

Министерство образования Республики Беларусь

Учреждение образования  
«Гомельский государственный технический  
университет имени П. О. Сухого»

Институт повышения квалификации  
и переподготовки

Кафедра «Нефтегазоразработка и гидропневмоавтоматика»

**С. Н. Бобрышева**

## **ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЗАЩИТА ТРУБОПРОВОДОВ**

**УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ  
по одноименной дисциплине  
для слушателей специальности переподготовки  
1-70 05 75 «Трубопроводный транспорт, хранение  
и реализация нефтегазопродуктов»  
заочной формы обучения**

Гомель 2020

УДК 622.692.4.076:620.197.6(075.8)  
ББК 39.71-082.042я73  
Б72

*Рекомендовано кафедрой «Нефтегазозащита и гидропневмоавтоматика»  
ГГТУ им. П. О. Сухого  
(протокол № 5 от 09.12.2019 г.)*

Рецензент: зав. каф. «Электроснабжение» ГГТУ им. П. О. Сухого  
канд. техн. наук, доц. *А. О. Дობродей*

**Бобрышева, С. Н.**

Б72 Электрохимическая защита трубопроводов : учеб.-метод. пособие по одной дисциплине для слушателей специальности переподготовки 1-70 05 75 «Трубопроводный транспорт, хранение и реализация нефтегазопродуктов» заоч. формы обучения / С. Н. Бобрышева. – Гомель : ГГТУ им. П. О. Сухого, 2020. – 96 с. – Систем. требования: PC не ниже Intel Celeron 300 МГц ; 32 Mb RAM ; свободное место на HDD 16 Mb ; Windows 98 и выше ; Adobe Acrobat Reader. – Режим доступа: <http://elib.gstu.by>. – Загл. с титул. экрана.

В учебно-методическом пособии изложен материал по проблемам коррозии трубопроводного транспорта при хранении и реализации нефтегазопродуктов. Рассмотрены причины, факторы и виды коррозионных потерь при эксплуатации трубопроводов. Дана классификация методов защиты. Особое внимание уделено способам электрохимической защиты металлов от коррозии.

Объем и последовательность изложения материала соответствуют программе курса для слушателей ИПКиП по специальности переподготовки 1-70 05 75 «Трубопроводный транспорт, хранение и реализация нефтегазопродуктов».

**УДК 622.692.4.076:620.197.6(075.8)  
ББК 39.71-082.042я73**

© Учреждение образования «Гомельский  
государственный технический университет  
имени П. О. Сухого», 2020

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	4
<b>1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О КОРРИЗИИ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ</b> .....	6
<b>2. ВНУТРЕННИЕ И ВНЕШНИЕ ФАКТОРЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ</b> .....	35
<b>3. ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ ВНУТРЕННЕЙ ПОВЕРХНОСТИ ТРУБОПРОВОДОВ</b> .....	54
<b>4. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ</b> .....	59
<b>5. КАТОДНАЯ ЗАЩИТА ПОДЗЕМНЫХ ТРУБОПРОВОДОВ</b> .....	72
<b>6. КОРРОЗИЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ БЛУЖДАЮЩИХ ТОКОВ</b> .....	81
<b>7. АНОДНАЯ ЗАЩИТА. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ АНОДНОЙ ЗАЩИТЫ</b> .....	91
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ</b> .....	95
<b>РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА</b> .....	96

## **ВВЕДЕНИЕ**

Современное материаловедение стремительно расширяет диапазон новых материалов с удивительными свойствами, однако роль металлов, используемых в разнообразных конструкциях, на сегодняшний день составляет не много ни мало, а несколько миллиардов тонн и непрерывно возрастает из года в год. Одновременно с ростом объема используемого металла растут и общие потери металла от коррозии, достигая таких масштабов, которые сравнимы с затратами на развитие крупнейших отраслей промышленности. Данные свидетельствуют, что вследствие коррозионных разрушений ежегодно выходят из строя конструкции, в которых заключено столько же металла, сколько дает одна треть мощностей металлургической промышленности. До двух третей металла, заключенного в выходящих из строя металлоконструкциях, возвращается в металлооборот путем переплавки, а одна треть, т. е. около 10–15 % общего объема ежегодно добываемого металла, распыляется и составляет невозвратимые потери.

В результате коррозионных разрушений выходит из строя большое количество металлических конструкций, народное хозяйство несет значительные убытки, связанные с ремонтом и заменой подчас дорогостоящего оборудования. Коррозионные процессы являются причиной не только прямых, но и косвенных расходов, которые могут значительно превышать уровень прямых. Это убытки из-за простоев технологических линий и снижения производительности оборудования при остановках отдельных агрегатов вследствие коррозии, убытки от снижения качества производимой продукции, например, в пищевой или химической промышленности, при загрязнении ее продуктами коррозии технологического оборудования. Одним из важных источников загрязнения окружающей среды является коррозионное разрушение трубопроводов, транспортирующих различные коррозионно-активные вещества, например, газы, нефть или продукты их химической переработки. Протяженность трубопроводов, используемых для транспортных целей, непрерывно возрастает, что связано с бесспорным их преимуществом перед всеми существующими способами транспортировки нефтепродуктов. В то же время увеличение протяженности трубопроводов приводит к повышению возможности их разрушения в результате коррозии, а значит, и к возрастанию загрязнения окружающей среды вследствие разлива транспортируемых веществ. Коррозия трубопроводов, по которым транспортируются газы или нефтепродукты, бывает причиной крупных катастроф и порождает чрезвычайные ситуации.

Особенно остро стоят проблемы коррозии и защиты металлов от нее в различных отраслях добывающей и химической промышленности. В связи с

этим защита от коррозии в этих отраслях имеет особенно актуальное значение, так как потери от нее оказываются весьма значительными.

По усредненным оценкам, прямые потери от коррозии составляют в среднем около 4–5 % национального дохода промышленно развитых стран. Косвенные потери учесть довольно трудно. Однако во многих случаях обращалось внимание на то, что стоимость продукта, недополученного или испорченного вследствие коррозии, либо ущерб, нанесенный утечкой ценных веществ или загрязнениями окружающего пространства, могут, по некоторым зарубежным данным, в 4 раза превышать затраты на ремонт и восстановление оборудования, разрушающегося при коррозии. Это позволило подсчитать, что коррозия отнимает у промышленно развитых стран мира в среднем около десятой доли их национального дохода.

Многие технические объекты в результате коррозии металлических конструкций представляют потенциальную опасность, что делает необходимым постоянный контроль их состояния при эксплуатации. Прогнозирование коррозии металлов в таких объектах особенно важно при оценке остаточного ресурса стареющей аппаратуры химических и нефтехимических производств. Коррозия трубопроводов или объектов трубопроводного транспорта не ограничивается только невозвратимой потерей металла, но и служит причиной выхода из строя как отдельных участков трубопровода, так и всего трубопровода, что сопровождается огромными экономическими потерями. Эффективная защита трубопроводного транспорта от коррозии является общей проблемой трубопроводного транспорта в целом.

# 1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О КОРРОЗИИ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

## 1.1. Проблема коррозии

**Коррозия** – самопроизвольное разрушение материалов вследствие их физико-химического взаимодействия с окружающей средой (агрессивной атмосферой, морской водой, растворами кислот, щелочей, солей, различными газами и т.п.).

Под действием агрессивной среды большинство металлов, обладающих в реальных условиях эксплуатации термодинамической нестабильностью, способны самопроизвольно разрушаться, переходя в окисленное состояние.

**Причина коррозии** – термодинамическая неустойчивость системы, состоящей из металла и компонентов окружающей (коррозионной) среды.

Мерой термодинамической неустойчивости является свободная энергия, освобождаемая при взаимодействии металла с этими компонентами. В ряде случаев протекание коррозионного процесса приводит к более серьезным последствиям, чем потеря массы металла. К наиболее опасным последствиям, обусловливаемым коррозией, относится потеря металлом важных технологических и физико-механических свойств: механической прочности, пластичности, твердости, отражательной способности и т.п. В связи с этим при оценке потерь от коррозии необходим комплексный подход, включающий рассмотрение всех возможных последствий, вызываемых ею.

Потери от коррозии можно разделить на прямые и косвенные.

**Прямые потери** – это стоимость заменяемых прокорродировавших изделий (машин, механизмов, трубопроводов, кровельных материалов и т.д.), затраты на защитные мероприятия (гальванические и лакокрасочные покрытия, использование ингибиторов, строительство складских помещений для хранения техники и т.п.) и безвозвратные потери металла (распыление его вследствие коррозии). По подсчетам специалистов, безвозвратные потери металла составляют около 10–15 % мировой продукции стали.

**Косвенные потери** гораздо труднее поддаются подсчету, но даже по приближенной оценке они исчисляются миллиардами долларов. Приведем примеры косвенных потерь.

- **Простои.** Замена прокорродировавшей трубы нефтеперегонной установки стоит несколько сотен долларов, но недовыработка продукции за время простоя может принести убыток до 20 тыс. долларов в час. Замена поврежденного коррозией котла или конденсатора на крупной электростанции может вызвать недовыработку электроэнергии на 50 тыс. долларов в день. Общая стоимость недовыработки электроэнергии в США из-за коррозионных простоев составляет десятки миллионов долларов в год.

- **Потери готовой продукции.** В межремонтный период происходят утечки нефти, газа и воды вследствие коррозионных повреждений технических систем;

коррозия автомобильного радиатора ведет к потере антифриза, а утечка газа из поврежденной трубы может привести к взрыву.

- *Потеря мощности.* Из-за отложения продуктов коррозии ухудшается теплопроводность поверхностей теплообмена. Уменьшение проходных сечений трубопроводов из-за отложения ржавчины требует повышения мощности насосов. Подсчитано, что увеличение мощности насосов водопроводных систем обходится в миллионы долларов в год. В автомобильных двигателях внутреннего сгорания, где поршневые кольца и стенки цилиндров постоянно корродируют под действием газообразных продуктов сгорания и конденсатов, потери от увеличения потребления бензина и масла сравнимы с потерями от механического износа, а иногда превышают их. Потенциальные потери этого типа в системах преобразования энергии оцениваются в несколько миллиардов долларов в год.

- *Загрязнение продукции.* Небольшое количество меди, поступившее в систему в результате коррозии медного трубопровода или латунного оборудования, может испортить целую партию мыла. Соли меди ускоряют старение и порчу мыла и тем самым уменьшают срок его хранения. Примеси металлов могут изменить цвет красителей. Свинцовое оборудование нельзя использовать для приготовления и хранения пищевых продуктов из-за токсичности солей свинца. Мягкая вода, проходящая по свинцовым трубопроводам, небезопасна для питья. К этой же группе потерь относится порча продуктов питания из-за ржавления металлических емкостей. Один из заводов, где консервируют фрукты и овощи, терпел убытки около миллиона долларов в год до тех пор, пока не были выявлены и устранены факторы, приводившие к локальной коррозии. Другое предприятие, использовавшее металлические крышки на стеклянных консервных банках, теряло 0,5 млн долларов в год из-за точечной коррозии крышек, что приводило к бактериальному заражению продукции.

- *Допуски на коррозию.* Этот фактор является обычным при проектировании реакторов, паровых котлов, конденсаторов, насосов, подземных трубопроводов, резервуаров для воды и морских конструкций. В случаях, когда скорость коррозии неизвестна, а методы борьбы с ней неясны, проектирование таких конструкций значительно усложняется. Надежные данные о скорости коррозии позволяют более точно оценить срок эксплуатации оборудования и упрощают его проектирование. Типичным примером допусков на коррозию может служить выбор толщины стенок подземных нефтепроводов. Расчетная толщина стенки трубопровода диаметром 200 мм и длиной 362 км составляет 8,18 мм (с учетом коррозии), а применение соответствующей защиты от коррозии позволяет уменьшить ее до 6,35 мм, что приводит к экономии 3700 т стали и увеличению полезного объема трубопровода на 5 %.

Очевидно, что косвенные потери составляют существенную часть общих коррозионных потерь. Однако подсчет косвенных потерь представляет собой трудную задачу даже в пределах одной отрасли промышленности.

В ряде случаев потери вообще не могут быть выражены в денежных единицах. К таким случаям относятся аварии, связанные со взрывами, разрушением химического оборудования, или вызванные коррозией катастрофы самолетов, поездов, автомобилей и других транспортных средств, приводящие к потере здоровья или гибели людей.

С развитием промышленного потенциала во всех странах темп роста коррозионных потерь стал превышать темп роста металлического фонда. Это обусловлено двумя основными причинами:

1) изменением структуры областей использования металла. Раньше металл потреблялся преимущественно железнодорожным транспортом, коммунальным хозяйством и станкостроением. Сейчас возрос удельный вес металлов в отраслях, использующих их в агрессивных средах (химическая, нефтехимическая, целлюлозно-бумажная промышленность, энергетика, автомобилестроение, авиация, морской флот и т.п.);

2) значительным повышением агрессивности атмосферы и естественных вод вследствие их загрязнения промышленными выбросами.

Таким образом, проблема коррозии – это проблема повышения эксплуатационно-технической надежности и долговечности металлов и других конструкционных материалов, экономически выгодного использования природных ресурсов и материальных средств. Она имеет глобальный характер.

Решением проблемы коррозии человечество занимается с давних пор. Еще в Древнем Египте металлы покрывали минеральными красками, а в Китае и Японии использовали лаковые покрытия. Первую обоснованную (и, с современных позиций, правильную) теорию коррозии предложил А. де-ля Рив в 1830 г. (теория микроэлементов). Значительный вклад в разработку этой теории внесли Т. П. Хоар, Г. В. Акимов и др. Кинетику электрохимических процессов и их механизм изучали Ю. Тафель, А. Н. Фрумкин, И. А. Изгарышев, М. Фольмер, В. А. Кистяковский, Н. Д. Томашов, Я. М. Колотыркин и многие другие. В области борьбы с коррозией осуществляется широкая программа международного сотрудничества.

Необходимость в массовой транспортировке разнообразного сырья из районов добычи газо- и нефтепродуктов в районы потребления и переработки привело к строительству широкой сети коммуникаций.

Оборудование для них изготавливают на основе сплавов черных и цветных металлов, а также из природных или искусственных химически стойких материалов. Со временем оно стареет или разрушается вследствие коррозии. Это приносит не только большие экономические потери, но и приводит к глобальным экологическим катастрофам.

Экономический и экологический ущерб, наносимый нашей планете коррозией металлических изделий, оборудования и конструкций, неисчислимы. В последние годы, например, только в Соединенных Штатах Америки ежегодные потери от коррозии составили 300 миллиардов долларов, что соответствует 6 % национального дохода всей страны. В Российской Федерации ежегодные потери металлов из-за их коррозии составляют до 12 %



общей массы металлофонда, что соответствует утрате до 30 % ежегодно производимого металла. Кроме столь огромных связанных с коррозией прямых потерь, существуют еще большие косвенные потери. К ним относятся расходы, обусловленные потерей мощности металлического оборудования, его вынужденными простоями из-за аварий, а также расходы на ликвидацию последствий аварий, часто носящих характер экологических катастроф.

Как правило, металлическое изделие, пришедшее в негодность вследствие коррозионных разрушений, отправляют на переплавку. В этом случае общие потери будут включать безвозвратные потери металла, перешедшего в продукты коррозии, стоимость изготовления металлических изделий и косвенные потери. По статистическим данным безвозвратные потери составляют 8 – 12 % от первоначальной массы металла. Стоимость изготовления металлических конструкций зачастую превосходит стоимость самого металла.

Суммарно в большинстве стран потери от коррозии составляют 4–6 % национального дохода.

Росту потерь от коррозии способствует постоянное интенсивное развитие наиболее металлоемких отраслей промышленности, например, энергетики (тепловой и атомной), транспорта (в том числе трубопроводного), металлургии, химической, нефтяной и нефтехимической промышленности и др., а также ужесточение условий эксплуатации металла, как в промышленности, так и в городском хозяйстве. Все это указывает на исключительную важность проблемы борьбы с коррозией металлов, а, следовательно, и на большую значимость развития научно-технических работ в данной области. Но главное, что определяет необходимость первоочередного решения проблемы научного подхода к поиску оптимальных путей противокоррозионной защиты металлов, связано с безвозвратностью затрат на борьбу с коррозией металлических изделий и конструкций и невосполнимостью израсходованных при этом земных ресурсов.

Химическая промышленность производит в настоящее время свыше 90 тысяч наименований разнообразных химических продуктов. Но лишь 1/5 от этого количества производится на основе всесторонних и действительно научных разработок. Технология производства около 80 % из них не оптимизирована.

Необходимо отметить, что создание самых совершенных машин и аппаратов не гарантирует их от разрушений. Повышение надежности, экологической безопасности технических систем предъявляет особо жесткие требования к качеству конструкций и монтажа.

В условиях несовершенства производства, нарушения технологий эксплуатации, износа оборудования вероятность отказов и аварий возрастает. При этом 40–50 % машин и сооружений работает в агрессивных средах, 30 % – в слабо агрессивных, и только около 10 % не требует активной антикоррозионной защиты.

Степень удовлетворенности страны основными средствами защиты металлоконструкций существенно ниже необходимой. В частности, потребность в лакокрасочных покрытиях и ингибиторах удовлетворяется на половину, а в защите готового металлопроката, например, в трубах с покрытиями – менее чем на 30 %.

Наибольшие потери от коррозии несут топливно-энергетический комплекс (ТЭК), сельское хозяйство, химия и нефтехимия. Так, потери металла от коррозии составляют: в ТЭК – 30 %, химии и нефтехимии – 20 %, сельском хозяйстве – 15 %, металлообработке – 5 %. В настоящее время проблема коррозии усугубляется резким старением основного металлофонда, физическим и моральным износом, совершенно недостаточной степенью возобновляемости и реновации (реконструкции, ремонта).

Большая часть из 800 млн тонн потенциально опасных сварных конструкций выработала свой ресурс на 50–70 %. Значительная часть сооружений исчерпала свой плановый ресурс и вступает в период интенсификации отказов.

Нефтегазовые сооружения (трубопроводные, магистральные и промысловые системы, несущие конструкции нефтеперерабатывающих заводов и т.д.) эксплуатируются в условиях воздействия добываемых, транспортируемых, перерабатываемых углеводородных продуктов и агрессивных коррозионных сред.

Анализ причин отказов и аварий нефтегазовых сооружений свидетельствует о преобладающем влиянии коррозионного фактора. В нефтедобывающей промышленности и транспорте нефти 70 % отказов произошло по причине коррозионных повреждений. Для нахождения путей практического решения тех или иных задач, возникающих в результате коррозионного разрушения различных металлических объектов, необходимо, в первую очередь, знание законов такого разрушения, т.е. теории коррозии металлов.

## **1.2. Виды коррозионных разрушений. Показатели коррозии**

Каждый металл обладает свойствами, позволяющими ему сопротивляться разрушению. Коррозийная стойкость или, как ее еще называют, химическое сопротивление материала, является одним из главных критериев, по которым осуществляется отбор металлов и сплавов для изготовления тех или иных изделий.

В зависимости от интенсивности и длительности коррозионного процесса, металл может быть подвергнут как частичному, так и полному разрушению.

Взаимодействие коррозионной среды и металла приводят к образованию на поверхности металла таких явлений, как окалина, оксидная пленка и ржавчина. Данные явления отличаются друг от друга не только внешним видом, но еще и степенью адгезии с поверхностью металлов. В ряде случаев адсорбционные или фазовые слои (пленки), возникающие на поверхности

металла в результате начавшегося коррозионного процесса, образуют настолько плотный и непроницаемый барьер, что коррозия прекращается или очень сильно тормозится (пассивирование металлов). Поэтому в условиях эксплуатации металл, обладающий большим сродством к кислороду, может оказаться не менее, а более стойким (так, свободная энергия образования окисла у Cr или Al выше, чем у Fe, а по стойкости они часто превосходят Fe).

Так, например, в процессе окисления такого металла, как алюминий, его поверхность покрывает пленка оксидов, отличающаяся высокой прочностью. Благодаря этой пленке разрушительные процессы купируются и не проникают вовнутрь. Если говорить о ржавчине, то результатом ее воздействия является образование рыхлого слоя. Процесс коррозии в данном случае очень быстро проникает во внутреннюю структуру металла, что способствует его скорейшему разрушению.

*Показатели коррозионных процессов*, по которым осуществляется классификация:

- вид коррозионной среды;
- условия и механизм протекания;
- характер коррозионных разрушений;
- вид дополнительных воздействий на металл.

Некоторые коррозионные среды и вызываемые ими разрушения столь характерны, что по названию этих сред классифицируются и протекающие в них коррозионные процессы. Так, выделяют газовую коррозию, т.е. химическую коррозию под действием горячих газов (при температуре много выше точки росы). Характерны некоторые случаи электрохимической коррозии (преимущественно с катодным восстановлением кислорода) в природных средах: атмосферная – в чистом или загрязненном воздухе при влажности, достаточной для образования на поверхности металла пленки электролита (особенно в присутствии агрессивных газов, например CO<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, или аэрозолей кислот, солей и т.п.); морская – под действием морской воды и подземная – в грунтах и почвах.

В зависимости от вида коррозионной среды и ее типа агрессивности существуют следующие виды коррозии:

▪ *атмосферная коррозия* – представляет собой саморазрушение металлов в воздушной атмосфере, либо в газовой атмосфере, отличающейся повышенной влажностью.

▪ *газовая коррозия* – это коррозия металлов, происходящая в газовой среде, содержание влаги в которой минимально. Отсутствие влаги в газовой среде не единственное условие, способствующее саморазрушению металла. Также коррозия возможна и при высоких температурах. Наиболее часто встречается данный вид коррозии в нефтехимической и химической промышленности.

▪ *радиационная коррозия* – представляет собой саморазрушение металла под воздействием на него радиоактивного излучения разной степени интенсивности.

▪ *подземная коррозия* – это коррозия, происходящая в почвах и различных грунтах.

▪ *контактная коррозия* – представляет вид коррозии, образованию которого способствует контакт нескольких металлов, отличающихся друг от друга стационарными потенциалами в конкретном электролите.

▪ *биокоррозия* – это коррозия металлов, происходящая под воздействием различных микроорганизмов и их жизнедеятельности.

По механизму коррозионного процесса различают как химическую, так и электрохимическую коррозию металлов и сплавов.

**Химическая коррозия** – это взаимодействие металлов с коррозионной средой, в процессе которого наблюдается одновременное осуществление окисления металла и восстановление окислительного компонента среды. Взаимодействующие между собой продукты не разделены пространственно. Коррозия является химической, если после разрыва металлической связи атомы металла непосредственно соединяются химической связью с теми атомами или группами атомов, которые входят в состав окислителей, отнимающих валентные электроны металла.

Химическая коррозия возможна в любой коррозионной среде, однако чаще всего она наблюдается в тех случаях, когда коррозионная среда не является электролитом (газовая, в неэлектропроводных органических жидкостях). Скорость ее чаще всего определяется диффузией частиц металла и окислителя через поверхностную пленку продуктов коррозии (высокотемпературное окисление большинства металлов газами), иногда – растворением или испарением этой пленки (высокотемпературное окисление W или Mo), ее растрескиванием (окисление Nb при высоких температурах) и изредка – конвективной доставкой окислителя из внешней среды (при очень малых его концентрациях).

**Электрохимическая коррозия** – это взаимодействие металлов с коррозионно-активной средой, представляющей собой раствор электролита. Процесс ионизации атомов металла, а также процесс восстановления окислительного компонента данной коррозионной среды протекают в разных актах. Электродный потенциал раствора электролита оказывает существенное влияние на скорость этих процессов. Электрохимическая коррозия будет рассмотрена ниже более подробно.

По характеру коррозионных разрушений различают следующие виды коррозии:

▪ *сплошная коррозия* – полностью покрывает поверхность металла. Если скорость разрушений на всей поверхности одинакова, то это равномерная коррозия, в таком случае поверхность становится только немного более шероховатой, чем исходная (рис. 1, а и 2-1).

▪ *неравномерная коррозия* – если разрушение металла на различных его участках происходит с разной скоростью, возникает на отдельных участках: пятнами (рис. 1, б; 2-4 и 3-4), язвами. Если язвы имеют малое сечение, но относительно большую глубину, то говорят о точечной коррозии (питтинг)

(рис. 1, д; 2-6 и 3-5). В некоторых условиях небольшая язва распространяется вглубь и вширь под поверхность.

Неравномерная коррозия значительно более опасна, чем равномерная. Неравномерная коррозия, при сравнительно небольшом количестве окисленного металла, вызывает большое уменьшение сечения в отдельных местах. Язвенная или точечная коррозия могут привести к образованию сквозных отверстий, например, в листовом материале, при малой потере металла.

- *избирательная коррозия* – подразумевает разрушение одного из компонентов сплава или же одной структурной составляющей.

- *местная коррозия* – проявляется в виде отдельно разбросанных по поверхности металла пятен, представляет собой углубления разной толщины. Разрушения могут представлять собой раковины или точки.

- *подповерхностная коррозия* – образуется непосредственно на поверхности металла, после чего активно проникает вглубь. Данный вид коррозии сопровождается расслоением изделий из металла (рис. 1, е и 2-9).

- *межкристаллитная коррозия* – проявляется в разрушении металла по границам зерен (рис. 2-7 и 3-3). По внешнему виду металла ее достаточно сложно определить. Однако очень быстро меняются показатели прочности и пластичности металла. Изделия из него становятся хрупкими. Наиболее опасен этот вид коррозии для хромистых и хромоникелевых видов стали, а также для алюминиевых и никелевых сплавов.

- *щелевая коррозия* – образуется на тех участках металлов и сплавов, которые находятся в резьбовых креплениях, различных зазорах и под всевозможными прокладками (рис. 3-1, 2).

На рис. 1.1 представлены разрезы через прокорродировавший образец металла, показывающие возможные изменения рельефа поверхности в результате коррозии.

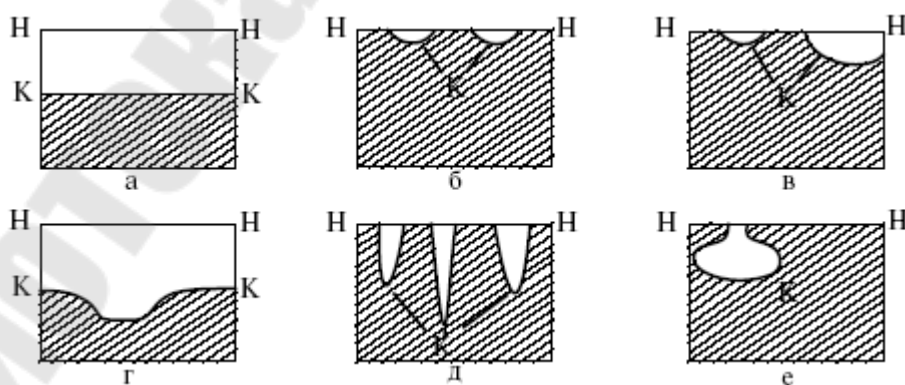


Рис. 1.1. Схематическое изображение поверхности металла при различных видах коррозии: а – равномерная коррозия; б – коррозия пятнами; в, г – коррозия язвами; д – точечная коррозия (питтинг); е – подповерхностная коррозия; НН – исходная поверхность металла; КК – рельеф поверхности, измененный вследствие коррозии

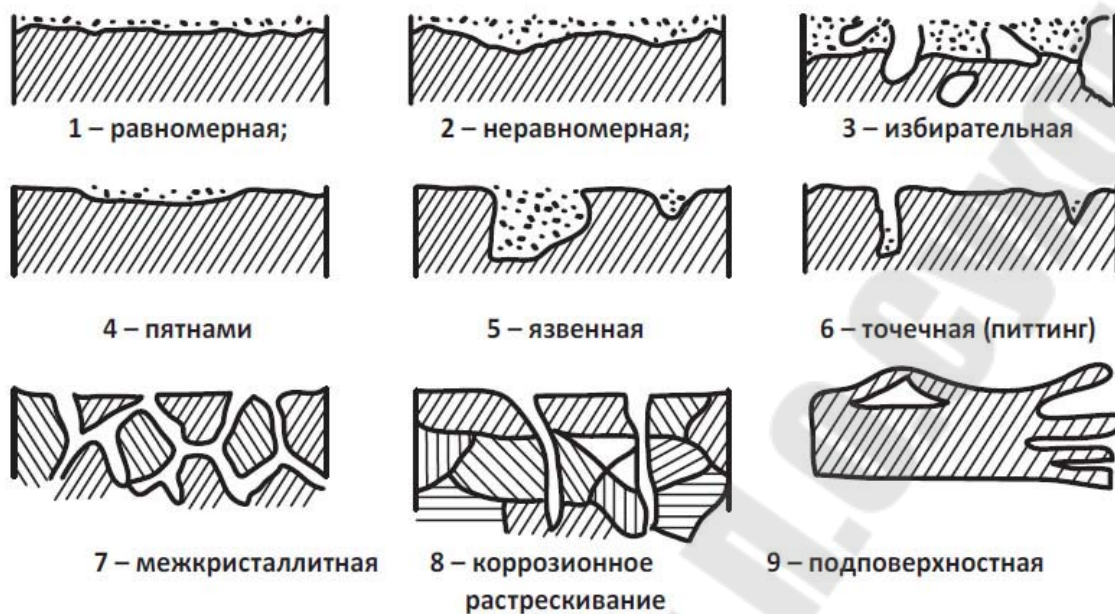


Рис. 1.2. Схематическое изображение различных видов коррозии

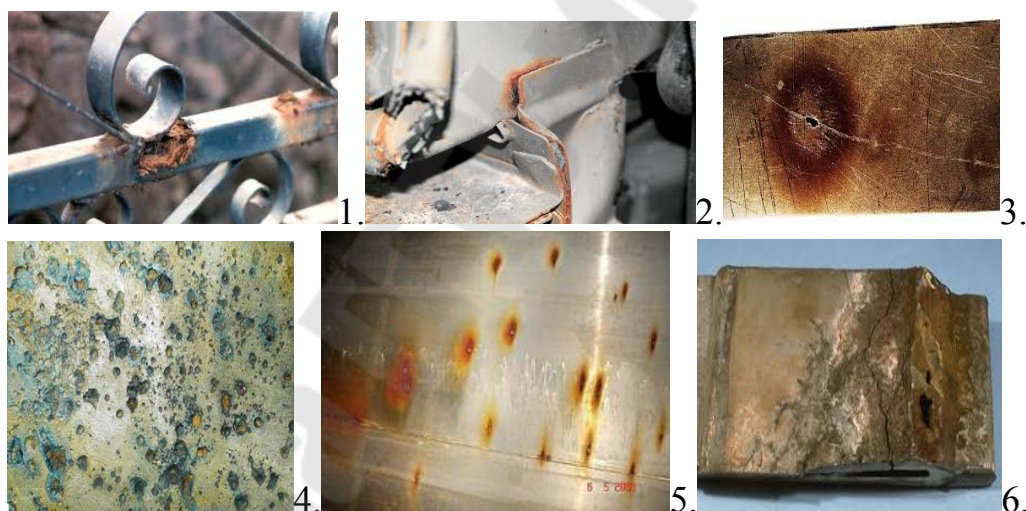


Рис. 1.3. Внешний вид металла при различных видах коррозии: 1, 2 – щелевая коррозия; 3 – межкристаллитная; 4 – язвенная; 5 – точечная; 6 – коррозионное растрескивание

Приведенная классификация, конечно, условна. Возможны многочисленные формы разрушения, лежащие между характерными типами, показанными на рис. 1.4.

