

О.І. Єлізаров, В.В. Журав

Про деякі аспекти щільової корозії

*Кременчуцький державний політехнічний університет імені Михайла Остроградського,
вул. Першотравнева, 20, Кременчук, 39614, Україна, E-mail: fizika@polytech.poltava.ua*

Наведені результати дослідження щілинної корозії шляхом хемографічної візуалізації цього процесу. Саме в цей час на відкритій під щілиною поверхні металу зароджується корозійний процес локального характеру. З огляду на сказане, потрібно взагалі поставити питання про більш глибоке дослідження катодного механізму захисту в умовах практично постійно діючого фактору, а саме: існування щілини в електричному проміжку “анод – грунт - катод”. Це питання включає також дослідження ефективності катодного захисту поверхні з порушеною адгезією.

Ключові слова: катодний захист, хемографічний ефект, щілинна корозія.

Стаття постуила до редакції 23.12.2007; прийнята до друку 15.06.2008.

Вступ

Розгалуженість мереж трубопроводів різного призначення вже давно набула глобального характеру і потребує колосальних затрат, пов'язаних з їх збереженням. За кілометражем і продуктивністю (діаметрами труб, тисками перекачуваних продуктів) трубопровідний транспорт України є найрозвиненішим у Європі.

В багатьох публікаціях оглядового характеру [1-4] показано, що в 70% випадків причиною корозії підземних магістральних трубопроводів є порушення однорідності (руйнування) ізоляційних покриттів. Зниження ефективності та надійності захисних покриттів в основному пов'язане зі збільшенням діаметрів труб, механічних навантажень, тисків і температур транспортних продуктів, а також з прокладанням трубопроводів у ґрунтах високої корозійної активності. В результаті на поверхню металу локально потрапляє волога, солі, мікроорганізми, що призводить до погіршення адгезії сусідніх ділянок покриття, його відшарування і врешті решт повну руйнацію.

Корозіоністи – науковці і практики – інтенсивно ведуть пошук більш досконалих способів ізоляції трубопроводів, як в заводських умовах під час виготовлення труб, так і польових - під час ремонту існуючих трубопроводів. Тут можна назвати такі високоефективні покриття, як екструдований і оплавлений поліетилен, електростатично нанесені поліепоксида, поліуретанові та кам'яновугільні мастики гарячого нанесення, термостійкі кремнійорганічні покриття.

Термін служби такої ізоляції понад 30 років [5-8].

Зазвичай на випадок локального порушення антикорозійної ізоляції, як відомо, вздовж підземних комунікацій розгортається система катодного захисту. Дуже часто причину прогресуючої корозії трубопроводів вбачають у запізненому (тобто, після розтріскування захисного покриття) підключенні до магістралі станцій катодного захисту. Та навіть тоді, коли станції підключають вчасно, виникає питання, чи завжди, себто незалежно від стадії руйнації антикорозійного покриття, катодний захист є ефективним бар'єром на шляху корозії? Зокрема, корисно було б знати, з якого моменту від початку розтріскування ізоляції відкриті ділянки металу починають підпадати під катодний захист? Іншими словами, яка ефективність катодного захисту за умови, коли поверхня металу контактує з електролітичним середовищем через щілину з несталими в часі параметрами останньої? Розв'язанню, звичайно частковому, цих питань присвячена дана робота.

Метою роботи є візуалізація щілинної корозії на модельних об'єктах і дослідження її інтенсивності в залежності від параметрів щілини і електролітичного середовища.

I. Методика експерименту

Для візуалізації явища корозії ми використали досить детально описаний в наших попередніх роботах метод хемографії [9,10]. Тут лише зазначимо, що в його основі лежить використання фотоплівки не як датчика електромагнітного

випромінювання, а як реєстратора хімічних гетерогенних процесів, проміжним продуктом яких є атомарний водень. Окислення металів відбувається лише за наявності вологи і, як правило, проміжним продуктом має атомарний водень. Саме попадання атомарного водню на поверхню фотоплівки призводить до утворення в ній атомарного срібла, а значить і латентного "зображення" такої взаємодії. Якщо поверхня твердого тіла, окислюючись під час хемографічної експозиції, наприклад, у воді, просторово неоднорідно буде емітувати в приповерхнєве середовище атомарний водень, характер неоднорідності такого процесу відтвориться у прихованому зображенні фотоплівки, яке звичайним проявленням перетворюють на видиме.

