

**В. В. ПРИТУЛА**

**ПОДЗЕМНАЯ КОРРОЗИЯ  
ТРУБОПРОВОДОВ  
И РЕЗЕРВУАРОВ**



Изд. «АКЕЛА». Москва

2003 г.

В книге изложены фундаментальные теоретические основы кинетики подземной коррозии стальных сооружений и результаты анализа статистических данных многолетних наблюдений и исследований коррозионного поведения подземных трубопроводов и наземных резервуаров. Подробно описаны особенности различных видов коррозионного влияния грунтов и возникающих в них блуждающих токов. Приведены методики оценки коррозионной агрессивности грунтов и анализа коррозионной ситуации на трассах трубопроводов, территориях нефтегазовых промыслов и резервуарных парков.

Книга предназначена для инженеров и техников, работающих в области проектирования, строительства и эксплуатации противокоррозионной защиты подземных трубопроводов и стальных резервуаров.

---

**А в т о р – Всеволод Всеволодович Притула**  
ПОДЗЕМНАЯ КОРРОЗИЯ ТРУБОПРОВОДОВ И РЕЗЕРВУАРОВ.

Техн. Редактор И.В. Петриченко.      Подготовлено к печати 15.11.2003 г.

---

---

## *Предисловие*

Специальная техническая литература в области защиты стальных сооружений от подземной коррозии содержит важнейшую информацию, необходимую при проектировании, строительномонтажных работ и мониторинге противокоррозионной защиты трубопроводов и резервуаров. Эта информация содержит как фундаментальную теоретическую основу коррозионной науки, заложенную еще в 50-х годах прошлого столетия, так и изложение современных достижений в области создания и технологий применения новейших изоляционных покрытий и средств электрохимической защиты XXI века.

При подготовке настоящей монографии был использован комплекс наиболее представительных, достоверных и информативных литературных источников за пятидесятилетний период с 1953 по 2003 гг.

Его основу составили работы В. А. Притулы, В. Ф. Негреева и Г. А. Аллаквердиева. По отдельным специальным вопросам были использованы публикации М. Л. Долганова, Е. Н. Долгановой, Н. И. Агеевой и Н. П. Глазова, подготовленные в Трудах ВНИИСТа.

Систематизация научных и практических знаний, осуществленная в настоящей монографии, дает возможность наиболее полного использования всех достижений отечественной коррозионной науки для решения актуальных современных задач по обеспечению промышленной безопасности трубопроводного транспорта.

## *ВВЕДЕНИЕ*

### **РАЗВИТИЕ НАУКИ О ПОДЗЕМНОЙ КОРРОЗИИ.**

Наука о подземной коррозии и защите от нее стальных и железобетонных трубопроводов и резервуаров, а также промышленных сооружений и других аналогичного рода конструкций базируется на основных научных положениях теории электролитической коррозии и кинетики общих электрохимических процессов коррозионного окисления конструкционных и трубных сталей. Изучение способов защиты от коррозии развивалось одновременно с началом практического применения металлов в истории человечества. Первым упоминанием об этом можно считать высказывание древнегреческого историка Геродота об использовании олова для предупреждения ржавления железного оружия и защитных воинских доспехов. Оно относится еще к V веку до новой эры.

Исчисление современного периода коррозионной науки можно начинать с 1748 г., когда в России М.В. Ломоносовым был открыт закон сохранения массы, по которому протекают все коррозионные процессы. Спустя 25 лет французский химик А. Лавуазье установил природу коррозии металлов, показав, что она представляет собой их окисление, т.е. соединение с кислородом.

В дальнейшем свои усилия в деле изучения кинетики коррозионных процессов и способов воздействия на их динамику приложил всемирный интернационал ученых многих стран. Наиболее широкое практическое применение получили работы Г. Деви и М. Фарадея, установивших основные законы электролиза, швейцарского физико-химика О. Де ла Рива, описавшего гальваническое поведение цинка, шведского физико-химика С. Аррениуса, сформулировавшего в 1887 г. теорию электролитиче-

ской диссоциации и открывшего общий закон соотношения энергии при коррозионных процессах, немецкого физико-химика В. Нернста, опубликовавшего в 1888 г. теорию электродных и диффузионных потенциалов.

Позднее, уже в XX веке большой вклад в теорию катодной защиты от подземной коррозии стальных сооружений внесли Р.И. Кун (США), впервые эмпирически предложивший минимальный защитный потенциал для стали – 0,85 В (по медно-сульфатному, электроду сравнения м.с.э.), Ю.Р. Эванс (США) и немец Ф. Тодт, описавшие кинетику процессов общей электролитической и почвенной коррозии стали, немец Е.Д. Зунде и англичанин В. Роджерс, заложившие теоретические основы расчета катодной защиты на базе общей теории электрического поля токов в земле, К. Шлюмберже и американец Д.М. Пирсон, разработавшие методические основы электрических измерений по контролю различных параметров, характеризующих опасность подземной коррозии и уровень защиты от нее стальных сооружений и конструкций, Г.Г. Улиг, М. Романов и К. Логан (все – США), впервые в широком масштабе на практике научно подтвердившие достоверность теоретических предпосылок, созданных ранее их коллегами в области изучения подземной коррозии и защиты от нее. Позднее их эстафету подхватили Б. Паркер и А.В. Пибоди в США, фон Бекман и В. Швенк в Германии, М. Пурбэ в Бельгии, Д. Спектор в Израиле, и ряд других коррозионистов.

Отечественная коррозионная наука в это время так же сделала большой шаг вперед. Большой вклад в общую теорию электродных процессов при коррозионном окислении стали внесли А.Н. Фрумкин, Н.А. Изгарышев и В.А. Кистяковский. Первую монографию по теории почвенной коррозии написал Г.В. Акимов. Несколько позднее ее дополнила и развила аналогичная монография Н.Д. Томашова. Разнообразные аспекты коррозионных процессов в подземных условиях нашли отражения в работах И.Н. Фринцевича. Теорию морской коррозии изложил В.Ф. Негреев. Специфику кинетики коррозионных процессов сформулировал Я.М. Колотыркин.

Начало широкому практическому применению противокоррозионной защиты на отечественных нефтепроводах и резервуарных парках положил в 20-х годах XX столетия профессор Мос-

ковского нефтяного института им. Губкина А.Ф. Притула. Он разработал принципы выбора конструкции и материалов для битумной изоляции и предложил технологию ее нанесения на трубопроводы и днища резервуаров. В своей монографии «Транспорт нефти, нефтяных продуктов и газа» А.Ф. Притула также впервые сформулировал условия применения катодной защиты совместно с изоляционными покрытиями.

Дальнейшее развитие этого нового по тем временам направления защиты от подземной коррозии продолжил выпускник Московского нефтяного института им. Губкина В.А. Притула. Еще в предвоенный период конца 30-х годов прошлого столетия В.А. Притула разработал первые отечественные Правила противокоррозионной защиты подземных сооружений. В тот же период он практическими исследованиями подтвердил тезис об идентичности динамики коррозионных процессов на стали и чугуне в подземных условиях. Казавшаяся до того большая коррозионная стойкость чугунных водопроводных труб объяснилась лишь кинетикой самозатухания коррозии в более толстых стенках чугунных труб, которые естественным путем происходило в некоторых грунтовых средах.

Наибольшее развитие отечественная коррозионная наука получила в послевоенный период, особенно, начиная со второй половины XX столетия. Начало этому положила разработка и осуществление под руководством В.А. Притулы комплексной электрохимической защиты первого советского магистрального газопровода Саратов-Москва, где им впервые была масштабно применена протекторная защита гальваническими анодами. В дальнейшем аналогичные технические решения были предложены В.А. Притулой для противокоррозионной защиты газопровода Дашава-Киев-Брянск-Москва. Изоляционные работы совместно с ним проводились под руководством В.И. Жукова.

Полученный практический опыт и использованные при этом теоретические основы электрохимической защиты от подземной коррозии профессор В.А. Притула позднее изложил в ряде своих монографий, переведенных и изданных затем в Великобритании, Германии, Польше, Чехословакии, Румынии, Болгарии, Венгрии, Китае.

Сложность и специфика проблемы защиты от подземной коррозии потребовали расширения круга решающих ее специалистов

применительно к различным отраслям промышленности. Так, в системе Газпрома появились такие специалисты, как В.И. Глазков, В.Г. Котик, П.Г. Дорошенко, Е.А. Никитенко, А.А. Козловская, Ф.Г. Храмухин, А.М. Зиневич, В.Ф. Храмухина, Н.П. Глазов. У связистов технологию противокоррозионной защиты развивали К.К. Никольский, А.Ф. Марченко, А.Ф. Лунев и О.А. Лунев. На нефтяных промыслах Каспия успешно противостояли морской и подземной коррозии А.А. Фархадов, М.С. Трифель, В.С. Кальман, Н.А. Цекун, А.А. Спиринов, М.М. Салам - Заде, А.Г. Хапларова работы которых позднее продолжили А.М. Керимов и П.А. Спиринов. В жилищно-коммунальном хозяйстве первопроходцами коррозионной науки и практики были И.В. Стрижевский, Л.Я. Цикерман, В.М. Левин, М.В. Тарнижевский, М.А. Сурис, к которым позднее присоединился из академической науки Б.Л. Рейзин. На железных дорогах с коррозионно-опасными блуждающими токами успешно боролись И.М. Ершов, Б.Г. Лорткипанидзе, Г.И. Решетников, А.В. Котельников. Большое содействие в общем деле борьбы с подземной коррозией оказывала академическая и учебная наука в лице таких корифеев, как Ю.Н. Михайловский, В.В. Красноярский, И.Л. Розенфельд, И.П. Жук, Ф.Ф. Ажогин, И.Я. Клинов и ряд других профессоров электрохимии и коррозии металлов.