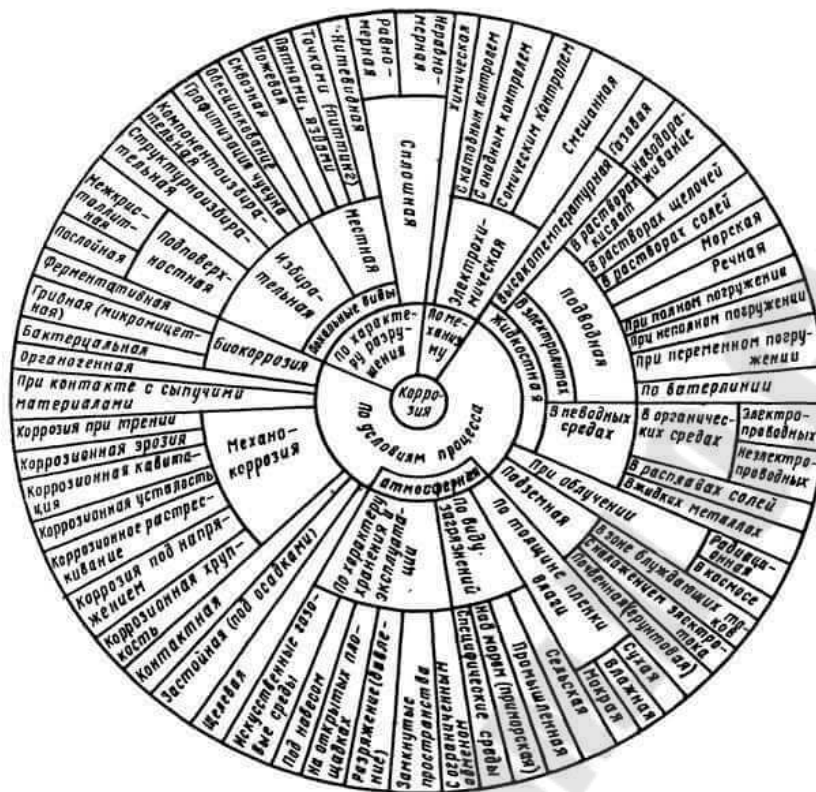


Рис. 1.4. Подробная классификация видов коррозии

По виду дополнительных воздействий на металл различают следующие виды коррозии и коррозионных разрушений:

а) *коррозионно-кавитационные, кавитационная коррозия* – возникает при кавитационных режимах обтекания металла агрессивной средой, когда непрерывное возникновение и «захлопывание» мелких вакуумных пузырьков создает поток разрушающих микрогидравлических ударов, воздействующих на поверхность металла (например, гребные винты, направляющие насадки и т.п.);

б) *эрозионно-коррозионные* – при дополнительном истирающем воздействии потока воды совместно с твердыми частицами (песок, лед и пр.) или без них (например, корпуса ледоколов, внутренняя поверхность судовых труб и т.п.). Коррозионная эрозия (или коррозия при трении) представляет собой ускоренный износ металла при одновременном воздействии взаимно усиливающих друг друга коррозионных и абразивных факторов (трение скольжения, поток абразивных частиц и т.п.);

в) *коррозионное растрескивание (КРН)* – при воздействии растягивающих напряжений (стресс-коррозия, карбонатное растрескивание). Это разрушение металла вследствие возникновения и развития трещин при одновременном воздействии растягивающих напряжений или изгибающих механических нагрузок, а также остаточных деформаций или термических напряжений и коррозионной среды; что как правило, ведет к транскристаллитному коррозионному растрескиванию, которому подвержены, например, стальные тросы и пружины в атмосферных условиях, углеродистые и нержавеющие стали в паросиловых установках, высокопрочные титановые

сплавы в морской воде и т.д. В настоящее время является главной причиной разрушения линейной части магистральных газопроводов. Внешне выглядит как группы трещин, ориентированных преимущественно вдоль оси трубы. Трещины могут проникать в тело трубы на различную глубину. Нарушение целостности газопровода происходит в результате протяженного разрушения, когда трещины или группы трещин достигают критического размера и происходит быстрый, так называемый, «долом». Трещины зарождаются на внешней поверхности трубопровода в нижней части трубы в районе 5–7 часов условного циферблата.

Коррозионному растрескиванию подвергаются как основной металл труб, так и сварные соединения. Наиболее часто развивается в 20-километровой зоне после компрессорной станции, а также при наличии водных потоков, которые направлены вдоль трубопроводов или пересекают их. Все стресс-коррозионные разрушения последних лет происходят в нейтральных и слабокислых грунтах ( $\text{pH} = 4,5\text{--}7$ ). Многочисленные наблюдения аварийных разрушений за рубежом свидетельствуют, что КРН во многих случаях провоцируется локальной коррозией, и поэтому развитие КРН напрямую связано с коррозионной активностью грунтов.

г) *коррозионная усталость* – при воздействии переменных механических напряжений, выражающаяся в более или менее резком понижении предела усталости металла в присутствии коррозионной среды.

д) *фреттинг-коррозия* – при наличии механического воздействия в виде тесного контакта и перемещения относительно друг друга с высокой нагрузкой двух поверхностей. В результате вибраций между их поверхностями возникают микроскопические смещения сдвига (например, гребные валы под облицовками, баллеры рулей и т.п.);

е) *высокотемпературная коррозия* – при воздействии коррозионной среды с высокой температурой (лопатки турбин, палубы авианесущих кораблей и т.п.);

ж) *контактная коррозия* – при сопряжении разнородных металлов в электролите, образующих гальваническую пару (стальной корпус в контакте с донно-заборной арматурой из цветного сплава, алюминиевая надстройка в контакте со стальным комингсом и т.п.);

з) *коррозия током (внешним и блуждающим)*. Появление блуждающих токов в подземных металлических сооружениях связано с работой электрифицированного транспорта и электрических устройств, использующих землю в качестве токопровода. Если на металл воздействует ток от внешнего источника, то это коррозия внешним током. Если же воздействие осуществляется посредством блуждающего тока, то это коррозия блуждающего тока. Источниками блуждающих токов являются линии электрифицированных железных дорог, трамваев, линии электропередачи, установки катодной защиты и др. Блуждающие токи опасны тем, что они стекают, как правило, с небольшой площади поверхности, что приводит к образованию глубоких язв в металле в течение короткого времени.



### 1.3. Показатели коррозии

$\Delta y / \Delta \tau$

Наиболее употребительными показателями процесса коррозии являются: глубинный, изменение массы, объемный, механический и др.

*Глубинный показатель (Кп)* оценивает глубину коррозионного разрушения металла в единицу времени (например, мм/год). Возможно также измерение толщины образующейся на металле пленки продуктов коррозии в единицу времени  $S$  и к единице времени  $\tau$  (например, г/(м<sup>2</sup>-ч)):

$$K_m^{\pm} = \frac{m}{S \cdot \tau}. \quad (1.1)$$

Этот показатель может быть отрицательным, если масса металла за время испытания  $\tau$  после удаления продуктов коррозии уменьшилась. Он может быть и положительным, если масса образца за время испытаний увеличилась.

Если известен состав продуктов коррозии металла, то можно сделать пересчет положительного показателя изменения массы в отрицательный по формуле:

$$K_m^- = K_m^+ \frac{n_{\text{OK}} \cdot A_{\text{Me}}}{n_{\text{Me}} \cdot A_{\text{OK}}}, \quad (1.2)$$

$n_{\text{OK}}$  – валентность окислителя.

( $K_m^-$ , г/(м<sup>2</sup> · ч)) и к глубинному показателю  $K_{\text{п}}$  (мм/год):

$$K_{\text{п}} = \frac{K_m^- \cdot 8,76}{\rho_{\text{Me}}}, \quad (1.3)$$

$\rho_{\text{Me}}$ , г/см<sup>3</sup> – плотность металла.

( $K_V$ ) указывает объем поглощенного или выделившегося в процессе коррозии металла газа  $A$   $V$ , приведенного к нормальным условиям, и отнесенный к единице поверхности металла и к единице времени (например, см<sup>3</sup>/(см<sup>2</sup>-ч)):

$$K_V = \frac{\Delta V}{S \cdot \tau}. \quad (1.4)$$

$K_{\text{мех}}$  характеризует изменение какого-либо механического свойства металла за время коррозионного процесса, выраженное в процентах.

$$K_{\sigma} = \frac{\Delta \sigma_{\tau}}{\Delta \sigma_{\tau_0}}, \quad (1.5)$$

$\sigma_{\tau_0}$  – предел прочности при растяжении до коррозии.

( $K_N$ ), характеризующий число очагов коррозии, отнесенное к единице поверхности металла и к единице времени и др.

Скорость общей К. оценивают по убыли металла с единицы площади (К), например в г/м<sup>2</sup>-ч, или по скорости проникновения К, т.е. по одностороннему уменьшению толщины нетронутого металла (П), например, в мм/год. При равномерной К.  $P = 8,75K/\rho$ , где  $\rho$  – плотность металла в г/см<sup>3</sup>. При неравномерной и местной К. оценивается максимальное проникновение. По ГОСТу 13819–68 установлена 10-балльная шкала общей коррозионной стойкости (табл. 1.1). В особых случаях К. может оцениваться и по др. показателям (потеря механической прочности и пластичности, рост электрического сопротивления, уменьшение отражательной способности и т.д.), которые выбираются в соответствии с видом К. и назначением изделия или конструкции.

Таблица 1.1

### 10-балльная шкала для оценки общей коррозионной стойкости металлов

Группа стойкости	Скорость коррозии металла, мм/год	Балл
Совершенно-стойкие	Менее 0,001	1
Весьма стойкие	Свыше 0,001 до 0,005	2
	Свыше 0,005 до 0,01	3
Стойкие	Свыше 0,01 до 0,05	4
	Свыше 0,05 до 0,1	5
Пониженно-стойкие	Свыше 0,1 до 0,5	6
	Свыше 0,5 до 1,0	7
Малостойкие	Свыше 1,0 до 5,0	8
	Свыше 5,0 до 10,0	9
Нестойкие	Свыше 10,0	10

При подборе материалов, стойких к воздействию различных агрессивных сред в тех или иных конкретных условиях, пользуются справочными таблицами коррозионной и химической стойкости материалов или проводят лабораторные и натурные (непосредственно на месте и в условиях будущего применения) коррозионные испытания образцов, а также целых полупромышленных узлов и аппаратов. Испытания в условиях, более жестких, чем эксплуатационные, называют ускоренными.

#### 1.4. Электрохимический потенциал металла. Ряд напряжений металлов. Электроды сравнения. Измерение потенциала

Водные растворы солей, кислот и оснований обладают одной особенностью, они хорошо проводят электрический ток, тогда как твердые

соли, основания, безводные кислоты и сама вода обладают очень слабой электрической проводимостью.

Вещества, которые в расплавленном или растворенном состоянии проводят электрический ток, называются электролитами. В электролитах имеются положительно заряженные частицы – катионы и отрицательно заряженные – анионы. Анионы и катионы присоединяют к себе молекулы воды.

Структура молекул воды обуславливает ее полярность (рис. 1.5). Между заряженными ионами и полярными молекулами воды возникает электростатическое взаимодействие, вследствие которого полярные молекулы воды определенным образом ориентируются вокруг анионов и катионов (рис. 1.6).

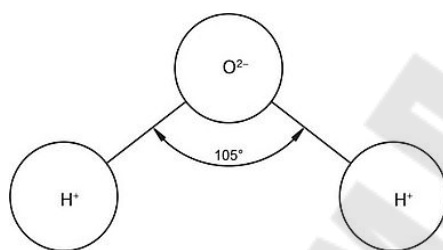


Рис. 1.5. Строение молекулы воды

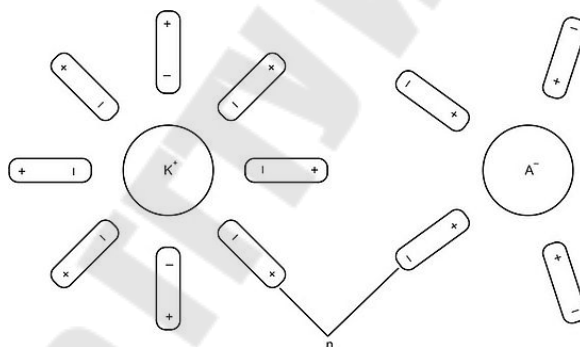


Рис. 1.6. Гидратация ионов: A<sup>-</sup> – анод; K<sup>+</sup> – катод; n – полярные молекулы воды

Для оценки взаимодействий в таких системах используются значения электродных потенциалов этих систем. Механизм возникновения электродных потенциалов, их количественное определение, процессы, которые сопровождаются возникновением электрического тока или вызваны электрическим током, изучаются особым разделом химии – *электрохимией*.

К электрохимическим относятся явления, возникающие на границе двух фаз с участием заряженных частиц (ионов и электронов), например, при погружении металлической пластинки в воду.

Для всех металлов характерно свойство в большей или меньшей степени растворяться в воде. При этом в воду переходят положительно заряженные ионы металла, в результате чего пластинка (из-за появления в ней избыточных электронов) заряжается отрицательно. Гидратированные катионы металла скапливаются возле поверхности пластинки на границе раздела двух фаз



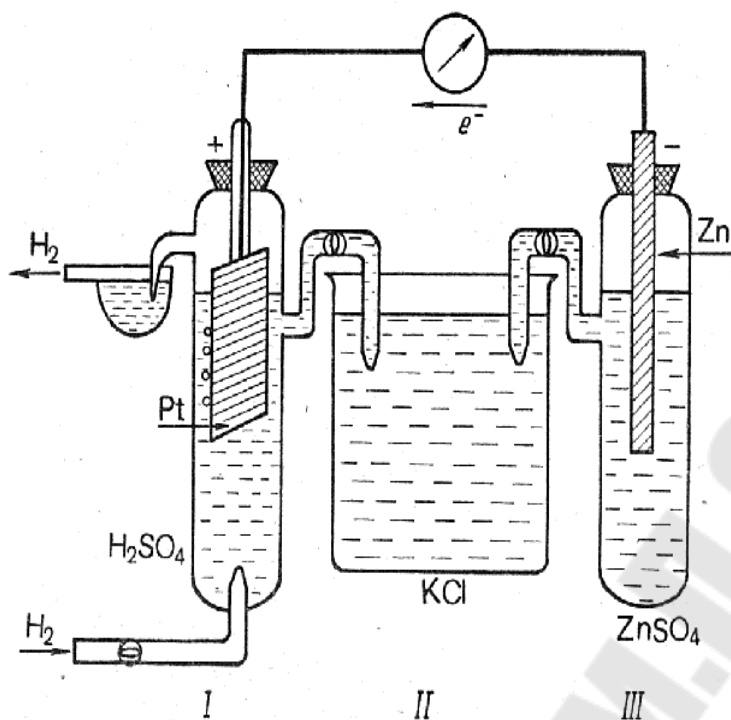


Рис. 1.8. Гальваническая цепь для измерения электродного потенциала: I – водородный электрод; II – солевой мостик; III – измеряемый электрод

Электродный потенциал, отвечающий данным условиям, получил название *стандартного водородного потенциала* ( $E_{2H^+/H_2}^0$ ), а его численное значение условно принято *равным нулю*. Потенциал водородного электрода воспроизводится с очень высокой точностью.

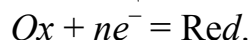
Сочетая электрод, представляющий исследуемую окислительно-восстановительную систему, со стандартным водородным электродом, определяют электродный потенциал  $E$  данной системы. Для того чтобы можно было сравнивать окислительно-восстановительные свойства различных систем по их электродным потенциалам, необходимо, чтобы последние также были измерены при стандартных условиях. Таковыми обычно являются концентрация ионов, равная 1 моль/л, давление газообразных веществ 101,325 кПа и температура 298,15 К. Потенциалы, измеренные в таких условиях, носят название *стандартных электродных потенциалов* и обозначаются  $E^0$ . Они часто называются также *окислительно-восстановительными* или *редокс-потенциалами*, представляя собой разность между редокс-потенциалом системы при стандартных условиях и потенциалом стандартного водородного электрода.

Знак конкретного  $E^0$  соответствует заряду электрода по отношению к стандартному водородному электроду.

*Стандартный электродный потенциал* – это потенциал данного электродного процесса при концентрациях всех участвующих в нем веществ, равных единице.

Стандартные электродные потенциалы окислительно-восстановительных систем приводятся в справочной литературе. Эти системы записаны в форме

уравнений полуреакций восстановления, в левой части которых находятся атомы, ионы или молекулы, принимающие электроны (окисленная форма):



Эти системы в таблицах расположены в порядке возрастания величин их потенциалов, что соответствует падению восстановительной и росту окислительной активности.

Система с большим электродным потенциалом всегда является окислителем по отношению к системе с меньшим потенциалом.

Выделяя из этого ряда окислительно-восстановительные системы типа  $Me^{n+}/Me$  и располагая их в порядке возрастания стандартных электродных потенциалов, получают *электрохимический ряд напряжений металлов*:

**Li, Rb, K, Ba, Sr, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, H<sub>2</sub>, Bi, Cu, Hg, Ag, Pd, Pt, Au.**

Электрохимический ряд напряжений характеризует свойства металлов в водных растворах:

1. чем меньше электродный потенциал металла, тем легче он окисляется и труднее восстанавливается из своих ионов;

2. металлы, имеющие отрицательные электродные потенциалы, т.е. стоящие в ряду напряжений левее водорода, способны вытеснять его из разбавленных растворов кислот;

3. каждый металл способен вытеснять (восстанавливать) из растворов солей те металлы, которые имеют более высокий электродный потенциал.

Потенциалы металлов, находящиеся в растворе в равновесии с собственными ионами, называются равновесными. Величина равновесного электродного потенциала зависит от природы металла и раствора, температуры и активности ионов металла в электролите. Когда активность ионов металла в растворе равна единице, а температура электролита 25 °С, значение потенциала данного металла соответствует стандартному.

При условиях, отличающихся от стандартных, численное значение равновесного электродного потенциала для окислительно-восстановительной системы, записанной в форме  $Ox + ne^- = Red$ , определяется по уравнению Нернста:

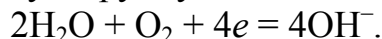
$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^o + \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{C(Red)}{C(Ox)}, \quad (1.6)$$

где  $E_{Ox/Red}$  и  $E_{Ox/Red}^o$  – соответственно электродный и стандартный потенциалы системы;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура;  $F$  – постоянная Фарадея;  $n$  – число электронов, участвующих в окислительно-восстановительном процессе;  $C(Red)$  и  $C(Ox)$  – молярные концентрации соответственно восстановленной и окисленной форм соединения.

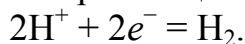
По значениям этих величин можно определить электродвижущую силу элемента, составленного из двух разноименных металлов. Например, для элемента из медного и цинкового электродов, погруженных в растворы собственных ионов с активностью 1 г · ион/л, электродвижущая сила:

$$u = E_2 - E_{1n} = + 0,337 - (-0,762) = 1,099 \text{ В.}$$

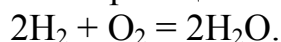
При электрохимической коррозии на одних участках металлоконструкции протекают анодные, на других – катодные процессы. При этом на катодных участках вода и растворенный в ней кислород присоединяют свободные электроны, образуя гидроксильную группу:



Если в электролите много гидроксильных групп или раствора кислот, возможен также катодный процесс нейтрализации ионов водорода:



Эта реакция вследствие накопления молекул водорода сильно замедляется в случае прекращения окисления водорода. Процессы окисления водорода протекают в присутствии кислорода воздуха, который под влиянием металлического катализатора вступает в реакцию с водородом, образуя воду:



По-особому протекает коррозия металлических конструкций, изготовленных из разных металлов. При эксплуатации систем отопления и водоснабжения встречаются случаи, когда с водой (электролитом) соприкасаются одновременно сталь и сплавы меди. Два металла и раствор (в отопительной и питьевой воде всегда имеется незначительное количество растворенных веществ) создают гальванический элемент, один электрод которого – железо, другой медь:



При образовании локального элемента атомы железа, становясь ионами  $\text{Fe}^{2+}$ , переходят в раствор под действием притяжения молекул воды – диполей, при этом образовавшийся на поверхности медных элементов гидроксил отбирает свободные электроны.

### **1.5. Термодинамика электрохимической коррозии. Деполяризация. Коррозионные диаграммы. Пассивность металлов**

Многие реакции, протекающие при коррозии, являются обратимыми. Законы термодинамики дают возможность определить вероятность образования соединения в тех или иных условиях.

На целенаправленном смещении равновесия основан один из методов защиты металлов от газовой коррозии – создание защитных атмосфер.

В случае химической реакции, протекающей при постоянном объеме системы, изменение внутренней энергии равно взятому с обратным знаком тепловому эффекту реакции.

$$\Delta U = Q - A. \quad (1.7)$$

Энергия вещества при постоянном давлении характеризуется энтальпией (H). Последняя больше внутренней энергии на величину работы, которую может совершить система при постоянном давлении:

$$H = U + PV. \quad (1.8)$$

При постоянном давлении и при условии, что в ходе процесса совершается только работа расширения:

$$A = P\Delta V \quad (1.9)$$

или

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V. \quad (1.10)$$

Сравнивая уравнение (1.7) с уравнением (1.8) видим, что

$$\Delta H_p = -Q, \quad (1.11)$$

$\Delta H_p$  – энтальпия при постоянном давлении.

Равновесие связано не только с различием в энергии молекул, но и с вероятностью состояний исходных веществ и продуктов реакции, с возможностью протекания реакций.

В химических реакциях, идущих при постоянном давлении, одновременно изменяются и энтальпия и энтропия ( $\Delta S$ , Дж/(моль-град) а процесс протекает в направлении, при котором уменьшается общая движущая сила реакции.

По международному соглашению 1961 г. изобарный потенциал назван свободной энергией Гиббса. Его размерность – Дж/моль. Изобарный потенциал является свойством вещества, выражающим одновременно как его энтальпию (энергию), так и присущую ему энтропию (степень беспорядка).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (1.12)$$

Изобарный потенциал связан с константой равновесия простым соотношением:

$$\Delta G = -RT \ln K. \quad (1.13)$$

Как известно, термодинамическим условием самопроизвольного протекания химического процесса является отрицательное значение изменения изобарно-изотермического потенциала, т.е.  $\Delta G < 0$ . Взаимосвязь между этой термодинамической функцией и ЭДС гальванического элемента, составленного из двух окислительно-восстановительных систем, выражается формулой:

$$\Delta G = -nF\Delta E,$$

где  $n$  – число электронов, участвующих в суммарном окислительно-восстановительном процессе.

Из последнего выражения следует, что термодинамическим условием самопроизвольного протекания процесса в прямом направлении является положительное значение ЭДС ( $\Delta E$ ), когда система с более высоким значением электродного потенциала выступает в качестве окислителя, т.е. восстанавливается. Например, в гальваническом элементе, состоящем из двух электродов, характеризующихся следующими параметрами:



Суммарный окислительно-восстановительный процесс самопроизвольно осуществляется при условии протекания восстановительной реакции только на медном электроде, а окислительной – на цинковом. Следовательно, в объединенном уравнении электродная реакция процесса с меньшим



потенциалом записывается в обратном направлении, а процесса с большим потенциалом – в том виде, в каком она представлена в таблице, т.е. в форме процесса восстановления:



$$\Delta E = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} = 0,34 - (-0,76) = 1,10\text{В}.$$

Если окислитель и восстановитель расположены достаточно далеко друг от друга в ряду стандартных электродных потенциалов, то направление окислительно-восстановительного процесса практически однозначно определяется их взаимным положением в этом ряду. При близких значениях  $E^{\circ}$  (разница меньше 0,3 В) необходимо учитывать, помимо рН среды и температуры, также концентрации реагирующих веществ, поскольку при изменении этих параметров процесса зачастую может изменяться и направление его протекания.

Применяя значение  $\Delta E^{\circ}$  окислительно-восстановительной реакции, можно рассчитать ее константу равновесия. Для суммарного процесса типа  $\text{Ox}_1 + \text{Red}_2 \leftrightarrow \text{Red}_1 + \text{Ox}_2$  уравнение Нернста (при 298,15 К) имеет вид:

$$\Delta E = \Delta E^{\circ} - \frac{0,059}{n} \lg \frac{C(\text{Red}_1) \cdot C(\text{Ox}_2)}{C(\text{Ox}_1) \cdot C(\text{Red}_2)}. \quad (1.14)$$

Отношение концентраций представляет собой выражение константы равновесия окислительно-восстановительного процесса:

$$K = \frac{C(\text{Red}_1) \cdot C(\text{Ox}_2)}{C(\text{Ox}_1) \cdot C(\text{Red}_2)}.$$

По мере протекания процесса концентрации  $\text{Ox}_1$  и  $\text{Red}_2$  уменьшаются, а  $\text{Red}_1$  и  $\text{Ox}_2$  – увеличиваются, что приводит в результате к значению  $\Delta E = 0$  и, следовательно, к  $\Delta G = 0$ , характеризующему состояние равновесия:

$$0 = \Delta E^{\circ} - \frac{0,059}{n} \lg K,$$

откуда  $K$  можно рассчитать по выражению:

$$K = 10^{\frac{n \cdot \Delta E^{\circ}}{0,059}}.$$

**Деполаризация.** Процесс отвода электронов с катодных участков называется *деполаризацией*. Вещества, при участии которых осуществляется деполаризация, называются деполаризаторами. На практике чаще всего приходится встречаться с двумя типами деполаризации: водородной и кислородной.

Тип деполаризации (катодный процесс) зависит от реакции среды раствора электролита. Наиболее распространенными деполаризаторами являются молекулы растворенного в воде кислорода ( $\text{O}_2$ ), сами молекулы воды ( $\text{H}_2\text{O}$ ) и катионы водорода ( $\text{H}^+$ ). Как правило, в коррозионной среде

присутствуют все три деполяризатора. Какой из них будет определять протекание катодного процесса, зависит от соотношения их концентраций.

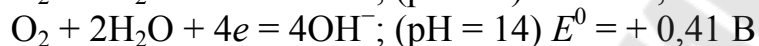
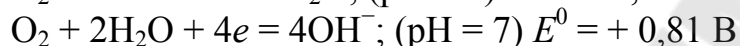
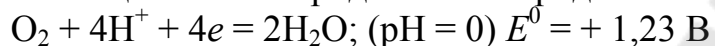
Различают два вида процессов деполяризации: с выделением водорода (*водородная деполяризация*) и с поглощением кислорода (*кислородная деполяризация*).

**Коррозия с кислородной деполяризацией.** Растворенный в коррозионной среде кислород является основным окислителем во всех наиболее распространенных на практике видах коррозии (атмосферной, подводной, грунтовой). Именно с коррозией с кислородной деполяризацией строители сталкиваются чаще всего.

Катодный процесс при коррозии с кислородной деполяризацией описывается следующими реакциями:



Потенциалы кислородного электрода в зависимости от pH равны:



Очевидно, в насыщенной кислородом кислой среде подвергаться коррозии с кислородной деполяризацией могут те металлы, стандартный электродный потенциал которых лежит отрицательнее + 1,23 В, в нейтральной – + 0,81 В, а в щелочной – отрицательнее + 0,4 В.

Согласно термодинамическим оценкам, под действием растворенного кислорода должны корродировать все металлы за исключением золота.

Так как растворимость кислорода в электролитах невелика, то очень часто скорость коррозии определяется диффузией кислорода к корродирующему металлу и, следовательно, очень сильно зависит от перемешивания коррозионной среды.

При коррозии в реальных условиях диффузия кислорода к отдельным участкам поверхности корродирующего металла может быть неодинаковой (неравномерная аэрация). В этой связи коррозия с кислородной деполяризацией часто происходит локально, возникают так называемые аэрационные пары, при работе которых металл разрушается в местах, где диффузия затруднена, а катодный процесс коррозии осуществляется на участках с хорошей аэрацией.

Работой аэрационной пары объясняются, например, щелевая коррозия и неравномерная коррозия подземных трубопроводов на различных участках.