Хемографічний ефект має місце при окисленні багатьох металів. Попередньо звільнена від оксидів поверхня металу на початкових стадіях зворотного повернення до окисленого стану дуже чутлива до впливу різноманітних чинників: вологи, температури, іонного травлення, деформації і т.п. Якщо дія цих факторів локальна, вони локально впливають на швидкість подальшого окислення досліджуваної поверхні вже під час хемографічної експозиції і таким чином візуалізують себе. Проявлення фотоплівки підсилює латентне зображення в $\sim 10^6 \div 10^7$ раз. Це дозволяє використати хемографічний метод для реєстрації гетерогенних процесів надмалої інтенсивності і успішно спостерігати початкові стадії корозії, задовго до появи її явних наслідків.

Отже, послідовність дій в наших експериментах була наступною. Плоска поверхня металу шліфуванням звільнялась від оксидів і через щілину певний час піддавалась впливу вологи з боку ґрунту, див. рис. 1. Наслідки такого впливу візуалізувались хемографічним методом. В якості досліджуваних металів були вибрані *Si* та сплав дюралю *D16*. Залізо принципово не могло в такій побудові експерименту бути об'єктом дослідження. Тому причина - рихлість утворюваних під щілиною оксидів *Fe*, які не блокують подальше (під час хемографічної експозиції) окислення цих вже підданих корозії

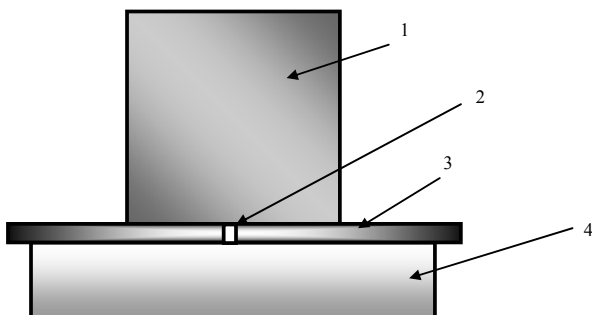


Рис. 1. Схема дослідження: 1 - резервуар з піском. 2 – щілина. 3 – діелектрик (скляна пластина). 4 – зразок *Si* або *D16*.

ділянок, а тому останні не виявляються хемограмою.

В якості ґрунту ми брали добре промитий і прожарений (для знищення мікрофлори) річковий пісок. Наступне його зволоження контролювалось внесенням певної частки води і ретельним перемішуванням. Щілина утворювалась наближеними одна до одної скляними пластинами. В дослідах, які передбачали повну відсутність контакту металу з ґрунтом, щілину перекривали сіткою.

II. Результати експерименту та їх обговорення

Катодний захист передбачає безумовне існування електролітичного контакту між жертвним і захищуваним металом. Вважається, що такий контакт автоматично виникає в захищуваних підземних конструкціях після порушення антикорозійної ізоляції. Проте очевидно, що при розтріскуванні (появі щілини) ізоляції і обмеженій вологості ґрунту виникнення такого контакту не є неминучим. Можна априорі назвати критерії його відсутності, а саме: діаметр піщинок $d \geq l$ та відсутність текучого електроліту в міжпіщинковому просторі. Тут l – ширина щілини. В [9] встановлено межу переходу електролітичної провідності ґрунту, яка обумовлена лише контактами зволжених піщинок, до провідності, обумовленої іонним перенесенням по капілярам. Це приблизно 5% об'єму вологи до об'єму піску. Звідси випливає, що за меншої кількості води і вузькій щілині відкрита щілиною поверхня металу є катодно не захищеною. Такі умови провокують протікання локальної корозії завдяки парі води, а можливо, і біокорозії.

В дослідах з модельним ґрунтом нам вдалося візуалізувати корозійний процес, обумовлений парою води, яка надходила через щілину з боку вологого піску. На рис. 2 - 5 представлені хемограми, які візуалізують динаміку початкових стадій корозійного процесу в залежності від зволоження піску і ширини щілини для *Si* та сплаву дюралю *D16*.