Совместными усилиями отечественных специалистов сформировались три основные школы коррозионистов: Московская – на базе ученых Института физической химии АН СССР, ВНИИСТА, физико-химического Института им. Карпова (усилиями Г.М. Флориановича, В.А. Макарова, В.М. Новаковского), АКХ им. Памфилова, ЦНИИ Связи, ВНИИЖТ; Бакинская – во главе с В.Ф. Негреевым и Киевская, которую возглавляли И.Н. Францевич, Л.И. Антропов, Л.И. Ягупольская и ряд других специалистов.

Успехи отечественных ученых помогли создать высококлассные коллективы проектировщиков, работавшие в разных городах страны. В их числе в первую очередь надо назвать подразделения защиты от коррозии под руководством И.Д. Ягмура и позднее В.М. Мирошникова в институте ЮжНИИГипрогаз в Донецке; В.Ф. Высоцкого, а позднее Е.А. Егорова и Ю.А. Кузьменко в институте ВНИПИТрансгаз в Киеве; Б.Г. Волкова в институте Гипроспецгаз в Ленинграде; С.С. Исаева в институте ВНИПИГаздо-

быча в Саратове; А.М. Фарбера в институте Гипротрубопровод в Москве.

Ряд профессиональных специалистов по защите от коррозии нефте-газопроводов нашей страны вырос и на местах в Службах защиты этих объектов. Среди них в первую очередь надо отметить Г.Г. Винокурцева, долгое время работавшего на узбекских магистралях, П.Б. Финкельштейна с нефтепроводной системы «Дружба», А.А. Петренко, возглавлявшего службу противокоррозионной защиты западносибирских газопроводов «Тюментрансгаза», В.Д. Короля из Белоруссии.

В таком кратком изложении трудно назвать имена всех тех профессионалов, которые формировали на протяжении прошедшего XX столетия отечественную коррозионную науку. Но можно твердо полагать, что перечень этих имен не исчерпывается названными здесь фамилиями и будет безусловно расширен в новых аналитических публикациях.

## *ГЛАВА ПЕРВАЯ*

### **ОБЩИЕ ПОНЯТИЯ О КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ.**

Коррозией металлов называется разрушение их поверхности в результате окисляющего химического или электрохимического воздействия окружающей среды. Иногда так же называют и сам результат действия коррозии, т.е. разрушение металла. Поэтому для разграничения обоих понятий рекомендуется применять для самого процесса термин «коррозионный процесс», а для результата процесса термин «коррозионное разрушение». Иногда под этим термином неправильно подразумевают продукты коррозии.

Теория коррозионных процессов и разрушений достаточно хорошо изучена и с успехом применяется для выбора и использо-



вания различных методов защиты. Общепризнанной и хорошо подтвержденной в настоящее время является электрохимическая теория, основанная на законах электрохимии и наиболее подробно разработанная чл.-корр. АН СССР Г.В. Акимовым, доктором техн. наук Н. Д. Томашевым и развитая позднее профессорами Ю.Н. Михайловским, Н.П. Жуком, И.Л. Розенфельдом и др.[1-6]. Теории коррозии посвящен также ряд специальных трудов [Л. 7-11], в которых можно подробно ознакомиться с условиями возникновения и течения коррозии и образования коррозионных разрушений.

Электрохимическая теория коррозии основана на положении, что при всех условиях работы металлических сооружений, соприкасающихся с электролитом, на поверхности металла вследствие ряда причин возникает большое количество мелких коррозионных гальванических элементов, аналогичных обычным гальваническим элементам. Возникновение таких коррозионных элементов обусловлено прежде всего тем, что отдельные участки поверхности металла имеют самые различные величины потенциалов. Это различие потенциалов на поверхности металла обуславливается как внутренними, так и внешними факторами. К числу внутренних факторов относятся: природа металла, его кристаллическое строение, наличие внутренних напряжений, температура, различный характер обработки поверхности металла, наличие

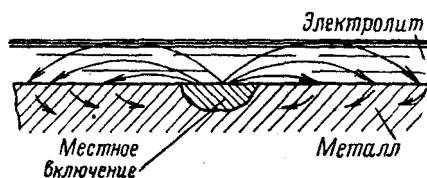
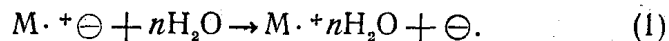


Рис.1.Схема локального элемента  
(стрелками показан путь тока).

загрязнений в металле (сегрегации, шлак и т. д.). К числу внешних факторов, влияющих на возникновение различных потенциалов на поверхности металла, относятся: природа и концентрация электролита, его температура, скорость движения, доступ кислорода к по-

верхности металла. В результате наличия разных потенциалов на поверхности металла образуется коррозионный электрический элемент (называемый также локальным элементом, гальванической парой, местным элементом), в цепи которого возникает электрический ток. Схема работы такого элемента показана на рис. 1. Как видно из рис. 1, часть поверхности имеет более положительный потенциал, чем включение в металле с более отрицательным потенциалом. Так как обе части соприкасаются с электролитом, то в результате на поверхности металла создается коррозионный элемент, в котором возникает ток, направление которого показано стрелками. В создавшейся цепи ток будет выходить из включения в окружающий электролит на участке с более положительным потенциалом, называемым анодом, и переходить из электролита на металл на более положительных участках, называемых катодом. В результате движения тока на анодных поверхностях будет происходить разрушение металла с переносом его ионов в раствор электролита. Этот анодный процесс может быть characterized следующим образом:

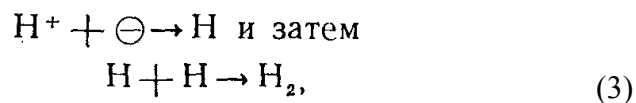


На катоде протекает другой процесс, сводящийся к ассимиляции избыточных электронов каким-либо деполяризатором раствора  $D$ , т. е. атомом или ионом, способным восстанавливаться (поглощать электрон):

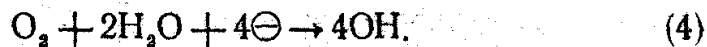


Катодный процесс протекает одновременно и параллельно с анодным процессом, что и обеспечивает возможность непрерывного протекания процесса коррозии.

Практически наиболее важными процессами катодной деполяризующей реакции являются: катодная реакция восстановления иона водорода в газообразный водород, носящая название водородной деполяризации, имеющая следующую схему:



и катодная реакция восстановления кислорода с превращением его в ион гидроксила, носящая название кислородной деполяризации:



Схематически оба эти процесса изображены на рис.2. Как можно видеть, кроме анодного и катодного процессов важным явлением при коррозии является протекание тока между анодом и катодом. Это протекание осуществляется в металлическом соединении анода с катодом движением электронов, происходящим от катода к аноду, а в растворе электролита — движением катиона от анода к катоду и движением аниона от катода к аноду.

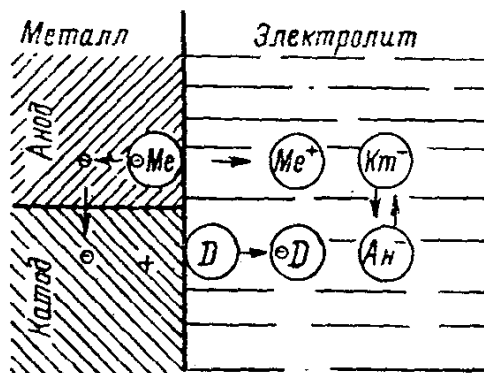


Рис. 2. Принципиальная схема коррозионного элемента (поТомашеву)

Важной особенностью коррозионного процесса является то, что разрушения при электрохимической коррозии происходят только на анодах, в то время как на катодах происходит процесс деполяризации и разрушение металла не имеет места. Однако для некоторых металлов, например таких, как свинец, на катодах могут возникать условия, вызывающие химическую коррозию и вызываемое ею разрушение металла.

В зависимости от условий различают несколько видов коррозии. Как возникновение, так и развитие коррозии имеют свою специфику в зависимости от того, в какой среде они происходят. Поэтому часто различают отдельные виды коррозии, обусловленные средой, в которой находится металлическое сооружение. Так различают:

1) подземную коррозию, происходящую в условиях заложения металла в почву;

2) морскую коррозию, протекающую в условиях погружения металла в морскую воду;

3) коррозию в водных растворах, имеющую место при соприкосновении металла с пресными водами и водными растворами.

4) атмосферную коррозию, происходящую в условиях влажного воздуха;

5) химическую коррозию, имеющую место в различных концентрированных специфических химических средах;

6) газовую коррозию, происходящую в условиях сухих горячих газов в отсутствии влажности;

7) коррозию в неэлектролитах, возникающую в условиях контакта с различными неэлектролитами—нефтепродуктами и т. п.;

Помимо перечисленных выше видов коррозии, существуют факторы, которые могут существовать параллельно с перечисленными выше видами коррозии. К ним относится, в частности, коррозия блуждающими токами, которая может сопутствовать как морской коррозии, так и подземной и химической коррозии в водных растворах, и микробиологическая коррозия.

