

ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ КОРРОЗИОННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ЛОКАЛИЗАЦИЮ ПРОЦЕССОВ РАЗРУШЕНИЯ МЕТАЛЛА ПРИ ПРОКЛАДКЕ ТРУБОПРОВОДОВ В ГРУНТЕ

В. Г. КИСЕЛЁВ, А. А. КАЛЮТИК

Санкт-Петербургский государственный политехнический университет

В статье рассмотрены основные виды коррозионных элементов, функционирующих на подземных металлических трубопроводах, и выявлено их влияние на степень локализации электрохимической коррозии металла. Установлено, что в результате взаимодействия макропар, расположенных снаружи и внутри трубопровода, возможна интенсификация «наружной» коррозии трубопровода за счёт «внутренней» и прямо противоположное явление.

Ключевые слова: коррозия, электрохимическая коррозия, коррозионные пары, коррозионные пары дифференциальной аэрации, коррозионные пары эванса.

1. Постановка проблемы

Общеизвестно, что сегодняшнее состояние дел в области защиты от коррозии подземных коммуникаций энергетических объектов оставляет желать лучшего. Практически ежедневно средства массовой информации сообщают об авариях на тепловых сетях, водоводах и других подземных металлических сооружениях. Статистика показывает [1], что аварии на аналогичных коммуникациях в «развитых» странах происходят приблизительно в десять раз реже, чем у нас. Поэтому можно утверждать, что существующий там уровень технологий в области защиты от коррозии позволяет резко сократить коррозионный износ подземных металлических сооружений. Это может быть реализовано при соответствующей теоретической подготовке персонала и обеспечении его оборудованием, материалами и технологиями надлежащего качества. Попыткой систематизировать и несколько дополнить существующие представления о механизме коррозионного износа подземных металлических коммуникаций под воздействием функционирующих коррозионных элементов, что, несомненно, должно способствовать повышению уровня их антикоррозионной защиты, и служит данная работа.

2. Основы теории коррозионных элементов

Для описания теории коррозионных элементов воспользуемся основными положениями, приведенными в более ранней публикации, посвящённой анализу наружной коррозии тепловых сетей [2]. Согласно теории гетерогенной электрохимической коррозии участки анодной и катодной реакций пространственно разделены, и для осуществления коррозионного процесса необходимо движение электронов в металле и ионов в электролите.

В большинстве практических случаев процесс электрохимической коррозии характеризуется той или иной степенью локализации анодной и катодной реакций на различных участках корродирующей поверхности металла, что приводит к неравномерному характеру разрушения. Известно [3], что скорость коррозии металла, при наличии коррозионных элементов, определяется как током его саморастворения

© В.Г. Киселев, А.А. Калютник

Проблемы энергетики, 2015, № 1-2

(собственной коррозией), так и током коррозионной пары. Кроме того, на кинетику процесса разрушения металла оказывает существенное влияние, наряду с поляризацией анода и катода, омическое сопротивление системы. Поэтому корректное рассмотрение процесса электрохимической коррозии трубопроводов в грунте при наличии функционирующих коррозионных элементов требует учёта всех этих факторов.

Начнём анализ основных закономерностей коррозионного процесса, протекающего на наружной поверхности трубопровода, с оценки эффективности работы коррозионной пары [2]. В этом случае установившуюся величину интегрального тока I , протекающего в коррозионном элементе, можно определить из следующего уравнения:

$$I = \frac{V_k - V_a}{R}, \quad (1)$$

где V_k – потенциал катода, в стационарном состоянии, при работающем коррозионном элементе; V_a – потенциал анода, в стационарном состоянии, при работающем коррозионном элементе; R – омическое сопротивление коррозионного элемента, которое может быть представлено следующей формулой (в случае достаточного удаления анода и катода друг от друга):

$$R = R_a + R_k. \quad (2)$$

При рассмотрении омического сопротивления анода R_a и омического сопротивления катода R_k , без потери общности и с целью упрощения рассматриваемой модели, можно ограничиться только соответствующими сопротивлениями растекания анода и катода в грунте. В этом случае:

$$R_a = \frac{\rho_{гр}}{2d_a}; \quad R_k = \frac{\rho_{гр}}{2d_k}, \quad (3)$$

где $\rho_{гр}$ – удельное сопротивление грунта, которое принимается одинаковым как в зоне нахождения катода, так и в зоне нахождения анода; d_a и d_k – диаметры, соответственно, анода и катода (мы принимаем, что дефекты имеют круглую форму).