Зазначимо спочатку принципові відмінності хемограм для кремнію і дюралю. Оскільки *Si* є монокристалом (до того ж напівпровідникової чистоти), то за умови окислення в парі води, як це відбувалось під час локального контакту з піском через щілину, так і під час подальшого окислення у воді всієї його поверхні вже під час хемографічної експозиції, реакція окислення протікала як суто хімічний процес. Тому хемограми для *Si*, відтворюючи наслідки щілинної корозії, відображають координатну однорідність гетерогенного процесу під час створення самої хемограми. Ледь помітна неоднорідність дрібнозернистого характеру відображає структуру шліфованої поверхні кристалу. Принципово інша картина спостерігається при утворенні хемограми сплаву, в нашому випадку дюралю. Окислення його у воді - це наслідок роботи великої кількості мікрогальванічних елементів, утворених

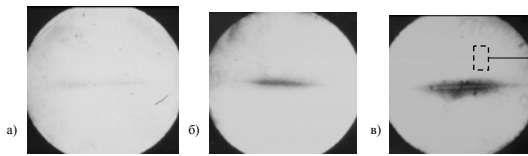


Рис. 2. Динаміка щільової корозії в *Si*. Ширина щілини 0,1 мм. Вологість піску 0,33%. Час окислення: а) 1 година; б) 5 годин; в) 20 годин. Зображення позитивне. Масштаб 1:1.

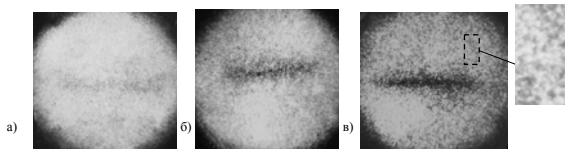


Рис. 3. Динаміка щільової корозії в *D16*. Ширина щілини 0,1 мм. Вологість піску 10%. Час окислення: а) 1 година; б) 5 годин; в) 20 годин. Зображення позитивне. Масштаб 1:1.

в результаті контакту електроліту та поверхні з неоднорідно розподіленими компонентами сплаву, У цьому випадку хемограма нагадує картину зіркового неба. Таким чином можна дослідити характер розподілу компонентів у залежності від технологічних прийомів отримання сплаву, та це питання не було предметом даної роботи. Тут ми лише відмічаємо, що суто хімічний процес локального окислення поверхні *D16* в щілині на хемограмі відтворюється на фоні подальшого окислення під час хемографічної експозиції всієї поверхні, яке протікає переважно за схемою електродних реакцій.

Представлені хемограми чітко показують, що корозія *Si* та сплаву дюралю *D16* розвивається з перших годин контакту їхньої поверхні з паровою водою і прогресує в часі рис. 2, 3. Навіть мінімально зволожений пісок емітує в щілину достатньо пари для протікання процесу. Збільшення вологості піску призводить лише до інтенсифікації процесу рис.4.

Розмитість обрисів щілини і їх розширення з часом на сусідні від щілини ділянки говорить про те, що пара води проникає також у проміжок між поверхнями металу і скла. Цей проміжок виникає завдяки нещільності контакту між ними. Його ширина, як ми вважаємо, за умов наших дослідів співмірна з діаметром зерна абразивного порошку (≈ 30 мкм), який ми застосовували при шліфуванні. Розповсюдження пари води вздовж поверхні металу, зареєстроване в наших дослідях, можна вважати спорідненим проникненню вологи в сусідні від щілини ділянки вздовж труби за умов погіршення адгезії поверхні труби з антикорозійним покриттям.

Безумовно також, що безпосередній контакт металу з піском значно швидше окислює поверхню металу, рис. 5.

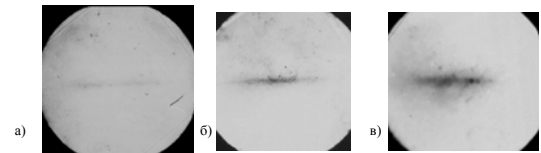


Рис. 4. Залежність швидкості щільової корозії від вологості піску. Ширина щілини 0,1 мм. Час окислення 1 година. Вологість піску - % від його об'єму: а) 0,33; б) 1; в) 3,3. Зображення позитивне. Масштаб 1:1.

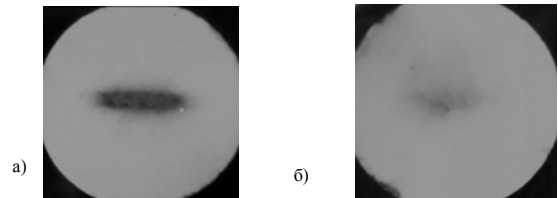


Рис. 5. Розвиток корозії *Si* в широкій щілині. Ширина щілини 2 мм. Вологість піску 0,33 %. Час окислення 1 година. а) під час прямого контакту *Si* – пісок; б) за відсутності прямого контакту *Si* – пісок. Зображення позитивне. Масштаб 1:1.