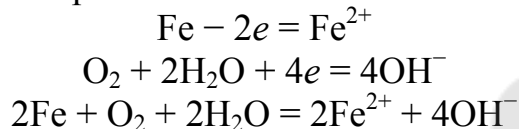
Диффузия кислорода к острию щели затруднена, поэтому на ее вершине локализуется анодный процесс, катодный процесс коррозии будет протекать на поверхности металла вблизи трещины и на стенках трещины. Таким образом, при наличии щели коррозионное поражение интенсивно распространяется вглубь металла (щелевая коррозия).

С кислородной деполяризацией корродируют металлы, находящиеся в атмосфере или соприкасающиеся с водой и растворами солей. Это могут быть

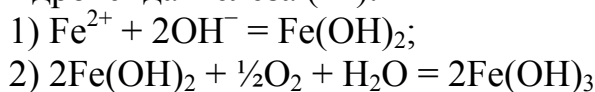
обшивка судов в речной или морской воде, оборудование охлаждающих систем химических заводов, магистральные трубопроводы и т.д. Коррозия металлов с кислородной деполяризацией является самым распространенным коррозионным процессом.

Рассмотрим наиболее распространенный коррозионный процесс, связанный с коррозией железа в атмосферных условиях, в которых Fe под действием воздуха и воды быстро покрывается ржавчиной.

Коррозионный процесс при этом можно записать следующим образом:

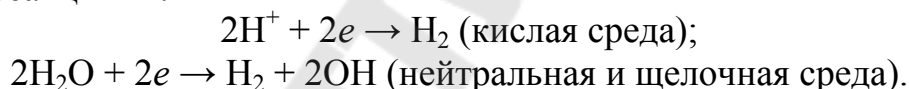


Вторичным коррозионным процессом является стадия осаждения железа в виде гидроксида железа (II), а затем под действием кислорода воздуха и в виде гидроксида железа (III):



Эти продукты коррозии могут претерпевать дальнейшие превращения с образования сложных гидратированных оксидов  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  – так называемой ржавчины.

**Коррозия с водородной деполяризацией.** При коррозии с водородной деполяризацией катодная реакция коррозионного процесса описывается следующими реакциями:



Для того чтобы коррозия с водородной деполяризацией была возможна, необходимо, чтобы было выполнено термодинамическое условие электрохимической коррозии:

$$E_{\text{равн. Me}} < E_{\text{равн. H}_2}$$

Коррозии с водородной деполяризацией в кислой среде будут подвергаться металлы, стандартный электродный потенциал которых лежат отрицательнее + 0,00 В (Fe, Ni, Zn, Cd, Al), в нейтральной – (–0,41 В), а в щелочной – отрицательнее – (–0,82 В).

Равновесный потенциал металла ( $E_{\text{равн. Me}}$ ) можно приравнять к его стандартному потенциалу, который легко найти в литературе. Равновесный потенциал водородного электрода ( $E_{\text{равн. H}_2}$ ) определяется исходя из pH коррозионной среды:  $E_{\text{равн. H}_2} = -0,06 \text{ pH}$ .

Как показывает практический опыт, железо и его сплавы корродируют с выделением водорода в средах, имеющих  $\text{pH} < 3$ , т.е. в кислых средах. Для строительной практики это коррозия металла в кислых грунтах, кислых сточных водах, коррозия строительных конструкций на производствах, связанных с применением кислот (травильные участки заводов ОЦМ, гальванические цеха и т.д.).

Необходимо помнить, что выделение водорода при коррозии с водородной деполяризацией происходит через стадию образования атомарного

водорода, который имеет небольшой радиус и может легко диффундировать вглубь металла, ухудшая его механические характеристики. Такое явление называется *наводороживанием* металла, оно приводит к повышению хрупкости металла и затрудняет его сварку.

Кроме того, выделяющийся водород способствует разрушению на металлах защитных покрытий (лакокрасочных, битумных, полимерных), что существенно повышает коррозию металлических конструкций.

Учитывая все эти отрицательные особенности коррозии с выделением водорода, можно сделать вывод, что при эксплуатации строительных конструкций такая коррозия должна быть исключена.

Коррозия металлов с водородной деполяризацией имеет место:

– в растворах кислот, например, кислотное растворение железа, цинка и других металлов;

– при достаточно отрицательных значениях потенциала ионизации металла, например, коррозия магния в воде или растворах солей.

На практике с такими явлениями сталкиваются при хранении и перевозке кислот, при кислотном травлении металлов, при получении кислот на стадии абсорбции.

Рассмотрим пример коррозии Zn/Fe.

В данном случае цинк будет анодом ( $Zn = -0,76$ ), а железо – катодом ( $Fe = -0,44$ ). На анодном участке будет происходить:

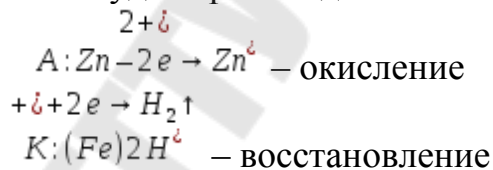
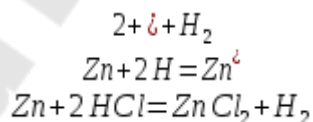


Схема возникающего гальванического элемента выглядит следующим образом:



Процесс водородной деполяризации, начиная с самых низких плотностей катодного тока, сопровождается поляризацией вследствие замедленной диффузии молекулярного водорода, которая носит название *газовой концентрационной поляризации*. Давление внутри металла увеличивается и происходит разрыв сплошности металла.

Таким образом, коррозия металлов с водородной деполяризацией характеризуется:

- большой зависимостью скорости коррозии металла от pH раствора;
- большой зависимостью коррозионной стойкости сплавов от их природы и содержания в них катодных примесей;
- увеличением скорости коррозии во времени, что связано с ростом посторонних примесей на поверхности металла в результате его растворения;
- возможностью появления водородной хрупкости металлов.

Таким образом, все металлы, у которых равновесные потенциалы отрицательнее соответствующего для этих условий потенциала водородного

или кислородного электродов, могут растворяться, а металлы, у которых равновесный потенциал положительнее этих потенциалов, не подвергаются коррозии.

Из приведенных данных видно, что более активными в коррозионном отношении являются среды, содержащие кислород, так как потенциал кислородного электрода больше потенциала водородного электрода на 1,23 В при любых значениях рН.

В нейтральной среде коррозия всегда протекает с кислородной деполяризацией. Этот вид коррозии наиболее широко распространен в природе: он наблюдается при коррозии металлов в воде, почве и в атмосфере. С кислородной деполяризацией ржавеет большинство оборудования, мосты, путепроводы, вышки ЛЭП; металлоконструкции и корпуса судов, соприкасающиеся с речной или морской водой, растворами солей и влажным воздухом.

Коррозия с водородной деполяризацией имеет место:

1) при большой концентрации  $[H^+]$  в растворе (коррозия Fe, Zn, Cd, Ni в растворах кислот);

2) в отсутствие в растворе кислорода при отрицательных значениях электродных потенциалов металлов, когда они не покрыты оксидными пленками и способны вытеснять водород из воды.

На рис. 1.9 приведена схема разрушения углеродистой стали с кислородной и водородной деполяризациями. Коррозионный микрогальванический элемент образуется из зерен железа и его соединения – карбида железа ( $Fe_3C$ ), отличающихся по значениям электрохимической активности (потенциалов).

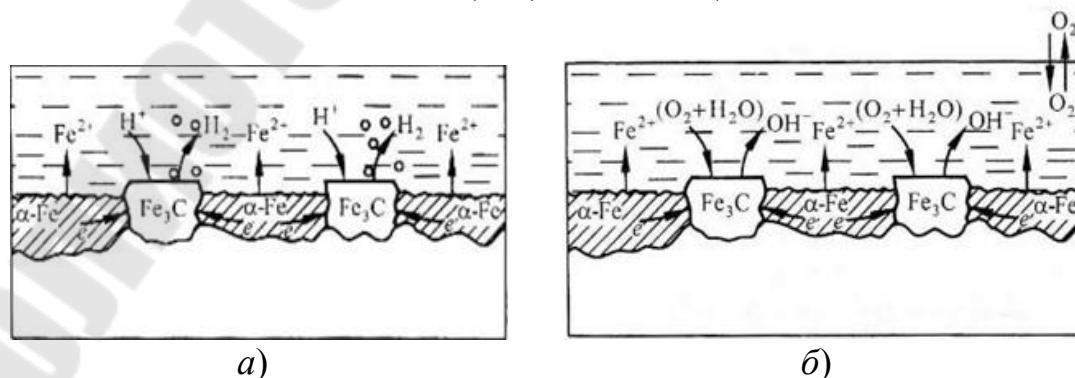
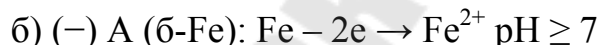
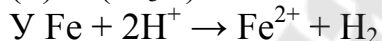
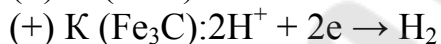
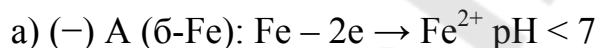


Рис. 1.9. Схема коррозионного разрушения стали с водородной (а) и кислородной (б) деполяризациями.

**Коррозионные диаграммы.** Скорость коррозионного процесса определяется скоростью протекания самой медленной, лимитирующей стадии. Эту стадию называют контролирующим фактором. Для его определения наибольшее распространение получил графический метод.

По этому методу анализ коррозионных систем принято проводить с помощью диаграмм, на которых графически отражена кинетика анодной и катодной реакций. Наиболее удобную форму диаграмм предложил английский коррозионист Эванс. На этих диаграммах значение потенциала откладывается по ординате, а по оси абсцисс откладывают величины и анодного, и катодного токов, вне зависимости от того, что они имеют противоположенное направление (рис. 10).

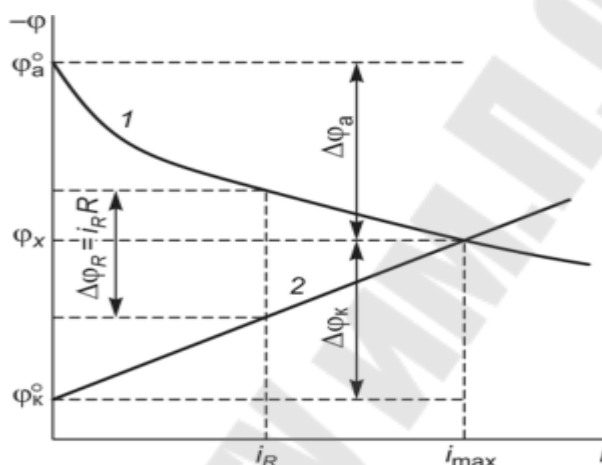


Рис. 1.10. Диаграмма Эванса.

Рассмотрим диаграмму Эванса, приведенную на рис. 1.10. Здесь  $E = \phi - \phi$ . При прохождении тока через коррозионную систему наблюдается анодная и катодная поляризация. При этом устанавливается общее значение потенциала  $\phi^*$ . Пересечение анодной 1 и катодной 2 кривых указывает на оси абсцисс максимальную плотность тока коррозии  $i_{max}$ , соответствующую потенциалу коррозии  $E_{кор}$ . По диаграмме определяют поляризацию анода  $\Delta E_a$  и катода  $\Delta E_k$ :

- если  $\Delta E_a \gg \Delta E_k$ , то коррозия протекает с анодным торможением;
- если  $\Delta E_k \gg \Delta E_a$ , то коррозия протекает с катодным контролем;
- если  $\Delta E_a$  примерно равна  $\Delta E_k$ , то имеет место смешанный контроль.

Коррозионные диаграммы позволяют определить тормозящий (контролирующий) фактор процесса коррозии. Это очень важно при выборе метода защиты от коррозии, так как, как правило, наиболее эффективно воздействовать на лимитирующую стадию процесса.

Н. Д. Томашов приводит шесть основных видов контроля коррозии, показанных на рис. 1.11.

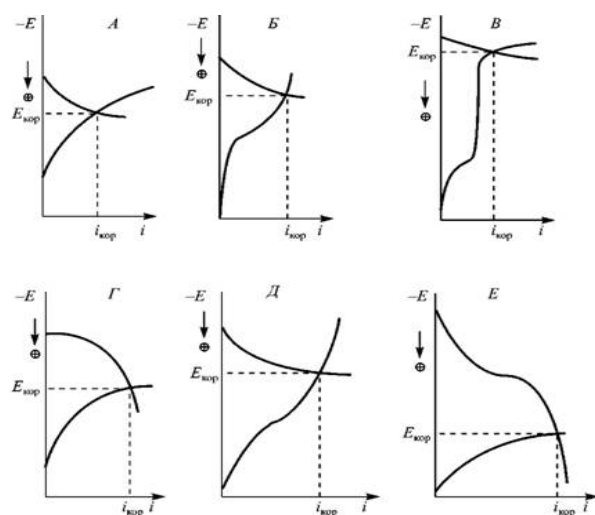


Рис. 4.12. Виды контроля коррозионного процесса

Рис. 1.11. Основные виды контроля коррозии:

А. Тормозящий фактор – трудность реакции восстановления молекул кислорода, диаграмма соответствует коррозии в хорошо перемешиваемых нейтральных средах.

Б. Тормозящий фактор – трудность реакции разряда иона водорода, диаграмма отражает процесс коррозии железа, цинка и других металлов в кислых растворах.

В. Тормозящий фактор – диффузия кислорода, диаграмма характерна для коррозии в перемешиваемых нейтральных растворах для железа, цинка и других металлов.

Г. Смешанный катодно-анодный контроль – диаграмма характерна для коррозии железа, сталей, алюминия и других металлов в пассивном состоянии.

Д. Смешанный катодно-омический контроль – диаграмма характеризует процесс коррозии в условиях пространственно разделенных катодных и анодных участков металла в среде с низкой электропроводностью (например, коррозия подземного трубопровода).

Е. Смешанный катодно-анодно-омический контроль – такой контроль характерен для металлов, склонных к пассивации при большом омическом сопротивлении электролита (например, атмосферная коррозия конструкций из нержавеющей сталей).

**Пассивность металлов.** Явление пассивности металлов открыто более двух веков назад, но продолжает активно изучаться, так как имеет огромное практическое значение.

Пассивность – это состояние относительно высокой коррозионной стойкости металла, вызванное торможением анодного процесса. Пассивность металлов была открыта М. В. Ломоносовым и независимо Кейером и М. Фарадеем, как способность внезапного прекращения растворения железа при повышении концентрации  $\text{HNO}_3$ . Была установлена пассивность и других металлов в разных средах, преимущественно окислительного характера. Свойства металлов зависят от электронных конфигураций, а пассивность металлов является функцией не только внутренних, но и внешних факторов.

Механизм процесса пассивирования очень сложен и недостаточно изучен. Предложено несколько теорий, объясняющих пассивность металлов и сплавов. Наиболее распространенными и признанными являются две теории: пленочная (фазовая) и адсорбционная. Согласно пленочной теории пассивное состояние металлов связывается с образованием на поверхности металлов сплошных защитных оксидных или солевых пленок, сплошных тонких (1–10 нм) адсорбционных или более утолщенных барьерных слоев обычно оксидной или гидроксидной природы

Чаще всего пленки представляют собой оксиды  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и другие, выполняющие функции барьера, отделяющего металл от электролита. Образовавшиеся пленки смещают потенциал анода в положительную сторону. Пленка является катодом по отношению к металлу. Поэтому в порах пленки протекает анодный процесс растворения металла, сопровождающийся образованием оксидов, защищающих металл в этом месте. Многие явления, наблюдаемые при пассивации, не могут быть объяснены только одной пленочной теорией. По адсорбционной теории пассивности предполагается возникновение на металлической поверхности мономолекулярных адсорбционных слоев кислорода. Адсорбционный мономолекулярный слой кислорода, как правило, имеет большую химическую стойкость, чем фазовый оксид того же металла. Пленочная и адсорбционная теории пассивности металла не противоречат, а дополняют одна другую. По мере утолщения адсорбционной пленки будет образовываться фазовая пленка, поэтому более правильно говорить не о двух теориях, а об объединенной пленочно-адсорбционной теории пассивности металлов.

Наиболее практически важные металлы по повышению степени совершенства их пассивного состояния можно расположить в ряд:  $\text{Cu} - \text{Pb} - \text{Sn} - \text{Cd} - \text{Zn} - \text{Mn} - \text{Fe} - \text{Co} - \text{Ni} - \text{Mg} - \text{Be} - \text{Cr} - \text{Al} - \text{Nb} - \text{Ta} - \text{Zr} - \text{Ti}$ .

К переходу в пассивное состояние склонны все конструкционные металлы –  $\text{Fe}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Mg}$  и многие другие.

Как правило, пассивное состояние наступает при контакте металлов с сильными окислителями: кислородом, пероксидом водорода, ионами хромата  $\text{CrO}_4^{2-}$ , бихромата  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  и другими. Для титана таким эффективным окислителем является вода.

Пассивное состояние металла можно вызвать путем смещения его электродного потенциала в положительную область с помощью внешнего источника тока. При этом регистрируют кривые анодной поляризации или потенциостатические кривые. Эти кривые имеют четыре характерных области (рис. 1.12):

I – область активного растворения металла – возможна адсорбция кислорода на поверхности металла, что приводит к торможению анодной реакции в местах осаждения кислорода; наряду с растворением происходит формирование защитной пленки адсорбционного или оксидного типа на металлах, способных пассивироваться в данном растворе;



II – область формирования пассивного состояния – наступает после достижения потенциала пассивации, при этом реализуется так называемый пленочно-адсорбционный механизм возникновения пассивного состояния, связанный с возникновением на поверхности металлического материала, например, оксидов  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_8O_{11}$ , слоя адсорбированного кислорода ( $O_{адс}$ ) и других образований;

III – область пассивности – наступает при достижении потенциала полной пассивации. В этой области скорость растворения металла минимальна и определяется плотностью тока полной пассивации;

IV – область перепассивации – начинается по достижении потенциала перепассивации. Скорость коррозии вновь возрастает при увеличении потенциала анода.

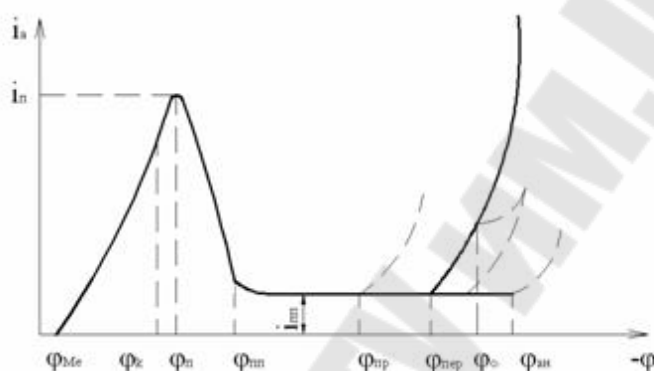


Рис. 1.12. Принципиальная анодная поляризационная кривая пассивирующегося металла.

В тех случаях, когда для металла не характерно явление перепассивации, связанное с его переменной валентностью, смещение потенциала в положительную сторону может вызвать выделение кислорода, либо протекание процесса анодирования – образования нового толстого слоя оксида на поверхности защищаемого металла. Для практических целей желательно, чтобы область пассивного состояния была, по возможности шире, то есть чтобы интервал  $j_{n.n} \dots j_{пер}$  был достаточно велик, а величины  $i_n$  и  $i_{n.n}$  – весьма малы.

Легирующие элементы, вводимые в сталь, по-разному влияют на характерные точки анодной поляризационной кривой

Наиболее подробно процесс пассивации исследован для железа в однонормальном растворе  $H_2SO_4$  при  $25^\circ C$ . Наиболее вероятный состав образующегося пассивного слоя – смешанный оксид  $Fe_2O_3$  и  $Fe_3O_4$ . Толщина пассивного слоя на железе в кислых растворах находится, по данным различных измерений, в пределах 3–5 нм, увеличиваясь с ростом потенциала.

Аналогично железу, хрому и никелю пассивируются высоколегированные хромистые и хромоникелевые стали. Определяющим элементом является хром: стали с содержанием хрома менее 10 % по свойствам близки к железу, тогда как стали с содержанием хрома 15 % и более ближе к хрому.

Легирование сталей молибденом в количестве 2–3 % увеличивает способность к созданию более устойчивого пассивного состояния.

Наиболее устойчивой пассивностью оксидного типа обладают титан и его сплавы. Вследствие образования на его поверхности плотной защитной пленки  $TiO_2$ , титан в отличие от железа, никеля, хрома и нержавеющей сталей, устойчив в нейтральных и слабокислых растворах хлоридов при повышенных температурах, а также в растворах окислителей. Это определяет возможность его широкого использования в различных отраслях промышленности, где требуется высокая коррозионная устойчивость в сочетании с удельной прочностью.

Явлению пассивности обязано и широкое промышленное применение алюминия. Вследствие образования на его поверхности пленки  $Al_2O_3$  или  $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ , алюминий достаточно устойчив в воде, большинстве нейтральных и многих слабокислых растворах, а также в атмосфере. Защитная пленка на алюминии имеет амфотерный характер – она растворяется в сильных неокисляющих кислотах и особенно легко в щелочах.

Примером солевой пассивности является поведение цинка в атмосфере и в нейтральных водных растворах.

Нарушение сплошности пассивной пленки на неметаллических включениях при воздействии ионов галогенидов является причиной язвенной и питтинговой коррозии. Язвенная коррозия характерна для нержавеющей сталей, алюминиевых сплавов, медных сплавов при высоких скоростях движения воды. С повышением температуры растворов, в частности хлоридных, снижается устойчивость пассивного состояния нержавеющей сталей.

Пассивация является одним из методов защиты металлов от коррозии. Часто используется образование на поверхности металла (металлических изделий) защитных слоев – пленок оксидов при действии окислителей.

Одним из технологических вариантов пассивирования является воронение.

Для пассивации многих металлов используют растворы на основе окисляющих агентов, способных к образованию труднорастворимых соединений (хроматы, молибдаты, нитраты в щелочной среде и др.)

Оцинкованные детали часто пассивируют, подвергая хроматированию.

Пассивирование применяется для защиты от внутренней коррозии трубопроводов, котельного и теплообменного оборудования. Для этого, приложив к трубопроводу направленное радиально (то есть поперек оси трубы) электрическое поле, возможно электрически оттянуть свободные электроны металла, находящегося на внутренней поверхности трубы, по направлению к внешней поверхности. В результате металл на внутренней поверхности трубопровода не может вступить в химическую реакцию.

При изменении внешних условий пассивный металл может вновь перейти в активное состояние. Этот процесс называют *активацией*, или *депассивацией*. Вещества или процессы, нарушающие пассивное состояние металлов или

затрудняющие наступление пассивности, называют активаторами или депассиваторами.

*Депассиваторами* являются:

- 1) восстановители, например  $H_2$ ,  $Na_2SO_3$  и другие;
- 2) катодная поляризация (т.е. восстановление соприкасающейся с электролитом поверхности металла постоянным электрическим током) от внешнего источника постоянного тока или при работе пассивного металла в качестве катода в паре с другим металлом, являющимся анодом;
- 3) некоторые ионы, например  $H^+$ , галоидные ионы ( $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $SO_4^{2-}$  и другие), которые поэтому иногда называют активными ионами;
- 4) повышение температуры;
- 5) механическое нарушение пассивной поверхности металла, например царапание, если пассивный металл не находится в пассивирующей среде; на его поверхности возникают при этом гальванические пары царапина (анод) – неповрежденная пассивная поверхность (катод), в результате работы которой, катодный восстановительный процесс на пассивных участках оказывает депассивирующее действие.

## **2. ВНУТРЕННИЕ И ВНЕШНИЕ ФАКТОРЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ**

### **2.1. Состав и структура сплава**

Чистые металлы обычно имеют низкую прочность и невысокие технологические свойства. В технике применяют сплавы. Обычно под металлическими сплавами понимают материалы, получаемые целенаправленно добавлением к основному металлу других компонентов. Таким образом, под *сплавом* понимают сложное вещество, полученное сплавлением двух или нескольких элементов. Элементы, составляющие сплав, называются *компонентами сплава*. Компонентами сплавов могут быть металлы, неметаллы и химические соединения. В зависимости от числа компонентов сплавы могут быть двойные, тройные и т.д. При физико-химическом взаимодействии компоненты образуют фазы, число и тип которых характеризуют состояние сплава.

*Фаза* – однородная часть сплава, характеризующаяся определенным составом, типом кристаллической решетки и отделенная от других частей поверхностью раздела. В зависимости от количества фаз сплавы могут быть одно-, двух- и многофазными. В жидком состоянии сплав представляет раствор, в котором атомы одного компонента равномерно распределяются между атомами других компонентов, благодаря чему жидкий раствор обладает одинаковыми свойствами в любой своей части, как бы она ни была мала. Такие вещества называются однородными.

Свойства любого жидкого раствора отличаются от свойств его компонентов, но каждый компонент оказывает влияние на характер свойств

раствора. При тщательном исследовании жидких растворов оказывается, что физические, электрические и другие свойства этих растворов резко отличаются от свойств их компонентов и могут изменяться в зависимости от процентного содержания компонентов, т.е. от концентрации раствора.

*Концентрацией* раствора называется отношение веса растворимого вещества к весу всего раствора. Концентрация выражается обычно в процентах. При переходе сплава из жидкого состояния в твердое могут получаться различные виды взаимодействия компонентов. Основными видами взаимодействия компонентов являются: механическая смесь, химическое соединение и твердый раствор.

- *Механическая смесь* представляет такой вид взаимодействия компонентов, при котором в процессе кристаллизации компоненты сплава не вступают в химическую реакцию и не растворяются один в другом, а сохраняют свои кристаллические решетки. Следовательно, структура сплава, являющегося механической смесью двух каких-либо компонентов, например, свинца и сурьмы, будет состоять из чрезвычайно мелких кристаллов свинца и кристаллов сурьмы.

- В случае *химического соединения* взаимодействие компонентов сплава характеризуется образованием совершенно новой кристаллической решетки, не похожей на кристаллические решетки компонентов, при этом соотношение компонентов всегда будет строго определенным.

- *Твердый раствор* отличается от механической смеси и химического соединения тем, что в нем сохраняется кристаллическая решетка металла – растворителя, в которой размещаются атомы всех компонентов сплава. Металл, кристаллическая решетка которого сохраняется после образования твердого раствора, называется *растворителем*. Твердые растворы могут быть двух видов: твердый раствор внедрения и твердый раствор замещения. В твердом растворе внедрения атомы растворенного вещества располагаются между атомами растворителя (рис. 2.1, а). В твердом растворе замещения атомы растворенного вещества частично замещают собой атомы растворителя в его кристаллической решетке (рис. 2.1, б).

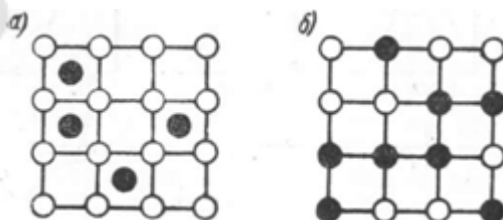


Рис. 2.1. Решетка твердого раствора

Почти все металлы, имеющие промышленное значение, используются в виде. Так, например, все выплавленное железо почти целиком идет на изготовление обычных и легированных сталей, а также чугунов. Дело в том, что сплавлением с некоторыми компонентами можно существенно улучшить

свойства многих металлов. Если для чистого алюминия предел текучести составляет всего лишь 35 МПа, то для алюминия, содержащего 1,6 % меди, 2,5 % магния и 5,6 % цинка, он может превышать 500 МПа. Аналогичным образом могут быть улучшены электрические, магнитные и термические свойства. Эти улучшения определяются структурой сплава – распределением и структурой его кристаллов и типом связей между атомами в кристаллах.

Многие металлы, скажем магний, выпускают высокочистыми, чтобы можно было точно знать состав изготавливаемых из него сплавов. Число металлических сплавов, применяемых в наши дни, очень велико и непрерывно растет. Их принято разделять на две большие категории: сплавы на основе железа и сплавы цветных металлов. Ниже перечисляются наиболее важные сплавы промышленного значения и указываются основные области их применения. Рассмотрим основные виды сплавов.

Сталь и чугун – основные материалы в машиностроении. Они составляют 95 % всех используемых в технике сплавов.

**Сталь.** Сплавы железа с углеродом, содержащие его до 2 %, называются сталями. В состав легированных сталей входят и другие элементы – хром, ванадий, никель. Сталей производится гораздо больше, чем каких-либо других металлов и сплавов, и все виды их возможных применений трудно было бы перечислить. Малоуглеродистая сталь (менее 0,25 % углерода) в больших количествах потребляется в качестве конструкционного материала, а сталь с более высоким содержанием углерода (более 0,55 %) идет на изготовление таких низкоскоростных режущих инструментов, как бритвенные лезвия и сверла. Легированные стали находят применение в машиностроении всех видов и в производстве быстрорежущих инструментов.

**Чугун** – сплав на железной основе. Отличие чугуна от стали заключается в более высоком содержании в нем углерода – более 2,14 %. Наибольшее распространение получили чугуны, содержащие 3–3,5 % углерода. В состав чугунов входят те же примеси, что и в стали, т.е. кремний, марганец, сера и фосфор. Чугуны, у которых весь углерод находится в химическом соединении с железом, называют белыми (по виду излома), а чугуны, весь углерод которых или большая его часть представляет графит, получили название серых. В белых чугунах всегда имеется еще одна структурная составляющая – ледебурит. Это эвтектика, т.е. равномерная механическая смесь зерен аустенита и цементита, получающаяся в процессе кристаллизации, в ней 4,3 % углерода. Ледебурит образуется при температуре + 1147 °С.

**Феррит** – твердый раствор небольшого количества углерода (до 0,04 %) и других примесей в железе. Практически это чистое железо.

**Цементит** – химическое соединение железа с углеродом – карбид железа.

**Перлит** – равномерная механическая смесь в сплаве феррита и цементита. Такое название эта смесь получила потому, что шлиф при ее травлении имеет перламутровый оттенок. Так как перлит образуется в

результате процессов вторичной кристаллизации, его называют эвтектоидом. Он образуется при температуре + 727 °С. В нем содержится 0,8 % углерода.