Эффективные электродные потенциалы анода V_a и катода V_k в общем случае зависят от величины плотности соответствующих интегральных анодных и катодных токов, протекающих в коррозионной паре, и соответствующих величин анодной и катодной поляризации. Для малых плотностей тока, протекающих в коррозионном элементе, для приближённых расчетов можно принять (при условии линейной зависимости поляризации от плотности тока):

$$V_a = (V_a)_{обр} + \Delta V_a = (V_a)_{обр} + k_a i_a, \quad (4)$$

$$V_k = (V_k)_{обр} + \Delta V_k = (V_k)_{обр} + k_k i_k, \quad (5)$$

где: k_a – коэффициент пропорциональности между анодным смещением потенциала и плотностью анодного тока; k_k – коэффициент пропорциональности между катодным смещением потенциала и плотностью катодного тока; $(V_a)_{обр}$ – обратимый анодный потенциал; $(V_k)_{обр}$ – обратимый катодный потенциал.

Так как анодная i_a и катодная i_k плотности тока могут быть различны вследствие различия площадей анодных и катодных участков поверхности корродирующего металла, то следует записать:

$$i_a = \frac{I}{S_a}; \quad i_k = \frac{I}{S_k}, \quad (6)$$

где: S_a – площадь анода; S_k – площадь катода. S_a и S_k , в свою очередь, при наличии дефектов круглой формы определяются следующими выражениями:

$$S_a = \frac{\pi d_a^2}{4}; \quad S_k = \frac{\pi d_k^2}{4}. \quad (7)$$

В этом случае для расчёта эффективных потенциалов анода и катода можно использовать уравнения с интегральным током коррозионной пары:

$$V_a = (V_a)_{\text{обр}} + k_a \frac{I}{S_a}, \quad (8)$$

$$V_k = (V_k)_{\text{обр}} + k_k \frac{I}{S_k}. \quad (9)$$

Подставляя значения соответствующих потенциалов из последних двух выражений в соотношение (1), получаем

$$I = \frac{(V_k)_{\text{обр}} - (V_a)_{\text{обр}}}{R + \frac{k_a}{S_a} + \frac{k_k}{S_k}}. \quad (10)$$

Обозначим удельную электродную поляризацию анода и катода через P_a и P_k , то есть введём в обращение следующие формулы:

$$P_a = \frac{k_a}{S_a}; \quad P_k = \frac{k_k}{S_k}. \quad (11)$$

В этом случае, с использованием уравнений (10) и (11) получаем следующее

$$I = \frac{(V_k)_{\text{обр}} - (V_a)_{\text{обр}}}{R + P_a + P_k}. \quad (12)$$

соотношение:

Величины поляризации анодного и катодного процессов имеют размерность [Ом] и, следовательно, их можно рассматривать как сопротивления протеканию анодного и катодного процессов соответственно, отнесённые к току в 1 ампер.

Величина коррозионного тока максимальна при $R = 0$, т. е. при стремлении электропроводности электролита к бесконечности. В этом случае формула (12) переходит в формулу

$$I_{\text{max}} = \frac{(V_k)_{\text{обр}} - (V_a)_{\text{обр}}}{P_a + P_k}. \quad (13)$$

При нелинейной зависимости V_a и V_k от плотности коррозионного тока получаются более сложные соотношения, которые не всегда можно решить аналитически относительно I . Однако для нашего случая вполне достаточно упрощённой формулы (12). Из неё, в частности, следует, что скорость коррозионного процесса уменьшается при сближении стационарных коррозионных потенциалов анодной и катодной зон коррозионного элемента, а также при увеличении омического и поляризационных сопротивлений. Стратегия защиты от воздействия коррозионных элементов, в основном, и основывается на решении этих задач. Вместе с тем, формула (12) не позволяет установить однозначную связь между плотностью коррозионного тока на аноде (катоде), так как не учитывает исходные коррозионные токи анода и

катада. Постараемся несколько модернизировать данное соотношение с целью учета данного обстоятельства и для большей наглядности выводов из последующего анализа функционирования коррозионных элементов. Для этого несколько упростим задачу, то есть будем считать, что на трубопроводе дефекты (их всего два) находятся достаточно далеко друг от друга, так что омическое сопротивление каждого из них (анода и катода соответственно) можно представить соотношениями (3).

