, моль/л.

Для металлов при температуре 298К (25 °С) уравнение Нернста легко преобразовать в более простую форму, подставив значения всех констант, заменив натуральный логарифм десятичным. Приняв значения $T = 298\text{К}$ и учитывая, что восстановленная форма металла имеет кристаллическое строение, и, следовательно, $[\text{Red}] = 1$, получим:

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = \varphi_{298\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg[\text{Me}^{n+}]^n, \quad (2.11)$$

где $[\text{Me}^{n+}]$ – активная концентрация ионов металла в растворе электролита.

Пример 2.2

Рассчитайте значение электродного потенциала медного электрода при температуре 298К и активности ионов меди в электролите 0,01М.

Решение

Для расчета значения потенциала медного электрода следует воспользоваться приведенным уравнением Нернста (2.11):

$$\varphi_{\text{Cu}^{n+}/\text{Cu}} = \varphi_{298\text{Cu}^{n+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg[\text{Cu}^{2+}]^2$$

$$\varphi = 0,34 + \frac{0,059}{2} \lg(0,01)^2 \approx 0,28 \text{ (В)}.$$

Ответ: значение электродного потенциала медного электрода при температуре 298К и активности ионов меди в электролите 0,01М $\varphi = +0,28 \text{ В}$.

Равновесный потенциал, который устанавливается на границе раздела фаз металл/электролит, соответствует, как было показано выше, равновесию между реакциями (2.7) и (2.8). Масса металла, перешедшего в раствор в ходе реакции (2.7), равна массе металла, восстановившегося на поверхности в ходе реакции (2.8). Очевидно, что *при установлении равновесного потенциала возникает как баланс зарядов, так и баланс массы, и металл не растворяется*. Интерес представляет другая ситуация, когда в контакте находятся два разнородных электрода. В такой системе происходит растворение одного из них. Поскольку возникновение таких систем является основой коррозионных процессов, их целесообразно рассмотреть подробно.

2.3. Электрохимический элемент

Электрохимический элемент – это система из двух или нескольких электродов, обладающая электронной и ионной проводимостью, в которой химическая энергия самопроизвольно превращается в электрическую. Впервые образование электрохимического элемента наблюдал итальянский физиолог Луиджи Гальвани. Поэтому до последнего времени электрохимические элементы называли гальваническими. Этот термин часто используют и сейчас. Другой итальянский исследователь, Александро Вольта (рис. 2.7), впервые объяснил явления, происходящие в такой системе.

**Рис. 2.7. Александр Вольта
(1745–1827)**

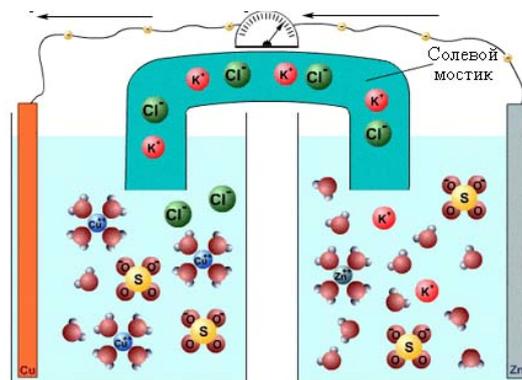


Представляет интерес рассмотреть процессы, протекающие в электрохимическом элементе на примере стандартного медно-цинкового элемента (рис. 2.8).

Начнем с рассмотрения двух изолированных электродов. Первый – стандартный цинковый электрод – поверхность раздела цинк/раствор соли цинка, например $ZnSO_4$, с активностью ионов металла 1 моль/л. Температура 298К. Электродная реакция протекает на границе цинка и раствора $ZnSO_4$:



Рис. 2.8. Схема медно-цинкового электрохимического элемента



Образовавшиеся электроны мигрируют в цинке, а гидратированные ионы цинка диффундируют в растворе $ZnSO_4$. Равновесие электродной реакции соответствует электродному потенциалу цинка $\varphi_{298 Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,76В$. Второй электрод – поверхность раздела медь/раствор соли меди, например, $CuSO_4$, с активностью ионов меди 1 моль/л при температуре 298К. После установления равновесия в электродном процессе



на поверхности раздела фаз металл /раствор электролита также возникает характерный для этого процесса равновесный потенциал $\varphi_{298 \text{ Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = + 0,34 \text{ В}$. Предположим, что, когда в каждом из электродов установится равновесие, мы замкнем их, соединив проволокой металлические пластинки и трубочкой с раствором KCl (солевым мостиком) ячейки с растворами сульфатов цинка и меди. Будем считать, что никаких препятствий для переноса зарядов не существует. В системе возникнет электродвижущая сила ε , обусловленная разностью потенциалов отдельных ее участков ($\varphi_{298 \text{ Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 \neq \varphi_{298 \text{ Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0$):

$$\varepsilon = \varphi_{298 \text{ Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - \varphi_{298 \text{ Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 \quad (2.14)$$

$$\varepsilon = 0,34 - (-0,76) = -1,1 \text{ (В)}.$$

Вследствие этого электроны начнут стекать с электрода, на котором их оказалось больше, на электрод, на котором их оказалось меньше ($\varphi_{298 \text{ Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 < \varphi_{298 \text{ Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0$). *Тот электрод, с которого электроны стекают во внешнюю цепь, называется анодом.* В нашем случае это – цинк. Очевидно, что вследствие переноса электронов с одного электрода на другой электродные реакции на каждом из электродов будут отклонены от состояния равновесия. На аноде при этом, в силу его стремления к равновесию, будет превалировать то направление электродной реакции, которое поможет пополнить недостающие электроны, то есть анодное:

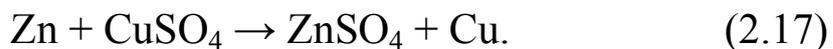


В результате анод растворяется.

Тот электрод, на который электроны поступают по внешней цепи, называется катодом. В нашем случае это – медь. На катоде, в силу тех же причин, превалирует катодное направление – восстановление ионов меди до металлической меди:

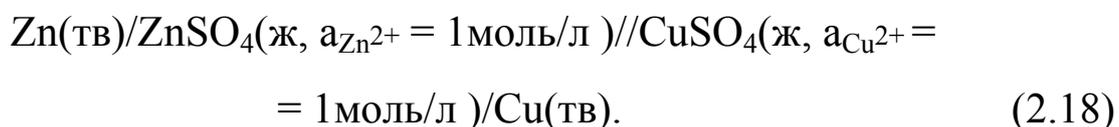


Анодная реакция первого электрода и катодная второго окажутся составляющими единой реакции, протекающей по электрохимическому механизму:



Эта реакция сопровождается протеканием тока в цепи электрохимического элемента: *электроны перемещаются от анода к катоду по металлу, а катионы – в том же направлении по раствору электролита.*

Возникновение любого электрохимического элемента всегда сопровождается протеканием трех взаимосвязанных сопряженных процессов: *анодного, катодного и переноса зарядов по внешней (металл) и внутренней (раствор электролита) цепи.* В электрохимии принято условно записывать процессы, протекающие в гальваническом элементе, последовательно перечисляя всех участников электрохимической реакции. При этом отдельные источники разности потенциалов отделяют друг от друга наклонными линиями: одинарными между материалом электрода и его электролитом, двойными – между анодным и катодным пространством. Последовательность записи определяется направлением протекания зарядов: принято записывать схему таким образом, чтобы при коротком замыкании ячейки электроны по внешней цепи перетекали слева направо, и катионы по электролиту – также слева направо. Рассмотренный нами процесс можно схематически изобразить следующим образом:



В этой записи в скобках указано агрегатное состояние вещества: тв – твердое, ж – жидкое. Подразумевается, что молекулы и ионы в жидком состоянии присутствуют в системе в виде аква-комплексов.

Итак, протекание реакции сопровождается переносом зарядов по металлу и по раствору электролита вследствие *возникновения в сис-*

теме ЭДС (ε) – разности электродных потенциалов между катодом и анодом. Весьма существенно, что эта разность непосредственно связана с движущей силой самого химического процесса – изменением энергии Гиббса. Можно показать, что ЭДС гальванического элемента непосредственно связана с движущей силой самого химического процесса – изменением энергии Гиббса при протекании реакции (2.17). Эта связь выражается уравнением:

$$\varepsilon = -\frac{\Delta G}{nF}, \quad (2.19)$$

где ε – ЭДС гальванического элемента (2.18), В; ΔG – изменение энергии Гиббса при протекании реакции (2.17) Дж; n – количество электронов, принимающих участие в переносе зарядов при растворении 1 моля металла, моль; F – число Фарадея, 96500 кулон.

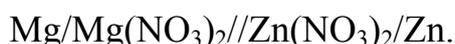
В рассмотренном нами электрохимическом элементе разность потенциалов у отдельных электродов была обусловлена разницей в их химической природе. Такие элементы называются *химическими*.

Пример 2.3

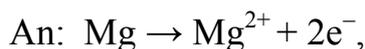
Составьте схему химического элемента, в котором магний служил бы анодом (условия – стандартные). Напишите уравнения реакций, протекающих на аноде и катоде этого элемента, и вычислите значение его стандартной ЭДС. Укажите направление электрического тока. Какой электрод растворяется в таком электрохимическом элементе?

Решение

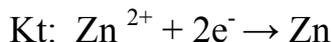
Значение потенциала анода любого электрохимического элемента отрицательнее значения потенциала катода. Для того, чтобы составить схему химического элемента, в котором магний будет анодом, воспользуемся таблицей 2.1 стандартных электродных потенциалов. Выберем в качестве катода любой электрод с потенциалом, большим чем потенциал магниевоего электрода, например, цинковый. Схема электрода записывается по направлению движения зарядов, от анода к катоду. В качестве электролитов, как для анода, так и для катода, следует выбрать растворимые соли соответствующих металлов. Поскольку речь идет о химическом элементе, можно взять электроды в стандартных условиях и активную концентрацию катионов в растворах электролитов не указывать:



На аноде происходит растворение металла:



а на катоде – восстановление ионов из раствора:



ЭДС электрохимического элемента рассчитывается как разность потенциалов между катодом и анодом:

$$\varepsilon = \varphi_{298 \text{ Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 - \varphi_{298 \text{ Mg}^{2+}/\text{Mg}}^0.$$

Направление электрического тока – от анода к катоду, то есть от магниевого электрода к цинковому.

Пример 2.4

Электрохимический элемент составлен из медного и стандартного серебряного электродов, находящихся в растворах собственных солей. При какой активности ионов меди в растворе ЭДС электрохимического элемента будет равна 0 мВ?

Решение

Если ЭДС гальванического элемента равна нулю, потенциалы обоих электродов равны между собой. Потенциал стандартного серебряного электрода можно посмотреть в таблице 2.1, а медного – рассчитать по уравнению Нернста (2.14).

$$\varepsilon = \varphi_{\text{Ag}^{1+}/\text{Ag}} - \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0;$$

$$\varphi_{\text{Ag}^{1+}/\text{Ag}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}};$$

$$\varphi_{298 \text{ Ag}^{1+}/\text{Ag}}^0 = \varphi_{298 \text{ Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg[\text{Cu}^{2+}]^2;$$

$$0,80 = 0,34 + 0,059 \lg[\text{Cu}^{2+}];$$

$$\lg[\text{Cu}^{2+}] = 7,8 \approx 8.$$

Ответ: ЭДС рассматриваемого гальванического элемента теоретически может стать равной нулю при активности ионов меди в растворе 10^8 моль/л, что практически недостижимо.

Возникновение электрохимического элемента лежит в основе такого опасного вида коррозионного поражения, как *контактная коррозия* – коррозия металла, находящегося в электрохимическом кон-

такте с другим менее активным металлом. При ремонте резервуаров встречаются случаи, когда прокорродировавший участок вырезают и на его место вваривают заплату. При этом иногда не учитывают, что даже низколегированные стали разных марок могут иметь разный потенциал. В таких случаях возникает электрохимический элемент, что приводит к коррозии сварных соединений со стороны металла с более отрицательным потенциалом [6].

Анализ уравнения Нернста (2.11) показывает, что разность потенциалов в электрохимическом элементе может быть обусловлена разной концентрацией электролита, омывающего отдельные участки одного и того же металла или двух одинаковых по природе металлических пластин. В этом случае элемент называется *концентрационным*. Рассмотрим такую систему.

Пусть один электрод – поверхность раздела фаз цинк/1-молярный раствор сульфата цинка при температуре 298К. Такой электрод находится в стандартных условиях и его потенциал равен стандартному электродному потенциалу цинковой пары ($\varphi_{298\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76\text{В}$).

Пусть второй электрод – поверхность раздела фаз цинк/0,01 – молярный раствор сульфата цинка при температуре 298К. Его потенциал можно рассчитать по уравнению Нернста (2.11):

$$\varphi_{\text{Zn}^{n+}/\text{Zn}} = \varphi_{298\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg[\text{Zn}^{2+}]^2$$

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76 + \frac{0,059}{2} \lg(0,01)^2 = -0,76 - 0,059 \approx -0,88(\text{В}). \quad (2.20)$$

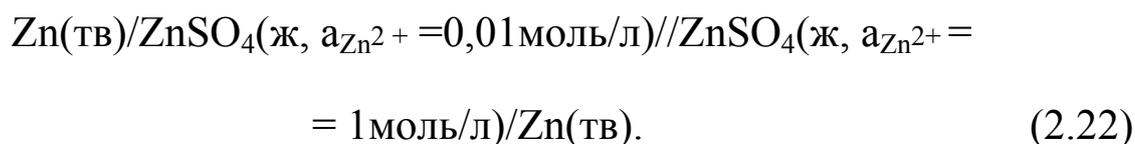
Поскольку величины электродных потенциалов первого и второго электродов оказались неодинаковыми, при замыкании электродов в системе возникнет ЭДС:

$$\varepsilon = \varphi_{298\text{Zn}^{2+}}^0 (1\text{ моль/л})/\text{Zn} - \varphi_{298\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 (0,01\text{ моль/л}) \quad (2.21)$$

$$\varepsilon = -0,76 - (-0,88) = 0,12 (\text{В}).$$

Под действием этой ЭДС электроны начнут движение от электрода с более отрицательным потенциалом (его раствор менее концентрирован) к электроду с более положительным потенциалом. Таким образом, *в концентрационном элементе анодом является электрод, электролит которого имеет меньшую концентрацию, а катодом – электрод с большей концентрацией электролита.*

Схема концентрационного гальванического элемента выглядит следующим образом:

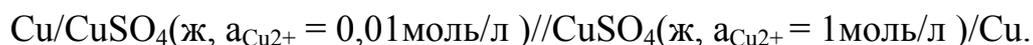


Пример 2.5

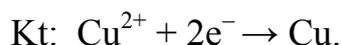
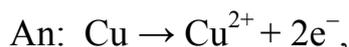
Составьте схему концентрационного элемента, в котором в качестве металла выступала бы медь, а электролитами служили бы 0,01М и 1М растворы соли меди (температура 298К). Напишите уравнения реакций, протекающих на аноде и катоде этого элемента, и вычислите значение его ЭДС. Укажите направление электрического тока. Какой электрод растворяется в рассматриваемой системе элементе?

Решение

В концентрационном элементе анодом служит электрод с более разбавленным раствором электролита, а катодом – с более концентрированным раствором. Схема любого элемента записывают по ходу движения зарядов, то есть от анода к катоду. В качестве электролита можно взять раствор только растворимой соли:



Как в анодном, так и в катодном процессе такого элемента принимают участие ионы меди:



Для расчета ЭДС рассматриваемого концентрационного элемента нужно знать значения потенциалов катода и анода. Их можно определить, воспользовавшись уравнением Нернста (2.11):

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = \varphi_{298\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg[\text{Cu}^{2+}]^2.$$

Для катода $a_{\text{Cu}^{2+}} = 0,01$ моль/л, соответственно:

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34 + \frac{0,059}{2} \lg(0,01)^2 = 0,34 - 0,12 \approx 0,22(\text{В}).$$

Для анода $a_{\text{Cu}^{2+}} = 1$ моль/л, соответственно:

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34 + \frac{0,059}{2} \lg 1 = 0,34(\text{В})$$

ЭДС элемента:

$$\varepsilon = 0,34 - 0,22 = 0,12 (\text{В}).$$

При возникновении рассматриваемого электрохимического элемента растворяется анод, то есть электрод, у которого активная концентрация ионов меди в электролите 0,01 моль/л.

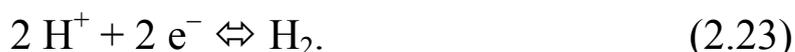
На практике с возникновением концентрационных элементов сталкиваются довольно часто. Так при эксплуатации резервуаров скорость технологических потоков при заполнении или опустошении резервуара или при отводе из него подтоварной воды в штуцерах выше, чем в корпусе, поскольку диаметр штуцера значительно меньше диаметра корпуса. Технологический поток выносит образующиеся ионы железа из штуцера в корпус резервуара. В результате активная концентрация ионов железа у поверхности штуцера значительно меньше, чем у поверхности корпуса. Возникает концентрационный элемент, в котором внутренняя поверхность штуцера служит анодом, а корпуса – катодом. Вследствие этого штуцеры разрушаются значительно быстрее, чем корпус.

Наряду с электрохимическими и концентрационными встречаются и термические элементы. В них разность потенциалов отдельных участков обусловлена разницей в их температуре. Однако их роль в разрушении оборудования не так велика, как химических и концентрационных элементов.

2.4. Коррозионный элемент. Термодинамическая вероятность коррозии металлов в водном электролите

Выше было показано, что если в контакте находятся два электрода с разными потенциалами, образуется электрохимический элемент, в котором растворяется анод, электрод с более отрицательным потенциалом. Наиболее часто реальная металлоконструкция контактирует с водным электролитом. В таком электролите, как правило, присутствует кислород, попадающий в него из воздуха, и ионы водорода (вернее, гидроксония), образующиеся за счет диссоциации самой воды. Как кислород, так и ионы водорода можно рассматривать как окислители, если их окислительно-восстановительный потенциал окажется положительнее потенциала металла. Окислительно-восстановительный потенциал каждого электрода элемента легко определить по уравнению Нернста.

Равновесный окислительно-восстановительный потенциал водорода соответствует установлению равновесия в системе:



Для этой системы уравнение Нернста (2.10) принимает вид:

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{H}^+]^2}{\frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2}^0}} \quad (2.24)$$

$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}$ – потенциал водородного электрода в рассматриваемых условиях, В; $\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0$ – стандартный окислительно-восстановительный потенциал водородного электрода, В; $\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0$ В (из таблицы 2.1); R – универсальная газовая постоянная, $R = 8,31$ Дж/моль К; T – температура системы, К; n – количество электронов, участвующих в переносе зарядов при растворении 1 моля водорода, моль; F – число Фарадея, $F = 96500$ кулон; $[\text{H}^+]$ – активность ионов водорода в системе, моль/л. Ее легко выразить через значение рН среды: $\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}$;

p_{H_2} – парциальное давление газообразного водорода в рассматриваемых условиях, атм; $p_{\text{H}_2}^0$ – парциальное давление газообразного водорода при стандартных условиях, атм.

Если предположить, что газообразный водород начнет покидать поверхность металла, на которой он восстанавливается, когда его парциальное давление сравняется с атмосферным, предположим 1 атм, то отношение $p_{\text{H}_2} / p_{\text{H}_2}^0$ обратится в единицу, поскольку при стандартных условиях парциальное давление любого газа p^0 тоже 1 атм. Поскольку $\lg 1 = 0$, при атмосферном давлении

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059\text{pH}. \quad (2.25)$$

В нейтральной среде $\text{pH} = 7$ и $\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}$ соответственно равно $-0,41$ В.

Следовательно, под действием ионов водорода в нейтральном водном электролите могут растворяться только металлы, потенциал которых меньше $-0,41$ В.

Если в качестве окислителя рассматривать кислород, то его окислительно-восстановительный потенциал соответствует равновесию в системе:



Для этой системы уравнение Нернста (2. 10) принимает вид:

$$\varphi_{\text{O}_2/4\text{OH}^-} = \varphi_{\text{O}_2/4\text{OH}^-}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{p_{\text{O}_2}}{[\text{OH}^-]^4} \quad (2.27)$$

$\varphi_{\text{O}_2/4\text{OH}^-}$ – потенциал кислородного электрода в рассматриваемых условиях, В; $\varphi_{\text{O}_2/4\text{OH}^-}^0$ – стандартный окислительно-восстановительный потенциал кислородного электрода, В; $\varphi_{\text{O}_2/4\text{OH}^-}^0 = 0,4$ В (из таблицы 2.1); p_{O_2} – парциальное давление газообразного кислорода в рассмат-

риваемых условиях, атм; $p_{O_2}^0$ – парциальное давление газообразного кислорода при стандартных условиях, атм; $p_{O_2}^0 = 1$ атм.

Парциальное давление кислорода в системе можно принять равным его парциальному давлению в воздухе, то есть $p_{O_2} = 0,21$ атм.

Активность ионов OH^- можно выразить через рН среды:

$$-lg a_{OH^-} = pOH = 14 - pH. \quad (2.28)$$

Подставив все это, а также значения констант R , T , и F в уравнение (2.27), а также перейдя от натуральных к десятичным логарифмам, получим:

$$\varphi_{O_2/4OH^-} = 0,40 + 0,015 \lg 0,2 - 0,059 pH = 1,23 - 0,059 pH. \quad (2.29)$$

При рН = 7

$$\varphi_{O_2/4OH^-} = 1,23 - 0,059 \cdot 7 = 0,82(V)$$

что сопоставимо с окислительно-восстановительным потенциалом такого сильного окислителя, как азотная кислота. Очевидно, что *под действием кислорода в нейтральном водном электролите могут растворяться только металлы, потенциал которых в рассматриваемых условиях меньше 0,82 В.*

Для оценки возможности растворения металла, например, меди, в воде следует определить его потенциал в этой среде. Предположим, что активность ионов металла (меди) в интересующих нас условиях определяется растворимостью гидроксида этого металла (меди). Последний является продуктом взаимодействия ионов меди, образующихся в результате анодного процесса, с ионами OH^- , присутствующими в водном электролите. Активную концентрацию ионов OH^- легко рассчитать, зная рН среды. Затем, пользуясь справочными данными о произведении растворимости (ПР) гидроксида металла (меди) [7], можно вычислить и активную концентрацию ионов самого металла в приповерхностной зоне.

Пусть среда имеет рН = 7. Тогда рОН = $14 - 7 = 7$ и $[OH^-] = 10^{-7}$

$$\text{ПР}_{\text{Cu(OH)}_2} = [\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^-]^2 \quad (2.30)$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{\text{ПР}_{\text{Cu(OH)}_2}}{[\text{OH}^-]} = \frac{2,2 \cdot 10^{-20}}{10^{-14}} = 2,2 \cdot 10^{-6}. \quad (2.31)$$

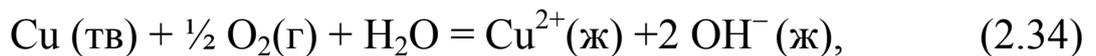
Отсюда потенциал металла (меди):

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{Cu}^{n+}/\text{Cu}} &= \varphi_{298\text{Cu}^{n+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg[\text{Cu}^{2+}] = \\ &= 0,34 + \frac{0,059}{2} \lg(2,2 \cdot 10^{-6}) = 0,15(\text{В}). \end{aligned} \quad (2.32)$$

Таким образом, потенциал меди оказался положительнее потенциала водорода и отрицательнее потенциала кислорода. Следовательно, в воде медь может растворяться за счет восстановления кислорода. ЭДС возникающего при этом гальванического элемента легко рассчитать:

$$\varepsilon = \varphi_{\text{O}_2/4\text{OH}^-} - \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,82 - 0,15 = 0,67 (\text{В}). \quad (2.33)$$

Если предположить, что в основе коррозионного процесса, соответствующего рассмотренному гальваническому элементу, лежит реакция



то можно рассчитать изменение свободной энергии, которое является движущей силой этого процесса, пользуясь уравнением (2.19).

$$\Delta G_{\text{кор}} = -2 \cdot 96500 \cdot 0,67 = -122000 (\text{Дж/моль}).$$

Таким образом, коррозия меди в воде под действием растворенного кислорода возможна. Этому процессу соответствует достаточно существенное изменение свободной энергии системы.

При эксплуатации трубопроводов и резервуаров коррозия под действием влажного электролита с присутствующим в нем окислителями является основным, а иногда и единственным видом коррозионного поражения.

*Электрохимический элемент, в котором окисляется металл, а окислителем служат ионы водорода или кислород, растворенный в электролите, принято называть коррозионным. При его возникновении на границе раздела металл/электролит устанавливается неравновесный потенциал, т.к. в анодном процессе принимает участие металл, а в катодном – кислород или ионы водорода. Сам электрод, на котором установился неравновесный потенциал, также называют *неравновесным*. Именно возникновение неравновесных электродов и служит причиной коррозионных разрушений. Автором теории неравновесных электродов является основатель отечественной коррозионной школы Георгий Владимирович Акимов (рис. 2.8).*

Если окислителем при возникновении коррозионного (неравновесного) элемента служат ионы водорода, говорят, что коррозия идет с водородной деполяризацией (H^+ – катодный деполяризатор). С преимущественной водородной деполяризацией металлы корродируют, как правило, в кислых средах. Если окислителем служит кислород, говорят, что коррозия идет с кислородной деполяризацией (O_2 – катодный деполяризатор). С преимущественной кислородной деполяризацией металлы корродируют, как правило, в нейтральных и в слабощелочных средах. При коррозии реальных металлоконструкций действительно чаще всего окислителями служат ионы водорода и молекулы кислорода. Коррозия трубопроводов и резервуаров в большинстве случаев протекает с преимущественной кислородной деполяризацией. Водород может выступать в качестве дополнительного деполяризатора. В то же время коррозия трубопровода под отслоив-



Рис. 2.8. Акимов Георгий Владимирович (1901–1953)

шейся изоляцией, когда доступ кислорода к корродирующему участку затруднен, протекает с преимущественной водородной деполяризацией.

2.5. Основные принципы реализации общих и локальных поражений

Реальный механизм растворения металла всегда связан с его электрохимической неоднородностью (гетерогенностью). Эта неоднородность может реализоваться в одних случаях на микроуровне, в других – в макросистеме. В зависимости от размеров анодных и катодных участков и от того, насколько стабильно фиксировано положение этих участков на поверхности металла, иногда говорят о гомогенном и гетерогенном механизме протекания коррозионного процесса. В случаях, когда положение катодных и анодных участков может меняться, говорят о гомогенном механизме процесса. Как правило, он реализуется, когда размеры анодных и катодных участков соизмеримы с параметрами кристаллической решетки или, реже, с размерами зерен. Например, граница зерна, будучи менее равновесным участком, чем тело зерна, образует при выходе на поверхность металла микроанод. Когда она растворится, на поверхность металла может выйти тело лежащего под ней другого зерна. Тогда положение микроанода переместиться на участок границы зерна, оказавшегося теперь на поверхности и так далее. В таких случаях постоянное перемещение анодных и катодных участков приводит к общему поражению металла (рис. 1.1). Если оно связано только с более или менее равномерным растворением поверхности металла, надежную эксплуатацию металлоконструкции можно обеспечить простым увеличением толщины стенки (прибавкой на коррозию). Куда опаснее, когда такое поражение сопровождается изменением механических свойств металла, что наблюдается, например, при компонентно-избирательной коррозии. Классическим примером такого разрушения

оборудования служит «обесцинкование» латуней – коррозия трубок латунных теплообменников с растворением цинковой составляющей, сопровождающаяся резким снижением механических свойств латуни. Очевидно, что даже когда коррозия протекает по гомогенному механизму, говорить об электрохимической гомогенности поверхности можно весьма условно.

В случае если анодные и катодные участки локализованы в течение всего срока эксплуатации металлоконструкции, говорят о гетерогенном механизме. Примером возникновения такого вида коррозии является образование концентрационных элементов между штуцером и корпусом резервуара. При эксплуатации трубопроводов нередки случаи разрушения изоляции на отдельных участках поверхности. Оголенный участок превращается в анод, а участок, покрытый изоляцией, служит катодом коррозионного элемента.

Коррозия, протекающая по гетерогенному механизму приводит к локальному разрушению металла. Характерные виды локальной коррозии трубопроводов и резервуаров будут нами рассмотрены в рубрике 3.5.

Вопросы и упражнения

1. По изменению какой термодинамической функции судят о принципиальной возможности протекания коррозионного процесса?
2. Как влияет парциальное давление окислителя на термодинамическую вероятность протекания коррозии? Почему?
3. Существует ли принципиальная разница во влиянии парциального давления окислителя на термодинамическую возможность протекания химической и электрохимической коррозии? Почему? Ответ поясните примером.
4. Существует ли термодинамическая вероятность окисления магния кислородом при стандартных условиях, если давление диссоциации оксида магния при этом $1,07 \cdot 10^{-69}$ Па? Почему?
5. Пользуясь диаграммой, определите, при каких значениях парциального давления кислорода в системе возможно окисление Ni до NiO при температуре 127 °C.
6. Что такое «электрод»? Можно ли рассматривать поверхность железного стержня в вакууме в качестве электрода? Почему?

7. Что такое «электродный потенциал»? Можно ли измерить его абсолютное значение? Если да, то как это сделать? Если нет, то как измерить относительное значение потенциала?

8. В соответствии с действующими нормативными документами потенциал трубы должен быть не более $-0,85\text{В}$ по медно-сульфатному электроду сравнения. Переведите это значение на нормальную водородную шкалу ($\varphi_{\text{МСЭ}} = 0,316\text{В}$).

9. Потенциал металлического электрода в некоторой среде по хлорсеребряному электроду сравнения равен $-0,12\text{ В}$. Каково значение потенциала этого электрода по каломельному электроду сравнения ($\varphi_{\text{ХСЭ}} = 0,201\text{В}$, $\varphi_{\text{КЭ}} = 0,24\text{В}$)?

10. Что такое электрохимический элемент? Можно ли рассматривать в качестве электрохимического элемента стальную поверхность, покрытую водным электролитом? Почему?

11. Что такое «анодный процесс»? Корректна ли следующая условная запись анодного процесса, протекающего на цинке в растворе ZnSO_4 : $\text{Zn} \Leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$?

12. Составьте схему двух химических элементов, в одном из которых цинк служил бы анодом, а в другом – катодом (условия стандартные). Напишите уравнения реакций, протекающих на аноде и катоде этих элементов, и вычислите значения их стандартных ЭДС. Укажите направление электрического тока в каждом случае. Какой электрод растворяется в каждом химическом элементе?

13. Составьте схему двух концентрационных элементов, в одном из которых активная концентрация катионов металла одного электрода $0,01\text{М}$, а другого $0,0001\text{М}$, а в другом элементе – $0,01$ и 1М соответственно. Напишите уравнения реакций, протекающих на аноде и катоде одного (любого) из элементов, и вычислите значение ЭДС для одного (любого) из них. Укажите направление электрического тока в каждом случае. Какой электрод растворяется в каждом концентрационном элементе?

14. Электрохимический элемент составлен из магниевых и титановых электродов. При каком соотношении активностей ионов этих металлов ЭДС электрохимического элемента будет равна $0,50\text{ В}$?

15. Какой электрохимический элемент принято называть коррозионным? Приведите пример возникновения коррозионного элемента. Напишите уравнения анодного и катодного процесса в этом элементе.

16. Что значит: «коррозия металла идет с водородной деполяризацией»? В каких средах обычно реализуется такая ситуация? Придумайте соответствующую систему, укажите качественный состав ее электролита и напишите для нее уравнение анодного и катодного процесса.

17. Определите, возможна ли коррозия никеля в водном растворе с $\text{pH} = 9$ за счет водородной деполяризации. $\text{PР}_{\text{Ni}(\text{OH})_2} = 1,6 \cdot 10^{-14}$.

18. Что значит фраза: «коррозия протекает по гомогенному механизму»? Каков характер поражения поверхности при таком механизме процесса?

Глава 3

ОСНОВЫ КИНЕТИКИ КОРРОЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

3.1. Скорость коррозии и способы ее выражения

В большинстве случаев инженеру–коррозионисту приходится отвечать на вопросы, связанные с развитием коррозионного поражения во времени: как долго может работать металлоконструкция в конкретной среде, на какие параметры и как следует повлиять, чтобы продлить срок службы оборудования. Поэтому разделы науки о коррозии, рассматривающие развитие коррозионных процессов во времени, то есть *кинетические закономерности*, характерные для системы «металл / среда», особенно важны для инженера-практика.

Основной кинетической характеристикой любого процесса является скорость. *Под скоростью коррозии принято понимать глубину продвижения фронта коррозии в единицу времени. Фронт коррозии – это поверхность, ограничивающая со стороны среды объем металла, не имеющий коррозионных повреждений (рис. 3.1).* Следует помнить, что под коррозионными понимают любые изменения состояния металла, связанные с его химическим взаимодействием со средой: растворение его поверхности, межкристаллитную коррозию, изменение механических свойств вследствие диффузии в металл водорода и др.

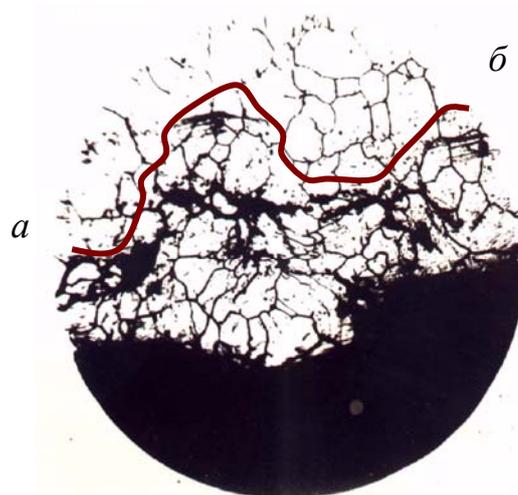


Рис. 3.1. Гипотетическая линия «аб» ограничивает фронт межкристаллитной коррозии

В общем случае, по аналогии со скоростью любого природного процесса, скорость коррозии V можно определить через изменение энергии Гиббса ΔG системы при протекании этого процесса как

$$V = \frac{k\Delta G}{R}, \quad (3.1)$$

где ΔG – изменение энергии Гиббса системы металл / среда при протекании коррозионного процесса; k – коэффициент пропорциональности, R – сопротивление системы протеканию коррозионного процесса.

При разработке защитных мероприятий всегда стараются выявить, какие факторы влияют на сопротивление протеканию коррозии на отдельных этапах развития процесса, для какого этапа это сопротивление максимально. При определении этих факторов часто опираются на величину скорости коррозии, которую рассчитывают так же, как скорость любой гетерогенной химической реакции:

$$V = \frac{\Delta m}{S\tau}, \quad (3.2)$$

где V – скорость коррозии, г/(м²·ч); Δm – изменение массы образца в течение времени, выбранного в качестве базы испытаний (обычно 200 часов); S – площадь корродирующей поверхности, м²; τ – база испытания, ч.

Это так называемый массовый показатель скорости коррозии. Его легко получают в лабораторных или натуральных условиях по потере массы образца в единицу времени с единицы поверхности при определенном времени экспозиции этого образца в коррозионной среде.

Часто для практических целей удобнее пользоваться глубинным показателем скорости коррозии или, как его еще называют, глубиной проникания коррозии:

$$V' = \frac{\Delta\delta}{\tau}, \quad (3.3)$$

где V' – глубина проникания коррозии, мм/год; $\Delta\delta$ – уменьшение толщины стенки металлоконструкции за контрольный период, мм; τ – продолжительность контрольного периода, годы.

Легко показать, что для общей равномерной коррозии существует однозначная связь между V и V' . Действительно, если массу образца, перешедшую в продукты коррозии, выразить через объем и плотность ($\Delta m = \nu\rho$), а объем – как произведение площади прокорродировавшей поверхности на толщину слоя, перешедшего в продукты коррозии ($\nu = S\Delta\delta$), то, обозначив через K коэффициент, учитывающий разницу в размерности, получим:

$$V = \frac{KS\Delta\delta\rho}{S\tau} = \frac{K\Delta\delta\rho}{\tau} = K\rho V' \quad (3.4)$$

или

$$V' = \frac{K'V}{\rho} \quad (3.5)$$

Пример 3.1

Медь в некоторой среде подвержена общей равномерной коррозии со скоростью 0,25 мм/год. Переведите глубинный показатель скорости коррозии в массовый. Удельную массу металла принять равной 8,9 г/см³.

Решение

Для перевода глубинного показателя скорости коррозии в массовый воспользуемся выражением (3.4):

$$V = \frac{KS\Delta\delta\rho}{S\tau} = \frac{K\Delta\delta\rho}{\tau}; \quad V = \frac{0,25 \text{ мм} \cdot 8,9 \text{ г}}{\text{год} \cdot \text{см}^3} = \frac{0,25 \cdot 10^{-3} \text{ м} \cdot 8,9 \text{ г}}{365 \cdot 24 \text{ ч} \cdot 10^{-6} \text{ м}^3} = 0,25 \frac{\text{г}}{\text{м}^2 \cdot \text{ч}}$$

Ответ: массовый показатель скорости коррозии составляет 0,25 г/м²ч.

Сведения о глубине проникания коррозии позволяют рассчитать «прибавку на коррозию» – увеличение толщины стенки металлоконструкции, например, трубопровода или резервуара, по сравнению с величиной, определенной на базе прочностного расчета. Кроме того, эти сведения используются для оценки остаточного ресурса эксплуа-

тации действующей металлоконструкции. В обоих случаях пользуются формулой (3.3). В первом случае в нее подставляют известную глубину проникания коррозии и проектный срок службы трубопровода или резервуара, а во втором – глубину проникания коррозии и разность между реальной толщиной стенки аппарата и расчетным по прочности значением.

Еще одной кинетической характеристикой коррозионного процесса является плотность тока коррозии i . При общей равномерной коррозии легко показать корреляцию между её током и скоростью, пользуясь законами Фарадея. В соответствии с ними одним эквивалентом любого вещества при растворении или выделении из раствора переносится количество электричества, равное числу Фарадея ($F = 96\,500$ кулон). Если в раствор перешло ν_3 эквивалентов металла, то количество электричества Q , перенесенного ионами этого металла, должно быть равно $\nu_3 F$.

$$Q = \nu_3 F. \quad (3.6)$$

Количество эквивалентов растворяемого вещества связано с его массой соотношением:

$$\nu_3 = \frac{\Delta m}{M_3}, \quad (3.7)$$

где ν_3 – количество эквивалентов металла, перешедшего в раствор, моль; Δm – изменение массы корродирующего образца металла; M_3 – молярная масса эквивалента металла, г/моль экв;

Из (3.6) и (3.7) следует, что

$$\Delta m = \frac{M_3 Q}{F}. \quad (3.8)$$

Следует помнить, что количество электричества, прошедшего через систему за период τ связано с силой тока в системе соотношением:

$$I = \frac{Q}{\tau}. \quad (3.9)$$

Если отнести силу тока к площади корродирующего образца, получим плотность тока:

$$i = \frac{I}{S}. \quad (3.10)$$

Применив выражения (3.8)–(3.10) для определения скорости коррозии (3.2), получим:

$$V = \frac{\frac{M_3 Q}{F}}{S\tau} = \frac{\frac{M_3 I \tau}{F}}{S\tau} = \frac{M_3 i}{F} = \frac{iM}{nF}, \quad (3.11)$$

где I – сила тока, А; S – площадь корродирующей поверхности, м²; i – плотность тока, А/м²; M – молярная масса металла, г/моль, n – количество электронов, участвующих в окислительно-восстановительном процессе при растворении 1 моля металла, моль.

Пример 3.2

Магний в некоторой среде подвержен общей равномерной коррозии со скоростью 0,1 г/м²·ч. Какова плотность тока коррозии металла в этой среде?

Решение

Для решения воспользуемся формулой 3.11:

$$V = \frac{\frac{M_3 Q}{F}}{S\tau} = \frac{\frac{M_3 I \tau}{F}}{S\tau} = \frac{M_3 i}{F} = \frac{iM}{nF};$$

отсюда

$$i = \frac{VnF}{M}; \quad i = \frac{0,1\text{г}}{\text{м}^2 \cdot \text{ч}} \cdot 2 \frac{1}{\text{моль}} \cdot 96500 \text{ Кулон} \cdot \frac{\text{моль}}{24\text{г}} = \frac{0,1 \cdot 2 \cdot 96500 \text{ А}}{3600 \text{ м}^2 \cdot 24} = 0,22 \frac{\text{А}}{\text{м}^2}.$$

(1 Кулон = 1 А/ м²с).

Ответ: плотность тока коррозии составляет 0,22 А/м².

Значение плотности тока можно определить относительно быстро, в результате электрохимических исследований. При таких исследованиях практически никогда не удастся полностью имитировать рабочие условия действующей металлоконструкции. Поэтому, как прави-

ло, плотность тока используют для сопоставления поведения разных материалов или для оценки вклада отдельных этапов в процесс коррозии. *Рассчитывать на основании результатов электрохимических исследований проектный срок службы или остаточный ресурс работы металлоконструкции нельзя.*

Следует отметить, что *взаимозаменяемость кинетических характеристик процесса имеет место только для общей равномерной коррозии.* Для других видов поражения приведенные характеристики вообще неприменимы. Правда, глубина проникания коррозии может быть использована при рассмотрении общей неравномерной и язвенной коррозии. В редких случаях ею можно характеризовать скорость развития питтингов. Такие виды разрушения как, питтинговая коррозия, межкристаллитная коррозия, коррозионное растрескивание и ряд других чаще характеризуют продолжительностью инкубационного периода или временем до разрушения образцов определенных размеров в оговоренных условиях испытания [10–12]. Электрохимическими приемами в большинстве случаев пользуются только для качественной оценки склонности металла к перечисленным видам поражения и изучения механизма процесса.

3.2. Явление поляризации

В рубрике 2.4 было показано, что разность равновесных потенциалов между анодом и катодом коррозионного элемента ($\varphi_{pKt} - \varphi_{pAn}$) следует рассматривать как электродвижущую силу коррозионного элемента. Если обозначить через R общее сопротивление системы, то можно ожидать, что сила тока I_0 , возникающего в коррозионном элементе, должна определяться выражением:

$$I_0 = \frac{\varphi_{pKt} - \varphi_{pAn}}{R}, \quad (3.12)$$

где φ_{pKt} и φ_{pAn} – равновесные потенциалы соответственно катода и анода.

На практике, как только в системе возникает электрический ток, потенциалы анода и катода отклоняются от равновесных значений. Это связано со следующим. Электроны практически беспрепятственно перетекают через металл от анодных к катодным участкам, так как электропроводность металла высока. Перенос зарядов через двойной электрический слой, возникающий на границе раздела фаз металл/электролит, и диффузия частиц через раствор электролита оказываются затрудненными по разным причинам. В результате на анодном участке образуется некоторый недостаток отрицательных зарядов, по сравнению с равновесным значением, и его потенциал смещается в положительную сторону. На катодном участке, напротив, наблюдается избыток отрицательных зарядов, по сравнению с равновесным значением, и его потенциал смещается в сторону отрицательных значений. *Отклонение потенциала электрода от его равновесного значения при протекании через систему электрического тока называется поляризацией (η)*. В зависимости от природы электрода, на котором наблюдается рассматриваемое явление, различают *анодную* и *катодную* поляризацию (рис. 3.2).

Обычно рассматривается две основные причины поляризации. Первая из них связана с *энергетическими затруднениями при проте-*

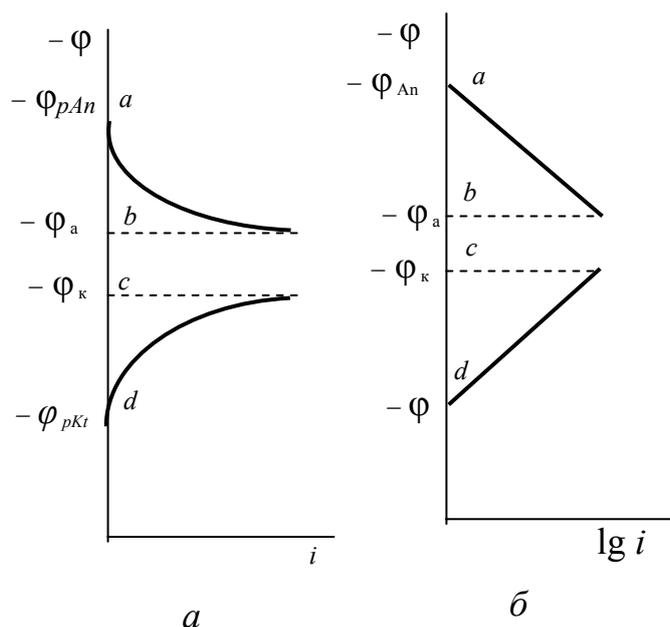


Рис. 3.2. Поляризационная диаграмма в линейных (а) и полулогарифмических (б) координатах:

*ab – анодная поляризация,
 cd – катодная поляризация*

канин анодной или катодной реакции. Действительно, если энергия активации любой из полуреакций высока, скорость процесса будет слишком низкой. В этом случае говорят о химической или активационной поляризации ($\eta^{пз}$). Если же скорость процесса падает вследствие повышения концентрации катионов у поверхности анода или анионов у поверхности катода или недостаточной концентрации частиц, разряжающихся на катоде, вследствие, например, низкой диффузии их сквозь электролит, то говорят о концентрационной поляризации ($\eta^к$). Анодная поляризация, как правило, бывает активационной. Катодная, если окислителем является кислород, – концентрационной, если ионы водорода - активационной.

Частицы, которые, стекая с анодных участков, препятствуют анодной поляризации, называются анодными деполяризаторами. Частицы, которые, разряжаясь на катодных участках, препятствуют катодной поляризации, называются катодными деполяризаторами. Коррозионные процессы чаще всего протекают с кислородной или с водородной деполяризацией. При протекании процесса с кислородной деполяризацией на катодных участках разряжаются молекулы кислорода. Если процесс идет с водородной деполяризацией, восстановлению подлежат ионы водорода. В результате поляризации потенциалы анода и катода сближаются, разность потенциалов становится меньше и соответственно падает и сила (плотность) тока процесса, а следовательно, замедляется и сам процесс. Определив причину поляризации, можно влиять на скорость коррозии.

Явления активационной и концентрационной поляризации дополняют друг друга:

$$\eta = \eta^{пз} + \eta^к. \quad (3.13)$$

Величина поляризации подчиняется уравнению Таффеля:

$$\eta = a + b \lg i, \quad (3.14)$$

где a и b – коэффициенты уравнения Таффеля. Коэффициент a зави-

сит от температуры, природы и состояния металла, b – связан с механизмом возникновения поляризации.

Анализ зависимостей (3.13) и (3.14) дает в случаях развития общей равномерной коррозии ключ к управлению коррозионным процессом. Если удастся выявить лимитирующую стадию коррозионного процесса, характер поляризации этой стадии и основные факторы, влияющие на нее, то удастся подавить и сам коррозионный процесс.

3.3. Поляризационные диаграммы. Лимитирующая стадия коррозионного процесса

Графическая зависимость поляризации от логарифма плотности тока называется поляризационной диаграммой или диаграммой Эванса. У.Р. Эванс (рис. 3.3) – английский коррозионист, который впервые предложил использовать их для исследования коррозионных процессов. Его по праву считают основателем науки о коррозии.

Анализ поляризационных диаграмм широко применяется для экспресс-оценки скорости общей равномерной коррозии и для прогнозирования коррозионного поведения металла в среде. Для построения поляризационных диаграмм используются специальные приборы – потенциостаты, позволяющие либо задавать и поддерживать определенную плотность тока на образце и фиксировать величину потенциала на нем (гальваностатический режим работы), или, наоборот, поддерживать определенный потенциал и фиксировать устанавливающуюся в системе плотность тока (потенциостатический режим). Получив одну точку в системе координат $\varphi - \lg i$, задают следующее значение и так далее. Чаще, чтобы ускорить процесс получения



Рис. 3.3. Эванс Улик Ридчардсон (1889–1989)

информации, пользуются динамическим режимом, задавая не определенные значения плотности тока или потенциала, а определенную скорость их изменения.

Анализ поляризационных кривых проводят, исходя из следующих предпосылок.

Благодаря поляризации потенциал анодного участка (участков) смещается в сторону положительных значений, а катодного – в сторону отрицательных. В результате на корродирующей поверхности устанавливается потенциал, характерный для всей поверхности – *потенциал коррозии* $\varphi_{кор}$ (рис. 3.4). Он положительнее равновесного потенциала анодного участка (участков) φ_{pAn} и отрицательнее равновесного потенциала катодного участка (участков) φ_{pKt} . Ток, соответствующий потенциалу коррозии, это *ток коррозии*. Если площади анодного и катодного участков равны между собой, его значение определяется абсциссой точки пересечения анодной и катодной поляризационных кривых.

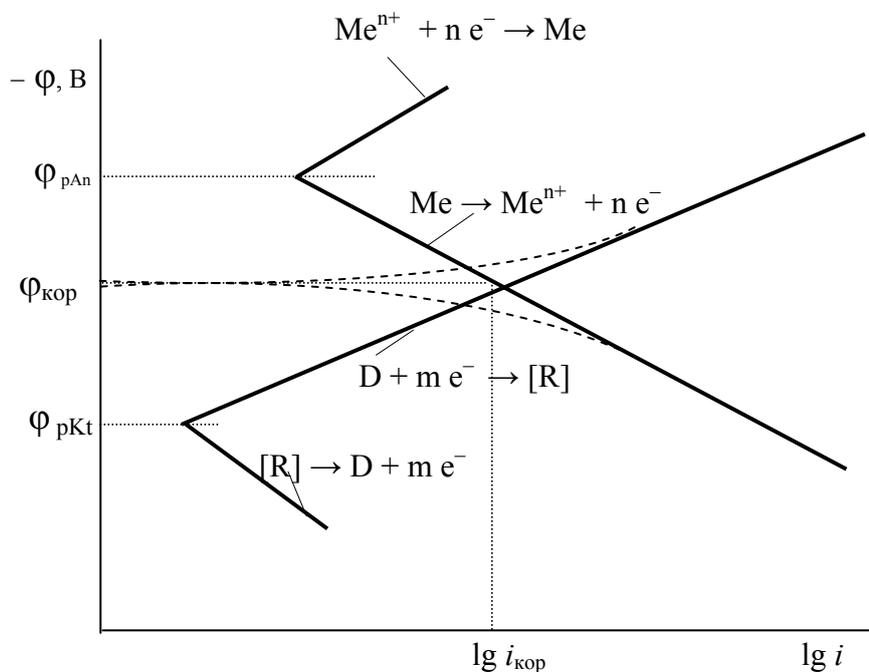


Рис.3.4. Поляризационная диаграмма:

D – частицы катодного депольаризатора в окисленной форме, R – частицы катодного депольаризатора в восстановленной форме

Именно он и является кинетической характеристикой процесса и в случае протекания коррозии по гомогенному механизму (площади анодного и катодного участков равны и коррозия носит равномерный характер) может быть использован для расчета скорости коррозии. При построении поляризационных диаграмм сначала, выдержав образец в среде до полной стабилизации его потенциала, определяют стационарный потенциал коррозии без наложения внешнего потенциала (тока). Далее, при помощи потенциостата смещают потенциал поверхности, например, в положительную сторону и по полученным данным строят анодную ветвь диаграммы в координатах потенциал – логарифм плотности тока (рис. 3.4). Затем, снова выдержав образец до стабилизации значения его потенциала и смещая потенциал принудительно в отрицательную сторону, аналогично получают катодную ветвь. Экстраполируют линейные (тафельные) участки диаграммы до взаимного пересечения. Абсцисса точки пересечения – логарифм плотности тока коррозии. Дальнейшей экстраполяцией тафельных участков до пересечения с линией, отвечающей равновесному значению потенциала катода (или анода), можно получить логарифм катодного (или анодного) тока обмена.

Очень удобно использовать поляризационные диаграммы для выявления лимитирующей стадии коррозионного процесса. Это имеет большое практическое значение при разработке антикоррозионных мероприятий. Выявив лимитирующую стадию процесса, следует использовать защитные средства, которые будут тормозить именно эту стадию.