Основные условия возникновения коррозии, как следует из теории коррозии и краткого описания ее основных процессов, приведенного выше, характеризуются необходимостью наличия следующих факторов:

1) Наличие двух разнородных металлов или участков одного и

того же металла с различными значениями потенциала.

2) Контакт обоих металлов или обоих участков металла с общим электролитом.

3) Металлическое соединение этих отдельных участков металла между собой, например телом самого объекта или сооружения.

4) Наличие диссоциированных ионов в электролите.

Перечисленные условия почти всегда имеют место на металле, соприкасающемся с различными водными растворами, в том числе хотя бы периодически смачивающемся, например, атмосферной влагой. Таким образом, условия для возникновения коррозии существуют почти всегда. Поэтому степень опасности коррозии обычно оценивают не по вероятной возможности возникновения коррозии, но по ее ожидаемой скорости и величине разрушения металла.

В дополнение к перечисленным выше условиям необходимо еще раз отметить существенную особенность процессов коррозии, а именно: разрушение металла только на поверхности анодных участков. Эта особенность коррозии и используется при осуществлении электрических методов защиты.

Склонность различных металлов к коррозии определяет электрохимический ряд напряжений. Хотя на величину возникающего потенциала какого-либо металла заметно влияют также природа и концентрация соприкасающегося с ним электролита, однако величина этого потенциала в первую очередь зависит от природы самого металла. На основании природы самого металла можно достаточно точно определить, какой из двух соприкасающихся металлов будет играть в создавшемся коррозионном элементе роль анода и какой — роль катода. Для такого определения может служить электрохимический ряд электродных потенциалов металлов, приведенный в табл. 1.

При соединении в гальваническую пару двух разнородных металлов более отрицательный из них будет являться анодом коррозионного элемента, а более положительный — катодом. Если потенциалы двух металлов близки друг к другу, то в этом случае природа и концентрация электролита могут иногда изменить значение потенциалов настолько, что их относительное расположение в ряду напряжений перестанет быть определяющим фактором.

Таблица 1

## Нормальные электродные потенциалы металлов при 25° С

Металл	Потенциал, в н.в.э	Металл	Потенциал, в
Li → Li <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	-3,02	In → In <sup>+++</sup> + 3e <sup>-</sup>	-0,340
Cs → Cs <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	-3,02	Tl → Tl <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	-0,336
Rb → Rb <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	-2,99	Co → Co <sup>++</sup> + 2e <sup>-</sup>	-0,277
K → K <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	-2,92	Ni → Ni <sup>++</sup> + 2e <sup>-</sup>	-0,250
Sr → Sr <sup>++</sup> + 2e <sup>-</sup>	-2,89	Sa → Sa <sup>++</sup> + 2e <sup>-</sup>	-0,136
Ca → Ca <sup>++</sup> + 2e <sup>-</sup>	-2,87	Pb → Pb <sup>++</sup> + 2e <sup>-</sup>	-0,126
Na → Na <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	-2,71	Fe → Fe <sup>+++</sup> + 3e <sup>-</sup>	-0,036
La → La <sup>+++</sup> + 3e <sup>-</sup>	-2,37	D → 2D <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup>	-0,0034
Mg → Mg <sup>++</sup> + 2e <sup>-</sup>	-2,34	H → 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup>	0,
Tl → Tl <sup>++</sup> + 2e <sup>-</sup>	-1,75	Cu → Cu <sup>++</sup> + 2e <sup>-</sup>	0,345
Be → Be <sup>++</sup> + 2e <sup>-</sup>	-1,70	Cu → Cu <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	0,522
Al → Al <sup>+++</sup> + 3e <sup>-</sup>	-1,67	2Hg → Hg <sub>2</sub> <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup>	0,7965
Mn → Mn <sup>++</sup> + 2e <sup>-</sup>	-1,05	Ag → Ag <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	0,7995
Zn → Zn <sup>++</sup> + 2e <sup>-</sup>	-0,762	Pd → Pd <sup>++</sup> + 2e <sup>-</sup>	0,83
Cr → Cr <sup>+++</sup> + 3e <sup>-</sup>	-0,71	Hg → Hg <sup>++</sup> + 2e <sup>-</sup>	0,854
Ga → Ga <sup>+++</sup> + 3e <sup>-</sup>	-0,52	Pt → Pt <sup>+++</sup> + 2e <sup>-</sup>	1,2
Fe → Fe <sup>++</sup> + 2e <sup>-</sup>	-0,440	Au → Au <sup>+++</sup> + 3e <sup>-</sup>	1,42
Cd → Cd <sup>++</sup> + 2e <sup>-</sup>	-0,402	Au → Au <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	1,68

Примечание: н.в.э. – по нормальному водородному электроду

Скорость коррозии оценивается в различных единицах в зависимости от того, для какой цели служит металлический объект, подвергающийся коррозии. Для подземных сооружений, которые транспортируют различные жидкости (трубопроводы) или энергию (кабели) имеют значение как общее количество разрушенного металла изделия, так и скорость образования единичных сквозных повреждений, нарушающих герметичность и нормальную работу трубопровода или кабеля. В соответствии с этим единицами, в которых измеряется скорость коррозии подземных сооружений, являются: «масса/площадь • время» или «глубина разрушения/время». Практически применяют следующие единицы: г/м<sup>2</sup> • год, г/дм.сут., г/см<sup>2</sup> ч, определяющие количество потерянного металла и др., или мм/год, определяющие скорость проникания коррозии вглубь.

Условия протекания процессов коррозии не остаются постоянными по своей характеристике после образования коррозии-

онного элемента. Вследствие целого ряда причин значения потенциалов как анодной, так и катодной поверхности после начала работы коррозионного элемента начинают изменяться, уменьшая первоначальную разность потенциалов. Схема такого изменения разности потенциалов анода и катода в отдельном коррозионном элементе показана на рис. 3.

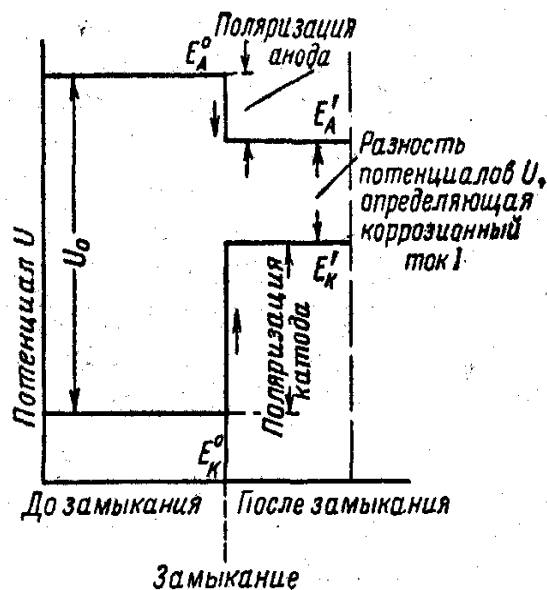


Рис. 3. Схема изменения потенциалов катода —  $E_K^0$ , анода —  $E_A^0$  и разности потенциалов  $E_K^0 - E_A^0 = U_0$  после замыкания гальванической пары.

Изменения потенциалов электродов коррозионного элемента являются поляризацией, и в зависимости от того, происходят ли они у анода или катода, различают анодную и катодную поляризацию.

Анодная поляризация обычно имеет меньшее влияние на изменение разности потенциалов коррозионного элемента. Основной причиной ее возникновения является увеличение концентрации ионов разрушающегося металла в прилегающем слое электролита. Такое увеличение концентрации вызывается коррозией металла, током коррозионного элемента и переносом ионов металла из кристаллической решетки в окружающий электролит. Увеличение

концентрации ионов металла облагораживает потенциал самого металла и сдвигает его в сторону потенциала катода, уменьшая общую разность потенциалов коррозионного элемента. Анодная поляризация будет уменьшаться при движении электролита, уносящего от поверхности анода ионы растворенного металла. Анодная поляризация может также уменьшаться путем связывания ионов металла, переходящих в раствор с веществами, растворенными в электролите, с образованием продуктов коррозии.

Значительно более сильное влияние на разность потенциалов коррозионного элемента оказывает катодная поляризация. Причинами возникновения катодной поляризации являются факторы, связанные с процессами выделения на поверхности катода молекулярного водорода. Одним из этих факторов является перенапряжение водорода, т. е. задержка в реакции соединения деполяризатора с электроном. Другим фактором катодной поляризации является торможение подвода к катодной поверхности деполяризатора, который нужен для удаления выделяющегося здесь водорода. Водород, выделяющийся на катоде в результате коррозионного процесса, может удаляться с поверхности катода двумя путями.

Во-первых, путем превращения атомарного водорода в молекулярный и удаления газообразного водорода согласно схеме на рис.3, что носит название водородной деполяризации.

В другом случае возможно связывание выделяющегося водорода подводимым кислородом согласно схеме на рис. 4, что носит название кислородной деполяризации.

Так как коррозионный процесс является стадийным его общая скорость ограничивается той частью процесса, который протекает с наименьшей скоростью. Это стадия процесса носит название контролирующего фактора, поскольку он практически контролирует скорость всего процесса. В большинстве случаев контролирующим фактором оказывается катодная или анодная поляризация, или омическое сопротивление внутренней цепи коррозионного элемента. Сравнительное значение этих отдельных контролирующих факторов можно видеть из табл. 2, цифры которой показывают, что основной контроль в общих случаях чаще всего бывает катодный или омический [Л. 12]. Для почвенных условий, в которых масштабы коррозионных элементов обычно велики, важное значение приобретает омический контроль.