Перлит имеет две разновидности. Если цементит в нем расположен в виде пластинок, его называют пластинчатым, если же цементит расположен в виде зерен, перлит называют зернистым. Под микроскопом пластинки цементита кажутся блестящими, потому что обладают большой твердостью, хорошо полируются и при травлении кислотами разъедаются меньше, чем пластинки мягкого феррита.

Если железоуглеродистые сплавы нагреть до определенных температур, произойдет аллотропическое превращение железа, образуется структурная составляющая, которая называется аустенитом.

**Аустенит** представляет собой твердый раствор углерода (до 2,14 %) и других примесей в железе. Способность углерода растворяться в железе неодинакова при различных температурах. При температуре +727 °С – железо может растворять не более 0,8 % углерода. При этой же температуре происходит распад аустенита с образованием перлита. Аустенит – мягкая структурная составляющая. Он отличается большой пластичностью, не обладает магнитными свойствами.

При изучении структурных составляющих железоуглеродистых сплавов установлено, что они при комнатной температуре всегда состоят из двух структурных элементов: мягкого пластичного феррита и твердого цементита, упрочняющего сплав.

*Сплавы на основе меди.* В основном это латуни, т.е. медные сплавы, содержащие от 5 до 45 % цинка. Латунь с содержанием от 5 до 20 % цинка называется красной (томпаком), а с содержанием 20–36 % Zn – желтой (альфа-латунью). Латуни применяются в производстве различных мелких деталей, где требуются хорошая обрабатываемость и формуемость. Сплавы меди с оловом, кремнием, алюминием или бериллием называются бронзами. Например, сплав меди с кремнием носит название кремнистой бронзы. Фосфористая бронза (медь с 5 % олова и следовыми количествами фосфора) обладает высокой прочностью и применяется для изготовления пружин и мембран.

*Свинцовые сплавы.* Обычный припой (третник) представляет собой сплав примерно одной части свинца с двумя частями олова. Он широко применяется для соединения (пайки) трубопроводов и электропроводов. Из сурьмяно-свинцовых сплавов делают оболочки телефонных кабелей и пластины аккумуляторов. Сплавы свинца с кадмием, оловом и висмутом могут иметь точку плавления, лежащую значительно ниже точки кипения воды (~ 70 С), из них делают плавкие пробки клапанов спринклерных систем противопожарного водоснабжения. Пьютер, из которого ранее отливали столовые приборы (вилки, ножи, тарелки), содержит 85–90 % олова (остальное – свинец). Подшипниковые сплавы на основе свинца, называемые баббитами, обычно содержат олово, сурьму и мышьяк.

*Легкие сплавы.* Современная промышленность нуждается в легких сплавах высокой прочности, обладающих хорошими высокотемпературными

механическими свойствами. Основными металлами легких сплавов служат алюминий, магний, титан и бериллий. Однако сплавы на основе алюминия и магния не могут применяться в условиях высокой температуры и в агрессивных средах.

*Алюминиевые сплавы.* К ним относятся литейные сплавы (Al–Si), сплавы для литья под давлением (Al–Mg) и самозакаливающиеся сплавы повышенной прочности (Al–Cu). Алюминиевые сплавы экономичны, легкодоступны, прочны при низких температурах и легко обрабатываемы (они легко куются, штампуются, пригодны для глубокой вытяжки, волочения, экструдирования, литья, хорошо свариваются и обрабатываются на металлорежущих станках). К сожалению, механические свойства всех алюминиевых сплавов начинают заметно ухудшаться при температурах выше приблизительно 175 °С. Но благодаря образованию защитной оксидной пленки они проявляют хорошую коррозионную стойкость в большинстве обычных агрессивных сред. Эти сплавы хорошо проводят электричество и тепло, обладают высокой отражательной способностью, немагнитны, безвредны в контакте с пищевыми продуктами (поскольку продукты коррозии бесцветны, не имеют вкуса и нетоксичны), взрывобезопасны (поскольку не дают искр) и хорошо поглощают ударные нагрузки. Благодаря такому сочетанию свойств алюминиевые сплавы служат хорошими материалами для легких поршней, применяются в вагоно-, автомобиле- и самолетостроении, в пищевой промышленности, в качестве архитектурно-отделочных материалов, в производстве осветительных отражателей, технологических и бытовых кабелепроводов, при прокладке высоковольтных линий электропередачи. Примесь железа, от которой трудно избавиться, повышает прочность алюминия при высоких температурах, но снижает коррозионную стойкость и пластичность при комнатной температуре. Кобальт, хром и марганец ослабляют охрупчивающее действие железа и повышают коррозионную стойкость. При добавлении лития к алюминию повышаются модуль упругости и прочность, что делает такой сплав весьма привлекательным для авиакосмической промышленности. К сожалению, при своем превосходном отношении предела прочности к массе (удельной прочности) сплавы алюминия с литием обладают низкой пластичностью.

*Магниеые сплавы.* Магниеые сплавы легки, характеризуются высокой удельной прочностью, а также хорошими литейными свойствами и превосходно обрабатываются резанием. Поэтому они применяются для изготовления деталей ракет и авиационных двигателей, корпусов для автомобильной оснастки, колес, бензобаков, портативных столов и т.п. Некоторые магниеые сплавы, обладающие высоким коэффициентом вязкостного демпфирования, идут на изготовление движущихся частей машин и элементов конструкции, работающих в условиях нежелательных вибраций.

Магниеые сплавы довольно мягки, плохо сопротивляются износу и не очень пластичны. Они легко формуется при повышенных температурах, пригодны для электродуговой, газовой и контактной сварки, а также могут соединяться пайкой (твердым), болтами, заклепками и клеями. Такие сплавы не

отличаются особой коррозионной стойкостью по отношению к большинству кислот, пресной и соленой воде, но стабильны на воздухе. От коррозии их обычно защищают поверхностным покрытием – хромовым травлением, дихроматной обработкой, анодированием. Магниевым сплавам можно также придать блестящую поверхность либо плакировать медью, никелем и хромом, нанеся предварительно покрытие погружением в расплавленный цинк. Анодирование магниевых сплавов повышает их поверхностную твердость и стойкость к истиранию. Магний – металл химически активный, а потому необходимо принимать меры, предотвращающие возгорание стружки и свариваемых деталей из магниевых сплавов.

*Титановые сплавы.* Титановые сплавы превосходят как алюминиевые, так и магниевые в отношении предела прочности и модуля упругости. Их плотность больше, чем всех других легких сплавов, но по удельной прочности они уступают только бериллиевым. При достаточно низком содержании углерода, кислорода и азота они довольно пластичны. Электрическая проводимость и коэффициент теплопроводности титановых сплавов малы, они стойки к износу и истиранию, а их усталостная прочность гораздо выше, чем у магниевых сплавов. Предел ползучести некоторых титановых сплавов при умеренных напряжениях (порядка 90 МПа) остается удовлетворительным примерно до 600 °С, что значительно выше температуры, допустимой как для алюминиевых, так и для магниевых сплавов. Титановые сплавы достаточно стойки к действию гидроксидов, растворов солей, азотной и некоторых других активных кислот, но не очень стойки к действию галогеноводородных, серной и ортофосфорной кислот. Титановые сплавы ковки до температур около 1150 °С. Они допускают электродуговую сварку в атмосфере инертного газа (аргона или гелия), точечную и роликовую (шовную) сварку. Обработке резанием они не очень поддаются (схватывание режущего инструмента). Плавка титановых сплавов должна производиться в вакууме или контролируемой атмосфере во избежание загрязнения примесями кислорода или азота, вызывающими их охрупчивание. Титановые сплавы применяются в авиационной и космической промышленности для изготовления деталей, работающих при повышенных температурах (150–430 °С), а также в некоторых химических аппаратах специального назначения. Из титанованадиевых сплавов изготавливается легкая броня для кабин боевых самолетов. Титаналюминиеванадиевый сплав – основной титановый сплав для реактивных двигателей и корпусов летательных аппаратов.

*Бериллиевые сплавы.* Пластичный бериллиевый сплав можно получить, например, вкрапляя хрупкие зерна бериллия в мягкую пластичную матрицу, такую, как серебро. Сплав этого состава удалось холодной прокаткой довести до толщины, составляющей 17 % первоначальной. Бериллий превосходит все известные металлы по удельной прочности. В сочетании с низкой плотностью это делает бериллий пригодным для устройств систем наведения ракет. Модуль упругости бериллия больше, чем у стали, и бериллиевые бронзы применяются для изготовления пружин и электрических контактов. Чистый бериллий



используется как замедлитель и отражатель нейтронов в ядерных реакторах. Благодаря образованию защитных оксидных слоев он устойчив на воздухе при высоких температурах. Главная трудность, связанная с бериллием, – его токсичность. Он может вызывать серьезные заболевания органов дыхания и дерматит.

Структура сплавов намного сложнее структуры чистых металлов. В металлах атомы находятся в определенном геометрическом порядке, образуя кристаллы. Металлы различаются не только порядком расположения атомов, но и кристаллической решеткой, которая представляет собой воображаемую пространственную сетку, состоящую из элементарных ячеек, в узлах которой находятся атомы.

Различают следующие кристаллические решетки металлов с плотной упаковкой атомов: кубическую объемно-центрированную, кубическую гранецентрированную и гексагональную. В ячейке кубической объемно – центрированной решетки атомы расположены в вершинах и центре куба. Такая ячейка содержит девять атомов (хром, вольфрам, ванадий, молибден, литий, а при определенных температурах – железо и другие металлы).

В ячейке кубической гранецентрированной решетки атомы находятся в вершинах куба и на пересечении диагоналей каждой плоскости. Такая ячейка имеет 14 атомов (свинец, никель, медь, золото, серебро, платина, железо при определенных температурах и другие металлы).

В ячейке гексагональной кристаллической решетки атомы располагаются в вершинах и в центре шестигранных оснований призмы, а три атома – в средней ее плоскости, при этом такая ячейка содержит 17 атомов (магний, цинк, кадмий, осмий, бериллий и другие металлы).

При определенных условиях некоторые металлы – железо, титан, цирконий, стронций, кобальт, кальций и другие могут перестраиваться из одного вида кристаллической решетки в другой, например из кубической объемно – центрированной в гранецентрированную и даже гексагональную. Элементарная ячейка отображает только один элемент, или одну ячейку, кристаллической решетки.

Вся кристаллическая решетка в реальном металле состоит из большого числа многократно повторяющихся элементарных ячеек. Большое значение имеет расстояние между атомами ячейки кристаллической решетки или между параллельными атомными плоскостями, образующими элементарную ячейку. Чем больше это расстояние, тем менее прочен металл. Расстояние между ними измеряется в ангстремах –  $1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ см}$  или в нанометрах –  $1 \text{ \AA} = 0,1 \text{ нм}$ .

Порядок расположения атомов, тип кристаллической решетки, природное свойство металла, форма кристаллов и их размеры зависят от процесса перехода металла из жидкого состояния в твердое. Процесс образования кристаллов при затвердевании металлов называется кристаллизацией. Сплавы кристаллизуются в интервале температур, а чистые металлы – при постоянной температуре. При кристаллизации металлов и сплавов выделяется тепло, а при переходе металлов из твердого состояния в жидкое происходит поглощение тепла.

В зависимости от расположения атомов в кристаллической решетке различают твердые растворы замещения и твердые растворы внедрения. В твердом растворе замещения атомы растворимого компонента замещаются атомами растворителя, а в твердом растворе внедрения атомы растворителя размещаются между атомами растворимого компонента в наиболее слабых местах элементов кристаллической решетки.

Для изучения сплавов обычно пользуются диаграммами состояния сплавов. Такая диаграмма дает возможность видеть все изменения строения сплава и его свойств, происходящие в зависимости от изменения концентрации и температуры. Любая точка диаграммы дает характеристику сплава определенной концентрации и структуры. По диаграмме сплавов можно определить температуру плавления и температуру затвердевания данного сплава при любой концентрации. Знание этих фактов способствует правильному выбору температур нагрева и охлаждения при термической и химико-термической обработках различных сплавов.

При построении диаграмм состояния сплавов на оси абсцисс указывают химический состав или концентрацию сплава в процентах. Для этого горизонтальную линию определенной длины делят на сто одинаковых частей и каждое деление принимают за 1 % одного из компонентов сплава.

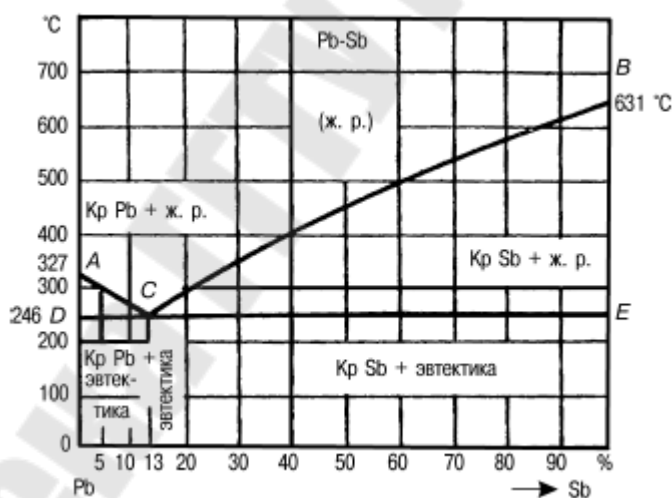


Рис. 1.2. Диаграмма состояния сплавов системы «свинец – сурьма» (Pb – Sb)

Точка *A* соответствует чистому свинцу, а точка *B* – чистой сурьме. По оси ординат в определенном масштабе указывают температуру. Для того чтобы построить диаграмму состояния сплавов, сначала строят ряд кривых охлаждения сплавов одних и тех же элементов с различной концентрацией.

На основе этих кривых строят диаграмму. Сплавы, компоненты которых при затвердевании образуют только механические смеси, относятся к первой группе. Диаграмма этих сплавов условно называется диаграммой состояния первого рода. Диаграмма сплавов, образующих при затвердевании только твердые растворы, называется диаграммой состояния второго рода. Наиболее типичными для диаграмм первого рода являются сплавы свинца с сурьмой.

## 2.2. Состав коррозионной среды

Интенсивность коррозионного разрушения зависит в основном от трех факторов: первый – химический состав и микроструктура металла или сплава; второй – химический состав окружающей среды и процентное содержание в ней агрессивных веществ (кислорода, кислот, щелочей); третий – температура окружающей среды.

Процесс коррозии происходит в коррозионной системе, состоящей из металла или сплава и коррозионной среды. Состав коррозионной среды – один из основных факторов, определяющих характер и скорость коррозии металла.

*Коррозионной средой* называют активные вещества, которые присутствуют вокруг конструктивной детали, воздействуют на ее материал и вызывают его коррозию. Коррозионной средой может быть атмосферный воздух, промышленная атмосфера, газы, вода, атмосфера моря, земля, кислоты, щелочи, водные и солевые растворы.

Виды коррозионных сред:

- атмосферная;
- промышленная (газовая, кислоты, щелочи, водные солевые растворы);
- земная;
- водная, морская.

**Атмосферная.** Под данным видом коррозионного разрушения материалов понимают коррозию, которой подвергаются сооружения и конструкции, функционирующие в приземной атмосферной части. Агрессивность атмосферы сильно зависит от влажности. Для любого металла есть некоторая критическая относительная влажность, ниже которой он не подвергается атмосферной коррозии. Для железа, меди, никеля, цинка она составляет 50–70 %. Иногда для сохранности изделий, имеющих историческую ценность, их температуру искусственно поддерживают выше точки росы. Атмосферная коррозия бывает мокрой, влажной и сухой. Последняя из указанных протекает по химической схеме, первые две – по электрохимической.

Атмосферная коррозия влажного типа становится возможной тогда, когда на металлах имеется небольшая по толщине (не более одного микрометра) пленка влаги. На ней и происходит конденсация влажных капелек. Конденсационный процесс может идти по адсорбционной, химической либо капиллярной схеме.

Атмосферная коррозия сухого типа возникает без наличия влажной пленки на поверхности металлов. На первых этапах разрушение материала идет достаточно быстро, но затем скорость ржавления существенно замедляется. Сухая атмосферная коррозия может протекать и намного активнее, если на конструкции воздействуют какие-либо газовые соединения, присутствующие в атмосфере (сернистые и другие газы).

Атмосферная коррозия мокрого типа образуется при стопроцентной влажности воздуха. Ей подвержены любые объекты, которые эксплуатируются

в воде либо постоянно подвергаются воздействию влаги (например, обливаются водой).

*Промышленная (газовая, кислоты, щелочи, водные солевые растворы).* Газовая коррозия отмечается, как правило, при повышенных температурах в атмосфере сухих паров и газов. Больше всего от нее страдают предприятия химической, нефтегазовой и металлургической промышленности, так как она поражает емкости, где производится переработка химических соединений и веществ, двигатели специальных машин, химические установки и агрегаты, газовые турбины, оборудование для термообработки и плавления стали и металлов.

Протекает газовая коррозия при окислении:

- углекислого газа (углекислотная коррозия);
- сероводорода (сероводородная коррозия);
- водорода, хлора, различных галогенов, метана.

Наиболее часто газовая коррозия обусловлена воздействием кислорода. Разрушение металлов при ней идет по далее приведенной схеме:

1. ионизация металлической поверхности (появляются электроны и катионы, которые насыщают оксидную пленку);
2. диффузия (к газовой фазе) электронов и катионов;
3. ослабление межатомных связей в кислородной молекуле, вызванное адсорбцией (физической) на металлической поверхности кислорода;
4. адсорбция химического типа, приводящая к созданию плотной пленки оксидов.

После этого ионы кислорода проникают вглубь пленки, где они контактируют с катионами металла. Газовая коррозия, вызываемая влиянием других химических соединений, проходит по аналогичному принципу.

Явление водородной коррозии стали отмечается в технологическом оборудовании, которое работает в водородных атмосферах при высоких (от 300 МПа) давлениях и температурах более +200 °С. Такая коррозия образуется за счет контакта карбидов, входящих в стальные сплавы, с водородом, при высоких давлениях и температурах карбиды, содержащиеся в сталях, восстанавливаются водородом. Визуально она плохо заметна (поверхность конструкции не имеет явных повреждений), но при этом прочностные показатели стальных изделий существенно уменьшаются. Разрушение металлов в присутствии водорода обнаружили в середине девятнадцатого века. Французский инженер Сент Клер Девиль изучал причины неожиданных разрывов орудийных стволов. При их химическом анализе он нашел в металле водород. Девиль решил, что именно водородное насыщение явилось причиной внезапного падения прочности стали.

Много хлопот доставил водород конструкторам оборудования для одного из важнейших промышленных химических процессов – синтеза аммиака. Первые аппараты для этого синтеза служили лишь десятки часов, а затем разлетались на мелкие части. Только добавление в сталь титана, ванадия или молибдена помогло решить эту проблему.

Углекислотная коррозия поражает нефтяное оборудование и трубопроводы, которые функционируют в средах, содержащих двуокись углерода. В наши дни такой вид коррозионного разрушения предотвращают путем эксплуатации нержавеющей сталей с малым уровнем легирования. Оптимальные результаты, как показала практика, отмечаются при использовании сплавов с включением хрома от 8 до 13 %.

**Земная коррозионная среда.** Почва – очень агрессивная среда. Она состоит из множества химических соединений и элементов, многие из них только ускоряют коррозионный процесс. Агрессивность почвы (грунта) зависит от некоторых факторов: влажность, аэрация, пористость, pH, наличие растворенных солей, электропроводность. По агрессивности грунты классифицируются:

- высококоррозионные грунты (тяжелые глинистые, которые длительное время удерживают влагу);
- среднекоррозионные грунты;
- практически инертные грунты в коррозионном отношении (песчаные почвы).

Влага в почве присутствует почти везде, в большем или меньшем количестве. Именно влажность грунта превращает почву в электролит. Она же вызывает электрохимическую коррозию находящихся в грунте металлоконструкций. Вода в грунте может быть: капиллярной, гравитационной, связанной. Капиллярная влага собирается в порах грунта. Высота подъема ее по капилляру зависит от диаметра пор. Капиллярная влага сильно влияет на скорость почвенной коррозии. Связанная влага на скорость почвенной коррозии не влияет, т.к. находится в виде гидратированных химических соединений. Под действием силы тяжести в грунтах и почвах постоянно перемещается вода, которая оказывает, как и капиллярная, значительное влияние на скорость почвенной коррозии.

Максимальная скорость почвенной коррозии наблюдается при влажности грунта 15–25 %. Влажность, при которой наблюдается наибольшая скорость коррозии, называют критическим показателем влаги для грунта. Для глинистых грунтов он составляет около 12–25 %, для песчаных 10–20 %.

Пористость (воздухопроницаемость) грунта влияет на способность длительное время сохранять влагу и аэрацию. Воздухопроницаемость зависит от состава грунта, его плотности, влажности. Грунты, хорошо пропускающие воздух (песчаные), более агрессивны. На практике бывают случаи, когда подземный трубопровод большой протяженности проходит через разного вида грунты. Если он проходит последовательно в песчаной, а потом глинистой почве, где условия аэрации металлической поверхности очень различаются, то возникают аэрационные микрогальванические коррозионные зоны. Поверхность трубопровода в песчаной зоне будет играть роль катода, а глинистой – анода. Разрушение металла будет происходить на анодных участках, где затруднен доступ кислорода к поверхности. Интересно, что

катодная и анодная зоны могут находиться на расстоянии больше сотни метров. При этом коррозионный процесс будет отличаться омическим торможением.

Кислотность грунта для большинства грунтов (значение рН) составляет 6,0–7,5. Высококоррозионными являются почвы, рН которых сильно отличается от данного значения. К ним относятся торфяные, болотистые грунты, значение рН которых составляет 3–6. А также щелочные солончаки и суглинки, с рН почвы 7,5–9,5. Очень агрессивной средой по отношению к сталям, свинцу, меди, цинку является чернозем, содержащий органические кислоты. Одна из самых агрессивных почв – подзол. Сталь в подзоле корродирует в 5 раз быстрее, чем в других грунтах.

Электропроводность грунта зависит от его минералогического состава, количества влаги и солей в почве. Каждый вид грунта имеет свое определенное значение электропроводности, оно может колебаться от нескольких единиц до нескольких сотен Ом на метр. Соленость грунта оказывает огромное влияние на его электропроводность. С увеличением содержания солей легче протекают анодный и катодный электродные процессы, что снижает электросопротивление. Почти всегда определив электропроводность грунта можно судить о его степени коррозионной агрессивности (для стали, чугуна). Исключение составляют водонасыщенные почвы.

Минералогический состав (минерализация почвы может колебаться в пределах 10–300 мг/л) и неоднородность грунта оказывают большое влияние (как и влажность) на омическое сопротивление. В глинисто-песчаном влажном грунте удельное сопротивление почвы составляет около 900 Ом · см, а в таком же грунте, только сухом – 240000 Ом · см. С уменьшением удельного сопротивления грунта его агрессивность увеличивается.

**Водная, морская коррозия.** Водопроводная вода содержит растворимые гидрокарбонаты кальция и магния, и чтобы они не перешли в нерастворимые карбонаты, вода должна содержать определенное количество растворенного оксида углерода. Необходимое для этой цели количество оксида углерода имеет название свободного уравновешенного оксида углерода. Он находится в равновесии с растворенными в воде гидрокарбонатами (так называемое карбонатное равновесие). Избыток оксида углерода по отношению к необходимому количеству нежелателен и называется свободным агрессивным оксидом углерода. Если он присутствует в воде в избыточном количестве, он может непосредственно являться причиной коррозии, даже при отсутствии кислорода, металлов, таких как цинк, железо, медь, при одновременном выделении водорода. При нормальных условиях оксид углерода содержится в питьевой воде в таких незначительных количествах, что водород не выделяется. Однако, если количество оксида углерода больше, чем требуется для так называемого карбонатного равновесия, то он становится фактором, который непосредственно приводит к коррозии и одновременно мешает появлению защитных слоев. Представленное коррозионное влияние оксида углерода может наблюдаться даже и в холодной воде. Во время подогрева воды для питья в устройствах для приготовления горячей воды происходят также

дополнительные процессы коррозионного характера. Под влиянием температуры часть гидрокарбонатов переходит в выпадающие в осадок нерастворимые карбонаты и оксид углерода с водой. Вызванная растворенным в воде свободным оксидом углерода ( $\text{CO}_2$ ) коррозия металла растет пропорционально его концентрации и может увеличиваться в присутствии растворенного кислорода.

Растворенные соли в зависимости от вида и концентрации также играют определенную роль в коррозионных процессах металлов. Считается, что в случае с железом щелочные соляные растворы задерживают коррозию, нейтральные соляные растворы приводят к нормальной коррозии, кислые растворы соли увеличивают интенсивность коррозии.

Морская вода – отличный электролит. Морская вода хорошо аэрирована (около 8 мг/л кислорода), имеет достаточно высокую электропроводность (может достигать  $3 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ ), которая исключает появление омического торможения. Среда – нейтральная ( $\text{pH} = 7,2\text{--}8,6$ ). В морской воде присутствуют соли кальция, калия, магния, сульфаты натрия, хлориды. Для нее характерна высокая агрессивность среды (как самой воды, так и окружающей атмосферы).



*Рис. 2.3.* Оборудование и конструкции, подвергающиеся коррозии в морской воде.

**Морская коррозия** – один из видов электрохимической коррозии. Именно из-за наличия в морской воде растворенных хлоридов (ионов-активаторов  $\text{Cl}^-$ ) она обладает депассивирующим действием, по отношению к металлической поверхности (разрушает и предотвращает появление пассивных пленок на поверхности металла). Морской коррозии подвергаются: металлическая обивка днищ судов, подводные трубопроводы, морская авиация, различные металлоконструкции, находящиеся в воде, металлические конструкции в портах, прокатные валки на блюминге, которые охлаждаются морской водой и т.п. Морская коррозионная среда характеризуется соленостью воды, но она на скорость протекания морской коррозии влияет незначительно. Соленость воды колеблется от 10 % (Азовское море) до 35,6 % (Тихий океан). Величина солености воды показывает количество твердых веществ в граммах, растворенных в 1000 г морской воды. Состав морской воды иногда может

играть достаточно большую роль. Например, присутствие в воде сероводорода облегчает протекание как катодного, так и анодного процессов коррозии. На поверхности металла образуются труднорастворимые сульфиды, кроме того идет подкисление среды. Ионы брома, йода даже при очень малом их содержании ускоряют процесс морской коррозии металлов. Некоторые соединения могут оказывать благоприятное действие (углекислый кальций, кремнекислые соединения). Они образуют на поверхности металла или сплава оксидную пленку, обладающую защитным эффектом.

### 2.3. Кислотность среды

Кислотность среды оказывает существенное влияние на катодный процесс, изменяя величину потенциала водородного и кислородного электродов. На анодный процесс рН, как правило, не влияет. Кроме того, рН влияет на коррозионный процесс косвенно (за счет изменения растворимости продуктов коррозии и возможности образования защитных пленок).

Показатель кислотности среды – водородный показатель рН служит количественной характеристикой кислотности и щелочности растворов. Он показывает меру активности ионов водорода и вычисляется как отрицательный десятичный логарифм.

Показатель рН (концентрация ионов водорода) определяет характер раствора и отражает приблизительный результат всех действующих коррозионных элементов. При более высокой температуре чистая вода слегка кислая (при 50°C ее рН составляет 6,61). Коррозионная агрессивность воды уменьшается вместе с повышением уровня рН выше 7 (щелочная вода). Медленнее всего коррозия происходит при рН = 10. Если рН воды ниже 7, то это указывает на ее кислотность и агрессивность. В области при рН < 4, в которой имеет место выделение водорода, даже небольшое увеличение концентрации ионов водорода приводит к увеличению скорости коррозии в то время, как для области между рН = 4 и рН = 9 наблюдается практически равномерная скорость коррозии металла.

Различают 3 типа сред: кислая (рН < 7), нейтральная (рН = 7) и щелочная (рН > 7). Потенциал водородного электрода определяется по уравнению Нернста для реакции:  $\text{H}_2 - 2\text{e} \leftrightarrow 2\text{H}^+$ :

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2(\text{P})} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{H}^+]^2}{P_{\text{H}_2}}. \quad (1)$$

Стандартный потенциал  $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0$  принят за нуль.

$$\begin{aligned} \text{Тогда } E_{\text{H}^+/\text{H}_2(\text{P})} &= \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{[\text{H}^+]^2}{P_{\text{H}_2}} = 2,3 \frac{RT}{2F} \lg \frac{[\text{H}^+]^2}{P_{\text{H}_2}}; \\ E_{\text{H}^+/\text{H}_2} &= 0,059 \lg [\text{H}^+] - 0,028 \lg P_{\text{H}_2}. \end{aligned} \quad (2)$$

При стандартных условиях

$$P_{\text{H}_2} = 1 \text{ и } E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0,059 \lg [\text{H}^+]. \quad (3)$$



За водородный показатель рН принят отрицательный логарифм активности ионов водорода

$$\text{pH} = -\lg[H^+] \quad (4)$$

и  $E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0,059 \lg \text{pH}$

Для чистой воды ее диссоциация:  $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$  оценивается ионным произведением

$$\text{IP}_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14} \quad (5)$$

Тогда  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{\text{IP}_{\text{H}_2\text{O}}} = 1 \cdot 10^{-7}$  г-ион/л и рН нейтральной среды  $\text{pH} = -\lg 1 \cdot 10^{-7} = 7$

Для концентрации ионов водорода 1 г-ион/л (любая кислота с концентрацией ионов водорода 1 г-ион/л):

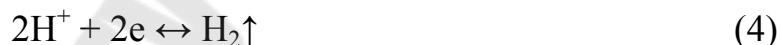
$$\text{pH} = -\lg 1 = 0.$$

В сильнощелочной среде, когда концентрация ионов водорода равна  $1 \cdot 10^{-14}$  г-ион/л,  $\text{pH} = -\lg 1 \cdot 10^{-14} = 14$

Рассмотрим влияние рН среды на коррозию железа. Механизм коррозии железа в зависимости от рН состоит в следующем.