В случаях, когда анодная поляризация существенно превышает катодную, а сопротивление электролита незначительно, лимитирующей стадией является анодная реакция (рис. 3.5 *a*). Потенциал коррозии близок к потенциалу катода разомкнутого контура. В этом случае говорят об «анодном контроле» процесса. Для подавления коррозии стремятся еще больше увеличить анодную поляризацию, например, подключив защищаемое изделие к отрицательному

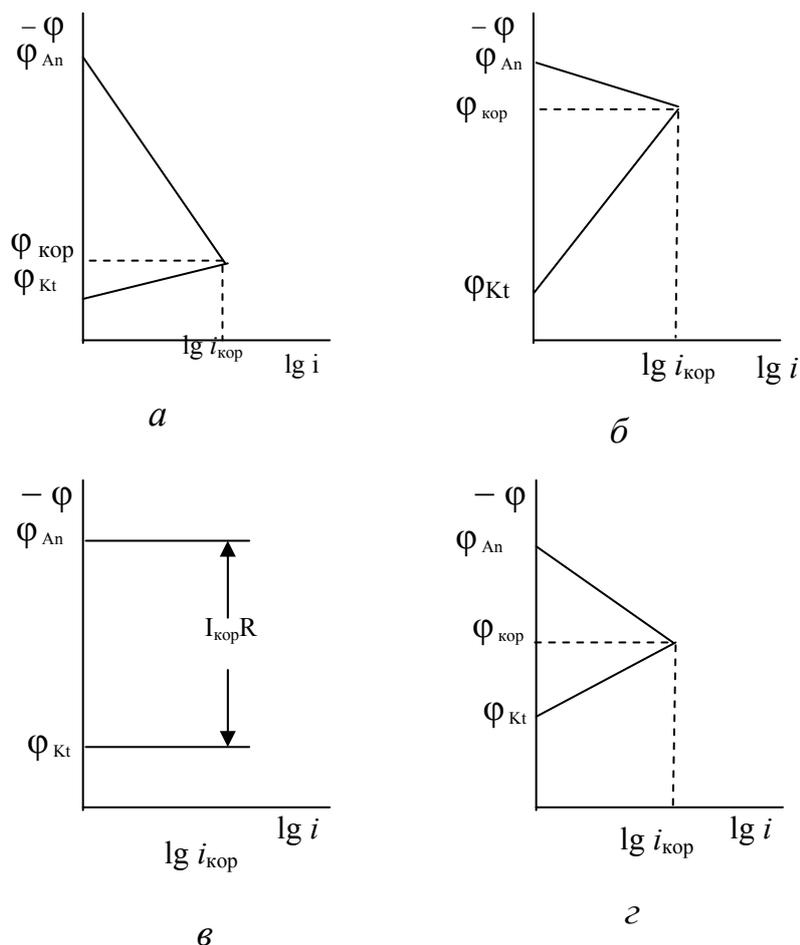


Рис. 3.5. Типы коррозионного контроля:
a – анодный; *б* – катодный; *в* – омический; *г* – смешанный

полюсу источника питания. В изделии за счет избытка электронов, полученных извне, подавляется анодная реакция. Положительный полюс при этом подключают к изделию, предназначенному для разрушения (анодному заземлению). Это – принцип катодной защиты, используемой для предупреждения коррозии трубопроводов и резервуаров.

Если катодная поляризация значительно больше анодной, а сопротивление электролита мало, лимитирующей является катодная реакция (рис. 3.5 *б*). Потенциал коррозии близок к потенциалу анода разомкнутого контура. Принято говорить о «катодном контроле» процесса. Естественно, что в этом случае стараются еще больше подавить катодную реакцию. Такая ситуация наблюдается часто при работе аппаратов с нейтральными или слабощелочными средами, когда

катодной реакцией является реакция восстановления кислорода. В технологической цепи перед такими аппаратами ставят деаэраторы – аппараты, в которых рабочую среду нагревают до температуры кипения с целью удаления из нее кислорода.

Если сопротивление среды оказывается высоким, поляризационная диаграмма может иметь вид, представленный на рис. 3.5 в, и говорят об «омическом контроле» – лимитирующей является стадия переноса зарядов. Этот случай характерен для эксплуатации магистральных трубопроводов. Поэтому изоляционные покрытия – основной метод предупреждения их разрушения вследствие коррозионных процессов: изоляционные материалы еще больше увеличивают сопротивление системы переносу зарядов по внутренней цепи (раствору почвенного электролита).

Наконец, при «смешанном контроле» (рис. 3.5 г) трудно выделить лимитирующую стадию процесса: приходится использовать комплексную защиту от коррозии, включающую несколько защитных мероприятий.

Анализ поляризационных диаграмм является удобным экспресс-методом, позволяющим относительно быстро сориентироваться в вопросах, связанных с кинетикой коррозионного процесса и, в частности, оценить механизм протекающего коррозионного процесса.

3.4. Общие представления о пассивном состоянии металлов

При эксплуатации металлов в реальных условиях встречаются случаи, когда коррозионная стойкость металла не соответствует его термодинамической устойчивости. Так, аппараты воздушного охлаждения, выполненные из сплавов на основе алюминия, безаварийно работают в контакте с атмосферой в условиях конденсации влаги воздуха. В то же время простейший термодинамический расчет показал бы, что алюминий в аэрированной влаге должен растворяться. Не происходит этого из-за того, что металлы способны пассивироваться



Рис. 3.6. Ломоносов Михаил Васильевич (1711–1765)

при определенных условиях. Под *пассивностью* понимают состояние повышенной коррозионной стойкости химически активных металлов, связанное с торможением анодного процесса. Впервые состояние пассивности описал в 1743 г. М.В.Ломоносов (рис. 3.6).

Большой вклад в теорию пассивного состояния внесли отечественные коррозионисты: В.Г. Акимов, Я.М. Колотыркин, А.Н. Фрумкин, Л.И. Фрейман, Н.Д. Томашов и др.

Возможны самые разные причины пассивности. В кислородсодержащих средах при пассивации кислород может сначала создавать на поверхности металла тонкий мономолекулярный адсорбционный слой, даже не полностью покрывающий всю поверхность. Затем толщина этого слоя может постепенно увеличиваться, слой приобретает аморфную, а затем кристаллическую структуру оксида, поверхность которого продолжает оставаться покрытой адсорбированным кислородом. Принято считать, что при полной пассивации скорость роста слоя равна скорости его растворения. Защитные свойства возникающих на поверхности слоев, обеспечивающих пассивное состояние, зависят от природы металла, потенциала, химического состава электролита и времени выдержки в нем металла, от ионной и электронной проводимости слоев, а также от возможного химического взаимодействия образовавшихся слоев с электролитом, причем наибольшее влияние на свойства таких слоев оказывает величина потенциала.

Возможны и другие причины пассивации. Так, при контакте свинца с раствором серной кислоты на поверхности металла образуется плотная пленка сульфата свинца, препятствующая протеканию электрохимической реакции. Ее формирование не связано с величиной

электродного потенциала. Тем не менее, она способствуют подавлению анодного процесса, т.е. пассивации.

За процессами, протекающими при пассивации, когда она определяется потенциалом поверхности, удобно наблюдать по поляризационным диаграммам (поляризационным кривым).

В идеальном случае, когда катодный процесс полностью подавлен, и потенциал коррозии совпадает с потенциалом анода, поляризационная диаграмма пассивирующегося металла приобретает вид, показанный на рис. 3.7.

Участок AB соответствует *активному анодному растворению* металла. На этом участке соблюдается тафелевская зависимость между потенциалом и током. Если бы металл не пассивировался, то после точки B анодная кривая соответствовала бы участку BC , на котором зависимость (3.14) продолжает соблюдаться. В точке B на поверхно-

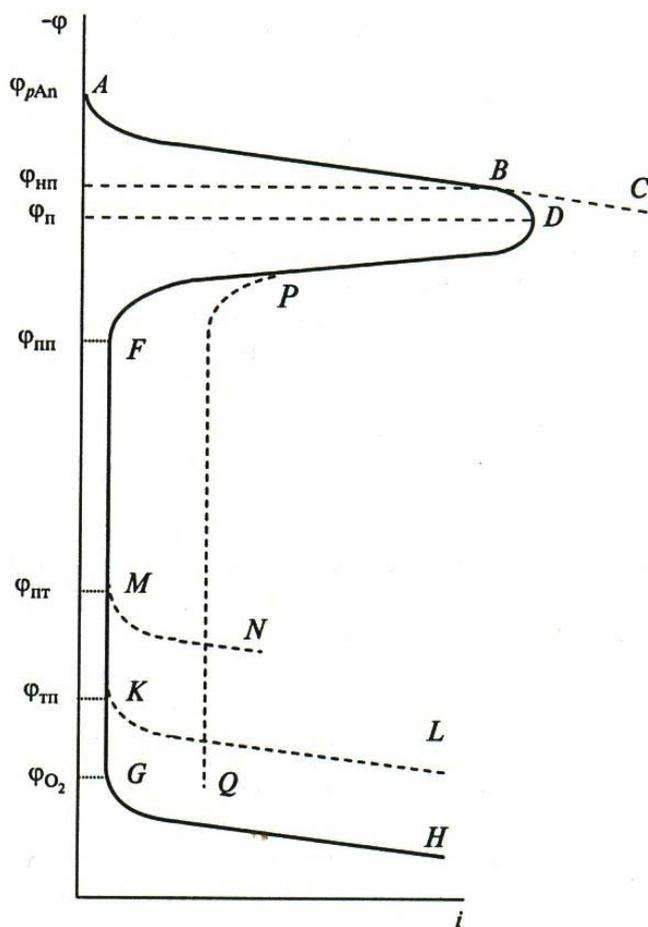
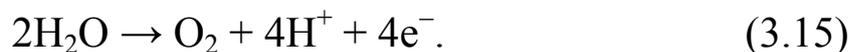


Рис. 3.7. Идеальная анодная поляризационная кривая пассивирующегося электрода

сти металла начинают образовываться защитные слои. Потенциал металла в точке B называется *потенциалом начала пассивации* φ_{np} . Поскольку пленка формируется постепенно и скорость ее образования сначала очень мала, влияние ее на первых стадиях формирования мало ощутимо: на участке BD наблюдается лишь небольшое отклонение поляризационной кривой от логарифмической зависимости. При этом процесс активного растворения все более тормозится за счет того, что площадь анода все более блокируется пассивной пленкой, защитные свойства которой возрастают. В точке D скорость анодного процесса достигает максимума. Потенциал электрода в точке D называется *потенциалом пассивации* φ_n . Начиная с этого момента, торможение анодного процесса превалирует над активным растворением анода. На участке DF , наряду со значительными площадями, покрытыми защитным слоем, продолжают существовать участки, свободные от него. Поскольку электродный потенциал слоя значительно положительнее потенциала незащищенной поверхности, защищенные участки начинают выполнять функцию катода, а незащищенные – анода. Это стимулирует процесс пассивации. Площадь катодных участков постепенно возрастает, а анодных – падает. На участке DF , несмотря на смещение потенциала в положительную область, плотность анодного тока падает. Это явление называется «самопассивацией». В точке F вся поверхность металла оказывается блокированной оксидной пленкой, защитные свойства которой достигают максимума. Потенциал металла в точке F называется *потенциалом полной пассивации* $\varphi_{пп}$. На участке FG устанавливается минимальный анодный ток, не зависящий от значения потенциала. Участок FG называется *участком пассивности*. На этом отрезке кривой толщина и защитные свойства оксидной пленки не меняются, скорость ее роста незначительна и равна скорости ее растворения в электролите. В точке G потенциал поверхности достигает значения, при котором возникает термодинамическая возможность выделения кислорода в соответствии с реакцией:



Начиная с этой точки, поляризационная кривая опять отвечает уравнению Тафеля. Ее ход определяется процессом выделения кислорода на границе раздела оксидная пленка / электролит. Растворения металла при этом, несмотря на увеличение анодного тока, не происходит, так как в анодном процессе окисляется не металл, а гидроксид-ионы (с образованием кислорода).

В случаях, если металл может проявлять разную степень окисления, или образует оксиды с разной кристаллической решеткой, на поляризационной кривой при значительных потенциалах появляется область *транспассивности* или *перепассивации* (отрезок *KL*). Потенциал *перепассивации* $\varphi_{\text{тп}}$ как правило отрицательнее потенциала выделения кислорода. Явление перепассивации часто связывают с образованием растворимых оксидов, в которых металл обычно проявляет более высокую степень окисления.

Характер анодной поляризационной кривой в существенной мере зависит от химического состава электролита. Так, при введении галогенид-ионов кривая принимает вид *ABFMN*. Галогенид-ионы способны вытеснять кислород с поверхности металла, и таким образом как бы пробивать пассивную пленку. Потенциал, при котором это происходит, называется *потенциалом пробоя* или *потенциалом питтингообразования* $\varphi_{\text{пт}}$. При достижении его разрушается не вся пленка, а лишь очень небольшие по площади участки. Разрушение металла на этих участках происходит очень быстро и развивается вглубь. При визуальном осмотре поверхности на ней можно видеть точки или маленькие ямки. Поэтому такое поражение называют *точечной коррозией* или, чаще, *питтинговой* (от английского слова. pit-ямка). На анодной кривой области питтингообразования отвечает отрезок *MN*.

Введение в электролит соединений, способных растворять пассивную пленку, способствует снижению ее защитных свойств. В этих условиях анодный ток даже на запассивированной поверхности будет

существенным и участок пассивного состояния будет характеризоваться отрезком PQ на анодной кривой.

Анализ анодных поляризационных кривых дает возможность относительно быстро оценить состояние, характерное для исследуемой пары металл-электролит. Следует учитывать, что приведенный на рис. 3.7 ход анодной кривой в реальных условиях получить не удастся: трудно представить себе ситуацию, когда катодный процесс полностью подавлен. Поэтому поляризационную диаграмму начинают строить не с равновесного потенциала анода, как это сделано для идеальной кривой, а с потенциала коррозии металла, который является ординатой точки пересечения анодной и катодной поляризационных кривых (рис. 3.8).

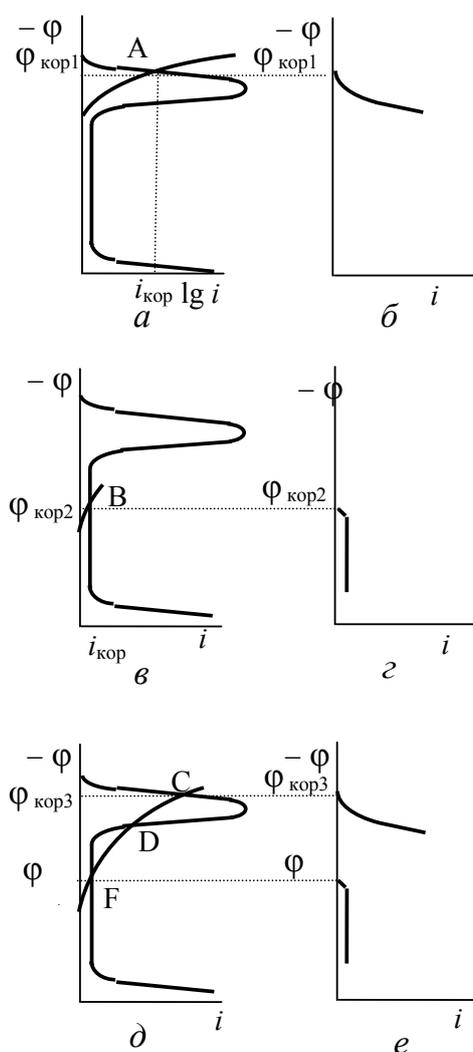


Рис. 3.8. Идеальные ($a, в, д$) и реальные ($б, г, е$) поляризационные диаграммы

При оценке устойчивости состояния, в котором находится металл, учитывают, что устойчивыми являются активное состояние, пассивное и область перепассивации. Поэтому если катодная поляризационная кривая пересекает анодную в точке A (рис. 3.8а), на поверхности металла устанавливается потенциал коррозии $\varphi_{\text{кор}1}$, соответствующий активному растворению металла. Именно этот потенциал и фиксируется как стационарный. С него начинают принудительную (от внешнего источника) поляризацию при снятии поляризационной анодной кривой. Реальная поляризационная кривая в этом случае имеет вид кривой на рис. 3.8б. Аналогично, если потенциал коррозии лежит в области пассивного состояния ($\varphi_{\text{кор}2}$), реальная поляризационная кривая имеет вид кривой на рис. 3.8г и т.д. Если на систему, находящуюся в устойчивом активном состоянии воздействовать внешним источником, отклонив ее потенциал в сторону положительных значений, перевести в пассивное состояние, а затем снять внешнее воздействие, то система со временем самопроизвольно вернется в активное состояние. То же будет и с любым другим устойчивым состоянием. Если же катодная кривая пересекает анодную в точках F , D , C система будет пребывать в неустойчивом активно-пассивном состоянии. Для него характерно наличие на поверхности как активных (анодных), так и пассивных (катодных) участков. Даже в отсутствие внешнего воздействия такая система будет стремиться из неустойчивого активно-пассивного состояния перейти в устойчивое активное или пассивное. При этом либо самопроизвольно активируются пассивные участки и потенциал поверхности достигает значения $\varphi_{\text{кор}3}$, либо пассивируются активные участки и потенциал поверхности устанавливается на уровне $\varphi_{\text{кор}4}$. То же произойдет и при внешнем воздействии. Так, если электрод, находящийся в активно-пассивном состоянии, поляризовать принудительно, сместив в положительную сторону значение его потенциала, а затем снять внешнее воздействие, поверхность запассивируется и приобретет потенциал $\varphi_{\text{кор}4}$, т.е. попадет в область пассивного состояния. Это состояние сохранится и после снятия внешне-

го воздействия. Как правило на поверхности металла, для которого характерная диаграмма типа 3.8₂, реализуется язвенная коррозия или какое-либо другое локальное поражение.

Изменить потенциал металла можно самыми разными способами. Помимо использования внешнего источника, можно воздействовать на характер среды, меняя, например, ее кислотность или вводить в сам металл при выплавке другие элементы, то есть легировать. Существуют и другие способы. Так можно сместить потенциал металла и в область отрицательных, и в область положительных значений. Принудительное (от внешнего источника) смещение потенциала в область отрицательных значений (катодная поляризация) вполне естественно должно вести к подавлению анодного процесса: равновесие в основной электродной реакции (2.8) смещается влево. Этот прием лежит в основе *катодной защиты* – одного из методов подавления коррозии трубопроводов и резервуаров. Анализ анодной поляризационной кривой (рис. 3.7) свидетельствует о том, что и анодная поляризация, т.е. смещение потенциала металла в область положительных значений, тоже может привести к повышению его стойкости к коррозии, если в этом случае на поверхности металла установится потенциал, отвечающий пассивному состоянию. Принудительное смещение потенциала металла в сторону положительных значений, приводящее к подавлению анодного процесса за счет пассивации, лежит в основе *анодной защиты*. Ее используют обычно для металлоконструкций из



коррозионностойких материалов, работающих в агрессивных средах. Принцип анодной защиты разработал советский коррозионист-электрохимик Я.М. Колотыркин (рис. 3.9).

Коррозионная стойкость нержавеющей сталей, сплавов, широко используемых для

Рис. 3.9. Колотыркин Яков Михайлович (1910–1995)

изготовления оборудования нефтегазового комплекса, определяется именно пассивным состоянием этих материалов.

3.5. Локальная коррозия трубопроводов и резервуаров

Локальные поражения трубопроводов и резервуаров чаще всего возникают при нарушении пассивного состояния.

Язвенная коррозия (рис. 3.10) распространяется в местах с локализованными анодными и катодными участками.

Язвы могут располагаться в местах с фиксированным неравномерным подводом кислорода (пары дифференциальной аэрации), на участках под популяциями бактерий, в зонах воздействия блуждающих токов, в дефектах изоляционного покрытия и проч. Язвы опаснее чем общая коррозия. Их развитие, не выявленное при дефектоскопии трубопровода, может привести к возникновению свища.

Питтинговая коррозия – это наиболее распространенный вид локального разрушения металла, связанный с нарушением пассивного состояния на очень незначительной по площади поверхности. Он развивается на сталях, которые в условиях эксплуатации пассивны. На днищах резервуаров и поверхности трубопровода причиной пассивного состояния могут служить плотные отложения продуктов коррозии и солей. На рис. 3.11 показан участок трубопровода, пораженный питтинговой коррозией.

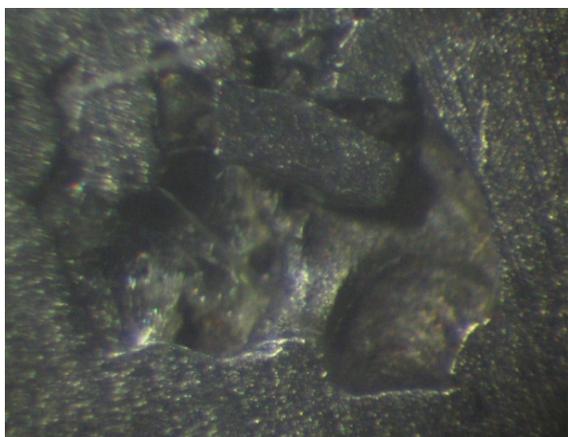


Рис. 3.10. Язвенное поражение трубопровода



Рис. 3.11. Питтинговая коррозия на поверхности трубопровода

Процесс питтингообразования условно можно разбить на три этапа: зарождение, начальный рост и стабильный рост питтинга. На углеродистых и низколегированных сталях суть процессов, происходящих при питтингообразовании можно описать следующим образом. Даже при незначительном повышении рН почвенного электролита или подтоварной воды ($\text{pH} > 7$) из него выпадают соли жесткости, которые образуют на металлической поверхности пористые отложения. В состав отложений могут входить также продукты коррозии. Образовавшиеся отложения тормозят подвод к поверхности металла кислорода, а также анодный процесс, то есть пассивируют поверхность углеродистой стали. На стадии зарождения питтинга на наиболее несовершенных участках поверхности металла (границы зерен, границы включений) происходит локальное разрушение отложений, продуктов коррозии, оголяется очень небольшой по площади участок металла, который начинает растворяться. Образуется «предпиттинг», который еще имеет возможность запассивироваться. Над его поверхностью продолжает оставаться слой отложений. Пассивация «предпиттинга» возможна, если в нем не наблюдается заметного изменения состава среды. Однако, поскольку подвод кислорода под слой отложений затруднен, в дефекте начинает локализоваться анодный процесс и рН среды в нем падает: известно, что окисление сопровождается понижением значения рН, а восстановление – повышением. Величина рН электролита в вершине питтинга может достигать значений 1,0–3,0. Отрицательно заряженные ионы, и прежде всего ионы Cl^- , мигрируют в область «предпиттинга», чтобы скомпенсировать образовавшиеся положительные заряды ионов металла и не дают запассивироваться растворяющейся вершине питтинга. Возникает гальванический элемент, в котором роль анода выполняет вершина питтинга, а катода – покрытая отложениями поверхность. Поскольку площадь анодных участков несоизмеримо меньше площади катодных, идет очень быстрое их растворение. Питтинг растет вглубь с высокой скоростью. Глубина питтингов на трубопроводах может дости-

гать 5 мм. Питтинги могут иметь самую разную форму. Из-за быстрого распространения и малых геометрических размеров питтинговую коррозию очень трудно зафиксировать при дефектоскопии. Быстрое развитие питтингов может, как и язвенная коррозия, привести к образованию свища. Скорость развития питтинга на порядок выше скорости общей коррозии и в глинистых почвах составляет примерно 0,25–0,30 мм/год [8]. Наблюдается неприятная закономерность: чем большее количество питтингов приходится на единицу поверхности трубопровода, тем они глубже.

Другим видом локального поражения, имеющим сходную природу, является *щелевая коррозия*. Она чаще всего поражает болтовые соединения, развивается в зазорах между элементами металлоконструкций, а также под отложениями. На магистральных трубопроводах она практически не встречается. При эксплуатации резервуаров ее можно наблюдать на болтовых соединениях приемо-раздаточного и завистного патрубка, люка-лаза, на днище под отложениями. На рис. 3.12 показаны участки болтового соединения, на которых обычно возникает щелевая коррозия. Механизм щелевой коррозии сходен с механизмом питтинговой коррозии с той лишь разницей, что при щелевой коррозии щель не является результатом коррозионного процесса. Ею может быть пространство под донными отложениями в резервуаре, под шайбами, прокладками и проч. В таких участках образуется застойная зона, подвод кислорода в которую затруднен. Воз-

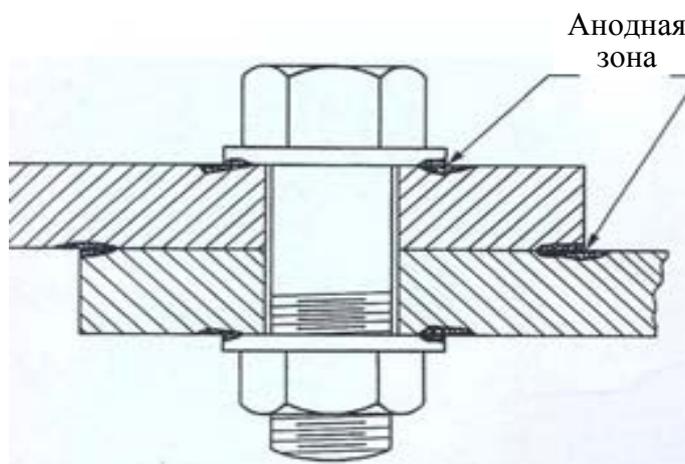


Рис. 3.12. Щелевая коррозия болтового соединения

никает концентрационный гальванический элемент. Поэтому в вершине зазора, как и в вершине питтинга, локализуется анодный процесс, а на поверхности металла – катодный. Поскольку площадь анодных участков несоизмеримо меньше площади катодных, скорость растворения металла при щелевой коррозии очень высока. Особенно опасна щелевая коррозия для металлов, которые в процессе эксплуатации находятся в пассивном состоянии. В резервуарах это – оцинкованный крепеж, алюминиевый замерный люк. Кислорода, проникшего в щель не достаточно для смещения потенциала поверхности металла в область пассивного состояния. На рис. 3.13 показан болт, подвергшийся щелевой коррозии, после 10 лет эксплуатации.

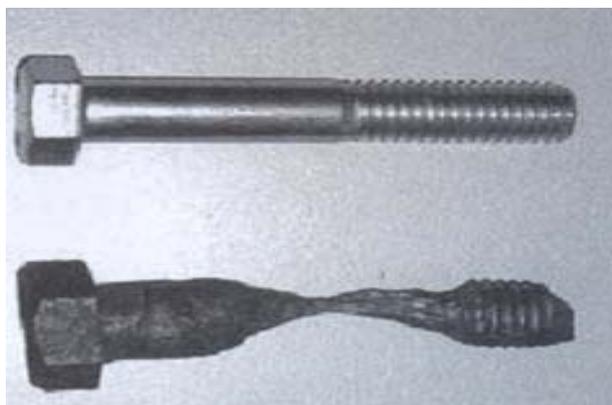


Рис. 3.13. Болт, подвергшийся щелевой коррозии

Подпленочная коррозия (рис. 3.14) поражает как трубопроводы, так и резервуары.



а



б

Рис. 3.14. Подпленочная коррозия:
а) трубопровода, б) резервуара

Она развивается по тому же механизму, что и щелевая и питтинговая коррозия на поверхности металла, защищенного изоляционным покрытием. Инициатором разрушения служит дефект в покрытии, который превращается в анодный участок с ограниченным доступом кислорода. Катодные участки – с покрытием. Подпленочная коррозия может распространяться как параллельно поверхности металла и отрывать изоляцию, так и вглубь, образуя глубокие язвы. Опасность этого вида поражения часто усугубляется тем, что под отслоившейся изоляцией поселяются колонии бактерий. Это приводит к дополнительному усилению коррозионных процессов из-за высокой агрессивности продуктов жизнедеятельности бактерий.

Коррозионное растрескивание является наиболее опасным видом коррозии (рис. 3.15). Оно связано с появлением трещин в металле, которые распространяются, как правило, с поверхности. Этот вид разрушения опасен еще и тем, что на начальной стадии роста трещины (когда еще можно принять превентивные меры, например, вырезать пораженный участок металлоконструкции) обнаружить поражение металла очень трудно. Это объясняется тем, что на поверхности отсутствуют продукты коррозии, существенного изменения свойств металла также не наблюдается. Достигнув критических размеров, трещина растет лавинно и это неизбежно приводит к отказу оборудования. Коррозионное растрескивание относится к так называемым *коррозионно-механическим* разрушениям, так как для его реализации мало только контакта металла с коррозионной средой, необходимо еще

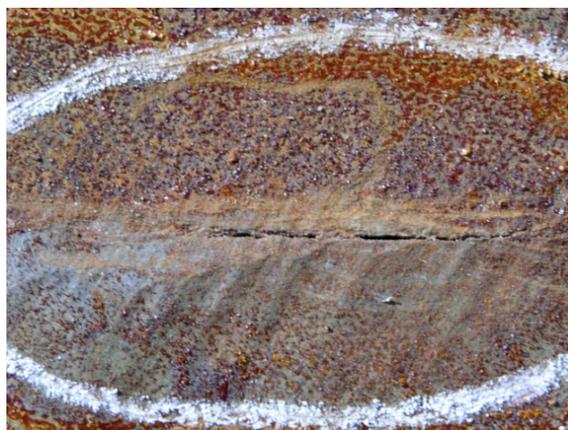


Рис. 3.15. Коррозионная трещина в зоне термического влияния на трубопроводе

действие растягивающих напряжений. Причем, если уровень этих напряжений не превышает расчетный, допустимый, разрушения не происходит. Расчетный уровень напряжений всегда значительно меньше предела текучести материала. Если металл конструкции не имеет на поверхности или в объеме дефектов, конструкция, в которой уровень напряжений не превышает допустимый, успешно эксплуатируется в течение всего срока службы даже при наличии контакта с агрессивной средой. При появлении на поверхности металла дефекта, например, коррозионной язвы, питтинга или просто механического повреждения ситуация меняется принципиально. В вершине дефекта создается концентрация напряжений, уровень которых может превысить допустимый для данной металлоконструкции (рис. 3.16).

Реальное напряжение в вершине концентратора вычисляется по формуле:

$$\sigma_k = \sigma K, \quad (3.16)$$

где σ_k – напряжение в вершине дефекта, σ – напряжение в бездефектном металле; K – коэффициент интенсивности напряжений.

Коэффициент интенсивности напряжений тем выше, чем острее и длиннее дефект:

$$K = \sqrt{\frac{2l}{r}}, \quad (3.17)$$

где l – длина дефекта, r – радиус закругления в вершине дефекта.

Такая концентрация напряжений в вершине дефекта, даже при невысоких средних рабочих напряжениях, вызывает развитие локаль-

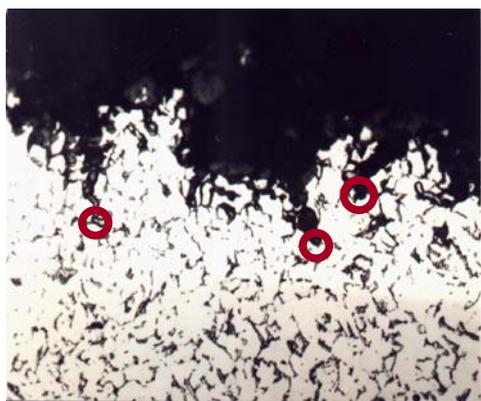


Рис. 3.16. Вершина коррозионной язвы является концентратором напряжений

ной пластической деформации. Исчерпание возможностей этой деформации приводит к разрушению. Развитие локальной пластической деформации в основании движущейся трещины следует рассматривать как первую стадию разрушения. Эта деформация, поглощающая энергию, ограничивает скорость движения трещины и может даже привести к ее торможению. Если же трещине удастся достигнуть некоторых критических, характерных для данных условий размеров, наступает вторая стадия разрушения. Это – лавинный, неуправляемый, рост трещины. Он протекает практически без пластической деформации и приводит, в конечном итоге, к разрушению металлоконструкции. Таким образом, главным фактором, определяющим стойкость металла к развитию трещины, является величина пластической деформации в вершине трещины и соответственно работа, затрачиваемая на эту деформацию. В мягкой и вязкой стали, например, 12Х18Н10Т, зона деформации существенная, поэтому чувствительность к действию концентратора относительно мала. Наводороживание снижает способность стали к пластической деформации, а следовательно, и сопротивление разрушению в основании концентратора. Склонность к упрочнению при деформации также снижает размеры деформируемой зоны. *Если появление дефекта – концентратора напряжений связано с коррозионным процессом или коррозионный процесс приводит к изменению свойств металла, трещина считается коррозионной.* При развитии коррозионной трещины определяющими являются те же факторы, связанные с развитием деформации в основании концентратора. Характер взаимодействия металла с коррозионной средой оказывает весьма существенное влияние на этот процесс. Как правило, развитие коррозионной трещины связывают с тремя сопряженными явлениями: анодным растворением адсорбционным снижением прочности и водородным охрупчиванием.

На стадии анодного растворения на поверхности металла в связи с локализацией анодного процесса появляется концентратор напря-

жений. При питтинговой коррозии – это питтинг на пассивной поверхности металла, при межкристаллитной – локально пораженные границы зерен, при язвенной – сама язва. В случае, если острая локализация анодной реакции в вершине растворенного участка уменьшает радиус концентратора, зона пластической деформации уменьшается и повышается вероятность бездеформационного лавинного разрушения. Если же характер коррозионного процесса таков, что коррозионная среда увеличивает радиус концентратора, то следует ожидать медленного развития трещины с существенной пластической деформацией.

Стадия адсорбционного снижения прочности связана с тем, что при абсорбции ионов раствора поверхностью металла наблюдается некоторое ослабление межатомных связей в металле. Это, вероятно, должно привести и к снижению работы развития трещины. Наконец, *стадия водородного охрупчивания* приводит к существенному снижению возможности пластической деформации металла и таким образом способствует лавинному развитию трещины.

Различают хлоридное, межкристаллитное, щелочное, сероводородное, водородное растрескивание, и ряд других. Первые два вида поражений характерны для нержавеющей сталей и не встречаются при эксплуатации трубопроводов и резервуаров. Сероводородное коррозионное растрескивание (СКР) и водородное ступенчатое растрескивание встречаются как на трубопроводах, так и резервуарах довольно часто. Особенно страдают от СКР зоны термического влияния сварных соединений.

При развитии сероводородного коррозионного растрескивания (СКР) основной стадией является наводороживание, сопровождающееся сильным снижением пластичности стали. Водород выделяется вследствие электродной реакции, протекающей на поверхности металла, которую в общем виде можно выразить уравнением:



Выделяющийся атомарный водород частично молизуется, превращаясь в газ, и уходит из зоны реакции, а частично проникает в металл, снижая его пластичность. При таком характере взаимодействия металла со средой, любой дефект, даже небольшое механическое повреждение, представляет опасность: деформации металла практически не наблюдается и трещина развивается лавинно даже при незначительной концентрации напряжений. Соответственно инкубационный период СКР может быть совсем небольшим, иногда – это несколько часов. Долом металла носит хрупкий характер.

В случаях, когда сталь не испытывает существенных внешних растягивающих напряжений в присутствии сероводорода она часто подвергается другому, менее опасному, чем СКР виду поражения – *водородному ступенчатому растрескиванию* (рис. 3.17). Концентрактором напряжений в этом случае служит внутренний дефект, и трещина развивается за счет реализации внутренних микронапряжений. Развиваются такие трещины также в хрупком металле в параллельных плоскостях, затем объединяться в ступеньки. Объединенные в ступеньки трещины могут привести к разрушению всей металлоконструкции. При этом причиной водородного ступенчатого растрескивания может быть не только взаимодействие металла с сероводородом, но любые причины, вызывающие наводороживание стали. Наводороживание металла проявляется не только в сероводородсодержащих нефтях, но и при транспортировке жидкого аммиака, в щелочных средах. В последних механизм наводороживания связан с особенностями протекания электрохимического процесса.

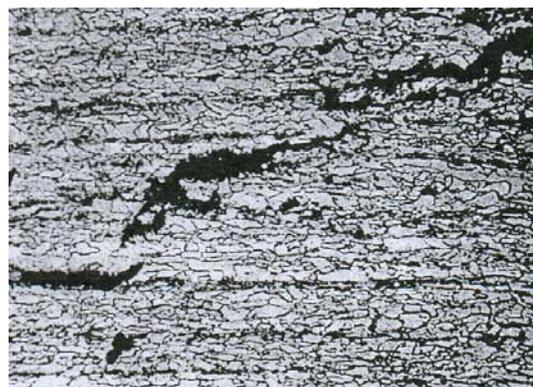
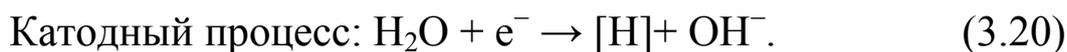
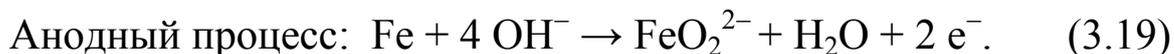


Рис. 3.17. Водородное ступенчатое растрескивание



Очевидно, что при коррозии металла в щелочных средах в результате катодного процесса выделяется атомарный водород, который может проникать в металл и охрупчивать его. При этом наводороживание металла протекает значительно менее интенсивно, чем в сероводородсодержащих и соответственно опасность коррозионного растрескивания меньше. Поэтому одним из нормативных документов выделяются следующие признаки наличия на участках трассы магистрального трубопровода опасности наводороживания трубных секций, которые обнаруживают при шурфовании [10]:

- стабильное наличие запаха сероводорода;
- стабильное наличие запаха нашатыря;
- присутствие в грунте бикарбонатных соединений.

К участкам высокой степени опасности относят участки с наличием всех трех вышеуказанных признаков. К участкам повышенной степени опасности относятся участки с наличием любых двух вышеуказанных признаков.

В 80-х годах прошлого столетия в нашей стране заговорили о стресс-коррозии или коррозионном растрескивании поднапряжением (КРН) магистральных газопроводов (рис. 3.18).

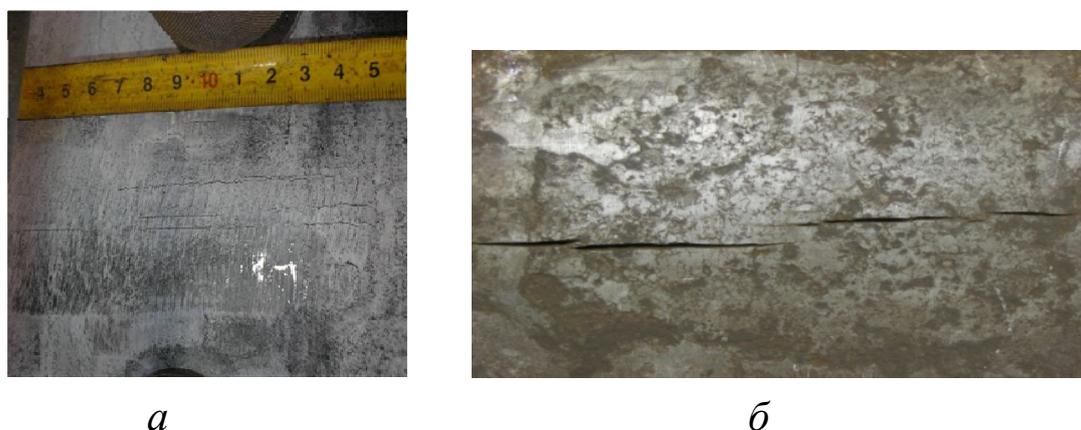


Рис. 3.18. Коррозионное растрескивание на участке трубопровода:
a – мелкие трещины на поверхности трубы, *б* – магистральная трещина [10]

За период 1986–2000 годов у нас было зафиксировано 96 аварий на газопроводах, связанных с коррозионным растрескиванием, из них 54 – за 1995–2000 годы. Этот вид коррозионного поражения характерен для газопроводов, давление в которых превышает 30 атм, и не встречалось на нефтепроводах и газопроводах низкого давления.

Стресс-коррозия появляется на поверхности трубы в виде сетки мелких трещин (рис. 3.18 а), ориентированных вдоль оси трубы, которые могут переходить в магистральную трещину, приводящую к отказу (рис. 3.18 б). Максимальная длина зоны, по которым распространяется такая сетка доходит до 11 м (поражается вся труба), ширина – до половины окружности трубы. Большинство участков, на которых были обнаружены группы трещин, располагались в зоне термического влияния сварного соединения. Чаще всего они поражают нижнюю полуокружность трубы [9]. Исследователи коррозионного растрескивания магистральных трубопроводов выделяют три группы факторов, влияющих на возникновение этого вида поражений [10]:

- металлургические и технологические (химический состав труб, способ выплавки, способ производства трубного проката и др.);
- характер и уровень напряженно-деформированного состояния;
- внешние (специфика грунта, состав грунтового электролита, материал защитного покрытия, его состав и способ нанесения, температура транспортируемого газа, параметры применяемой электрохимической защиты).

Вопросы влияния структурно-фазового состояния, химического состава сталей и способов выплавки на ее стойкость к коррозии и коррозионному растрескиванию будут нами рассмотрены в следующей главе. Что касается внешних факторов, то было обнаружено, что стресс-коррозия начинается на внешней поверхности катодно-поляризованных трубы чаще всего в местах с нарушенным покрытием. Катодная защита, которая используется для подавления коррозии на участках с нарушенной изоляцией, тормозит анодный процесс рас-

творения металла и активизирует катодный, например, восстановления кислорода:



В присутствии этих ионов CO_2 , входящий в состав почвенного электролита, превращается в карбонат- и бикарбонат-ионы:



Именно эти ионы, как правило, обнаруживались непосредственно рядом с участком поражения КРН.

Отмечено, что диапазон потенциалов трубопроводов, на которых встречалась стресс-коррозия лежал положительнее оптимального потенциала катодной защиты (см. рубрику 7.3), но отрицательнее, чем потенциал коррозии [10].

Опыт эксплуатации магистральных трубопроводов продемонстрировал интересную закономерность. Коррозионные дефекты неравномерно распределены по длине трубопровода и развиваются с разной скоростью. Основная часть развивающихся дефектов расположена на относительно коротких участках с плотным скоплением коррозионных поражений [11]. Установлено, что положение этих участков зависит от многих факторов (около 10). Главными из них является, в первую очередь, состояние изоляционного покрытия и время эксплуатации трубопровода. Но в число значимых факторов входят также, связанные с характеристиками грунта, в котором уложен трубопровод.

Вопросы и упражнения

1. Какие вы знаете кинетические характеристики электрохимической коррозии?
2. Что такое скорость коррозии: а) массовый показатель и б) глубинный показатель? Укажите единицы измерения каждого из них.

3. Плотность тока коррозии железа в некоторой среде $0,2 \text{ А/м}^2$. Какова скорость коррозии железа в этой среде? Определите массовый и глубинный показатели скорости. При решении задачи принять, что коррозия железа – общая равномерная; ионизации металла соответствует реакция $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$. Плотность железа $7,87 \text{ г/см}^3$.

4. Почему при протекании тока в гальваническом элементе потенциал анода смещается в сторону положительных значений, а катода – в сторону отрицательных? Укажите все известные вам причины. Как называется это явление?

5. Что такое поляризация? Каковы основные причины ее возникновения?

6. Что такое а) активационная поляризация, б) концентрационная поляризация?

7. Как влияет перемешивание раствора на величину концентрационной поляризации? Почему?

8. Определите величину анодной поляризации медного электрода при 298К , если известно, что благодаря диффузионным процессам активная концентрация ионов меди в области двойного электрического слоя отличается от активной концентрации ионов меди в объеме электролита в 100 раз. Величиной перенапряжения ионизации металла и перенапряжением сопротивления электролита пренебречь.

9. Потенциал коррозии, измеренный на марганцевой пластинке в растворе электролита с $\text{pH} = 8$ равен $-0,8 \text{ В}$. Определите величину анодной и катодной поляризации коррозионного элемента, приняв что коррозия марганца идет с кислородной деполяризацией. $\text{PP}_{\text{Mn}(\text{OH})_2} = 1,9 \cdot 10^{-13}$.

10. Как строят поляризационные диаграммы при помощи потенциостата? Как по ним определяют потенциал коррозии?

11. Какая стадия коррозионного процесса называется лимитирующей? Какое практическое значение имеет выявление лимитирующей стадии коррозионного процесса?

12. Какая стадия коррозионного процесса является лимитирующей, если для его подавления используют катодную защиту? Нарисуйте поляризационную диаграмму, соответствующую такому процессу.

13. Как выглядит поляризационная диаграмма металла, у которого процесс коррозии идет с преимущественным: а) анодным контролем, б) катодным контролем, в) омическим контролем, г) смешанным контролем? Какие методы можно предложить для защиты такого металла от коррозии в каждом конкретном случае?

14. Что такое пассивность?

15. Перечислите возможные причины пассивации металла. Приведите пример металла, пассивного в атмосферных условиях.

16. Как выглядит идеальная анодная кривая пассивирующегося металла? Укажите на ней точку, соответствующую: а) началу пассивации, б) пассивации, в) полной пассивации, г) питтингообразованию, д) перепассивации.

17. Как выглядит реальная анодная кривая металла, для которого в данной среде характерно явление: а) пассивации, б) активного растворения, в) питтингообразования, г) транспассивности?

18. Какие виды локальной коррозии реализуются при эксплуатации а) трубопроводов, б) резервуаров?
19. При каких условиях возможна пассивация поверхности трубопровода или резервуара?
20. Опишите основные стадии развития питтинга. Что происходит на каждой из этих стадий?
21. Что представляет собой щелевая коррозия? Какие элементы резервуаров она поражает?
22. Опишите сущность подпленочной коррозии.
23. Почему коррозионное растрескивание считается наиболее опасным видом коррозионного поражения?
24. Что такое концентратор напряжений? Какие дефекты могут выполнять эту роль?
25. Какие три сопряженных явления характерны для развития коррозионного растрескивания?
26. Какие виды коррозионного растрескивания вам известны? Какие из них наиболее характерны для трубопроводов и резервуаров?
27. Опишите возможные последствия наводороживания металла трубопровода. Что, на ваш взгляд, может служить причиной такого явления?
28. Что представляет собой явление, известное как «стресс-коррозия»? Как выглядит поражение? Какие факторы влияют на его развитие?

Глава 4

ОСОБЕННОСТИ КОРРОЗИИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПОЧВ И ГРУНТОВ, БЛУЖДАЮЩИХ ТОКОВ. БИОКОРРОЗИЯ

4.1. Общие закономерности коррозии под действием почв и грунтов

Магистральные трубопроводы, как правило, являются заглубленными системами. Основной средой, окружающей их, являются почвы и грунты.

Почва – это самый поверхностный слой суши земного шара, возникший в результате изменения горных пород под воздействием живых и мертвых организмов (растительности, животных, микроорганизмов), солнечного тепла и атмосферных осадков. Важнейшим свойством почвы является ее плодородие, т.е. способность обеспечивать рост и развитие растений. Под словом «грунт» (от немецкого grund – основа, почва) понимают горные породы (включая почвы), техногенные образования, представляющие собой многокомпонентную и многообразную геологическую систему и являющиеся объектом инженерно-хозяйственной деятельности человека. Коррозия под действием почв и грунтов имеет ряд характерных особенностей.

Почвы и грунты содержат в своем составе влагу – почвенный или грунтовый электролит. Соответственно коррозия магистральных трубопроводов по своему механизму относится к электрохимической коррозии. Грунтовый электролит «пропитывает» грунт, содержится в его порах. Поэтому на коррозию трубопроводов большое влияние оказывает *влажность грунта*. Грунт может, в большей и меньшей степени обеспечивать перенос зарядов по внутренней цепи. Поэтому на коррозию трубопроводов существенно влияет *проводимость или удельное сопротивление грунтов*. Весьма существенное влияние на коррозионную ситуацию оказывают *химический состав грунтового воздуха, грунтового электролита и температура стенки*

трубопровода. Основными катодным деполяризатором при коррозии трубопроводов является кислород. Поэтому содержание его в грунте, возможность подвода к поверхности металла является весьма существенным фактором коррозионного процесса. Аварии по причине почвенной коррозии наблюдаются на поздних этапах эксплуатации трубопроводов и становятся тем более вероятными и опасными, чем дольше эксплуатируется трубопровод. Весьма важным фактором, влияющим на коррозию трубопроводов под действием почв и грунтов, является присутствие в них *микроорганизмов*, деятельность которых может весьма существенно сказываться на кинетике коррозионного процесса. *Блуждающие токи*, появляющиеся вблизи железнодорожных путей, токи наводки от линий электропередач пересекающих воздушное пространство непосредственно над трубопроводом, также вызывают сильное коррозионное поражение трубопроводов.

Исследования состояния магистральных трубопроводов, выполненные ВНИИСТ в 60–70-х годах прошлого столетия, показали, что интенсивность коррозии внешней поверхности трубопроводов зависит как от физического состояния и химического состава грунта, так и от климатических условий, которые существенно влияют на температуру, влажность, химические и микробиологические процессы [12]. Представляется целесообразным рассмотреть роль отдельных факторов в процессе коррозии под действием почв и грунтов.

Удельное сопротивление почв и грунтов и их коррозивность

В течение долгого времени удельное сопротивление грунта считалось основной характеристикой его коррозивности. До сих пор сохраняет популярность старая (Акимов-Томашов) пятибалльная классификация коррозионной активности почв по их удельной электропроводности или сопротивлению. В соответствии с ней агрессивность почв может быть особо высокой (ρ до 5 Ом·м), высокой ($5 < \rho < 10$ Ом·м), повышенной ($10 < \rho < 20$ Ом·м), средней ($20 < \rho <$

< 100 Ом·м) и низкой (свыше 100 Ом·м) [13]. В современных нормативных документах электросопротивление грунта также иногда рассматривается как основная характеристика его коррозионной агрессивности. Так, в соответствии с ГОСТ 9.602–2005 коррозионная агрессивность грунта считается низкой при удельном сопротивлении свыше 50 Ом·м, средней при сопротивлении от 20 до 50 Ом·м и высокой – до 20 Ом·м [14]. Действительно, еще в 50-х годах прошлого столетия В.Ф. Негреев привел данные по доле сквозных язв в общем числе коррозионных поражений трубопровода в зависимости от удельного сопротивления почв (рис. 4.1).

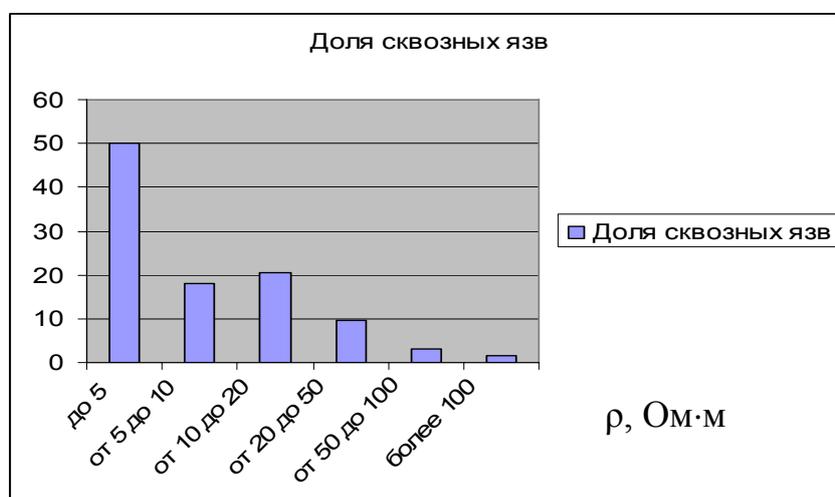


Рис. 4.1. Зависимость доли сквозных язв в трубопроводе от удельного сопротивления грунта [15]

Определение удельного сопротивления грунта проводят в трассовых или лабораторных условиях в соответствии с рекомендациями ГОСТ 9.602–2005, измеряя силу тока между соседними электродами, находящимися в исследуемом грунте, которые поляризуют от внешнего источника.

Несмотря на то, что удельное электрическое сопротивление грунта, безусловно, является характеристикой его коррозионной агрессивности, полностью полагаться на эту характеристику, оценивая коррозионность грунта, нельзя. Во-первых, грунт обратной засыпки

трубопровода может отличаться от естественного грунта плотностью, влагосодержанием и другими характеристиками, а следовательно, и удельным сопротивлением. Удельное электрическое сопротивление грунта очень сильно зависит от времени года: весной и осенью, в период дождей, оно будет падать, в засушливую летнюю погоду – возрастать. На нем будут сказываться погодные условия: дожди, заморозки и др. Сельскохозяйственные мероприятия, например, внесение в почву минеральных удобрений, также могут изменить сопротивление грунта по сравнению с тем, что было измерено при прокладке трубопровода. Все это связано с тем, что удельное электрическое сопротивление грунта является комплексной характеристикой, зависящей от очень многих факторов: влажности, содержания в грунте солей, температуры, структуры, гранулометрического состава грунта и других факторов. Поэтому имеет смысл остановиться подробнее на каждом из этих факторов, тем более, что некоторые из них, например, температура стенки трубопровода, может не только влиять на удельное электрическое сопротивление грунта, но и оказывать влияние на развитие коррозии самостоятельно.

Структура и гранулометрический состав грунта

Под структурой грунта понимают пространственную организацию компонентов грунта, характеризующуюся совокупностью морфологических (размер, форма частиц, их количественное соотношение), геометрических (пространственная композиция структурных элементов) и энергетических признаков (тип структурных связей и общая энергия структуры) и определяющуюся составом, количественным соотношением и взаимодействием компонентов грунта. В зависимости от характера структурных связей грунты подразделяют на *скальные* (с жесткими структурными связями), *дисперсные* (с механическими и водно-коллоидными структурными связями) и *мерзлые* (с криогенными структурными связями) [16]. Основная доля магист-

ральных трубопроводов проложена по дисперсным грунтам. Именно их коррозионная агрессивность представляет наибольший интерес. Коррозивность грунтов зависит от многих факторов, каждый из которых, так или иначе, влияет на способность грунта удерживать влагу и кислород. Это и понятно: без влаги при температурах эксплуатации трубопровода коррозия не протекает. Кислород в условиях коррозии под действием грунтов является главным катодным деполяризатором. Весьма существенными при оценке коррозивности являются такие характеристики грунтов, как *плотность и пористость*. *Плотность грунта – это масса единицы объема совершенно сухого грунта в естественном состоянии*. У минеральных грунтов плотность обычно составляет 0,9–1,8 г/см³, у органических – порядка 0,15–0,4 г/см³. *Под пористостью грунта понимают суммарный объем всех пор и промежутков между частицами твердой фазы*. Пористость грунта выражается в процентах. Для минеральных грунтов характерна пористость от 28 до 85 %, для органических – 80–90 %. Очевидно, что при прочих равных условиях органические грунты характеризуются меньшей плотностью и большей пористостью. Этим объясняется более высокая коррозионная агрессивность грунтов органического происхождения. Поры в грунтах могут быть разными по форме и размерам. Поры в виде мелких капилляров и крупные поры, не обладающие капиллярными свойствами, должны по-разному удерживать влагу и газы. Однако при рассмотрении коррозионной агрессивности грунтов характер и размеры пор обычно не учитывают, а пользуются интегральными характеристиками (пористостью и плотностью). Плотность и пористость грунта могут меняться в процессе эксплуатации трубопровода. Более того, после укладки трубопровода и его засыпки грунт непосредственно рядом с трубопроводом имеет меньшую плотность и большую пористость, чем ненарушенный грунт. Это увеличивает возможность проникания к трубе агрессивных компонентов грунта, растворенных в грунтовом электролите, и кислорода.