Таблица 2

Соотношение между катодным, анодным и омическим контролем при работе коррозионной пары медь—железо в электролитах с различным омическим сопротивлением (поТомашеву)

Растворитель и его удельное сопротивление	Контроль	Характер контроля, %				
		при расстоянии между электродами коррозионных пар, см				
		100	10	1	0,1	0,01
0,5%-ный раствор NaCl $\rho=25$ ом.см	Катодный	77	90	91	91	91
	Анодный	6	8	9	9	9
	Омический	17	2	0,1	0,1	0
0,01%-ный н. раствор NaCl $\rho=1000$ ом.см	Катодный	11	60	85	92	93
	Анодный	4	5	6	7	7
	Омический	85	35	9	1	0
Дистиллированная вода $\rho=8210$ ом.см	Катодный	6	—	71	—	89
	Анодный	4	—	10	—	11
	Омический	90	—	19	—	0
5%-ный раствор этилен — гликоля $\rho=27000$ ом.см	Катодный	3	53	63	81	85
	Анодный	2	7	13	14	15
	Омический	95	40	24	5	0

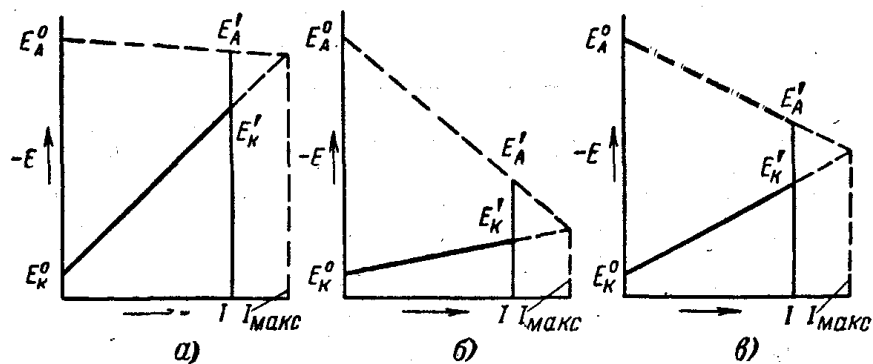


Рис. 4. Диаграммы поляризации коррозионного элемента.

а — преимущественно катодная поляризация; б — преимущественно анодная поляризация; в — одинаковая поляризация анода и катода;

$E_A^0$ ,  $E_K^0$  — первоначальные потенциалы анода и катода;  $E_A^1$ ,  $E_K^1$  — потенциалы анода и катода;  $I$  — ток коррозионного элемента после поляризации;  $I_{\max}$  — теоретический максимальный ток.

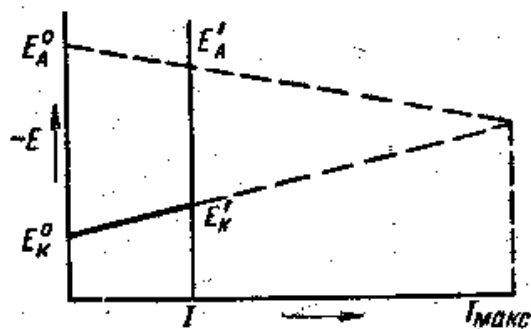


Рис.5. Диаграмма поляризации при высоком сопротивлении среды. Обозначения см. рис. 4.

На рис.4. приводится схематическое изображение влияния анодной и катодной поляризации на величину коррозионного тока, которая эквивалентна величине коррозии. На рис.5 приводится схема омического контроля работы коррозионного элемента.

Разрушения металла, происходящие в результате процессов

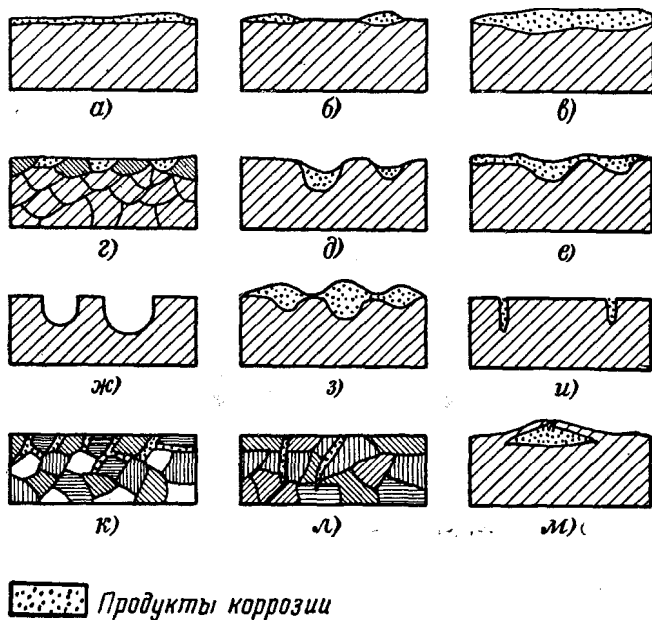


Рис. 6. Виды разрушений металла при коррозии.

коррозии, обуславливаются как формой, размерами и расположением анодных и катодных участков, так и условиями анодной и катодной поляризации, быстротой деполяризации и т. д. В зависимости от рода металлического объекта наиболее опасным могут быть различные формы проявления коррозии. На рис.6 приводятся наиболее часто встречающиеся формы коррозионных разрушений. Общая коррозия (рис.6а) является наиболее распространенной формой коррозионного износа, однако опасность ее в большинстве случаев для подземных сооружений бывает невелика. Наибольшее значение общая коррозия имеет для металлических покрытий, когда она нарушает их целостность, или для тонких листов металла. Еще меньшую опасность имеет коррозия пятнами, показанная на рис. 6 б. Она сходна с общей коррозией и отличается от нее только тем, что локализуется на отдельных частях поверхности. Общая коррозия может иметь и местные неравномерности по глубине своего проникания, как это показано на рис. 6 в. В некоторых случаях коррозия может быть структурно избирательной, когда разрушению подвергаются только отдельные составляющие какого-либо сплава, как это показано на рис. 6 г.

Особое значение для подземных сооружений имеет коррозия с образованием каверн, т. е. отдельных местных углублений. Примеры такой коррозии приведены на рис. 6 д, е, ж, з. Первый из этих рисунков показывает разрушения только кавернами, второй — совместное появление общей коррозии и каверн, третий — дает случаи возникновения каверн без образования в них продуктов коррозии, что бывает при явлениях электролиза, а четвертый, наоборот, — каверны, которые не только заполнены продуктами коррозии, но последние образуют даже особые наросты над поверхностью металла. Иногда каверны имеют настолько малую площадь, что говорят о точечной коррозии, показанной на рис. 6 и. В том случае, когда коррозия распространяется вглубь металла только по границам отдельных кристаллов, имеет место межкристаллитная коррозия, как показано на рис. 6 к, а если коррозионное действие при этом разрушает и отдельные кристаллы, то коррозия называется транскристаллитной (рис.6 л). Сравнительно редко встречается подповерхностная коррозия, изображенная на рис.6 м, при которой разрушение распространяется под наружной поверхностью металла.

В случае подземной коррозии особое значение имеет разъеда-

ние кавернами, скорость проникания которого вглубь металла обычно бывает наибольшей, сравнительно с другими видами коррозионных разрушений.

Для подземных же сооружений достаточно бывает одного сквозного проржавления, чтобы вызвать их серьезную аварию. Этим и объясняется обычная ориентировка на скорость образования каверн в мм/год при оценке опасности коррозии для подземных сооружений.

Особую роль играет коррозионное разрушение электролизом. Коррозия при электролизе имеет существенное отличие от обычной электрохимической коррозии, заключающееся в том в том, что источник электрического тока, создающего коррозионную цепь, является внешним.

Кинетику электролиза описывают законы Фарадея: а) количество выделенного при электролизе вещества прямо пропорционально величине тока и времени его прохождения и б) электрохимические эквиваленты ионов прямо пропорциональны их химическим эквивалентам.

Первый закон выражается уравнением

$$m = Kit. \quad (5)$$

Второй закон выражается уравнением

$$K = 0,01036M = 0,01036 \frac{A}{n}, \quad (6)$$

где  $m$  — количество выделенного вещества, кг;

$I$  — ток, А;

$t$  — время прохождения тока, лет;

$K$  — электрохимический эквивалент; кг/А.год;

$M$  — химический эквивалент;

$A$  — атомный вес;

$n$  — валентность;

Оба эти закона могут быть выражены одной формулой

$$m = 0,01036 \frac{A}{n} It \text{ [мг]}. \quad (7)$$

Практически, однако, при электролизе из-за ряда побочных явлений количество разрушенного металла отличается от определенного по приведенным выше формулам. В ряде случаев практические потери веса бывают даже меньше теоретических, так что в значение потерь  $m$  следует внести коэффициент эффективности разъедания «кэр»\* [99]. Значения этого коэффициента изменяются от 0,2 до 1,4. Специально проведенные испытания показали, что «кэр» уменьшается с увеличением плотности тока, как это видно из рис. 7; «кэр» увеличивается также с увеличением солевого насыщения почвы в пределах известного максимума насыщения примерно около 40%.