В сильноокислых средах ( $\text{pH} = 0 \div 4$ ) железо окисляется прямым восстановлением ионов водорода:

Катодная стадия:



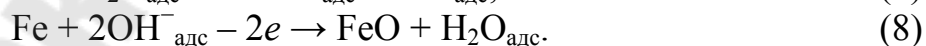
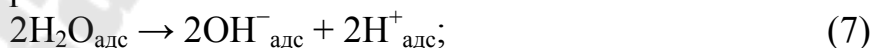
Анодная стадия:



Суммарно:



Исследованиями установлено, что при рН от 5 до 10 в анодной стадии коррозии железа каталитическое участие принимает сорбционная влага, диссоциированная на поверхности



На катодных участках происходит разряд сорбционных  $2\text{H}^+_{\text{адс}}$ -ионов:



Суммарно (7) + (8) + (9) реакции:



Образующая пленка FeO является достаточно прочной в этом диапазоне рН и обеспечивает пассивацию стали (рис. 2.4).

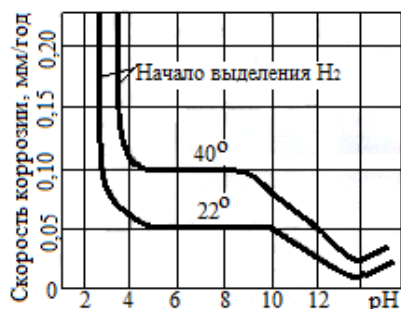


Рис. 2.4. Зависимость скорости коррозии железа в воде от рН (добавка HCl в кислой области и NaOH в щелочной области) при двух температурах.

В сильнощелочной среде конкурирующей реакцией становится кислородная коррозия:



Пассивация усиливается с ростом рН от 10 до 14.

При дальнейшем росте концентрации щелочи происходит растворение оксидной пленки:



и скорость коррозии возрастает (рис. 2.5).

По виду зависимости коррозия – кислотность предлагается делить все металлы на пять групп (рис. 2.5):

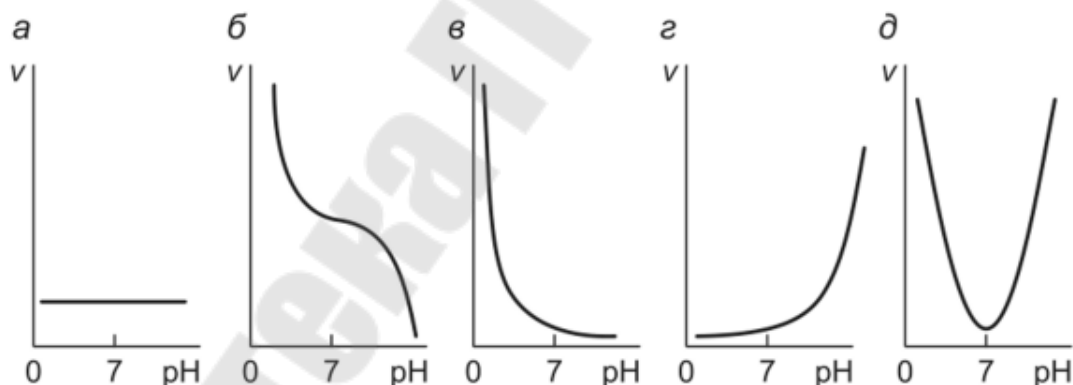


Рис. 2.5. Зависимость скорости коррозии от рН для металлов различных групп:

1) металлы (Au, Pt, Ag), устойчивые в кислой и щелочной средах, скорость коррозии которых не зависит от рН (рис. 2.5, а);

2) металлы (Mg, Mn, Fe), нестойкие в кислой среде и недостаточно стойкие в нейтральной среде, но устойчивые в сильно щелочной среде за счет образования пленки гидроксида (рис. 2.5, б);

3) металлы (Ni, Co, Cd), неустойчивые в кислой среде и устойчивые в нейтральной и щелочной средах (рис. 5 в);

4) металлы (Ta, Mo, W), коррозионно-стойкие в кислой среде и неустойчивые в щелочной среде, так как защитная оксидная пленка на их поверхности имеет кислый характер и легко растворяется в щелочных растворах (рис. 5 г);

5) металлы (Al, Zn, Sn), стойкие только в нейтральной среде за счет образования амфотерных гидроксидных пленок, одинаково хорошо растворяющихся в кислой и щелочной средах (рис. 5 д).

При температуре 25°C минимальное значение рН, при котором коррозия не протекает, составляет 6,5 для алюминия, 8,0 для свинца, 8,5 для олова, 11,5 для цинка и 14 для железа.

Для областей рН, в которых наблюдается ускорение коррозии, предложено рассчитывать скорость коррозии по уравнениям:

$$v = k' a_{\text{H}^+}^n; \quad v = k'' a_{\text{OH}^-}^m,$$

где  $k'$ ,  $k''$  – коэффициенты пропорциональности;  $a_{\text{H}^+}$ ,  $a_{\text{OH}^-}$  – активность водородных и гидроксильных ионов. Показатель  $n$  имеет следующие значения:  $n_{\text{Mg}} = 2$ ;  $n_{\text{Mn}} = 2$ ;  $n_{\text{Fe}} = 0,42$ ;  $n_{\text{Sn}} = 0,13$ .

## 2.4. Температура, давление

На механизм электрохимической коррозии, помимо основных, влияют дополнительные повышенная температура, давление, которые могут в значительной степени повлиять на разрушение материала.

**Температура.** Температура смачивающей железо жидкости заслуживает особого внимания, поскольку относящиеся к ней наблюдения в значительной мере касаются также теплоносителей систем отопления, т.е. воды и водяного пара. В целом повышение температуры обозначает подведение энергии, которая приводит к повышенной диссоциации, и в результате этого также увеличивается движение ионов. Это способствует общему увеличению скорости реакции, а, следовательно, увеличению скорости коррозии металла. При увеличении температуры на 1 К в результате повышенной диссоциации происходит уменьшение показателя рН на 0,01, что увеличивает влияние коррозии. Концентрация ионов водорода даже в нейтральной воде составляет при 100 °С около 6,12 по сравнению с 7,46 при 0 °С. Как при наличии кислорода, так и оксида углерода в горячей воде коррозия усиливается.

С повышением температуры скорость коррозии, как и многих химических процессов, возрастает, так как увеличивается скорость диффузии, растворимость продуктов коррозии и др. На рис. 2.6 показана характерная экспоненциальная кривая зависимости скорости коррозии от температуры. Наблюдаемая зависимость скорости коррозии от температуры может быть приближенно выражена уравнением

$$K = Ae^{-Q/RT},$$

где  $K$  – скорость коррозии;  $A$  – константа, зависящая от конкретных условий коррозии;  $Q$  – величина энергии активации, необходимой для ослабления связи внутри молекул и возбуждения их до способности реагирования с молекулами окружающей среды;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура.

Из уравнения видно, что скорость коррозии будет возрастать с повышением температуры и понижением энергии активации. Однако следует учитывать, что с повышением температуры уменьшается растворимость кислорода в воде.

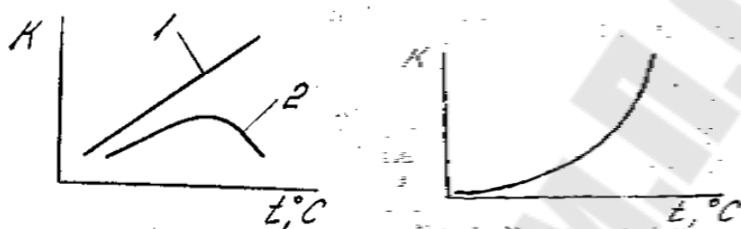


Рис. 2.6. Зависимость скорости коррозии железа в воде от температуры в закрытой и открытой системе

При комнатной температуре в открытой системе в 1 дм<sup>3</sup> воды содержится около 6 см<sup>3</sup> растворенного кислорода, а при температуре кипения кислорода в воде практически нет. Вследствие этого скорость коррозии железа в воде при повышении температуры будет зависеть от того, открыта или закрыта система (рис. 2.6). В закрытой системе, когда удаление кислорода из раствора затруднено, скорость коррозии изменяется пропорционально температуре. В открытой системе скорость коррозии железа растет с повышением температуры примерно до 70–80 °С, при дальнейшем повышении температуры растворимость кислорода значительно снижается и скорость коррозии железа в воде уменьшается.

**Давление.** Технологические процессы химических производств часто осуществляются при высоких давлениях. При увеличении давления повышается скорость коррозионных процессов, и в особенности, при одновременном повышении температуры. Основной причиной влияния давления на процесс коррозии является изменение растворимости газов и возникновение механических напряжений в металле.

## 2.5. Внешний электрический ток, радиация, микроорганизмы

Особым видом электрохимической коррозии следует считать коррозию за счет внешнего электрического тока. В качестве примера подобного вида разрушений можно привести коррозию трубопроводов с токопроводящими

жидкостями, нерастворимых анодов в электрохимических ваннах, подземных металлических сооружений.

Коррозия внешним током происходит при протекании через металл и электролит электрического тока от постороннего источника. В частности, внешними токами могут быть блуждающие токи различного происхождения. При коррозии внешним током имеют место процессы, аналогичные электролизу.

Внешний постоянный электрический ток может ускорять, но и замедлять коррозию. Увеличение скорости саморастворения металла при внешней поляризации называют *разностным эффектом*, а уменьшение скорости – *защитным эффектом*. Разностный эффект возникает при внешней анодной поляризации, а защитный эффект – при катодной.

Поляризация внешним переменным током усиливает коррозию, поскольку за время анодного полупериода ионизация (растворение) металла усиливается, а в катодном периоде обратный процесс (разряд ионов металла) не происходит.

Усиливают коррозию «блуждающие» токи, источником которых в почве часто является электрифицированный транспорт. При этом на расположенных поблизости подземных сооружениях (трубопроводы) наводится электрическое поле, которое инициирует коррозию металлоконструкций.

Радиация в большинстве случаев усиливает коррозию в 1,5–3 раза. В некоторых средах скорость разрушения металла увеличивается в еще большей степени. Так, при облучении в десятки раз возрастает скорость коррозии стали и меди в четыреххлористом углероде. Радиоактивное излучение не изменяет принципиально механизм коррозии, а оказывает влияние на кинетику коррозионного процесса. Изменение скорости коррозионного процесса под действием излучения обусловлено воздействием облучения на коррозионную среду; при этом образуются активные вещества ( $H_2O_2$ ,  $O_3$ , радикалы), являющиеся катодными деполяризаторами, ускоряющими катодный процесс.

Под воздействием микроорганизмов и продуктов их жизнедеятельности развивается биологическая коррозия. В основном она вызывается бактериями, находящимися в почве и водоемах. Биокоррозия наиболее интенсивна во влажный весенний период.

Аэробные бактерии, окисляющие серу, развиваются в кислой среде ( $pH = 0-6$ ); при этом образуется серная кислота, концентрация которой местами может достигать до 10 %. Железобактерии развиваются при  $pH = 4-10$ . Они поглощают железо и выделяют его нерастворимые соединения. Анаэробные бактерии развиваются при  $pH = 5-9$ .

Присутствие в морской воде различных микроорганизмов (бактерии, моллюски, кораллы и т.д.) обуславливает протекание биокоррозии металла. Из-за их нарастания и скопления на обшивке днищ судов и других его частях, к поверхности плохо подходит кислород, возникают различные неровности, происходит разрушение поверхности, усиленное коррозионное разрушение в щелях и зазорах.

Иногда обрастание металлоконструкции микроорганизмами имеет и положительный характер. Образовавшийся слой может тормозить коррозионный процесс. Вот, например, обрастание поверхности стали мидиями значительно тормозит коррозию сплава. Это явление объясняется значительным потреблением мидиями кислорода.

Кроме значительного влияния микроорганизмов на коррозионный процесс, их значительное скопление на днище морского судна может несколько тормозить его ход, при этом необходимо увеличивать мощность двигателей.

Морской биокоррозии наиболее часто подвергаются стали, сплавы на никелевой, алюминиевой основе, свинец, олово сплавы на их основе. Магний и цинк морской биокоррозии могут не подвергаться.

Наилучшим материалом для применения в условиях биокоррозии можно считать медь. Ее ионы токсичны и поверхность не обрастает.

### **3. ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ ВНУТРЕННЕЙ ПОВЕРХНОСТИ ТРУБОПРОВОДОВ**

#### **3.1. Основные причины возникновения коррозии внутренней поверхности трубопроводов. Классификация способов защиты трубопроводов от внутренней коррозии**

Появление коррозионных поражений внутренней поверхности связано со следующими факторами: структурой, составом, сплошностью и однородностью покровных пленок на внутренней поверхности трубы; микронеоднородностью металла; наличием щелей на поверхности металла (например, при непроваре монтажных сварных швов); участием в коррозионных процессах микроорганизмов (биокоррозия); уровнем местных механических напряжений в металле; агрессивной и абразивной средой, транспортируемой внутри магистральных трубопроводов.

Негативные последствия внутренней коррозии трубопроводов очевидны:

- разрушение трубопроводов изнутри;
- уменьшение времени между профилактическими осмотрами магистралей и ремонта;
- дополнительные затраты на замену оборудования и труб;
- полная или частичная остановка нефтеперерабатывающего комплекса.

Основными направлениями борьбы с коррозией внутренней поверхности магистральных трубопроводов является применение:

- различных технологических мероприятий;
- ингибиторов коррозии;
- высокоэффективных и экономичных и защитных покрытий (полимерные, силикатные, металлические, комбинированные);
- труб из коррозионностойких и неметаллических материалов.

К технологическим методам повышения надежности магистральных трубопроводов относятся:

а) регулирование (повышение) производительности и скорости потока перекачиваемой среды;

б) предварительная подготовка и очистка продукции скважин от примесей (механические, соли, сероводород, углекислый газ, кислород, сульфатовосстанавливающие бактерии (СВБ) и др.),

в) понижение цикличности перекачки, понижение температуры и др.

Другим методом защиты внутренней поверхности магистральных трубопроводов является использование ингибиторов коррозии. Их защитное действие обусловлено воздействием на кинетику электрохимических реакций, лежащих в основе коррозионного процесса. Механизм защитного действия связан, в первую очередь, с адсорбцией ингибиторов коррозии на границе металл – среда, т.е. с образованием на поверхности металлов защитных пленок.

В настоящее время в мире создано и запатентовано несколько тысяч индивидуальных химических соединений и их смесей, применяемых в качестве ингибиторов коррозии. В зависимости от характера среды, в которой протекает коррозия, различают ингибиторы для жидких сред и атмосферных условий. В свою очередь, ингибиторы для жидких сред разделяют на ингибиторы кислотной коррозии, нейтральных растворов и растворов щелочей. По агрегатному состоянию ингибиторы подразделяются на жидкие и твердые, по растворимости – на водорастворимые, углеводородорастворимые, смешанные. Возможно одновременное применение водоуглеводородорастворимых, а также комбинированных ингибиторов.

К ингибиторам предъявляют следующие требования: растворимость в углеводородах и способность образовать устойчивую эмульсию или суспензию в водной среде. При этом ингибитор должен обеспечивать защиту внутренних стенок трубопроводов от агрессивного воздействия сероводорода и хлористого водорода при относительно высоких температурах.

При высоких температурах большинство высокоэффективных ингибиторов коррозии сохраняют, а в некоторых случаях повышают защитный эффект. Основная доля ингибиторов, используемых в настоящее время для защиты оборудования в нефтяной и газовой промышленности, представлена органическими азотсодержащими соединениями с длинными углеродными цепями. Большинство ингибиторов является продуктами переработки отходов нефтехимической промышленности. Это высокомолекулярные органические соединения, обладающие сложными строениями и структурами и способные образовывать на поверхности металла структурно-механический барьер, экранирующий металл от воздействия коррозионно-агрессивной среды.

На промысловых нефтепроводах ингибиторы можно применять на более поздней стадии эксплуатации трубопровода, когда возрастает обводненность добываемой нефти. Ингибиторы могут быть поданы в агрессивную среду в любом месте функциональной системы без существенного изменения технологического процесса транспорта нефти. Выбор ингибиторов для нефтепроводов зависит от степени обводненности продукции скважин. При обводненности до 30 % предпочтение отдается ингибиторам, растворимым в

водной фазе. С увеличением содержания воды в нефти более эффективны пленкообразующие ингибиторы.

Эффективность ингибиторов коррозии зависит от многих факторов, однако очень важным условием является необходимость того, чтобы ингибитор достиг поверхности защищаемого металла и адсорбировался на ней. Низкая концентрация ингибитора может скорее привести к ускорению коррозии, чем к ее замедлению.

Применение ингибиторов – это дорогостоящая защита трубопроводов от коррозии, которая требует строгого соблюдения технологического режима.

### **3.2. Внутренние защитные покрытия трубопроводов**

Одним из наиболее перспективных способов защиты внутренней поверхности магистральных трубопроводов от коррозии является применение эффективных защитных покрытий.

Качественные покрытия не только экранируют металлические стенки труб от коррозионного воздействия перекачиваемой среды, но также предотвращают отложение солей и парафина, защищают от абразивного износа, обеспечивают чистоту перекачиваемого продукта, снижают гидравлические потери, уменьшают энергетические затраты, увеличивают пропускную способность трубопровода и снижают металлоемкость сооружения за счет применения тонкостенных труб.

Изоляция внутренней поверхности труб позволяет уменьшить мощность, необходимую для перекачки продукции на 5 – 15 %, а в некоторых случаях и до 35 %, почти на 90 % сокращаются также расходы на очистку трубопроводов в процессе их эксплуатации.

Наиболее распространенные покрытия, применяемые в настоящее время можно разделить на три основные группы: силикатные, полимерные и комбинированные.

Из силикатных материалов применяются стеклоэмалевые и цементные покрытия.

Полимерные материалы в зависимости от физического состояния в процессе их нанесения подразделяются на лакокрасочные материалы, представляющие собой растворы полимеров; порошковые материалы, наносимые в виде расплавов; пленочные.

Из рассмотренной группы материалов, применяемых для получения покрытий, наибольшее применение для внутренней защиты труб нефтяного сортамента нашли лакокрасочные материалы на основе эпоксидных, фенолформальдегидных и виниловых смол, а также полиэтиленовые и полипропиленовые покрытия.

Разработаны и широко применяются за рубежом комбинированные материалы, например в США применяются качественные и весьма перспективные (в случае снижения стоимости) полимерцементные покрытия.



Противокоррозионное покрытие из лакокрасочных материалов в большинстве случаев представляет собой многослойную систему, состоящую из грунтовочных и покрывных слоев.

В настоящее время для внутренней защиты труб нефтяного сортамента как в России, так и за рубежом нашли применение эпоксидные покрытия и лакокрасочные материалы на основе низкомолекулярных эпоксидных смол ЭД-20 и ЭД-16.

Эпоксидные и лакокрасочные материалы, модифицированные полисульфидами, имеют повышенную вязкость, эластичны и устойчивы в кислых средах.

В последние годы в отечественной промышленности и за рубежом для покрытия внутренней поверхности труб все более широкое применение находят покрытия из порошковых полимерных материалов. Это объясняется их следующими преимуществами по сравнению с традиционными лакокрасочными материалами:

- имеется широкий выбор порошковых полимерных материалов с высокими физико-химическими и механическими свойствами;
- нет необходимости использовать растворители, что значительно улучшает условия труда и позволяет получить однослойные покрытия заданной толщины;
- порошки технологичны и позволяют получить покрытия высокого качества;
- возможна полная автоматизация и механизация процесса нанесения покрытий;
- при нанесении порошков снижаются потери материала.

Для защиты внутренних поверхностей труб применяют порошковый полиэтилен, эпоксидные порошковые материалы и пентопласт. Пентопласт обладает высокой износостойкостью, высокой химической и эрозийной стойкостью.

Все порошковые материалы наносятся на предварительно очищенную и подогретую до 300°C поверхность. Эпоксидные порошковые покрытия занимают ведущее место среди других порошковых материалов: в США – 35 %, в Великобритании – 22 %, в России – 25 %.

Запатентован метод защиты внутренней поверхности труб от коррозионного воздействия агрессивных жидкостей. Способ заключается в установке внутрь трубы тонкостенной оболочки из нержавеющей стали и подачи сжатого воздуха под давлением, после чего она, деформируясь, плотно прилегает к внутренней поверхности основной трубы.

В ФРГ широко применяется полиэтиленовое покрытие толщиной от 1,5 до 4 мм для внутренней и наружной поверхности стальных труб диаметром от 100 до 1500 мм. Преимущественным методом нанесения покрытия является распыление порошка на поверхность трубы предварительно нагретой газовой горелкой до 270 – 320°C. Также для защиты внутренних стенок трубопроводов в ФРГ используется сульфатный цемент. Находит применение и внутреннее

эмалирование труб. Эмаль наносится при температуре 890°C, поэтому применяется только для труб, материал которых не изменяет своих характеристик при указанной температуре.

Для противокоррозионной защиты внутренней поверхности трубопроводов, по которым перекачивается газ, содержащий сероводород, обычно используются эпоксидные покрытия. Однако на практике наблюдаются случаи отслоения подобных покрытий в результате накопления продукта коррозии между стальной поверхностью и эпоксидной пленкой. Особенно часто это происходит в присутствии сероводорода, который проникает через эпоксидное покрытие. В связи с этим в Японии разработано эпоксидное покрытие с ингибиторной присадкой, которое обладает повышенной адгезией к стали и обеспечивает эффективную защиту изолированной поверхности от коррозии. Адгезия эпоксидного покрытия к стальной поверхности обеспечивается в том случае, если ингибитор используется в качестве праймера, которым покрывается изолируемая стальная поверхность.

Наиболее эффективным и износостойким для внутренней облицовки трубопроводов, транспортирующих высокоабразивные материалы, является полиуретан. Исследования и расчеты показали, что срок службы внутреннего покрытия из полиуретана толщиной 6 мм достигает 20 лет. Для нанесения полиуретана на внутреннюю поверхность трубы разработан специальный агрегат, формирующий слой полиуретана в трубах длиной до 6 м.

Одним из материалов, успешно применяемых для внутренней изоляции трубопроводов, является цемент. Как показывает опыт, трубы, внутренняя поверхность которых защищена от коррозии цементной обмазкой не поддаются коррозионному воздействию агрессивных, перекачиваемых сред в течение 50 лет и более. Этот способ защиты широко применяется в Великобритании – особенно для трубопроводов из чугунных труб. В последние годы разработаны эффективные методы нанесения защитных изоляционных покрытий в полевых условиях, что особенно важно при проведении ремонтных работ. Перед нанесением цементного покрытия производится тщательная зачистка рабочей поверхности. Известны цементные композиции с добавками глины, молотого песка, асбеста, извести. Для улучшения механических свойств покрытия рекомендовано введение волокнистых материалов типа асбеста, стекловолокна и других неорганических и органических волокон.

Технология нанесения защитных покрытий на внутреннюю поверхность труб включает следующие последовательно проводимые операции:

- входной контроль качества труб;
- предварительный нагрев труб для сушки или термообезжиривания;
- очистка внутренней поверхности с созданием требуемой чистоты и шероховатости с использованием щеток, пескоструйной или дробеструйной очистки;
- нагрев труб до заданной температуры (при необходимости);
- нанесение и формирование защитного покрытия;
- контроль качества защитного покрытия;

- ремонт мест повреждения покрытия;
- маркировка труб.

Использование внутренних покрытий в трубопроводах, по которым перекачиваются газообразные и жидкие продукты, оправдывает себя с экономической точки зрения. Срок окупаемости при этом составляет от 3 до 5 лет. Главное назначение внутренней изоляции заключается в снижении потерь напора на трение и в снижении интенсивности внутренней коррозии. Как правило, внутренняя изоляция позволяет увеличить производительность трубопровода на 5 – 10 %, хотя на практике были отмечены случаи, когда применение внутренней изоляции трубопроводов небольших диаметров приводило к увеличению производительности на 25 %. Дополнительным преимуществом внутренней изоляции является существенное снижение интенсивности образования парафинистых отложений на стенках трубопроводов. Опыт эксплуатации ряда нефтепроводов свидетельствует о том, что благодаря внутренним покрытиям расходы на очистку нефтепроводов сокращаются на 75 %.

Практика показывает, что даже тщательно выполненное изоляционное покрытие в процессе эксплуатации стареет: теряет свои диэлектрические свойства, водостойчивость, адгезию, в покрытиях остается некоторое количество незамеченных при проверке дефектов. Следовательно, изоляционные покрытия не гарантируют необходимой защиты подземных трубопроводов от коррозии. Исходя из этого, защита трубопроводов от подземной коррозии независимо от условий эксплуатации должна осуществляться комплексно: защитными покрытиями и средствами электрохимической защиты (ЭХЗ).

## **4. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ**

**4.1. Теоретические основы протекторной и катодной защиты. Критерии защиты. Вторичные явления при катодной защите. Комплексная защита. Покрытия, применяемые в случае катодной защиты**

*Теоретические основы протекторной и катодной защиты. Критерии защиты. Вторичные явления при катодной защите.* Эффективная защита газопровода от коррозии может быть достигнута только при комплексном применении изоляционных покрытий и электрохимической защиты (катодной, анодной, протекторной, электродренажной). Методы, в основе которых используется электрический ток и электрохимические реакции ионообменного типа, относятся к активной защите трубопроводов от коррозии.

Суть электрохимической защиты заключается в следующем. К готовому металлическому изделию извне подключается постоянный ток (источник постоянного тока или протектор). Электрический ток на поверхности защищаемого изделия создает катодную поляризацию электродов микрогальванических пар. Результатом этого является то, что анодные участки

на поверхности металла становятся катодными. А вследствие воздействия коррозионной среды идет разрушение не металла конструкции, а анода.

В зависимости от того, в какую сторону (положительную или отрицательную) смещается потенциал металла, электрохимическую защиту подразделяют на анодную и катодную.

Принцип действия электрохимической защиты заключается в катодной поляризации металлической конструкции до уровня «защитного» потенциала, под которым понимается потенциал наиболее анодных участков. При этом на защищаемой поверхности будут протекать только катодные процессы. Механизм электрохимической защиты может быть упрощенно представлен следующим образом.

Металл, погруженный в электролит, представляет собой многоэлектронную систему, состоящую из множества пространственно разделенных и электрически замкнутых между собой анодных и катодных участков. Это объясняется тем, что металл имеет электрохимическую гетерогенную структуру, обусловленную химической природой металла, состоянием его поверхности, различными внешними воздействиями. Схематически эту поверхность можно представить в виде одного общего анода и одного общего катода, соединенных электрически. Коррозия происходит вследствие ионизации металла на анодном участке.

Если к погруженному в электролит металлу присоединить другой металл с более отрицательным потенциалом, чем потенциал анодной реакции, то вследствие катодной поляризации потенциалы анодных и катодных участков защищаемого металла выравниваются и металл становится общим катодом. В этой новой гальванической паре растворяется присоединенный металл с низким электродным потенциалом, т.е. новый анод; при этом исключаются условия для перехода ионов защищаемого металла в раствор и коррозионный процесс прекращается (катодная защита с расходуемыми анодами).

Электрический ток, необходимый для защиты, может быть получен не только от работы гальванической пары, но и от внешнего источника тока. Защищаемая металлоконструкция присоединяется в этом случае к отрицательному полюсу источника постоянного тока, а к положительному полюсу присоединяется анод, изготовленный, как правило, из малорастворимого материала. Такая защита называется катодной защитой наложенным током.

При использовании электрохимической катодной защиты двух указанных видов (с расходуемыми анодами и наложенным током) достигается эффективная защита, как от общей коррозии, так и специфических видов коррозионных разрушений (коррозионное растрескивание, контактная, питтинговая, межкристаллитная, селективная и др.).

Критерием электрохимической защиты является потенциал металла или величина смещения от его стационарного значения. Эти величины позволяют судить о скорости коррозии и степени защиты. Существуют минимальные и максимальные критерии защиты. Под минимальными понимают минимально

допустимые значения потенциала или смещения потенциала, при которых коррозия прекращается или уменьшается до допустимых пределов. Общеизвестным в мировой практике критерием защиты является минимальный защитный потенциал, который принимают равным  $U_{\text{защ. min}} = -0,85 \text{ В}$  (по медносульфатному электроду сравнения). Экспериментально доказано, что при таком защитном потенциале скорость коррозии становится пренебрежимо малой с практической точки зрения.

Максимальные критерии защиты вводятся для того, чтобы избежать водородного охрупчивания высокопрочных металлов, перезащиты алюминиевых сплавов, разрушения лакокрасочных покрытий при выделении газообразного водорода и других негативных последствий. При больших токах поляризации и, следовательно, больших защитных потенциалах, как уже отмечалось, выделяется газообразный водород. Возникая в порах изоляции и в пазухах, он способен собираться в пузыри и создавать разрушающее давление. Микропузыри, если в них большое давление, могут вызвать дальнейшее разрушение изоляции. Отслоение изоляции – основная опасность, связанная с большими отрицательными потенциалами.

**Комплексная защита. Покрытия, применяемые в случае катодной защиты.** Качественная антикоррозийная защита трубопроводов базируется на совместном применении методов пассивной защиты газопровода от коррозии и мер активной защиты, в частности, в применении катодной защиты от коррозии трубопроводов или анодной защиты трубопроводов. Пассивная защита заключается в нанесении изоляционного слоя, препятствующего контакту трубопровода с окружающей средой. Во время проведения операций по активной – катодной защите трубопроводов между поверхностью труб и окружающим грунтом пропускается электрический ток, в результате чего существенно снижается скорость коррозии материала. Применение пассивных и активных методов обеспечивает комплексную защиту трубопроводов.