Коррозионная агрессивность грунта в значительной степени зависит от его гранулометрического состава. *Гранулометрический состав* – это количественное соотношение частиц различного размера в дисперсных грунтах. В почвах и грунтах могут присутствовать частицы разного размера – от 0,001 мм до нескольких сантиметров. Весь диапазон размеров принято делить на группы, называемые *фракциями* почв. Единой классификации частиц грунтов не существует. В ряде случаев пользуются классификацией Н.А.Качинского, которая все фракции с размерами частиц до 0,01 мм рассматривает как *физическую глину*, от 0,01 мм до 1 мм – как *физический песок*, частицы размером от 1 до 3 мм – как фракцию *гравия*, а свыше 3 мм – как *каменную часть грунта*. В табл. 4.1. приведена принятая классификация грунтов по гранулометрическому составу.

Таблица 4.1

Классификация грунтов по гранулометрическому составу [17]

| Грунт | Содержание физической глины, % |
|------------------|--------------------------------|
| песок рыхлый | до 5 |
| песок связной | 5–10 |
| супесь, | 10–20 |
| суглинок лёгкий | 15–30 |
| суглинок средний | 30–45 |
| суглинок тяжёлый | 40–60 |
| глина лёгкая | 40–75 |
| глина средняя | 50–85 |
| глина тяжёлая | более 85 |

Чем мельче частицы грунта, составляющие его основу, тем большую удельную поверхность они имеют, тем в большей степени они способны удерживать влагу. Аэрация таких грунтов затруднена. Из этого следует, что глины хорошо удерживают влагу. Через песок легко проникает воздух. Поэтому в коррозионном отношении, при прочих равных условиях, эти почвы неравноценны. Особенно опасная

ситуация возникает, когда оголенный участок металлической поверхности соседствует с двумя разнородными почвами. Такое соседство приводит к образованию так называемых *гальванических пар дифференциальной аэрации* (рис. 4.2).

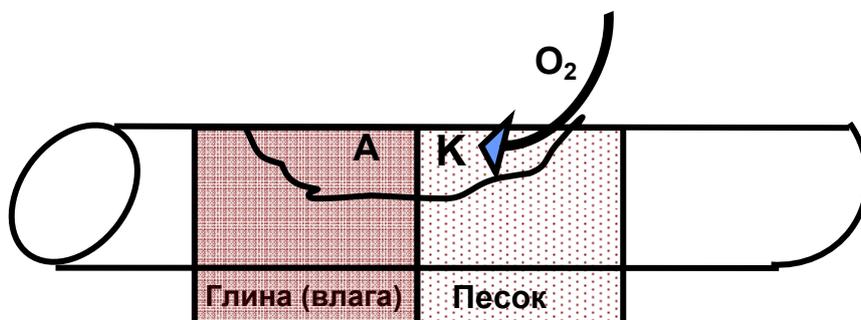


Рис. 4.2. Возникновение пары дифференциальной аэрации на границе раздела грунта разного состава

Через песок к поверхности металла легко подходит кислород и активизирует катодный процесс. Влага легче поставляется глиной. В результате граница контакта глины, песка и металла превращается в активно функционирующий гальванический элемент. Анодные участки, примыкающие к катодным, растворяются. На катодных участках активизируется восстановление кислорода. Существует точка зрения, что в такой ситуации на катодных участках возможно смещение потенциала до значений потенциала пассивации, и в дальнейшем – развитие поражения типа питтингового [18]. Следует отметить, что пары дифференциальной аэрации могут возникать и при других условиях, и всегда их возникновение бывает сопряжено с интенсификацией коррозионного процесса на поверхности трубопровода.

Влажность и аэрируемость грунта

Существенное значение для коррозии металла труб имеет *влажность грунта*. Влажность – это доля объема грунта, занятого водой (%). С одной стороны, естественный потенциал металла делается более отрицательным по мере повышения влажности грунта: грунт яв-

ляется электролитом, обеспечивающим возможность протекания коррозии по электрохимическому механизму.

Вода может присутствовать в грунте в разных видах. Она может быть химически связанной, то есть входить в состав кристаллогидратов, присутствующих в почве, например, $\text{CaSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. Эта вода не может играть роль электролита и на коррозионную агрессивность почвы влияние не оказывает. Вода может быть адсорбирована поверхностью пор почвы, то есть связана с ней силами Ван-дер Ваальса. Количество связанной таким образом воды пропорционально общей поверхности пор грунта. Эта влага также не может принимать участие в электрохимическом процессе и не является опасной. Опасность представляет капиллярная свободная вода, то есть вода, которая заполняет поры грунта. Именно она может участвовать в коррозионном процессе.

Увеличение влажности грунта облегчает протекание анодного процесса, увеличивает электропроводность грунта, но затрудняет протекание катодного процесса. Вероятно, это связано с тем, что избыток влаги, вытесняя из почвы воздух, затрудняет диффузию основного катодного деполяризатора – кислорода, содержащегося в воздухе, к поверхности металла. Так, в песке при увеличении влажности с 0 до 20 % скорость диффузии кислорода снижается в 10000 раз. Скорость коррозии стали в глинистых почвах максимальна при влажности 12–35 %, а песков – 14–21 %. При изменении влажности с 5 % до критических значений скорость коррозии в глинах увеличивается примерно в 10 раз, а в песке – примерно в 3 раза [19]. Таким образом, зависимость скорости коррозии металлов от влажности почвы имеет экстремальный характер, что связано, вероятно, с понижением аэрируемости почв по мере повышения их влажности. *Особую опасность представляет ситуация, обеспечивающая одновременный подвод к поверхности металла влаги и кислорода.* При прочих равных условиях в хорошо аэрируемых грунтах скорость образования питтингов и

язв падает с течением времени. Это объясняется образованием на поверхности металла гидроксида железа, обладающего определенными защитными свойствами. В то же время при плохой аэрации грунта скорость коррозии снижается со временем медленно: образовавшиеся продукты коррозии диффундируют по почвенному электролиту вглубь почвы и не осаждаются на поверхности металла. В общем случае скорость развития питтингов и язв на незащищенном изоляцией участке поверхности выражается уравнением:

$$V = k\tau^n, \quad (4.1)$$

где V – скорость распространения питтинга или язвы, τ – время с начала повреждения изоляции, k и n – постоянные. Величина n может меняться от 0,1 в хорошо аэрируемых грунтах (крупный песок, суглинок) до 0,9 (торф, тяжелые глины) в плохо аэрируемых грунтах [20].

Следует отметить, что и влажность, и аэрируемость грунтов – характеристики, которые очень сильно зависят от внешних условий и не определяются однозначно. Выделяют две группы факторов, влияющих на доставку кислорода к поверхности металла трубы и на влажность грунта: *внешние и внутренние*. Весьма значимыми внешними факторами являются *гидрологические* (уровень грунтовых вод, минерализация грунтовых вод). Грунты, лежащие ниже *уровня грунтовых вод* всегда насыщены водой. В грунты, находящиеся выше этого уровня, вода проникает по капиллярам грунта. Капиллярный эффект особенно ощутим в глинах: за счет него вода может подниматься на 1150–1200 мм. В крупнозернистых грунтах подъем влаги за счет этого явления – не более 20–100 мм [21]. *Минерализация грунтовых вод*, то есть общее содержание растворенных в грунтовом электролите минеральных солей, влияет на растворимость кислорода и других газов в нем. По мере повышения содержания солей в грунтовом электролите растворимость газов в нем уменьшается. Тем не менее, агрессивность его увеличивается, так как по мере повышения мине-

рализации грунтового электролита увеличивается его электропроводность, что оказывает на коррозионный процесс, как правило, более существенное влияние.

Помимо гидрологических, к внешним факторам относятся и *метеорологические* (осадки, температура, давление), которые, в свою очередь, связаны со временем года. На рис. 4.3 представлено изменение влажности грунта в течение года на различных глубинах залегания слоя [17].

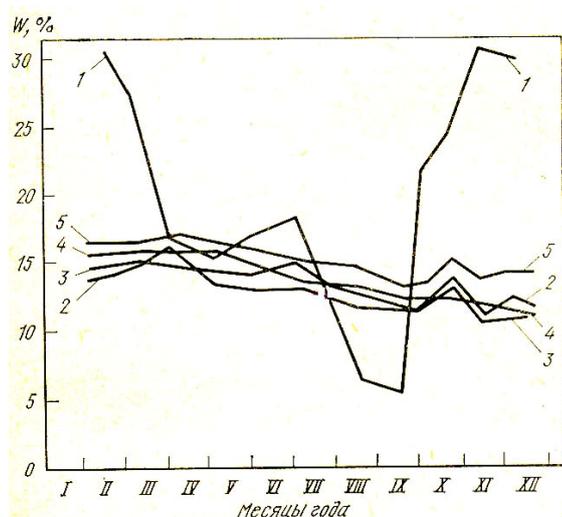


Рис. 4.3. Изменение влажности грунта в течение года в зависимости от глубины залегания слоя, см [17]:

1 – 0–10, 2 – 50, 3 – 100, 4 – 150, 5 – 200

Для слоев, залегающих на глубине больше 1 м, время года сказывается на влажности грунта очень мало. Поэтому трубопроводы прокладывают, как правило, именно на этой глубине. Однако даже на такой глубине полностью исключить метеорологический фактор нельзя. Иногда после сильной засухи, наступившей вслед за дождями, почва трескается (рис. 4.4).



Рис. 4.4. Почва, растрескавшаяся во время засухи, наступившей после сильного дождя

В образовавшиеся трещины легко проникает кислород. При следующем дожде коррозионная ситуация резко обостряется: к поверхности металла труб легко поступает как влага, так и кислород. Кроме того, изменение объема почвы во время чередующихся засух и дождей вызывает смещения отдельных участков грунта, которые могут привести к повреждению изоляционного покрытия. К внешним факторам относят также последствия сельскохозяйственных (полив, пахота, внесение удобрений), строительных (дренаж траншей), технологических (температура транспортируемого продукта, вибрации) и других мероприятий.

К *внутренним факторам* принято относить особенности грунта, по которому проложен трубопровод, и состояние изоляции [22]. При нарушении изоляции по всему диаметру трубопровода возможно возникновение гальванических пар дифференциальной аэрации, связанных с разными причинами. Это могут быть пары, возникновение которых обусловлено, например, разницей в структуре грунта, прилегающего к отдельным участкам оголенного трубопровода. Независимо от состава грунта кислород легче проникает к верхней образующей трубопровода, чем к нижней. Влажность грунта наоборот, обычно выше снизу трубопровода. Поэтому при нарушении сплошности изоляции нижняя часть трубы служит анодом, а верхняя часть – катодом. Другим примером является возникновение пар дифференциаль-



Рис. 4.5. Коррозия трубопровода на границе раздела грунт/воздух [62]

ной аэрации на участках ремонта трубопровода. Там, где трубопровод вскрывали, грунт менее плотный, чем на участке, где структура грунта не нарушалась в течение ряда лет. Через грунт обратной засыпки кислород легче проникает. Поэтому отремонтированный участок трубопровода начинает выполнять роль катода по отношению к неотремонтированному. На границе этих участков возможна активизация коррозионного процесса. Наконец, всегда самыми проблемными являются участки выхода трубопровода из грунта на поверхность (рис. 4.5). Здесь аэрационная пара возникает между хорошо аэрируемым наружным участком трубопровода и увлажняемым подземным.

Состав грунтового электролита и грунтового воздуха

При оценке влияния состава грунтового электролита на его коррозионную агрессивность следует учитывать как его количественный, так и качественный состав. Содержание солей в грунтовом электролите может изменяться в весьма широких пределах: от 0,01 до 300 г/л [23]. Содержание солей влияет на кинетику протекания электрохимической реакции. С одной стороны, соли повышают проводимость рабочей среды, облегчая стадию переноса зарядов при протекании коррозии по электрохимическому механизму. С другой стороны, с повышением концентрации соли в среде падает растворимость в ней газов, в том числе кислорода, основного катодного депольризатора в нейтральной среде. Поэтому зависимость скорости коррозии от концентрации соли в растворе носит экстремальный характер (рис. 4.6) [24].

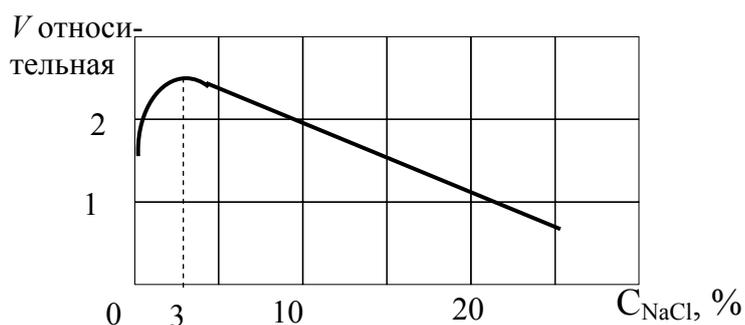


Рис. 4.6. Влияние концентрации хлорида натрия на скорость коррозии углеродистой стали

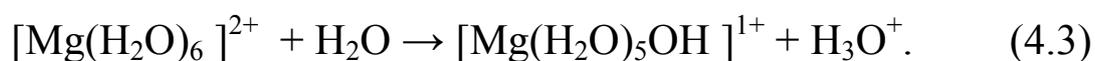
Положение экстремума зависит от природы соли. Максимум коррозивности для электролитов, содержащих хлориды, сульфаты и нитраты, приходится на близкое солесодержание [25]. Содержание солей в грунтовом электролите как правило, приходится на восходящую ветвь кривой (рис. 4.4), и с повышением концентрации раствора агрессивность его возрастает. Поэтому *участки грунта, в 1 кг которого содержится более 1 грамма растворенных солей принято рассматривать как участки повышенной коррозионной опасности* [26].

Помимо общего солесодержания, на коррозивность почвенного электролита оказывает некоторое влияние характер взаимодействия продуктов диссоциации соли с металлом и аниона с поверхностной фазой на границе металл/среда.

Растворенные соли представлены в основном следующими анионами: HCO_3^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} и катионами Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , NH_4^+ . Катион двухвалентных металлов и NH_4^+ в водном электролите образуют аквакомплексы:



По Полингу в этом, как и в любом другом катионе, истинный заряд гидратированного иона металла не может превышать +1 [23]. Поэтому образовавшийся комплекс диссоциирует в воде с образованием иона гидроксония:



В присутствии анионов сильных кислот (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}), ион гидроксония остается не связанным и раствор электролита подкисляется. Ион гидроксония представляет собой гидратированный ион водорода и служит в коррозионном процессе дополнительным катодным деполляризатором. Поэтому в присутствии в грунтовом электролите солей двухвалентных металлов, NH_4^+ и анионов сильных кислот коррозионная агрессивность электролита возрастает. При преобладании в почвах анионов слабых кислот (HCO_3^- , CO_3^{2-}) и катионов однова-

лентных металлов, напротив, наблюдается некоторое подщелачивание грунтового электролита. Благодаря этому несколько повышаются защитные свойства продуктов коррозии, образующихся на поверхности оголенного участка трубопровода, и интенсивность коррозионного процесса падает.

По величине рН различают грунты сильнокислые ($3 < \text{pH} < 4,5$), кислые ($4,5 < \text{pH} < 5,5$), слабокислые ($5,5 < \text{pH} < 6,5$), нейтральные ($6,5 < \text{pH} < 7,0$), щелочные ($7,5 < \text{pH} < 8,5$), сильнощелочные ($\text{pH} > 8,5$). Коррозивность почвенного электролита повышается по мере снижения значения его рН. Иногда рН грунта и его удельное сопротивление рассматривают как основные факторы, определяющие коррозионную агрессивность [28].

Воздух, присутствующий в грунте по своему составу отличается от атмосферного воздуха (табл. 4.2).

Таблица 4.2

Примерный состав грунтового и атмосферного воздуха [29]

| Воздух | CO ₂ , %v | O ₂ , %v | N ₂ , %v |
|-------------|----------------------|---------------------|---------------------|
| Атмосферный | 0,03 | 21 | 78 |
| Грунтовый | 0,1–15,0 | 10–20 | 78–80 |

Повышенное содержание в грунтовом воздухе углекислого газа и пониженное – кислорода объясняется тем, что эти газы могут, в большей или меньшей степени, поглощаться и выделяться растениями, микроорганизмами, находящимися в почве. Помимо указанных в таблице газов, в почве может содержаться довольно существенное количество метана, аммиака и сероводорода. Метан и азот в химическом отношении – инертные газы. Они плохо растворяются в грунтовом электролите. Поэтому их присутствие в грунте не оказывает влияния на коррозионный процесс. Углекислый газ и сероводород хорошо растворяются в грунтовом электролите, образуя при растворении кислоты. Появление кислот в грунте снижает значение его рН и повышает коррозивность. Аммиак также хорошо растворяется в электро-

лите. Но, растворяясь, он образует основание и повышает значение рН среды. Поэтому он способствует подавлению коррозионного процесса. Растворимость в электролите кислорода невелика, соизмерима с растворимостью азота и метана. Но даже небольшие количества кислорода, попавшего в грунтовый электролит, опасны из-за высокой окисляющей способности этого газа. В нейтральном электролите его окислительно-восстановительный потенциал равен +0,805 В по НВШ. Поэтому с увеличением содержания кислорода в грунтовом электролите коррозивность последнего возрастает существенно.

Следует отметить, что как состав грунтового электролита, так и состав грунтового воздуха, равно как и их содержание в грунте, суть величины, зависящие от многих внешних и внутренних факторов и меняющиеся по мере эксплуатации трубопровода.

Температура стенки трубопровода

Температура является наиболее значимым фактором из всех, влияющих на коррозию трубопроводов. Температура оказывает существенное воздействие не только на скорость химических реакций, лежащих в основе коррозионного процесса, но и на влажность грунта, на условия жизни микроорганизмов, влияющих на коррозионную ситуацию, и на другие факторы. Безусловно, фактором, максимально сказывающимся на коррозии металла труб, является температура стенки самого трубопровода. В формировании этого фактора существенную роль играет климат местности, по которой проходит трубопровод. Независимо от электропроводности грунта, его структуры, влажности и аэрируемости, скорость коррозии металла труб увеличивается при переходе из северных районов в южные. Коррозия металла труб, лежащих в многолетнемерзлом грунте, как правило, несущественна. В районах Средней Азии интенсивность коррозионных поражений всегда была максимальной. Наибольшей интенсивностью коррозионных поражений характеризовались газопровод Бухара-

Урал и нефтепровод Сай-Угес-Опорная-Гурьев-Куйбышев с температурой стенки около 60–65 °С [12]. На обоих трубопроводах коррозионные отказы начались уже после 7–9 лет эксплуатации. По данным результатов крупномасштабных обследований, выполненных сотрудниками ВНИИСТ, скорость коррозии трубных сталей в районах Западной и Восточной Сибири составляет 0,017–0,022 г/м²·ч. В центральных и южных районах европейской части 0,057–0,080 г/м²·час, а в Средней Азии 0,285–0,342 г/м²·ч с образованием каверн глубиной до 1,3–2,5 мм/год [12]. Эти данные были получены при исследовании коррозионности суглинистых, супесчаных, песчаных, глинистых, торфянистых, черноземных, солончаковых и других почв разных климатических зон.

Приоритетное влияние температуры на развитие коррозионного процесса, вероятно можно связать со следующими причинами.

1) При повышении температуры повышается скорость любых химических реакций, в том числе и тех, которые лежат в основе коррозионных процессов.

2) Повышение температуры стенки трубопровода приводит к направленной диффузии влаги от нее. Это, в свою очередь, приводит к следующим последствиям. С одной стороны, освободившиеся от влаги поры грунта заполняются грунтовым воздухом, содержащим кислород. При этом облегчается подвод основного катодного деполяризатора (кислорода) к поверхности металла. С другой стороны, по мере снижения влажности грунта происходит кристаллизация малорастворимых солей с образованием кристаллогидратов:



Образовавшиеся кристаллогидраты уже не входят в состав грунтового электролита. Поэтому его электропроводность должна снижаться. Наконец, образовавшиеся кристаллогидраты оседают в порах грунта, забивая их и вытесняя из них кислород. Оба описанных явления, связанных с образованием кристаллогидратов, должны подав-

лять коррозионный процесс. Вероятно, эти явления, сопровождающие повышение температуры стенки трубопровода, влияют на коррозионную ситуацию незначительно.

3) Повышение температуры стенки трубопровода негативно сказывается на свойствах изоляции – ускоряется процесс ее старения.

4) С повышением температуры грунта активизируется деятельность микроорганизмов, вызывающих биокоррозию.

Таким образом, повышение температуры стенки сопровождается процессами, одни из которых усиливают коррозионный процесс, а другие – замедляют. Поэтому зависимость скорости коррозии стали от температуры носит экстремальный характер. При повышении температуры до 80°C наблюдается практически линейная зависимость скорости коррозии подземной металлоконструкции от температуры. Далее скорость общей коррозии уменьшается, активизируется язвенное поражение, причем скорость его на оголенных участках трубопровода может достигать 2,5–3,0 мм/год [12].

Периодическое изменение температуры транспортируемого продукта также весьма негативно сказывается на коррозионной ситуации. Для снижения вероятности коррозионного поражения трубопровода рекомендуется, по возможности, стабилизировать температуру транспортируемого продукта, снизив ее до значений 30 °C и ниже [30–31].

4.2. Коррозия под действием блуждающих токов и токов наводки

Помимо факторов, непосредственно связанных с характеристиками почв и грунтов, существенное влияние на коррозию магистральных трубопроводов оказывают блуждающие токи и токи наводки, которые попадают в трубопровод или любую другую заземленную металлоконструкцию из грунта (блуждающие токи) или наводятся от высоковольтных линий электропередач (токи наводки).

Блуждающими токами называют токи утечки из электрических цепей и любые токи, попадающие в землю от внешних источников. Основным источником блуждающих токов являются железнодорожные магистрали, работающие на постоянном токе. В случае, если рельсы уложены с зазорами, стыки обладают высоким сопротивлением, железнодорожный путь характеризуется *высоким продольным сопротивлением*. Если же есть изъяны в изоляции рельсов от земли, например, при некачественной укладке шпал, путь обладает *низким переходным сопротивлением*. И то, и другое способствует стеканию тока с рельсов в грунт. Попавший таким образом в грунт ток и рассматривается как блуждающий. Носителями электрического тока в самом грунте являются ионы почвенного электролита. Протекая по грунту ток «ищет» участки с минимальным сопротивлением. Таким участком может для него явиться участок трубопровода с нарушенной изоляцией. В металле трубопровода, как и в любом другом металле, например, в металле рельс, носителями электрического тока являются уже электроны. Протекание электрического тока по трубопроводу приводит к возникновению в нем гальванического элемента, анодные участки которого растворяются очень активно. *Рассматривая процесс возникновения гальванического элемента на участке трубопровода, мы будем использовать принятое в электрохимии направление электрического тока – от отрицательного полюса к положительному.*

На рис. 4.7 приведена схема возникновения гальванического элемента на трубопроводе вблизи железнодорожной магистрали.

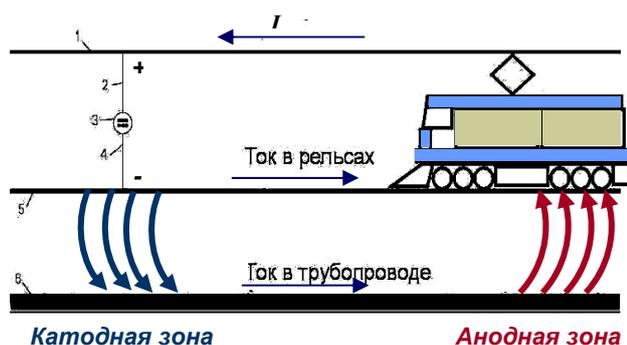


Рис. 4.7 Схема возникновения гальванического элемента на трубопроводе вблизи железнодорожной магистрали:

1 – контактный провод; 2 – питающая линия; 3 – тяговая подстанция; 4 – дренажная линия; 5 – рельсы; 6 – трубопровод

Отрицательный полюс тяговой подстанции 3 всегда подсоединен через дренажную линию 4 к рельсам, а положительный – к питающей линии 2 и далее к контактному проводу 1. Ток с рельс через колеса мотор-вагона подводится к его электродвигателям. Затем через токоприемник ток возвращается на тяговую подстанцию по контактному проводу 1. В случае, если создаются условия для попадания тока в землю и далее в трубопровод на участке, где ток входит в металл трубопровода, возникает *катодная зона*. Этот участок может располагаться неподалеку от тяговой подстанции. Анодный процесс на нем подавляется, и участок дополнительно защищается от коррозии пришедшим с рельс током. Ток по трубопроводу течет к другому участку с поврежденной изоляцией, с которого при прохождении неподалеку электропоезда ток стекает (колеса как бы отсасывают на себя электроны). Участок, с которого электроны стекают, превращается в *анодную зону* и корродирует. Скорость коррозии металла под действием блуждающих токов не зависит от возможности поступления кислорода к разрушающемуся участку. Она определяется только плотностью тока коррозии: прямо пропорциональна силе токи утечки и обратно пропорциональна площади, на которой нарушена изоляция. Реализуется парадоксальная ситуация: *чем меньше площадь дефекта в изоляции, тем больше скорость коррозии под действием блуждающих токов*. Зная площадь дефекта и силу тока коррозии, можно с определенной степенью приближения рассчитать предполагаемую скорость коррозии.

Установлено, что наибольшую опасность представляют дефекты в изоляции диаметром от 10 до 100 мм. Дефекты диаметром менее 1 мм интенсивно развиваются только на начальной стадии. В дальнейшем они забиваются продуктами коррозии и их рост сильно тормозится в течение первого года. Практика эксплуатации трубопроводов показала, что трубопроводы с хорошим изоляционным покрытием, в котором нет дефектов с условным диаметром более 100 мм, подвергаются более интенсивному разрушению, чем трубопроводы с большим ко-

личеством крупных повреждений [32]. При расчете скорости коррозии в дефекте плотность тока коррозии определяют как:

$$i = \frac{I}{S}, \quad (4.5)$$

где i – плотность тока коррозии, А/м², I – сила тока утечки, S – площадь дефекта в изоляции, м².

Далее пользуются приемами, описанными в рубрике 3.1. Коррозия под действием блуждающего тока становится заметной, когда ее скорость превышает скорость коррозии под действием почвенного электролита (0,1–0,2 мм/год). В рассмотренном нами примере на первом участке влияние блуждающего тока незначительно, преобладает влияние почвенного электролита. Здесь не следует организовывать специальные мероприятия для защиты трубопровода от блуждающих токов. На втором участке воздействие блуждающих токов катастрофически высокое, защита от них необходима. Следует отметить, что оценивать скорость коррозии под действием блуждающих токов, используя закон Фарадея, допускается при плотности тока утечки 0,001–1 А/м².

Критерием опасности коррозии под действием блуждающих токов является наличие анодных или знакопеременных зон на подземных трубопроводах. На практике для того, чтобы оценить опасность блуждающих токов, разработан целый ряд приемов [33]. ГОСТ 9.602.2005 регламентируется методика, заключающаяся в определении отклонения потенциала трубопровода от стационарного значения во время прохождения поезда по близлежащей железнодорожной магистрали [14]. Если зафиксированное значение отклонения превышает 40 мВ в течение 4 минут в сутки, воздействие блуждающих токов признается опасным.

Железнодорожные магистрали, работающие на переменном токе, представляют значительно меньшую опасность, чем те, которые работают на постоянном токе. Поэтому *перевод железнодорожного транспорта с работы на постоянном токе на переменный ток явля-*

ется одним из путей снижения опасности поражения трубопроводов коррозией под действием блуждающих токов. Другим методом предупреждения этого поражения является *максимальное удаление трубопровода от железной дороги*. Так, удаление трубопроводной трассы от железнодорожной магистрали на 10–50 метров снижает негативное воздействие блуждающих токов примерно на 30 %. Если трассу удастся удалить на 100 метров, отрицательное воздействие блуждающих токов падает вдвое, а удаление на 1 километр снижает его в 10 раз. Другим методом предупреждения негативного воздействия железнодорожных магистралей на работоспособность трубопроводов является *снижение продольного сопротивления рельсового пути*. Это осуществляется путем контроля стыков: стыковые соединения рельс должны быть в образцовом состоянии. *Повышение переходного сопротивления рельсового пути* за счет соблюдения норм укладки рельс (укладка рельс должна производиться на щебеночном, гравийном или другом изолирующем балласте, шпалы должны быть пропитаны масляным антисептиком, не проводящим ток и др.) также является весьма эффективной мерой. Применявшиеся ранее *изолирующие соединения*, осуществлявшие электрическое секционирование трубопровода и повышавшие его продольное сопротивление, сегодня признаны нерациональными. Они осложняют действие электрохимической защиты в случае отсутствия блуждающих токов и очень дороги [22]. Эффективным методом защиты трубопроводов от коррозии под действием блуждающих токов является *дренажная защита*, основные принципы которой будут рассмотрены в рубрике 6.2.

Поражения, аналогичные тем, что вызывают блуждающие токи от железнодорожных магистралей, вызывают токи наводки от воздушных высоковольтных линий электропередач. На участках, где над трубопроводом проходят высоковольтные линии, индуцируются токи. Несмотря на то, что индуцированный ток – переменный, коррозионное поражение, связанное с ним может быть весьма серьезным. В качестве критерия опасности индуцированных токов выбрана вели-

чина плотности переменного тока датчика потенциала. Если она превышает 10 A/m^2 при включенной электрохимической защите, воздействие высоковольтной линии на трубопровод считается опасным и соответствующий участок подлежит защите. Методика определения опасности воздействия токов индукции на металл трубопровода и методы борьбы с коррозией под действием этих токов регламентированы [34]. Основной принцип защиты, как и при подавлении негативного воздействия блуждающих токов дренажной защитой, базируется на подавлении анодного процесса на опасном участке.

4.3. Биокоррозия

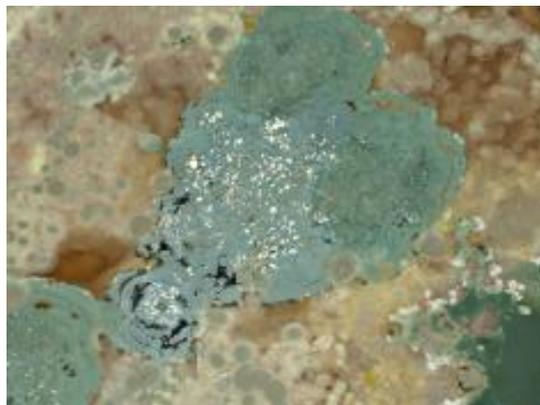
Следующим фактором риска развития интенсивного коррозионного поражения как трубопроводов, так и резервуаров является биокоррозия, то есть *коррозия металла под воздействием жизнедеятельности микроорганизмов*. Для биокоррозии характерны следующие особенности:

- она может протекать там, где нельзя ожидать существенных коррозионных поражений;
- она характеризуется очень высокой скоростью;
- до сих пор не идентифицированы все микроорганизмы, способные вызывать биокоррозию.

Способы борьбы с биокоррозией весьма разнообразны и отличаются от способов борьбы с другими видами коррозионных поражений введением в среду бактерицидов и созданием на поверхности металла пленок, препятствующих прилипанию бактерий к поверхности металла.

Микроорганизмы, поселившиеся на поверхности металла, могут вызывать не только коррозию. Они могут повышать концентрацию сероводорода в среде, увеличивать количество осадков в резервуарах,

Рис. 4.8. Популяция бактерий на поверхности металла трубопровода



подкислять подтоварную воду, способствовать отложению сульфидов, затруднять разделение водонефтяной эмульсии.

Биокоррозия по механизму протекания относится к электрохимической, и для ее протекания необходимо присутствие электролита.

Магистральные трубопроводы, в отличие от внутрипромысловых, корродируют под действием микроорганизмов главным образом снаружи: негативное воздействие на коррозионную ситуацию оказывают микроорганизмы, попавшие под отслоившуюся или разрушенную изоляцию из почвы. Считается, что до 50% коррозионных потерь на подземных сооружениях связано с биокоррозией.

В резервуарах биокоррозии подвержены и днища, и нижние пояса, корродирующие под действием подтоварной воды, содержащей микроорганизмы. Колонии микроорганизмов могут создавать на поверхности металлов наросты и слизи, под которыми развивается язвенное поражение (рис. 4.8).

Эти микроорганизмы, чаще всего бактерии, являются наиболее древними живыми существами на Земле и прекрасно приспособляются к любым условиям. Поэтому борьба с ними весьма затруднена.

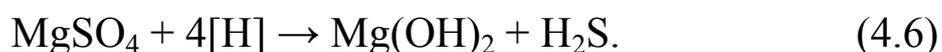
При классификации бактерий, вызывающих коррозию, используют самые разные принципы. Так, все бактерии часто делят на аэробные, для жизнедеятельности которых необходим кислород, и анаэробные, которым кислород не нужен [35]. НАСЕ подразделяет бактерии на следующие типы [36]:

- сульфатвосстанавливающие;

- сероокисляющие;
- железокисляющие;
- кислотопроизводящие;
- слизиобразующие.

Бактерии влияют на процесс коррозии металла, во-первых, *выделяя вещества, вызывающие коррозию*, и, во-вторых, *оказывая воздействие на кинетику коррозионного процесса*. Из всего множества микроорганизмов, встречающихся в грунтах и подтоварных водах, наибольший вред состоянию металла трубопроводов и резервуаров наносят *сероокисляющие и сульфатвосстанавливающие бактерии*.

Сульфатвосстанавливающие бактерии относятся к анаэробным, то есть их активность не зависит от присутствия в среде их обитания кислорода. Бактерии поселяются на поверхности металла и начинают формировать тонкую пористую пленку, состоящую из живых и мертвых микроорганизмов (40–60 % объема). Поры в пленке заполнены водой и различными загрязнениями из среды. Рост популяции может изменить соотношение воды и биомассы на поверхности раздела металл/биопленка. Пленка толщиной 12 микрон может препятствовать прониканию кислорода и образовывать анаэробные участки, на которых развиваются сульфатвосстанавливающие бактерии. В результате роста популяции возникает существенный градиент концентраций кислорода, что приводит к возникновению концентрационной гальванопары (см. рубрику 2.4). На формирование биопленки требуется относительно небольшой период – от нескольких минут до нескольких часов. В застойной воде биопленку можно обнаружить в течение 10–20 дней. В процессе жизнедеятельности бактерии поглощают сульфаты, присутствующие в почве, и водород, выделяющийся в катодном процессе при восстановлении ионов гидроксония, или, условно, водорода: $(\text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H})$:



Поглощая водород, они воздействуют на кинетику процесса, акти-

визируя восстановление ионов гидроксония (водорода). Таким образом, они увеличивают скорость катодной реакции. Выделяя сероводород, они способствуют, во-первых, появлению в среде кислоты, окислителя. Во-вторых, выделяющийся сероводород способствует наводороживанию, охрупчиванию и снижению трещиностойкости металла, что особенно опасно.

Сульфатвосстанавливающие бактерии встречаются практически во всех типах почв и грунтов. Оптимальными условиями их существования является температура 25–30 °С и $5,0 < \text{pH} < 9,0$, то есть условия, возникающие под отслоившейся изоляцией магистральных трубопроводов. Основным фактор, лимитирующий проявление биокоррозионной агрессивности грунта, это содержание в ней или в почвенном электролите сульфатов, служащих «пищей» для этих бактерий. Свидетельством присутствия в грунте сульфатвосстанавливающих бактерий в опасных концентрациях служит окрашенность грунта в сероватые, сизые и голубоватые тона и повышение в нем содержания восстановленных соединений серы. Критерием оценки биологической активности почв является *интенсивность биогенной сульфатредукции* (ИБС) – количество сульфидной серы (моль), образующейся в 1 кг грунта в сутки и количество клеток сульфатвосстанавливающих бактерий в 1 г грунта. Среды считаются опасными при ИБС $> 0,3$ моль S/кг сут (более 10^4 клеток в 1 г грунта). Количество в грунте сульфидной серы определяют аналитически.

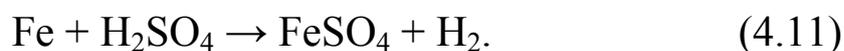
Сероокисляющие бактерии относятся к аэробным, то есть их активность зависит от присутствия в среде кислорода. В процессе своей жизнедеятельности они поглощают сероводород, присутствующий в почве, и окисляют его сначала – до элементарной серы, затем – до сернистого ангидрида, и далее – до серного ангидрида:





Рис. 4.9. Внешний вид участка трубопровода, пораженного коррозией под действием серооксилирующих бактерий

В присутствии воды серный ангидрид растворяется в ней, образуя серную кислоту:



Концентрация серной кислоты под популяцией бактерий может достигать 12 %. Это очень высокая концентрация, вызывающая активное разрушение углеродистых и низколегированных сталей (рис. 4.9).

Для защиты трубопроводов от биокоррозии одно время пытались вводить в адгезионный подслоя изоляции магистральных трубопроводов бактерициды. Однако это привело только к отслоению изоляции, то есть к негативным последствиям. Повышение минимального поляризационного потенциала электрохимической защиты также не способствует подавлению процессов биокоррозии. Эффективными для защиты как трубопроводов, так и резервуаров оказались только качественные изоляционные покрытия.

Рассмотрение вопросов, связанных с коррозионной агрессивностью почв и грунтов, дает возможность по внешним факторам коррозии прогнозировать возникновение коррозионно-опасной ситуации при эксплуатации магистральных трубопроводов, а иногда – и резервуаров. Но для развития этой ситуации часто не менее значимыми являются внутренние факторы, связанные с состоянием металла трубопроводов и резервуаров.

Вопросы и упражнения

1. Перечислите основные факторы, влияющие на коррозию под действием почв и грунтов.
2. Как современные стандарты классифицируют почвы и грунты в зависимости от их удельного сопротивления?
3. Какие характеристики строения грунта в наибольшей степени влияют на его агрессивность? Почему?
4. Как влияет влажность грунта на его коррозионность?
5. Что такое «гальваническая пара дифференциальной аэрации»? В каких случаях возникают такие электрохимические элементы? Как они влияют на развитие коррозионного процесса?
6. Что вам известно о влиянии состава грунтового электролита и грунтового воздуха на коррозионность грунта?
7. Почему с повышением температуры стенки трубопровода скорость коррозии возрастает? Перечислите все известные вам причины.
8. Что представляют собой блуждающие токи? Почему они существенно активизируют коррозию оголенных участков трубопровода?
9. Какие факторы влияют на скорость коррозии металла трубопровода под действием блуждающих токов?
10. Определите скорость коррозии металла трубопровода (глубинный показатель) на участке действия блуждающих токов. Сила тока утечки 0,5 А. Площадь дефекта изоляции 40 см². Удельную массу стали принять равной 7,8 г/см², молярную массу стали принять равной молярной массе железа.
11. Что является критерием опасности коррозии металла трубопровода под действием блуждающих токов? Как определить, что на рассматриваемом участке действие блуждающих токов является опасным?
12. Перечислите известные вам способы снижения вероятности коррозии трубопровода под действием блуждающих токов.
13. Почему на участке трубопровода, проходящего под высоковольтной линией электропередач, усиливается коррозионное поражение?
14. Какой критерий выбран для оценки негативного влияния токов наводки на коррозионное состояние трубопровода?
15. Что такое биокоррозия?
16. Как выглядит поверхность металла, на которой присутствует колония микроорганизмов?
17. Что вам известно о коррозии под действием сульфатвосстанавливающих бактерий? Как они влияют на кинетику коррозионного процесса?
18. Почему жизнедеятельность сульфатвосстанавливающих бактерий наиболее существенно сказывается на надежности эксплуатации трубопроводов?
19. Какие вы знаете критерии оценки биологической активности почв и грунтов при наличии в них сульфатвосстанавливающих бактерий? Что это за критерии?
20. Что вам известно о коррозии металла под действием сероокисляющих бактерий?
21. Можно ли защитить трубопровод от биокоррозии путем электрохимической защиты? Какой вид защиты является оптимальным при борьбе с биокоррозией?

Глава 5

ОСНОВЫ КОРРОЗИОННОГО МЕТАЛЛОВЕДЕНИЯ ПРИМЕНИТЕЛЬНО К МАТЕРИАЛАМ ТРУБОПРОВОДОВ И РЕЗЕРВУАРОВ

5.1 Влияние строения стали на ее коррозионную стойкость

Любая коррозионная система, в том числе трубопроводы и резервуары, представлена двумя основными участниками: корродирующим металлом и средой. В главах 2–4 мы рассмотрели основные закономерности коррозии, связанные с процессами, протекающими на границе раздела металл/среда и с влиянием отдельных характеристик среды на это взаимодействие. Влияние *состояния металла* также весьма важно по следующим причинам. Во-первых, оно определяет *термодинамическую устойчивость металла* (чем она выше, тем выше его химическое сопротивление, стойкость к растворению, к коррозии). Во-вторых, оно влияет на *электрохимическую однородность поверхности* (чем поверхность однороднее, тем металл более устойчив к электрохимической коррозии). Наконец, от состояния металла зависит *возможность его пластической деформации* (чем она выше, тем лучше металл сопротивляется коррозионному растрескиванию).

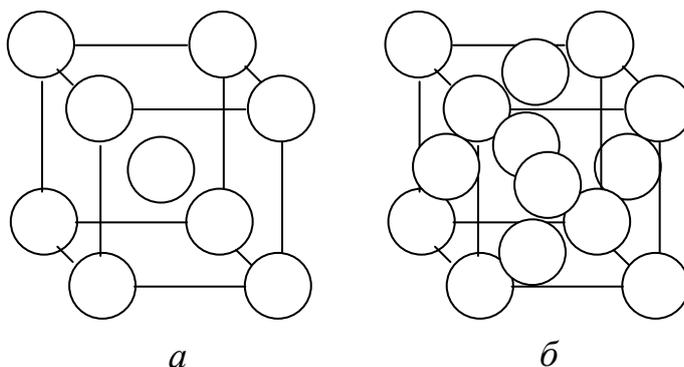
Основным конструкционным материалом для изготовления магистральных трубопроводов и резервуаров является сталь. Она представляет собой сплав железа с углеродом, содержащий примеси. Эти примеси могут быть связаны с составом руды (сера, фосфор и др.), со способом выплавки (марганец, кремний, сера, фосфор и др.) или вводиться специально для придания сталям определенных свойств (легирующие элементы: хром, никель, молибден и др.). Состояние стали и, соответственно, его влияние на коррозионную стойкость определяется ее кристаллическим строением, состоянием структурных и фазовых составляющих, металлургическим качеством, химическим составом, способом производства металлоконструкций и др.

Роль кристаллического строения

Сталь имеет кристаллическое строение, которое характеризуется тем, что расстояние между соседними атомами (ионами) соизмеримо с их размером, потенциальная энергия частиц существенно превосходит кинетическую. Главное же отличие кристаллических тел от всех других связано с регулярным расположением атомов, ионов или молекул в пространстве. В соответствии с этим, строение любого кристалла можно представить как некоторую пространственную решетку, в узлах которой находятся атомы, ионы или молекулы вещества. В каждой решетке можно выделить *элементарную кристаллическую ячейку* – наименьший комплекс частиц, который при многократном повторении в пространстве позволяет воспроизвести пространственную кристаллическую решетку. Для сплавов на основе железа характерны два типа ячеек: кубическая объемно-центрированная (атомы находятся в вершинах куба и в его центре) и кубическая гранецентрированная (атомы находятся в вершинах куба и в центрах граней) (рис. 5.1). Модификацию железа с кубической объемно-центрированной решеткой называют *α -железом*, а с кубической гранецентрированной решеткой – *γ -железом*. Число атомов, находящихся на наиболее близком расстоянии от данного атома называется *координационным числом*. Координационное число кубической объемно-центрированной ячейки – 8, гранецентрированной – 12. Чем больше координационное число ячейки кристаллической решетки металла, тем в большей степени реализованы валентные возможности у входящих в

Рис. 5.1. Элементарные кристаллические ячейки:

a – кубическая объемно-центрированная, *б* – кубическая гранецентрированная



нее атомов, и тем труднее атому покинуть кристалл. Поэтому в коррозионной среде металл с *гранецентрированной решеткой* (γ -железо), при прочих равных условиях, проявляет более высокую коррозионную стойкость, чем металл с *объемно-центрированной решеткой* (α -железо).

Реальный металл имеет *поликристаллическое строение*: он состоит из отдельных кристаллов неправильной формы (*кристаллитов или зерен*), по-разному ориентированных в пространстве. Строение каждого отдельного кристаллита не является идеальным и характеризуется присутствием различных несовершенств или дефектов. Именно *несовершенства кристаллического строения металла в значительной степени определяют его механические и коррозионные свойства*.

Различают *точечные и линейные* дефекты кристаллического строения металла. К точечным дефектам относятся *вакансии* – незанятые места в узлах кристаллической решетки (рис. 5.2а), а также атомы примесей, которые могут занимать место в узле кристаллической решетки – *атомы замещения* (рис. 5.2б) или находиться между узлами – *атомы внедрения* (рис. 5.2в).

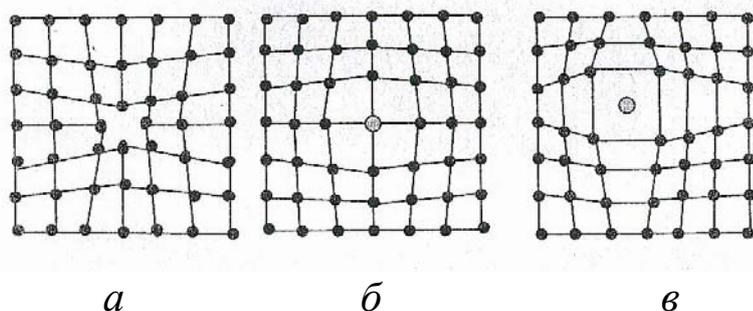
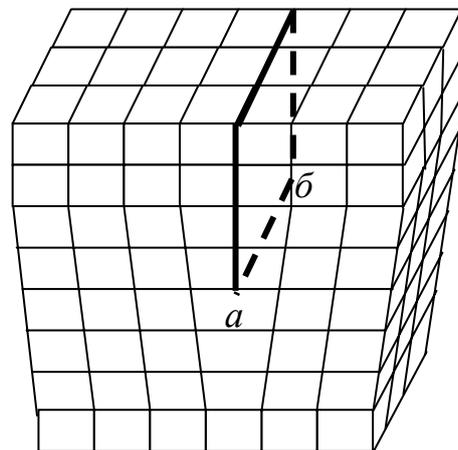


Рис 5.2. Схема точечных дефектов:

а – вакансия, *б* – атом замещения, *в* – атом внедрения

К линейным дефектам относятся *дислокации*. Если представить себе, что в кристаллической решетке появился лишний «кусочек» плоскости, то край *аб* этого «куска» – это *краевая или линейная дислокация*, а сама лишняя полуплоскость называется *экстраплоскостью* (рис. 5.3). Дислокация может быть вытянута в линию, а может быть выгнута и даже закручена в спираль. Тогда ее называют *винтовой*.

Рис. 5.3. Дислокация в кристаллической решетке



Дефекты искажают кристаллическую решетку и делают ее менее равновесной. Поэтому *чем больше дефектов в решетке металла, тем больше его свободная энергия и тем легче, при прочих равных условиях, он растворяется в коррозионной среде.*

Под влиянием внешних воздействий дефекты решетки могут перемещаться. Перемещение вакансий связано с перестройкой химических связей, при которой место вакансии занимает соседний атом, его место – его сосед и так далее. Вакансии перемещаются легко. Даже повышение температуры приводит к их свободному перемещению. Движение дислокаций происходит аналогично, но требует большей энергии. Поэтому *перемещение дислокаций происходит только под действием внешнего усилия.* При приложении к материалу усилия металл деформируется. При низких нагрузках он испытывает упругую деформацию. Упругой называют деформацию, влияние которой на форму, структуру и свойства металла полностью исчезает после прекращения действия внешних сил. Ее связывают с изменением межатомных расстояний в кристаллах под действием внешней нагрузки: при растягивающей нагрузке они увеличиваются, а при сжимающей уменьшаются. Атомы смещаются относительно равновесного положения. Когда действие внешних сил прекращается, атомы возвращаются на свои места и тело полностью восстанавливает свои свойства (рис. 5.4б).

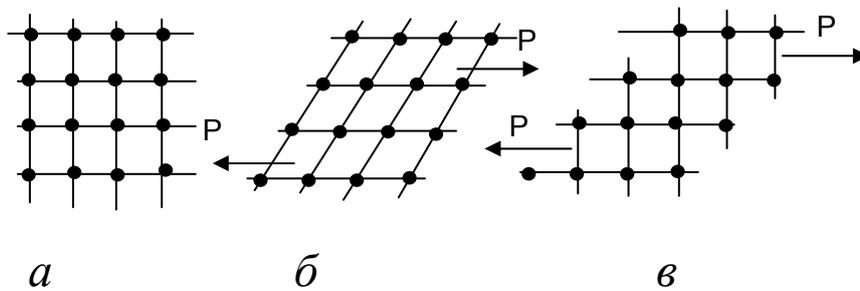


Рис. 5.4. Изменение состояния кристаллической решетки бездефектного металла в результате приложения внешнего (касательного) растягивающего напряжения (P):

а – исходное состояние, *б* – упругая деформация, *в* – пластическая деформация

Пластическая деформация является необратимой. Она связана с перестройкой химических связей в кристалле, которая приводит к сдвигу отдельных плоскостей. Пластическая деформация идеального (бездефектного) кристалла схематически приведена на рис. 5.4в. Чем выше координационное число кристалла, тем он плотнее упакован, тем ближе атомы располагаются друг к другу, тем меньше энергии требуется для перестройки химических связей. Поэтому решетка γ -железа с координационным числом 12 более склонна к пластической деформации, чем решетка α -железа с координационным числом 8.

При наличии дислокаций в кристалле (реальный кристалл) энергетически более выгодным при пластической деформации является перемещение дислокаций (рис. 5.5).

Собственно оно и определяет возможности пластической деформации реального металла. Чем меньше в металле препятствий для движения дислокаций, тем в большей степени он способен к пластической деформации. Препятствиями для движения дислокации могут быть границы зерен, границы включений, примеси, другие дислока-

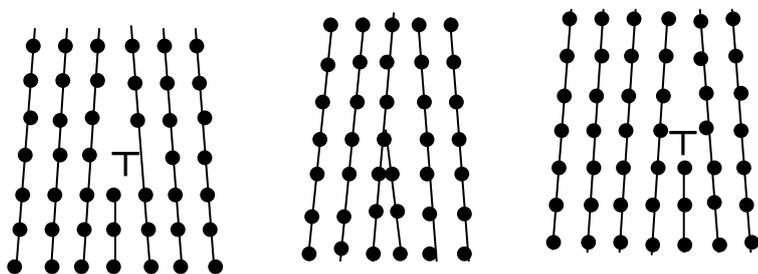
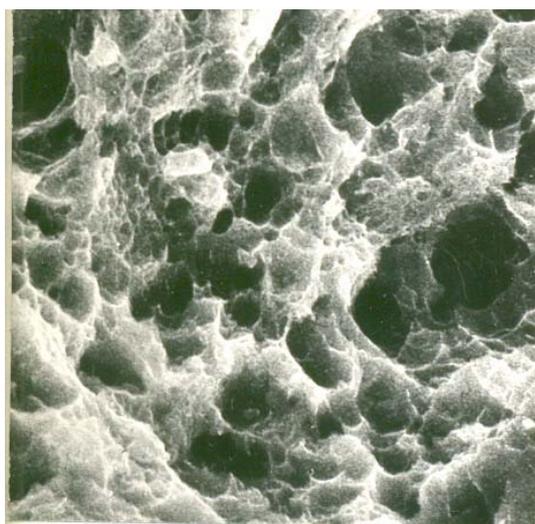
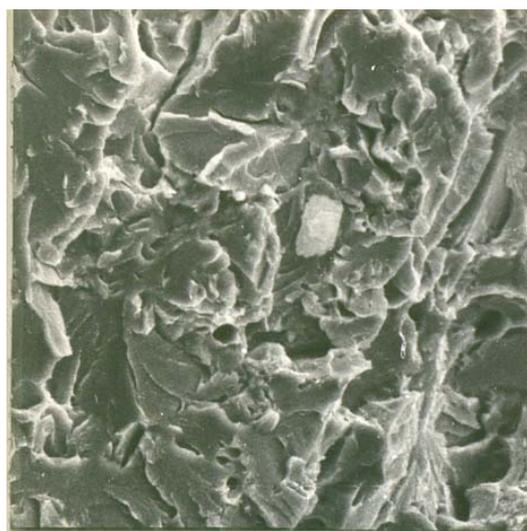


Рис. 5.5. Схема перемещения дислокации (Γ)

ции и прочее. Для металла с низкой плотностью дислокаций и низким содержанием примесей характерно *вязкое, с существенной пластической деформацией разрушение*. Коррозионная трещина, как и любая другая, продвигается в таком металле медленно: существенная часть энергии расходуется на работу пластической деформации. Если в стали количество препятствий для движения дислокаций велико, металл не может деформироваться пластически за счет перемещения дислокаций. Для деформации в этом случае необходима энергия, соизмеримая с энергией разрыва химической связи в кристаллической решетке. Поэтому у такого металла, как правило, высокая прочность и повышенная склонность *к хрупкому, без пластической деформации, разрушению*. Коррозионные трещины, как и любые другие, при этом развиваются быстро. На рис. 5.6 приведены фрактограммы вязкого (а) и хрупкого (б) изломов.