В отдельных случаях в грунтах может иметь место также химическая коррозия. Теория химической коррозии для грунтовых условий в настоящее время недостаточно изучена. К этому виду коррозии относят непосредственное соединение окружающей среды с металлом с прямым образованием продуктов коррозии, когда не удается обнаружить отдельных коррозионных элементов и протекающего в них тока. К явлениям химической коррозии относят также коррозию в сухих горячих газах, неэлектролитах и химических средах. В частности, химической коррозией можно считать разрушение некоторых металлов на катодной поверхности.

Катодная коррозия свинца и алюминия, работающих в почвенных условиях, существует помимо опасности обычной анодной коррозии.

- 
- Ряд специалистов вместо термина «кер» использует понятие «коэффициент увеличения коррозионного износа».

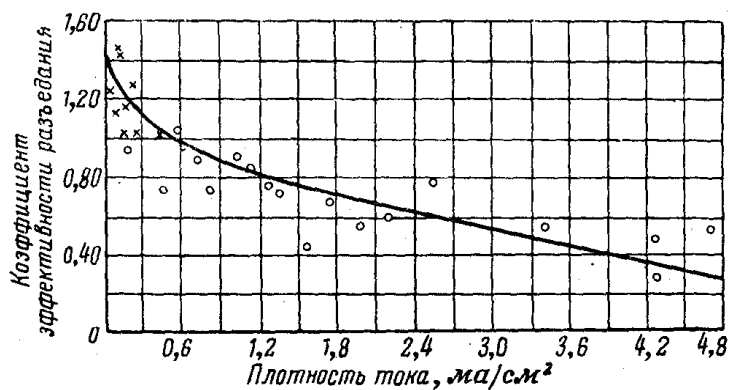


Рис.7. Зависимость коэффициента эффективности разъедания от плотности проходящего тока.

Этот вид коррозии проявляется не на анодных поверхностях коррозионного элемента, как бывает при коррозии черных металлов», но именно на катодных участках. К сожалению, теоретические обоснования катодной коррозии свинца и алюминия пока не разработаны в полной мере, и характер протекающих при этом процессов недостаточно ясен. Практические исследования, однако, показали тесную связь катодной коррозии с наличием сильно щелочной среды, возникающей, в частности, на катодных поверхностях коррозионного элемента при выделении водорода. Можно полагать, что при этом возникают явления чисто химической коррозии, приводящей к прямому растворению свинца или алюминия. Необходимо при этом отметить, что в настоящее время не имеется сведений о возможности большой скорости процесса катодной коррозии и неизвестны случаи серьезных аварий, вызванных ею. Однако при этом следует иметь в виду и то, что электрические методы защиты, при которых возникают высокие потенциалы катода и возможно большое повышение щелочности, применяются сравнительно не часто и, следовательно, случаи опасной величины катодной коррозии могут появиться не всегда. Опасность катодной коррозии повышается также тем, что толщина свинцовой брони у кабеля бывает очень невелика, и возможность появления сквозной перфорации поэтому увеличивается. Во всяком случае, об опасности катодной коррозии не следует забывать в случае применения электрических мер защиты для кабелей со свинцовой и алюминиевой броней. Однако значение ее не следует преувеличивать.

## ГЛАВА ВТОРАЯ

### ПОДЗЕМНАЯ КОРРОЗИЯ

Основными металлическими сооружениями, которые подвергаются подземной коррозии, являются трубопроводы и кабели. В меньшем объеме подвержен коррозии металл в других сооружениях: резервуарах, подземных шпунтах, стальных опорах, сваях и арматуре железобетонных конструкций. Стальные трубы, применяемые в подземной прокладке, имеют обычно диаметр от 59 до 1420 мм при толщинах стенок от 4 до 18 мм. Чугунные трубы тех же диаметров имеют большие толщины стенок с коэффициентом усилия от 1,5 до 2,0. Силовые и телефонные кабели диаметром 13-70 мм покрыты свинцовой оболочкой толщиной 0,8-3,1 мм.

Одной из наиболее важных особенностей трубопроводов и кабелей с точки зрения коррозии является их большая протяженность. При своей большой протяженности подземные линии проходят через почвы различного состава и строения, различной влажности и аэрации. Все это создает возможность возникновения значительных разностей потенциалов между отдельными частями подземной линии. Так как трубопроводы и кабели имеют высокую проводимость, то на них, таким образом, легко образуются, коррозионные гальванопары, имеющие иногда протяженность в десятки и даже сотни метров. Так как при этом часто создаются большие плотности тока на анодных участках, это сильно увеличивает скорость коррозии. Существенным для развития коррозии оказывается и то, что подземные линии укладываются на такой глубине, где всегда сохраняется некоторая влажность, обеспечивающая течение коррозионных процессов. На глубине заложения трубопроводов температура редко снижается менее 0° С и это также способствует коррозии. Образованию сквозных проржавлений помогает также наличие значительного внутреннего давления на трубопроводах. Трубопроводы обычно изготавливаются из углеродистой стали и со-

единяются при помощи сварки, что обеспечивает хорошие пути для протекания блуждающего тока. Благоприятствует развитию коррозии на подземных трубопроводах и наличие на поверхности труб прокатной окалины, которая далеко не всегда удаляется при очистке. На многих трубопроводах имеет заметное развитие внутренняя коррозия, что также ускоряет образование сквозных проржавлений.

Свинцовая оболочка кабелей имеет обычно толщину до 2-3 мм, что облегчает появление сквозных разрушений в случае блуждающих токов. На силовых кабелях имеется также стальная броня, которая создает опасность перетекания с нее тока на свинцовую оболочку и возникновения гальванической коррозии. Мягкость свинцовой оболочки создает возможность механического повреждения оболочки, дополнительно к коррозионным повреждениям.

Специальными испытаниями в натуральных условиях было показано наличие прямой зависимости между площадью, подвергающейся коррозии, и глубиной коррозионного разрушения. Это объясняется тем, что на большей поверхности металла существует большая возможность создания более тяжелых коррозионных условий. В частности, этим объясняется, что другие стальные подземные сооружения, помимо трубопроводов, обычно в равных условиях разрушаются коррозией медленнее. Однако и для этих сооружений существует опасность слишком позднего обнаружения коррозионного разрушения. Если на заглубленном трубопроводе или кабеле даже при сквозном проржавлении последнее обнаруживается не сразу, а после значительных потерь перекачиваемого продукта, то на днище резервуаров такие разрушения обнаруживаются еще позднее. Резервуары обычно имеют песчаную подушку, которая уменьшает как коррозионную активность, так и возможность попадания блуждающего тока. В этом отношении трубопроводы и кабели, проходящие по различным почвам, находятся в более тяжелых условиях.

Существенной особенностью обеих категорий протяженных подземных сооружений является то, что для них опасны не только большие разрушения их стенок, но и появление даже самого мелкого сквозного проржавления, нарушающего их герметичность. У трубопроводов при этом возникают большие утечки транспортируемых продуктов, вызывающие опасность для окружающей среды, а иногда и опасность серьезных аварий вплоть до взрывов. Для



водопроводов возможно бактериальное заражение воды. Назначение различных трубопроводов и их характерные особенности в отношении коррозии приводятся в табл.3. Для кабеля возникновение сквозного проржавления вызывает короткое замыкание и прекращение его работы.

Ввиду указанных выше особенностей во многих случаях применяемые методы защиты имеют характерные особенности при своем осуществлении на различных видах подземных сооружений, хотя общие принципы и остаются постоянными.

Подземная коррозия всех металлических сооружений является суммой воздействия трех различных видов коррозии. На всякое подземное сооружение действует прежде всего почвенная коррозия. Под этим термином понимается коррозия, возникающая от непосредственного воздействия окружающей металлическое сооружение среды — почвы, увлажненной и аэрированной. Помимо почвенной коррозии, в очень многих случаях, особенно в городских условиях, развивается сильная коррозия подземных сооружений под воздействием блуждающих токов. Коррозия блуждающими токами всегда действует вместе с почвенной коррозией, однако скорость первой часто бывает настолько больше скорости разрушения почвенной коррозией, что практически приходится прежде всего принимать во внимание именно блуждающие токи. Помимо двух перечисленных видов подземной коррозии, существует также так называемая биокоррозия, вызываемая действием микроорганизмов, находящихся в почве, жизнедеятельность которых связана с металлической поверхностью подземных сооружений, главным образом стали. Последний вид коррозии имеет место не всегда, и трудность его выявления часто приводит к его игнорированию.

Все три вида коррозии могут действовать совместно, и при этом оказывается затруднительным по самому разрушению определить, в какой степени оно относится к тому или другому виду коррозии. Лишь специальные контрольные анализы и измерения позволяют установить наличие различных причин коррозионных разрушений и хотя бы примерно оценить относительное участие их в общем действии коррозии.