Тогда уравнение (12) можно переписать в следующем виде:

$$I = \frac{(V_k)_{\text{обр}} - (V_a)_{\text{обр}}}{R_a + R_k + P_a + P_k}. \quad (14)$$

В этом случае при учёте площадей анода и катода (в терминах поляризационных сопротивлений) получаем

$$I = \frac{(V_k)_{\text{обр}} - (V_a)_{\text{обр}}}{\frac{\rho_{\text{гр}}}{2d_a} + \frac{\rho_{\text{гр}}}{2d_k} + P_a + P_k}. \quad (15)$$

Решение данного уравнения позволяет вычислить ток коррозионной пары, но не может дать однозначный ответ на вопрос о скорости коррозионного износа анода и катода, так как он, наряду с током гальванической коррозионной пары, определяется и собственной коррозией металла анода и катода. Рассмотрим особенности функционирования коррозионных макропар при коррозии трубопроводов в грунте, в том числе и с учётом данного обстоятельства, в следующем разделе статьи.

3. Особенности функционирования коррозионных элементов при коррозии наружной поверхности трубопроводов в грунте

В зависимости от pH среды, окружающей трубопровод, концентрации кислорода в грунте и ряда других факторов его металлическая поверхность, в зонах нарушения антикоррозионных покрытий, может находиться как в пассивном, так и в активном состоянии. Возможен и третий (промежуточный) случай, когда изначально анод и катод коррозионной пары находятся в активном состоянии, но под воздействием катодного тока на положительном полюсе коррозионного элемента, вследствие конкурирующих процессов восстановления кислорода в соответствии с реакциями:



наблюдается постепенное генерирование гидроксильных групп или удаление ионов водорода. Под воздействием смещения pH в положительном направлении, как правило, и происходит пассивация металла.

Начнем анализ работы коррозионных элементов с рассмотрения функционирования коррозионной пары дифференциальной аэрации, с анодом и катодом, которые оба находятся в активном состоянии.

В этом случае, при условии однородности коррозионной среды и использовании для изготовления трубопровода одного и того металла, можно принять, что анодные кривые растворения металла в грунте, как для анода, так и для катода, практически одинаковые. В свою очередь различие исходных коррозионных потенциалов анода и катода, обусловленных собственной коррозией металла, определяется исключительно скоростью доставки кислорода к его поверхности (скоростью коррозии подземных металлических сооружений в грунте с участием ионов водорода обычно пренебрегают). Кроме того, можно утверждать, что транспортировка кислорода в грунте определяется практически полностью процессами диффузии, которая, в силу отсутствия интегрального электрического заряда переносимого молекулами кислорода, не зависит

от величины электродного потенциала. Принятые начальные условия говорят о практическом отсутствии коррозии на аноде (нет доставки кислорода) и относительно высокой скорости кислородной коррозии (определяемой скоростью диффузии кислорода) на катоде. Работа коррозионной пары в этом случае создаст, в соответствии с формулой (15), интегральный ток I , который, при сделанных нами предположениях, и будет соответствовать интегральной скорости коррозии анода. Скорость коррозии анода, рассчитанная на единицу поверхности i_a , в этом случае, с учётом формулы (7), составит следующую величину:

$$i_a = \frac{4I}{\pi d_a^2}. \quad (18)$$

Следовательно, при наличии работающей коррозионной пары, при принятых условиях, плотность коррозионного тока анода возрастает практически от нуля до величины i_a , определяемой формулой (18). Плотность тока i_a , в свою очередь, в соответствии с уравнениями (18) и (14), растёт с увеличением разности стационарных потенциалов анода и катода и уменьшением омических и поляризационных сопротивлений рассматриваемой системы.

В силу того, что процесс как анодной, так и катодной коррозии происходит с кислородной деполяризацией, а при образовании коррозионной пары дополнительных источников кислорода не появляется, то можно утверждать, что в этом случае интегральная скорость коррозии катода уменьшится на величину тока коррозионной пары I . Величина I , в свою очередь, с учётом соотношения (18) определяется выражением

$$I = \frac{i_a \pi d_a^2}{4} \quad (19)$$

или, в терминах катодной плотности тока, формулой

$$I = \frac{i_k \pi d_k^2}{4}. \quad (20)$$

Резюмируя сказанное, можно утверждать, что совокупная скорость коррозии металла при формировании коррозионной пары с активными анодами и катодами остаётся неизменной. В тоже время наблюдается рост интегральной скорости коррозии анода, обусловленный током макропары I и равное ему падение интегральной скорости коррозии катода, что приводит к снижению локализации коррозионных процессов и выравниванию их скорости по совокупной поверхности дефектов антикоррозионного покрытия. Это выравнивание, исходя из формулы (15), будет определяться удельным сопротивлением грунта и размерами дефектов. Скорость коррозии металла будет стремиться к одной и той же величине при наличии дефектов с равной площадью и при удельном сопротивлении грунта в местах расположения дефектов, стремящемся к нулю. Это позволяет трансформировать уравнение (15) к следующему виду:

$$I = \frac{(V_k)_{\text{обр}} - (V_a)_{\text{обр}}}{P_a + P_k}. \quad (21)$$

Уравнение (21), в свою очередь, с учетом равенства площади дефектов, принятом условии о совпадении поляризационных кривых растворения металла в анодных и катодных зонах коррозионной пары, то есть при выполнении соотношения $|P_a| = |P_k|$, можно преобразовать и представить в следующей форме:

$$I = \frac{(V_k)_{\text{обр}} - (V_a)_{\text{обр}}}{2P_a}. \quad (22)$$

Последнее уравнение показывает, что при равенстве удельной поляризации анода и катода, то есть величин P_a и P_k (что возможно при принятых нами условиях только при дефектах изоляции равной величины), наблюдается полное выравнивание скорости коррозии анода и катода. Следовательно, в данном случае можно утверждать, что коррозионные пары дифференциальной аэрации с активными анодами и катодами, не увеличивая общую скорость коррозии трубопровода, способствуют снижению уровня локализации коррозионных процессов и, тем самым, увеличению срока эксплуатации подземных металлических коммуникаций.

Совсем другая картина наблюдается при наличии коррозионной пары с пассивным катодом и активным анодом. При этом никакой роли не играет причина пассивации металла в катодной зоне макропары. Действительно, практика показывает, что образование макропар подобного рода может быть связано со сторонними объектами, металлическая поверхность которых находится в пассивном состоянии, например железобетонными конструкциями. Аналогичные эффекты наблюдаются и при последовательном пересечении трубопроводом песчаных грунтов, в которых как правило, наблюдается пассивация металлической поверхности, и кислых болотистых почв, где металл обычно находится в активном состоянии. В последнем случае пассивированию металла будет способствовать, как уже говорилось ранее, и ток макропары. Отличительной особенностью работы активно-пассивного коррозионного элемента, по сравнению с рассмотренным ранее активно-активным коррозионным элементом, является практически полное отсутствие анодного тока в зоне пассивации катодного дефекта коррозионной пары и крайне малая поляризация в анодной зоне коррозионной пары, что позволяет трансформировать уже известное нам уравнение (15) к следующему виду:

$$I = \frac{(V_k)_{\text{обр}} - (V_a)_{\text{обр}}}{\frac{\rho_{\text{гр}}}{2d_a} + \frac{\rho_{\text{гр}}}{2d_a} + P_k}. \quad (23)$$

Обычно величина катодной зоны коррозионной пары, особенно при наличии контакта с железобетонными конструкциями, контактирующими с грунтом, значительно больше размеров анодной зоны. Учёт этого обстоятельства и предположение о стремлении удельного сопротивления грунта к нулю позволяют записать следующее уравнение:

$$I = \frac{(V_k)_{\text{обр}} - (V_a)_{\text{обр}}}{P_k}. \quad (24)$$

Принимая, что $I = i_a S_a$, что обычно хорошо выполняется для анодной зоны коррозионной макропары, и учитывая то, что в соответствии с определением понятия «удельное поляризационное сопротивление» [1], соответственно для катода и анода имеем:

$$P_k = \frac{r_k}{S_k}; \quad P_a = \frac{r_a}{S_a}, \quad (25)$$

где P_k и P_a – электродные поляризации соответственно катода и анода; r_k и r_a – аналогичные удельные величины; S_k – площадь катода; S_a – площадь анода.

Сочетание уравнений (24) и (25), а также определение плотности анодного тока $I = i_a S_a$ даёт возможность получить соотношение

$$i_a = \frac{(V_k)_{\text{обр}} - (V_a)_{\text{обр}}}{r_k} \frac{S_k}{S_a}. \quad (26)$$

Анализ последнего уравнения позволяет заключить, что при наличии на подземных трубопроводах активно-пассивных элементов дифференциальной аэрации следует ожидать резкой локализации коррозионных процессов, при сохранении общего коррозионного износа на прежнем уровне. Степень локализации коррозии пропорциональна величине $\frac{S_a}{S_k}$. Соотношение (26) справедливо в достаточно широкой зоне потенциалов в зоне, где сохраняется пассивность металла и диффузионные ограничения по доставке кислорода к поверхности трубопровода.