×1200



×1200

Рис. 5.6. Фрактограммы вязкого (а) и хрупкого (б) изломов

Роль подвижности дислокаций велика не только при развитии коррозионного растрескивания, но и при зарождении коррозионной язвы. В процессе деформации дислокации скапливаются у таких препятствий, как граница зерна, граница включения, другая дислокация и прочее. *Локальный участок скопления дислокаций является областью повышенной термодинамической неустойчивости*. Поэтому он

растворяется легче, чем остальная часть зерна. В большинстве случаев коррозионное поражение поверхности начинается именно с таких участков.

Роль фазового и структурного состояния сталей

Сталь, как было сказано выше, представляет собой сплав на основе железа. Углерод и другие компоненты стали могут образовывать с железом твердые растворы и химические соединения. Основными равновесными фазами в системе железо – углерод являются *феррит*, *аустенит* и *цементит*. Феррит – это твердый раствор углерода и других примесей в α -железе. Максимальная растворимость углерода в феррите нелегированной стали 0,02 %, то есть феррит – это практически чистое железо. *Аустенит* – это твердый раствор углерода и других примесей в γ -железе. Максимальная растворимость углерода в аустените нелегированной стали 2,14 %. Легирование стали может изменить растворимость углерода в феррите и, особенно, в аустените. Феррит и аустенит – мягкие пластичные фазы. *Цементит* (карбид железа) – это химическое соединение железа с углеродом, отвечающее стехиометрической формуле Fe_3C . Цементит непластичен и обладает высокой твердостью. Помимо цементита, в состав легированных сталей могут входить карбиды других легирующих элементов. На рис. 5.7 представлена диаграмма состояния сплава железо-углерод.

Из диаграммы видно, что аустенит не может существовать в нелегированных сталях при температурах ниже 727 °С. В этой области температур сталь представляет собой феррито-цементитную смесь. Химическая природа феррита близка к природе аустенита. Химическая природа цементита отличается от природы этих двух фаз. *Цементит обладает существенно более положительным электродным потенциалом, чем они*. Присутствие в структуре феррита и цементита создает условия для возникновения электрохимической микронеоднородности, в которой микроанодами служит ферритная фаза. Соз-

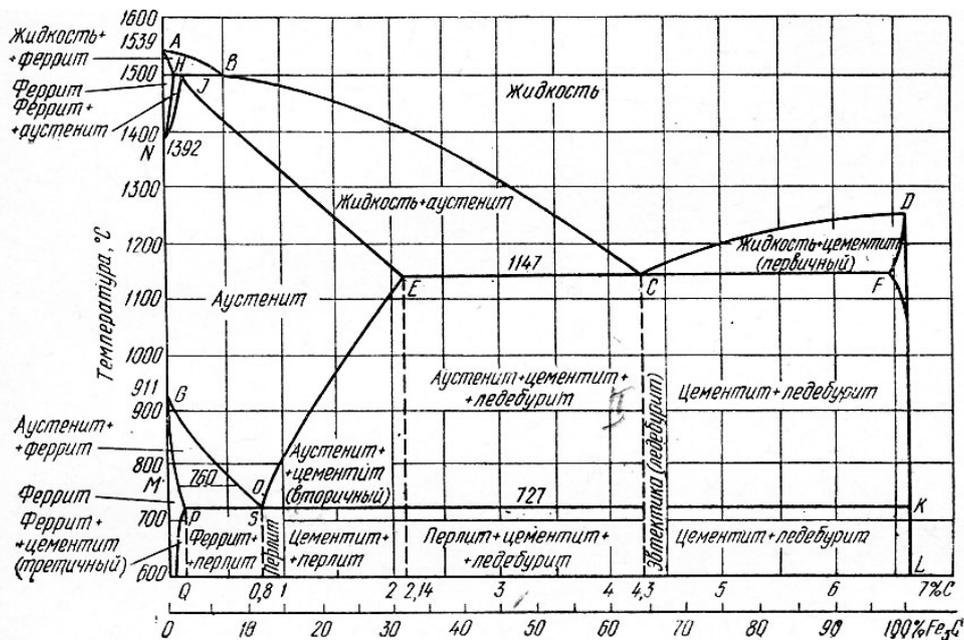


Рис. 5.7. Диаграмма состояния сплава железо-углерод

даются условия для появления коррозионных микроэлементов и возникновения коррозии.

Помимо рассмотренных трех равновесных фаз, в стали может присутствовать еще одна, неравновесная – *мартенсит*. Он представляет собой пересыщенный раствор углерода в α -железе с высокой плотностью дислокаций. Он образуется, когда сталь сначала нагревают до температуры, обеспечивающей фазовое превращение феррито-цементитной смеси в аустенит (аустенизация), а затем охлаждают так быстро, что кристаллическая решетка успевает перестроиться, а углерод выделиться в виде цементита не успевает и полностью остается в α -решетке (закалка). Углерод искажает кристаллическую решетку, обеспечивая высокий уровень неравновесности, высокую плотность дислокаций и очень высокий уровень микронапряжений. При нагревании (отпуске) мартенсит легко распадается на ферритно-цементитную смесь, но, тем не менее, его существование в стали при невысоких температурах вполне возможно. Как фаза с высоким уровнем свободной энергии, мартенсит проявляет высокую химическую активность и легко растворяется в коррозионной среде. Он обладает низкой пластичностью и высокой прочностью и очень склонен к кор-

розионному растрескиванию. Действующими нормативными документами не допускается использовать стали с мартенситной структурой для изготовления оборудования, работающего в контакте с влажным сероводородом [38].

Различное сочетание размеров, формы и расположения фазовых составляющих определяет микроструктуру стали. Для углеродистых и низколегированных конструкционных сталей характерны структуры, содержащие ферритную и цементитную фазы, которые в зависимости от условий образования могут характеризоваться разной степенью дисперсности, а ферритная – и разной степенью пересыщения углеродом, то есть разной степенью равновесности. Основными структурами, которые могут быть получены при распаде переохлажденного аустенита или при нагреве мартенсита являются *перлит*, *сорбит*, *троостит* и *бейнит*. На рис.5.8 представлена диаграмма изотермического распада аустенита.

Если распад аустенита происходит при температуре чуть ниже 727 °С, образуются равновесные *феррито-цементитные смеси*: перлит и сорбит. Перлит – это смесь примерно равных по величине частичек феррита и цементита, равномерно распределенных в системе. Перлит может быть зернистый (со сферическими частицами цементи-

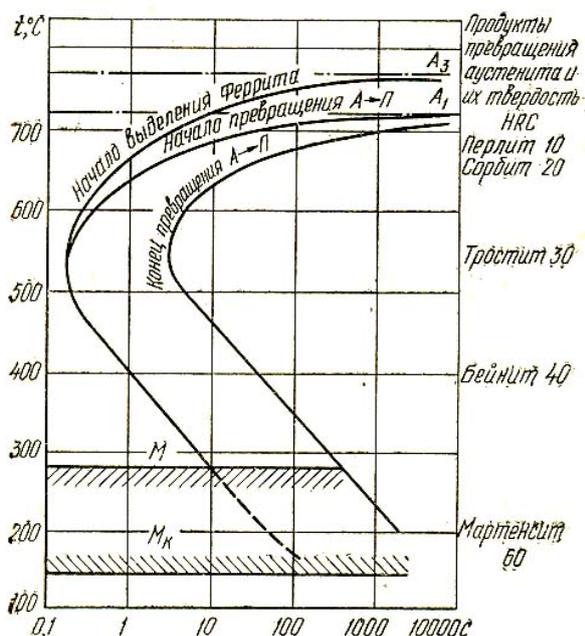


Рис. 5.8. Диаграмма изотермического распада аустенита для стали, содержащей 0,4 % углерода

та) или, чаще, пластинчатый – частички феррита и цементита напоминают чередующиеся пластинки. Если температура распада аустенита немного ниже, то для образующейся структуры характерна более высокая дисперсность цементитных частиц. При этом в структуре могут, в конце концов, исчезнуть самостоятельные участки. Цементит в виде очень мелких частиц равномерно распределяется по всему ферриту. Такая структура называется *сорбитом*. Эти же структуры можно получить и при нагреве мартенсита и выдержке его при достаточно высоких температурах (высокий отпуск). При дальнейшем снижении температуры распада аустенита возникает вероятность частичного сохранения в растворе α -железа избыточного по сравнению с равновесным количества углерода. Возникает структура, включающая как участки обычного феррита с распределенными в них высокодисперсными частицами цементита, так и участки, в которых частицы цементита распределены в слабопересыщенном растворе α -железа. Это структура – *троостит*. В связи с очень высокой степенью гетерогенности, он обладает низкой коррозионной стойкостью. Дальнейшее снижение температуры распада аустенита приводит к тому, что практически весь феррит оказывается пересыщенным углеродом, причем содержание в нем углерода возрастает. Одновременно растет степень дисперсности частиц выделившегося углерода. Структура пересыщенного углеродом раствора α -железа с мелкодисперсными частицами цементита называется бейнитом. Поскольку бейнит более однородная структура, чем троостит (в нем нет участков четко обособленного феррита), его коррозионная стойкость выше, чем у троостита. При дальнейшем снижении температуры происходит бездиффузионное превращение γ -железа в α -железо с образованием *структуры мартенсита*. Наблюдается сильное искажение кристаллической решетки α -железа, возрастает уровень внутренних напряжений и плотность дислокаций. Таким образом, перлит и сорбит являются равновесными структурами, в троостите присутствуют неравновес-

ные участки, бейнит и мартенсит – неравновесные структуры с пересыщенным α -твердым раствором.

Чем менее равновесна структура, тем выше ее термодинамическая неустойчивость и тем более она склонна к коррозии. В связи с этим, ферритная структура должна быть наиболее устойчива к любому виду коррозионного поражения, а мартенситная – наименее устойчивой. Но термодинамическая устойчивость далеко не всегда определяет коррозионную стойкость стали. Для нелегированных и низколегированных сталей в условиях, когда пассивное состояние металла не реализуется, *стойкость к низкотемпературной общей коррозии зависит не только от степени равновесности металла, но и от гомогенности его поверхности, наличия и распределения участков, на которых могут протекать анодные и катодные процессы.* При этом кинетические факторы могут оказаться даже преобладающими. Так, сталь со структурой бейнита может проявить большую стойкость как к общей, так и к язвенной коррозии, чем эта же сталь с более равновесной, преимущественно феррито-перлитной структурой с крупными ферритными и перлитными полями (рис. 5.9).

Очень незначительное влияние на стойкость металла к общей низкотемпературной коррозии оказывает *величина зерна.* Граница зерна является участком скопления дислокаций и менее устойчива термодинамически, чем тело зерна. *Крупнозернистая структура, как правило, чуть-чуть хуже противостоит коррозии, чем мелкозернистая.* Вообще же, структура металла мало сказывается на его сопротивлении общей и язвенной коррозии. Для этих видов разрушения роль среды значительно выше. Что же касается *сопротивления коррозионному растрескиванию, то именно структура металла оказывает на него определяющее влияние.*

Степень пересыщения твердого раствора углеродом возрастает в ряду: перлит, сорбит → троостит → бейнит → мартенсит. Соответственно, в той же последовательности возрастает степень искажения решетки феррита, плотность дислокаций и уровень микронапряже-

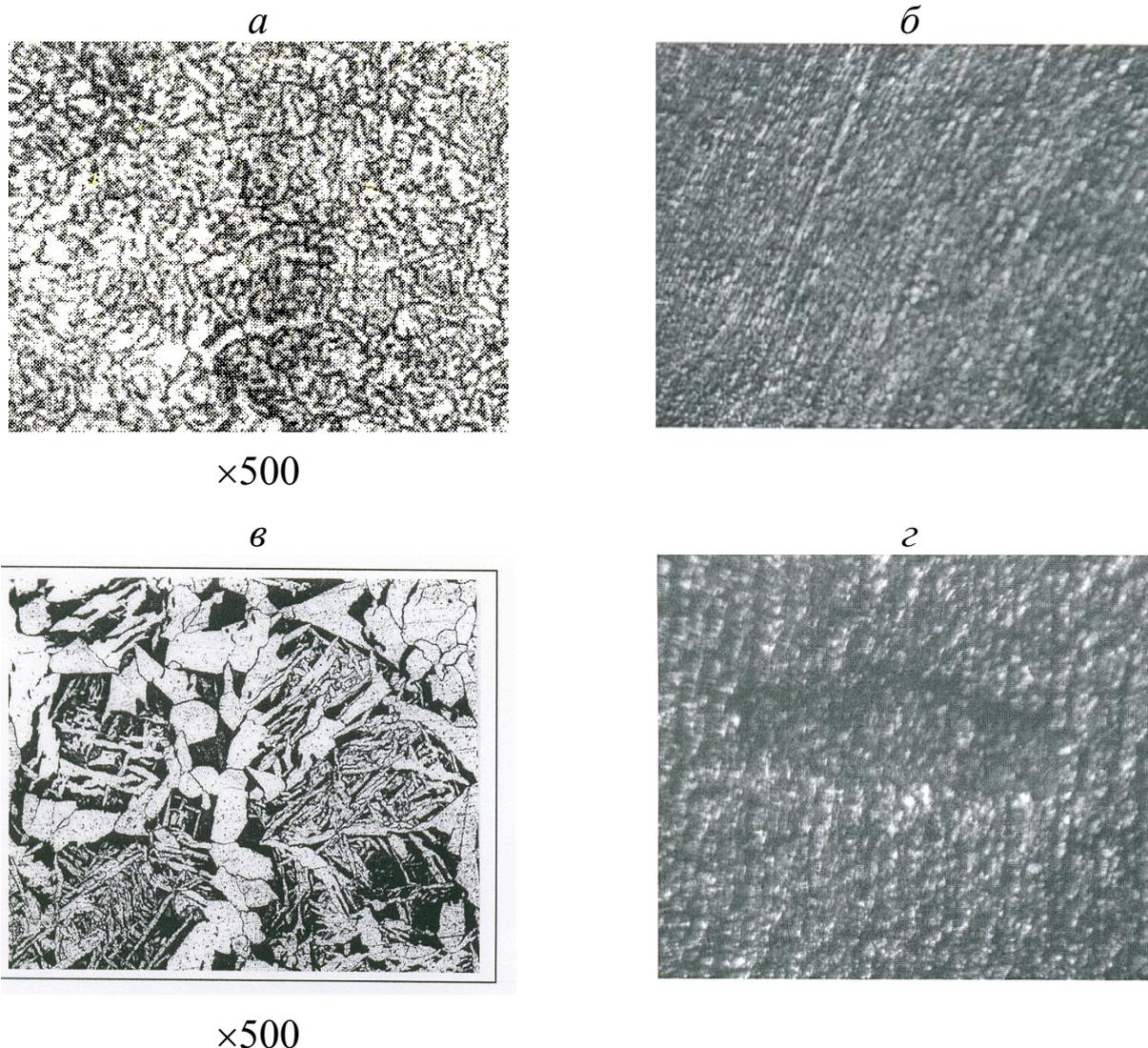


Рис. 5.9. Структура и характер поражения стали Ст3 в 3%-ном растворе NaCl, насыщенном сероводородом и подкисленным СНЗСООН до рН = 5 [39]:

а – структура бейнита, *б* – общая коррозия стали со структурой бейнита, *в* – грубая феррито-цементитная структура, *г* – язвенная коррозия стали с грубой феррито-цементитной структурой

ний. Прочность металла растёт, а способность к пластической деформации падает, соответственно увеличивается вероятность хрупкого разрушения. В связи с этим, *в наибольшей степени сопротивление развитию трещины, в том числе коррозионной, оказывает структура сорбита, наименьшее – мартенсита.* Структура феррита и феррито-перлитная смесь, хоть и обладают высокой пластичностью, характеризуются низкой прочностью, то есть для их разрушения достаточно небольших растягивающих нагрузок. Поэтому эти структуры

оказываются менее стойкими, чем структура *сорбита с оптимальным сочетанием пластичности и прочности*.

Существенное влияние на сопротивление стали коррозионному растрескиванию оказывает *величина зерна*. Чем мельче зерно, тем, с одной стороны, больше общая протяженность границ, больше препятствий на пути движения дислокаций и, следовательно, выше прочность металла. Пластичность, казалось бы, должна падать при измельчении зерна, но она не падает, поскольку по мере уменьшения величины зерна увеличивается количество элементов, в которых происходит скольжение дислокаций. В результате, вязкость металла (удельная работа разрушения металла) по мере измельчения зерна возрастает, металл лучше сопротивляется развитию любой трещины, в том числе и коррозионной. Именно благодаря этому явлению трубные стали со сверхмелкозернистой бейнитной структурой не уступают по своей стойкости к коррозионному растрескиванию сталям со структурой сорбита.

Коррозионное растрескивание металла трубопроводов и резервуаров развивается обычно в условиях воздействия влажного сероводорода или слабощелочных растворов и сопровождается существенным наводороживанием. Нормативными документами ОАО «Транснефть» именно наличие запаха сероводорода, нашатыря при шурфовании или присутствие в грунте карбонатных и бикарбонатных соединений определяет опасность возникновения наводороживания участка трубопровода [10]. Проникший в металл водород диффундирует к наиболее неравновесным участкам структуры. К ним относятся, в первую очередь, участки с повышенной плотностью дислокаций. Водородные атмосферы как бы блокируют дислокации, препятствуя их движению при деформации. Это одна из основных причин увеличения хрупкости стали при наводороживании. *Чем большая плотность дислокаций характерна для структуры, тем в большей степени сказывается наводороживание на склонности стали к развитию хрупкого разрушения*. По тем же причинам крупнозернистая структура хуже противо-

стоит наводороживанию и охрупчиванию вследствие него, чем мелкозернистая.

Таким образом, фазовое и структурное состояние сталей, в большей или меньшей степени, влияет на их стойкость практически ко всем видам коррозии, которым подвержены трубопроводы и резервуары.

5.2. Металлургическое качество и коррозионная стойкость сталей

Большое значение для свойств металла, в том числе коррозионной стойкости, имеет *способ передела чугуна в сталь и технология процесса передела*. Задача этого процесса состоит в значительном уменьшении содержания углерода и примесей (главным образом, серы, фосфора и марганца) в металле.

Самым старым, простым и дешевым способом передела является бессемеровский. Он заключается в продувке жидкого металла воздухом в бессемеровском конвертере в течение 30–40 минут. Во время продувки углерод окисляется и выделяется в виде газообразных оксидов. Окисляются также кремний и марганец, а сера и фосфор связываются в комплексные соединения. Эти продукты переходят в шлак, который существует на поверхности очень короткое время, что исключает взаимодействие шлака с металлом. При этом регулировать степень очистки металла от примесей оказывается невозможным. Полученный таким образом металл, благодаря продувке воздухом, содержит большое количество кислорода и азота. Кроме того, он содержит серу и фосфор. Растворенные в металле кислород и азот искажают его кристаллическую решетку, создавая повышенный уровень микронапряжений в ней. Кроме того, кислород, наряду с серой, образует неметаллические включения. Такой металл – хрупкий. В настоящее время его практически не выплавляют [40–42].

При выплавке стали в кислородном конвертере продувка жидкого металла осуществляется кислородом, а не воздухом, благодаря чему в стали отсутствует растворенный азот. В металл вводятся флюсы (вещества, которые связывают примеси, серу, фосфор, и переводят их в шлаки, в основном – оксид кальция). Обогрев жидкого металла, как и при бессемеровском способе, происходит за счет тепла, выделяющегося при окислении железа и примесей. При выплавке стали в кислородном конвертере удастся регулировать скорость и интенсивность подачи кислорода и процессов окисления примесей и, главное, неоднократно заменять шлак свежим и тем самым увеличить степень удаления примесей. Металл, полученный в кислородном конвертере, существенно превосходит по качеству и свойствам бессемеровский [40–42].

Большое количество сталей в наше время все еще производится в мартеновских печах. Нагрев и плавление шихты осуществляется в них специальным ге-

нераторным газом. Окислителем углерода при мартеновском способе выплавки служит не воздух или кислород, а железная руда, что позволяет существенно снизить содержание кислорода и оксидных неметаллических включений в стали. При реакции окисления выделяется газообразный оксид углерода, который, уходя из объема жидкого металла, создает бурление – кипение жидкой стали. Сталь, полученная на этой стадии выплавки, называется кипящей. В ее маркировке после цифр, указывающих на содержание углерода, стоят буквы «кп». Если в расплав добавляют дополнительное количество руды, процесс окисления углерода удается довести до конца. Сталь перестает кипеть. Такая сталь называется спокойной («сп»). Примеси в ней переходят в шлак, благодаря чему она оказывается более чистой по примесям. Удаление избытка кислорода осуществляется раскислителями (кремний, марганец, алюминий и, реже, титан). Благодаря низкому содержанию растворенного кислорода и оксидных неметаллических включений, она значительно превосходит по свойствам кипящую сталь, имеет более высокую пластичность, сопротивление разрушению. Сталь промежуточной степени раскисления (полуспокойная – «пс») характеризуется и промежуточными показателями свойств. Более высокое качество мартеновской стали, связанное с более полным удалением примесей обусловлено возможностью многократной обработки металла шлаком, что удлиняет процесс примерно до 8 часов [40–42].

Сталь наиболее высокого качества выплавляется в *электродуговых или, реже, в индукционных печах*. В этих печах обогрев и плавление стали осуществляется электрической дугой или индуктором, что резко снижает возможность попадания в сталь кислорода, позволяет осуществить более полное раскисление стали и, главное, удалить примеси за счет многократной обработки шлаком [40–42].

Высоколегированные стали получают, как правило, в электропечах, среднелегированные – в мартеновских, низколегированные и углеродистые – в мартеновских или кислородных конверторах [40–42].

Качественный и количественный состав *неметаллических включений и растворенных газов* существенно сказывается на склонности металла к различным видам коррозии. Неметаллические включения – это остающиеся в стали продукты раскисления (в основном MnO , SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2), шлаки (MnS , FeS), комплексные соединения фосфора, кальция и железа. В слитке эти включения располагаются хаотично, но неравномерно: в донной части слитка их меньше, в верхней (головной) части – больше. При прокатке слитка его металлическая основа вытягивается вдоль направления деформации, благодаря чему образуется так называемое *волокнистое строение или полосчатость*:

в участки металлической основы внедрены вытянутые неметаллические включения, причем зоны относительно чистого по включениям металла чередуются с зонами металла, загрязненного неметаллическими включениями. Эти включения могут различаться по размеру, форме и химическому составу.

Полосчатость создает определенную неравномерность строения, а следовательно, и гетерогенность металла, в том числе и электрохимическую, и должна отрицательно сказываться на стойкости стали к общей низкотемпературной коррозии. *В наибольшей степени наличие, форма, размеры и состав включений влияют на склонность сталей к локальным видам коррозии.*

В углеродистых и низколегированных сталях появление неметаллических включений может способствовать *развитию язвенной коррозии*. Наибольшее влияние здесь оказывает химический состав включения, его растворимость в почвенном электролите. Поэтому наиболее уязвимыми являются участки выхода на поверхность растворимых оксидов и сульфидов кальция (рис. 5.10) [42].

При появлении в электролите сероводорода, помимо кальциевых неметаллических включений, на склонность стали к язвенной коррозии существенное влияние оказывают включения сульфида марганца. Кальций попадает в металл при выплавке во время обработки флюсами, например CaO, направленной на удаление из расплава серы и

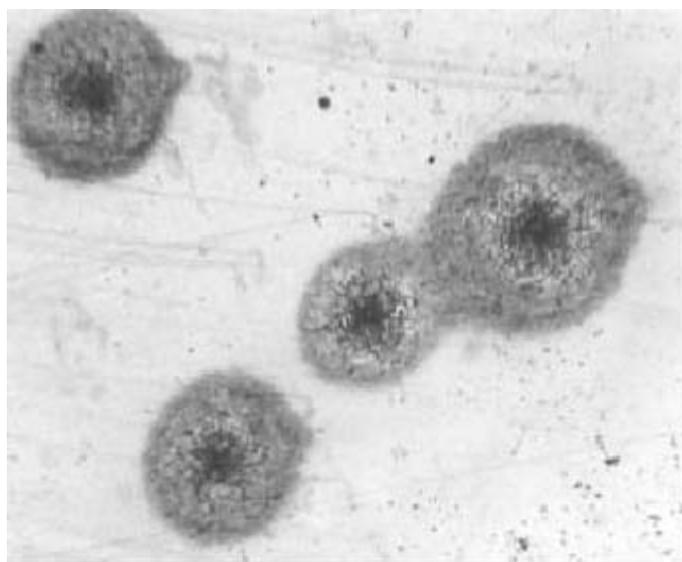


Рис. 5.10. Растворение кальциевых неметаллических включений

фосфора. Исключить обработку металла флюсами при его выплавке нельзя, т.к. при этом в нем останется большое количество таких вредных примесей, как сера и фосфор. Для снижения содержания кальциевых неметаллических включений в стали в процессе металлургического передела применяются специальные способы внепечной обработки жидкого металла (в ковше) [42].

Особенно велика роль включений при развитии *коррозионного растрескивания*. Склонность к коррозионному растрескиванию углеродистых и низколегированных сталей зависит *как от химического состава, так и от формы включений*. Наиболее опасными являются сульфиды вытянутой формы и из них наиболее вредны сульфиды марганца – MnS (рис. 5.11).

Такие протяженные включения служат границами на пути движения дислокаций. По скоплениям дислокаций вдоль их границ легко распространяется любая трещина, в том числе и коррозионная. Кроме того, границы таких включений являются коллекторами водорода. Поэтому особенно опасны они при работе металла в сероводородсодержащей среде, где наводороживание в значительной степени определяет стойкость как к сероводородному коррозионному растрескиванию, так и к расслоению. Поскольку вытянутой формой обычно характеризуется включения сульфида марганца, в трубных углеродистых сталях ограничивают содержание как марганца (не более 1,7 %), так и серы (не более 0,015 %) [43]. Границы включений глобулярной формы значительно менее опасны. Такая форма характерна для сульфидов кальция и редкоземельных элементов. Именно этими металлами рекомендуется легировать стали, предназначенные для работы с

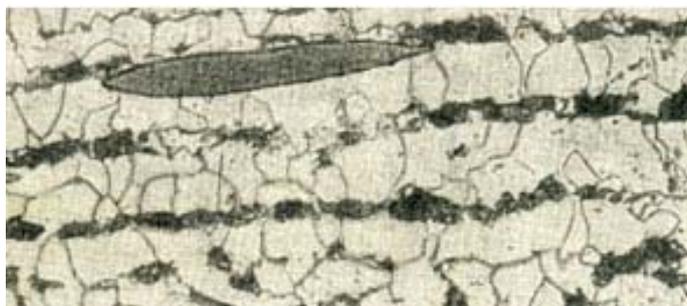


Рис. 5.10. Включения сульфида марганца в углеродистой стали

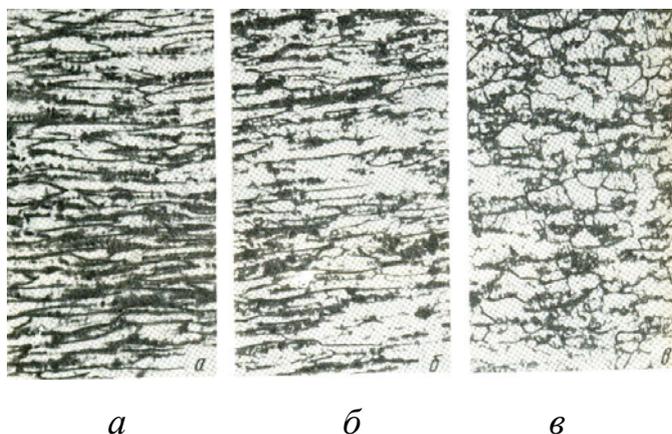
влажным сероводородом. Нормативными документами также ограничивается общая загрязненность неметаллическими включениями, полосчатость структуры [43]. Опасность, помимо сульфида марганца, представляют строчечные оксиды и недеформированные силикаты, поскольку их границы, являясь местами повышенной деформации решетки, повышенной плотности дислокаций, являются концентраторами напряжений, а следовательно, способствуют развитию трещин. Фосфор, присутствующий в стали, образует по границам зерен легкоплавкие комплексные соединения, что ослабляет границы зерен. Поэтому нормативные документы ограничивают содержание фосфора в трубных сталях 0,02 % [43].

Следующим важным металлургическим фактором, влияющим на коррозионную стойкость, является *величина деформации*, которая может возникать в стали при обработке металла давлением. При деформации листа (обжатие, прокатка, штамповка) трубы или сортового металла при невысоких температурах происходит существенное изменение его строения. Зерна вытягиваются вдоль направления прокатки и многие из них дробятся. Неметаллические включения располагаются между зернами. Они также вытягиваются вдоль направления прокатки и это, как указывалось выше, создает строчечное, волокнистое строение металла (рис. 5.12а).

Это приводит к весьма существенной анизотропии: свойства металла не одинаковы вдоль направления прокатки и поперек него.

Рис. 5.12. Микроструктура углеродистой стали после холодной деформации:

а – холодная деформация, *б* – холодная деформация и возврат, *в* – холодная деформация и рекристаллизационный отжиг



Уровень микронапряжений и плотность дислокаций в результате деформации резко возрастают. Металл упрочняется. За счет существенной гетерогенности он весьма склонен к образованию коррозионных гальванопар на поверхности и обладает несколько пониженной коррозионной стойкостью. Высокие плотность дислокаций и уровень микронапряжений делают его, во-первых, весьма неравновесным, что также усугубляет склонность к коррозии, а во-вторых, существенно увеличивает склонность к коррозионному растрескиванию. При нагревании такого металла в нем усиливаются диффузионные процессы. Если углеродистую сталь после холодной деформации нагреть до температуры 300–400 °С произойдет *возврат*, процедура, в результате которой существенно снизится плотность дислокаций и уровень микронапряжений, но зерна останутся по-прежнему вытянутыми (рис. 5.12б). При более высокой температуре произойдет *рекристаллизация* стали: на границах старых вытянутых зерен появляются новые центры кристаллизации, вокруг которых формируются новые равноосные кристаллиты за счет растворения крупных вытянутых старых зерен; происходит аннигиляция дислокаций (рис. 5.12в). У каждой стали существует так называемая *температура рекристаллизации*, при которой последствия деформации полностью уничтожаются. Если деформационная обработка ведется при температуре ниже температуры рекристаллизации (*холодная деформация или холодная прокатка*), для стали характерна *анизотропия свойств, пониженная трещино- и коррозионная стойкость*. Если прокатка ведется при температуре выше температуры рекристаллизации (*горячая деформация или горячая прокатка*), то скорость диффузионных процессов превосходит скорость деформации зерен и получается равновесная структура, на которую деформация не оказывает пагубного влияния. То же наблюдается, если сталь после холодной деформации подвергается высокотемпературной обработке – рекристаллизационному отжигу.

Трубные стали никогда не производят методом холодной деформации. Большинство трубных сталей поставляют в горячекатаном

нормализованном состоянии или после термоулучшения (закалка с высоким отпуском), обеспечивающим феррито-перлитную структуру с равноосным зерном. Балл зерна – не ниже 7, то есть структура мелкозернистая [43]. Снижения коррозионной стойкости стали при горячей деформации, и тем более после термоулучшения не наблюдается. Стали феррито-перлитного и феррито-бейнитного классов, предназначенные для работы под высоким давлением, изготавливают методом *контролируемой (регулируемой) прокатки*. При контролируемой прокатке ее температуру снижают до 700–800 °С (чуть выше температуры рекристаллизации) и на завершающих стадиях вводят подстуживание металла и ускорение охлаждения. Снижение температуры конца прокатки преследует: 1) увеличение степени дисперсности упрочняющей фазы, которая возрастает с понижением температуры ее выделения (диффузия затруднена, коагуляция в крупные выделения не происходит), 2) уменьшение размеров ферритного зерна и общее измельчение структуры (по той же причине). При производстве проката таким методом необходимо очень тщательно подойти к выбору температуры конца процесса: он завершается при температуре ниже температуры рекристаллизации. Неверный выбор этого параметра ведет к резкому снижению стойкости металла к коррозионному растрескиванию. Подавляющее большинство отказов в связи с коррозионным растрескиванием магистральных трубопроводов в 80–90-е годы произошло на трубах, изготовленных методом контролируемой прокатки. В последнее время, после выявления причин этих отказов, была разработана технология, предупреждающая негативные изменения в структуре металла.

5.3. Стали для магистральных трубопроводов и резервуаров: влияние химического состава на коррозионную стойкость

Магистральные трубопроводы и резервуары изготавливают из углеродистых и низколегированных сталей. Легирование – это спо-

соб воздействия на свойства стали путем введения в нее при выплавке элементов, направленно влияющих на ее свойства (легирующих элементов). Химический состав стали существенно влияет на состояние структурных и фазовых составляющих металла, что отражается на его механических свойствах и коррозионной стойкости.

Химический состав стали можно, с известной степенью приближения, определить по марке стали. Нелегированные углеродистые стали, используемые для изготовления магистральных трубопроводов и резервуаров, маркируют следующим образом. В сталях *обыкновенного качества* (содержание серы до 0,05 %, фосфора – до 0,04 %) буквы Ст. означают, что сталь обыкновенного качества. Затем ставят условный номер марки, в зависимости от химического состава и механических свойств, от 0 до 6. Чем выше цифра, тем больше содержание углерода и выше прочность стали. Следующие две буквы указывают *степень раскисления*: кп – кипящая (максимальное количество кислорода: процесс выплавки прекращен, когда введенные ракислители еще не связали весь кислород, из стали выделяются пузырьки CO_2 и она как бы кипит), пс – полуспокойная, сп – спокойная (минимальное количество кислорода). Например, ВСт3сп. – сталь группы В обыкновенного качества, спокойная, содержание углерода соответствует условному номеру марки 3 по ГОСТ380–2005 [45]. Стали качественные – всегда спокойные. При их выплавке предъявляют более строгие требования к составу шихты, к ведению плавки и к раскислению. Содержание серы в них – до 0,035 %, фосфора – до 0,04 %. В маркировке качественных сталей указывают две цифры – среднее содержание углерода в сотых долях процента: Сталь 20 – сталь качественная, содержащая 0,20 % углерода [46]. В *легированных сталях* первые цифры в маркировке указывают на содержание углерода в сотых долях процента. За ними следуют буквы, обозначающие легирующие элементы (табл. 5.1).

Обозначения легирующих элементов в маркировке легированных сталей

| Обозначение | Легирующий элемент | Обозначение | Легирующий элемент |
|-------------|--------------------|-------------|-------------------------|
| А | Азот | Р | Бор |
| Б | Ниобий | С | Кремний |
| В | Вольфрам | Т | Титан |
| Г | Марганец | Х | Хром |
| Д | Медь | Ц | Цирконий |
| К | | Ч | Редкоземельные элементы |
| М | Кобальт | Ю | Алюминий |
| Н | Молибден | | |
| П | Никель | | |
| | Фосфор | | |

Цифры после каждой буквы – примерное содержание данного легирующего элемента в процентах. Если цифры нет, содержание элемента не превышает 1,5 %. Например, обозначение стали 12Х18Н10Т означает, что в ней содержится 0,12 % углерода, 18 % хрома, 10 % никеля, до 1,5 % титана. Буква А, стоящая иногда в конце маркировки, означает, что сталь высококачественная ($S + P \leq 0,025-0,035\%$). Для сталей, предназначенных для изготовления резервуаров, такая маркировка является единственной, а трубные стали, кроме того, маркируют в зависимости от их прочностных характеристик. В России она регламентируется ГОСТ 52079-2003 «Трубы стальные сварные для магистральных газопроводов, нефтепроводов и нефтепродуктопроводов» [44]. Марка стали обозначается буквой К (класс прочности) и цифрой, указывающей на минимально допустимую величину временного сопротивления разрыву, предел прочности, кгс/мм², например, К60 – трубная сталь с пределом прочности не менее 60 кг/мм². В соответствии с действующим ГОСТ выпускаются трубные стали классов от К42 до К80. Повсеместно, в том числе и в России, пользуются и американской маркировкой труб в соответствии со стандартом API 5L [47]. В этом стандарте сталь обозначают буквой Х и цифрой, зависящей от предела текучести от Х42 до Х120.

Существует некоторая корреляция (непрямая) между отечественной и американской маркировками (табл. 5.2).

Таблица 5.2

Маркировка трубных сталей

| Маркировка по API 5L | Предел текучести, МПа | σ_T / σ_B по ГОСТ 20295 | Предел прочности, | | Маркировка по ГОСТ 52079–2003 |
|----------------------|-----------------------|-------------------------------------|-------------------|---------------------|-------------------------------|
| | | | МПа | кгс/мм ² | |
| X42 | 290 | 0,7 | 414 | 42 | K40-K42 |
| X52 | 360 | 0,75 | 480 | 49 | K48-K50 |
| | 415 | 0,8 | 519 | 53 | K52-K54 |
| X60 | 485 | 0,85 | 571 | 58 | K56-K58 |
| X70 | 555 | 0,9 | 617 | 63 | K60-K62 |
| X80 | 625 | 0,9 | 694 | 71 | K70-K72 |
| X90 | 690 | 0,9 | 676 | 78 | K78-K80 |
| X100 | | | | | |

Условно стали, предназначенные для изготовления труб, в зависимости от легирования и, следовательно, структуры можно разделить на следующие группы:

- углеродистые (K42-K48);
- кремний-марганцовистые, легированные некарбидообразующими и слабыми карбидообразующими элементами (K-50);
- с дисперсионно-упрочняющей основой (K-55);
- малоперлитные дисперсионно-упрочненные (K-60);
- феррито-бейнитные (K-65 – K-70).

Углеродистые стали были первыми трубными сталями. Используются углеродистые стали обыкновенного качества спокойные и качественные, например, Ст 3сп, сталь 20. К этой же категории принято относить стали с повышенным содержанием марганца (Сталь 15Г, Сталь 20Г). В этих сталях регламентируется содержание углерода – 0,1–0,2 %, серы – до 0,020 %, фосфора – до 0,02 % и кремния – не менее 0,16 %. В связи с низким содержанием углерода, эти стали *не подлежат термической обработке (закалке с отпуском)*.

Закалка заключается в нагреве металла до температуры, обеспечивающим полный перевод в аустенитное состояние и выдержке при этой температуре до полного растворения карбидной фазы. Далее следует быстрое охлаждение в закалочной среде, при котором металл приобретает структуру мартенсита. Это бездиффузионное превращение, при котором весь углерод, содержащийся в аустените, остается в решетке мартенсита, чем и объясняется очень высокая степень неравновесности этой фазы. Для мартенсита характерно не зернистое, а мелкоигльчатое строение. После закалки сталь подвергают отпуску – нагреву и выдержке при температуре, обеспечивающей распад мартенсита и формирование требуемой структуры, например, сорбита или феррито-перлитной смеси. Структура, полученная после закалки с отпуском, характеризуется мелкозернистым строением (получена из мартенсита) и высокой вязкостью. Нелегированные стали с низким содержанием углерода нельзя закалить, т.к. для них требуется слишком высокая скорость закалки, не достижимая в производственных условиях. В обычных закалочных средах (масло, вода, растворы электролитов) аустенит у низкоуглеродистых сталей не превращается в мартенсит, а распадается с образованием феррито-цементитной смеси. При нормализации сталь сначала также переводят в аустенитное состояние, но потом охлаждают относительно медленно на воздухе. Получают структуру, характеризующуюся большим размером зерен и меньшей дисперсностью карбидной фазы. Соответственно вязкость такого металла ниже. Поскольку углерода мало, упрочнению за счет термической обработки эти стали не подлежат. Это – стали самых низких классов прочности: К38 (уже не выпускают) – К48. Лист или лента для изготовления труб поставляется в горячекатанном состоянии, то есть прокатка их ведется при температуре выше температуры рекристаллизации.

Как механические свойства этих сталей – прочность, пластичность и вязкость, так и коррозионная стойкость (к общей, язвенной

коррозии и к коррозионному растрескиванию) определяются содержанием в них углерода, и примесей.

Содержание углерода в стали иногда может повлиять на ее склонность к общей и язвенной коррозии. Содержание углерода в стали определяет долю цементитной фазы в ее структуре: чем выше содержание углерода, тем больше ее в стали. Если цементитная фаза более или менее равномерно распределена в ферритной матрице, сталь гомогенная, ее поверхность характеризуется электрохимической однородностью и металл не склонен к возникновению язвенного поражения. При производстве трубного проката для труб большого диаметра не исключена ситуация, когда после прокатки металл охлаждается достаточно медленно и в стали формируется дифференцированная структура – образуются крупные цементитные и ферритные участки. Поскольку электродные потенциалы у феррита и цементита существенно отличаются, поверхность такого металла будет неоднородной в электрохимическом отношении. На оголенных участках поверхности возможно возникновение микрогальванопар. Такая сталь будет проявлять повышенную стойкость к общей и язвенной коррозии.

Увеличение содержания углерода отрицательно сказывается и на стойкости стали к коррозионному растрескиванию. Цементитные включения препятствуют пластической деформации стали, создавая предпосылки для хрупкого разрушения. Кроме того, кристаллическая решетка феррита на границах включений искажена, уровень микронапряжений и плотность дислокаций повышен. Границы карбидов являются ловушками водорода. Все это создает предпосылки для снижения сопротивления металла развитию любой трещины, и, особенно, коррозионной.

В значительно большей степени, чем углерод, на стойкость стали к коррозионному растрескиванию влияют примеси.

Негативное влияние серы на сопротивление стали коррозионному растрескиванию связано с ее способностью образовывать вытянутые

сульфиды марганца, роль которых в процессе разрушения рассмотрена в рубрике 5.3. Кроме того, сульфиды активизируют процесс наводороживания стали и, тем самым, способствуют развитию коррозионного растрескивания.

Фосфор также способствует развитию коррозионного растрескивания. Растворяясь в феррите, он искажает его решетку, повышая плотность дислокаций и уровень микронапряжений. Это негативно сказывается на трещиностойкости. Фосфор ослабляет границы зерен, образуя легкоплавкие комплексные соединения, выделяющиеся по этим участкам. Повышенное содержание фосфора в стали вызывает неравномерное распределение в ней карбидов, способствует развитию ликвации (неоднородности металла по химическому составу). Наконец, фосфиды, как и сульфиды, способствуют наводороживанию стали. В связи с этим, склонность металла к коррозионному растрескиванию, особенно к сероводородному, возрастает по мере повышения содержания в нем фосфора.

Роль марганца отрицательна и связана, в основном, с его способностью образовывать вытянутые сульфидные включения. Кроме того, марганец, как легирующий элемент (Сталь 15Г, Сталь 20Г) стали, будучи слабым карбидообразователем (энергии связи Mn-C соизмерима с энергией связи Fe-C), находится в основном в феррите. Поскольку параметры его решетки почти втрое больше параметров решетки железа, он сильно искажает решетку феррита и упрочняет его, но при этом повышает плотность дислокаций в ней и снижает пластичность и вязкость металла. Это сопровождается снижением стойкости стали к коррозионному растрескиванию.

Роль кремния двояка. С одной стороны, кремний в процессе выплавки стали выполняет роль раскислителя и недостаточное количество кремния может сопровождаться повышенным содержанием в стали кислорода в виде оксидов. При прокатке оксидные включения (FeO, MnO и др.) вытягиваются вдоль проката, повышают анизотропию свойств стали. Трещины, в том числе и коррозионные, распола-

гаются вдоль таких включений. Соответственно повышение содержания оксидных включений негативно отражается на стойкости стали к развитию коррозионного растрескивания. Поэтому в трубных сталях лимитируют нижний предел содержания кремния 0,16 % [44]. С другой стороны, кремний, оставшийся в металле, образует твердые растворы в феррите. Поскольку параметры кристаллической решетки кремния существенно превышают таковые у железа, кремний, как и марганец, искажает решетку феррита, повышая его прочность. При этом пластичность, вязкость и сопротивление развитию коррозионного растрескивания у стали падает. Наконец, являясь активным раскислителем, он образует оксиды, которые иногда в виде пленок располагаются по границам зерен, ослабляя эти границы. В результате снижается сопротивление металла как вязкому, так и хрупкому разрушению, а следовательно, и коррозионному растрескиванию. Увеличение содержания кремния практически не сказывается на диффузии и растворимости водорода в стали. Сопротивление стали КР, особенно СКР, по мере увеличения содержания кремния падает. Поэтому, в соответствии с ГОСТ 380-2005 «Сталь углеродистая обыкновенного качества», даже в спокойных сталях обыкновенного качества максимальное содержание кремния не должно превышать 0,30 % [39].

По мере эксплуатации трубопроводных систем потребовалось все более и более увеличивать их протяженность. Чем длиннее трубопровод, тем более высоким должно быть в нем давление, а следовательно, тем больше должна быть его несущая способность. Повысить несущую способность трубопровода можно двумя путями: во первых, увеличив толщину стенки трубы, а во-вторых, подняв прочность металла, из которого изготавливают трубопровод. Более экономичным является второй путь. Поэтому, по мере развития трубопроводных систем, для изготовления использовали все более и более прочные стали. Поскольку надежность трубопроводов определяется в значительной степени вязкостью материала труб, наряду с повышением

прочности, стремились обеспечить и достаточную вязкость металла труб.

Следующая группа (класс прочности K50) представлена сталями марок 09Г2С, 17ГС 15ХСНД, 10ХСНД. Это феррито-перлитные стали.

По сравнению со сталями предыдущей группы в них меньше углерода. Поэтому его негативное влияние на коррозионную стойкость этих сталей понижена. Марганец и кремний в них – уже не примеси, а легирующие элементы. Их главная роль связана с упрочнением ферритной фазы, что, как отмечено выше, негативно отражается на стойкости стали к коррозионному растрескиванию.

Хром, будучи слабым карбидообразователем (энергия связи Cr-C несколько выше, чем у марганца и железа), способствует повышению степени равновесности ферритной фазы. Он образует более мелкие карбиды, чем цементит, которые более равномерно, чем карбид железа, распределяются в металлической матрице. Все это положительно сказывается на стойкости металла к растворению (общей коррозии) и к коррозионному растрескиванию.

Медь присутствует в сталях 10ХСНД и 15ХСНД в количестве 0,2–0,4 %. Такое ее содержание несколько увеличивает коррозионную стойкость стали. Это объясняют тем, что медь, накапливаясь на поверхности, образует катодные включения и таким образом смещает потенциал в сторону положительных значений.

Никель вводят в стали 10ХСНД и 15ХСНД в количестве 0,3–0,6 %. Такое небольшое количество никеля повышают стойкость стали к коррозионному растрескиванию. Вероятно, растворяясь в феррите, никель несколько увеличивает параметры решетки, что способствует некоторому повышению растворимости водорода в металле. Это должно благоприятно сказываться на сопротивлении металла коррозионному растрескиванию.

Основным способом производства сталей этой группы является горячая прокатка с термической обработкой: нормализация, закалка с

отпуском. Закалка их возможна благодаря присутствию в них легирующих элементов, снижающих скорость распада аустенита. Закалка с отпуском способствует измельчению зерна, повышению вязкости металла, а следовательно, и стойкости к коррозионному растрескиванию.

В общем случае, стали рассмотренной группы характеризуются примерно такой же стойкостью к общей коррозии, как углеродистые стали. Стали 09Г2С и 17ГС несколько уступают им по стойкости к коррозионному растрескиванию, а стали 10ХСНД и 15ХСНД – немного превосходят углеродистые стали по стойкости к общей коррозии и существенно – по стойкости к коррозионному растрескиванию, несмотря на повышенную, по сравнению с углеродистыми сталями, прочность.

Стали с дисперсионной упрочняющей основой (класс прочности К55) представлены марками 14Г2САФ, 16Г2АФ, 14Г2АФ-У. Они также относятся к сталям феррито-перлитного класса. Помимо марганца, упрочняющего ферритную фазу, в них могут присутствовать ванадий, ниобий и азот, образующие твердые мелкодисперсные карбиды и карбонитриды, обеспечивающие значительно более существенное упрочнение, чем упрочнение феррита марганцем. Степень дисперсности этих включений и величину зерна, а следовательно, прочность и вязкость сталей, регулируют, подбирая температуру нагрева стали под нормализацию или закалку (лист производят методом горячей прокатки с последующей нормализацией или закалкой с отпуском). Поскольку упрочняющая фаза – мелкая и равномерно распределена в матрице, поверхность металла характеризуется высокой электрохимической гомогенностью, что обеспечивает ей повышенную стойкость к общей и язвенной коррозии. Стойкость к коррозионному растрескиванию достаточно высокая, несмотря на повышенную прочность.

Малоперлитные дисперсионно-упрочненные стали К60, например, 06Г2АФЮ. Их производят уже не горячей прокаткой, а контроли-

руемой прокаткой. Содержание углерода снижено в них до 0,1 %, поэтому в них мало содержание перлита. При значительном количестве марганца (до 2 %) они включают в себя сильные карбидообразователи: ванадий до 0,1 %, ниобий до 0,06 %, иногда молибден 0,15–0,30 % и иногда некарбидообразующий алюминий до 0,05 %, дающий возможность сильно измельчить зерно и получить помимо карбидов мелкодисперсные твердые нитриды. Наличие активных карбидообразователей, с одной стороны, способствует снижению количества перлита (они связывают углерод и его для карбида железа практически не остается), а с другой, приводит к образованию устойчивых мелких карбидов легирующих элементов. Такой метод как контролируемая прокатка обеспечивает этим сталям мелкозернистую мелкодисперсную структуру. Стали характеризуются высокой электрохимической гомогенностью, а следовательно, стойкостью к общей коррозии, высокой прочностью и высокой вязкостью. По стойкости к коррозионному растрескиванию они при рациональном выборе условий проведения контролируемой прокатки не уступают остальным трубным сталям. Но при занижении температуры конца прокатки в стали появляется существенная доля неравновесных структурных составляющих и ее стойкость к общей коррозии и, что особенно опасно, к коррозионному растрескиванию резко снижается.

Еще большую прочность и вязкость имеют *феррито-бейнитные стали* например, 05Г2БТФ (К60). В них еще больше снижено содержание углерода (0,04–0,06 %), применено микролегирование титаном, ванадием и ниобием, суммарное содержание которых – до 0,15 %. Для них характерна очень мелкозернистая структура (балл по зерну 10 и выше) за счет присутствия очень мелких карбидов, служащих центрами кристаллизации и не дающих возможности зерну расти. Эти стали получают методом контролируемой прокатки, с выдержкой в области бейнитного превращения, что обеспечивает им феррито-бейнитную структуру. Последняя, как известно, является неравновесной и отличается повышенной склонностью к коррозионному рас-

трескиванию. Однако в случае рассматриваемых сталей этого не наблюдается: сверхмелкозернистая структура обеспечивает повышенную вязкость, а значит, и стойкость к коррозионному растрескиванию. Режим термомеханической обработки еще в большей степени сказывается на стойкости металла к коррозии и коррозионному растрескиванию, чем у менее прочных сталей.

Таким образом, химический состав сталей, предназначенных для изготовления труб, влияет на их коррозионную стойкость не непосредственно, а путем воздействия на состояние структурных и фазовых составляющих. Грамотным подбором легирующих элементов и режимов термической (термомеханической) обработки удалось создать стали повышенной и высокой прочности, не снизив при этом их коррозионную стойкость.

Материал резервуаров эксплуатируется в значительно менее жестких условиях, чем материал магистральных трубопроводов. Поэтому к его качеству предъявляются гораздо менее жесткие требования. В соответствии с ГОСТ Р52910–2008 резервуары изготавливают из углеродистых и низколегированных сталей [48]. В зависимости от требований к прочности материала, ГОСТ предусмотрена возможность использования при изготовлении резервуаров сталей марок Ст3пс5, Ст3Гпс5, 09Г2С, 10ХСНД, 10ХСНДА, 10Г2СБ, 10Г2ФБ, 10Г2ФБЮ, 08Г1НФБ. Роль легирующих элементов и их влияние на коррозионную стойкость материалов – такая же, как и в соответствующих марках трубных сталей. При изготовлении резервуаров из углеродистых сталей используют стали обыкновенного качества. Основные несущие элементы конструкций резервуаров (стенки, привариваемые к стенке листы окрайки днища, обечайки люков и проч.), испытывающие при эксплуатации достаточно высокие нагрузки, изготавливают только из спокойных хорошо раскисленных сталей. Менее ответственные элементы – каркас крыш, бескаркасные крыши, центральная часть днища и др. – допускается изготавливать из полуспокойных сталей. Для изготовления вспомогательных конструкций (лестницы,

переходы, ограждения) допускается использовать даже кипящие стали.