Таблица 3

**Трубопроводы различного назначения и их особенности  
в отношении коррозии**

Назначение трубопроводов и обычный материал изготовления	Факторы, облегчающие коррозию	Факторы, замедляющие коррозию	Факторы, затрудняющие защиту
Водопроводы, сталь и чугун	Наличие фасонных частей из разноименных металлов Наличие внутренней встречной коррозии	Большая толщина стенок чугунных труб Большая глубина заложения, уменьшающая аэрацию Меньшие внутренние давления	Наличие свинцовых и цементных стыков, затрудняющих применение катодной защиты
Нефтепроводы, сталь	Большие протяжения в различных грунтах Большие внутренние давления	Обычное отсутствие внутренней коррозии	Удаленность от источника электроэнергии
Продуктопроводы, сталь	Наличие внутренней коррозии Большие внутренние давления Большие протяжения	—	Удаленность от источников энергоснабжения
Теплопроводы, сталь	Высокие внутренние температуры Наличие второго рядом расположенного трубопровода с меньшей температурой	Прокладка в каналах Наличие теплоизоляции	Прокладка в каналах
Газопроводы, сталь, чугун	Наличие внутренней коррозии Высокие внутренние давления на магистральных линиях	Большая надежность изоляции Большая толщина чугунных труб	Необходимость большой надежности защиты

Все перечисленные выше виды подземной коррозии зависят от той среды, в которой они действуют, поэтому очень важны правильная характеристика и оценка действия этой среды или другими словами почвы.

Как коррозионная среда, почва представляет собой сложную систему, состоящую одновременно из твердых, жидких и газообразных веществ. Твердое вещество, сцементированное в отдельные комки, составляет основной скелет почвы, который хотя и не участвует непосредственно в электрохимических процессах коррозии, однако именно он определяет условия течения этих процессов, создавая условия доступа к металлу основных его участников — водного раствора и воздуха.

Твердая составляющая почвы также не единообразна, но состоит из четырех основных частей: гумуса (перегноя), песка, пыли и ила. Каждая из этих отдельных твердых составных частей может или совсем отсутствовать в почве, или, наоборот, составлять ее целиком. При совместном присутствии отдельных твердых составляющих в зависимости от различного процента содержания той или иной части почвы получают ее характеристику по составу. Гумус заметно отличается от других частей, так как образуется из органических остатков и тел различных организмов, попадающих в почву, остальные же составляющие являются минеральными. Они отличаются друг от друга величиной отдельных частиц, и диапазон размеров частиц различного состава отдельные авторы определяют по разному. В табл.4. приводится характеристика составляющих почвы, даваемая по Соколову. Характеристика и название почв в зависимости от содержания в них различных твердых составляющих даются разными авторами также не одинаково. В табл. 5. приводится классификация почвогрунтов, предлагаемая проф. Ивановым. Классификация почв в зависимости от процентного содержания трех основных минеральных составляющих, используемая в коррозионных задачах, дается на рис.8 в виде трех шкальной диаграммы. Содержание каждой составляющей ограничивается линиями, отвечающими цифрам, показанным на соответствующей шкале.

Таблица 4

## Механический состав почвы (по Соколову)

Название фракций	Размер частиц по диаметру, мм
Камни.....	Больше 100
Галька, щебень крупный .....	100-50
Галька, щебень мелкий .....	50-10
Дресва, хрящ крупный .....	10-5
Дресва, хрящ мелкий .....	5-3
Песок крупный .....	3-1
Песок средний .....	1-0,5
Песчаная пыль.....	0,5-0,1
Пыль крупная .....	0,05-0,01
Пыль средняя.....	0,01-0,005
Пыль мелкая .....	0,005-0,001
Глина.....	Меньше 0,001

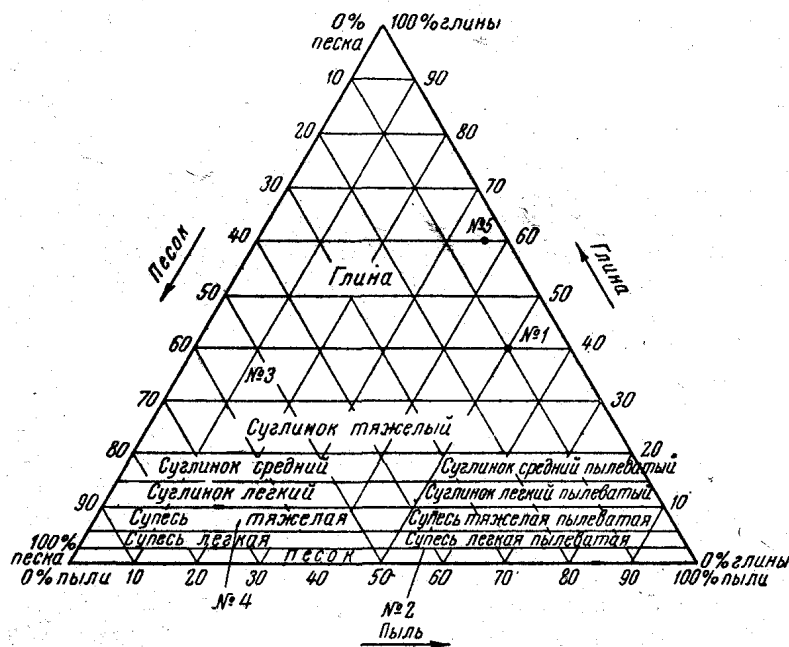


Рис.8.Треугольник Фере, дающий классификацию почв (поОхотину).

Примеры: Точка 1- песок 10%, пыль 50%, глина 40%; точка №2 – песок 37%, пыль 55%, глина 8%; точка №3 - песок 53%, пыль 15%. глина 32%; точка № 4 -песок 70%, пыль 23%, глина 7%; точка №5 -песок 4%, пыль 36%, глина 60%.

Таблица 5

## Классификация почвогрунтов (по проф. Иванову)

Номенклатура почвогрунтов	Частицы меньше 0,005 мм, %	Пылеватые частицы 0,05—0,005 мм
Глины . . . . .	Больше 33	Меньше, чем глинистых
Глина: пылеватая . . . . .	Больше 33	Больше, чем глинистых
тяжелая . . . . .	33—25	Меньше, чем песчаных
Суглинок: средний . . . . .	25—18	То же
легкий . . . . .	18—12	“
тяжелый . . . . .	12—7	“
Супесь легкая . . . . .	7—3	“
Суглинок пылеватый . . . . .	33—7	Больше, чем песчаных
Супесь пылеватая . . . . .	7—3	То же
Песок пылеватый . . . . .	Меньше 3	20—50%
Песок . . . . .	Меньше 3	0—20%

Гумус—наиболее нестабильная составляющая почвы. Характерной его способностью является прочное соединение с остальными частицами почвы. Гумус придает почве серый, а иногда даже черный цвет. По цвету почвы можно грубо оценить содержание в нем гумуса. При содержании гумуса в количестве 8—15% почва имеет почти черный цвет, при 5—8% —темно-серый, при 3—5%—серый и при 1—3%—светло-серый.

Твердые составляющие почвы находятся не в равномерном распределении, но создают отдельные комочки различных размеров, которые и формируют структуру почвы, имеющую первостепенное значение для процессов коррозии, как было указано выше. В создании комочков большую роль играют такие составляющие почвы, как гумус и известь. Именно эти составляющие обеспечивают создание отдельных комочков, играя роль цемента, соединяющего отдельные частицы и образующего структуру почвы. Напротив, сода переводит гумус из твердого состояния в жидкое и этим разрушает структуру почвы. Структура почвы зависит от формы твердого скелета, который определяет содержание влаги и воздуха.

Твердый скелет почвы образует сложную решетку, в пустом пространстве которой находятся почвенная влага и воздух, причем влага является именно тем электролитом, который при контакте с металлом обеспечивает протекание процессов коррозии. Состоя-

ние влаги в почве может быть различным, как это видно из рис. 9. При небольшом содержании влаги она не заполняет всего пространства пор между твердым скелетом почвы, но ложится тонкой пленкой на поверхность отдельных комков (рис. 9). Такая влага не является препятствием для доступа воздуха через слой почвы к поверхности изделия и, следовательно, не препятствует деполяризации. Если, однако, количество влаги в почве увеличивается, то она заполняет все пространство между скелетом почвы и создает непрерывный слой, из-за которого резко уменьшается

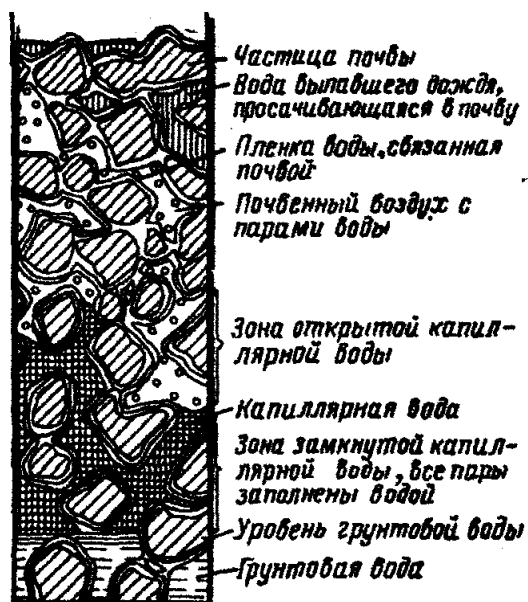


Рис. 9. Различные формы воды в почве (схема Цункера — Качинского).

поступление воздуха к поверхности металла. Таким образом, резко уменьшается кислородная деполяризация, а отсюда и скорость коррозии.