Существуют следующие способы защиты трубопроводов от коррозии:

- пассивный (использование особых методов укладки магистрали, нанесение защитных покрытий);
- активный (электрохимическая защита трубопроводов от коррозии);
- уменьшение агрессивности среды.

Каждый из методов используется исходя из типа трубопровода, способа его установки и взаимодействия с внешней и внутренней средой. Классический вариант комплексной защиты: защитные покрытия плюс катодная поляризация. Для комплексной защиты используют несколько способов, что гарантирует длительный срок эксплуатации оборудования при значительных нагрузках в непосредственном контакте с агрессивными средами.

Для защиты от коррозии используют металлические покрытия. По характеру защитного действия различают анодные и катодные покрытия. К анодным покрытиям относятся такие покрытия, в которых покрываемый металл обладает в данной среде более отрицательным электродным потенциалом (оцинкованное железо). К катодным относятся покрытия из менее

активных металлов (луженое железо, никелевое покрытие железа). Пока слой, покрывающий основной металл, полностью изолирует его от воздействия окружающей среды, принципиального различия между этими двумя видами покрытий нет. При нарушении целостности покрытия создаются совершенно различные условия. В порах цинкового покрытия на железе при образовании микрогальваноэлемента цинк является анодом, а железо – катодом. Цинк растворяется в электролите, а железо не будет разрушаться до тех пор, пока сохраняется цинковое покрытие. Никелевое покрытие на железе – катодное. При образовании микрогальваноэлемента железо выполняет роль анода и разрушается.

**4.2. Протекторная защита трубопроводов и резервуаров. Принцип работы протекторной защиты. Материалы протекторов и их электрохимическая характеристика. Активаторы. Форма и размеры протекторов, их монтаж**

*Протекторная защита трубопроводов и резервуаров. Принцип работы протекторной защиты.*



*Рис. 4.1.* Внутренняя ЭХЗ трубопровода с применением протекторов

Принципиальная схема протекторной защиты изображена на рис. 4.2.

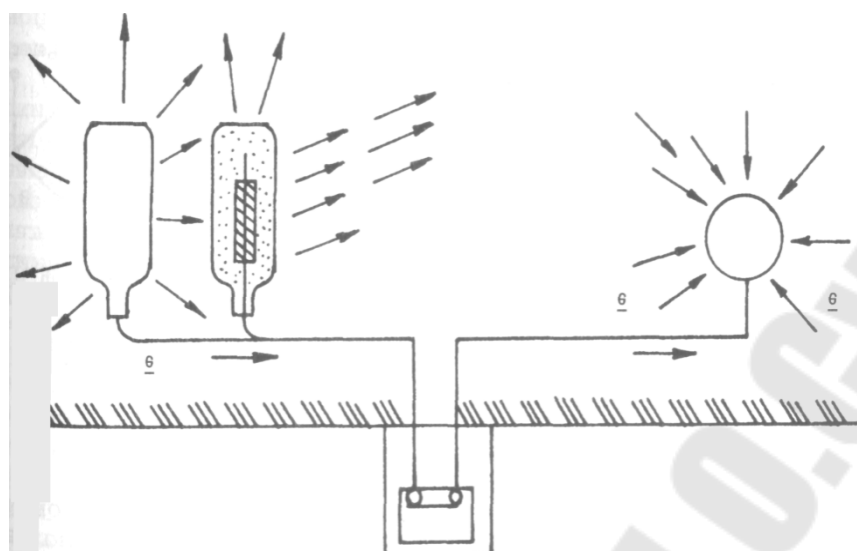


Рис. 4.2. Принципиальная схема протекторной защиты

Принцип действия протекторной защиты аналогичен работе гальванического элемента.

Два электрода (трубопровод и протектор, изготовленный из более электроотрицательного металла, чем сталь) опущены в почвенный электролит и соединены проводником. Так как материал протектора является более электроотрицательным, то под действием разности потенциалов происходит направленное движение электронов от протектора к трубопроводу по проводнику. Одновременно ион-атомы материала протектора переходят в раствор, что приводит к его разрушению. Сила тока при этом контролируется с помощью контрольно-измерительной колонки.

Таким образом, разрушение металла все равно имеет место, но не трубопровода, а протектора.

Протекторная защита является разновидностью катодной защиты. Ее применяют там, где нет линии электропередач, а ее строительство неэффективно или не возможно. Протекторная защита – способ защиты сооружения принудительной катодной поляризацией с помощью подключения к нему электродов из металла, обладающего в данной среде наиболее отрицательным потенциалом, чем потенциал металла сооружения.

Протекторная защита применяется только против кислородной коррозии металлов в воде (пресной и соленой) и грунте.

Необходимый для защиты электродный поляризационный ток создает электрохимический элемент, в котором роль катода играет металл защищаемого сооружения, а роль анода – более электроотрицательный металл (магний, цинк и их сплавы).

На рис. 4.3 приведена более подробная схема протекторной защиты трубопровода.

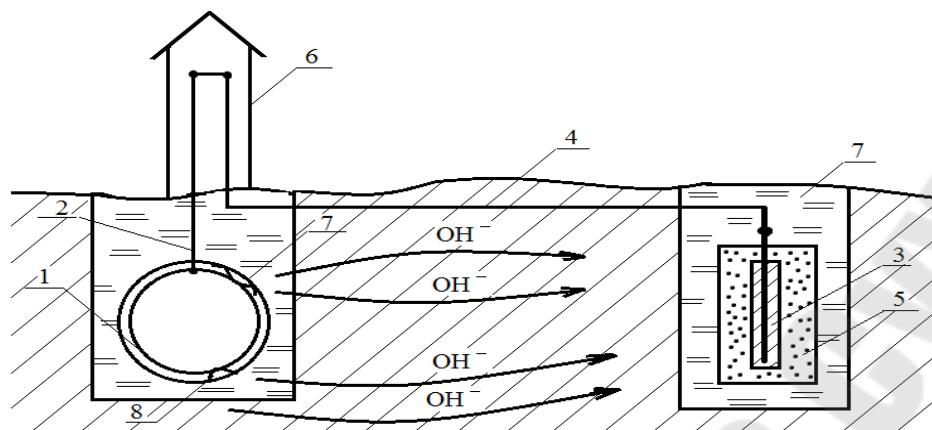
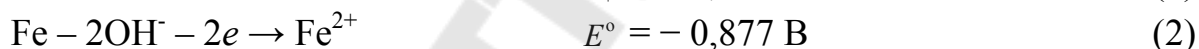
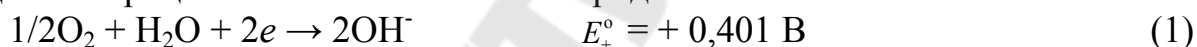
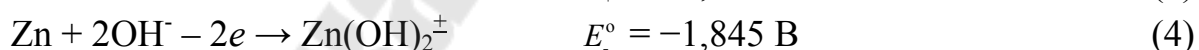
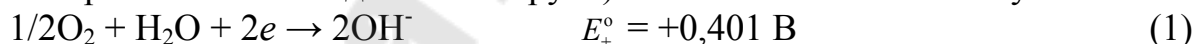


Рис. 4.3. Схема установки протекторной защиты трубопровода в земле: 1 – изолированная труба; 2 – приваренный стальной провод в изоляции; 3 – Zn (Mg) – протектор с залитым стальным проводом; 4 – соединительный кабель; 5 – активатор; 6 – контрольно-измерительная колонка; 7 – катодный участок; 8 – анодный участок

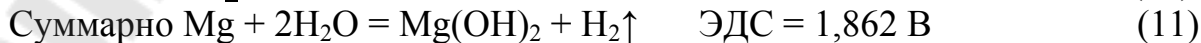
Защищаемый от коррозии металл должен иметь хорошее защитное покрытие (полимерную изоляцию). В местах дефекта изоляции образуются микро- и макрогальванические коррозионные элементы. При отсутствии защиты на анодных участках этих элементов происходит окисление стали, а на катодных – процесс восстановления кислорода:



Zn-протектор в кислородсодержащей нейтральной среде (маломинерализованная вода и почвогрунт) окисляется по механизму:



Более электроотрицательные металлы (Al и Mg) окисляются водой по механизмам:



Механизм защиты металлов от коррозии с помощью протектора аналогичен механизму катодной защиты внешним током. Между защищаемым металлом и протектором протекает электрический ток. При этом поверхность защищаемого металла поляризуется катодно, его потенциал смещается в отрицательную сторону, что приводит к ослаблению работы локальных



анодных участков или к их превращению в катодные, т.е. уменьшению или полному прекращению коррозионного процесса. Полное прекращение коррозии защищаемой конструкции наступает при достижении потенциала, равного или меньшего равновесному потенциалу железа в воде или грунте, т.е.  $E_{\text{защ}} \leq E_{\text{Fe}}$ . Анодный материал на протекторе при работе постепенно окисляется. После полного его окисления или потери контакта с защищаемым металлом, протектор необходимо заменить или восстановить его контакт с защищаемым металлом.

Требования, определяющие пригодность протекторных металлов и сплавов, следующие: достаточно высокий отрицательный потенциал в данной среде; равномерность анодного растворения, незначительное саморастворение; малая анодная поляризация, высокая практическая токоотдача; недефицитность, низкая стоимость.

Образующиеся по реакции на защищаемых участках трубы ионы  $\text{OH}^-$  отводятся в грунт и доставляются в зону протектора.

Протектор и защищаемая труба образуют единую электрохимическую систему вместе с почвогрунтом.

Протектор работает эффективно, если переходное сопротивление между ним и окружающей средой невелико. В процессе работы протектор, например цинковый, может покрываться слоем нерастворимых продуктов коррозии, которые изолируют его от окружающей среды и резко увеличивают переходное сопротивление. Для борьбы с этим явлением протектор помещают в наполнитель – смесь солей, которая создает вокруг него определенную среду, облегчающую растворение продуктов коррозии и повышающую эффективность, и стабильность работы протектора в грунте. Действие протектора ограничивается определенным расстоянием. Максимально возможное удаление протектора от защищаемой конструкции называется радиусом действия протектора. Он зависит от ряда факторов, важнейшими из которых являются: электропроводность среды, разность потенциалов между протектором и защищаемой конструкцией, поляризационные характеристики. С увеличением электропроводности среды защитное действие протектора распространяется на большее расстояние.

Основные достоинства протекторной защиты: независимость от источника тока, простота монтажа, возможность применения локальной защиты, незначительное влияние на соседние конструкции.

К недостаткам протекторной защиты относятся:

- безвозвратная потеря металла протектора;
- необходимость периодической замены протекторов;
- загрязнение окружающей среды продуктами коррозии протектора и солями-активаторами;
- сравнительно небольшой ток защиты и небольшая зона действия (сотни метров);

Как правило, протекторы устанавливаются группами, т.к. одного бывает недостаточно для обеспечения защитной зоны до 100 м и более.

Применяют также протяженные прутковые протекторы, представляющие собой биметаллический пруток с оболочкой из магниевое сплава и стальным оцинкованным контактном стержнем диаметром 4 мм, проходящим по центру прутка. Протекторы выпускаются длиной до 1000 м.

Рассмотрим основные показатели протекторной защиты. С течением времени от подключения протектора к защищаемому объекту происходит расходование металла протектора и снижается защитный ток. Это требует периодического контроля, как за током защиты, так и за потенциалом трубы. Величина тока защиты должна быть такой, чтобы потенциал трубы был не ниже  $-0,85$  В (по медно-сульфатному электроду сравнения).

Кроме расхода протектора на защиту стали (на связывание  $O_2$  по реакции 1) имеет место его расход на собственную коррозию (саморастворение) в грунте.

Поэтому для протектора применяется коэффициент полезного использования

$$K_{\text{п.и}} = \frac{\Delta m_{\text{пол}}}{\Delta m_{\text{общ}}} 100, \% \quad (12)$$

где  $\Delta m_{\text{пол}}$  – масса протектора, расходуемая на выработку тока защиты 5 кг (г);  $\Delta m_{\text{общ}}$  – общий расход массы металла протектора, кг (г).

Средний ток защиты 5 может быть измерен за время эксплуатации ( $\tau$ ).  $\Delta m_{\text{пол}}$  вычисляется по закону Фарадея

$$\Delta m_{\text{пол}} = q_{\text{прот}} \cdot \bar{J}_3 \cdot \tau, \quad (13)$$

где  $q = \frac{A}{zF}$  – электрохимический эквивалент протектора (для цинка – 1,22 г/А·ч, для магния – 0,454 г/А·ч).

Эффективность протекторной защиты ( $Z$ , %) стали определяется по формуле

$$Z = \frac{K_m^o - K_m^3}{K_m^o} 100, \% \quad (14)$$

$K_m^o$ ,  $K_m^3$  – массовые показатели коррозии стали без защиты и с защитой, г/см<sup>2</sup>·ч.

Эффективность протекторной защиты оценивается при выборе материала протектора или активатора. При этом исследования могут быть выполнены как в реальном грунте (натурные исследования), так и в лаборатории в модельных грунтах или растворах.

#### ***Материалы протекторов и их электрохимическая характеристика.***

Каждый протектор имеет свой радиус защитного действия, который определяется максимально возможным расстоянием, на которое можно удалить протектор без потери защитного эффекта. Применяется протекторная защита чаще всего тогда, когда невозможно или трудно и дорого подвести к конструкции ток.

Протекторы используются для защиты сооружений в нейтральных средах (морская или речная вода, воздух, почва и др.).

Для изготовления протекторов используют такие металлы: магний, цинк, железо, алюминий. Чистые металлы не выполняют в полной мере своих защитных функций, поэтому при изготовлении протекторов их дополнительно легируют.

*Железные протекторы* изготавливаются из углеродистых сталей либо чистого железа.

*Цинковые протекторы.* Цинковые протекторы содержат около 0,001–0,005 % свинца, меди и железа, 0,1–0,5 % алюминия и 0,025–0,15 % кадмия. Протекторы из цинкового сплава полностью взрывопожаробезопасны, что позволяет их применять на объектах, к которым предъявляются жесткие требования по взрывопожаробезопасности. Кроме того, при их анодном растворении не образуются продукты, загрязняющие рабочую среду. Опыт показывает, что в песчано-парафинистых отложениях на днищах резервуаров из-за их невысокой электропроводности анодной активности алюминиевого сплава недостаточно. Поэтому, учитывая, что протекторы из цинкового сплава имеют более высокий рабочий потенциал, чем протекторы из алюминиевого сплава, для защиты от коррозии внутренней поверхности нефтяных резервуаров, в первую очередь, днищ и нижних поясов, наиболее рационально применять протекторы из цинкового сплава. Цинковые протекторы применяют для защиты изделий от морской коррозии (в соленой воде). Если цинковый протектор эксплуатировать в слабосоленой, пресной воде, либо почвах – он достаточно быстро покрывается толстым слоем оксидов и гидроксидов.

*Протектор магниевый.* Наиболее распространенными протекторами являются магниевые, потенциал которых  $E_{пр}$  до подключения их к трубопроводу составляет – 1,6 В. Минимальный расчетный защитный потенциал  $E_{min\ p}$  составляет, так же, как и для катодной защиты – 0,85 В, естественный потенциал трубопровода по отношению к медносульфатному электроду сравнения  $E_{ест} = -0,55$  В. Для повышения эффективности работы протектора его погружают в специальную смесь солей, называемую активатором. Сплавы для изготовления магниевых протекторов легируют 2–5 % цинка и 5–7 % алюминия. Количество в сплаве меди, свинца, железа, кремния, никеля не должно превышать десятых и сотых долей процента.

Протектор магниевый используют в слабосоленых, пресных водах, почвах. Протектор применяется в средах, где цинковые и алюминиевые протекторы малоэффективны. Важным аспектом является то, что протекторы из магния должны эксплуатироваться в среде с рН 9,5–10,5. Это объясняется высокой скоростью растворения магния и образованием на его поверхности труднорастворимых соединений. Магниевый протектор опасен, т.к. является причиной водородного охрупчивания и коррозионного растрескивания конструкций. Из-за высокого рабочего потенциала магниевых протекторных сплавов (–1,45 В по хлорсеребряному электроду сравнения) происходит быстрый износ протекторов и поэтому не представляется возможным с помощью этих протекторов осуществить защиту на приемлемый для практики длительный срок. Следует отметить также, что у магния и магниевых сплавов, в отличие от цинка и алюминия, отсутствует поляризация, сопровождаемая уменьшением токоотдачи. Нежелательно применение магниевых протекторов для защиты внутренней

поверхности танков, резервуаров других емкостей для хранения, отстоя или перевозки нефти и нефтепереработки, так как магниевые протекторы являются крайне взрывопожароопасными (при соударении магния со сталью образуются искры), а при работе магниевых протекторов выделяется газообразный водород, который сам способен создавать взрывопожароопасную среду. Наиболее выгодно применение магниевых протекторов для защиты трубопроводов, днищ резервуаров снаружи, металлоконструкций, работающих в среде пресной воды, атмосферных условиях, зонах переменного смачивания и грунтах с высоким удельным сопротивлением.

*Алюминиевые протекторы.* Алюминиевые протекторы – короткозамкнутые протекторы из сплава с повышенной анодной активностью предназначены для защиты днищ резервуаров, подверженных накоплению песчанопарафиновых отложений, удельная электропроводность которых значительно ниже, чем у пластовых вод. Алюминиевые протекторы содержат добавки, которые предотвращают образование окислов алюминия. В такие протекторы вводят до 8 % цинка, до 5 % магния и десятые-сотые доли кремния, кадмия, индия, таллия. Применение таких сплавов позволяет также обеспечить защиту конструкции при наличии в агрессивной среде сульфатвосстанавливающих бактерий, присутствующих в нефти практически всегда. Браслетные алюминиевые протекторы позволяют защитить сварные стыковые соединения промышленных трубопроводов, которые наиболее уязвимы для коррозии. Алюминиевые протекторы эксплуатируются в прибрежном шельфе и проточной морской воде.

Из сопоставления свойств магния, алюминия и цинка видно, что из рассматриваемых элементов магний обладает наибольшей электродвижущей силой. В то же время одной из наиболее важных практических характеристик протекторов является коэффициент полезного действия, показывающий долю массы протектора, использованной на получение полезной электрической энергии в цепи. КПД протекторов, изготовленных из магния и магниевых сплавов, редко превышают 50 % в, в отличие от протекторов на основе Zn и Al с К.П.Д. 90 % и более.

Таблица 4.1

**Физико-химические свойства металлов,  
используемых в качестве протекторов**

Показатели	Магний	Цинк	Алюминий
Относительная молекулярная масса	24,32	65,38	26,97
Валентность	2	2	3
Электрохимический эквивалент, кг/(А год)	3,97	10,7	2,94
Токоотдача, (А год)/кг	2200	820	2980
Равновесный электродный потенциал по нормальному водородному электроду, В	-2,34	-0,76	-1,67



Рис. 4.4. Примеры магниевых протекторов

**Активаторы.** Обычно протекторные установки применяются для катодной защиты трубопроводов, не имеющих электрических контактов со смежными протяженными коммуникациями, отдельных участков трубопроводов, а также резервуаров, стальных защитных кожухов (патронов), подземных резервуаров и емкостей, стальных опор и свай, и других сосредоточенных объектов. В то же время протекторные установки очень чувствительны к ошибкам в их размещении и комплектации. Неправильный выбор или размещение протекторных установок приводит к резкому снижению их эффективности.

Повышение эффективности действия протекторной установки достигается погружением его в специальную смесь солей, называемую активатором (он же – наполнитель). Непосредственная установка протектора в грунт менее эффективна, чем в активатор.

Назначение активатора следующее:

- снижение собственной коррозии;
- уменьшение анодной поляризуемости;
- снижение сопротивления растеканию тока с протектора;
- устранение причин, способствующих образованию плотных слоев продуктов коррозии на поверхности протектора.

При использовании активатора обеспечивается стабильный во времени ток в цепи «труба-протектор» и более высокое значение КПД (срока службы протектора).

Активатор готовится путем смешения сухих солей и глины с водой до вязкой консистенции по рецептам.

На один протектор необходимо готовить 65–70 кг активатора.

### Заполнители и электродные потенциалы протекторов из различных материалов

Материал протектора	Состав заполнителя		Электродный потенциал, В
	Ингредиенты	%	
Магний	MgSO <sub>4</sub>	25	-1,7
	CaSO <sub>4</sub>	25	
	Глина	50	
Алюминий	Ca(OH) <sub>2</sub>	25	-1,47
	NaCl	25	
	Глина	50	
Цинк	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	25	-1,2
	CaSO <sub>4</sub>	25	
	Глина	50	

**Форма и размеры протекторов, их монтаж.** Магниевый протектор обычно представляет собой монолитный цилиндр или удлиненный блок D-образного сечения, в центре которого по продольной оси заправлен стальной сердечник в виде стержня. Через этот стержень осуществляется электрический контакт протектора с проводником, подключаемым к защищаемому трубопроводу. Протекторы могут быть с выводами сердечника в обоих торцах. Такая конструкция позволяет осуществлять их монтаж в случае применения нескольких протекторов в виде гирлянд с вертикальной или горизонтальной установкой. Конструкция прутковых (ленточных) магниевых протекторов применяется при защите магистральных трубопроводов от коррозии в грунтах с удельным электрическим сопротивлением грунта ( $\rho_{гр}$ ) до 300 Ом·м. В середине прутка запрессован стержень из стальной оцинкованной проволоки, используемой для армирования и обеспечения контакта

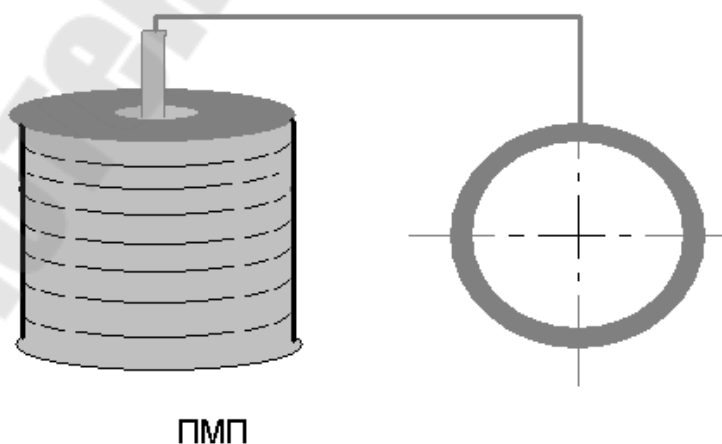


Рис. 4.5. Конструкция пруткового магниевых протектора.

### Типы и размеры магниевых прутковых протекторов

Тип протектора	Вид сечения	Площадь, м <sup>2</sup>	Размеры, мм			Масса 1 м протектора, кг
			a	b	d	
ПМП 20X10		200	20	10	–	0,35
ПМП 30X15		450	30	15	–	0,78
ПМП 20		310	–	–	20	0,70
ПМП 30		700	–	–	30	1,30
ПМП 40		1250	–	–	40	2,70

Таким образом основными элементами протекторных установок являются протектор, активатор и проводник, предназначенный для подключения протектора к трубопроводу. Для измерения электрических параметров контрольных протекторных установок предусматриваются контрольно-измерительные пункты.

Защиту трубопроводов от почвенной коррозии можно осуществлять одиночными протекторами или группами протекторов.

Если состояние изоляционного покрытия трубопровода хорошее, применяют одиночные протекторные установки (ОПУ), которые располагают на расстоянии 3÷7 м от трубопровода. Глубина установки от поверхности земли до верха протектора должны быть не менее 2 м и ниже промерзания грунта на 0,2 м.

ОПУ устанавливают без измерительной колонки. Для отыскания протектора на трассе ставят опознавательный знак.

Групповые протекторные установки (ГПУ) применяют при защите участков трубопроводов с плохой изоляцией или неизолированных патронов на переходах трубопроводов через шоссейные и железные дороги для увеличения срока службы. Число протекторов в группе зависит от состояния изоляционного покрытия, диаметра трубопровода, удельного сопротивления грунта. ГПУ размещают на расстоянии 10–12 м от оси трубопровода. Расстояние между протекторами в группе – 15 м. Рекомендуется ГПУ располагать через 500–1000 м.

ГПУ имеют контрольно-измерительные колонки, в которые выводят изолированные провода и дренажный провод от трубопровода наличие в измерительной колонке переключателя позволяет соединять протекторы между собой и трубопроводом, а при необходимости контроля – подключать контрольно-измерительные приборы.

Протекторы располагают по одну сторону от защищаемого трубопровода. Если защищают две параллельные нитки труб, протекторы устанавливаются с внешней стороны каждого трубопровода.

Протекторы могут устанавливаться вертикально в пробуренные скважины или горизонтально в общей траншее. Соединительный провод протектора присоединяют к трубопроводу термитной сваркой, а затем изолируют и засыпают.

Сооружение протекторной защиты рекомендуется производить из протекторов, упакованных с порошкообразным активатором, состоящих из активатора и гальванического анода с проводником, подключенным к стальному стержню.

## **5. КАТОДНАЯ ЗАЩИТА ПОДЗЕМНЫХ ТРУБОПРОВОДОВ**

**5.1. Принципиальная схема катодной защиты трубопроводов. Защитный потенциал подземного сооружения. Анодное заземление. Анодные материалы. Влияние катодной защиты объекта на соседние металлические конструкции**

*Принципиальная схема катодной защиты трубопроводов.* Понятно, что для защиты объекта от коррозии необходимо вызвать катодную реакцию и не допустить анодную. Сделать это можно, если искусственно создать отрицательный потенциал на защищаемом объекте. Для этого необходимо разместить в среде (почве) анодные электроды и подключить внешний источник тока: минус к объекту защиты, а плюс – к анодным электродам. Ток пойдет по цепи анодный электрод – почвенный электролит – объект защиты от коррозии.



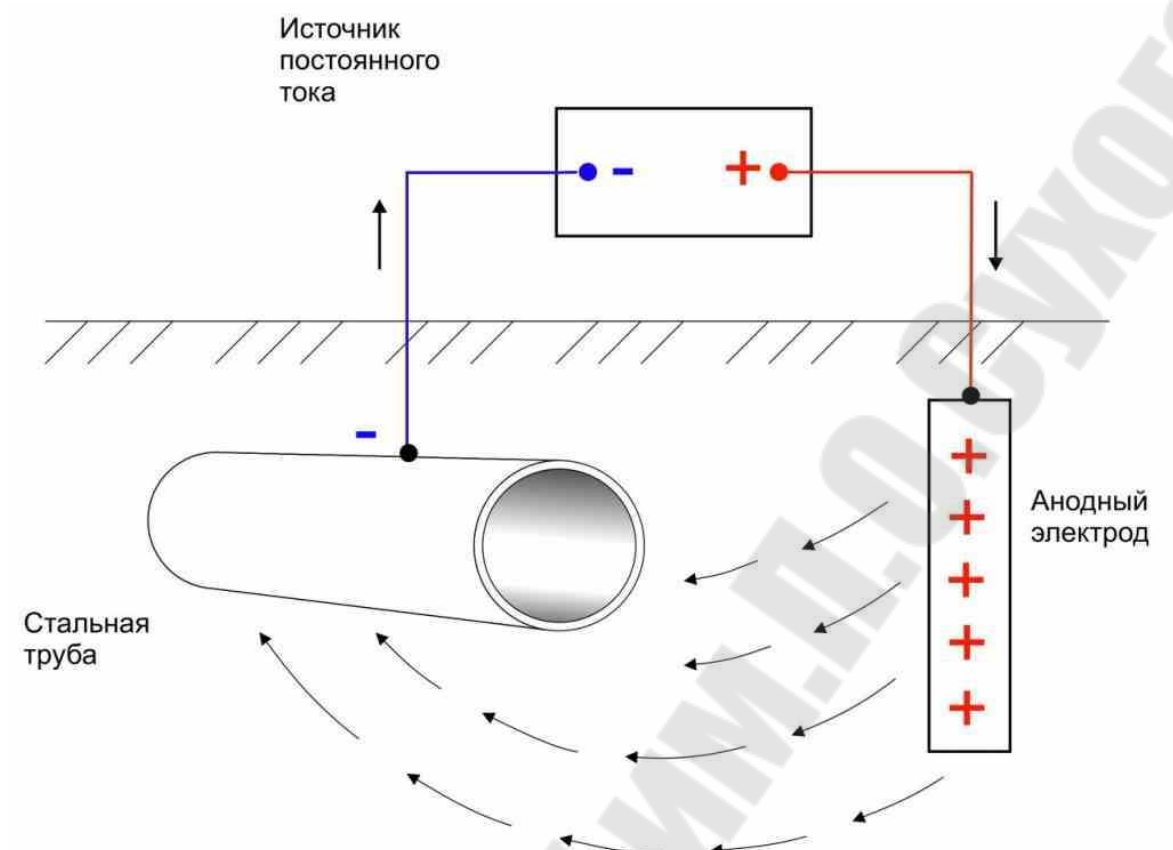


Рис. 5.1. Схема катодной защиты трубопроводов

С точки зрения гальванических процессов металлический объект будет катодом, а дополнительный электрод – анодом.

Таким образом, коррозия объекта прекратится. Разрушаться будет только анодный электрод. Он называется анодным заземлением. Анодные электроды делают из инертного материала и периодически меняют.

Ток для катодной защиты вырабатывает специальное устройство – станция катодной защиты.

По сути это источник вторичного электропитания, специализированный блок питания. Т.е. станция подключается к питающей сети (как правило ~ 220 В) и вырабатывает электрический ток с заданными параметрами.