5.4. Способ изготовления металлоконструкций и их коррозионная стойкость

Основным способом соединения отдельных элементов трубопроводов и резервуаров является сварка. Влияние сварки на коррозионную стойкость конструкции, изготовленной из углеродистой или низколегированной стали, связано, во-первых, со структурными изменениями в металле при этой технологической операции, а во-вторых, с образованием остаточных напряжений и деформаций в зоне термического влияния сварного шва. В процессе сварки зона шва имеет температуру плавления металла. Температура металла, по мере удаления от этого участка, постепенно падает и, наконец, доходит до температуры окружающей среды. Поэтому в свариваемой конструкции выделяют зону термического влияния сварного соединения, в которой из-за нагрева металла во время сварки происходят структурные изменения и возникают остаточные послесварочные напряжения.

Структура сварного соединения зависит от ряда факторов, в том числе от химического состава свариваемых стальных элементов, скорости нагрева и охлаждения свариваемых участков и длительности пребывания их при высокой температуре. Все сварное соединение можно представить как ряд переходящих друг в друга участков (рис. 5.13).

Сам шов – литой. Он существенно отличается по металлургической природе от свариваемого листового металла (или труб), который подвергался прокатке с большими степенями обжатия, вследствие чего изменились его кристаллическое строение, плотность, расположение неметаллических включений, а, значит, и свойства. Металл шва является неуплотненным, может иметь разнонаправленную кристал-

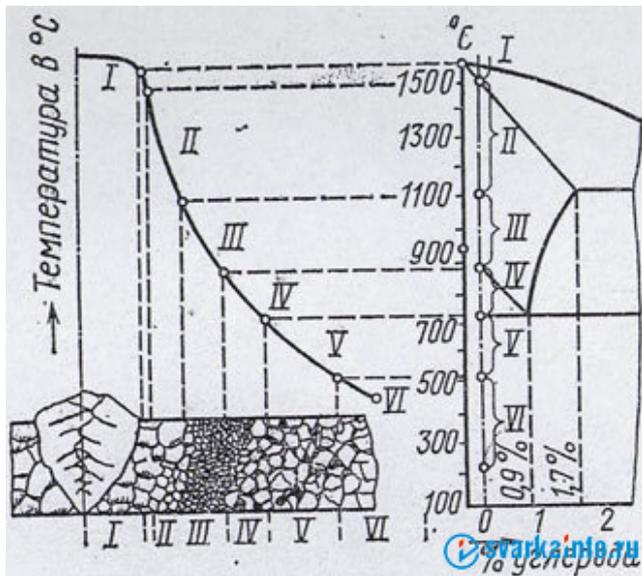


Рис. 5.13. Схема распределения структур в сварном шве и околошовной зоне:

I – зона сплавления; *II* – перегрев; *III* – нормализация; *IV* – неполная перекристаллизация; *V* – рекристаллизация; *VI* – зона отпуска [35]

лизацию, скопления неметаллических включений и обладает комплексом свойств, существенно отличающийся от свойств свариваемого металла. С металлом шва соседствует зона сплавления, весьма неоднородная как в химическом, так и в структурном отношении. За ней – зона перегрева, которая при сварке подвергается нагреву до температуры 1500–1100 °С, вследствие чего она характеризуется крупнозернистой структурой. Следующая зона – нормализации, которая при сварке нагревается до 1100–900 °С и быстро охлаждается, благодаря чему характеризуется мелкозернистой структурой. За ней следует зона неполной перекристаллизации, для которой характерна структура, сочетающая как измельченные зерна, прошедшие перекристаллизацию, так и зерна исходного металла. Следующая зона – рекристаллизации (700–500 °С), затем зона отпуска и, наконец, металл с исходной структурой, на которую сварка не повлияла. Такая структурная неоднородность приводит к существенной электрохимической гетерогенности зоны термического влияния сварного соединения. Поэтому этот участок весьма склонен к развитию коррозионного поражения [49]. На рис. 5.14 представлен участок трубопровода, пораженный коррозией по ЗТВ сварного шва.

Неравномерный прогрев металла в процессе сварки приводит не только к структурным изменениям металла, но и к возникновению

Рис. 5.14. Коррозия зоны термического влияния сварного соединения на трубопроводе



остаточных послесварочных напряжений. При охлаждении после сварочной процедуры металл самого шва и примыкающие к нему зоны, подвергавшиеся во время сварки воздействию высокой температуры, стремятся к сжатию. Этому сжатию препятствуют соседние зоны, находящиеся во время сварки в области более низких температур. В результате после полного охлаждения сам шов, зона сплавления, зона перегрева и другие участки, нагревавшиеся до температуры выше температуры превращения α -железа в γ -железо, оказываются в области действия остаточных растягивающих напряжений. Сочетание неблагоприятной структуры этих участков и действующих в них растягивающих остаточных напряжений делают их весьма уязвимыми в условиях, вызывающих коррозионное растрескивание (рис. 5.15).

Исключение составляет только металл самого шва. Его структура не является неблагоприятной: шов имеет разориентированное кристал-



Рис. 5.15. Коррозионная трещина в зоне термического влияния сварного шва

лическое строение, обеспечивающее несколько большую стойкость к общей и язвенной коррозии, по сравнению со строением, ориентированным в направлении проката. Сечение шва больше, чем основного металла. Поэтому уровень напряжений от рабочих нагрузок, характерных для сварной металлоконструкции в условиях эксплуатации, в металле шва ниже, чем в основном металле. Все это обеспечивает ему повышенную стойкость к общей коррозии и коррозионному растрескиванию. Радикальным способом повышения коррозионной стойкости сварных соединений является *послесварочная термическая обработка*: послесварочный отжиг при температуре 620–640 °С в течение времени, достаточном для полного прогрева стенки изделия.

Помимо структурной неоднородности и наличия послесварочных растягивающих напряжений, которые можно устранить путем термической обработки, в сварном соединении могут присутствовать другие дефекты, которые также делают его весьма уязвимым, с точки зрения стойкости к коррозионному растрескиванию. *Газовые поры* образуются в сварных швах вследствие быстрого затвердевания газонасыщенного расплавленного металла, при котором выделяющиеся газы не успевают выйти в атмосферу. *Холодные трещины* могут появляться при быстром охлаждении сварного соединения из-за водородного охрупчивания металла водородом, который не успевает покинуть сварочную ванну. Водород при этом образуется из влаги, оставшейся на поверхности сварочной проволоки или содержащейся во влажном флюсе. *Горячие трещины* возникают при сварке углеродистых и низколегированных сталей, содержащих серу в качестве примеси. Сера в металле присутствует в виде легкоплавкого сульфида железа, который при сварке концентрируется в корне шва. Эти включения, как было показано выше, служат участками зарождения трещин. *Шлаковые включения* также могут служить источниками зарождения трещин. Они появляются в сварном шве при плохой подготовке поверхности к сварке. *Непровары* – местное несплавление основного металла с наплавленным. Причинами непроваров могут быть

плохая очистка металла от окалины и грязи, малый зазор в стыке и др. Все эти макродефекты могут служить концентраторами напряжений, от которых может начать распространяться коррозионная трещина.

Существенным фактором, влияющим на коррозионную стойкость трубопровода, является *технология изготовления труб*. Технология изготовления труб сказывается на стойкости к общей коррозии незначительно, а на стойкости к коррозионному растрескиванию существенно. При изготовлении труб из горячекатаного листа или ленты, полученного при контролируемой прокатке, используют метод *продольной сварки плавлением или давлением*. Так производят в основном трубы большого диаметра (520, 720, 820, 1020, 1220, 1420 мм). Деформация листа в трубу осуществляется вальцовкой или штамповкой чаще всего *в холодном виде*. Холодная деформация несколько повышает склонность металла, как к общей коррозии, так и к коррозионному растрескиванию (см. рубрику 5.2). Соединение кромок труб осуществляется *путем сварки продольного шва*. В этом случае направление проката в металле трубы совпадает с осью трубы. Прокатка обеспечивает металлу волокнистую структуру (строчечное расположение неметаллических включений), которая определяет значительную анизотропию свойств трубы вдоль и поперек ее оси. Трещиностойкость, а следовательно, и стойкость к коррозионному растрескиванию металла вдоль оси проката значительно ниже, чем поперек. Благодаря тому, что разрушение труб при эксплуатации чаще всего идет *вдоль оси трубы*, выгодно иметь расположение волокна поперек оси. Кроме того, следует иметь в виду, что наличие сварного шва, в данном случае продольного, вдоль оси трубы также сказывается на ее работоспособности. Сварной шов определяет значительную неоднородность свойств металла в трубе, связанных с неоднородностью строения основного металла и шва и повышенного количества дефектов сварки в шве. *Стойкость продольношовных труб, у которых направление проката совпадает с направлением оси трубы, к коррозионному растрескиванию понижена.*

Спиральношовные трубы изготавливаются из ленты путем навивки ее на специальное приспособление в виде спирали с одновременной сваркой спирального шва. Такую технологию используют при производстве труб диаметром 520, 720, 820, 1020, 1220 мм. В этих трубах направление оси находится под углом примерно $45\text{--}60^\circ$ к направлению проката ленты и к шву. Это несколько затрудняет распространение трещин в металле, в том числе и коррозионных. Недостатком спиральношовных труб является значительно бóльшая, чем у прямошовных, протяженность сварных швов на единицу поверхности трубы.

Бесшовные трубы изготавливают только небольших диаметров – до 520 мм. Они, как правило, не используются при строительстве магистральных трубопроводов, а применяются для отводов и технологических трубопроводов, участков сборных сетей и т.д. Технология изготовления этих труб чисто металлургическая, например, насадка на дорн, прошивка (прокатка на косых волках). Такие трубы имеют более низкий уровень положительных свойств, определяющих сопротивление разрушению. Это вызвано тем, что степень обжатия металла при этом способе прокатки меньше, чем при листовой прокатке и тем, что дробление и расположение неметаллических включений получается меньше, чем при прокатке листа и ленты. Поэтому стойкость таких труб к коррозионному растрескиванию ниже, чем у прямошовных и спиральношовных.

Стальные резервуары изготавливают двумя основными методами. Во второй половине XX века широкое распространение получил способ изготовления резервуаров *методом рулонирования*. Корпус стального резервуара сваривали на заводе, сворачивали в рулон, а на площадке рулон разворачивали, варили монтажные швы, приваривали днище и кровлю. Этот метод обеспечивал высокую скорость монтажных работ на строительной площадке. Однако с начала XXI века от него начали постепенно отказываться: металл, испытывавший при рулонировании существенную пластическую деформацию (холодную) проявлял пониженные эксплуатационные свойства, в том числе, и

коррозионную стойкость. Причина этого явления была рассмотрена нами в рубрике 5.2. В настоящее время методом рулонирования изготавливают только резервуары небольшого объема (не более 3500 м³), испытывающие при эксплуатации относительно невысокие нагрузки. Наиболее распространенный способ изготовления резервуаров – метод *полистовой сборки*. Стальные листы для резервуаров в заводских условиях только вальцуют, придавая им необходимую при монтаже форму. Металл испытывает при этом значительно менее высокий уровень пластической деформации и при эксплуатации проявляет более высокую работоспособность. Наиболее уязвимым участком стальных резервуаров, независимо от способа их изготовления, является *уторный шов*, соединяющий корпус с днищем. Из-за сложного напряженного состояния этого участка и в связи с тем, что не всегда удается защитить его от воздействия подтоварной воды, коррозионное растрескивание именно уторного шва является наиболее распространенной причиной отказов стальных резервуаров.

Таким образом, технология изготовления трубопроводов и резервуаров является фактором, оказывающим влияние на коррозионную стойкость металла этих конструкций и особенно на его сопротивление коррозионному растрескиванию.

Вопросы и упражнения

1. Почему состояние металла влияет на его коррозионную стойкость?
2. Из какого металла изготавливают магистральные трубопроводы? Что он собой представляет?
3. Что такое «дислокация»? Как влияет плотность дислокаций на развитие: а) общей коррозии, б) коррозионного растрескивания?
4. Чем определяется подвижность дислокаций? Как она влияет на развитие коррозионного растрескивания?
5. Перечислите фазы, характерные для стали.
6. Какая фазовая составляющая характеризуется наиболее положительным электродным потенциалом?
7. Углеродистые стали с какой структурой характеризуются наиболее благоприятным сочетанием механических свойств и коррозионной стойкостью?
8. Углеродистые стали с какой структурой наиболее склонны к развитию язвенной коррозии?

9. Углеродистые стали с какой структурой наиболее склонны к развитию коррозионного растрескивания?
10. Как влияют размеры и распределение карбидной фазы на коррозионную стойкость стали?
11. Как влияет размер зерна на коррозионную стойкость стали?
12. Откуда берутся неметаллические включения в стали?
13. Как влияют включения СаО на склонность стали к язвенной коррозии и коррозионному растрескиванию?
14. Какие неметаллические включения в наибольшей степени увеличивают склонность стали к коррозионному растрескиванию?
15. Как влияет способ деформации слитка при прокатке металла на его коррозионную стойкость?
16. Что такое рекристаллизация и как она сказывается на коррозионной стойкости стали?
17. Как маркируют углеродистые стали: а) обыкновенного качества, б) качественные? В чем их основное отличие?
18. Как маркируют легированные стали?
19. Как маркируют трубные стали?
20. Почему стали, легированные марганцем и кремнием проявляют повышенную склонность к коррозионному растрескиванию?
21. Каким образом удалось создать стали с высокой прочностью и одновременно с высокой стойкостью к коррозионному растрескиванию?
22. Почему стали феррито-бейнитного класса не уступают по стойкости к коррозионному растрескиванию сталям феррито-перлитного класса?
23. Почему на сталях, изготовленных методом контролируемой прокатки, в течение длительного времени наблюдались отказы, связанные с коррозионным растрескиванием?
24. Из каких материалов изготавливают резервуары? Приведите несколько марок сталей, используемых для этой цели.
24. Какой способ соединения элементов трубопроводов и резервуаров является основным?
25. Почему зона термического влияния сварного соединения характеризуется пониженной стойкостью, как к язвенной коррозии, так и к коррозионному растрескиванию?
26. Как можно повысить коррозионную стойкость зоны термического влияния сварного соединения?
27. Как влияет технология изготовления труб на их коррозионную стойкость?
28. Перечислите достоинства и недостатки, с точки зрения коррозионной стойкости: а) прямошовных труб, б) спиральношовных труб, в) бесшовных труб.
29. Как влияет технология изготовления стальных резервуаров на коррозионную стойкость этих конструкций?
30. Какой участок резервуара наиболее подвержен коррозионному растрескиванию?

Глава 6

ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ МАГИСТРАЛЬНЫХ ТРУБОПРОВОДОВ

6.1. Защита трубопроводов изоляционными полимерными материалами

Общие представления о защите изоляционными полимерными материалами магистральных трубопроводов

В соответствии с требованиями современной нормативной документации при всех способах прокладки, кроме надземной, трубопроводы подлежат комплексной защите от коррозии защитными покрытиями и средствами электрохимической защиты, независимо от коррозионной агрессивности грунта [26]. При этом *основным и наиболее эффективным и дешевым способом подавления коррозии магистральных трубопроводов является защита их полимерными изоляционными материалами*. Это объясняется тем, что при протекании коррозионного процесса на поверхности подземного трубопровода лимитирующей стадией является перенос зарядов по внутренней цепи, то есть по грунтовому электролиту. Поэтому именно эту стадию процесса выгоднее всего тормозить, чтобы замедлить весь коррозионный процесс. Торможение стадии переноса зарядов от анодных к катодным участкам проще всего осуществить, изолировав эти участки друг от друга, например, с помощью неметаллических изоляционных материалов.

Изоляционные материалы начали широко применять с этой целью примерно с конца 40-х годов прошлого столетия. Сначала трубопроводы изолировали битумно-мастичными покрытиями, которые наносили в трассовых условиях. Битумно-мастичные покрытия представляли собой композиции на основе нефтяных битумов (БНИ-IV-3, БНИ-IV, БНИ-V и др.), в которые вводили наполнители и пластификаторы.

Битум – тяжелый остаток вакуумной перегонки нефти; в его состав входят наиболее высокомолекулярные органические соединения, присутствующие в нефти. *Наполнители* – твердые материалы, придающие композиции специальные свойства: твердость, жесткость и др.; пластификаторы – нелетучие жидкие вещества, расширяющие область высокоэластического состояния.

Битумно-мастичные покрытия характеризовались достаточно высокими защитными свойствами и при качественном выполнении изоляционных работ способны были обеспечить защиту трубопроводов от коррозии на протяжении достаточно длительного срока. В то же время старые битумно-мастичные покрытия имели ряд существенных недостатков. Они характеризовались высоким водопоглощением, благодаря чему их изолирующая способность падала при эксплуатации. Хотя следует заметить, что несмотря на это, в условиях катодной защиты, благодаря которой значение рН электролита, насыщавшего покрытие, возросло до 9–11, коррозионные дефекты под битумной изоляцией появлялись далеко не всегда [50]. Из-за низкой прочности битумно-мастичные покрытия легко повреждались при укладке трубопровода. Они характеризовались высокой чувствительностью к температуре: при низких температурах – растрескивались, а при высоких – оплывали. Технология нанесения была крайне непроизводительной. В настоящее время разработаны новые композиции на основе битумных материалов, которые характеризуются более высоким качеством, но и их применение в соответствии с требованиями ГОСТ Р 51164 «Трубопроводы стальные магистральные. Общие требования к защите от коррозии» ограничено диаметрами трубопроводов до 820 мм включительно. Как правило, их используют при ремонтных работах.

С середины 70-х годов для изоляции трубопроводов начали применять липкие полимерные ленты.

Полимеры – это органические соединения, состоящие из двух и более низкомолекулярных звеньев одинакового строения с ковалентной связью. В качестве конструкционных материалов и изоляционных покрытий, как правило, используют синтетические высокомолекулярные полимеры, то есть полимеры,

полученные искусственным путем с молярной массой более 500 г/моль. Чистые полимеры, как правило, обладают рядом недостатков. Например, для них характерно самопроизвольное необратимое снижение значений механических и технологических характеристик, развивающееся в материале при эксплуатации и хранении, то есть *старение*. Многие из них, например, поливинилхлорид, при комнатной температуре очень хрупки. Под действием солнечного света некоторые полимеры со временем растрескиваются или вообще рассыпаются в порошок из-за существенного повышения хрупкости со временем. Поэтому при создании материалов на базе полимеров в них вводят вещества, существенно замедляющие старение под действием температуры, света и других факторов – стабилизаторы. Вводятся также другие добавки, повышающие свойства полимеров: *наполнители*, *пластификаторы* и т.п.

Полимерные ленты, как и битумно-мастичные покрытия наносили на весь трубопровод, включая сварное соединение. Эти покрытия также наносили в трассовых условиях, но уже механизированно. Они выгодно отличались от битумно-мастичных не только способом нанесения, но более широким температурным интервалом применения, пониженной влаго- и кислородопроницаемостью, высоким электрическим сопротивлением. Однако применявшиеся в качестве адгезионного слоя материалы не обеспечивали должной адгезии ленты к трубе. Покрытие часто сдвигалось под действием оседающего грунта, на боковой поверхности образовывались гофры, складки, под которые проникал почвенный электролит, что приводило к активизации коррозионного процесса. Межремонтный период полимерного пленочного покрытия был существенно меньше нормативного и составлял, в зависимости от условий эксплуатации, 7–15 лет [51]. Сегодня этот тип покрытий используют только при ремонте и переизоляции нефтепроводов.

Новое строительство магистральных трубопроводов осуществляется с применением труб, фасонных соединительных деталей и задвижек трубопроводов, имеющих заводские покрытия на основе современных полимерных материалов. В трассовых условиях осуществляется только изоляция зоны сварных стыков трубопроводов покрытиями на основе термоусаживающихся полимерных лент. Нанесение покрытий в заводских условиях имеет ряд преимуществ. В заводских

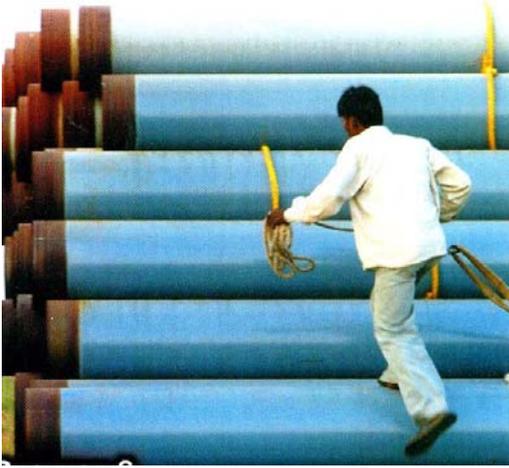


Рис. 6.1. Трубы для магистрального трубопровода с заводской изоляцией

условиях удается более качественно подготовить поверхность металла под покрытие, чем в трассовых, и таким образом обеспечить высокую адгезию покрытия к металлу. На заводе можно обеспечить постоянный автоматизированный контроль технологического процесса и приборный контроль качества получаемого покрытия. Наконец, в заводских условиях покрытие наносится автоматизированно, что позволяет существенно повысить производительность процесса [52].

Для защиты сварных соединений при сооружении трубопровода из труб с заводской изоляцией в 90-е годы прошлого столетия были разработаны и применяются специальные термоусаживающиеся материалы. Примерно в тот же период для защиты фасонных деталей трубопроводов и задвижек были разработаны полиуретановые покрытия, которые наносят как в заводских, так и в трассовых условиях. Наконец, для ремонтно-восстановительных работ были разработаны и нашли широкое применение новые битумно-полимерные материалы.

Таким образом, существующий в настоящее время комплекс полимерных изоляционных материалов практически полностью удовлетворяет нуждам трубопроводного транспорта.

Основные требования к изоляционным покрытиям для трубопроводов

Основные требования к защитным изоляционным покрытиям для магистральных трубопроводов регламентированы стандартом [26].

Требования, которые предъявляют к покрытиям, зависят от типа покрытия и от диаметра защищаемого трубопровода. В России применяют покрытия двух типов: нормального и усиленного. Покрытия усиленного типа используют для изоляции труб большого диаметра (свыше 820 мм), на участках повышенной коррозионной опасности: в засоленных и болотистых почвах, черноземных и поливных почвах, а также в зонах перспективного обводнения или орошения и блуждающих токов и др. Их применяют также там, где разрушение трубопровода может привести к особенно тяжелым последствиям: на подводных переходах и в поймах рек, на переходах через железные и автомобильные дороги, на территориях насосных станций и т.п. В остальных случаях используют покрытия нормального типа. Ко всем покрытиям усиленного типа предъявляют значительно более жесткие требования, чем к покрытиям нормального типа. Следует отметить, что чем больше диаметр трубопровода, тем жестче требования к его покрытиям.

Защитное покрытие должно, прежде всего, *затормозить стадию переноса зарядов по электролиту от анодных участков к катодным*. Поэтому очевидно, оно должно обладать низкой проницаемостью для почвенного электролита, кислорода и других компонентов грунта, способствующих развитию коррозионного процесса, обладать высоким электрическим сопротивлением, которое должно сохраняться в течение всего срока эксплуатации покрытия. Характеристиками барьерных свойств покрытия являются *его диэлектрическая сплошность, переходное сопротивление и сопротивление изоляции на законченных строительством и засыпанных участках трубопровода*.

Диэлектрическую сплошность покрытия определяют с помощью искрового дефектоскопа (рис. 6.2) в трассовых условиях на изолированном участке трубопровода.

Сплошность устанавливают по отсутствию пробоя при электрическом напряжении 5 кВ на 1 мм толщины покрытия, включая обертку.

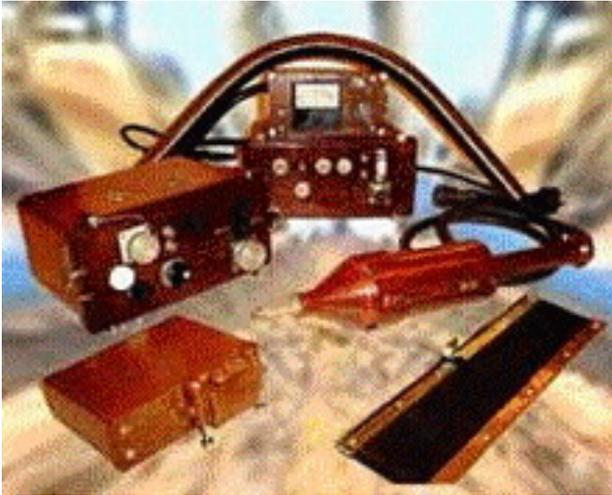


Рис. 6.2. Искровой дефектоскоп

Переходное сопротивление покрытия определяют в лабораторных условиях. Схема ячейки для оценки переходного сопротивления представлена на рис. 6.3.

Сущность лабораторного метода заключается в измерении сопротивления системы покрытие – труба после выдержки образца в 3 %-ном растворе хлорида натрия в течение заданного периода (от 3 до 100 суток). Переходное сопротивление должно составлять: в начальный момент испытания не менее 10^8 – 10^{10} Ом·м² (в зависимости от типа покрытия), а через 100 суток не менее 10^7 – 10^9 Ом·м² для покрытий усиленного типа и $5 \cdot 10^6$ и $5 \cdot 10^5$ Ом·м² для покрытий нормального типа.

Сопротивление изоляции на законченных строительстве и засыпанных участках трубопровода оценивают в трассовых условиях.

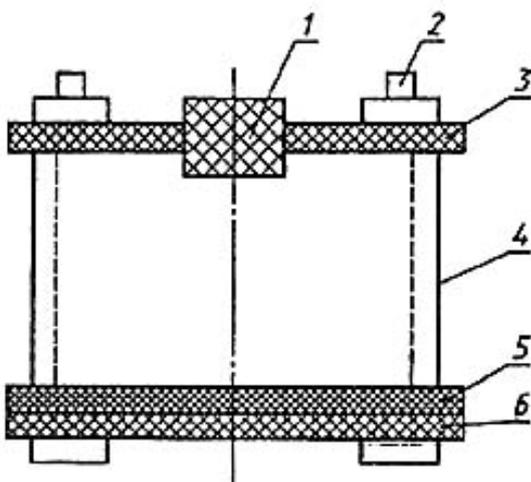


Рис. 6.3. Ячейка для определения переходного сопротивления изоляционного покрытия:

1 – пробки резиновые; 2 – крепежные шпильки с гайками; 3 и 6 – крышки из стеклотекстолита; 4 – цилиндры из стекла или полиэтилена; 5 – испытуемое покрытие

О сопротивлении изоляционного покрытия судят на основании показателей электрохимической защиты участка трубопровода. В зависимости от типа покрытия и диаметра защищаемого трубопровода его минимальное значение должно составлять $5 \cdot 10^4 - 3 \cdot 10^5$ Ом·м² для покрытий усиленного типа и $5 \cdot 10^4$ Ом·м² для покрытий нормального типа.

По мере эксплуатации трубопроводов его изоляция подвергается старению. Вследствие этого сопротивление покрытия снижается. Сопротивление изоляции не должно уменьшаться более чем в 3 раза через 10 лет эксплуатации и более, чем в 8 раз через 20 лет эксплуатации [26].

Защитное покрытие должно иметь высокую адгезию к поверхности металла.

Адгезия (от латинского *adhaesio* – прилипание) – это сцепление поверхностей разнородных тел; обусловлена межмолекулярным взаимодействием: ван-дер-ваальсовым, иногда – образованием химических связей или взаимной диффузией в поверхностном слое; характеризуется удельной работой, необходимой для разделения поверхностей.

При низкой адгезии изоляционного покрытия к металлу труб оно будет отслаиваться от трубы и под покрытие будет попадать грунтовый электролит, бактерии. Практика показывает, что под отслоившейся изоляцией коррозионный процесс развивается значительно активней, чем на участках, где изоляция вообще отсутствует. Поскольку подвод кислорода под отслоившуюся изоляцию затруднен, коррозия идет с водородной деполяризацией, что способствует наводороживанию металла и, в конечном итоге, развитию коррозионного растрескивания. Адгезию изоляционных покрытий определяют с помощью специальных приборов – адгезиметров, которые фиксируют усилие, необходимое для отрыва полимерного покрытия, например, ленты или экструдированного полиолефина (рис. 6.4), или смещения участка покрытия битумной изоляции определенного размера (рис. 6.5).

Требования, предъявляемые к величине адгезии, зависят от диаметра трубопровода и условий проведения испытаний. Чем больше



Рис. 6.4. Определение адгезии полимерной ленты к поверхности трубопровода



Рис. 6.5. Адгезиметр АС-1 для оценки адгезии покрытий на основе битумов

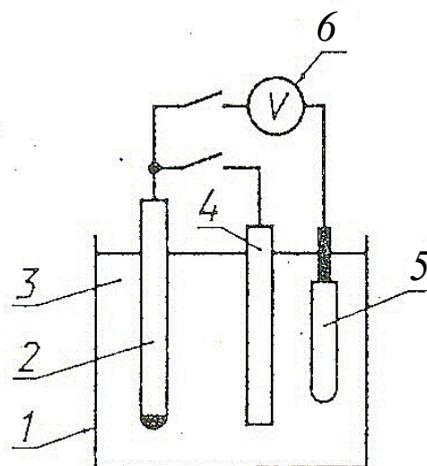
диаметр, тем большую деформацию испытывает покрытие при эксплуатации трубопровода, тем выше требования к адгезии. Так, при оценке адгезии экструдированной или ленточной изоляции на трубах малого диаметра величина адгезии при 20 °С должна быть не менее 35 Н/см. Для трубопроводов диаметром 820–1020 мм она не должна быть менее 50 Н/см, а для трубопроводов диаметром 1220 мм – не менее 70 Н/см [26].

Адгезию покрытия к материалу трубы характеризует *также площадь отслаивания покрытия при поляризации*. Электрохимическая защита, которая обязательно используется в качестве дополнительного средства подавления коррозии трубопроводов, заключается в том, что на металле трубопровода подавляют анодный, но активизируют катодный процесс. В водном электролите одним из окислителей являются ионы водорода. В результате их восстановления на поверхности металла образуется атомарный водород, который может молизоваться и превращаться в газ. Этот газ, возникший на поверхности раздела металл/изоляция, будет стремиться оторвать изоляционное покрытие. Поэтому площадь отслаивания покрытия при катодной поляризации регламентируется. На рис. 6.6 приведена ячейка для проведения соответствующих испытаний.

Сущность испытания состоит в том, что на образец в виде трубки наносят испытуемое покрытие и засверливают в этом покрытии от-

Рис. 6.6. Ячейка для определения площади катодного отслаивания:

1 – емкость, 2 – испытуемый образец, 3 – электролит, 4 – вспомогательный электрод, 5 – электрод сравнения, 6 – вольтметр



верстия определенной площади, создавая таким образом дефекты в покрытии. Образцы помещают в трехэлектродную ячейку и поляризуют в течение 7–10 дней, устанавливая на поверхности образца потенциал величиной $-1,5\text{В}$ при определенной температуре. По окончании испытания срезают отслоившееся вследствие поляризации покрытие и определяют его площадь. Чем больше диаметр трубопровода, тем меньшую площадь отслаивания допускают.

Следующее требование к защитным покрытиям – это достаточно *высокие механические свойства при растяжении: прочность (регламентируется предел прочности) и пластичность (регламентируется относительное удлинение)*. Это требование обусловлено тем, что при укладке трубопровода в грунт покрытие, как и вся труба, подвергаются механическому воздействию: растяжению, сжатию др. При эксплуатации трубопровода металл труб также подвергается расширению и удлинению под воздействием внутреннего давления и температуры. Покрытие при любых механических нагрузках на трубопровод должно сохранять свою целостность. Характеристики прочности и пластичности полимеров определяют стандартными методами [52, 53]. На рис. 6.7 изображена универсальная испытательная машина для проведения механических испытаний полимеров.

Прочность полимера определяют как максимальную нагрузку при испытании на растяжение образца полимера, отнесенную к площади начального сечения образца, МПа. Пластичность оценивают по отно-



Рис. 6.7. Универсальная испытательная машина для проведения механических испытаний полимеров

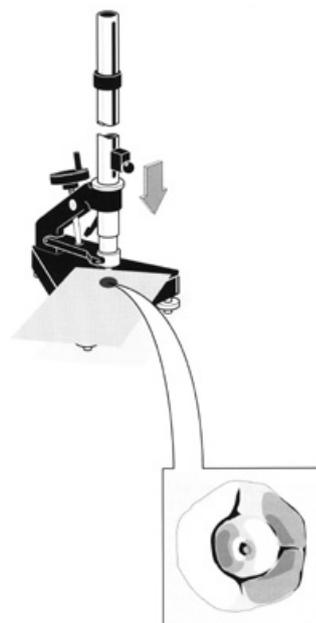


Рис. 6.8 Тестер для определения ударной прочности изоляционных покрытий

сительному удлинению при испытании на растяжение. Требования к прочности и пластичности варьируются в весьма широких пределах в зависимости от типа покрытия и диаметра трубопровода.

Для покрытий нормируется не только прочность при растяжении, но и *прочность при ударе*: при укладке трубопровода возможны существенные ударные нагрузки. Прочность покрытия при ударе определяют на специальном ударном приспособлении (рис. 6.8). Сущность метода заключается в определении максимальной работы, которую выполняет боек массой 3 кг, падающий с определенной высоты на покрытие без разрушения последнего.

Помимо перечисленных требований к изоляционным покрытиям, предъявляются и другие: стойкость к растрескиванию, сохранение вязкости при низких температурах, стойкость к воздействию ультрафиолетовых лучей, грибостойкость, низкое водопоглощение и др. Величина каждой нормируемой характеристики покрытия определяется в зависимости от диаметра защищаемого трубопровода, температуры эксплуатации, условий нанесения покрытия, его конструкции

и природы. Последние три фактора в значительной степени определяются назначением изоляционного материала.

Изоляционные покрытия, применяемые при защите трубопроводов

Огромное количество разработанных и используемых в настоящее время покрытий заставили отойти от принятой нормативными документами их классификации: покрытия нормального типа и усиленного. Наиболее рациональные современные методы классификации покрытий учитывают условия их нанесения, назначение, конструкцию, природу и т.д. [54–58]. Поскольку материалы, применяемые для изоляции линейной части трубопровода, фасонных деталей, сварных соединений и др., принципиально отличаются друг от друга как по химической природе, так и по условиям нанесения и свойствам, принято *классифицировать изоляционные материалы для трубопроводов* следующим образом:

- покрытия труб, предназначенных для линейной части трубопровода заводского нанесения;
- покрытия для фасонных соединительных деталей и задвижек трубопроводов заводского и трассового способов нанесения;
- покрытия для сварных стыков трубопроводов трассового нанесения;
- покрытия, предназначенные для ремонта изоляции и переизоляции трубопроводов в трассовых условиях.

Для каждого типа покрытия в каждом конкретном случае выбирают наиболее подходящую *конструкцию*. Выбор конструкции включает следующие основные этапы:

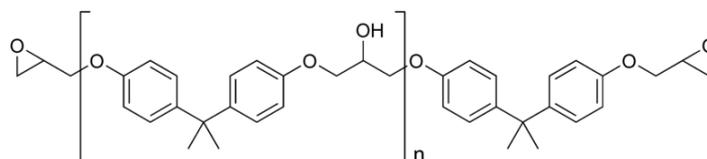
- выбор материала покрытия, исходя из требуемой нормы на каждый показатель качества покрытия в отдельности;
- определение последовательности расположения слоев из выбранных материалов, обеспечивающей требуемый градиент свойств по толщине покрытия;

– выбор оптимального с экономической точки зрения варианта [59].

Покрытия труб, предназначенных для линейной части в настоящее время наносят только в заводских условиях. При строительстве магистральных трубопроводов чаще всего применяются *эпоксидные, полиэтиленовые и полипропиленовые защитные покрытия*. Требования к заводским покрытиям регламентируются ГОСТ и рядом отраслевых нормативных документов [26, 60–63].

Заводские эпоксидные покрытия применяются для защиты линейной части трубопроводов в мире около 50 лет. Применяют *однослойные и двухслойные эпоксидные покрытия*. Требования к эпоксидным покрытиям регламентированы [61].

Рассматриваемый тип покрытий изготавливают на основе эпоксидных смол. Последние представляют собой продукт поликонденсации эпихлоргидрина с фенолом или другими органическими соединениями.



Эпоксидные покрытия относятся к термореактивным материалам.

В зависимости от поведения при нагреве полимеры делятся на термопластичные и термореактивные. Термопластичные полимеры при нагреве и охлаждении не претерпевают химических превращений (при нагреве размягчаются и плавятся, а при охлаждении – затвердевают). Процессы, протекающие при термическом воздействии – обратимые. Изделия можно изготавливать литьем под давлением, экструзией, выдуванием. К таким полимерам относятся полиэтилен и полипропилен. Полимеры термореактивные: при нагреве претерпевают химическое превращение, приобретая пространственную структуру и превращаясь в твердое вещество. Процессы, протекающие при термическом воздействии – необратимые. Термоактивными полимерами являются фенолформальдегидные смолы, эпоксидные смолы, полиуретаны.

Для их изготовления эпоксидные смолы смешивают с отвердителями – органическими аминами, кислотами и др. В результате смола

переходит в твердое нерастворимое состояние и может быть использована в качестве покрытия. Собственно для покрытия используют порошковые эпоксидные краски, содержащие, помимо эпоксидной смолы и отвердителя, активатор, пигмент, инертные наполнители и другие добавки. При нанесении *однослойного эпоксидного покрытия* сначала проводят абразивную очистку поверхности трубы, далее трубу нагревают до 220–230 °С. Затем производят напыление порошковой краски с помощью пистолетов-распылителей и отверждение нанесенного защитного покрытия. Технологический процесс их производства и нанесения относительно недорог. Используют покрытия толщиной 350–400 мкм.

Достоинствами покрытий на основе порошковых эпоксидных красок является высокая адгезия к стали, стойкость к катодному отслаиванию, повышенная (до 80–100 °С) теплостойкость. К недостаткам рассматриваемых покрытий относятся низкие эксплуатационные качества при низких температурах: вязкость при отрицательных температурах резко падает и это ограничивает их применения в нашей стране. У однослойных эпоксидных покрытий низкая прочность при ударе, что осложняет их использование при строительстве магистральных трубопроводов. В соответствии с действующими стандартами [26, 60], трубы с заводским эпоксидным покрытием допускается применять при строительстве магистральных трубопроводов диаметром не более 820 мм. Как правило, их используют для защиты «горячих» (до 60–80 °С) участков трубопроводов, а также для защиты труб с теплоизоляционными пенополиуретановыми покрытиями.

В настоящее время разработана и внедрена *конструкция двухслойного эпоксидного покрытия*. Она включает внутренний адгезионный и наружный защитный слой. Общая толщина покрытия 750–1000 мкм, Такие покрытия характеризуются повышенной прочностью при ударе, которая практически не изменяется при температурах окружающей среды от + 40 °С до – 40 °С. Их ударная прочность сопоставима с

ударной прочностью заводских полиэтиленовых покрытий труб, и сохраняет все достоинства, присущие эпоксидным покрытиям: высокую адгезию, стойкость к катодному отслаиванию и др. Производство труб с современным двухслойным эпоксидным покрытием освоили на Волжском трубном заводе. Двухслойные эпоксидные покрытия рассматриваются как весьма перспективные. Областью их применения могут быть морские и шельфовые трубопроводы диаметром до 820 мм [56].

В 50-е годы прошлого столетия исследователи приступили к работам по созданию *полиэтиленовых покрытий*. Сейчас они наиболее популярны в нашей стране. Требования к полиэтиленовым покрытиям регламентированы [62]. Основой материала покрытия является полиэтилен, продукт *полимеризации этилена*:



Они относятся к *термопластичным материалам*. Первые полиэтиленовые покрытия были однослойными. Их наносили на горячую поверхность очищенной трубы методом напыления порошкообразной полиэтиленовой композиции в электростатическом поле. Однослойные полиэтиленовые покрытия не получили широкого распространения, в первую очередь, потому, что характеризовались низкой адгезией к металлу. Им на смену пришли двух- и трехслойные покрытия, в конструкцию которых включен специальный адгезионный слой. Современные двух- и трехслойные покрытия наносят на поверхность трубы методом экструзии.

Экструзия (от позднелат. *extrusio* – выталкивание) – технология получения изделий путем продавливания расплава материала через формующее отверстие.

При этом трубы сначала в печи освобождают от снега, наледи, поверхностной влаги, затем поверхность очищают дробеметной обработкой (рис. 6.9).

Далее трубу нагревают в печи. Затем на вращающуюся трубу из экструдера наносят адгезив. У двухслойных покрытий им может служить, например, сополимер этилена с винилацетатом. Затем из друго-

го экструдера на вращающуюся трубу наносят основное покрытие термо- и светостабилизированного полиэтилена. Полученное покрытие обжимают прижимным роликом. Обжатие способствует соединению слоев, превращению их в монолитное покрытие (рис. 6.10).



Рис. 6.9. Участок дробеметной обработки наружной поверхности труб

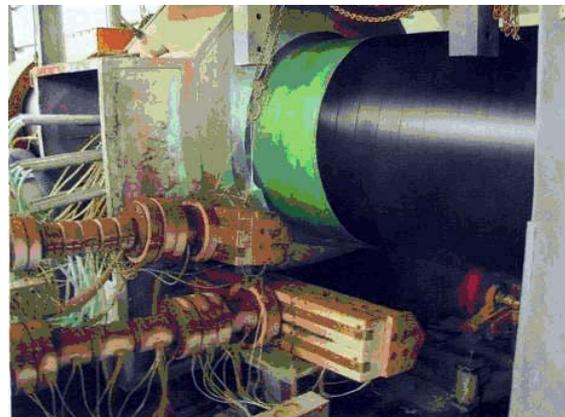


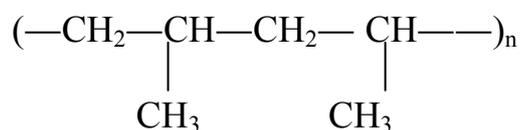
Рис. 6.10. Нанесение полиэтиленового покрытия на трубу

Двухслойные полиэтиленовые покрытия состоят из термоплавкого полимерного подслоя толщиной 300–500 мкм и наружного полиэтиленового слоя общей толщиной не менее 2,5–3,0 мм. В нашей стране трубы с таким покрытием начали выпускать в 1981 г., а за рубежом лет на 15 раньше. Накопленный за эти годы опыт практического применения подтвердил высокую эффективность заводского полиэтиленового покрытия и его способность обеспечивать надежную защиту трубопроводов от коррозии на протяжении многих лет эксплуатации. Двухслойные полиэтиленовые покрытия обладают повышенной теплостойкостью (рабочая температура – до +60°C). Применяются при строительстве магистральных трубопроводов диаметром не более 820 мм, промышленных технологических трубопроводов, при прокладке межпоселковых газопроводов, водопроводов, трубопроводов коммунального назначения [55–58].

Еще более эффективным является *трехслойное полиэтиленовое покрытие* труб. Праймером, слоем, обеспечивающим высокую адгезию покрытия к металлу, служит эпоксидный подслой толщиной 100–

200 мкм. Далее наносится второй промежуточный слой из полиэтилена. Его функции состоят в обеспечении сцепления (адгезии) между полиэтиленовым наружным слоем и внутренним эпоксидным слоем. Наружный полиэтиленовый слой обеспечивает покрытие высокую коррозионную стойкость, механическую и ударную прочность. Это оптимальные со всех точек зрения покрытия. Единственным их недостатком является то, что до последнего времени у нас не производились материалы для внутреннего подслоя. Трехслойное полиэтиленовое покрытие, полученное на основе современных качественных изоляционных материалов, характеризуется высокой (до 80 °С) теплостойкостью. На трубопроводах с трехслойными покрытиями до сих пор не было зафиксировано ни одного случая коррозионного растрескивания. Их допускается использовать на трубах любого диаметра. Трубы с таким покрытием у нас выпускают с 1999 г. Считается, что проектный срок службы этих покрытий – 40–50 лет [55–58].

Полипропиленовые покрытия созданы на основе полипропилена, продукта полимеризации пропилена:

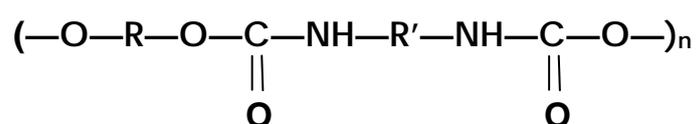


Они относятся к термопластичным материалам. Конструкция заводского полипропиленового покрытия аналогична конструкции заводского трехслойного полиэтиленового покрытия труб. Эти покрытия также наносят методом экструзии. Для нанесения покрытия используются порошковые эпоксидные краски, термоплавкие полимерные композиции и термосветостабилизированные композиции полипропилена. Из-за высокой ударной прочности полипропиленового покрытия его толщина может быть на 20–25 % меньше толщины полиэтиленового покрытия труб (от 1,8 мм до 2,5 мм). Полипропиленовые покрытия имеют, как правило, белый цвет, что обусловлено ис-

пользованием в качестве основного светостабилизатора добавки двуокиси титана. По сравнению с заводскими полиэтиленовыми покрытиями труб полипропиленовые характеризуются более высокой (до 110–140 °С) теплостойкостью, повышенной стойкостью к удару, продавливанию, срезу и истиранию и, что особенно ценно, низким влагопоглощением. Поэтому они предназначены, прежде всего, для строительства подводных переходов, прокладки трубопроводов в скальных грунтах, бестраншейной прокладки трубопроводов. Рекомендуется применять заводские полипропиленовые покрытия при строительстве участков под дорогами, при прокладке участков трубопроводов методом наклонно направленного бурения. Благодаря своим уникальным свойствам, полипропиленовые покрытия широко применяются за рубежом при строительстве морских, шельфовых трубопроводов. В нашей стране этот тип покрытия применялся при прокладке по дну Черного моря магистрального газопровода «Голубой поток». Предполагается применение труб с заводским полипропиленовым покрытием при строительстве магистрального Северо-Европейского газопровода на участке через Балтийское море, при строительстве газопровода «Южный поток» через Черное море. Следует отметить, что при всех преимуществах заводских полипропиленовых покрытий труб они обладают одним, но достаточно серьезным недостатком – низкой морозостойкостью. Это ограничивает возможность их использования в зимнее время, при температурах хранения изолированных труб ниже –20 °С и при температурах строительства трубопроводов ниже –10 °С. Существует специально разработанное морозостойкое полипропиленовое покрытие, которое может применяться при температурах строительства трубопроводов до минус 30 °С и температурах хранения изолированных труб до минус 40 °С.

В соответствии с действующими стандартами, наружные антикоррозионные покрытия, которые наносят на элементы трубопроводов сложной конфигурации (*фасонные соединительные детали*, гнутые отводы, запорная арматура трубопроводов и др.), по комплексу

предъявляемых свойств не должны уступать покрытиям линейной части трубопровода. Требования к покрытиям для фасонных деталей трубопроводов регламентированы нормативными документами [63]. Отличительной особенностью этих требований является то, что рассматриваемые покрытия должны обладать повышенной пластичностью по сравнению с покрытиями для линейной части. Первоначально для этой цели пытались использовать покрытия на основе порошковых эпоксидных красок заводского нанесения. Однако относительно низкая ударная вязкость этих покрытий ограничила возможности их применения. Было установлено, что необходимым для защиты фасонных деталей комплексом свойств обладают быстро отверждающиеся двухкомпонентные системы (основа + отвердитель), получаемые на основе высоковязких, жидких, не содержащих органических растворителей компонентов. В настоящее время в качестве заводских покрытий фасонных соединительных деталей и задвижек магистральных трубопроводов наибольшую популярность получили *полиуретановые и эпоксидно-полиуретановые защитные покрытия*. В эпоксидно-полиуретановых композициях основу составляют эпоксидные смолы и полиуретаны. Последние представляют собой синтетические полимеры, в которых мономерным звеном является уретановая группа



Пластмассы на базе полиуретанов, как и эпоксидные композиции, относятся к *термореактивным*. Эти полимеры получают сополимеризацией диизоцианатов и гликолей или других спиртовых компонентов, например, низкомолекулярных полиэфиров. Для нанесения таких покрытий требуется очень тщательная подготовка поверхности. Трубу подвергают струйной или дробеметной очистке с обязательным контролем состояния поверхности. На очищенную поверхность наносят слой эпоксидного праймера с последующей его сушкой (для эпоксидно-полиуретановых покрытий). Затем методом «горячего»

безвоздушного распыления наносят наружный полиуретановый слой. Качественно подготовить поверхность трубы в трассовых условиях очень трудно. В настоящее время полиуретановые и эпоксидно-полиуретановые покрытия наносят в большинстве случаев в заводских условиях (рис. 6.11). По толщине, температурному диапазону применения, комплексу защитных и эксплуатационных свойств эпоксидно-полиуретановые покрытия вполне сопоставимы с заводскими полиолефиновыми покрытиями труб. В последнее время, помимо полиуретановых и эпоксидно-полиуретановых покрытий, разработаны и применяются для защиты фасонных деталей покрытия на основе полимочевины. Все новые покрытия перед внедрением проходят испытания на соответствие техническим требованиям, которые проводятся не на опытных образцах, подготовленных в лабораторных условиях, а на образцах-свидетелях, нанесенных в заводских условиях с использованием технологического оборудования, абразивных и изоляционных материалов, применяемых для очистки и изоляции фасонных трубных изделий [55–58].

Заводская изоляция труб и элементов трубопроводов полиэтиленовыми, полипропиленовыми и полиуретановыми покрытиями в значительной степени повысила качество противокоррозионной защиты этих сооружений. Но при этом возник вопрос о противокоррозионной защите сварных стыков труб. Их изоляция производится исключительно в трассовых условиях после завершения сварочных работ и



Рис. 6.11. Отводы с заводским полиуретановым покрытием

выполнения операций по контролю качества сварки. Еще не так давно для изоляции сварных стыков использовались в основном битумно-мастичные покрытия и покрытия на основе липких полимерных лент. Эти покрытия по своим характеристикам и температурному диапазону применения значительно уступали полиэтиленовым покрытиям труб и имели недостаточно высокую адгезию в местах нахлеста на заводское покрытие. В 90-е годы прошлого столетия для изоляции сварных соединений начали применять защитные покрытия на основе термоусаживающихся полимерных лент. Это резко повысило качество защиты сварных соединений. Термоусаживающиеся материалы на основе полиэтилена выгодно отличаются от обычных полиэтиленовых покрытий. Полиэтилен, как было отмечено выше, термопластичен, он становится мягким и плавится при нагреве до невысоких температур, а при термической нагрузке расплзается. Для производства изоляции, предназначенной для защиты сварных соединений полиэтилен облучают рентгеновскими или β -лучами, в результате чего происходит сшивание молекул в участках относительного упорядочивания (рис 6.12). Образуется как бы одна гигантская макромолекула. Полимер с такими макромолекулами уже не обладает термопластичностью: он приобретает высокую термостабильность, хладоустойчивость и, что особенно важно, обладает «эластичной памятью формы». Это значит, что через некоторое время после деформации при повышенной температуре деталь, изготовленная из такого

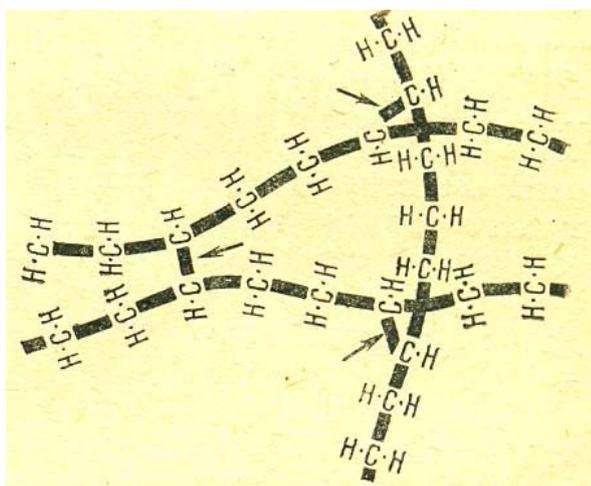


Рис. 6.12. Участок «сшитых» молекул полиэтилена [29]

материала, приобретает исходную форму. При нанесении на поверхность трубы в зоне сварного соединения защитный материал нагревают в течение очень короткого времени и в горячем состоянии наносят на сварное соединение. При охлаждении он усаживается и плотно прилегает к поверхности металла. Конструкция покрытий на основе термоусаживающихся полимерных лент может быть аналогична конструкции двухслойного полиэтиленового покрытия и трехслойного полиолефинового покрытия. В первом случае адгезивом служит слой термоплавкой полимерной композиции, а защитным – полиэтиленовая термоусаживающаяся пленка. Во втором – сперва металл покрывают слоем эпоксидного адгезива, к нему прилегает полиолефиновый подслой, а далее – наносят полиэтиленовую термоусаживающуюся пленку. Требования к покрытиям на основе термоусаживающихся полимерных лент регламентированы [64]. Применение этих покрытий может быть успешным только при качественной подготовке поверхности. Для подготовки зоны сварного стыка перед нанесением покрытия используется метод абразивной очистки с применением в качестве абразивов купрошлака или сухого просеянного песка. В отличие от полиуретановых и эпоксидных покрытий, отверждающихся при температурах окружающей среды не ниже плюс 5 °С, данный тип покрытия можно наносить на стыки трубопроводов при температурах до минус 40 °С. Такие покрытия существенно превосходят битумно-мастичные, но все-таки уступают, полученным в заводских условиях: у них ниже адгезия к стали, ниже стойкость к катодному отслаиванию, к продавливанию и сдвигу.