Влажность почвы, обычно выражаемая в процентах воды, находящейся в единице объема, к весу находящегося в этом объеме сухого твердого вещества, зависит от следующих свойств почвы: водопроницаемости, влагоподъемности, влагоемкости и испаряющей способности. Водопроницаемостью называется способность почвы пропускать воду сверху вниз. Водопроницаемость

обеспечивает быструю впитываемость воды почвой. Чем больше водопроницаемость, тем больше влаги вберет в себя почва после дождя или снеготаяния. Таким образом, водопроницаемость определяет величину создаваемого первоначального запаса воды в почве от метеорологических осадков. Величина водопроницаемости определяется глубиной проникания воды через почву за один и тот же промежуток времени. Хорошей водопроницаемостью обладают почвы с крупными частицами: галькой, песком с хорошей структурой. Наоборот, тяжелые глинистые почвы обладают плохой водопроницаемостью. Обычно глинистые слои почвы являются водоизолирующими слоями, и в зависимости от того, располагаются они выше или ниже подземного сооружения, они помогают аккумуляции или не пропускают воду к металлу.

Так как трубопроводы и кабели обычно закладываются в почву на глубину не больше 2 м, и лишь на самых коротких участках на несколько большую глубину, окружающая их почва бывает обычно достаточно увлажнена. Если глинистый слой лежит несколько ниже этой глубины, то будут создаваться условия для собирания воды и создания повышенной влажности. Так как водонепроницаемые слои обычно находятся значительно ниже уровня заложения трубопровода, то на влажность окружающей трубу почвы начинает влиять не только водонепроницаемость верхних слоев, но и влагоемкость почвы. Влагоемкостью почвы называется способность почвы удерживать в себе воду. Влагоемкость измеряется процентами влаги, которую почва способна удерживать, относительно веса сухой почвы. Влагоемкость в среднем для супесей составляет 25—30%, для суглинков 35—45% и для глинистых почв до 70%. Из приведенных цифр видно, что влагоемкость бывает тем больше, чем меньше частицы, составляющие почву.

Общая влажность почвы может зависеть и от водоподъемности, т. е. способности почвы поднимать воду снизу вверх. Это поднятие происходит за счет способности воды подниматься вверх по капиллярам, которыми в данном случае являются поры почвы. Так как высота поднятия тем больше, чем тоньше капилляры, то понятно, что высота поднятия воды будет для глины больше, чем для других видов почвы. В табл. 6 приводится высота поднятия воды различными видами почвы. Водоподъемная способность почвы обеспечивает влажность почвы, окружающей подземное сооружение, в том случае, когда водоносный слой лежит ниже его, и вода

поднимается к поверхности почвы по капиллярным ходам. Для поверхностных слоев почвы, в которых обычно лежат подземные линии, является важным также испаряющая способность почвы. Под этим термином понимается скорость высыхания верхнего слоя почвы. Чем больше испаряющая способность, тем больше будет поток воды, проходящей по капиллярам из нижних слоев почвы мимо трубопровода или кабеля к поверхности.

Таблица 6

**Высота капиллярного поднятия в грунтах**

Название грунта	Диаметр частиц, мм	Высота капиллярного поднятия воды, мм		Максимальная высота поднятия, мм	Время достижения максимальной высоты поднятия, дни
		через 24 ч	через 48 ч		
Гравий . . . . .	5,0—2,0	22	—	35	3
Гравий . . . . .	2,0—1,0	54	60	65	4
Песок . . . . .	1,0—0,5	115	123	131	4
Песок . . . . .	0,5—0,2	214	230	246	8
Песок . . . . .	0,2—0,1	376	396	428	8
Тонкий песок . . . . .	0,1—0,05	530	574	1 055	72
Пыль . . . . .	0,05—0,02	1 153	1 360	2 000	—
Пыль . . . . .	0,02—0,01	405	422	—	—
Тонкая пыль . . . . .	0,01—0,005	285	—	—	—
Глина . . . . .	0,005—0,002	143	—	—	—
Глина . . . . .	0,002—0,001	55	—	—	—

Перечисленные четыре характеристики влажности почвы могут создавать различные условия для развития коррозии на трубопроводе. В том случае, если почвы остаются вполне сухими, коррозия не будет иметь места, так как будет отсутствовать электролит. Повышение влажности в пределах значений до 10—12% вызывает увеличение скорости коррозии, так как при этом уменьшается омическое сопротивление возникающих коррозионных элементов и увеличиваются их размеры. Фактический максимум скорости коррозии наступает для определенного значения процента влажности, характерного для каждой отдельной почвы.

Для большинства почв суглинистого и глинистого типа для обеспечения возможности максимальной коррозии бывает достаточно 10—12% влажности (к весу сухой почвы). Дальнейшее уве-



личение влажности до некоторого предела сохраняет обычно условия возможности максимальной коррозии. Таким пределом на основании работ Соловьева [Л. 104] и Негреева и Аллахвердиева [Л. 14] можно считать влажность порядка 20—25%. При этом значении влажность дает большое, но еще не максимальное насыщение почвы водой. При этом сохраняется возможность атмосферному кислороду находить себе доступ к поверхности металла, что необходимо для поддержания деполяризации, обеспечивающей постоянную скорость коррозии. После указанного предела влажности наступает такое насыщение почвы водой, при котором она образует сплошной слой в почве, прекращающий достаточное поступление атмосферного кислорода к металлу. В результате этого скорость коррозии резко замедляется из-за устранения деполяризации. Таким образом, можно видеть пять зон, связанных с количеством влажности почвы:

Таблица 7

Зона	Влажность	Влагосодержание, %	Коррозия
1-я зона	Отсутствие влажности	0%	Отсутствие коррозии
2-я зона	Возрастание влажности до критического значения	10 — 12%	Увеличение коррозии до максимальной
3-я зона	Сохранение критического значения влажности	12 — 25%	Возможность максимальной коррозии
4-я зона	Возникновение сплошного водного слоя в почве	25 — 40%	Снижение скорости коррозии
5-я зона	Увеличение толщины сплошного слоя	Выше 25 — 40%	Невысокая постоянная скорость коррозии

Приведенная разбивка на зоны является типичной, но в отдель-

ных случаях возможны и отклонения от указанных цифр.

Таким образом, характерная зависимость коррозии от величины влажности может быть представлена кривыми, приведенными на рис. 10. Характерная форма этих кривых сохраняется для большинства почв, однако как величина максимальной коррозии, так и начальная точка критической влажности может заметно смещаться для различных видов почвы.

Для зависимости величины коррозии от влажности была предложена формула для значений влажности от 10% до полного насыщения [Л. 15]:

$$\lg i = 4 (\lg y - 1) \quad (8)$$

где  $y$  – влажность почвы, %  
 $i$  – ток, мА.

На скорость коррозии существенное влияние имеет и насыщенность почвы воздухом или, так называемая, воздухоемкость почвы. Воздух в почве находится в трех состояниях; а) в виде свободного воздуха, заполняющего поры в почве; б) в виде воздуха, растворенного в почвенной влаге; в) в виде воздуха, сорбированного твердой фазой почвы. Наибольшее значение для процессов коррозии имеет первое состояние, так как последние два, как правило, слишком бедны кислородом для возможности существенно изменять поляризацию. Количество свободного воздуха в почве зависит от величины пористости почвы и количества влаги в почве. Величина пористости колеблется приблизительно в пределах 25—50% , лишь в редких случаях достигая 60%. При определенной пористости почвы содержание в ней воздуха находится в обратной зависимости от содержания воды. Нужно отметить, что и по своему составу почвенный воздух существенно отличается от атмосферного главным образом по увеличенным содержаниям углекислоты и обедненному содержанию кислорода, что обуславливается проходящими в почве биохимическими процессами. Сопоставление содержания составляющих в атмосферном и почвенном воздухе приводится в табл. 8. Уменьшенное содержание кислорода в почве имеет место, несмотря на постоянный обмен, существующий между атмосферным и почвенным воздухом. Этот воздухо-

обмен может происходить двумя путями: диффузией и «дыханием» почвы. Дыхание почвы осуществляется каждодневным циклом, при котором днем нагретый почвенный воздух при расширении вытесняется частично в атмосферу, а ночью охлажденный воздух снова поглощается почвой. Отсюда видно, что содержание кислорода в почве сильно изменяется не только с глубиной, но и по сезону.

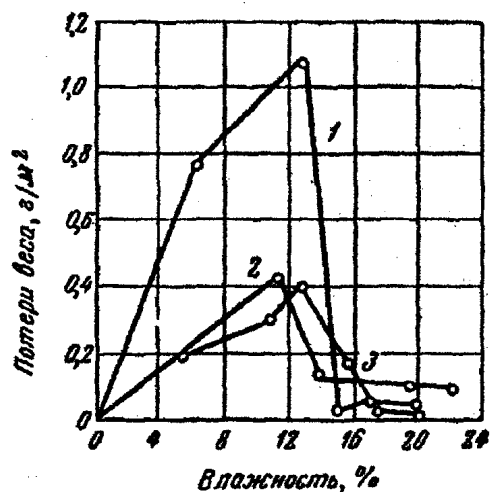


Рис. 10. Влияние влажности почвы на коррозию.  
1 — щелочная почва; 2 — пылеватая глина;  
3 — щелочная почва.

Таблица 8

Элементы	Состав воздуха	
	атмосферного	почвенного
Азот . . . . .	78	78—80
Кислород . . . . .	21	0,1—20
Углекислота . . . . .	0,03	0,1—15,0

На рис. 11 приведено типичное содержание  $O_2$  в объемных процентах в воздухе тяжелой суглинистой почвы в различные сезоны.

Известно, что воздух ускоряет коррозию из-за деполяризационной способности, однако увеличение содержания воздуха в почве приводит к уменьшению ее проводимости и, следовательно, к уменьшению коррозии там, где она контролируется омическим фактором.