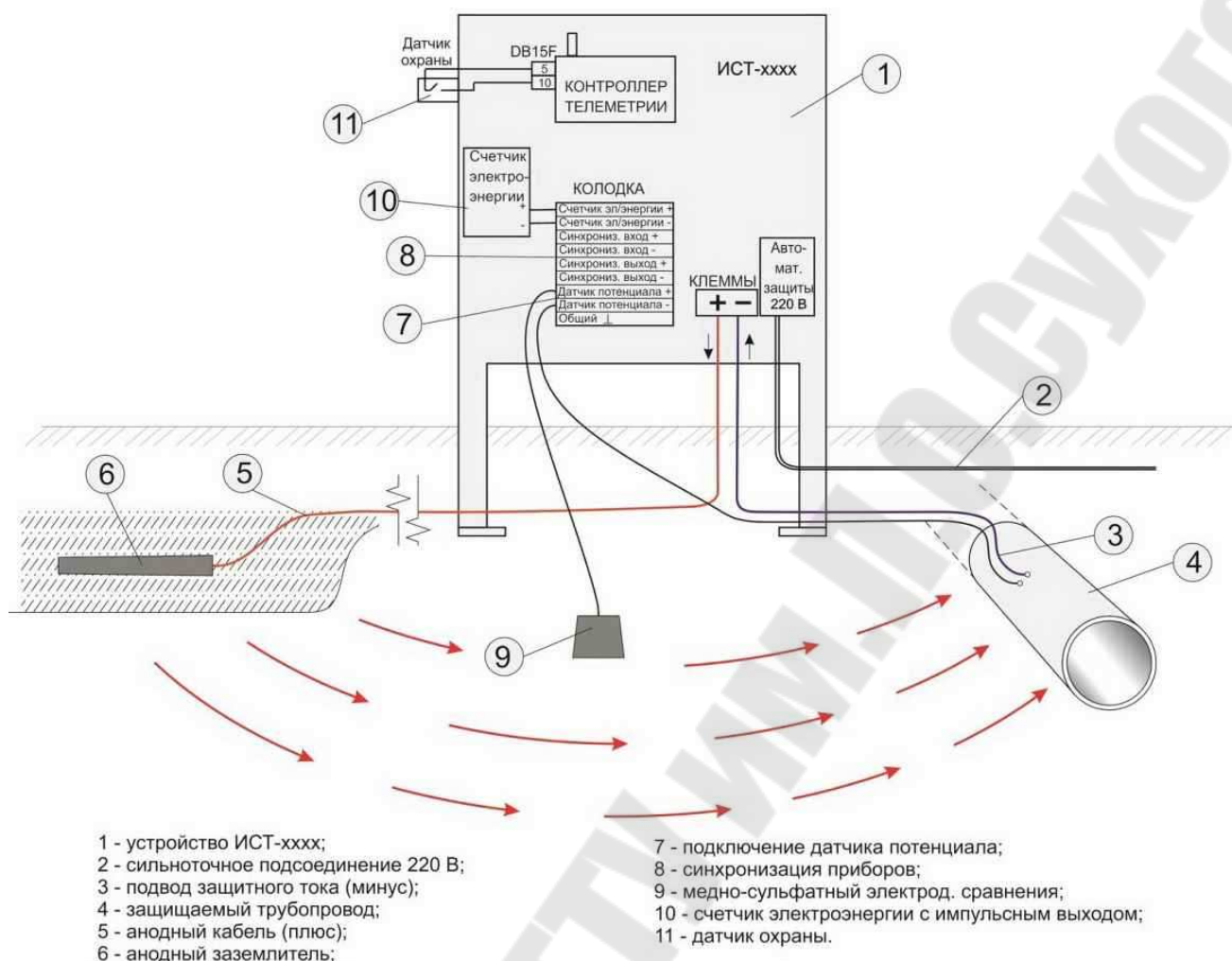


Рис. 5.2. Пример схемы системы электрохимической защиты подземного газопровода с помощью станции катодной защиты ИСТ – 1000

Станция катодной защиты установлена на поверхности земли, вблизи от газопровода. Так как станция эксплуатируется на открытом воздухе, то она должна иметь исполнение IP34 и выше. В этом примере используется современная станция, с контроллером GSM телеметрии и функцией стабилизации потенциала.

В принципе, *станции катодной защиты* бывают очень разными. Они могут быть трансформаторными или инверторными. Могут быть источниками тока, напряжения, иметь различные режимы стабилизации, различные функциональные возможности.

Станции прошлых лет это громадные трансформаторы с тиристорными регуляторами. Современные станции это инверторные преобразователи с микропроцессорным управлением и GSM телемеханикой.

Выходная мощность устройств катодной защиты, как правило, находится в диапазоне 1–3 кВт, но может доходить и до 10 кВт. Станциям катодной защиты и их параметрам посвящена отдельная статья.

Нагрузкой для устройства катодной защиты является электрическая цепь: анодное заземление – почва – изоляция металлического объекта. Поэтому

требования к выходным энергетическим параметрам станций, прежде всего, определяют:

- состояние анодного заземления (сопротивление анод – почва);
- почва (сопротивление грунта);
- состояние изоляции объекта защиты от коррозии (сопротивление изоляции объекта).

Все параметры станции определяются при создании проекта катодной защиты:

- рассчитываются параметры трубопровода;
- определяется величина защитного потенциала;
- рассчитывается сила защитного тока;
- определяется длина защитной зоны;
- выбирается место установки станции;
- определяется тип, место расположения и параметры анодного заземления;
- окончательно рассчитываются параметры станции катодной защиты.

Катодная защита от коррозии получила широкое распространение для электрохимической защиты:

- подземных газопроводов и нефтепроводов;
- трубопроводов теплосетей и водоснабжения;
- оболочек электрических кабелей;
- крупных металлических объектов, резервуаров;
- подземных сооружений;
- морских судов от коррозии в воде;
- стальной арматуры в железобетонных сваях, в фундаментах.

Применение катодной защиты обязательно для газопроводов низкого и среднего давления, магистральных газопроводов, нефтепроводов.

**Защитный потенциал подземного сооружения** – электрический потенциал металлической части подземного сооружения, при котором достигается определенная степень защиты его от почвенной коррозии и коррозии, вызываемой блуждающими токами. Для разных металлов защитный потенциал различен (от 0,5 до 1,5 В). Минимальное его значение соответствует началу коррозионного процесса, максимальное – началу отслоения изолирующего покрытия, а для некоторых металлов (алюминий, свинец) – катодной коррозии. Значения защитного потенциала различны и при разных типах электродов, по отношению к которым производится измерение потенциала сооружения (поляризующиеся электроды – сталь, свинец и т.п., неполяризующиеся – медно-сульфатный, хлорсеребряный, водородный).

В соответствии с нормативными документами подземные трубопроводы для защиты от электрохимической коррозии должны быть обеспечены катодной защитой, основывающейся на создании защитного потенциала. Общеизвестным критерием защиты в мировой практике является минимальный защитный потенциал, который принимают равным  $U_{защ} .min = -0,85$  В (по медно-сульфатному электроду сравнения). Методы активной

защиты, применяемой в устойчивых анодных и знакопеременных зонах подземных сооружений, основаны на создании защитного потенциала, средняя величина которого выбирается таким образом, чтобы перевести эти зоны в устойчивое катодное состояние.

При осуществлении электрохимической защиты трубопровода на всем его протяжении не удастся создать одинаковые значения защитного потенциала, поэтому он изменяется по длине. Так как в наиболее удаленных точках должен быть минимальный защитный потенциал, то в точке подсоединения к трубопроводу он значительно больше. Большая величина защитного потенциала может ускорить разрушение и отслаивание покрытия от металла. Расчеты катодной защиты подземного сооружения выполняются для определения мощности катодных установок и рационального размещения их вдоль трассы подземного сооружения. Место установки станции катодной защиты (СКЗ) выбирается исходя из ряда факторов наличия источников электроэнергии, удобства обслуживания и, главным образом, распределения потенциалов (плотности тока) вдоль сооружения. Зная закономерности распределения потенциалов и величину минимально необходимого смещения потенциала (или величину защитного потенциала), можно оценить зону защитного действия при заданном режиме. Варьируя величинами силы тока СКЗ, можно подобрать такой шаг расстановки защитных устройств, который отвечает получению максимального эффекта.

**Анодное заземление. Анодные материалы.** Установки автоматической катодной защиты состоят из катодной станции (преобразователя), анодного заземления, неполяризуемого электрода сравнения длительного действия, датчика электрохимического потенциала, а также соединительных кабелей.

Надежность установок катодной защиты во многом определяют материалы анодов и их конструкция. Поскольку анодные заземлители (далее – АЗ) недоступны для осмотра и ремонта, то конструкция таких заземлителей должна быть надежной.

Электроды анодного заземления, как было отмечено ранее, служат для создания электрической цепи в системе катодной защиты. Они характеризуются стабильностью сопротивления в течение всего срока службы и надежностью эксплуатации. Сопротивление анодного заземления зависит от ряда факторов: удельного сопротивления грунта, геометрических размеров электродов, а также выбранного между ними расстояния. Наиболее важным фактором, влияющим на долговечность заземления, является стойкость материала, из которого изготовлены электроды, по отношению к электролитическому разрушению. С этой целью для изготовления анодных заземлений необходимо использовать малорастворимые материалы. Это такие материалы, как пропитанный графит, графитопласт, кремниевый чугун. Принципиально заземлитель может быть изготовлен из любого токопроводящего материала. При выборе материалов для анодов в установках катодной защиты часто останавливаются на наиболее простом и доступном материале – стальном ломе.

При выборе того или иного типа электродов следует иметь в виду, что в грунтах с высоким содержанием хлоридов происходит быстрое разрушение железокремниевых электродов, а электроды, выполненные из пропитанного графита и графитопласта являются более устойчивыми.

В системе катодной защиты применяют также заглубленные и глубинные анодные заземления. На рисунке 3 представлена схема электрода из пропитанного графита с металлическим токовводом по всей длине.

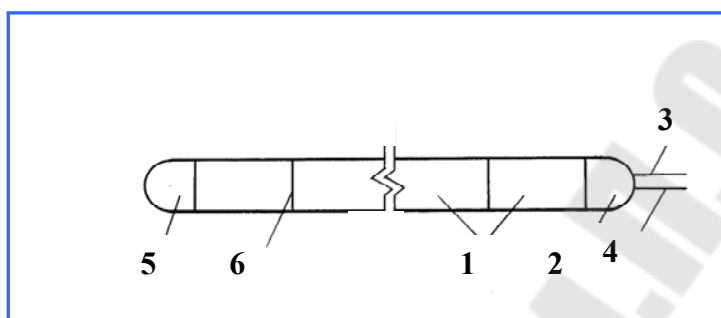


Рис. 5.3. Электрод анодного заземления: 1 – элемент электрода; 2 – ввод тока; 3 – кабель; 4 – трос; 5 – концевой блок; 6 – антикоррозионная заделка

**Влияние катодной защиты объекта на соседние металлические конструкции.** Установка катодной защиты может быть источником коррозионной опасности для находящихся вблизи нее и не имеющих электрохимической защиты металлических конструкций. Особенно подвержены действию тока катодной защиты те конструкции, которые находятся вблизи трассы защищаемого объекта (трубопровода) или пересекаются с ней, а также расположены вблизи анода (рис. 4).

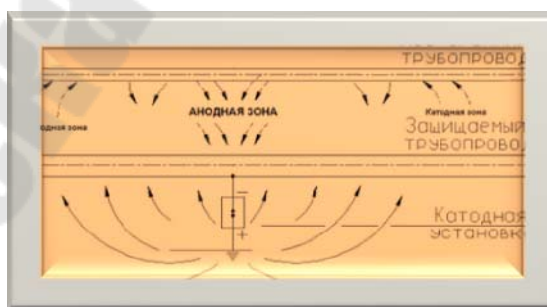


Рис. 5.4. Влияние катодной защиты объекта на соседние металлические конструкции

Часть тока с анода ответвляется к соседнему незащищенному объекту, проходит по нему и, наконец, покидает его в месте пересечения или сближения последнего с защищаемой конструкцией. В этих местах наблюдается

ускоренная коррозия незащищенных объектов. На подверженных коррозионной опасности участках наблюдается сдвиг потенциала в положительную сторону.

Степень воздействия катодной защиты на соседние конструкции зависит от многочисленных факторов, например от параметров работы СКЗ, удаления анода от конструкции, взаимного расположения конструкций, их материала, размеров и формы, наличия и состояния изоляции и т.д. Это воздействие определяется на основании измерений потенциала соседней конструкции до и после включения катодной защиты. Если окажется, что после включения защиты происходит значительный сдвиг потенциала в положительную сторону от стационарного значения, то это воздействие считается вредным.

В некоторых странах инструкции допускают изменение потенциала незащищенной конструкции на 20 мВ, в других – на 100 мВ с оговоркой, что на конструкции не должно быть явлений коррозии. Как первое, так и второе требование могут быть справедливы в зависимости от условий коррозии, состояния изоляции, электролитических свойств среды и других факторов.

Например, анодный ток плотностью 100 мА/м<sup>2</sup> не может привести к явному изменению потенциала подземной неизолированной конструкции. В то же время эта плотность тока может вызвать изменение потенциала изолированной конструкции больше чем на 1 В. Поэтому степень опасности для соседних конструкций оценивается по измерениям сдвигов потенциала каждой из них.

Уменьшение или полную ликвидацию вредного воздействия токов катодной защиты можно осуществить следующими способами:

- увеличением расстояния между анодом и соседней конструкцией;
- использованием индивидуальной защиты соседней конструкции;
- включением соседней конструкции в систему катодной защиты (общая катодная защита).

Выбор способа определяется конкретными условиями эксплуатации конструкции. При сравнительно малой скорости коррозии рекомендуется применение протекторов, которые должны быть установлены в местах наибольших положительных сдвигов потенциала. Чтобы исключить возможность «переплюсовки», в цепь вводят кремниевые диоды. В условиях воздействия больших токов защита соседней конструкции осуществляется с помощью добавочной СКЗ. Если СКЗ имеет достаточную мощность, то рекомендуется металлический контакт обеих конструкций – защищаемой и соседней. Для обеспечения возможности регулирования силы тока контакт осуществляется через регулируемое сопротивление.

Критерием ликвидации вредного воздействия катодной защиты служит получение на соседней конструкции такого потенциала, какой у нее был перед включением СКЗ. При использовании протекторной защиты или дополнительного СКЗ, а также при общей защите потенциал соседней конструкции обычно сдвигается в отрицательную сторону. В этом случае конструкция находится под частичной или полной защитой.

Определение мест наибольшей опасности, а в дальнейшем ликвидация вредного воздействия относятся к особенно трудным проблемам катодной защиты и требуют большого практического опыта у персонала коррозионной службы, контролирующего работу защитного оборудования.

## **5.2. Катодная защита подземных коммуникаций компрессорных и насосных станций и нефтебаз**

Подземные коммуникации промышленных площадок магистральных нефте- и газопроводов и нефтебаз защищают катодными установками с различным типом заземлений: сосредоточенными (вынесенными на определенное расстояние за пределы площадки), глубинными и распределенными по территории площадки. Главным требованием эффективной защиты является достижение одинакового защитного потенциала. Равномерное распределение защитного потенциала на подземных сооружениях достигается выбором расстояний между анодными заземлениями и границами площадки в зависимости от ее размеров. Силу защитного тока катодной установки можно определить по формуле

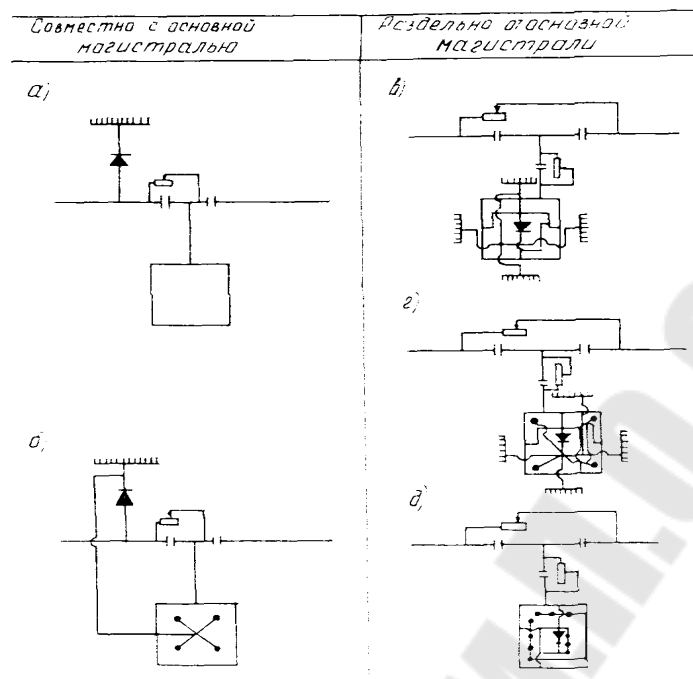
$$I_z = I_a S K_o,$$

где  $S$  – суммарная поверхность контакта подземных сооружений с грунтом, м;  
 $K_o$  – коэффициент оголенности коммуникаций, определяемый по специальным графикам;  $I_a$  – защитная плотность тока, А/м.

Защитную плотность тока  $I_a$  определяют в зависимости от характеристик грунта площадки (по сопротивлению грунта) по справочным данным. Имеющими непосредственный контакт с почвой. С целью повышения эффективности защиты подземных сооружений на промышленных площадках рекомендуется существующие контуры заземлений подключать к сооружениям через полупроводниковые вентильные устройства.

Защиту подземных коммуникаций промышленных площадок целесообразно осуществлять несколькими СКЗ, подключаемыми в местах с наиболее густой сетью подземных сооружений. Подключение технологических трубопроводов к магистральным желателно выполнять через систему изолированных фланцев с регулируемыми сопротивлениями.

Катодная защита компрессорных и насосных станций и нефтебаз может осуществляться как отдельно, так и совместно с основной магистралью. При подключении к магистрали изолирующие фланцы должны располагаться по обе стороны от угла подключения. На одном из изолирующих фланцев монтируется шунт, через который подключается катодная установка. При совместной катодной защите коммуникаций компрессорных и насосных станций и нефтебаз и магистрального трубопровода анодные заземления следует относить от него на расстоянии не более 500–600 м. На рис. 5.5 показаны варианты катодной защиты компрессорных и насосных станций и нефтебаз.



*Рис. 5.5.* Катодная защита компрессорных и насосных станций и нефтебаз: *a* – без дополнительных заземлений; *б* – с дополнительными заземлениями на территории площадки; *в* – сосредоточенные заземления по контуру площадки; *г* – дополнительные рассредоточенные заземлители на территории площадки; *д* – заземления, распределенные по территории площадки.

Если при использовании катодных установок не достигается полная защита (например, металлических резервуаров) следует использовать дополнительно протекторную защиту. При наличии переменной анодной зоны на днище резервуара.

Протекторные установки располагают на одинаковом расстоянии друг от друга. При наличии постоянной анодной зоны в какой-либо части днища резервуара протекторные установки располагают в этой зоне, чтобы обеспечить полную защиту. Протекторные установки бывают одиночные и групповые. Одиночные применяются для резервуаров с площадью днища не более 200 м<sup>2</sup>. При большей площади днища используются групповые протекторные установки.



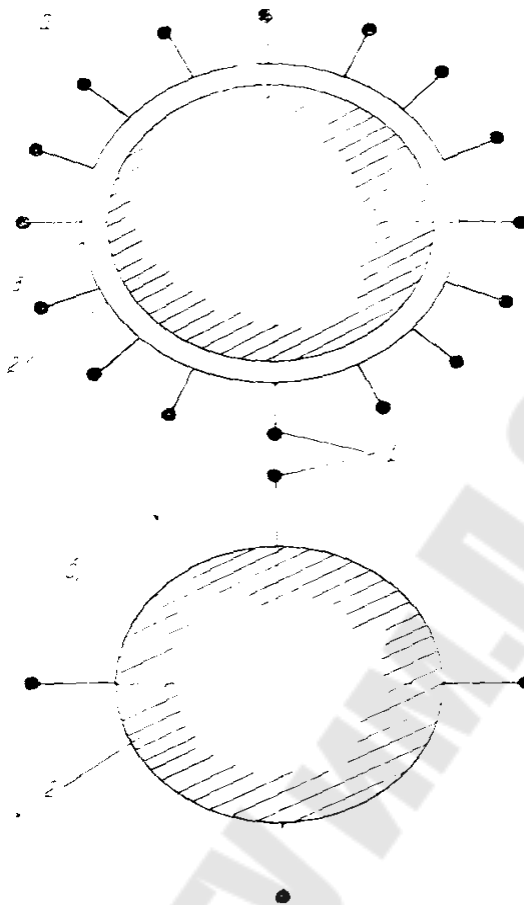


Рис. 5.6. Схема расстановки протекторов для защиты днищ резервуаров: а – групповая установка; б – одиночная установка; 1 – протекторы; 2 – резервуар; 3 – соединительный провод.

## 6. КОРРОЗИЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ БЛУЖДАЮЩИХ ТОКОВ

### 6.1. Электродренажная защита подземных трубопроводов, принцип работы

Для подземных сооружений внешними источниками тока, вызывающими их коррозию, являются блуждающие токи. Блуждающими называются электрические токи в земле, возникающие за счет утечек из рельсов электрифицированных железных дорог, трамвая и метро, работающих на постоянном токе и использующих рельсы в качестве обратного провода. Источниками блуждающих токов могут быть также различные установки постоянного тока (телеграф, электросварочные аппараты, системы катодной защиты и пр.), использующие в качестве обратного провода землю. Известно, что электрическая проводимость металлов в сотни миллионов раз больше проводимости почв и грунтов. Поэтому всякая подземная металлическая магистраль, находясь в зоне распространения блуждающих токов, привлекает на себя эти токи, передает их как проводник более низкого омического сопротивления и возвращает их через землю к источнику постоянного тока.

При этом та часть металлического сооружения, из которой ток выходит в землю, является анодом, а та часть сооружения, где постоянный ток входит в него, является катодом. В анодных зонах при условии контакта сооружения с влажной почвой блуждающие токи вызывают электролиз и причиняют сооружению чрезвычайно большие коррозионные разрушения. Блуждающий ток в 1 а за один год разъедает в анодной зоне металлическую конструкцию около 36 кг свинца или соответственно около 9 кг железа или около 4 кг алюминия (каждые 96500 кулонов количества электричества растворяют 1 г/экв металла).

Нетрудно представить результаты коррозионного действия блуждающих токов, если последние в некоторых сооружениях, расположенных вблизи источников блуждающего тока, достигают 40 а и даже больше. Наибольший ущерб коррозия блуждающими токами приносит подземным сооружениям в системе городского хозяйства. При этом самой сильной коррозии подвергаются незащищенные изолирующими покрытиями сооружения: трубопроводы, голые оцинкованные и бронированные кабели. Особенно опасным источником блуждающих токов являются электрифицированные железные дороги, а также трамвай и метро, где потребляются большие токи.

Электрохимическая коррозия подземных сооружений блуждающими токами во много раз опаснее обычной почвенной коррозии. В отдельных случаях большие блуждающие токи способны вывести сооружения из строя в течение самого короткого срока – в 2 – 3 месяца.

Скорость и интенсивность коррозии блуждающими токами совместно с почвенной коррозией особенно сильно возрастает при наличии частых и резких перепадов значений электрического сопротивления почв вдоль линейного сооружения. Объясняется это тем, что в этих условиях блуждающие и гальванические токи то входят в сооружение и проходят по нему, то выходят из сооружения и проходят по почве, создавая тем самым множество анодных и катодных зон. Установлено, что в почвах с высоким сопротивлением блуждающие токи более или менее полно собираются металлическим сооружением и протекают по нему. На участках, где почва имеет низкое сопротивление, эти токи покидают сооружение и частично переходят в почву. Места наиболее сильных утечек тока из сооружения, совпадающие с участками низкого сопротивления почвы, характеризуются наиболее интенсивными явлениями коррозии. Вредное явление блуждающих токов не ограничивается только анодными участками. Под влиянием катодного потенциала защитная изоляция на катодном участке со временем приобретает способность впитывать почвенную влагу. В связи с этим сначала происходит понижение омического сопротивления защитного покрытия, а затем и его полное разрушение с оголением поверхности металла.

Основными источниками блуждающих токов в земле для подземных металлических сооружений являются электрифицированные железные дороги (магистральные и пригородные), трамваи, промышленный, карьерный и рудничный транспорт. Тяговая подстанция получает ток от энергосистемы и

через питающую линию ток поступает в контактный провод, из которого через токоприемник он проводится к электродвигателю. Затем, пройдя через колеса, ток по рельсам возвращается на тяговую подстанцию.

Так как рельсовый путь не изолирован от земли, то он оказывается источником блуждающего тока. Растекаясь в земле и встречая на своем пути металлические сооружения в виде водо- или газопровода, труб канализации, оболочки кабеля и т.п., удельное сопротивление которых намного меньше удельного сопротивления земли, блуждающие токи натекают на них (катодная зона). Через некоторое время блуждающие токи выходят из подземного сооружения (анодная зона) в землю и через нее вновь поступают в рельс и по отсасывающей линии на подстанцию. При этом рельсы разрушаются в местах выхода токов в землю, а подземные коммуникации – в местах возвращения тока в рельс. Пройдя один раз, блуждающий ток, не принесет никаких разрушений подземному металлическому сооружению, но в случаях постоянной утечки блуждающего тока (трамвай, железнодорожные поезда и пр.), металл постепенно будет поддаваться коррозии (рис. 6.1).

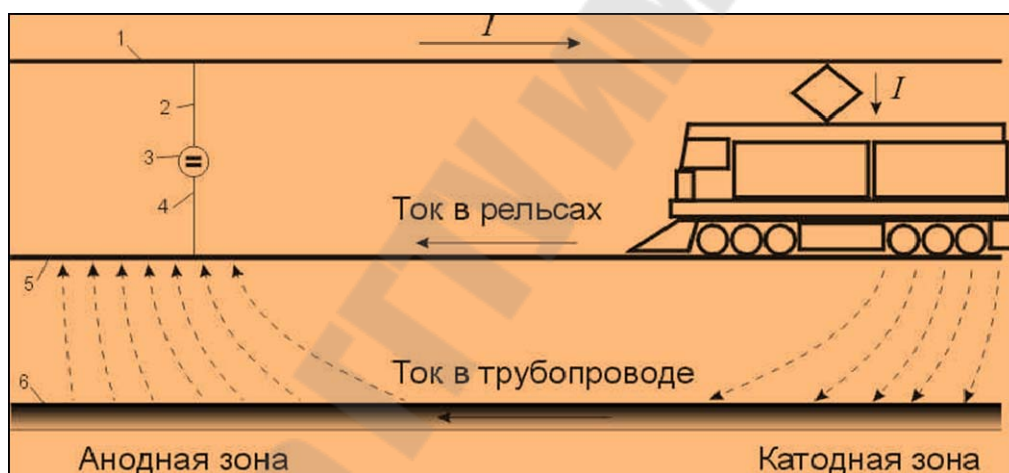


Рис. 6.1

Наиболее опасны токи от установок, работающих на постоянном токе (электрифицированные железные дороги, сварочное оборудование и т.д.). Однако следует помнить, что в некоторых случаях вредное воздействие оказывают и блуждающие переменные токи, которые появляются при нарушении симметрии напряжения и тока отдельных фаз линий электропередач, замыканий на землю и утечек через изоляторы, а также при возникновении индукционных токов.

В трубопроводах, уложенных в земле параллельно линиям переменного тока высокого напряжения, наблюдаются индукционные токи, напряжение которых достигает 100 В. К воздействию блуждающего переменного тока особенно чувствительны алюминиевые конструкции (оболочки кабелей). При высоких плотностях переменного тока (более  $50 \text{ А/м}^2$ ) величина коррозионных потерь алюминия может составлять до 50 % потерь, вызываемых постоянным током такой же силы. Для стали, меди или свинца переменный ток менее

опасен, так как коррозионные потери составляют при этом только 1 % потерь, вызываемых постоянным током. Поэтому далее будут рассмотрены только проблемы, связанные с действием постоянных блуждающих токов.

## 6.2. Обнаружение блуждающих токов

Блуждающие токи можно разделить на две группы: статические и динамические.

Статические блуждающие токи характеризуются постоянной во времени амплитудой и постоянными линиями распространения в электролитной среде. Примером могут служить блуждающие токи электролизных цехов.

Весьма широко распространены динамические блуждающие токи, которые непрерывно меняют свою амплитуду и путь прохождения. Для выявления их коррозионной опасности необходимо измерять потенциал конструкции, так как эти токи не имеют постоянного значения. Колебания потенциала свидетельствуют о появлении блуждающих токов (рис. 6.2).