Покрытия, предназначенные для ремонта изоляции. В настоящее время вопрос ремонта изоляционных покрытий и переизоляции трубопроводов стоит достаточно остро. Средний срок службы трубопровода – 45–50 лет, а изоляции, которую наносили в трассовых условиях, как правило, не более 15 лет. В то же время до сих пор эксплуатируются участки, изолированные битумными мастиками и полимер-

ными лентами еще в 70-е – 80-е годы прошлого века. При вскрытии таких трубопроводов нередко сталкиваются с картинами, аналогичными тем, что приведены на рис. 6.13.

В соответствии с действующими требованиями нормативных документов, эксплуатация подобных участков недопустима: все участки трубопроводов, на которых обнаруживаю сквозные повреждения изоляции подлежат ремонту. Старение изоляции – не единственная причина, по которой приходится проводить переизоляцию [65]. В ряде случаев несоблюдение требований укладки изолированного трубопровода в траншею приводит к повреждению покрытия. В случаях, когда при нанесении покрытия не был соблюден режим подогрева трубы, не обеспечена должная адгезия покрытия к поверхности металла, покрытие работает недостаточно качественно. Наконец, неверный выбор толщины и типа покрытия может привести к тому, что почвенный электролит будет диффундировать через него к защищаемой поверхности, что недопустимо. Ремонт изоляции начинают с организационных работ по снижению давления и освобождению трубопровода от транспортируемого продукта. Затем с поверхности грунта над трубопроводом снимают гумус (плодородный слой). Трубопровод вскрывают, удаляют остатки покрытия, очищают оголенный участок от грязи, наледи, продуктов коррозии, пыли, влаги. Проводят



а



б

Рис. 6.13. Состояние пленочной (а) и битумной (б) изоляции на трубопроводе после 30 лет эксплуатации

диагностику состояния трубопровода и, в случае необходимости, ремонт дефектных участков. Только после этого поверхность готовят к проведению ремонтно-восстановительных работ, а затем наносят покрытие. Трубопровод укладывают в траншею и закрепляют в ней, производят засыпку его и рекультивацию почвы. При повреждении заводского покрытия менее чем на 15 %, как правило, на дефектный участок наносят заплату из изоляционного материала. Если площадь пораженного участка составляет 15–50 % изоляционный материал наносят в виде бандаж. Если площадь повреждения превышает 50 % поверхности, следует произвести переизоляцию трубопровода. При ремонте изоляции допускается использовать те материалы, которыми был изначально покрыт трубопровод, то есть липкие полимерные ленты и битумные покрытия. Наиболее прогрессивным материалом для ремонта изоляции считаются *термоплавкие полимерно-битумные мастики* [52]. Они представляют собой сложную композицию из битумов, полимеров, пластификаторов, ингибиторов и других модификаторов. Их могут наносить на разогретую или на холодную поверхность металла. Мастики хорошо заполняют околошовную зону сварных стыков труб и допустимые повреждения поверхности. Внедрение в конструкцию армирующих сеток повышает стойкость покрытия к сдвиговым деформациям, ударную прочность, стойкость к растрескиванию и ряд других показателей. Весьма распространены комбинированные покрытия. Они могут состоять из: битумно-полимерной грунтовки (праймера), битумно-полимерной мастики и термоусаживающейся радиационно-модифицированной ленты или из обычной полимерной ленты. Адгезив в момент контакта с поверхностью трубы находится в вязкотекучем состоянии и заполняет неровности поверхности под слоем пленки-основы. Такие покрытия предназначены для антикоррозионной защиты стальных подземных магистральных трубопроводов, имеющих температуру эксплуатации не более плюс 40 °С, при их капитальном ремонте. При нанесении изоляции, как правило, производится подогрев трубы, на которую наносится адгезив (прай-

мер). Предложена технология изоляции протяженных участков термоусаживающимися материалами низкотемпературного нанесения [52, 66], при которой осуществляется нагрев не металлоемкой трубы, а ленты со стороны поверхности адгезива. Ремонтные работы могут производиться вручную или с использованием механизированных комплексов. Для переизоляции линейных участков трубопроводов разработаны и применяются ремонтные технологические модули, которые включают ряд следующих друг за другом агрегатов (рис. 6.14). Такой комплекс работает следующим образом. После вскрытия трубопровода экскаваторами по нему начинает перемещаться подкопная машина (рис. 6.14а), которая удаляет остатки грунта сверху и прокапывает призму под трубопроводом. Далее идет машина предварительной очистки (рис. 6.14б). В ней в качестве рабочих органов используются резцы. Она снимает старую пленочную или битумную изоляцию. За ней идет машина финишной очистки (рис. 6.14в), оборудованная приводными щетками, которая очищает поверхность трубопровода от остатков старой изоляции и ржавчины. Совсем недавно разработана новая технология плазменной электродуговой очистки [67]. Она отличается очень высоким качеством очистки. На поверхности, прошедшей плазменную электродуговую очистку легко выявляются различные дефекты поверхности (трещины, каверны и проч.). Сама поверхность приобретает высокие адгезивные свойства. При этом оборудование для нового метода очистки малогабаритное, относительно неэнергоемкое. После очистки проводят осмотр состояния металла, выявляют дефекты в нем и при необходимости производят ремонт трубы. Затем оценивают состояние подготовки поверхности под нанесение изоляции, загрунтовывают металл трубы при помощи грунтовочной машины (рис. 6.14г) и, наконец, наносят изоляцию при помощи изоляционной машины (рис. 6.14д). Практика показывает, что подобные комплексы целесообразно использовать лишь на прямолинейных участках протяженностью не



a



б



в



г



д



е

Рис. 6.14. Механизированный комплекс для проведения переизоляции линейной части трубопровода:

a – подкопная машина, *б* – машина предварительной очистки трубопровода, *в* – машина финишной очистки трубопровода, *г* – грунтовочная машина, *д* – изоляционная машина, *е* – плавильный котел

менее 3–4 километров. В системе ОАО «Газпром» такие комплексы успешно используются. В 2005 г. ОАО «Транснефть» приняло решение не рекомендовать применение подобных комплексов. Нефтепроводы с дефектной изоляцией, как правило, работают дольше, чем газопроводы. На старых нефтепроводах часто встречаются муфты, ус-

тановленные во время проведения ремонта самого трубопровода, которые мешают прохождению комплекса. Наконец, считается, что на старых участках нефтепроводов, на которых покрытие разрушено существенно (более чем на 50 % поверхности), состояние металла не может быть удовлетворительным: электрохимическая защита не в состоянии подавить коррозионный процесс на таких больших оголенных участках. Такой участок целесообразно заменить на новый – с заводской изоляцией.

Таким образом, разработаны и применяются изоляционные материалы самого разного назначения, свойств, условий нанесения и т.д. Однако, несмотря на колоссальные достижения в области разработки и применения изоляционных материалов, весьма сложно создать покрытие, которое бы удовлетворяло абсолютно всем требованиям, которые может выдвинуть практика их эксплуатации. Полностью изолировать металл от грунтового электролита с помощью покрытия на основе органических соединений на длительное время невозможно в принципе: все органические материалы со временем стареют, поглощают влагу, да и вообще любое покрытие характеризуется определенной пористостью. Сплошность покрытия может быть нарушена при укладке. Воздействие внешних факторов при эксплуатации трубопровода также может привести к возникновению дефектов. В коррозионном отношении даже малые по площади участки повреждения изоляции представляют опасность. Более того, чем меньше площадь дефекта изоляционного покрытия, тем интенсивнее растворяется оголенный участок, начинающий выполнять роль анода по отношению к защищенным участкам поверхности металла труб (тем больше плотность тока анодного растворения). Опасность представляют участки с условным диаметром менее 0,1 м [32]. Поэтому применение изоляционных материалов, как единственного метода защиты, не может обеспечить надежной эксплуатации трубопроводов – используют комплексную защиту, сочетающую применение изоляционных материалов и катодную поляризацию.

6.2. Электрохимическая защита магистральных трубопроводов

Как было показано в предыдущем рубрике, даже самые совершенные современные покрытия на основе органических материалов в силу своей природы не могут обеспечить надежную противокоррозионную защиту материала трубопровода в течение всего времени его эксплуатации. Поэтому, в соответствии с действующими стандартами и другими нормативными документами, все магистральные трубопроводы подлежат комплексной защите – изоляции и электрохимической защите [26, 69–71]. При этом следует иметь в виду, что последняя является дополнительной мерой. Ее *назначение – подавить анодный процесс лишь на небольших по площади участках дефектов в изоляции*. Справиться с защитой оголенного участка трубы существенной площади она не может.

Сущность электрохимической защиты вообще заключается в подавлении анодного процесса за счет искусственной поляризации (анодной или катодной) металла защищаемой конструкции от внешнего источника. Природа явления поляризации была рассмотрена в рубрике 3.2.

Напомним, что *поляризация – это отклонение потенциала электрода от его равновесного значения при протекании через систему электрического тока*. В результате поляризации потенциал анодных участков смещается в сторону положительных значений (анодная поляризация), а катодных – в сторону отрицательных (катодная поляризация). Основной причиной катодной поляризации в гальваническом элементе, возникающем на поверхности заглубленной металлоконструкции, является ограничение в поставке кислорода, служащего основным катодным деполяризатором, к корродирующей поверхности. Анодная поляризация связана, главным образом, с затруднениями в стекании ионов окислившегося металла с поверхности и диффузии их от этой поверхности по грунтовому электролиту. Поляризационную диаграмму, характерную для гальванического элемента, можно пред-

ставить так, как показано на рис. 6.15. На ней φ_{An} – потенциал анодных участков разомкнутого контура, $\varphi_{\text{Кт}}$ – потенциал катодных участков разомкнутого контура, $\varphi_{\text{кор}}$ – потенциал коррозии гальванического элемента на поверхности металла, обуславливающего коррозионный процесс, $i_{\text{кор}}$ – ток коррозии, соответствующий её потенциалу.

Различают *катодную* и *анодную* электрохимическую защиту. При анодной защите потенциал коррозии металла принудительно смещают в положительную сторону. *Подавление анодного процесса при этом возможно только для пассивирующегося металла* (нержавеющие стали), у которого такое смещение может привести к тому, что потенциал коррозии поляризованного металла попадет в область пассивного состояния (рис. 3.7). Для углеродистых и низколегированных сталей, из которых изготавливают трубы для магистральных трубопроводов, анодная защита приведет только к усилению коррозионного процесса. Ее применять нельзя.

При *катодной электрохимической защите* потенциал защищаемой конструкции принудительно смещают в сторону отрицательных значений, то есть усиливают катодную поляризацию (рис. 6.16).

Сделать это можно двумя способами. Во-первых, защищаемую

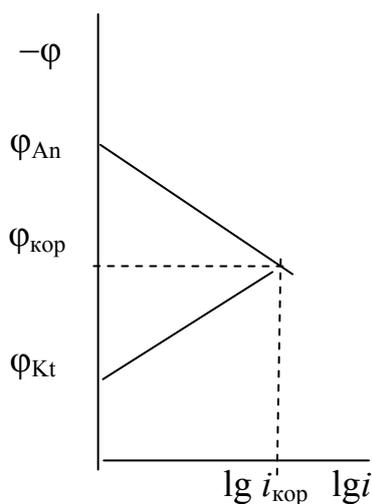


Рис. 6.15. Поляризационная диаграмма

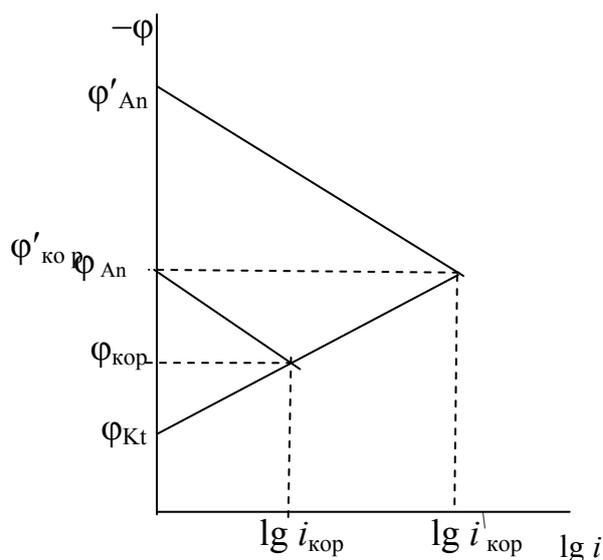


Рис. 6.16. Поляризационная диаграмма коррозионной системы с использованием катодной защиты

конструкцию можно электрохимически соединить с металлом, имеющим более отрицательный электродный потенциал (например, $\phi'_{\text{Ан}}$, рис. 6.16), чем металл этой конструкции. В результате поляризации всей системы, включающей и защищаемую металлоконструкцию, и подключенный к ней электрод, в системе установится новый потенциал коррозии $\phi'_{\text{кор}}$. Анодные участки защищаемой конструкции окажутся в катодной области, вся защищаемая конструкция будет играть роль катода в новой системе. На ней будет подавлен анодный процесс и активизирован катодный. Это – принцип *гальванической* или, как ее называют во всех нормативных документах, *протекторной* защиты. Если для катодной поляризации защищаемой металлоконструкции ее подключить к отрицательному полюсу источника питания, положительный полюс которого одновременно соединить с другим электродом, мы можем добиться тех же результатов, то есть подавления анодного процесса и активизации катодного на защищаемом объекте. Это – принцип *катодной защиты наложенным током* или, как ее называют в нормативных документах, просто *катодной защиты*. С определенной степенью приближения можно считать, что наложив внешний потенциал, равный равновесному потенциалу корродирующего металла, можно подавить реакцию его окисления. Определить величину этого потенциала можно при помощи уравнения Нернста, приняв ряд допущений:

– на поверхности трубы устанавливается потенциал, равный равновесному потенциалу железа;

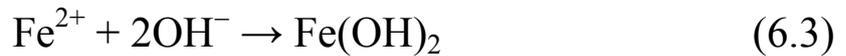
– анодным процессом является только процесс окисления железа:



– катодным деполяризатором является только кислород:



– в результате вторичных процессов в приэлектродном слое образуется только гидроксид железа (II)



– рН электролита в приэлектродной зоне лежит в области 8,3–9,6.

Тогда, воспользовавшись приемами, описанными в рубрике 2.4, можно показать, что анодный процесс на стальной металлоконструкции в грунте, у которого электролит имеет рН = 9, можно подавить полностью, наложив внешний потенциал, равный –0,59В по нормальному водородному электроду или –0,84 В по насыщенному медносульфатному электроду сравнения.

Принятые допущения не совсем правомерны прежде всего потому, что на железе никогда не устанавливается равновесный потенциал, то есть равновесия между железом и его ионами достигнуть в силу ряда причин нельзя. Поэтому ни при каком потенциале нельзя подавить коррозионный процесс полностью. Опытные данные показывают, что *скорость коррозии минимальна при значении наложенного потенциала минус 0,85В (по МСЭ)*. При этом коррозионный процесс удается подавить на 80–85 % при отсутствии факторов, существенно повышающих агрессивность грунта. Этот потенциал принят в России в качестве *минимального защитного потенциала*. В грунтах повышенной и высокой агрессивности нормативы рекомендуют поднять (по абсолютной величине) до –0,95В. Рекомендуется поддерживать такое значение потенциала в случаях, когда грунты, по которым проходит трубопровод, характеризуется хотя бы одним из следующих показателей:

- удельным электрическим сопротивлением менее 10 Ом·м,
- содержанием водорастворимых солей более 1г на 1кг грунта,
- опасным влиянием блуждающих токов частотой 50 Гц и постоянных токов,
- опасностью микробиологической коррозии (следует напомнить, что смещение потенциала в область отрицательных значений не может защитить от биокоррозии и вряд ли является оправданным),
- температурой транспортируемого продукта более 20 °С [26].

В случаях, когда на поверхности трубопровода появляются язвы или питтинги, глубина которых превышает 10% от толщины стенки, величина минимального защитного потенциала должна быть еще на 50 мВ отрицательнее, чем это указано выше. Это объясняется тем, что защитный потенциал глубинных областей язв и питтингов, в которых локализуется анодный процесс, существенно отрицательнее защитного потенциала устья дефекта [72]. Если же грунт отличается пониженной коррозионной агрессивностью, то рекомендуют несколько уменьшить абсолютную величину минимального защитного потенциала. Так, для грунтов с удельным сопротивлением от 300 до 1000 Ом·м, его значение $-0,75\text{В}$, с сопротивлением более 1000 Ом·м – $-0,65\text{В}$, а для участков с температурой транспортируемого продукта не более $+5\text{ }^{\circ}\text{C}$ минимальный защитный потенциал составит $-0,8\text{В}$ [26, 53].

Максимальное (по абсолютной величине) значение защитного потенциала также лимитируется. Так, при прокладке трубопровода с температурой транспортируемого продукта выше $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ в грунтах с удельным электрическим сопротивлением менее 10 Ом·м или при подводной прокладке сооружений оно равно $-1,1\text{В}$, а при других условиях прокладки – $1,15\text{В}$. Исключение составляют трубопроводы, изготовленные из сталей повышенной прочности ($\sigma_{\text{в}} \geq 558\text{ МПа}$). Для их поверхности не допускаются поляризационные потенциалы, отрицательнее $-1,1\text{ В}$ [26]. Ограничение максимального (по абсолютной величине) значения защитного потенциала обуславливается, во-первых, стремлением экономии электроэнергии. Во-вторых, при использовании катодной поляризации активизируется катодная реакция, в том числе и с водородной деполяризацией, в результате которой выделяется атомарный водород. Молизуясь, водород превращается в газ и отрывает изоляцию. Частично атомарный водород может проникать в металл, что приведет к охрупчиванию последнего. Это особенно опасно для сталей повышенной прочности.

Электрохимическая защита любой подземной металлоконструкции, в том числе магистрального трубопровода, может оказывать негативное влияние на другую конструкцию, находящуюся неподалеку, у которой потенциал отличается от потенциала защищаемого сооружения. В этом случае может реализоваться ситуация, подобная той, что возникает при коррозии под действием блуждающих токов. Поэтому при параллельной прокладке действующих и проектируемых трубопроводов применяется совместная электрохимическая защита, исключающая возникновение разности потенциалов и усиление коррозии одного из трубопроводов [69].

Наиболее распространенным методом электрохимической защиты, применяемой для магистральных трубопроводов, является *катодная защита наложенным током (катодная защита)* (рис. 6.17).

Катодная поляризация поверхности трубопровода осуществляется за счет наложения тока от внешнего источника питания – станции катодной защиты 1. Отрицательный полюс этого источника подсоединяют к защищаемому трубопроводу 2, превращая его таким образом в катод всей системы. Положительный полюс подсоединяют к электроду (анодному заземлению), который превращают в анод. Внешней цепью системы, по которой осуществляется перенос электронов, служат соединительные провода 4. Внутренней цепью системы является грунтовый электролит 5.

В начале 2010 г. на одной из станций катодной защиты оператор по неграмотности перепутал полюса и подключил отрицательный по-

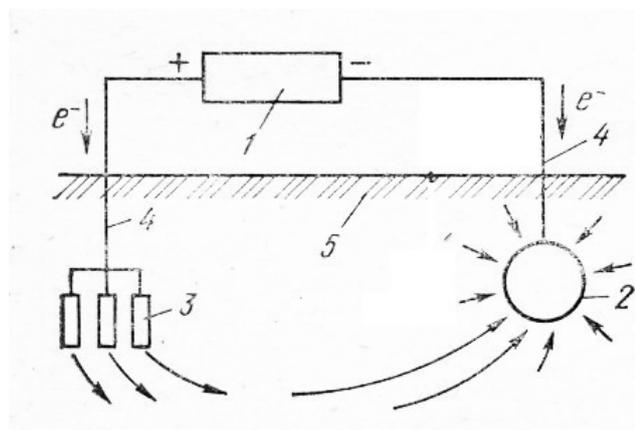


Рис. 6.17. Схема катодной защиты трубопровода:

1 – станция катодной защиты, 2 – защищаемый трубопровод, 3 – анодные заземления, 4 – соединительные провода, 5 – грунт

люс к анодному заземлению, а положительный – к трубопроводу. Через 3 месяца такой эксплуатации участок протяженностью в 3 км прокорродировал настолько, что уже не подлежал ремонту. Его пришлось полностью заменить.

Катодная защита осуществляется путем поддержания на трубе защитного потенциала. Величину этого потенциала измеряют при помощи высокоомного вольтметра по отношению к насыщенному медносульфатному электроду сравнения, который находится в грунте. Если вольтметр вставить непосредственно в цепь между трубой и электродом сравнения, то он покажет величину потенциала, которая будет складываться из поляризационного потенциала на самой трубе и омического падения напряжения IR , обусловленного сопротивлением грунта между трубой и электродом сравнения. Для исключения омической составляющей и получения информации о величине поляризационного потенциала используют схему, приведенную на рис. 6.18. Параллельно с трубой *1* устанавливают датчик потенциала *б*, который подсоединяют к трубопроводу через прерыватель тока. На датчике, представляющим собой пластинку из нержавеющей стали, возникает такой же потенциал, как на трубе. Датчик размещают в непосредственной близости с медносульфатным электродом сравне-

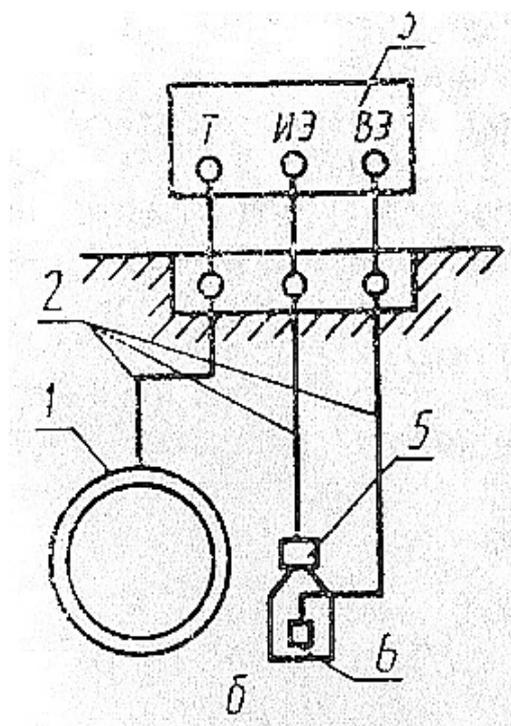


Рис. 6.18. Схема измерения поляризационного потенциала:

1 – трубопровод, *2* – контрольные проводники, *3* – вольтметр с прерывателем тока, *5* – МСЭ, *б* – датчик потенциала

ния 5, сводя к минимуму, таким образом, падение напряжения между ним и электродом. Измерение потенциала производят в момент разрыва цепи между датчиком и трубопроводом. Таким образом, удается получить значение потенциала, максимально приближенное к поляризационному потенциалу на поверхности трубопровода [26].

Для поддержания на поверхности металла необходимого защитного потенциала требуется перенести на защищаемую поверхность определенное количество электричества, то есть подать ток определенной силы и плотности. Если поверхность не изолирована, то в высокоагрессивной почве величина плотности тока, необходимого для наложения на оголенную поверхность потенциала величиной $-0,85\text{В}$ может достигать $100\text{--}160\text{ мА/м}^2$. Наличие изоляционного покрытия уменьшает это величину до $0,01\text{--}0,2\text{ мА/м}^2$. Однако по мере разрушения покрытия и увеличения площади оголенных участков требуются уже бóльшие токи для подавления коррозионного процесса. *Плотность тока, необходимого для катодной защиты трубопровода, определяется состоянием изоляционного покрытия* и практически не зависит от других факторов. Таким образом, в процессе эксплуатации трубопровода, по мере нарушения сплошности покрытия, силу тока, выдаваемого станцией катодной защиты, приходится менять.

Катодные станции, используемые как источник постоянного тока для обеспечения катодной защиты, как правило, питаются от сети переменного тока (катодные сетевые станции КСС). Они представляют собой систему выпрямителей и трансформаторов, которая, в силу указанных выше причин, обязательно оснащена ручным или автоматическим устройством для регулирования выходного напряжения. На рис. 6.19 представлен внешний вид катодной станции.

В последнее время наибольшее распространение получили *автоматические катодные станции*, поддерживающие поляризационный потенциал автоматически на заданном уровне путем изменения тока защиты в зависимости от состояния изоляции трубопровода. В на-

Рис. 6.19. Станция катодной защиты



стоящее время на строящихся и проектируемых объектах используют только такие станции.

В ряде случаев, когда невозможно подвести к трассе трубопровода линию электропередач, используют катодные станции с автономным питанием. В качестве источника энергии такие станции применяют термогенераторы или турбогенераторы, работающие на транспортируемом сырье. Такие станции характеризуются очень низким коэффициентом полезного действия (не выше 12 %). В системе ОАО «Транснефть» их почти нет, а в системе ОАО «Газпром» их можно встретить на участках газопроводов, проходящих по горам или болотам.

За рубежом в последние время нашли применение катодные станции, подающие ток на защищаемый трубопровод не непрерывно, а дискретно – импульсами. Это позволяет снизить расход электроэнергии для защиты трубопровода. Применение импульсных станций возможно лишь при очень высоком качестве изоляции, когда труба, на которой поддерживают определенный потенциал, может рассматриваться как своеобразный конденсатор, удерживающий в течение определенного времени полученное количество электричества, а катодная защита нужна только для того, чтобы защитить металл в порах покрытия. При нынешнем состоянии покрытий на трубопроводах России такие станции малоэффективны.

Следующим важным элементом установок катодной защиты являются *анодные заземления (анодные заземлители)*. Они служат ано-

дами в системах катодной защиты: к ним подключают положительный полюс станции катодной защиты. Для эффективной работы установок катодной защиты с заземления должны легко стекать положительные заряды, иначе из-за высокой концентрационной поляризации оно не сможет эффективно работать. В то же время скорость растворения материала анода не должна быть слишком большой, так как продолжительность службы анодного заземления должна быть такой же, как и всей установки катодной защиты – 15 лет. Наконец, анод должен легко устанавливаться и быть достаточно дешевым.

На предприятиях ОАО «Транснефть» накоплен положительный опыт применения в качестве анодного заземления *участков выведенных из эксплуатации трубопроводов* протяженностью в несколько сотен метров. Такие аноды хоть и характеризуются высокой скоростью растворения (9,1 кг/А·год), обладают рядом достоинств: они очень дешевы, прочные, легко устанавливаются, обладают высокой электропроводностью. В грунтах с высоким сопротивлением они работают удовлетворительно, но в грунтах с низким сопротивлением и повышенной агрессивностью слишком быстро растворяются.

Используются *стальные и чугунные аноды с коксовым активатором*, состоящим из измельченной и утрамбованной коксовой крошки. Кокс, во-первых, снижает сопротивление между собственно анодом и землей, т.к. его сопротивление ниже, чем сопротивление грунта. Во-вторых, кокс обладает электронной проводимостью. Поэтому со стального анода в кокс стекают не ионы металла, а электроны, и анод медленнее растворяется: скорость растворения 0,4–1,8 кг/А·год. Срок службы стального анода с коксовой засыпкой значительно больше, чем без нее.

Интерес представляют анодные заземления, в которых электрод выполнен из *графита*. Продуктами растворения таких электродов является газ (CO_2), который не препятствует дальнейшему окислению электрода. Поэтому при работе они практически не поляризуются. Такие электроды характеризуются относительно невысокой скоро-

стью растворения (1,0–1,5 кг/А·год) и высокой электропроводностью. К недостаткам графитовых анодов относится их низкая механическая прочность. Этому недостатка лишены графитопластовые заземления, пришедшие на смену графитовым.

В последние годы широкое распространение получили анодные заземления, в которых электрод изготовлен из коррозионостойкого *железосилицистого сплава* (рис. 6.20).

Они характеризуются очень низкой скоростью растворения – 0,10–0,25 кг/А·год, высокой твердостью и хрупкостью, при низких температурах работают плохо. Разработаны и применяются аноды на основе *токопроводящих эластомеров*. Они характеризуются низкой скоростью растворения (до 0,5 кг/А·год) и высокой эластичностью (рис. 6.21).

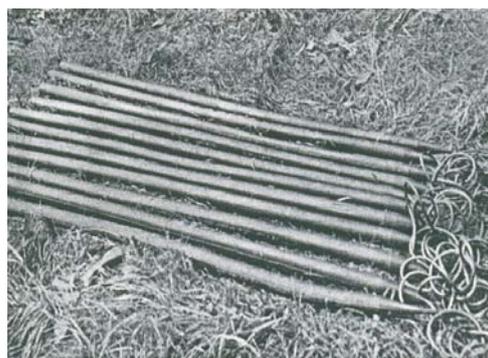


Рис. 6.20. Железосилицистые аноды.
Менделеевец

Рис. 6.21. Аноды на основе токопроводящих эластомеров

Анодное заземление может включать в себя один или несколько электродов. Его располагают на достаточно большом расстоянии от трубопровода, чтобы исключить локальное изменение потенциала на трубопроводе под действием заземления. Расчеты показывают, что оптимальное расстояние анодного заземления от трубопровода зависит от диаметра трубопровода, состояния его изоляции и удельного сопротивления грунта. Оно уменьшается с уменьшением диаметра трубопроводов и возрастает с увеличением сопротивления грунта и с уменьшением переходного сопротивления изоляции. Устанавливают заземление ниже глубины промерзания грунта. Анодные заземления

могут располагать как вертикально-точечные аноды, так и горизонтально – протяженные аноды. Последние легко укладываются в траншею вместе с трубопроводом. Считается, что их эффективность существенно превышает эффективность использования точечных заземлителей.

Помимо катодной защиты наложенным током в значительно меньших масштабах применяют *гальваническую (протекторную) защиту*.

Гальваническая (протекторная) защита используется для подавления коррозии кожухов, которые в ряде случаев устанавливают на трубопроводы, проходящие под шоссейными дорогами, реками и др., для защиты сооружений морских терминалов и на участках, подверженных действию переменных блуждающих токов или токов наводки. К достоинствам гальванической защиты следует отнести следующее. Она не требует энергетических затрат. Для ее организации не нужно прокладывать линии электропередач из дорогостоящих материалов. Не требуется выделения специальных участков и их выкуп под прокладку сетей: протекторы размещают непосредственно около трубопровода. В то же время гальваническую защиту нельзя автоматизировать, то есть нельзя организовать четкое соответствие между площадью нарушенной изоляции и силой защитного тока. Протяженность зоны защиты трубопровода одним протектором – небольшая: не более 1 км.

На рис. 6.22 представлена схема установки протекторной защиты.

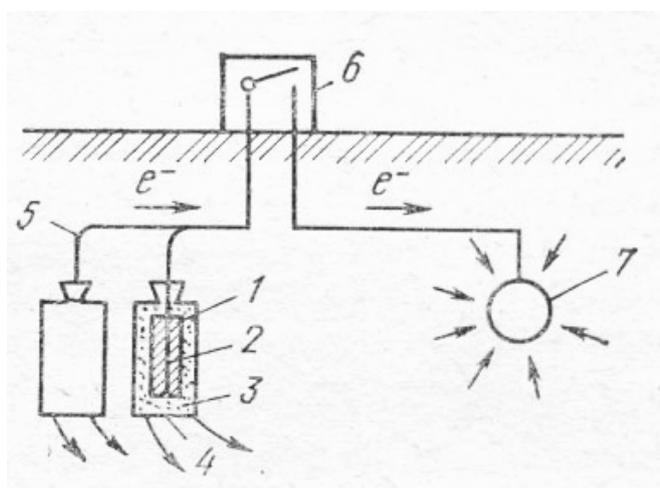


Рис. 6.22. Схема установки протекторной защиты:

1 – протектор, 2 – стальной сердечник, 3 – активатор, 4 – хлопчатобумажный мешок, 5 – соединительные провода, 6 – контрольно-измерительная колонка, 7 – защищаемый трубопровод

При гальванической защите поляризация поверхности трубопровода осуществляется за счет создания электрохимического контакта между протектором (гальваническим анодом) 1 и защищаемым трубопроводом 7. Внешней цепью системы, по которой осуществляется перенос электронов, служат соединительные провода 5. Внутренней цепью системы является грунтовый электролит.

К материалу протектора нормативными документами предъявляется ряд требований [26, 69]. Прежде всего, он должен иметь в грунте более отрицательный потенциал, чем потенциал стали, из которой изготовлен трубопровод, т.к. иначе он не сможет служить анодом в рассматриваемой системе. Среди технически важных металлов значительно более отрицательным потенциалом, чем железо, обладают магний, цинк и алюминий. Поэтому именно они и служат основой для материалов протекторов [74]. Судя по величине электродного потенциала (табл. 6.1), наиболее активным протектором является магний.

Таблица 6.1

Электрохимические характеристики некоторых металлов

| Показатели | Железо | Магний | Алюминий | Цинк |
|--------------------------------------|--------|--------|----------|-------|
| Стандартный электродный потенциал, В | -0,44 | -2,37 | -1,66 | -0,76 |
| Молярная масса, г/моль | 56 | 24 | 27 | 65 |
| Валентность | 2,3 | 2 | 3 | 2 |
| Электрохимический эквивалент, мг/Кул | | 0,125 | 0,093 | 0,33 |

При работе протектор не должен слишком активно растворяться – при активном растворении материала протектора его придется слишком часто менять, что невыгодно. Характеристикой растворимости материала протектора является его *электрохимический эквивалент* – масса вещества, осаждаемая или растворяемая в ходе электрохимиче-

ской реакции в результате протекания в системе единицы количества электричества (1 кулона). Очевидно, что наиболее экономичным материалом протектора является алюминий, несколько отстает от него по этому показателю магний, а цинк – наименее выгоден. Следующее требование к материалу протектора – *минимальная способность к самопассивации* в почвенном электролите. В этом отношении алюминий отстает от магния. Еще одной характеристикой протектора является его токоотдача – количество электричества, возникающее при растворении единицы массы вещества. Токоотдача – величина, обратная электрохимическому потенциалу. Она характеризует эффективность работы протектора. Очевидно, она максимальна у алюминия и магния. На практике величина токоотдачи зависит не только от материала протектора, но и от удельного сопротивления грунта: чем оно ниже, тем токоотдача больше. Поэтому в грунтах с высоким сопротивлением протекторную защиту не применяют.

Таким образом, по комплексу электрохимических характеристик магний – наиболее подходящий материал для изготовления протектора. При близкой цене магниевых и алюминиевых протекторов магниевые протекторы обеспечивают вдвое большую площадь защиты [75].

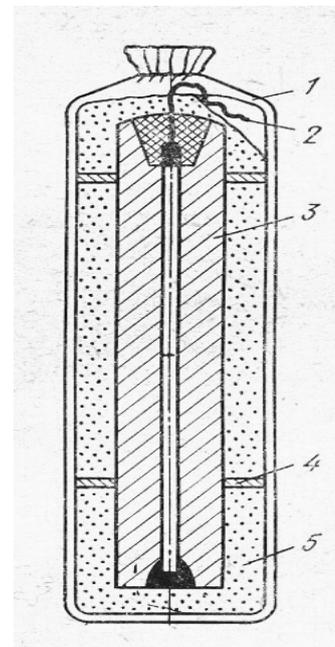
Сам магний весьма нетехнологичный металл. Для улучшения его свойств в сплав на основе магния для изготовления протекторов вводят *алюминий*, улучшающий его литейные свойства, *цинк* и *марганец*, снижающие влияние вредных примесей, попадающих в сплав из руды.

Магний, цинк и алюминий – это металлы, которые легко пассивируются в воде. Для предупреждения их пассивации протектор помещают в активатор, порошкообразную смесь бентонитовой глины и сульфатов кальция и натрия. Ионы SO_4^{2-} нарушают пассивное состояние, обеспечивая равномерное растворение материала протектора. На рис. 6.23, приведена *конструкция магниевого литого протектора* типа МП10У.

Используют *литые протекторы* протяженностью до 1,5 метров.

Рис. 6.23. Конструкция протектора МП10У:

1 – хлопчатобумажный мешок, 2 – соединительный кабель, 3 – протектор МП10, 4 – центрирующие прокладки, 5 – активатор



Их устанавливают на глубине не менее 1 метра ниже границы зоны промерзания, чтобы обеспечить наличие вокруг протектора жидкого электролита. Помимо литых протекторов для защиты трубопроводов, разработаны кольцевые протекторы, которые представляют собой два литых анода-полукольца, соединенных болтами или сваркой. Эти протекторы не нашли большого применения в нефтегазовой отрасли. Применяются и *протяженные протекторы*. Их также изготавливают из магниевых сплавов. Протяженные протекторы представляют собой полосу, намотанную на барабан, которую можно укладывать в траншею вместе с трубопроводом.

Для подключения литых протекторов используют следующие схемы:

– *защита одиночными протекторами* (используется обычно в качестве временного мероприятия): каждый протектор подключают через контрольно-измерительный пункт к трубопроводу;

– *защита групповыми протекторами* – рассредоточенными (последовательно коммутированные протекторы подключают через один пункт к трубе) или сосредоточенными (параллельно коммутированные протекторы подключают через один пункт к трубе).

При параллельной коммутации протекторов потенциал, который налагают на трубу все протекторы, равен потенциалу, который дает один протектор ($-1,2 \div -1,5В$). При последовательном коммутировании потенциалы всех протекторов, которые подключают через один пункт, суммируются, и можно при необходимости достигнуть 12–15В.

Протяженные протекторы подключают к трубопроводу также через контрольно-измерительный пункт. Их рекомендуется использовать в грунтах с удельным сопротивлением не более 50 Ом·м.

Расчет гальванической защиты осуществляют в соответствии с требованиями нормативных документов [69]. Срок службы протекторов может достигать 10–15 лет [75].

Еще одним видом электрохимической защиты является *электродренажная защита (дренажная защита)*. Она предназначена для подавления коррозии на участках, где обнаружено существенное вредное влияние блуждающих токов. На этих участках осуществляют дренаж тока от источника блуждающих токов, например, железнодорожных путей, к защищаемому объекту. Подключение дренажа к рельсовому пути осуществляют на участках с наиболее отрицательным потенциалом рельс–земля. Напоминаем, что в отличие от физики, в электрохимии принято направление электрического тока от отрицательного полюса системы к положительному. Анодный участок – это тот, с которого электроны стекают во внешнюю цепь. В любом гальваническом элементе он растворяется. Различают *прямые, поляризованные и усиленные дренажи*. При организации *прямого дренажа* защищаемый участок трубопровода соединяют кабелем с рельсами железнодорожного пути устройством, обладающим *двухсторонней проводимостью*. Устройство оборудовано элементами, позволяющими регулировать ток в цепи. Промышленно такие устройства не выпускаются. Их достоинством является простота и низкая стоимость. Однако они обладают большим недостатком: ток по ним может перетекать как с рельсов на трубопровод (рабочее состояние), так и в обратном направлении. Поэтому при отключении тяговой подстанции на железнодорожном пути или случайной переполосовке в системе энергоснабжения железнодорожной магистрали (подключения положительного полюса тяговой подстанции к рельсам) такая установка может способствовать оттоку электронов с трубопровода и усугублению коррозионной ситуации. Такой дренаж ис-

пользуют только в случае, если описанная ситуация полностью исключена. Поэтому в настоящее время прямые дренажи практически не применяют. В состав установки *поляризованного дренажа* входят элементы, предупреждающие обратный ход тока: с трубопровода к рельсам. При использовании таких установок уже исключено их вредное влияние на коррозионную ситуацию, так как они не допускают отток электронов с трубопровода к рельсам. Поляризованные электрические дренажи устанавливают в анодных и знакопеременных зонах, преимущественно в местах сближения железных дорог с трубопроводами. Если расчет поляризованного дренажа показывает его экономическую нецелесообразность (требуется кабель слишком большого сечения или длины), используют *усиленный дренаж*. Он представляет собой станцию катодной защиты, отрицательный полюс которой подключен к защищаемому трубопроводу, а положительный – к рельсовому пути. Такой дренаж не только защищает трубопровод от вредного действия блуждающих токов, но усиливает катодную защиту в целом, используя рельсы в качестве анодного заземления.

Расчет установок дренажной защиты осуществляют в соответствии с требованиями нормативных документов [69].

Участки, на которых регистрируется вредное влияние токов наводки от высоковольтных линий электропередач, также защищают автоматическими установками катодной защиты. Выявление вредного влияния ЛЭП и разработку мероприятий по его устранению производят на основании руководящего документа ОАО «Транснефть» [76]. Защиту производят в участках, наиболее подверженных вредному воздействию наведенного переменного тока. Отрицательный полюс катодной станции подключают к защищаемому трубопроводу, а положительный – к анодному заземлению. Рекомендуются использовать стальные и железокремнистые анодные заземления.

6.3. Коррозионный мониторинг магистральных трубопроводов

Для обеспечения надежной и долговечной работы магистральных трубопроводов необходимо не только разработать и внедрить систему противокоррозионных мероприятий, но постоянно следить за коррозионным состоянием трубопровода, то есть *обеспечить коррозионный мониторинг трубопроводов*, а также проводить регулярные периодические обследования состояния магистральных трубопроводов, Система комплексного коррозионного мониторинга включает три основных направления контроля:

- состояния электрохимической защиты;
- состояния изоляционного покрытия;
- состояния металла труб.

Основные требования к проведению мероприятий по периодическому обследованию состояния средств защиты и коррозионному мониторингу магистральных трубопроводов изложены в нормативных документах [14, 26, 70, 77– 80].

Базовым методом контроля состояния изоляционного покрытия и электрохимической защиты является электрометрическое обследование с контрольным шурфованием и прямой инструментальной оценкой глубины и геометрии коррозионных повреждений [26, 77– 80]. Электрометрическое обследование трубопроводов проводится при приемке трубопровода, а затем регулярно при его эксплуатации. При выполнении этого вида контроля проводят измерение потенциалов труба–земля и выявляют участки, на которых их значение отклонялось от рекомендованных для конкретных условий эксплуатации (рубрика 6.2). Регистрируют участки, на которых наблюдается отклонение потенциала в сторону положительных значений – участки блуждающих токов (рубрике 4.2). Проводят измерение градиента потенциалов включения и отключения станции катодной защиты с заданным шагом (полученные результаты позволяют оценить сопротивление изоляции). Измеряют удельное сопротивление грунта (рубри-

ка 4.1). Все полученные данные сопоставляют и анализируют. Результаты анализа позволяют выявить участки высокой, повышенной и умеренной коррозионной опасности, оценить качество работы систем электрохимической защиты и выявить участки, на которых это качество отвечает требованиям нормативной документации, а также участки, на которых возможно нарушение сплошности изоляционного покрытия. Эти участки более точно позволяют найти специальные приборы-искатели, работающие без вскрытия трубопровода. Такие приборы выявляют оголенные участки по изменению электромагнитного поля, создаваемого вокруг металлического трубопровода. Выявленные участки вскрывают и производят оценку состояния изоляции и металла трубы в шурфе. Применяются также методы перманентной оценки коррозионной ситуации на внешней поверхности трубопровода при помощи резисторных датчиков. Эти датчики широко используются в системах коррозионного мониторинга на нефтеперерабатывающих заводах. Их принцип действия основан на том, что при уменьшении сечения чувствительного элемента (стальной проволоки или пластины) при его коррозии увеличивается его электрическое сопротивление. При коррозионном мониторинге трубопроводов датчики помещают в грунт около поверхности трубопровода и соединяют датчик с трубопроводом. При общей коррозии скорость её определяют по увеличению сопротивления чувствительного элемента датчика. При локальном поражении глубину распространения коррозии рассчитывают по времени до разрушения чувствительного элемента [139]. Разработаны методы, позволяющие использовать резисторные датчики не только для оценки кинетики коррозии поверхности трубопровода, но для исследования коррозивности грунта, состояния защитного изоляционного покрытия, эффективности электрохимической защиты, определения скорости коррозии в дефекте и др. [140, 141].

Контроль состояния труб на действующих трубопроводах проводят при помощи методов внутритрубной дефектоскопии. Этот метод

в России начали применять относительно недавно – в 90-х годах прошлого столетия. При внутритрубной дефектоскопии используют специальные приборы – снаряды-дефектоскопы, ультразвуковые или магнитные, которые обнаруживают дефекты стенки трубы и определяют их размеры. Работа ультразвукового дефектоскопа основана на излучении ультразвуковых волн, которые отражаются от дефекта или стенки трубы и фиксируются соответствующим устройством. Магнитный дефектоскоп создает магнитное поле, намагничивает металл трубы. Дефекты искажают магнитное поле, что и фиксируется. У ультразвуковых и магнитных дефектоскопов разные возможности. В последнее время практикуется применение комбинированных магнитно-ультразвуковых дефектоскопов (рис. 6.24).

Дефектоскопию проводят без вскрытия трубопровода и даже без его остановки. Результаты, полученные при внутритрубной дефектоскопии, впоследствии обрабатываются. Современные дефектоскопы позволяют установить координаты коррозионных повреждений, выявить их форму и геометрические размеры, что дает возможность оценить опасность каждого дефекта и своевременно, до того, как развитие дефекта приведет к отказу участка трубопровода, произвести ремонт. Кроме того, зная размеры и форму дефектов, можно рассчитать предельно допустимое для трубопровода с выявленными дефектами давление в трубопроводе и до проведения ремонта снизить рабочее давление в нем. Обычно обследование трубопроводов при помощи дефектоскопов производят один раз в 5–10 лет в течение всего периода эксплуатации. Результаты обследования хранятся в базе данных компании, осуществляющей коррозионный мониторинг состоя-



Рис. 6.24. Внутритрубный комбинированный магнитно-ультразвуковой дефектоскоп [84]

ния металла труб. Анализ информации о дефектах, полученной на протяжении достаточно длительного периода, используется для выявления *динамики развития* коррозионных дефектов. Это позволяет не только своевременно произвести ремонт, но и прогнозировать коррозионное состояние трубопровода на конкретном участке в зависимости от целого ряда факторов, влияющих на коррозионную ситуацию. К этим факторам относятся как результаты внутритрубной дефектоскопии, так и электрометрических исследований. Учитывается также химический состав стали, из которой изготовлен металл, его структурно-фазовое состояние, характеристики грунта, наличие блуждающих токов и многое другое. Прогнозирование коррозионной ситуации ценно тем, что, выявив факторы, влияющие на коррозию металла трубы, можно своевременно устранить причины, приводящие к появлению и быстрому развитию коррозионного дефекта. К сожалению, метод внутритрубной диагностики не является абсолютно точным. Дефектоскоп может «не заметить» каких-то дефектов, а другим придать большее значение, чем они того стоят. Но и сами дефектоскопы, и принципы обработки информации, получаемые от них, постоянно совершенствуются. В сочетании с регулярным контролем изоляции и контролем электрохимической защиты внутритрубная диагностика состояния металла труб дает отличные результаты. Только за период с 1993 г. по 1997 г. общее число аварий из-за развития коррозионных дефектов на нефтепроводах снизилось в 4 раза. Начиная с 1997 года, на нефтепроводах по той же причине не зарегистрировано ни одной крупной аварии [86, 87].

Контроль состояния отдельных участков трубопроводов осуществляется не только в период эксплуатации, но и во время ремонта изоляции [65]. В этот период поверхность металла становится доступной для осмотра. При этом сначала поверхность осматривают визуально. Выявляют и регистрируют коррозионные и металлургические дефекты, вмятины, дефекты сварных соединений и проч. После этого переходят к приборному контролю выявленных дефектов: оценивают их

размеры, природу, глубину проникания в металл. При возможности небольшие дефекты сошлифовывают. Для устранения крупных дефектов производят ремонт участка трубопровода, например, путем вырезки дефектного участка и вмонтирования катушки.

Таким образом, для защиты трубопроводов от коррозии разработан и успешно применяется комплекс противокоррозионных мероприятий, эффективность которого существенно повышена системой коррозионного мониторинга.

Вопросы и упражнения

1. Какая стадия электрохимического процесса является лимитирующей при коррозии заглубленных металлоконструкций?
2. Почему применение изоляционных материалов является основным методом защиты материала трубопровода от коррозии?
3. Перечислите достоинства и недостатки битумных покрытий, применявшихся для изоляции трубопроводов в 40–60-е годы прошлого столетия.
4. Перечислите достоинства и недостатки полимерных ленточных покрытий, применявшихся для изоляции трубопроводов в 70-е годы прошлого столетия.
5. Почему при нанесении покрытий на трубы в заводских условиях удается достигнуть значительно более высоких результатов, чем при нанесении покрытий в трассовых условиях?
6. Как классифицируют современные изоляционные материалы, предназначенные для защиты трубопроводов?
7. Чем отличаются покрытия нормального и усиленного типов?
8. В каких случаях рекомендуют использовать покрытия усиленного типа?
9. Перечислите характеристики нормируемых изоляционных свойств покрытий. Как их определяют?
10. Почему к материалам покрытий предъявляют определенные требования по механическим свойствам?
11. Перечислите характеристики нормируемых механических свойств покрытий. Как их определяют?
12. Перечислите характеристики нормируемых адсорбционных свойств покрытий. Как их определяют?
13. Какие материалы используют для защиты линейной части трубопровода? В каких условиях их наносят?
14. Что представляют собой эпоксидные покрытия для защиты линейной части трубопровода?
15. Как наносят эпоксидные покрытия на трубу?
16. Перечислите достоинства, недостатки и область применения эпоксидных покрытий для защиты линейной части трубопровода.

17. Что представляют собой полиэтиленовые покрытия для защиты линейной части трубопровода?
18. Как наносят полиэтиленовые двухслойные покрытия на трубу? Какова их конструкция?
19. Перечислите достоинства, недостатки и область применения полиэтиленовых двухслойных покрытий.
20. Как наносят полиэтиленовые трехслойные покрытия на трубу? Какова их конструкция?
21. Перечислите достоинства, недостатки и область применения полиэтиленовых трехслойных покрытий.
22. Что представляют собой полипропиленовые покрытия для защиты линейной части трубопровода? Какова их конструкция?
23. Перечислите достоинства, недостатки и область применения полипропиленовых покрытий.
24. Как и чем изолируют фасонные соединительные детали трубопроводов и задвижки? Каковы достоинства и недостатки этих покрытий? В каких условиях их сегодня наносят?
25. Как и чем изолируют сварные соединения трубопроводов? В каких условиях наносят изоляцию?
26. Какова конструкция изоляции для сварных стыков трубопроводов?
27. Каковы особенности нанесения термоусаживающихся лент, используемых для изоляции сварных соединений?
28. Какие материалы применяют для ремонта и переизоляции трубопроводов? Как их наносят?
29. Почему невозможно осуществить качественную защиту от коррозии трубопроводов на протяжении длительного срока только изоляционными покрытиями?
30. Почему для защиты трубопроводов используют не только изоляционные материалы, но и электрохимическую защиту?
31. Каково назначение электрохимической защиты? В чем ее сущность?
32. Что представляет собой анодная защита? Когда ее применяют?
33. Что представляет собой катодная защита? Какие виды катодной защиты вам известны?
34. Почему при помощи катодной защиты нельзя полностью подавить коррозионный процесс на трубопроводе?
35. Можно ли защитить трубопровод только катодной защитой, не используя защитные изоляционные покрытия?
36. Что значит «минимальный защитный потенциал»? Каково его значение в общем случае и для участков повышенной и высокой агрессивности? По какому электроду сравнения определяют это значение?
37. Почему величину защитного потенциала ограничивают?
38. Из каких основных элементов состоит установка катодной защиты наложенным током?
39. Какой полюс станции катодной защиты подключают к защищаемому трубопроводу, а какой – к заземлению?
40. Как производят измерение поляризационного потенциала трубопровода?

41. Что представляют собой импульсные станции катодной защиты? Чем ограничено их применение?
42. Какие материалы используют для анодных заземлений? Каковы достоинства и недостатки каждого из них?
43. Что представляет собой протяженный анод?
44. В чем состоит принцип действия гальванической защиты? Какова область ее применения?
45. Опишите схему гальванической защиты трубопровода.
46. Перечислите основные требования к материалу протектора. Какие металлы удовлетворяют этим требованиям?
47. Почему в состав протектора помимо металла с отрицательным потенциалом входит активатор? Что он собой представляет?
48. Какие схемы подключения протекторов вам известны?
49. Каково назначение дренажной защиты?
50. Какие виды дренажных установок вам известны?
51. Что представляет собой прямой дренаж? Перечислите его основные достоинства и недостатки.
52. Что представляет собой поляризованный дренаж?
53. Что представляет собой усиленный дренаж? В каком случае его применяют?
54. Как защищают трубопровод от токов наводки высоковольтных линий?
55. С какой целью проводят регулярные обследования состояния трубопроводов?
56. Какие работы включает в себя комплекс электрометрических исследований? Какую информацию они дают?
57. Какие приборы используют при внутритрубной дефектоскопии? Какую информацию получают при таких обследованиях?
58. Как используют информацию, полученную при обследовании состояния трубопроводов?

Глава 7

КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА СТАЛЬНЫХ РЕЗЕРВУАРОВ

7.1. Общие представления о коррозии стальных резервуаров

Особенности коррозионных поражений стальных резервуаров

Стальные резервуары являются основным видом оборудования, используемого при хранении жидких углеводородов – нефтей и нефтепродуктов. Впервые вопросами коррозионных поражений стальных резервуаров в нашей стране занялся И.Е. Нейфельд в 60-х годах прошлого столетия (рис. 7.1).