Висновки

Наведені результати дослідження щілинної корозії шляхом хемографічної візуалізації цього процесу засвідчують про відсутність електролітичного контакту між катодно захищеною поверхнею і жертвним анодом, принаймні на перших етапах виникнення щілини. Отже, можна говорити про недієвість катодного захисту за таких умов порушення антикорозійної ізоляції. Саме в цей час на відкритій під щілиною поверхні металу зароджується корозійний процес локального характеру, який, як видається, зупинити буде нелегко. З огляду на сказане, потрібно взагалі поставити питання про більш глибоке дослідження катодного механізму захисту в умовах практично постійно діючого фактору, а саме: існування щілини в електричному проміжку “анод – ґрунт - катод”. Це питання включає також дослідження ефективності катодного захисту поверхні з порушеною адгезією.

Оскільки хемографічний метод візуалізації корозійних процесів здатен відтворювати їх в найдрібніших деталях і на самих ранніх стадіях протікання, нам видається плідним більш широке його використання в лабораторній практиці.

Єлізаров О.І. – доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач кафедри фізики.
Журав В.В. – аспірант.

- [1] Я.А. Середницький. Протикорозійні та теплоізоляційні матеріали і конструкції покриттів на їх основі // *Ринок інсталяційний*, (2), сс. 12-14 (1997).
- [2] О.М. Романов, О.Е. Оксанич, А.Д. Гавришко. Захист матеріалів від корозії: техніко-економічні та організаційні аспекти // *Вісник АН УРСР*. (9), сс. 45-50 (1988).
- [3] Я.А. Середницький. Захист металоконструкцій в ґрунтах підвищеної корозійної активності // *Українське матеріалознавство*. Наукове товариство ім. Т. Шевченка, Львів, Т.1. сс.113-119 (1994).
- [4] АМ. Ефимов, В.В. Глазков й др. Защищенность стальной. поверхности трубопроводов в условиях комплексной защиты // *Сб. научн. трудов «Повышение эффективности электрохимической защиты подземных трубопроводов от почвенной коррозии»*.М. сс. 85-93 (1986).
- [5] О.М. Иванцов. // *Строительство трубопроводов*, 2. сс. 24-31 (1996).
- [6] І.О. Ніронович, Д.А. Коцюк, О.І. Целюх. Протикорозійні стійкі покриття на кремнійорганічній основі // *Фізико-хімічна механіка матеріалів*, (5), сс. 72-80 (1994).
- [7] В.В. Заніна, Г.Є. Коптева, І.О. Козлова, Я.А. Середницький. Біостійкість кремній органічних покриттів для протикорозійного захисту трубопроводів і металоконструкцій // *Мікробіологічний журнал*, (6), сс. 62-65 (1996).
- [8] Я.А. Середницький. Кремнійорганические покрытия для «горячих» участков газо- и нефтепроводов // *Строительство нефтепроводов*, (2), сс. 23-26 (1997).
- [9] М.А. Yelizarov. Visualization of early stages of corrosion processes by a chemography method // *Surface and Interface Analysis*, **38**, pp. 263-266 (2006).
- [10] А.І. Yelizarov, А.В. Sukachov. New method for visualization Heterogeneous Reactions // *Vacuum*, **54**, pp. 233-237 (1999).

A.I. Elizarov, V.V. Zhurav

About Some Aspects of Slot-Hole Corrosion

Mikhail Ostrogradski Kremenchug polytechnical university, 20 Pershotravneva
Str., Kremenchug, 39614, Ukraine, E-mail: fizika@polytech.poltava.ua

The resulted results of research of slot-hole corrosion by a chemography method visualization of this process. During this moment on an open site under a crack of a surface of metal corrosion process of local character arises. In a kind of it it is necessary to raise the question about more in-depth study of the mechanism of cathodic protection in conditions of practically permanent factor, namely, existence of a crack in an electric interval « anode - ground - cathode ». This question includes also research of efficiency of cathodic protection of a surface with the broken adhesion.