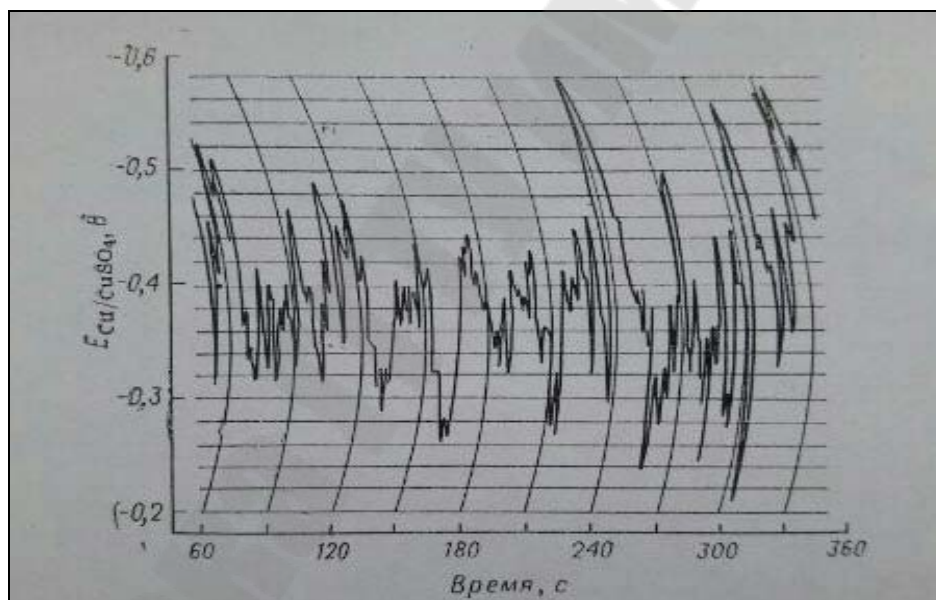


Рис. 6.2. Колебания потенциала стального трубопровода под влиянием блуждающих токов

При измерениях потенциала вдоль подземной конструкции (например, стальной трубы) можно обнаружить катодные и анодные участки действия блуждающих токов (рис. 6.3). Отдельные участки конструкции могут характеризоваться постоянной во времени полярностью (например, на определенном отрезке трубопровода все время существует катодная зона) или же они обнаруживают полярность, переменную во времени (так называемые знакопеременные зоны). В постоянной катодной зоне конструкция находится под частичной или полной катодной защитой. В постоянной анодной зоне возникает усиленная коррозия. Степень коррозионной опасности в

знакопеременной зоне определяется при систематических измерениях потенциала. На основании полученных кривых потенциал – время производится анализ отклонений потенциала в положительную или отрицательную сторону от стационарного значения (для стали  $E_{\text{стац}} \approx -0,55$  В относительно медно-сульфатного электрода), после чего определяется коэффициент несимметричности знакопеременных блуждающих токов и оценивается коррозионная опасность для той точки конструкции, где производились измерения.

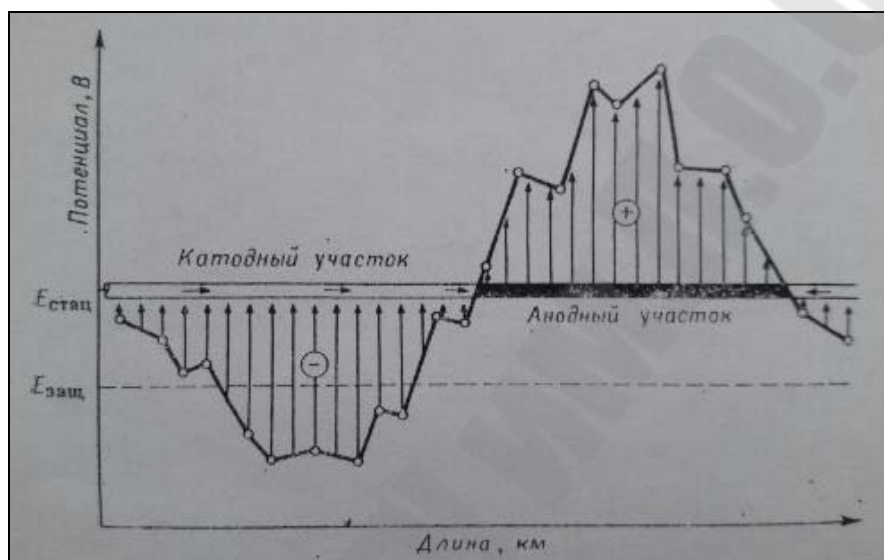


Рис. 6.3. Изменение потенциала вдоль подземного трубопровода. Стрелки указывают направление протекания блуждающего тока

Существует множество методов определения направления и силы блуждающих токов в конструкциях, причем все они только указывают на возможность коррозионной опасности и совершенно не говорят о скорости коррозии. Это следствие неоднородности изоляции, окружающей среды, а также формы конструкции (углы, изгибы и т.д.), вследствие чего плотности входящего или выходящего тока неодинаковы на всей поверхности объекта.

Один из методов заключается в определении разности потенциалов между двумя неполяризуемыми электродами сравнения (например, медно-сульфатными), один из которых установлен над исследуемой конструкцией (трубопроводом), а другой — в стороне, на расстоянии  $a$  от нее. Если электрод сравнения, находящийся над конструкцией, является положительным относительно электрода, расположенного на расстоянии  $a$ , то, значит, ток вытекает из исследуемого объекта в землю и вызывает коррозию объекта.

Если потенциал конструкции измерялся систематически, то коэффициент несимметричности определяется по формуле:

$$\gamma = \frac{\sum_{i=1}^n \Delta E_i^{(+)}}{\sum_{j=1}^m \Delta E_j^{(-)} + \sum_{i=1}^n \Delta E_i^{(+)}} , \quad \Delta E_i^{(+)} = \Delta E_i^{(+)} - E_{\text{стац}},$$

где  $\sum_{i=1}^n \Delta E_i^{(+)}$  – сумма отклонений потенциала в положительную сторону от стационарного потенциала за время отсчета, В;  $\sum_{j=1}^m \Delta E_j^{(-)}$  – сумма отклонений потенциала в отрицательную сторону от стационарного потенциала за время отсчета, В;

$$\Delta E_j^{(-)} = E_{\text{стац}} - E_j^{(-)},$$

$n$  – число отсчетов положительных потенциалов;  $m$  – число отсчетов отрицательных потенциалов.

В табл. 6.1 приведена оценка коррозионной опасности в зависимости от коэффициента несимметричности блуждающих токов.

Таблица 6.1

### Оценка коррозионной опасности в зависимости от коэффициента несимметричности блуждающих токов

Коэффициент несимметричности	Опасность	Рекомендации по защите
Менее 0,3	Отсутствует	Нет необходимости в дренаже блуждающих токов.
0,3–0,6	Умеренная	Следует определить постоянные анодные зоны и осуществить дренаж.
Более 0,6	Высокая	Следует применить электрический дренаж или катодную защиту.

### 6.3. Борьба с блуждающими токами

Средства и методы защиты металлических конструкций от воздействия блуждающих токов основаны:

- на ограничении утечек тока в среду;
- на уменьшении силы тока, входящего в подземную или подводную конструкцию;
- на отведении тока к источникам их возникновения (так называемый электрический дренаж);

- на применении протекторной и катодной защиты.

Из-за коррозионной опасности во многих отраслях существуют обязательные предписания о проектировании, строительстве и эксплуатации как оборудования, которое может быть источником блуждающих токов, так и устройств, подвергающихся электрокоррозии.

В группу средств, ограничивающих стекание блуждающих токов в среду, входят следующие:

- увеличение переходного сопротивления между рельсами и землей путем укладки шпал на основание, обеспечивающее их хорошую изоляцию;
- отсутствие заземления отрицательного полюса на силовых подстанциях и использование хорошо изолированных отсасывающих линий;
- уменьшение падения напряжения в стыках рельсов путем тщательного выполнения и консервации стыковых соединителей или сварки стыков (для уменьшения падения напряжения в рельсах целесообразно уменьшать расстояние между силовыми подстанциями);
- монтаж силовых кабелей постоянного тока в специальных траншеях;
- использование при сварочных работах отсасывающего кабеля, сечение которого, как минимум, равно сечению питающего кабеля;
- использование сварочных кабелей с хорошей изоляцией, без повреждений или соединений;
- надежное металлическое соединение отсасывающего кабеля со свариваемой конструкцией.
- уменьшение силы тока, втекающего в конструкцию.

К этой группе способов снижения коррозии конструкции относятся:

- рациональный выбор трасс трубопроводов и кабелей, в частности, обход почв с повышенной коррозионной агрессивностью, (почвы с хорошей электропроводностью), ограничение, по мере возможности, сближений и пересечений с электрифицированными дорогами, размещение конструкций на максимальном удалении от источников блуждающих токов и т.д.;

- защита конструкции с помощью высококачественной изоляции (в частности, специально усиленной), использование кабелей в оболочке из полимерных материалов;

- укладка трубопроводов и кабелей в траншеи, защищенные от скопления в них воды, или в специальные защитные трубы большого диаметра с использованием изоляционных засыпок (это особенно рекомендуется при пересечении трубопроводов с путями электрифицированного транспорта).

Если, несмотря на использование этих средств, в конструкции появляются анодные или знакопеременные зоны, то необходимо использовать электродренаж или катодную или протекторную защиту.

*Электродренажная защита.* Этот метод заключается в отведении текущих в металлических конструкциях блуждающих токов обратно к источнику их образования, например к рельсам (рис. 6.4).

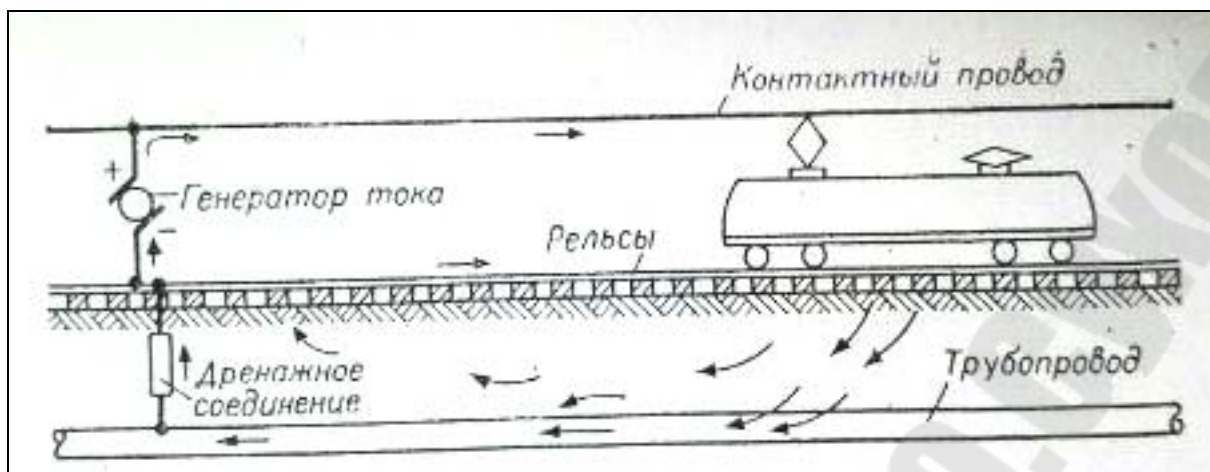


Рис. 6.4. Дренаж блуждающих токов

Для этого создается металлическое соединение подверженной опасности конструкции (в анодной зоне) с рельсом. Благодаря использованию дренажного соединения происходит значительное понижение потенциала защищаемой конструкции или ее катодная поляризация (см. рис. 6.5). Это понижение тем больше, чем выше напряжение дренажного тока. Недостатком дренажного соединения является то, что оно способствует интенсификации утечки токов с рельсов и шин в землю (оттягивание токов).

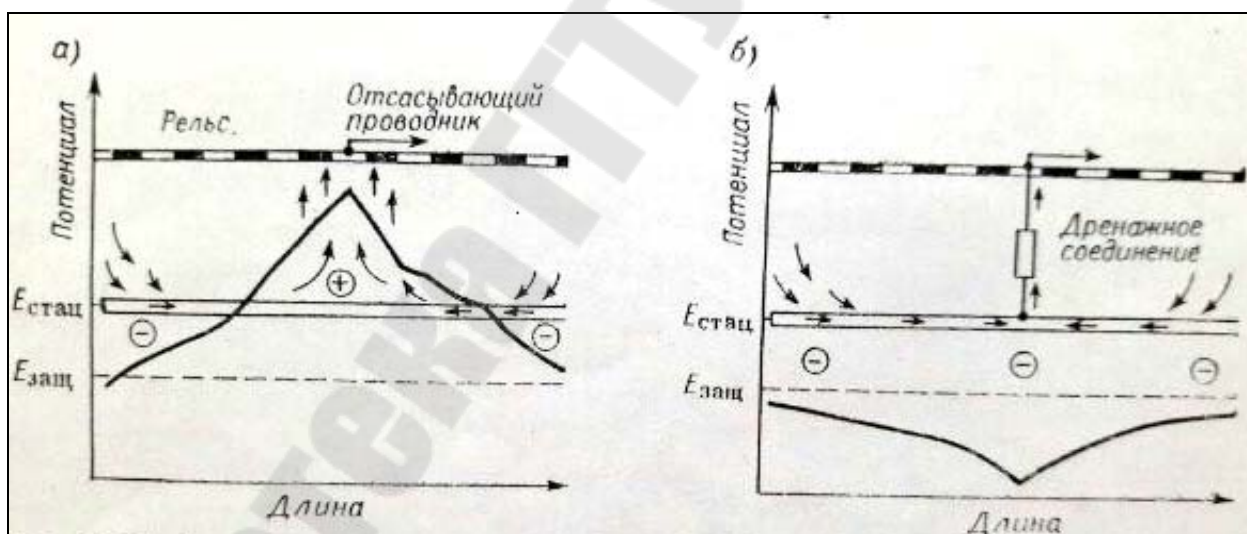


Рис. 6.5. Распределение потенциала вдоль трубопровода: а – до создания дренажа; б – после дренажного соединения

#### 6.4. Совместная дренажная защита

Для городских условий характерна большая концентрация таких подземных металлических конструкций, как телекоммуникационные и энергетические силовые кабели, водо- и газопроводы и т.д. Если будет осуществлена катодная защита одного из этих объектов, то может возрасти



коррозионная опасность для другой, близко расположенной конструкции. Особую опасность для ускорения коррозии незащищенного объекта представляют места его сближения и пересечения с защищенным. Чтобы предотвратить это нежелательное явление, рекомендуется применять совместную дренажную защиту. На рис. 6.6 приведены примеры взаимного расположения стального трубопровода, кабеля в свинцовой оболочке и рельсов электрифицированной железной дороги (левая сторона) и их совместной защиты (правая сторона). Для каждого случая указаны изменения потенциала вдоль объекта до применения защиты и после ее реализации.

При изменениях режима работы дренажного устройства всегда появляется возможность протекания блуждающих и гальванических токов (различные конструкционные материалы, наличие или отсутствие изоляции и т.д.) между соединенными объектами и увеличения скорости коррозии. Поэтому применяют не прямую, а поляризованную дренажную схему.

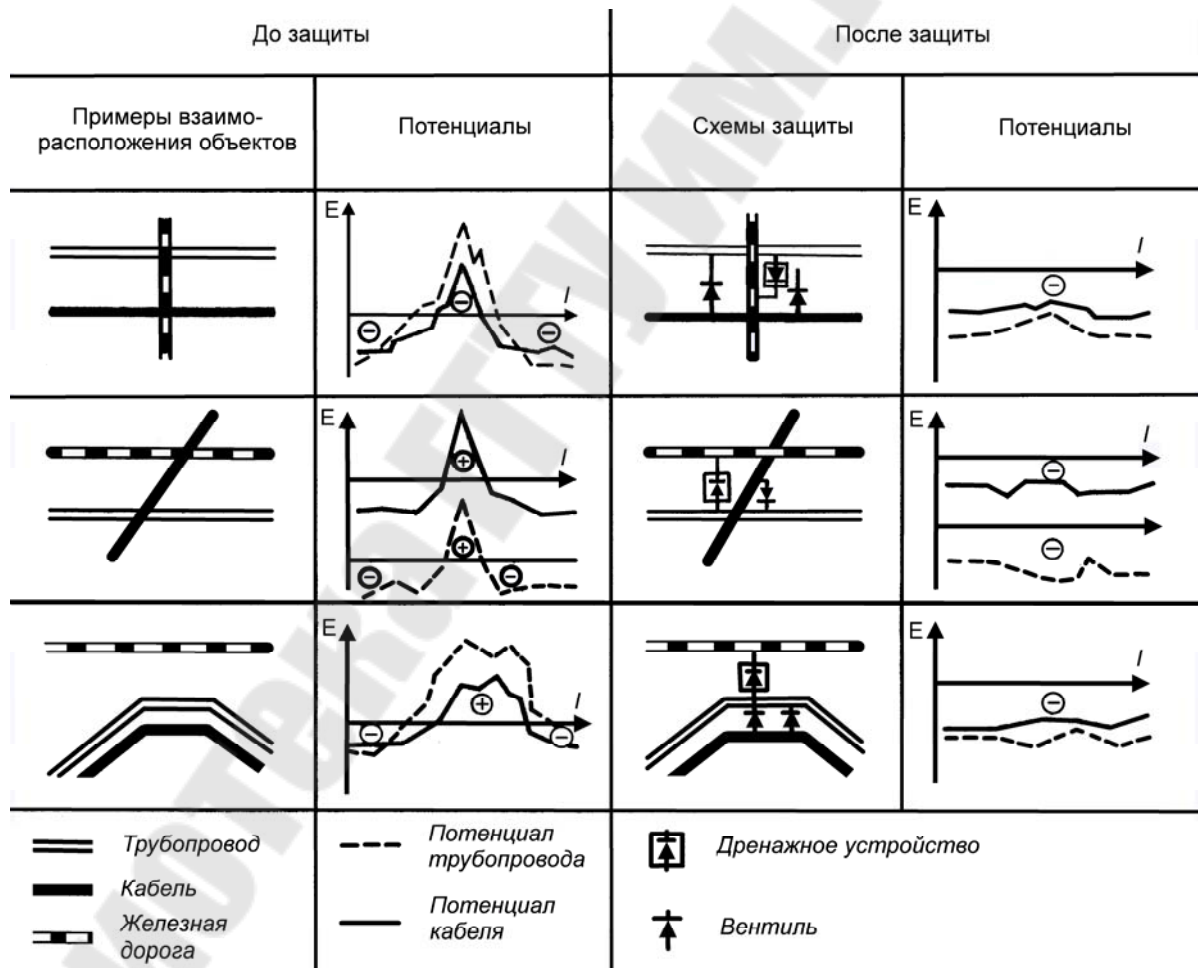


Рис. 6.6. Схемы взаимного расположения и совместной дренажной защиты стального трубопровода, кабеля в свинцовой оболочке и рельсов электрифицированной железной дороги

Осуществление совместной защиты соседних металлических объектов должно обеспечить их катодную защиту (частичную или полную) по всей

длине. Применение совместной дренажной защиты, вдобавок, уменьшает общую стоимость реализации и эксплуатации защиты.

### **6.5. Эксплуатация устройств протекторной, катодной и дренажной защиты**

Проектирование и эксплуатация дренажа обычно очень сложны. Чтобы дренажные устройства выполняли свою задачу, необходимо их проектировать индивидуально для каждого случая коррозионной опасности. Целесообразно использовать пробные подсоединения дренажных устройств к конструкции и выбирать на основании анализа полученных результатов измерений места подсоединения постоянного оборудования и наиболее эффективное техническое решение.

Для обеспечения надежности и постоянства действия оборудования протекторной, катодной и дренажной защиты необходимы регулярное наблюдение за ними и их консервация. Эти задачи выполняет специальный персонал коррозионной службы.

Круг эксплуатационных работ должен включать в себя:

- контроль за эффективностью защиты путем периодических измерений потенциала поляризованной конструкции;
- проверку параметров работы устройства (напряжения и силы тока СКЗ или дренажного устройства, силы тока протекторов) и, в случае необходимости, их регулировку;
- периодическую проверку технического состояния элементов и устройств защиты (источников тока, анодов, протекторов, электрических соединений, контрольно-измерительных выводов);
- консервацию элементов и устройств защитного оборудования, например, восстановление лакокрасочного покрытия СКЗ и контрольно-измерительных выводов, защита небольших металлических деталей и контактов от воздействия атмосферы;
- ликвидацию обнаруженных отклонений (отсутствие питающего напряжения, рост сопротивления растеканию тока анода или протектора, падение силы поляризующего тока и т.д.).

Частота контрольных измерений зависит от вида защиты и условий эксплуатации конструкции. Она указывается в инструкции по обслуживанию защитного оборудования. Как правило, в начальный период эксплуатации рекомендуется частый контроль работы защитных устройств и эффективности их действия, например один раз в неделю. С момента стабилизации параметров работы оборудования частота контрольных измерений обычно снижается. Однако эти измерения не должны производиться реже одного раза в три месяца. Кроме того, контрольные измерения должны осуществляться при всех изменениях условий работы защитного оборудования (перестройка конструкции, появление новых источников блуждающих токов, изменение среды и т.д.).

Результаты измерений эффективности работы оборудования, параметры защитного устройства, появление отклонений, перерывы в работе устройства, связанные с консервацией или ремонтом, и все наблюдения, сделанные во время эксплуатации защиты, должны записываться персоналом коррозионной службы в журнал работы защитного оборудования.

В ходе эксплуатации должны соблюдаться рекомендации, записанные в инструкциях по обслуживанию устройства, а также обязательные правила техники безопасности.

## **7. АНОДНАЯ ЗАЩИТА. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ АНОДНОЙ ЗАЩИТЫ**

Анодная защита – это электрохимическая защита металла, способного пассивироваться анодной поляризацией, осуществляемая от внешнего источника тока или посредством соединения с металлом, имеющим более положительный потенциал, чем у защищаемого металла.

В процессе применения анодной защиты металлических изделий электрический потенциал защищаемой конструкции увеличивается, в результате чего достигается устойчивое пассивное состояние системы. Среди главных достоинств анодной электрохимической защиты стоит отметить существенное замедление скорости развития коррозии, а также тот факт, что в конечный продукт не попадают результаты этого явления.

Анодную защиту можно осуществить таким способом: сместить потенциал в положительную сторону с помощью источника электрического тока, иногда в коррозионную среду вводятся окислители, повышающие эффективность катодной деятельности на поверхности железа.

Стоит отметить, что анодная защита с использованием различных окислителей по принципу работы имеет общие черты с анодной поляризацией.

Если в процессе защиты железа от коррозии используются пассивирующие ингибиторы, имеющие окисляющие свойства, то под воздействием образовавшегося тока, защищаемый участок переходит в пассивное состояние. К таким ингибиторам можно отнести нитраты, бихроматы и др. При добавлении в сплав различных элементов (зачастую насыщение благородным металлом) протекающая на катоде реакция восстановления деполяризаторов, осуществляется с гораздо меньшим перенапряжением, чем на защищаемом железе.

Если через защищаемое изделие пропустить ток, наблюдается смещение потенциала в положительную сторону.

Анодная защита применяется в хорошо электропроводных коррозионных средах.

Если использовать пассивирующие ингибиторы с окисляющими свойствами, то защищаемая поверхность переходит в пассивное состояние под действием возникшего тока. К ним относятся бихроматы, нитраты и др. Но они достаточно сильно загрязняют окружающую технологическую среду.

При введении в сплав добавок (в основном легирование благородным металлом) реакция восстановления деполяризаторов, протекающая на катоде, проходит с меньшим перенапряжением, чем на защищаемом металле.

Если через защищаемую конструкцию пропустить электрический ток, происходит смещение потенциала в положительную сторону.

Установка для анодной электрохимической защиты от коррозии состоит из источника внешнего тока, электрода сравнения, катода и самого защищаемого объекта (рис. 7.1).

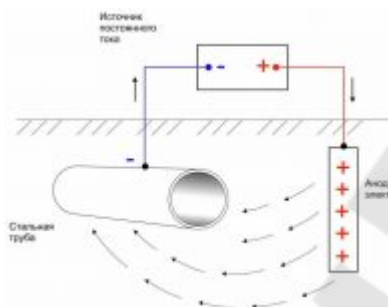


Рис. 7.1. Установка для анодной защиты

Для изготовления катодов используются металлы малорастворимые, такие как высоколегированные нержавеющие стали, тантал, никель, свинец, платина.

Чтобы анодная электрохимическая защита в определенной среде была эффективна, необходимо использовать легкопассивируемые металлы и сплавы, электрод сравнения и катод должны все время находится в растворе, качественно выполнены соединительные элементы.

Для каждого случая анодной защиты схема расположения катодов проектируется индивидуально.

Для того чтобы анодная защита была эффективной для определенного объекта, необходимо, чтобы он отвечал некоторым требованиям:

- все сварные швы должны быть выполнены качественно;
- в технологической среде материал, из которого изготовлен защищаемый объект, должен переходить в пассивное состояние;
- количество воздушных карманов и щелей должно быть минимальным;
- на конструкции не должно присутствовать заклепочных соединений;
- в защищаемом устройстве электрод сравнения и катод должны всегда находиться в растворе.

### 7.1. Области применения анодной защиты

Анодную электрохимическую защиту применяют для конструкций, изготовленных из титана, низколегированных нержавеющих, углеродистых сталей, железистых высоколегированных сплавов, разнородных пассивирующихся металлов.

Для реализации анодной защиты в химической промышленности часто используют теплообменники и установки, имеющие цилиндрическую форму.

Электрохимическая анодная защита нержавеющей сталей применима для производственных хранилищ серной кислоты, растворов на основе аммиака, минеральных удобрений, а также всевозможных сборников, цистерн, мерников (рис. 7.2).



Рис. 7.2. Объекты анодной защиты.

Анодная защита может также применяться для предотвращения коррозионного разрушения ванн химического никелирования, теплообменных установок в производстве искусственного волокна и серной кислоты.

## **7.2. Параметры защиты. Электрическая система. Особенности анодной защиты**

Для того, чтоб узнать, возможно ли для определенного объекта применить анодную электрохимическую защиту, снимают анодные поляризационные кривые, при помощи которых можно определить потенциал коррозии исследуемой конструкции в определенной коррозионной среде, область устойчивой пассивности и плотность тока в этой области.

При этом получают следующие данные:

- потенциал коррозии металла в исследуемом растворе;
- протяженность области устойчивой пассивности;
- плотность тока в области устойчивой пассивности. Эффективность защиты определяют как отношение скорости коррозии без защиты к скорости коррозии под защитой.

Как правило, параметры анодной защиты, полученные в лабораторных и производственных условиях, хорошо согласуются между собой. В зависимости от конкретных условий эксплуатации область защитных потенциалов при анодной защите лежит на 0,3–1,5 В положительнее потенциала свободной коррозии, а скорость растворения металлов при этом может уменьшиться в тысячи раз.

Для целей обеспечения защиты используются специальные анодные станции. Это оборудование включает в себя несколько узлов:

- источник электротока;
- анод (заземление);
- пункт измерения, контроля и управления;
- соединительные провода и шнуры.

Станция анодной защиты позволяет обеспечить защиту сразу несколькими трубопроводам или технологическим объектам, которые находятся рядом друг с другом. Регулировка подаваемого электротока может быть автоматической или ручной.

При использовании анодной защиты электрод сравнения и катод должны все время находиться в растворе. Если же поверхность металла выше ватерлинии в силу тех или иных причин (доступа кислорода, накопления продуктов коррозии, предварительного более глубокого погружения образца и т.д.) находится в пассивном состоянии, распределение скорости коррозии и потенциала примет вид, характерный для полностью пассивного трубопровода. Потенциал образца под пленкой электролита в этом случае практически не будет отличаться от значения стандартного потенциала. В реальных условиях картина значительно осложняется неопределенностью условий смачивания поверхности металла, возможностью попадания капель электролита на участки поверхности, лежащие выше ватерлинии, попаданием атмосферной влаги и т.д. Поэтому построение количественной теории коррозии поверхности по ватерлинии в условиях анодной защиты является весьма трудной задачей.

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Изучение дисциплины «Электрохимическая защита трубопроводов» способствует формированию у студентов знаний современных проблем, связанных с коррозией объектов трубопроводного транспорта. В результате изучения дисциплины специалист приобретает навыки обоснованного выбора материала и технологий защиты объектов трубопроводного транспорта.

В результате освоения дисциплины студент получает знания: о механизмах коррозионных процессов; видах коррозии и коррозионных повреждениях; методах пассивной защиты; видах, назначением и требованиями к противокоррозионным покрытиям; эксплуатационных показателях покрытий; конструкциях изоляционных покрытий и технологией их нанесения; устройствах систем электрохимической защиты; современных схемах катодной защиты, типах станций, анодных заземлений; протекторной защите.

## РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

### ▪ ОСНОВНАЯ

1. Антропов, Л. И. Теоретическая электрохимия : учеб. для вузов. – Изд. 4-е, перераб. – М. : Высш. шк., 1984. – 519 с.
2. Защита трубопроводов от коррозии : учеб. пособие. Том 2 : / Ф. М. Мустафин [и др.]. – СПб. : Недра, 2007. – 708 с.
3. Техника борьбы с коррозией / Р. Юхневич [и др.] ; под ред. А. М. Сухотина. – Л. : Химия, 1980.
4. Защита нефтепромыслового оборудования от коррозии : учеб. пособие / Э. М. Гутман [и др.]. – М. : Недра, 1983. – 152 с.
5. Саакян, Л. С. Повышение коррозионной стойкости нефтегазопромыслового оборудования / Л. С. Саакян, А. П. Ефремов, И. А. Соболева. – М. : Недра, 1988. – 211 с.
6. Системы электрохимической защиты объектов трубопроводного транспорта : учеб.-метод. комплекс для студентов / сост. И. Н. Клышко, А. Г. Кульбей ; под общ. ред. А. Г. Кульбея. – Новополоцк : ПГУ, 2006. – 192 с.

### ▪ ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ

7. Неверов, А. С. Коррозия и защита материалов : учеб. пособие / А. С. Неверов, Д. А. Родченко, М. И. Цырлин. – Минск : Выш. шк., 2007. – 222 с.
8. Защита нефтяных промыслов от сероводородной коррозии / Э. М. Гутман [и др.]. – М. : Недра, 1988. – 200 с.
9. Маркин, А. Н. CO<sub>2</sub>-коррозия нефтепромыслового оборудования / А. Н. Маркин, Р. Э. Низамов. – М. : ВНИИОЭНГ, 2003. – 188 с.



**Бобрышева Светлана Николаевна**

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЗАЩИТА  
ТРУБОПРОВОДОВ**

**УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ  
по одноименной дисциплине  
для слушателей специальности переподготовки  
1-70 05 75 «Трубопроводный транспорт, хранение  
и реализация нефтегазопродуктов»  
заочной формы обучения**

Подписано к размещению в электронную библиотеку  
ГГТУ им. П. О. Сухого в качестве электронного  
учебно-методического документа 11.06.20.

Пер. № 9Е.

<http://www.gstu.by>