Резервуары корродируют как с внешней стороны под действием грунтового электролита (днище) и атмосферы, так и с внутренней – под действием подтоварной воды, воды, эмульгированной в нефти, и газов, испаряющихся из нефти (CO_2 и H_2S) или присутствующих в атмосфере (O_2 и H_2O). Внутренняя поверхность резервуаров страдает от коррозии значительно сильнее, чем внешняя.

По характеру разрушения и степени воздействия поступающей в резервуар нефти его внутреннее пространство можно разделить на три зоны: верхнюю, контактирующую с газовой воздушной смесью; *среднюю*, где стенки резервуара контактируют с нефтью и эмульсией воды в нефти; *нижнюю*, соприкасающуюся с подтоварной водой, выделившейся из нефти в процессе хранения. Все эти участки подвержены, как правило, *общей равномерной, неравномерной и язвенной коррозии*. Днище со стороны



Рис. 7.1. Нейфельд Игорь Евгеньевич
(1911–1984)

подтоварной воды также иногда страдает от питтинговой коррозии. Кроме того, на болтовых соединениях приемно-раздаточного и зачистного патрубка, люков-лазов встречается щелевая коррозия.

Менее всего страдает от коррозии средняя часть резервуара, постоянно или длительно смачиваемая нефтью. Кислород, проникающий в резервуар извне, значительно лучше растворяется в углеводородной фазе, нефти, чем в водной, подтоварной воде. Поэтому при эксплуатации резервуара его средняя часть выполняет роль катода по отношению к днищу и нижнему поясу. Глубина коррозионных поражений стенок резервуаров, в которых хранят агрессивную нефть Ишимбайских или слабоагрессивную нефть Туймазинских месторождений, в течение многих лет не превышает 0,5 мм. Как правило, при хранении малоагрессивных нефтей скорость коррозии средней части резервуара не превышает 0,1 мм/год [84]. Довольно сильной коррозии *подвергаются днище и нижний пояс резервуаров*, служащие анодом по отношению к средней части резервуара. Эти элементы соприкасаются при эксплуатации с отделяемой от нефти при хранении подтоварной водой. Благоприятные условия для развития коррозионных поражений создают отложения, состоящие из продуктов коррозии, тяжелых компонентов нефти и солей. При наличии в

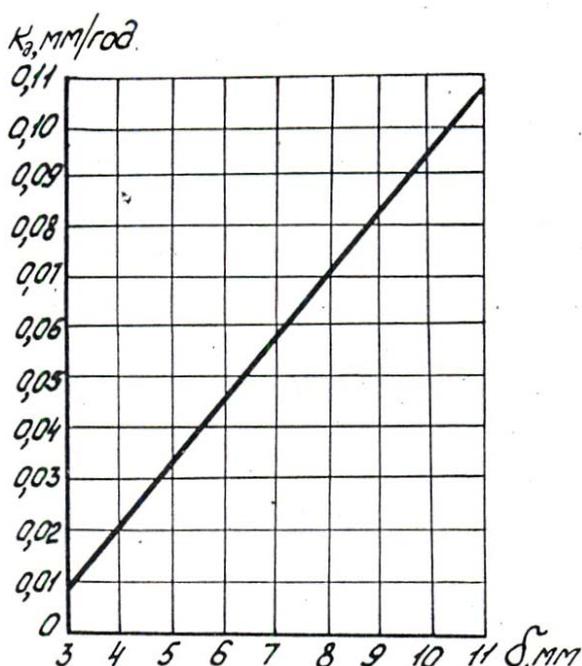


Рис. 7.2. Зависимость допустимой скорости равномерной коррозии днища и нижнего пояса резервуара в зависимости от их начальной толщины

нефти сероводорода и неудовлетворительной противокоррозионной защите сквозные отверстия в днище появляются через 3–5 лет. При отсутствии в нефти сероводорода и CO_2 скорость коррозии днища и нижнего пояса под действием отделившейся подтоварной воды при некачественной защите достигает 0,4–0,6 мм/год. Значительно усиливают коррозию днища отваливающиеся от крыши резервуара продукты коррозии, главным образом сульфиды железа, которые в месте контакта с днищем образуют гальваническую пару. Это приводит к локальному разрушению металла. Максимальная скорость коррозии металла здесь может достигнуть 0,7–1,0 мм/год. На рис. 7.2. приведена номограмма для определения допустимого значения скорости коррозии днища и нижнего пояса резервуара в зависимости от его начальной толщины. Очевидно, что эксплуатация резервуаров без защиты нижнего пояса и днища недопустима. Еще больше, чем нижний пояс и днище, страдают от коррозии *кровля и верхний пояс резервуара*. Наиболее агрессивной средой в резервуарах для хранения товарной нефти является газоздушная среда. В этой среде собираются наиболее коррозионно-активные агенты: сероводород, кислород воздуха, углекислый газ и пары воды. В газоздушной зоне скорость развития язвенных поражений под действием сероводорода, CO_2 и влаги достигает 1,0–1,5 мм/год, что при некачественной защите может вывести крышу из строя за 2–3 года, а верхние пояса через 5–6 лет. Если сероводорода нет, скорость коррозии ниже, но все-таки может достигать 0,5 и даже 0,8 мм/год. Это особенно опасно, если учесть, что верхний пояс резервуара существенно тоньше нижнего (у днища толщина стенки около 16–20 мм, у нижнего пояса – около 16 мм, у среднего – 12 мм, у верхнего – 7–8 мм, у кровли $\delta \approx 4$ мм). В настоящее время все используемые резервуары оснащены либо понтоном, либо плавающей крышей. Такие устройства ограничивают образование газоздушной смеси над зеркалом нефти. Тем не менее, верхний пояс, находящийся в зоне переменного смачивания, и кровля

по-прежнему остаются участками наибольшего коррозионного поражения [88].

С *наружной стороны* резервуары также подвергаются коррозии. Кровля и стенки снаружи страдают от атмосферной коррозии. Днище резервуаров с объемом не более 3000 м³ опирается на бетон. Резервуары большего объема устанавливают на влажный утрамбованный песок. И в том, и в другом случае днище корродирует со стороны фундамента. Даже если металл днища защищен покрытием, это покрытие при сборке резервуара (сварке уторного шва) нарушается и перестает защищать наиболее проблемный участок – уторный шов.

Для резервуаров характерно наличие протяженных сварных соединений: их изготавливают методами рулонирования или полистовой сборки из углеродистых и низколегированных сталей. При первом методе изготовления листы свариваются на заводе и на строительную площадку поступают в виде рулонов, из которых монтируют резервуары. При полистовой сборке на стройплощадку поступают вальцованные и пронумерованные листы, и монтаж осуществляют полностью на площадке. Зона термического влияния сварного соединения особенно уязвима в коррозионном отношении. Помимо общей и язвенной коррозии, в ряде случаев при хранении нефти, содержащей сероводород, на резервуарах в районе зоны термического влияния уторного шва, крепящего корпус к днищу, возникают коррозионные трещины. Это связано со сложным напряженным состоянием металла в участках уторного шва.

Таким образом, материал резервуара, как правило, страдает от целого ряда факторов, которые целесообразно рассмотреть подробнее.

Атмосферная коррозия резервуаров

Атмосферная коррозия, то есть коррозия под действием влажного воздуха при температуре окружающей среды, поражает наружную поверхность резервуаров без наружных защитных покрытий или на участках нарушенных покрытий. На рис. 7.3 представлен вид строящегося резервуара, пострадавшего от атмосферной коррозии.

Рис. 7.3. Наружная поверхность незащищенного резервуара страдает от атмосферной коррозии



Атмосферная коррозия не наносит обычно большого ущерба, носит характер общего равномерного поражения и развивается со скоростью значительно меньшей, чем коррозия под действием подтоварной воды, влажных CO_2 , H_2S и пр. Основными факторами, влияющими на развитие атмосферной коррозии являются содержание пыли в атмосфере, состав атмосферы и влажность.

Влага может попадать на поверхность резервуара либо непосредственно в виде осадков, либо конденсироваться из воздуха. При рассмотрении закономерностей атмосферной коррозии часто пользуются понятием «*критическая влажность*» – это минимальное значение влажности, ниже которого коррозия протекает с незначительной скоростью даже в присутствии в нем кислых примесей (SO_2 , CO_2 и др.). Значение критической влажности для разных атмосфер разное. Для стали оно колеблется в пределах 50–70 % [20]. На рис. 7.4 представлена кривая зависимости скорости коррозии железа от относительной влажности воздуха.

Другим важным фактором атмосферной коррозии является время,

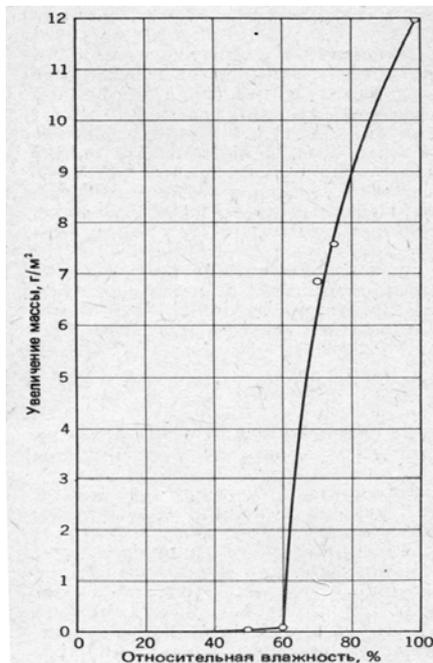


Рис. 7.4. Коррозия железа в воздухе, содержащем 0,01% SO₂. Время выдержки – 55 суток [20]

в течение которого металл остается влажным, так называемое время смачивания.

При влажности выше критической наибольшее влияние на скорость атмосферной коррозии оказывает *загрязнение атмосферы*. Если резервуар эксплуатируется неподалеку от крупных промышленных объектов, то наибольшую опасность представляет

диоксид серы, образующийся при сгорании топлива. В результате ряда анодных реакций, протекающих в присутствии SO₂, влаги и кислорода, на поверхности металла образуется сульфат железа. При гидролизе последнего на поверхности металла появляется серная кислота, являющаяся сильным окислителем. В промышленных атмосферах, помимо диоксида серы, присутствует также диоксид углерода. Считается, что он несколько замедляет коррозионный процесс, т.к. способствует образованию плотных продуктов коррозии.

Если резервуар эксплуатируется неподалеку от морского побережья, то атмосфера богата солями, в первую очередь хлоридами. Установлено, что в присутствии хлоридов критическая влажность снижается до 40% [89]. Содержание хлоридов в воздухе уменьшается по мере удаления от побережья довольно быстро, но в непосредственной близости от моря скорость атмосферной коррозии может достигать очень высоких значений (табл. 7.1).

Таблица 7.1

Влияние удаленности от полосы прилива на скорость атмосферной коррозии железа [86]

| | | | | | |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|
| Расстояние от полосы прилива, м | 45 | 180 | 360 | 1200 | 40000 |
| Содержание соли в воздухе, мг NaCl/сут·100 мм ² | 11,1 | 3,1 | 0,8 | 0,2 | – |
| Скорость коррозии, мм/год | 0,950 | 0,380 | 0,055 | 0,040 | 0,048 |

Частицы пыли, присутствующие в атмосфере, усугубляют коррозионную ситуацию. С одной стороны, они могут способствовать зарождению коррозионного процесса, а с другой, увеличивать период смачивания, поскольку сами частицы пыли часто удерживают влагу.

Влияние *температуры* на скорость атмосферной коррозии не выявлено, поскольку с изменением температуры связаны факторы, по-разному влияющие на скорость коррозии. С одной стороны, с повышением температуры увеличивается скорость любой химической реакции и, следовательно, должна увеличиваться и скорость коррозии. С другой, повышение температуры затрудняет конденсацию влаги на поверхности металла.

Появление на поверхности металла продуктов коррозии, ржавчины несколько тормозит коррозионный процесс. Зависимость потери массы от времени воздействия на металл влажной атмосферы носит параболический характер.

В какой бы атмосфере не эксплуатировались резервуары на их поверхность, в большей или меньшей степени, оказывает агрессивное воздействие атмосфера. Поэтому все они нуждаются в защите с наружной стороны.

Особенности коррозии резервуаров под действием влажного диоксида углерода

Коррозия под действием влажного диоксида углерода может быть общей, но, как правило, носит язвенный характер. Основными факторами, влияющими на механизм и интенсивность поражения являются влажность, температура, парциальное давление CO_2 и зависящее от последнего значение pH среды.

Сухой диоксид углерода (*влажность менее 60 %*) коррозии не вызывает. При растворении CO_2 в воде образуется угольная кислота:



В общем случае увеличение парциального давления CO_2 в среде приводит к повышению концентрации в ней угольной кислоты и к соответствующему уменьшению рН среды. В связи с этим, увеличение парциального давления CO_2 приводит к увеличению скорости коррозионного процесса. С повышением температуры в пределах, характерных для эксплуатации резервуаров, интенсивность развития коррозионных поражений возрастает. Для оценки возможной скорости общей коррозии, в зависимости от парциального давления CO_2 и температуры иногда пользуются номограммой, приведенной на рис. 7.5.

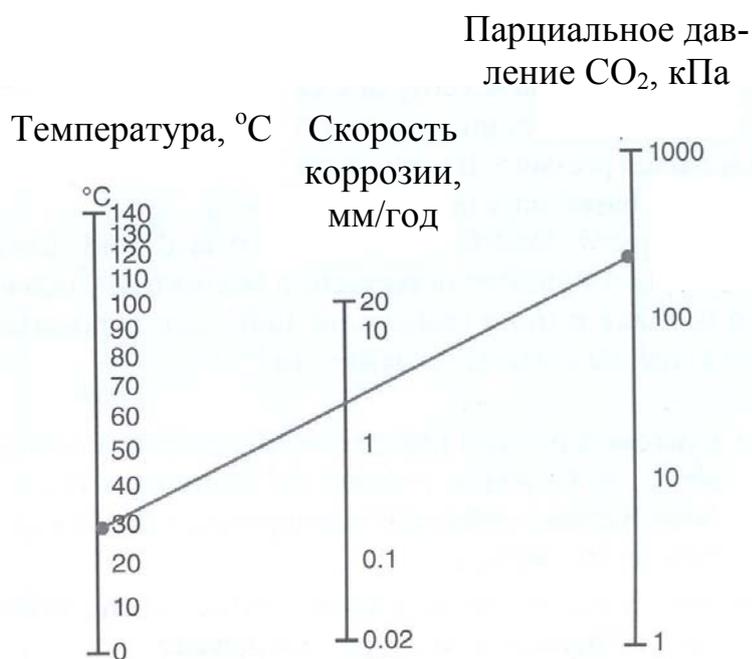


Рис. 7.5. Номограмма для предварительной оценки скорости коррозии во влажной CO_2 -содержащей среде [23]

Опасность коррозии во влажной CO_2 -содержащей среде связана с развитием в ней язвенного поражения (рис. 7.6).



Рис. 7.6. Язвенное поражение под действием CO_2 [23]

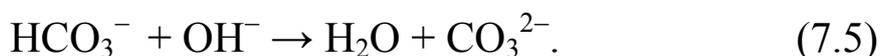
Его развитие объясняют следующим. В средах, содержащих угольную кислоту, при отсутствии кислорода, наряду с ионами водорода (гидроксония), катодными деполяризаторами могут служить молекулы угольной кислоты, гидрокарбонат-ионы и сам диоксид углерода [90 - 91]. При высоком насыщении среды диоксидом углерода (высокое парциальное давление CO_2) в водных средах с $\text{pH} < 5$ в катодной реакции преимущественно принимают участие молекулы угольной кислоты:



При $\text{pH} \approx 6,5 - 6,8$ в основном восстанавливаются гидрокарбонат-ионы:



При $\text{pH} > 7$ возможно восстановление молекул воды с последующим взаимодействием образовавшихся гидроксил-ионов с гидрокарбонат-ионами:



Таким образом, в результате катодной реакции в растворах могут появляться гидроксид-, карбонат- и гидрокарбонат-ионы. Взаимодействие их с ионами железа, образующихся при анодной реакции, сопровождается образованием плохо растворимых гидроксида и карбоната железа и хорошо растворимого гидрокарбоната железа. Очевидно, что с повышением значения pH среды вероятность образования плохо растворимых продуктов коррозии возрастает. Вместе с этим увеличиваются и защитные свойства продуктов коррозии. Из-за неравномерного подвода CO_2 к отдельным участкам поверхности, там где образуются плотные продукты коррозии, протекает катодный процесс, а на участках с растворимыми продуктами коррозии – анодный. Наблюдается локализации катодных и анодных участков, что и приводит к язвенному поражению.

Особенности коррозионных поражений резервуаров под действием влажного сероводорода

Сухой сероводород, как и CO_2 , в условиях эксплуатации резервуаров не опасен. *Сероводород, растворяясь в воде, может вызывать несколько видов поражений.* Наиболее характерные поражения стальных резервуаров под действием влажного или растворенного в подтоварной воде сероводорода – общая и язвенная коррозия и сероводородное коррозионное растрескивание.

Скорость общей коррозии углеродистых и низколегированных сталей зависит от многих факторов и, как правило, не превышает 0,2–0,3 мм/год. Язвенное поражение в среде сероводорода развивается обычно в присутствии CO_2 (рис. 7.7).



Рис. 7.7. Язвенное поражение под действием влажного сероводорода [92]

Его скорость достигает 2,5 мм/год и может даже превышать эту величину.

Так же, как в водных средах, не содержащих сероводорода, характер катодного процесса зависит от значения рН коррозионной среды. В кислых средах основная катодная реакция связана с восстановлением ионов водорода [64]:



Наряду с ней протекают и другие реакции:



В нейтральных и щелочных средах параллельно протекают следующие катодные процессы:



Сероводород стимулирует катодный процесс. Считается, что гидросульфид-ионы, образующиеся вследствие диссоциации сероводородной кислоты, сорбируются поверхностью металла. Это, с одной стороны, снижает перенапряжение водорода на поверхности металла за счет возникновения на ней адсорбционного отрицательно заряженного слоя, а с другой, увеличивает перенапряжение из-за вытеснения водорода с поверхности металла гидросульфид-ионами. Превалирующим является первый эффект, в результате чего скорость катодной реакции в присутствии гидросульфид-ионов возрастает [24].

Скорость анодного процесса также стимулируется сероводородом, но анодный процесс в существенной степени зависит от свойств образующихся на поверхности металла пленок продуктов коррозии. Хорошими защитными свойствами обладает марказит (пирит) FeS_2 . Появление его на поверхности металла ведет к пассивации поверхности. Рыхлый пористый канзит Fe_9S_8 практически не обладает защитными свойствами.

Если коррозионный процесс протекает в газовой фазе (кровля и верхний пояс резервуара), то химический состав, структура, а, следовательно, и защитные свойства сульфидных пленок определяются прежде всего влажностью газовой фазы, парциальным давлением сероводорода, температурой и присутствием в среде оксида углерода (IV). При влажности газа ниже 90 %, независимо от парциального давления сероводорода, поверхность пассивируется, процесс коррозии протекает с несущественной для эксплуатации оборудования скоростью. По мере повышения влажности нарушается структура пленки продуктов коррозии, скорость коррозии растет и при влажности 100% она достигает максимальных значений. Что касается парциального

давления сероводорода в рабочей среде, то по мере его повышения вплоть до 0,014 кПа скорость коррозии падает, поскольку на поверхности металла образуются тонкие пленки марказита (пирита), защитные свойства которых увеличиваются по мере повышения содержания сероводорода в среде. Дальнейший рост парциального давления H_2S приводит к постепенной частичной перекристаллизации пленки, образованию канзита и снижению ее защитных свойств. В результате в интервале $0,014 \leq p_{H_2S} \leq 1,62$ кПа скорость коррозии практически не зависит от парциального давления сероводорода, а при $p_{H_2S} > 1,62$ кПа увеличивается по мере его роста [93]. Повышение *температуры* влияет двояко. С одной стороны, приводит к увеличению скорости любой химической реакции, в том числе и электрохимической. С другой стороны, приводит, во-первых, к уменьшению влажности газа и таким образом способствует образованию пленок с хорошими защитными свойствами, а во-вторых, с повышением температуры снижается растворимость сероводорода в пленке электролита, формирующейся на поверхности резервуара при конденсации влаги. Поэтому зависимость скорости коррозии от температуры во влажных газобразных средах, содержащих сероводород, носит экстремальный характер с максимумом при температуре 40 °С [88].

Присутствие в среде диоксида углерода изменяет структуру и химический состав продуктов коррозии, усиливает разрушение, способствует развитию язвенного поражения. Коррозивность сероводородсодержащей среды в присутствии диоксида углерода зависит от парциального давления последнего [24]. В общем случае при парциальном давлении CO_2 ниже 0,03 МПа он практически не влияет на работоспособность оборудования. Его влияние весьма существенно при парциальном давлении выше 0,2 МПа. Если парциальное давление CO_2 существенно превышает парциальное давление сероводорода, процесс разрушения подчиняется закономерностям углекислотной коррозии (активное электрохимическое разрушение с водородной деполяризацией). Если же парциальное давление сероводорода существ-

венно выше, чем парциальное давление CO_2 , разрушение подчиняется закономерностям сероводородной коррозии. Действие оксида углерода (IV) в этом случае проявляется в снижении значения рН среды.

В жидких сероводородсодержащих средах (днище и нижний пояс) коррозия протекает в 3–10 раз быстрее, чем в газовых. Особенно опасны двухфазные жидкие системы, содержащие, наряду с водной, углеводородную фазу. Такие системы возникают в резервуарах на границе раздела нефть/подтоварная вода. Коррозия под действием сероводорода сначала протекает в водной фазе, затем влага как бы подползает под углеводородную фазу, смачивая металл тонким слоем. Поскольку растворимость сероводорода в углеводородах существенно выше, чем в воде, коррозия в тонкой пленке водного электролита развивается особенно активно: контактирующая с пленкой углеводородная фаза поставляет сероводород (рис. 7.8).

Защитные свойства продуктов коррозии при разрушении в жидкой фазе зависят прежде всего от концентрации сероводорода в среде, температуры, кислотности и химического состава среды. При значениях активной концентрации гидросульфид-ионов 0,1–0,01 моль/л наблюдается пассивация поверхности. При меньших значениях пассивное состояние не достигается, а при больших – нарушается, скорость коррозии увеличивается вплоть до насыщения среды сероводородом. По мере повышения температуры в интервале 10–30 °С ско-

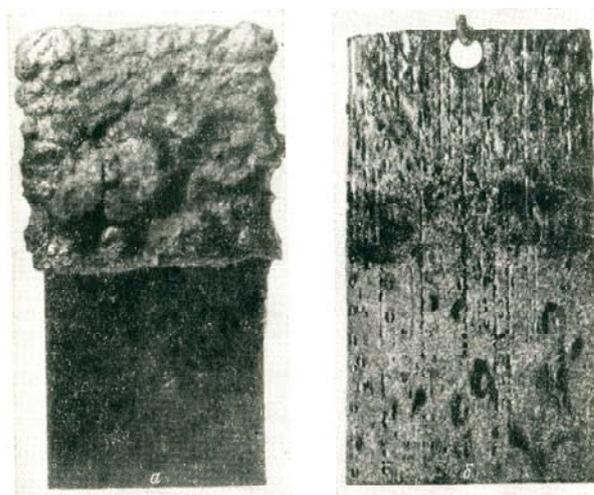


Рис. 7.8. Коррозия углеродистой стали на границе раздела подтоварная вода / нефть [88]

рость коррозии увеличивается незначительно, в интервале 30–60 °С – очень быстро, а в интервале 60–80 °С снова медленно, что также связывают с особенностями химического состава и кристаллического строения сульфидов железа. Что касается влияния кислотности среды, то было установлено, что в кислых средах ($\text{pH} < 6,72$), как правило, образуются пленки со слабыми защитными свойствами и анодный процесс тормозится несущественно. При $\text{pH} > 6,72$ защитные свойства пленок значительно выше. При $\text{pH} = 6,72$, как правило, равновероятно образование пленок как с хорошими, так и с плохими защитными свойствами. Присутствующий в среде CO_2 (вернее, угольная кислота) повышает кислотность среды, способствуя ускорению коррозионного процесса.

Минерализация коррозионной среды и, в частности, присутствие в среде хлорида натрия оказывает влияние и на анодный, и на катодный процесс, и на процесс переноса зарядов [94]. Это влияние сводится в основном к следующему:

- 1) повышение концентрации соли в среде снижает растворимость в ней сероводорода, основного коррозионно-активного компонента;
- 2) с повышением минерализации увеличивается проводимость раствора, в результате чего снижается сопротивление переносу зарядов;
- 3) хлорид-ионы, являющиеся активаторами, вытесняют серу из кристаллической решетки сульфида, нарушая его структуру и снижая защитные свойства пленки, в результате чего снижается анодная поляризация;
- 4) хлорид-ионы вытесняют гидросульфид-ионы с поверхности, которые, как было показано выше, сильно влияют на перенапряжение водорода, а значит и на катодную поляризацию.

Поскольку перечисленные процессы по-разному влияют на скорость коррозии, зависимость ее от минерализации среды носит экстремальный характер с максимумом (для хлорида натрия) примерно при 1–2 %.

Весьма опасным видом коррозионного поражения сварных соеди-

нений стальных резервуаров является *сероводородное коррозионное растрескивание (СКР)*. Природа коррозионного растрескивания, в частности, сероводородного, рассмотрена нами в рубрике 3.5, а в рубрике 5.4 достаточно подробно рассмотрена роль особенностей структуры зоны термического влияния сварного соединения на развитие в этой области коррозионной трещины. Как было отмечено, сероводород стимулирует коррозионное растрескивание сталей прежде всего потому, что способствует их наводороживанию и охрупчиванию, а следовательно, снижению способности металла сопротивляться развитию в нем трещины. Полагают, что стимулирующее действие сероводорода на процесс наводороживания связано со следующими причинами:

- сероводород тормозит процесс молизации водорода, образующегося в результате катодной реакции. Вследствие этого существенная доля атомарного водорода, которая в отсутствие сероводорода молизуется и покидает зону реакции, проникает в металл;

- в присутствии сероводорода возможно снижение энергии связи металла с адсорбированными атомами водорода и, как следствие этого, снижение энергии активации процесса проникания атомов водорода в металл;

- сероводород или продукты его диссоциации могут взаимодействовать с атомами металла, что приводит к снижению энергии связи этих атомов в решетке самого металла, а это облегчает процесс проникания атомов водорода в металл.

Количество проникшего в сталь водорода, вызывающего СКР в значительной мере зависит от состава коррозионной среды. Присутствие минеральных солей и, в частности, хлорида натрия сказывается на процессе наводороживания. Зависимость носит экстремальный характер с максимумом в области 1–2 %. На эту же область приходится минимальное время до разрушения при испытании на стойкость металла к СКР [94]. Влияние рН растворов сероводорода на их наводоро-

роживающую способность носит также экстремальный характер с максимумом при $\text{pH} \sim 4$. Переход от кислых к нейтральным средам сопровождается резким снижением стимулирующего действия среды на процесс наводороживания стали. Это действие снова усиливается при $\text{pH} > 8$. С увеличением содержания сероводорода в среде интенсивность наводороживания возрастает. В газовой среде эта зависимость носит монотонный характер, а в жидкой ограничена растворимостью сероводорода в воде (около 3200 мг/л при комнатной температуре).

При повышении температуры процессы десорбции активизируются, поэтому доля водорода, проникающего в металл, снижается.

Интенсивность поступления водорода в сталь максимальна в первые 2–3 часа контакта металла со средой, затем она постепенно снижается и примерно через сутки практически стабилизируется.

Сероводородное коррозионное растрескивание в резервуарах чаще всего поражает зону термического влияния уторного шва, но иногда встречается и в зонах термического влияния других сварных соединений. Так, на новых резервуарах, у которых уторный шов на корпусе и нижняя часть вертикального шва выполнены ручной электросваркой без последующей термической обработки в случае эксплуатации без защиты в сероводородсодержащих средах разрушаются сразу же после начала эксплуатации. Коррозионному растрескиванию часто подвергаются сварные соединения, выполненные при ремонте резервуаров, особенно если материал заплаты по химическому составу отличается от основного металла резервуара [95]. Термическая обработка сварного соединения (отжиг при температуре 640–660 °С) снимает опасность этого вида поражения.

Все виды коррозионных поражений стальных резервуаров по своему механизму относятся к электрохимической коррозии. Поэтому любые мероприятия, которые проводятся при эксплуатации резервуаров с целью недопущения скопления существенного количества подтоварной воды в нем, должны снижать опасность коррозионного по-

ражения. К таким мероприятиям относится регулярный отвод подтоварной воды через зачистной патрубков или при помощи сильфонного крана, которыми оборудуют нижнюю часть резервуара. Чтобы своевременно обнаружить коррозионное поражение в днище резервуара, его фундамент оборудуют перфорированными трубками: если днище прокорродировало, жидкость из резервуара поступает в трубки и легко фиксируется на выходе из-под резервуара. Однако все эти мероприятия не могут обеспечить надежную работу резервуаров без противокоррозионной защиты. Основным методом защиты современных резервуаров является применение защитных покрытий.

7.2. Защитные покрытия для стальных резервуаров

Изоляционные покрытия

Состав покрытий

В соответствии с действующими нормативными документами [48] применение покрытий является основным видом защиты стальных резервуаров от коррозии. Для защиты стальных резервуаров используют изоляционные лакокрасочные, металлизационные и металлизационно-изоляционные покрытия. Наиболее распространены изоляционные лакокрасочные покрытия, существенными преимуществами которых является сравнительно невысокая стоимость как самих материалов, так и затрат на их нанесение, не требующие использования горючих газов или электроэнергии, необходимых для нанесения металлизационных покрытий. Примерная стоимость операций при применении изоляционных защитных покрытий оценивается (от общей стоимости) следующим образом [23]:

- подготовка поверхности ~ 50 %,
- подготовка рабочей площадки– 30 ~35 %,

- материалы ~ 10 %,
- инспекция и другие затраты ~10 %.

Изоляционные лакокрасочные материалы представляют наиболее распространенные защитные композиции, в состав которых входят пленкообразователи, пигменты, наполнители, пластификаторы, стабилизаторы, органические растворители и другие компоненты. *Пленкообразователь* – основа покрытия, придающая ему способность образовывать пленку. От природы пленкообразователя в значительной степени зависят свойства покрытия, поэтому последние обычно классифицируют в зависимости от типа пленкообразователя. Современными нормативными документами предусмотрена защита резервуаров, в которых пленкообразователями в большинстве случаев служат полиуретановые и эпоксидные смолы, хотя не исключается применение покрытий на основе других соединений [96]. *Пигменты* – многофункциональные компоненты, которые обычно представляют собой неорганические материалы или металлы в тонкодисперсном состоянии. Они не только придают покрытию определенный цвет, но снижают проводимость пленки по кислороду и ионам железа и набухание, повышая ее защитные свойства. Пигменты сближают коэффициенты термического расширения стали и пленки, повышают ее адгезию к металлу [97]. Соотношение пленкообразователя и пигмента – важный параметр, влияющий на эффективность защитной пленки. Слишком высокое содержание пленкообразователя придает поверхности блеск, но может сопровождаться пониженными защитными свойствами покрытия, слишком малое может привести к повышенной пористости покрытия. *Наполнители* – компоненты, которые вводят в покрытие для снижения расхода пигментов. Они представляют собой инертные порошки, с невысокими красящими и защитными свойствами (тальк, мел, слюда и проч.). Введение наполнителей позволяет снизить стоимость покрытий. *Пластификаторы* вводят в покрытие для повышения его пластичности и эластичности. Пластификаторы

хорошо совместимы с пленкообразователями, они обладают малой летучестью, высокой термо- и светостабильностью. По своей природе они представляют собой обычно эфиры органических и неорганических кислот, продукты переработки нефти с высоким содержанием ароматических углеводородов и др. *Стабилизаторы* – компоненты, препятствующие старению, то есть изменению свойств пленкообразователя со временем в связи с протеканием химических реакций. В ряде случаев для перехода пленкообразователя в твердое состояние в защитную композицию вводят *отвердители*. Иногда в состав лакокрасочных материалов входят *летучие растворители*, которые дают возможность при нанесении покрытия равномерно распределить его по поверхности. Покрытия, содержащие растворители, наносят в несколько слоев, просушивая каждый слой. Это увеличивает трудоемкость нанесения покрытий, а также длительность процесса, поскольку перед нанесением каждого последующего слоя предыдущий должен полностью высохнуть. Кроме того, высыхая, такие покрытия загрязняют окружающую среду. Поэтому покрытия, содержащие летучие растворители применяют редко. Лакокрасочное покрытие наносят на слой *грунтовки* – слой с повышенной адгезией как к металлу резервуара, так и к самому материалу покрытия. В состав грунтовки входят пленкообразователь и пигмент. Свойства грунтовки в значительной степени зависят от соотношения этих компонентов. Хорошие защитные свойства проявляют *армированные* покрытия, в состав которых, кроме грунтовки и основного лакокрасочного покрытия, входит слой *армирующей стеклоткани*, поверх которого наносится отделочный слой [98].

Лакокрасочные покрытия применяют для защиты как внешней, так и внутренней поверхности стальных резервуаров (рис. 7.9).



Рис. 7.9. Нанесение изоляционного покрытия на наружную поверхность стального резервуара

Требования к лакокрасочным покрытиям

Нормативными документами регламентируются требования как к наружным, так и к внутренним покрытиям [99–108]. Независимо от того, на какую поверхность наносят покрытие, в первую очередь предъявляются требования к его внешнему виду.

Внешний вид определяют с помощью 4-кратной лупы и линейки визуально. Покрытие должно быть нанесено равномерно, без пропусков и видимых дефектов. Дефект в покрытии очень опасен: поверхность дефекта при контакте со средой (электролитом) превращается в анод с малой площадью. Катодом служит заизолированная поверхность. В таких условиях из-за несоизмеримой разницы в площадях анодного и катодного участков плотность анодного тока очень высока и на неизолированном участке развивается остро локализованное коррозионное поражение. Требования к оценке внешнего вида покрытий регламентированы [103].

Локальное коррозионное поражение (язва) может появиться и на участке с низкой адгезией покрытия к металлу. Недостаточная адгезия приводит к частичному отслоению металла, попаданию под отслоившуюся изоляцию электролита (атмосферной влаги или подтоварной воды) и активизацию анодного процесса на участке с отслоившейся изоляцией. Поэтому следующее требование к покрытиям – высокая адгезия к поверхности металла. *Адгезионную прочность* покрытия определяют тремя способами: методом Х-образных надрезов,

методом решетчатых надрезов и путем определения снижения адгезионной прочности методом отслаивания [104]. В первом случае на поверхности покрытия делают два надреза по 40 мм под углом 30–45°, приклеивают липкую ленту и отдирают ее. Об адгезии судят по отслоению и задирам в районе пересечения линий. Во втором случае на поверхности покрытия острым инструментом делают надрезы в виде решетки, чистят участок с надрезами щеткой или кистью. Об адгезионной прочности покрытия судят по отслоению и задирам квадратиков решетки. Сущность метода отслаивания заключается в определении адгезии отслаиванием гибкой пластинки от армированного стеклотканью покрытия и измерении с помощью адгезиметра необходимого для этого усилия. Как визуальный осмотр состояния покрытия, так и оценка адгезии, производятся в исходном состоянии и после различных воздействий на металл с покрытием. Таким воздействием может быть 1000-часовое старение при температуре 60°C, выдержка в течение продолжительного периода (до 720 часов) в камере влажности при температуре 40 °C и в камере соляного тумана, испытание в высокоагрессивных средах и др. После проведения испытаний оценивают состояние металла под покрытием: на его поверхности должны отсутствовать следы коррозионного поражения.

Поскольку абсолютно сплошных покрытий не бывает, толщина покрытия должна быть достаточной, чтобы имеющиеся в нем поры не были сквозными. Сквозные поры, как и любые другие дефекты, могут привести к появлению локального поражения металла резервуара. Количество сквозных пор может быть существенно уменьшено применением многослойных покрытий. Поэтому регламентируется *толщина покрытия*, которую определяют при помощи магнитного толщиномера. Требования к ней определяют рекомендации производителя покрытия.

Так же как и покрытия трубопроводов, покрытия резервуаров должны активно тормозить стадию переноса зарядов по электролиту от анодных участков к катодным. Характеристиками барьерных

свойств покрытия является его диэлектрическая сплошность и удельное сопротивление. Диэлектрическую сплошность оценивают при помощи искрового дефектоскопа (рис. 6.2). В зависимости от того, на какую, внешнюю или внутреннюю, поверхность наносят покрытия и от типа покрытия (нормального типа, усиленного типа, особенно усиленного типа) диэлектрическая сплошность должна быть не менее 4–8 В/мкм [99]. Удельное сопротивление покрытия определяют по току в системе металл-покрытие после выдержки образцов в 3%-ном растворе NaCl на установке, описанной в рубрике 6.1.2 (рис. 6.3).

При эксплуатации покрытия резервуаров подвергаются *химическому воздействию атмосферной влаги, агрессивных компонентов нефти, подтоварной воды, моющих средств*. Поэтому к материалам покрытий выдвигаются требования стойкости к воздействию этих сред. Покрытие должно характеризоваться *низким влагопоглощением* (не более 3 % при 20 °С и не более 6 % при 60 °С), которое определяют как относительное увеличение массы образца с покрытием после выдержки в течение определенного периода времени в дистиллированной воде [105]. *Оценку стойкости покрытия к воздействию подтоварной воды* производят по адгезии, механическим свойствам и внешнему виду покрытия после испытания в 3%-ном растворе NaCl в течение 1000 часов при температурах 20, 40 и 60 °С. *Стойкость к воздействию светлых нефтепродуктов* оценивают по изменению внешнего вида, адгезии и механическим свойствам после 40 циклов последовательных кратких (10 минут) испытаний в камерах влажности, сернистого газа, холода и камере с имитатором нефтепродукта. *О стойкости к воздействию моющих веществ* судят по изменению тех же характеристик покрытия после 6-часовой выдержки в моющем средстве.

Следующий комплекс требований регламентирует механические свойства покрытий. При эксплуатации стенки резервуаров подвергаются существенным деформациям: при заливе нефти в резервуар он

принимает форму бочонка, при разгрузке – цилиндра. Поэтому покрытия должны обладать высокой *эластичностью и пластичностью*, чтобы не разрушаться при существенных деформациях. При оценке эластичности пластинку с покрытием изгибают вокруг металлического цилиндрического стержня. Величина эластичности покрытия определяются минимальным диаметром этого стержня, изгибание на котором окрашенной металлической пластинки не вызывает механического разрушения или отслаивания лакокрасочной пленки. Пластичность пленки определяют стандартным методом при растяжении [106–107]. Отдельные элементы резервуара при эксплуатации могут подвергаться абразивному воздействию. Поэтому покрытие должно обладать *стойкостью к истиранию*. Последнюю определяют на абразивной машине, в которой вращают образец, воздействуя на него абразивом. Кроме того, покрытие должно быть достаточно *твердым* и обладать, как и покрытия для трубопроводов, *прочностью при ударе*, чтобы его сплошность не нарушалась при механических нагрузках.

Конструкция покрытий

Защитное покрытие характеризуется определенной *конструкцией* и может состоять из одного или нескольких слоев. Если покрытие многослойное, то каждый слой должен иметь высокую адгезию к предыдущему. Химическое взаимодействие между слоями должно быть исключено. Слой, прилегающий к поверхности металла – грунтовка или праймер. Основное требование к нему – высокая адгезия к поверхности металла. Промежуточный слой, как правило, осуществляет барьерные функции по отношению к электролиту и связь между грунтовкой и внешним отделочным слоем. Последний должен быть достаточно коррозионностойким, устойчивым к воздействию компонентов нефти и электролита, обладать достаточной прочностью, износостойкостью и проч.

Для защиты наружной поверхности резервуаров используют, как

правило, комплексные системы, состоящие из 2–4 слоев лакокрасочных материалов различных классов – эпоксидных, полиуретановых и др. При этом эпоксидные слои, обладающие высокой адгезией, но недостаточной пластичностью и износостойкостью, используются либо в качестве грунтовочных, либо в качестве промежуточных. Отделочный внешний слой выполняется на основе полиуретановых материалов, характеризующихся высокой эластичностью, прочностью, износостойкостью и химической и коррозионной стойкостью.

Для защиты внутренней поверхности резервуаров используют покрытия *нормального, усиленного и особо усиленного типа*. Они могут быть однослойными и многослойными. Покрытия разных типов отличаются друг от друга толщиной, конструкцией, составом и назначением. Покрытия нормального типа характеризуются толщиной до 300 мкм и применяются для слабоагрессивных сред. Покрытия усиленного типа применяют для защиты всей внутренней поверхности резервуаров, работающих в условиях воздействия сред повышенной агрессивности. Их толщина может составлять 500–600 мкм. Покрытия особо усиленного типа могут иметь толщину до 2000÷3000 мкм. Их используют для защиты металла резервуара от воздействия особо агрессивных сред: защищают ими днище и нижний пояс.

Как для внешних, так и для внутренних покрытий наиболее распространены материалы на основе эпоксидных и полиуретановых смол. Разработаны и предлагаются для применения также лакокрасочные материалы на основе поливинилхлорида др.

Химическая природа материала покрытия и его свойства

Большинство лакокрасочных материалов *на основе эпоксидных смол* при хорошей подготовке поверхности проявляют высокую адгезию к металлу, что определяет их использование в качестве грунтовочного слоя. Они обладают высокой механической прочностью, сопротивлением ударным нагрузкам, износостойкостью. Отличная во-

достоинство позволяет применять их не только для защиты резервуаров, но и морских платформ. Они устойчивы к воздействию нефти и нефтепродуктов, многих растворителей, кислорода, других агрессивных газов. Применение эпоксидных материалов позволяет наносить однослойные покрытия большой толщины. К недостаткам этих покрытий относятся высокие требования к подготовке поверхности перед нанесением покрытия. На рис. 7.10 приведена фотография прокорродировавшей под эпоксидным покрытием поверхности морской платформы. Состояние металлоконструкции зафиксировано после трех лет эксплуатации и вызвано некачественной подготовкой поверхности перед нанесением покрытия. Недостатки эпоксидных покрытий связаны еще с тем, что эти материалы образуются в результате взаимодействия двух компонентов. Качество получаемого материала очень сильно зависит от соблюдения всех требований как по изготовлению композиции, так и по нанесению ее на поверхность металла (температура, продолжительности межслойной сушки и др.). Эпоксидные материалы нельзя использовать в качестве отделочного слоя при защите наружной поверхности резервуара, т.к. на солнце они подвергаются *мелению* – образованию на поверхности покрытия мелкого порошка вследствие естественного старения [108].

Лакокрасочные материалы на основе полиуретанов, в отличие от эпоксидных материалов, характеризуются высокой эластичностью. Это позволяет использовать их для защиты элементов резервуаров

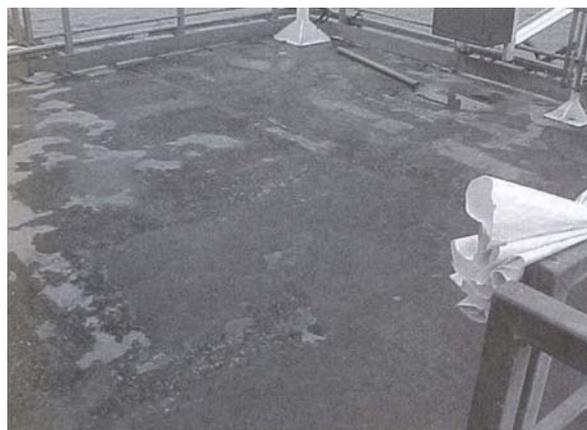


Рис. 7.10. Состояние поверхности морской платформы, связанное с некачественной подготовкой к нанесению покрытия [23]

сложной конфигурации. Они не подвержены мелению. Их адгезия к поверхности металла ниже, чем у эпоксидных материалов. Все это заставляет применять их, главным образом, для промежуточного и отделочного слоев. Как и эпоксидные материалы, они износостойки, коррозионностойки, стойки к воздействию влаги, нефти и ее компонентов, а также агрессивных газов. К недостаткам полиуретанов относятся высокие требования к подготовке поверхности перед нанесением покрытия. Так же как и у эпоксидных покрытий, их качество зависит от соблюдения всех требований как по изготовлению композиции (полиуретаны – двухкомпонентные системы), так и по нанесению их на поверхность металла.

Поливинилхлоридные материалы применяют для защиты нефтяных резервуаров довольно редко. Они обладают хорошей адгезией к самому металлу, к грунтовочному и отделочному слою и могут применяться в качестве промежуточного слоя. К достоинствам этих материалов следует отнести их хорошую водостойкость, инертность к воздействию щелочей, кислот и кислорода. Под воздействием сырой нефти они слегка размягчаются. Поэтому их чаще используют для защиты резервуаров и емкостей в химической промышленности. Это – однокомпонентные краски, которые легко наносятся на поверхность и быстро высыхают, характеризуются высокой эластичностью и стойкостью к ударным нагрузкам. К недостаткам поливинилхлоридных материалов следует отнести небольшую толщину однослойного покрытия, ограниченный температурный интервал применения (до 75–80 °С), высокие требования к подготовке поверхности перед их нанесением.

Металлизационные и металлизационно-изоляционные покрытия

Металлизационные и металлизационно-изоляционные покрытия применяют для защиты внутренней поверхности резервуаров для хранения нефтей высокой агрессивности (с низким значением рН подтоварной воды, высоким содержанием CO_2 и H_2S).

По своей природе все металлизационные покрытия делят на *катодные (коррозионностойкие)* и *анодные (протекторные)*. У катодных покрытий электродный потенциал положительнее, чем у защищаемого металла, а у анодных – отрицательнее. Если основным металлом сталь, то сплавы на основе никеля, меди, кобальта формируют *катодные* покрытия. При появлении в таком покрытии сквозных дефектов на поверхности металлоконструкции возникают электрохимические элементы, в которых анодами служат оголенные участки защищаемого металла, а катодом – поверхность металла покрытия (рис. 7.11а).

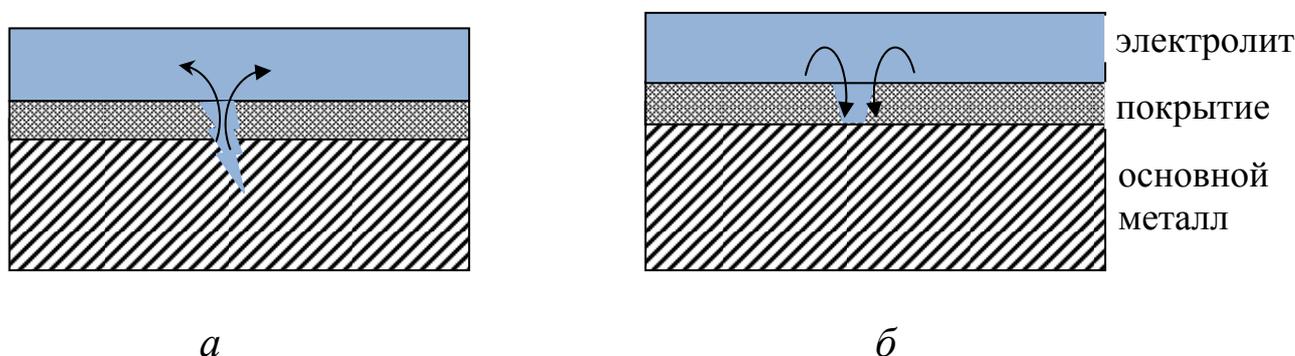


Рис. 7.11. Направление анодного тока в дефектах катодного (а) и анодного (б) покрытия

Поскольку площадь анодов несоизмеримо меньше, чем площадь катода, основной металл в дефектах начинает активно растворяться, формируется остролокализованное коррозионное поражение (рис. 7.12).

Рис. 7.12. Развитие остролокализованного коррозионного поражения в стальном образце с никелевым покрытием



Описаны случаи пассивации основного металла в дефектах катодного покрытия [109]. Подобное явление встречается крайне редко. Другой причиной подавления негативных последствий возникновения сквозных дефектов в катодных покрытиях может служить экранирование корродирующей поверхности продуктами коррозии основного металла. Катодные покрытия, как правило, очень дорогие. Для защиты резервуаров их не используют.

Применение анодных покрытий экономически оправдано. В качестве таковых используют покрытия на основе алюминия, цинка и их сплавов. В случае возникновения сквозных дефектов в анодных покрытиях защищаемый металл не разрушается: в образовавшемся электрохимическом элементе он выполняет роль катода. Анодом служит металл покрытия. Именно он и растворяется (рис. 7.11б), выполняя функции протектора. Поскольку соотношение площадей поверхности анодных и катодных участков очень велико, скорость растворения анодных участков (металла покрытия) мала.

Защитные свойства цинка и его сплавов связаны не только со способностью цинка выполнять функции расходуемого анода. В образующемся гальваническом элементе в результате анодного процесса появляются ионы цинка, а в результате катодного – гидроксил-ионы. При их взаимодействии образуется гидроксид цинка. $Zn(OH)_2$ осаждается в дефектах покрытия и служит барьером, тормозящим реакцию восстановления кислорода, что существенно замедляет катодный процесс и снижает скорость коррозии в целом. Если в среде присутствует CO_2 , то он взаимодействует с гидроксидом цинка и образует карбонат цинка, более растворимый чем $Zn(OH)_2$ ($PP_{Zn(OH)_2} = 1,2 \cdot 10^{-17}$, $PP_{ZnCO_3} = 1,45 \cdot 10^{-11}$ [7]). В результате скорость коррозии возрастает. Поэтому наличие в подтоварной воде диоксида углерода несколько снижает эффективность цинковых защитных покрытий. Целесообразным считается применять цинковые покрытия в средах со значениями pH в интервале от 6,5 до 12,5 [110]. С повышением температу-

ры растворимость продуктов коррозии возрастает, поэтому возрастает и скорость коррозии. Но при 60 °С характер продуктов коррозии меняется – вместо рыхлых студенистых веществ образуются очень плотные пленки. Скорость коррозии резко падает. Однако повышение температуры стенки резервуара до 60 °С может сопровождаться активным питтингообразованием. Это наблюдается при таком явлении, как смена полярности находящихся в контакте цинка и железа (углеродистой или низколегированной стали), когда цинк приобретает свойства не анодного, а катодного покрытия [111]. Смена полярности наблюдается при температуре 60°С и выше и объясняется, как правило, образованием непроводящих пористых осадков гидроксида и основных солей цинка. Присутствие в среде CO₂ и карбонатов повышают вероятность перемены полярности. Поэтому стандарты NACE запрещают применение цинковых покрытий на резервуарах, температура стенки которых может достигать 60°С и более [112].

В качестве анодных за рубежом иногда используют *кадмиевые покрытия*. Поскольку кадмий наносят обычно электроосаждением, для защиты резервуаров его не применяют.

В отечественной промышленности для защиты резервуаров используют главным образом *алюминиевые покрытия и покрытия на основе сплавов цинка и алюминия*. В средах типа подтоварной воды, в присутствии ионов Cl⁻, SO₄²⁻ потенциал алюминия в паре с железом имеет более отрицательный чем у железа потенциал и ведет себя как анодное покрытие. Так же как у цинкового покрытия, образующиеся продукты его коррозии заполняют имеющиеся в покрытии дефекты и снижают скорость коррозии. Часто для заполнения пор используют различные пропитки. В средах с низким солесодержанием, в отсутствии ионов Cl⁻ и SO₄²⁻ возможна перемена полярности, но подобная ситуация не характерна для стальных резервуаров. Долговечность алюминиевых покрытий и покрытий на основе сплавов алюминия цинка обычно выше, чем цинковых и кадмиевых (рис. 7.13) [29, 111].