Весьма специфические отношения следует ожидать и при формировании коррозионных пар на подземных трубопроводах, транспортирующих электролитическую среду, например на теплотрассах бесканальной прокладки. В этом случае возможно образование коррозионных макропар как с внутренней, так и с наружной стороны трубопровода. В обычных условиях они функционируют независимо друг от друга. Однако при наличии некоторого локального увеличения омического продольного сопротивления трубопровода, например, в зоне сальникового компенсатора, установления арматуры или дефектного изолирующего фланца [4, 5], будет наблюдаться параллельное подключение двух источников постоянного тока на некоторое постоянное электрическое сопротивление. Этот эффект следует ожидать только при высоком сопротивлении растекания электрическому току трубопровода в грунте. Тогда при включении источников тока навстречу друг другу будет наблюдаться одновременное снижение как внутренней, так и наружной коррозии по причине взаимной компенсации токов коррозионных пар [6]. При параллельной работе наружной и внутренней макропар на одно омическое сопротивление и различии в величинах их электродвижущей силы будет наблюдаться перенос части тока с макропары с более высокой ЭДС на макропару с меньшей ЭДС. Следовательно будет наблюдаться некоторое уменьшение наружной коррозии трубопровода и увеличение внутренней или наоборот.

Выводы

1. Рассмотрены основные виды коррозионных элементов, функционирующих на подземных металлических трубопроводах, и выявлено их влияние на степень локализации электрохимической коррозии металла.

2. Для подземных трубопроводов, транспортирующих электролиты, выявлено взаимовлияние коррозионных элементов, функционирующих как на наружной поверхности трубопроводов, так и на внутренней их поверхности, которое проявляется при наличии локального роста продольного сопротивления трубопровода и высоком сопротивлении растекания трубопровода в грунте. Установлено, что в результате взаимодействия наружных и внутренних макропар возможна интенсификация «наружной» коррозии трубопровода за счёт «внутренней» и прямо противоположное явление.

Summary

In the article the basic forms of the corrosive elements of those functioning on the underground metallic conduits are examined and their influence on the degree of localization of the electrochemical corrosion of metal is revealed. It is established that as a result interaction of the macros-pair of those located outside and inside the conduit is

possible the intensification “external” corrosion of conduit due to “the internal” and directly opposite phenomenon.

Keywords: *corrosion, electrochemical corrosion, corrosive pairs, the corrosive pairs of differential aeration, the corrosive pairs of evans.*

Литература

1. Ulrich Bette und Wolfgang Vesper. Taschenbuch für den kathodischen Korrosionsschutz // Essen: Vulkan -Verl., 2005. S.109, 211.
2. Боровков В. М., Киселёв В. Г. Основные направления научно-технических работ по борьбе с коррозией тепловых сетей // Известия академии наук. Энергетика. 2006. № 5. С. 111-118.
3. Кеше Г. Коррозия металлов. Физико-химические принципы и актуальные проблемы. // М.: Металлургия, 1984. С. 226 – 253.
4. Киселёв В. Г., Дончевский С. В. Электроизолирующие фланцы // Монтажные и специальные работы в строительстве. 1998. № 11-12. С. 19-20.
5. Киселёв В. Г., Александров А. А., Дончевский С. В., Титков В. В. Влияние параметров диэлектрических элементов изолирующих фланцевых соединений на процесс коррозии теплопроводов // Монтажные и специальные работы в строительстве. 1999. № 7. С. 13-16.
6. Борисов Ю. М., Липатов Д. Н., Зорин Ю. Н. Электротехника: учебник для вузов. М.: Энергоатомиздат, 1985. С. 48-50.

Поступила в редакцию

2 апреля 2014 г.

Киселев Владимир Геннадьевич – д-р техн. наук, доцент, профессор кафедры «Атомная и тепловая энергетика» Санкт-Петербургского государственного политехнического университета (СПбГПУ). Тел: 8(921)7572717. E-mail: kis_vg@mail.ru.

Калютник Александр Антонович – канд. техн. наук, доцент кафедры «Атомная и тепловая энергетика» Санкт-Петербургского государственного политехнического университета (СПбГПУ). Тел: 8(905)2605955. E-mail: Kalyutik@yandex.ru.