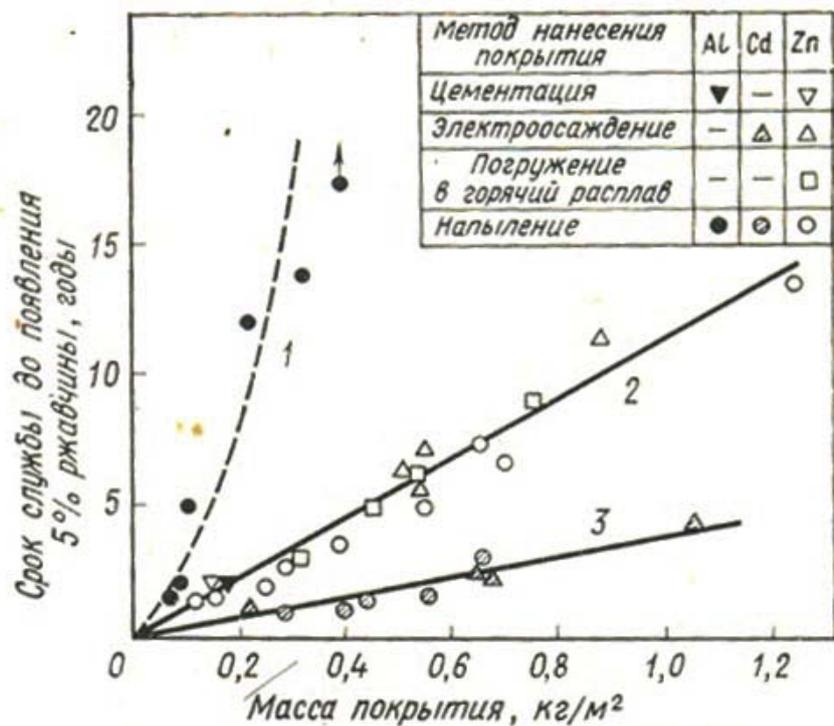


Рис. 7.13. Зависимость срока службы металлических покрытий толщиной 75 мкм на стали от массы покрытия:
 1 – алюминий, 2 – цинк, 3 – кадмий

Защита основного металла обеспечивается тем дольше, чем толще покрытие и не зависит от способа нанесения (см. рис. 7.13). Площадь дефекта, на которую распространяется защитное действие покрытия, зависит от электропроводности среды. В минерализованной воде типа подтоварной воды резервуаров она может достигать десяти сантиметров от края анодного покрытия [111]. Считается, что при использовании лакокрасочных материалов, содержащих цинк, алюминий или титан, эти компоненты также обеспечивают протекторные свойства лакокрасочному покрытию. Это действительно возможно, если покрытие обладает электрической проводимостью, и имеет место перенос зарядов в материале покрытия. Но главное назначение лакокрасочных покрытий – изоляция металла от среды. Их проводимость очень мала, поэтому протекторные свойства металла в составе ЛКМ в полной мере проявить не могут. В случае, когда цинк или алюминий являются основой покрытия, последнее обладает высокой электропроводностью, и протекторная защита при наличии де-

фектов в покрытии обеспечивается в полной мере. Следует отметить и другие *достоинства металлизационных анодных покрытий* по сравнению с лакокрасочными. Благодаря высокой электропроводности на поверхности резервуара с металлизационным покрытием исключается образование статического заряда при наливе и сливе нефти и нефтепродуктов, что может наблюдаться на окрашенной поверхности. Для металлизационных покрытий характерна более высокая адгезия, прочность и износостойкость. Коэффициент линейного расширения у них существенно ближе к коэффициенту защищаемого металла, чем у лакокрасочных покрытий, а срок службы примерно в 10 раз больше [113–114]. Особенно высокими защитными свойствами характеризуются комбинированные покрытия, представляющие собой двухслойные системы, нижний слой которых получен металлизацией, а верхний – нанесением лакокрасочного покрытия (*металлизационно-изоляционные покрытия*).

7.3. Электрохимическая защита резервуаров

До недавнего времени электрохимическая защита использовалась повсеместно для подавления коррозии днища и нижнего пояса резервуаров под воздействием подтоварной воды. С этой целью применяли протекторы, которые устанавливали на внутренней поверхности днища резервуаров. В настоящее время в системе ОАО «Транснефть» гальваническая (протекторная) защита признана малоэффективной. Считается, что защита изоляционными материалами вполне достаточна. Другие компании (Роснефть, ТНК ВР и проч.) по-прежнему продолжают использовать протекторы. Следует учесть, что ни одно, даже самое лучшее, покрытие не является идеальным, и дополнительная защита днища протекторами имеет смысл. Возможно даже применение защиты нижнего пояса и днища только при помощи протекторов. Однако такое решение не является экономически оправдан-

ным. Во-первых, для защиты неокрашенной поверхности требуется весьма существенная плотность защитного тока, что, в свою очередь, заставит увеличить число протекторов, материал которых будет активно растворяться. Это потребует частой замены протекторов. Поскольку это мероприятие связано с опорожнением резервуара и выводом его из эксплуатации, гальваническая защита без использования покрытий неоправданно повышает стоимость защитных мероприятий. Применение гальванической защиты окрашенной поверхности позволяет уменьшить расход протекторов и тем самым увеличить срок их службы. Защитный ток равномерно распределяется по окрашенной поверхности резервуара и защищает все дефекты покрытия, которые могут возникнуть в нем при нанесении и в процессе его эксплуатации, в том числе вследствие естественного старения (набухания, вспучивания, растрескивания, отслаивания). Защищаются также щели и зазоры, в которые покрытие не проникло. Дополнительным фактором защиты этих участков является образование на них нерастворимых осадков из солей кальция и магния, содержащихся в подтоварной воде, при локальном подщелачивании среды за счет активизации катодного процесса на незащищенной стальной поверхности при работе протектора [115–116].

Организация протекторной защиты не связана с использованием токсичных веществ, не требует дополнительной подготовки поверхности. Технология монтажа протекторов довольно проста. Основные принципы гальванической (протекторной) защиты рассмотрены в рубрике 6.2.

Для защиты резервуаров используют протекторы, выполненные из магниевых, алюминиевых и цинковых сплавов. Выбор материала протектора осуществляют с учетом условий его эксплуатации и характеристик подтоварной воды (общей минерализации, химического состава и значения pH). В таблице 7.1 приведены электрохимические свойства некоторых наиболее распространенных протекторных сплавов.

Электрохимические свойства протекторных сплавов [117]

| Вид сплава | Электрохимический эквивалент, кг/А·год | Токоотдача, А/ч·кг | Стационарный потенциал, В |
|------------------------|--|--------------------|---------------------------|
| Магниевый (МП1, МП2) | 3,97 | 2200 | -1,54 |
| Алюминиевый (АП1, АП2) | 2,94 | 2980 | -1,02 |
| Цинковый (ЦП1, ЦП2) | 10,7 | 820 | -1,05 |

Установлено, что для защиты резервуаров от воздействия подтоварной воды лучше использовать цинковые протекторы, выполненные из сплава ЦП1[116]. Химический состав сплава приведен в таблице 7.2. Чистый цинк для изготовления протектора использовать нельзя, т.к. для этого металла характерна грубая крупнозернистая структура, способствующая неравномерному растворению металла. Сплавы на основе цинка этого недостатка лишены.

Химический состав протекторных сплавов [117]

| Сплав | | Основные компоненты, % | | | | Примеси, не более, % | | | |
|-------------|-------|------------------------|---------|---------|----------|----------------------|-------|-------|------|
| Вид | марка | Mg | Al | Zn | Mn | Fe | Cu | Ni | Si |
| Магниевый | МП1 | Основа | 5,0–7,0 | 2,0–4,0 | 0,02–0,5 | 0,003 | 0,004 | 0,001 | 0,04 |
| | МП2 | Основа | 5,0–7,0 | 2,0–4,0 | 0,02–0,5 | 0,03 | 0,15 | 0,008 | 0,25 |
| Алюминиевый | АП1 | – | Основа | 4,0–6,0 | – | 0,10 | 0,01 | – | 0,01 |
| | АП2 | – | Основа | 1,0–1,2 | – | 0,1 | 0,01 | – | 0,01 |
| Цинковый | ЦП1 | – | – | – | – | – | – | – | 0,01 |
| | ЦП2 | 0,2–0,3 | 0,4–0,6 | Основа | 0,1–0,3 | 0,001 | 0,001 | – | – |
| | | | 0,5–0,7 | Основа | | 0,004 | 0,001 | – | – |

Для цинковых протекторов характерны следующие достоинства. У цинковых протекторов достаточно отрицательный потенциал для того, чтобы эффективно защищать сталь (табл. 7.1). В то же время растворение цинкового протектора идет с относительно невысокой скоростью и не характеризуется выделением большого количества водорода. Это, с одной стороны, обеспечивает длительную работо-

способность протектора, а с другой, учитывая еще и то, что при контакте его со стальной поверхностью не возникает искр, делает его пожаробезопасным. При растворении цинковых протекторов не образуются продукты, загрязняющие среду и влияющие на качество нефти или нефтепродукта, который хранится в резервуаре. Цинковые протекторы хорошо работают в средах любой минерализации, но особенно эффективны в средах с повышенным содержанием при невысоких значениях рН. При повышенной щелочности подтоварной воды и низкой минерализации цинковые протекторы работают плохо – на поверхности образуется $Zn(OH)_2$ или ZnO и протекторы пассивируются.

Алюминиевые протекторы, так же как и цинковые, не изготавливают из чистого алюминия – этот металл слишком легко пассивируется. (Состав сплавов для алюминиевых протекторов приведен в таблице 7.1). Даже сплавы алюминия подвержены пассивации, поэтому их применяют только в условиях, исключаящих это явление – в средах с содержанием не менее 12 г/л. Опубликованы многочисленные данные, свидетельствующие о продолжительной (более 10 лет) безотказной защите резервуаров алюминиевыми протекторами, в том числе на ряде НГДУ Нижневартовска [116]. В то же время, песчано-парафинистые отложения на днищах резервуаров резко снижают эффективность применения алюминиевых протекторов, т.к. тормозят стадию переноса зарядов. В случаях существования опасности отложений рекомендуется применять протекторы с более отрицательным потенциалом.

Магниевые протекторы изготавливают из сплавов, которые помимо магния содержат алюминий, улучшающий литейные свойства магния, цинка, нивелирующий влияние вредных примесей, и марганец, смещающий потенциал сплава в отрицательную сторону и способствующий удалению из него примеси железа. Магниевые протекторы характеризуются наиболее отрицательным потенциалом и соответственно наибольшим радиусом действия. Их применение возмож-

но уже при солесодержании 3 г/л. Даже при появлении отложений на днище резервуара, магниевые протекторы продолжают защищать металл. Однако их применение ограничивает, во-первых, то, что при работе протектор довольно быстро растворяется из-за высокой термодинамической активности сплава. Во-вторых, при активном растворении выделяется большое количество водорода, который разрушает изоляционное покрытие и создает взрывоопасную ситуацию – образует с кислородом «гремучую смесь». Ситуация усугубляется тем, что при соприкосновении магниевого протектора со стальной поверхностью возникают искры.

Внешне протекторы представляют собой цилиндр диаметром 400 мм и высотой от 70 до 140 мм с доньшком, оснащенный приспособлением для крепления к днищу резервуара. На рис. 7.14 приведен эскиз протектора типа ПМР с узлом крепления.

Протекторы в резервуарах размещают на днище по коническим окружностям, и на нижнем поясе боковой стенки в один или два ряда. Количество протекторов и расстановка их на днище и стенках резервуаров зависят от вместимости и режима работы резервуаров.

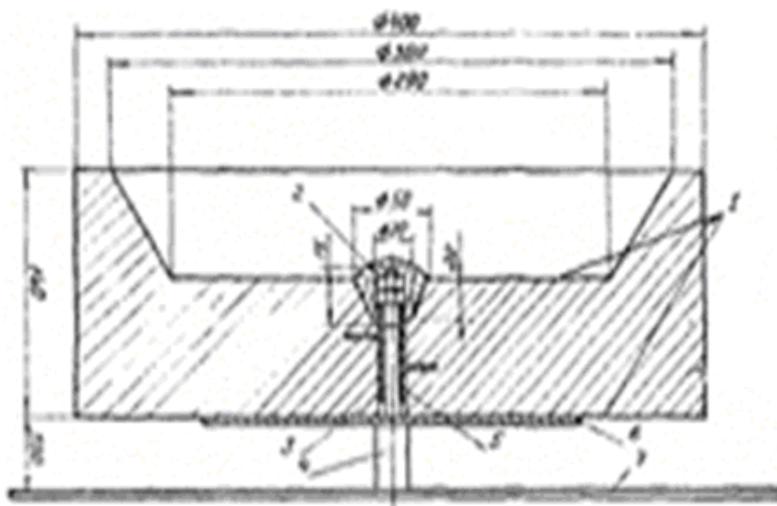


Рис. 7.14. Протектор типа ПМР:

1 – защитное покрытие, 2 – гайки М8, 3 – стальной стержень для насаживания протектора, 4 – стальной стержень для крепления узла с протектором к днищу резервуара; 5 – стальная арматурная труба протектора ПМР-20; 6 – стальная пластина; 7 – днище резервуара

У протекторов изолируют всю их нижнюю торцевую и боковую поверхность, а также центральный верхний круг диаметром 290 мм. Электрохимический контакт протектора с днищем (стенкой) резервуара осуществляется по внешней цепи – через монтажный стержень, а по внутренней – по подтоварной воде. Для контроля состояния гальванической защиты, помимо рабочих протекторов, в резервуарах устанавливают контрольные протекторы, к которым припаивают провод, выходящий через люк на кровлю резервуара к контрольно-измерительной панели. Сюда же подключают и корпус резервуара. Измерение величины защитного потенциала и тока в цепи контрольных протекторов проводят ежемесячно. Потенциал металла резервуара измеряют относительно медносульфатного электрода сравнения. Величина защитного потенциала должна составлять по абсолютной величине не менее 0,85В по медносульфатному электроду. Отсутствие тока в цепи «резервуар – контрольный протектор» указывает на неисправность контактной цепи или полное растворение протекторов. В этом случае определяют нарушение контактов на контрольно-измерительной панели и производят осмотр состояния подводящих проводников. В случае исправности контактной цепи и отсутствия тока сработавшие протекторы заменяют новыми. Иногда магниевыми протекторами резервуары защищают от воздействия грунта [84]. При этом их размещают по периметру резервуара. Используют протекторы марок ПМР-20, ПМ 15-80, ПМ 12-80.

Помимо гальванической защиты на вновь строящихся резервуарах применяют катодную защиту внешней поверхности днища резервуара с целью подавления коррозии под действием грунта (материала фундамента) с помощью станций катодной защиты. На рис. 7.15 показан этап подведения кабеля электрохимической защиты под днище резервуара при строительстве.

Поскольку в материале фундамента (бетон) преобладают ионы хлора, величину защитного потенциала оценивают по хлорсеребря-

Рис. 7.15. Подведение кабеля катодной защиты под днище резервуара



ному электроду сравнения. При нормальной работе системы на защитный потенциал должен составлять по абсолютной величине не менее 0,72 В по ХСЭ.

7.4. Ингибиторная и комплексная защита стальных резервуаров

7.4.1. Общие представления об ингибиторной защите

Ингибиторная защита – это защита металлоконструкций путем ввода в коррозионную среду специальных соединений или композиций (ингибиторов коррозии), которые, присутствуя в системе в достаточной концентрации, уменьшают скорость коррозии без значительного изменения концентрации любого коррозионного реагента. В нашей стране ингибиторную защиту начали применять в начале 60-х годов прошлого столетия для предупреждения коррозии промышленного оборудования под действием CO_2 на газовых месторождениях Краснодарского края. В настоящее время ингибиторы очень широко применяются для защиты промышленного, нефте- и газозаводского оборудования. Их нецелесообразно использовать для защиты магистральных трубопроводов.

По своей природе ингибиторы делят на неорганические ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, NH_3 , NH_4OH), которые в нефтегазовой отрасли применяют главным образом для защиты заводского оборудования, и органические, которые применяют как на промыслах, так и на заводах весьма широко.

Как правило, ингибиторы, используемые для защиты резервуаров, представляют композиции органических соединений, содержащих один или несколько гетероатомов (N, S, P и др.).

Механизм действия ингибиторов может быть самым разным [118].

1) *Ингибиторы–нейтрализаторы* взаимодействуют с ионами водорода, присутствующими в среде и обеспечивающими активное протекание катодного процесса, например:



Поскольку скорость химической реакции прямо пропорциональна концентрациям реагирующих веществ, то перевод ионов H^+ в связанное состояние и вывод их из зоны реакции снижает скорость реакции, лежащей в основе катодного процесса



Происходит торможение катодного процесса.

2) *Ингибиторы – сильные окислители*. Восстанавливаясь, они смещают потенциал поверхности металла к значениям, достаточным для осаждения на поверхности металла пассивирующего оксида. При этом важно, чтобы ингибитор не только легко восстанавливался, но чтобы создавались условия для адсорбции пассивирующего оксида. Так, бихромат калия и перманганат калия, оба, – сильные окислители. Но при восстановлении бихромата калия образуется Cr_2O_3 , который входит в состав пассивирующего оксида, благодаря чему этот оксид приобретает более высокие защитные свойства.



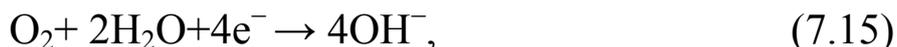
Такие ингибиторы активно тормозят катодный процесс, а с ним и весь коррозионный процесс. При восстановлении перманганатов и образовании оксида марганца



условий для формирования на поверхности металла пассивирующего

оксида не создается. Поэтому перманганаты не являются ингибиторами коррозии.

3) *Ингибиторы, не обладающие окислительными свойствами*, но образующие на поверхности металла труднорастворимые соединения. Примером может служить $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. Благодаря защелачиванию воды у поверхности металла, возникающего в результате катодной реакции



жесткая вода, содержащая $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, способствует отложению на поверхности металла пленки из CaCO_3 :



и замедлению коррозии. Такие ингибиторы активно тормозят анодный процесс.

4) *Ингибиторы, не вступающие в химическую реакцию* в процессе ингибирования, а адсорбирующиеся на поверхности металла. Благодаря этому они снижают общую свободную энергию системы и повышают стабильность защитных пленок. В зависимости от природы адсорбированных частиц, их концентрации на поверхности и прочности связи меняется скорость растворения металла, поляризуемость и плотность тока, необходимая для пассивации, а также потенциал пассивации. В таких условиях пассивация может наступить без большого внутреннего тока окислительно-восстановительной реакции ингибитора, лишь за счет небольших плотностей тока реакции восстановления кислорода. Это довольно слабые ингибиторы. В промышленности они не нашли применения (Na_2MoO_4 , Na_2WO_4). Тормозят анодный процесс.

5) *Ингибиторы, адсорбирующиеся на поверхности металла* и создающие на нем экранирующий слой. Это обычно органические соединения с гетероатомом, который взаимодействует с активным центром металла и с углеводородным радикалом или радикалами, обра-

зующими экранирующий слой. Именно такие ингибиторы используют для защиты резервуаров.

Выделяют и другие принципы классификации ингибиторов по механизму их действия. Например, иногда используется и другая классификация, подразделяющая их на ингибиторы блокирующего, активационного и смешанного типа.

По методу нанесения на металлическую поверхность различают ингибиторы контактные и летучие. Контактные ингибиторы необходимо наносить на поверхность защищаемого металла, летучие – попадают на нее самопроизвольно, испаряясь из собственной фазы или из их носителя. Преимуществом летучих ингибиторов коррозии (ЛИК) является их способность проникать в труднодоступные щели, зазоры и, адсорбируясь на металле из парогазовой фазы, формировать тончайшие наноразмерные защитные слои. При защите днища и нижнего пояса резервуаров используют как контактные, так и летучие ингибиторы, а кровлю защищают только летучими ингибиторами коррозии.

По растворимости в различных растворителях различают ингибиторы водорастворимые и углеводородорастворимые. Интересно, что в одни периоды освоения ингибиторной защиты в нашей отрасли считалось, что удобнее и эффективнее применять водорастворимые ингибиторы коррозии, в другие – углеводородорастворимые. Часто предлагаются углеводородорастворимые вододиспергируемые ингибиторы.

По назначению ингибиторы делят на:

- ингибиторы атмосферной коррозии;
- ингибиторы сероводородной коррозии;
- ингибиторы кислотной коррозии и ингибиторы коррозии в солевых растворах и др.

К ингибиторам предъявляют целый ряд *требований*. Эти требования можно разбить на три большие группы. Первая из них – *требования*

вания к защитным свойствам ингибитора. Ингибитор должен тормозить поражение, наиболее характерное для защищаемой металлоконструкции – резервуара. Оценку защитных свойств ингибитора производят в лабораторных условиях, максимально приблизив условия испытаний к условиям эксплуатации защищаемой металлоконструкции. Вторая группа – это требования к свойствам, связанным с технологическими процессами последующей переработки нефти, которая хранится в резервуаре. Ингибитор не должен отрицательно сказываться на качестве вырабатываемой из добываемой нефти продукции. Применение ингибитора не должно нарушать работоспособность технологического оборудования. Ингибиторы не должны отравлять катализатор процессов деструктивной переработки нефти. Наконец, третья группа – требования к технологическим свойствам. Ингибиторы должны иметь низкую вязкость, поскольку должны быть достаточно подвижными жидкостями: при введении их в рабочую среду должен быть обеспечен их доступ к защищаемой поверхности. Ингибиторы должны иметь низкую температуру застывания, чтобы с ними можно было легко работать в зимнее время. Ингибиторы должны быть пожаробезопасными. Свойства ингибиторов не должны изменяться при длительном хранении. Ингибиторы должны иметь определенный и постоянный химический состав, цвет и запах. Ингибиторы не должны быть токсичными. Применение ингибиторов должно быть экологически безопасным.

Методы оценки защитных свойств ингибиторов изложены в нормативах [94–104]. Основными характеристиками защитной способности являются *защитный эффект и коэффициент защиты*. Если ингибитор должен защищать от общей коррозии, эти характеристики определяют следующим образом:

$$Z = \frac{V_{\text{кор}} - V_{\text{кор}}^{\text{инг}}}{V_{\text{кор}}}, \quad (7.17)$$

где Z – защитный эффект, %, $V_{\text{кор}}$ – скорость коррозии в рассматри-

ваемой среде без ингибитора, $\text{г/м}^2\cdot\text{ч}$, $V_{\text{кор}}^{\text{инг}}$ – то же в присутствии ингибитора, $\text{г/м}^2\cdot\text{ч}$.

$$\gamma = \frac{V_{\text{кор}}}{V_{\text{кор}}^{\text{инг}}}, \quad (7.18)$$

где γ – коэффициент защиты, $V_{\text{кор}}$ и $V_{\text{кор}}^{\text{инг}}$ – то же, что в формуле (7.17).

Скорость коррозии определяют при этом весовым методом. При экспресс-испытаниях, когда приходится выбрать один-два ингибитора из большого числа, используют метод линейного поляризационного рассеяния – скорость коррозии оценивают с помощью коррозиметра. Такой метод весьма неточный. При оценке эффективности ингибитора при защите от коррозионного растрескивания обычно пользуются только коэффициентом защиты, который определяю как

$$\gamma = \frac{\tau_{\text{кор}}^{\text{инг}}}{\tau_{\text{кор}}}, \quad (7.19)$$

где γ – коэффициент защиты, $\tau_{\text{кор}}^{\text{инг}}$ – время до разрушения образца при испытании на коррозионное растрескивание при постоянной нагрузке в присутствии ингибитора, ч, $\tau_{\text{кор}}$ – то же без ингибитора.

Способы защиты резервуаров с помощью ингибиторов

Несмотря на то, что существенная доля методов защиты стальных резервуаров от коррозии ингибиторами была разработана в России [130–131], на отечественных предприятиях они, к сожалению, практически не применяются. В то же время за рубежом ингибиторная защита резервуаров используется широко [132–134].

Ингибиторами защищают, в первую очередь, кровлю резервуаров. Выше (рубрике 7.1) были отмечены причины быстрого разрушения кровли: высокая влажность и/или переменное смачивание поверхности, контактирующей с газами, выделяющимися из нефти – CO_2 , H_2S , присутствие в среде кислорода и проч. При этом срок службы неме-

таллического покрытия может сократиться до 3 – 12 лет. Восстановление покрытия – сложная и дорогостоящая процедура, требующая прекращения эксплуатации резервуара. В таких условиях целесообразно использование ингибиторов коррозии. Первоначально для защиты кровли использовали аммиак, который нейтрализовал кислые газы. При этом внутри резервуара устанавливали контейнер с раствором легко гидролизующегося соединения аммония – NH_4NO_3 , NH_4CNS или их смесь в жидком аммиаке. Применяли также растворы карбоната аммония. Однако аммиак как реагент обладает рядом недостатков. Наиболее существенный из них связан с тем, что незначительное изменение концентрации аммиака в образующейся на поверхности металла пленке электролита приводит к очень резкому изменению рН среды. Это может привести к образованию нерастворимых рыхлых продуктов коррозии, которые, во-первых, служат катодными участками по отношению к оголенной поверхности металла, а во-вторых, обсыпаясь, увеличивают количество отложений на днище. Это заставило отказаться от использования аммиака и перейти на работу с водо- и углеводородорастворимыми ингибиторами органического происхождения. Используются летучие ингибиторы. Практика их применения показывает, что эти ингибиторы могут продлить срок службы резервуара с пораженным неметаллическим покрытием на кровле с 5–7 лет до 25–30 лет [109]. Для защиты кровли резервуаров летучие ингибиторы рекомендуется вводить в резервуар при помощи диспергаторов, которые устанавливают на кровле резервуара (рис. 7.16).

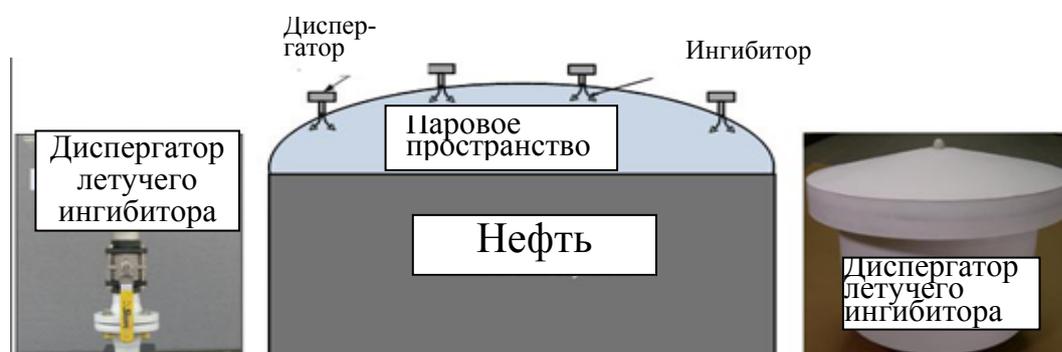


Рис. 7.16. Диспергаторы летучих ингибиторов и их установка на кровле резервуара [135]

Остановки и вывода из эксплуатации резервуара при установке диспергатора не требуется. Каждый диспергатор работает примерно 0,5–3 года и только во время эксплуатации резервуара. При остановке резервуара рекомендуется приостановить подачу в него ингибитора. Применение летучих ингибиторов позволяет снизить скорость коррозии кровли резервуаров на участках повреждения неметаллического покрытия с 1,60 до 0,12 мм/год [135].

Органические летучие ингибиторы также применяют и для защиты днища резервуара со стороны фундамента (песка) [136–137]. Начиная с 2000-го года фирмой Коноко-ойл, а затем и другими, для защиты резервуара от воздействия грунтового электролита используют летучие ингибиторы [136–138]. Их применение обеспечивает предупреждение не только общей и язвенной коррозии, но, что особенно ценно, щелевой. Летучий ингибитор легко проникает в разнообразные зазоры и щели. Для указанной цели применяют ингибиторы, которые выпускают в самых разных формах: в виде порошка, жидкости, раствора и проч. Перед монтажом резервуара песок до утрамбовки могут смешивать с ингибитором. В ряде случаев для регулярной подачи ингибитора в песок устанавливают систему трубок, через которую периодически производят распыление ингибитора. Надежная защита обеспечивается летучими ингибиторами в радиусе 1 м от участка ввода ингибитора. Практика использования таких систем защиты показывает, что они прекрасно сочетаются с электрохимическими методами. Ингибиторы снижают скорость коррозии как защищаемого металла, так и протектора при использовании протекторной защиты, и существенно снижают энергетические затраты при катодной защите.

Разработана и применяется комплексная защита резервуаров [138–139]. Считается, что основным методом защиты являются неметаллические покрытия. Поскольку при нарушении сплошности покрытия его невозможно восстановить, не выводя резервуар из эксплуатации,

остальные методы защиты призваны предупредить разрушение металла на оголенных поверхностях. За рубежом защитный комплекс, помимо покрытий, обычно включает следующие методы. Внутреннюю поверхность кровли защищают летучими ингибиторами. Внутреннюю поверхность днища и нижнего пояса защищают протекторами. Поскольку протектор работает только при наличии на его поверхности электролита, для защиты днища в отсутствие достаточного слоя подтоварной воды в сырье вводят водорастворимый ингибитор. Пока воды в нижней части резервуара недостаточно для работы протектора, концентрация ингибитора в подтоварной воде высока и осуществляется ингибиторная защита. При повышении уровня подтоварной воды концентрация ингибитора в ней снижается, ингибитор перестает работать эффективно, но начинает работать протектор. Днище резервуара со стороны грунта защищают катодной защитой и летучими ингибиторами. В отечественной практике ингибиторами не пользуются: обычно ограничиваются неметаллическими покрытиями и катодной защитой внешней поверхности днища; иногда используют протекторную защиту внутренней поверхности днища и нижнего пояса.

Вопросы и упражнения

1. Какие зоны резервуаров в наибольшей степени подвержены коррозии?
2. Перечислите виды коррозионных поражений, встречающихся при эксплуатации резервуаров. Какие элементы этих конструкций страдают от каждого из видов коррозии?
3. Каков характер коррозионного поражения при атмосферной коррозии?
4. Что такое «критическая влажность воздуха»?
5. Как загрязнение атмосферы и температура сказываются на атмосферной коррозии резервуаров?
6. Каков характер коррозионного поражения металла резервуаров под действием влажного диоксида углерода? Объясните причину развития именно такого поражения.
7. Как температура, влажность среды и парциальное давление CO_2 влияют на интенсивность коррозии?
8. Какие виды коррозионных поражений вызывает влажный сероводород?

9. Как влажность, температура, парциальное давление сероводорода (концентрация) и минерализация среды влияют на коррозию под действием влажного сероводорода: а) в газовой фазе, б) в жидкой фазе?
10. Почему сероводород стимулирует наводороживание сталей?
11. Какие факторы, кроме наличия в среде влажного сероводорода, стимулируют наводороживание?
12. Какой способ защиты является основным при защите стальных резервуаров от коррозии?
13. Какие компоненты входят в состав изоляционных лакокрасочных покрытий? Каково назначение каждого из них?
14. Какие требования предъявляют к качеству изоляционных лакокрасочных покрытий?
15. Чем отличаются металлизационные анодные покрытия от катодных?
16. Какие анодные покрытия применяются при защите резервуаров? Какие у них достоинства?
17. Какие способы электрохимической защиты применяются для защиты резервуаров?
18. Как организуют гальваническую (протекторную) защиту резервуаров? Какие у нее достоинства и недостатки?
19. Почему не рекомендуется использовать магниевые протекторы для защиты резервуаров от коррозии?
20. Как организуют катодную защиту резервуара наведенным током?
21. Что представляют собой ингибиторы коррозии?
22. Как классифицируют ингибиторы коррозии?
23. Как оценивают эффективность ингибиторной защиты?
24. Как можно защищать ингибиторами кровлю резервуаров? Какие (по способу нанесения) ингибиторы при этом целесообразно применять?
25. Как при помощи ингибиторов можно защитить днище резервуара в наружной стороне?
26. Опишите кратко комплексную защиту резервуара при помощи покрытий, протекторов и ингибитора.

Литература

1. *Иванцов О.М.* Защита трубных сталей от почвенной коррозии//Газовая промышленность. – 1993. – № 7. – С. 27.
2. *Сощенко А.Е.* Сохранение надежности трубопроводов: итоги 90-х// Трубопроводный транспорт нефти. – 2008. – № 9. – С. 45–47.
3. Новая американская инструкция осмотра резервуаров в целях их предупредительного ремонта// Транспорт и хранение нефтепродуктов. – 1995. – № 7. – С.19.
4. *Жук Н.П.* Коррозия и защита металлов. Расчеты: – М.: МАШГИЗ, 1957.
5. *Добош Д.* Электрохимические константы: Справочник для электрохимиков / Под ред. Я.М. Колотыркина. – М.: Мир, 1980.
6. *Гоник А.А.* Предотвращение сульфидно-коррозионного растрескивания отремонтированных стальных резервуаров//Защита металлов. – 2004. – Т. 40. – № 3. – С. 325.
7. *Ефимов А.И., Белорукова Л.П., Чечев В.П.* Свойства неорганических соединений: Справочник. – Л.: Химия, 1983.
8. *Канайкин В.А.* Диагностика коррозионных повреждений магистральных газопроводов. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2000.
9. *Харионовский В.В.* Современные проблемы надежности магистральных трубопроводов и пути их решения // Сер. Академические чтения. Вып. 71. – М.:РГУ нефти и газа имени И.М.Губкина, 2012.
10. *Харионовский В.В.* Научно-технические проблемы стресс-коррозии магистральных трубопроводов // Коррозия: материалы, защита. – 2011. – № 5. – С. 15–20.
11. *Пекарников Н.Н.* Мониторинг и диагностика трубопроводных систем // Трубопроводный транспорт нефти. – 2005. – № 7. – С. 25–27.
12. *Марченко А.Ф.* О коррозии трубопроводной стали и магистральных трубопроводов в различных почвенно-климатических условиях // Защита металлов. – 1995. – том 31. – № 2. – С. 161.
13. *Томашов Н.Д.* Теория коррозии и защиты металлов. – М.: Изд-во АН СССР, 1959.
14. ГОСТ 9.602-2005. Сооружения подземные. Общие требования к защите от коррозии.
15. *Негреев В.Ф.* Труды научно-технического совещания по защите трубопроводов и кабелей от коррозии. – М.: Госэнергоиздат, 1953.
16. ГОСТ 25100-96. Грунты. Классификация.
17. *Афанасьев Т.В., Васильченко В.И., Терешина Т.В., Шеремет Б.В.* Почвы СССР. – М.: Мысль, 1979.
18. *Н.Н. Глазов, С.М. Ухловцев, И.И. Реформатская* и др. Коррозия углеродистой стали в грунтах различной влажности // Защита металлов. – 2006. – Т. 42. – С. 645.
19. *Красноярский В.В., Ларионов А.К.* Подземная коррозия металлов и методы борьбы с ней. – М.: Изд-во МКХРСФСР, 1962.

20. Г.Г. Улиг, Р.У. Ревн. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику /Под ред. А.М. Сухотина. – Л.: Химия, 1989.
21. Ф.М. Мустафин, М.В. Кузнецов, Г.Г. Васильев и др. Защита трубопроводов от коррозии. Т. 1: Учебное пособие. – М.: ООО «Недра», 2005.
22. Н.П. Глазов. Особенности противокоррозионной защиты стальных подземных трубопроводов // Защита металлов. – 2004. – Т. 40. – № 5. – С. 522.
23. R. Heidersbach. Metallurgy and Corrosion Control in Oil and Gas Production. A John Wiley & Sons, Inc. publication, 2011, 280 p.
24. Медведева М.Л. Коррозия и та оборудования при переработке нефти и газа: учеб пособие для вузов нефтегазового профиля. – М.: РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, 2005.
25. Медведева М.Л. О коррозионности сульфатно-нитратно-хлоридных стоков катализаторных производств // Защита металлов, 1995. – Т. 31. – № 5. – С. 538–540.
26. ГОСТ 51164-98 «Трубопроводы стальные магистральные. Общие требования к защите от коррозии».
27. Полинг Л. Общая химия. – М.: Мир, 1974.
28. С.С. Иванов, И.В. Макарихин, Ю.М. Миронов. Взаимосвязь характеристик почвы с коррозионным разрушением стальных резервуаров // Коррозия: материалы, защита. – 2009. – № 11. – С. 16–19.
29. Стрижевский И.В. Подземная коррозия и методы защиты. – М.: Металлургия, 1986.
30. И.Г. Исмаилов, Г.Р. Аскарлов, Н.А. Гаррис. О решении проблемы стресс-коррозии на магистральных газопроводах ООО «ГАЗПРОМ ТРАНСГАЗ УФА» // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. – 2011. – № 3. – С. 8–11.
31. Г.Р. Аскарлов, Н.А. Гаррис, О.Н. Миронова. Зависимость активности процесса подземной коррозии от средней температуры при нестабильном температурном режиме трубопровода. // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. – 2012. – № 2. – С. 28–30.
32. Белевский В.С., Куделин Ю.И., Волчанин А.В., Шibaева Т.В. Расчет коррозионной опасности пространственно разделенных гальванических макроэлементов на трубопроводах подземной укладки // Коррозия: материалы, защита. – 2008. – № 6. – С. 25–29.
33. Л.И. Фрейман. О критериях опасности коррозии подземных стальных трубопроводов, вызываемой блуждающими токами // Защита металлов. – 2003. – Т. 39. – № 2. – С. 194–199.
34. РД-17.020.00 КТН-34-08 «Методика определения воздействия ВЛ 110КВ и выше на коррозию нефтепровода и мероприятия по защите трубопровода».
35. Z. Lewandowski, H. Beyenal. Mechanism of microbially influenced corrosion. In Marine and Industrial Biofouling, ed H.C. Flemming, P.S. Murthy, R. Venkatesan, and K.E. Cooksey. 35-65. Berlin: Springer-Verlag.
36. J.M. West. Basic Corrosion and oxidation: - West Sussex, Ellis Horwood Limited, 1986, 260 p.

37. *Камаева С.С.* Биогенная сульфатредукция как фактор биокоррозии подземных трубопроводов. Автореф. дис. на соиск. уч. степ. кан. техн. наук. – М., 2003.
38. Требования к материалам и оборудованию объектов добычи и подготовки нефти и газа с высоким содержанием сероводорода и наличием углекислоты. М.: Госгортехнадзор РФ. 1994.
39. *М.Л. Медведева, Л.А. Ефименко, А.В. Сидоренко.* О неприемлемости аустенитных гильз и наплавов при ремонте аппаратов из углеродистых сталей // Защита металлов. – 2005. – Т. 41. – № 4. – С. 441.
40. Технология конструкционных материалов. Учебник для вузов. – М.: Машиностроение. 1977.
41. *Лахтин Ю.М.* Металловедение и термическая обработка металлов. – М.: Металлургия, 1976.
42. *Гуляев А.П.* Металловедение. – М.: Металлургия. 1977.
43. ГОСТ 20295-85 (2005). Трубы стальные сварные для магистральных газонефтепроводов.
44. ГОСТ 52079-2003 Трубы стальные сварные для магистральных газопроводов, нефтепроводов и нефтепродуктопроводов
45. ГОСТ 1050-88. Сталь углеродистая качественная конструкционная.
46. ГОСТ 1050-88. Сталь углеродистая качественная конструкционная.
47. API 5 CT. Specification for Casing and Tubing
48. ГОСТ Р52910-2008. Резервуары вертикальные цилиндрические стальные для нефти и нефтепродуктов. Общие технические условия.
49. *Стеклов О.И.* Прочность сварных конструкций в агрессивных средах. – М.: Машиностроение, 1976.
50. Подземная коррозия // Российская газовая энциклопедия, БРЭ. – 2004. – С. 323–326
51. Антикоррозионные покрытия // Российская газовая энциклопедия, БРЭ. – 2004. – С. 20.
52. ГОСТ 11262 «Пластмассы. Метод испытания на растяжение».
53. ГОСТ 14236 «Пленки полимерные. Метод испытания на растяжение».
54. *Дедешко В.Н., Салюков В.В., Митрохин М.Ю.* и др. Технологии переизоляции и новые изоляционные покрытия для защиты МГ // Газовая промышленность. – 2005. – № 2. – С. 68.
55. *Низьев С.Г.* Современные материалы и покрытия, используемые для антикоррозионной защиты магистральных нефтепроводов // Коррозия, территория НЕФТЕГАЗ. – 2007. – № 2.
56. *Низьев С.Г.* Особенности и перспективы противокоррозионной защиты магистральных нефтепроводов // Трубопроводный транспорт. – 2007. – № 4.
57. *Низьев С.Г.* О заводской изоляции труб на отечественных предприятиях // Коррозия. Территория НЕФТЕГАЗ. – 2004. – № 11.
58. *Низьев С.Г.* К вопросу о выборе систем изоляционных покрытий для антикоррозионной защиты трубопроводов // Коррозия, территория НЕФТЕГАЗ. – 2006. – № 2.

59. *Мурадов А.В.* Основы выбора конструкций покрытий из лакокрасочных и полимерных материалов с заданным противокоррозионным действием и планируемым сроком службы для наружной поверхности нефтегазопроводов. Автореф. на соиск. уч. степ. док. техн. наук. – М.: РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, 2002.

60. Р 52568-2006 «Трубы стальные с защитными наружными покрытиями для магистральных газонефтепроводов».

61. ОТТ-04.00-27.22.00-КТН-004-1-03 «Технические требования на заводское эпоксидное покрытие труб».

62. ОТТ-04.00-27.22.00-КТН-005-1-03 «Технические требования на заводское полиэтиленовое покрытие труб».

63. ОТТ-04.00-27.22.00-КТН-006-1-03 «Технические требования на наружное антикоррозионное покрытие фасонных соединительных деталей и задвижек трубопроводов»

64. ОТТ-04.00-27.22.00-КТН-002-1-03 «Технические требования на наружные антикоррозионные покрытия на основе термоусаживающихся полимерных лент, предназначенные для изоляции сварных стыков магистральных нефтепроводов и отводов от них».

65. *Лисин В.Н.* Результаты диагностики КРН на магистральных газопроводах в процессе переизоляции // Газовая промышленность. – 2008. – № 10. – С. 28–30.

66. *Харионовский В.В.* Развитие методов диагностического обслуживания и ремонта линейной части магистральных газопроводов: Сб. науч. Тр. IV Международной научно-техн. конференции. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2011. – С. 65–72

67. *Митрохин М.Ю., Крылов П.В., Сенокосов Е.С.* и др. Плазменная очистка труб при ремонте магистральных трубопроводов // Газовая промышленность. – 2010. – № 7. – С. 46–49.

68. *Тютьев А.М.* Прогрессивные технологии для капитального ремонта изоляционного покрытия МГ// Газовая промышленность. – 2005. – № 2. – С. 74.

69. РД -91.020.00-КТН-149-06 «Нормы проектирования электрохимической защиты магистральных трубопроводов и сооружений ППС».

70. СТО Газпром 9.2-002-2009 «Защита от коррозии. Электрохимическая защита основные требования».

71. СТО Газпром 9.2-003-2009 «Защита от коррозии. Проектирование электрохимической защиты подземных сооружений».

72. *Шамшетдинова Н.К., Петров Н.А.* Эффективность электрохимической защиты в зонах, прилегающих к сквозным повреждениям защитного покрытия магистральных трубопроводов. // Коррозия: материалы, защита. – 2009. – № 8. – С. 26–33.

73. Р Газпром 9.2-005-2009 «Защита от коррозии. Критерии защищенности от коррозии для участков газопроводов, проложенных в высокоомных (скальных, песчаных, многолетнемерзлых) грунтах».

74. ГОСТ 26251 «Протекторы для защиты от коррозии. Технические условия».

75. *А.Г. Редекон.* Жертвенные аноды и протекторная защита объектов ТЭК//Нефть. Газ. Новации. – 2010. – № 5. – С. 71–72.
76. РД-17.220.00-КТН-034-08 «Методика определения воздействия ВЛ-110КВ и выше на коррозию нефтепровода и мероприятия по защите трубопровода».
77. Организация коррозионных обследований объектов ОАО «Газпром» СТО Газпром 2-2.3-310-2009, М., ОАО «Газпром», 2009.
78. NACE Standard SP0502-2008 Pipeline External Corrosion Direct Assessment Methodology.
79. Методические указания по диагностическому обследованию линейной части магистральных газопроводов. СТО Газпром 2-2.3-095-2007.
80. Защита от коррозии. Инструкция по электрометрическому обследованию подземных технологических трубопроводов компрессорных станций. Р Газпром 9.4-006-2009.
81. NACE Publication 05107/ Technical Report on Corrosion Probe in Soil or Concrete, TX, NACE, 2007.
82. *Маршаков А.И., Петров Н.А., Ненашева Т.А.* и др. Мониторинг внешней коррозии подземных стальных трубопроводов //Коррозия: материалы, защита. – 2011. – № 4. – С. 13–23.
83. *Петров Н.Г., Долганов М.Л., Запевалов Д.Н.* и др. О методах оценки реальной защищенности магистральных трубопроводов в экстремальных условиях эксплуатации //Коррозия: материалы, защита. – 2008. – № 3. – С. 42–47.
84. *Кадакин В.П.* Контроль коррозионного состояния магистральных трубопроводов на основе внутритрубной диагностики //Территория нефть и газ. – 2008. – № 10. – С. 32–43.
85. *Мазур И.И., Иванцов О.М.* Безопасность трубопроводных систем. – М.: «ЕЛИМА», 2004.
86. ВРД-39.1.2.054.2002 «Методическое руководство по комплексному обследованию участков газопроводов склонных к коррозионному растрескиванию под напряжением».
87. *Нефедов С.В., Запевалов Д.Н.* Система оценки и прогноза коррозионного состояния магистральных газопроводов // Газовая промышленность. – 2008. – № 7. – С. 69–73.
88. *Гоник А.А.* Коррозия нефтепромыслового оборудования и меры ее предупреждения. – М.: Недра, 1976.
89. Коррозия. Справочник / Под ред. Л.Л. Шрайера. – М.: Металлургия, 1981.
90. *Моисеева Л.С., Кукулина О.В.* О зависимости коррозии стали в бескислородной водной среде от рН и давления CO₂ // Защита металлов. – 2003. – Т. 39. – № 5. – С. 542.
91. *Легезин Н.Е.* Противокоррозионная защита систем добычи, сбора и транспорта природного газа с применением ингибиторов. Автореф. дисс. на соис. уч. степ. док. техн. наук. – М.: 1998.
92. *Гафаров Н.А., Гончаров А.А., Кушнаренко В.М.* Коррозия и защита обо-

- рудования сероводородсодержащих нефтегазовых месторождений / Под ред. В.М. Кушнаренко. – М.: Недра, 1998.
93. Коррозионная стойкость оборудования химических производств. Нефтеперерабатывающая промышленность: Справ. изд. / Под. ред. Ю.И. Арчакова, А.М. Сухотина. – Л.: Химия, 1990.
94. *Дорофеев А.Г., Медведева М.Л.* Влияние состава коррозионной среды на сероводородное растрескивание стали // Коррозия и защита газопромыслового и газоперерабатывающего оборудования. – 1978. – № 2. – С. 15.
95. *Гоник А.А.* Предотвращение сульфидно-коррозионного растрескивания отремонтированных стальных резервуаров // Защита металлов. – 2004. – Т. 40. – № 3. – С. 325–328.
96. РД 413160-01-01297858-02. «Правила антикоррозионной защиты резервуаров».
97. *Протасов В.Н.* Полимерные покрытия нефтепромыслового оборудования: Справочное пособие. – М.: Недра, 1994.
98. В.Н. Протасов. Теория и практика применения полимерных покрытий в оборудовании и сооружениях нефтегазовой отрасли. – М.: ООО «Недра»-Бизнесцентр», 2007.
99. РД-05.00-45.21.30КТН-005-1-05. Правила антикоррозионной защиты резервуаров.
100. РД 23020.00-КТН-163-06. Дополнение. «Антикоррозионная защита внутренней поверхности резервуаров для налива и хранения нефти и светлых нефтепродуктов» к руководящему документу «Правила антикоррозионной защиты резервуаров».
101. СТО-СА-03-002-2009 Правила проектирования, изготовления и монтажа вертикальных цилиндрических стальных резервуаров для нефти и нефтепродуктов.
102. П.О. Ревин. Требования к антикоррозионным покрытиям резервуаров и металлоконструкций // Коррозия. территория НЕФТЕГАЗ. – 2011. – № 3. – С. 16–18.
103. ГОСТ 9.407-84(2006): Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия лакокрасочные. Метод оценки внешнего вида.
104. ГОСТ 15140-78 (1995): Материалы лакокрасочные. Методы определения адгезии.
105. ГОСТ 21513.. Материалы лакокрасочные. Методы определения водо- и влагопоглощения лакокрасочной пленкой.
106. ГОСТ 6806. Материалы лакокрасочные. Метод определения эластичности пленки при изгибе.
107. ГОСТ 18299 Метод определения предела прочности при растяжении, относительного удлинения при разрыве и модуля упругости.
108. Краткий справочник коррозиониста: карманный справочник / Под ред. Г.Г. Артамошина. – М.: Ревда, 2008.
109. *Н.Д. Томашов, Г.П. Чернова.* Теория коррозии и коррозионно-стойкие конструкционные материалы: Учебное пособие для вузов. – М.: Metallurgia, 1993.

110. *J.C. Scally*. The Fundamentals of corrosion. – Oxford, New York. Pergamon Press 1997, 340 p.
111. R. Herbert H. Ulig Corrosion and corrosion control/ An Introduction to Corrosion Science and Engineering. – 2001. – 420 p.
112. NACE SP 0108/ Corrosion control of offshore structures by protective coatings. New York, Chicester. John Wiley & Sons
113. Балдаев Н.Х. Металлизационные протекторные покрытия: Сборник докладов в каталоге II межотраслевой конференции «Антикоррозионная защита». – 2011.
114. *В.В. Гераськин*. Применение газотермического напыления для защиты оборудования нефтепереработки и нефтехимии // Коррозия. Территория Нефтегаз. – 2011. – № 11.
115. *Зиневич А.М., Глазков В.И., Котик В.Г.* Защита трубопроводов и резервуаров от коррозии. – М.: Недра, 2000.
116. *В.М. Чмырь, В.Г. Васильев, Ю.Л. Кузьмин*. Системы протекторной защиты // «НефтьГазПромышленность». – 2006. – № 3. – С. 27.
117. Инструкция по протекторной защите внутренней поверхности резервуаров от коррозии. ВСН 158-83.
118. Розенфельд И.Л. Ингибиторы коррозии. М., Химия, 1977.
119. МУ Методические указания по испытанию ингибиторов коррозии для газовой промышленности, ВНИИГАЗ, 1996.
120. ГОСТ 9.506-87 Единая система защиты от коррозии и старения. Ингибиторы коррозии металлов в водно-нефтяных средах. Методы определения защитной способности.
121. РД 39-0147103-324-88. Методика определения степени защиты сталей ингибиторами от коррозионно- механического разрушения в сероводородсодержащих минерализованных средах.
122. РД 39-0147103-368-86. Методика лабораторных испытаний эффективности ингибиторов коррозии и наводороживания стали в водных и водноуглеводородных средах с повышенным содержанием сероводорода и двуокиси углерода.
123. РД 39-30-923-83. Методика оценки последействия пленкообразующих ингибиторов в сероводородсодержащих минерализованных средах.
124. РД 39-30-708-82. Методика оценки последействия пленкообразующих ингибиторов в водных средах.
125. РД 39-3-611-81. Методика оценки коррозионной агрессивности нефтепромысловых сред и защитного действия ингибиторов коррозии при помощи коррозиметров.
126. РД 39-30-574-81. Методика определения коррозионной агрессивности и оценки совместимости с ингибиторами коррозии химреагентов, применяемых в нефтедобыче.
127. РД 39-3-519-81. Методика испытания ингибиторов коррозии в двухфазных сероводородсодержащих средах.

128. РД 39-3-669-81. Методика оценки агрессивности нефтепромысловых сред и защитного действия ингибиторов коррозии при транспорте обводненной нефти.
129. Стандарт предприятия: Руководство по проведению коррозионного мониторинга и защите ингибиторами промышленных трубопроводов в ОАО «ТНК», 2003.
130. Ю.И. Кузнецов, Е.Ю. Люблинский. Ингибиторы для защиты от коррозии при транспорте и хранении нефти. М.: ВНИИОЭНГ, 1980.
131. Бурлов В.В., Алцыбеева А.И., Парпуц И.В. Защита от коррозии оборудования НПЗ. – СПб.: Химиздат, 2005.
132. A. Grossman. Corrosion of Aboveground Fuel Storage Tanks// Material Performance, 2005, September, p. 44.
133. P.E. Maers. Aboveground Storage Tanks. New York, McGraw-Hill, 2000, 312 p.
134. I.M. Parker. Inhibition of Tanks and Other Structures: Corrosion Inhibitors // NACE, Houston, 1981, p. 98.
135. E. Lyulinski, Y. Vaks, G. Ramdas. Corrosion Protection of Oil Storage Tank Tops. Eurocorr 2008.
136. Asish Gandihi. Storage Tank Bottom Protection Using Volatile Corrosion Inhibitors //CORTEC CORP. Supplement to Material Performance. January 2001, p. 28–30.
137. Boris A Miksic, Alla Y Furman, Margarita A. Kharshan, Tim Whited. Storage Tank Protection Using Volatile Corrosion Inhibitors// 11-th MECC, 2005
138. E. Lyulinski, Y. Vaks. Corrosion Protection of Oil Tank Double Bottoms. Eurocorr 2010.
139. Бурмистров Н.В. Комплексная защита нефтяных резервуаров от коррозии на стадии производства: Автореф. дисс. на соиск уч. степ. канд. техн. наук. – Казань, 2001.

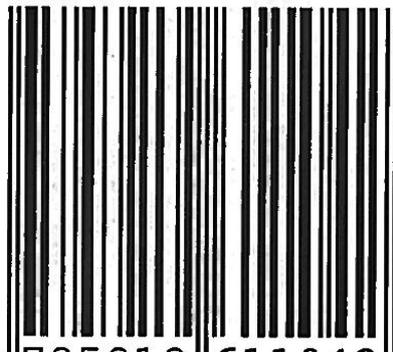
МЕДВЕДЕВА Марина Львовна
МУРАДОВ Александр Владимирович
ПРЫГАЕВ Александр Константинович

КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА
МАГИСТРАЛЬНЫХ ТРУБОПРОВОДОВ
И РЕЗЕРВУАРОВ

Редактор *Л.А. Суаридзе*
Компьютерная верстка *И.В. Севалкина*

Подписано в печать 18.11.2013. Формат 60×84/16.
Бумага офсетная. Печать офсетная. Гарнитура «Таймс».
Усл. п.л. 15,6. Тираж 300 экз. Заказ № 516

ISBN 978-5-91961-104-2



9 785919 611042

Издательский центр
РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина
Ленинский просп., 65
Тел./Факс: 8 (499) 233-95-44