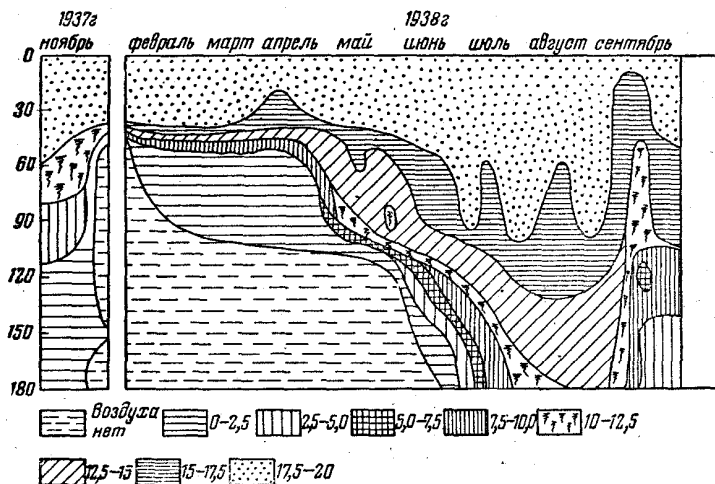


Рис. 11. Сезонные изменения содержания  $O_2$  в объемных процентах в воздухе тяжелой суглинистой почвы.

Влияние степени насыщенности почвы воздухом на коррозию показано на рис. 12. Как можно видеть в общем для большинства случаев влажности, с повышением объема почвы (при постоянном весе) и, следовательно, с повышением содержания воздуха на некоторой ступени возникает быстрое увеличение скорости коррозии, которое затем остается практически постоянным.

Для коррозии основное значение имеют химические составляющие, которые являются водорастворимыми и, следовательно, могут определять свойство почвенного раствора—электролита. Хотя водорастворимые составляющие почвы составляют лишь самую небольшую часть ее, в большинстве случаев не больше 2% (в редких случаях до 5—6%), однако именно они в значительной мере определяют агрессивные свойства почвы. Этими водорастворимыми составляющими являются главным образом различные

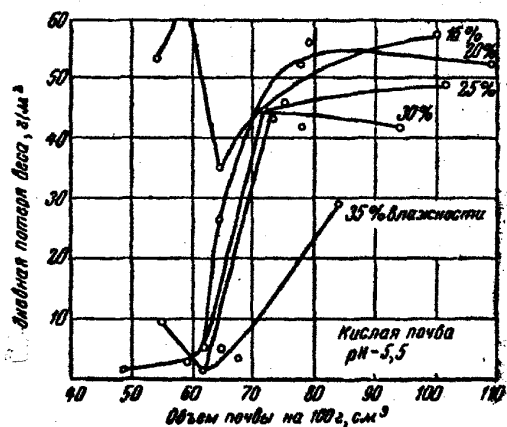


Рис. 12. Влияние содержания воздуха и воды в почве на ее коррозионную активность (Роджерс).

соли. Большую часть почвенных солей обычно составляют серно-кислые, углекислые и хлористые соли магния, калия, натрия и кальция. Реже встречаются азотнокислые и фосфорнокислые соли этих же металлов, а также железистые соли. В ограниченных количествах встречаются также некоторые кислоты, главным образом органические, и щелочи. Из числа наиболее часто встречающихся соединений следует назвать:

углекислый кальций ( $\text{CaCO}_3$ ), который может растворяться в воде, содержащей углекислоту, давая в растворе кислый углекислый кальций  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ; содержание в воде кислого углекислого кальция обуславливает так называемую «временную» жесткость воды, устраняемую кипячением или прибавлением к воде гашеной извести.

Сернокислый кальций ( $\text{CaSO}_4$ ) встречается в виде гипса, имеющего формулу  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; гипс растворяется в воде слабо, лучше растворим в воде сернистокислый кальций  $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ , а азотнокислый кальций  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  вносится в почву в виде удобрений.

Хотя присутствие водорастворимых составляющих в почве играет, безусловно, важную роль в процессах коррозии, однако прямой зависимости между какой-либо составляющей и скоростью коррозии, как показали многие исследования [Л. 16, 17, 14], не имеется. Отмечается важность присутствия для процессов коррозии ионов  $\text{Cl}^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ , особенно когда их содержание превы-

шает 0,1 % [Л. 17]. Важно также, очевидно, содержание ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Na}^+$ , так как первый из них входит в состав извести, а второй — в состав соды.

Содержание извести в почве обеспечивает создание отдельных комочков, образующих структуру почвы, позволяющую увеличивать ее влаго- и воздухопроницаемость. Содержание же соды разрушает структуру почвы, переводя перегной из твердого состояния в жидкое, и этим уменьшает ее воздухопроницаемость.

Кислотность почвы не играет решающей роли при процессах коррозии стали. Самая сильная коррозия может наблюдаться как при кислых почвах с  $\text{pH} = 3 - 4$ , так и при нейтральных почвах с  $\text{pH} = 7$  и даже щелочных с  $\text{pH} = 12$ . Однако при сильно кислых почвах сильная коррозия имеет место почти всегда, в то время как при нейтральных и щелочных наличие сильной коррозии обуславливается другими факторами. Поэтому определение кислотности для почвы выполняется лишь при подробном анализе и редко делается при технических определениях коррозионной активности почвы.

Скорость коррозионного разрушения железа (или практически эквивалентно – трубной стали), а также степени его термодинамической устойчивости (степень катодной защиты) определяется соотношением его электродного потенциала и величины  $\text{pH}$  при электродного слоя коррозионного электролита, соответствующего этому потенциалу.

Толщина приэлектродного слоя, в котором происходит преимущественный рост концентрации гидроксил-ионов, ограничена в пределах до 100 мкм. Начало этого роста происходит в области предельного диффузионного тока. Дальнейшее увеличение плотности катодно поляризующего тока в 2-3 раза также приводит к увеличению первоначального  $\text{pH}$  всего объема электролита на 2-3 единицы в приэлектродном слое толщиной до 500-2000 мкм. Однако при необходимости определения истинного значения  $\text{pH}$  в приэлектродном слое с целью расчета критериев защитных потенциалов измерения необходимо выполнить в зоне зондирования не более 100 мкм.

Действительные значения  $\text{pH}$  следует определять в приэлектродном слое толщиной не более 100 мкм, чтобы свести до минимума относительную ошибку измерений. В области реальных плотностей катодного тока на подземных стальных магистральных

трубопроводах, соответствующих диапазону от 100 до 1000 мА/м<sup>2</sup>, равновесное значение установившегося значения рН приэлектродного слоя электролитической среды изменяется при температуре от 0<sup>0</sup> до +30<sup>0</sup>С в диапазоне от 9,5 до 11,5 единиц.

При борьбе с коррозией очень большое значение имеют размеры коррозионных элементов, возникающих на подземных магистралях. Протяженность коррозионных элементов, вообще говоря, изменяется очень сильно: от нескольких десятков и даже сотен метров, до самых микроскопических размеров. В зависимости от размеров коррозионных элементов сильно изменяются и трудности их обнаружения и ликвидации. Это еще более усугубляется тем, что многие коррозионные электрические измерения выполняются с поверхности земли, где не всегда бывает заметно существование на подземных линиях более мелких коррозионных элементов. По практическим условиям удобно различать основные виды коррозионных элементов в зависимости от их размера:

1) Токи длинных линий, при которых протяженность путей тока коррозионных элементов измеряется метрами и которые легко обнаруживаются измерениями с поверхности.

2) «Средние» коррозионные элементы, которые проявляют себя при небольших интервалах измерений на поверхности земли, не более 30-50 см.

3) Местные локальные коррозионные элементы на поверхности подземного сооружения, которые не обнаруживаются измерениями с поверхности.

Соответственно величине каждого элемента должны быть применены и мероприятия по их ликвидации. Это относится как к условиям выполнения регулирования катодной защиты, так и к специальным мероприятиям, таким, как местные ремонты, покрытия, установка электроизолирующих муфт и т.д.

Необходимо особо подчеркнуть, что при оценке коррозии, выполнении коррозионных электрических измерений, выполнении защитных мероприятий и проверке результата их осуществления всегда необходимо помнить о возможном наличии коррозионных элементов указанных различных размеров и различного их влияния на перечисленные выше технологические операции.

Существенное участие в процессах подземной коррозии принимает также и биокоррозия, которая возникает в результате жиз-

недеятельности некоторых микроорганизмов. При этом имеется некоторое различие в процессах биокоррозии, протекающих в аэробных и в анаэробных условиях. Причины возникновения коррозии в результате деятельности микроорганизмов могут быть различными. Так, некоторые микроорганизмы могут образовывать в результате своей жизнедеятельности кислоты, непосредственно воздействующие на металл. К этим микроорганизмам относятся тионовые, например, *Thiobacillus thioarvus*, *Thiobacillus thiooxidans*. Помимо прямого коррозионного действия на металл вырабатываемыми продуктами, микроорганизмы могут стимулировать коррозию и косвенными путями. Так, например, ряд микробов действует в процессах коррозии как деполяризаторы. Такими микробами являются сульфатовосстанавливающие, как, например, *Sporovibrio rubentschiki*, *Sporovibrio desulfuricans*, денитрифицирующие *Thiobacillus denitrificans*, *Bacterium denitrofluorescens*, железобактерии, такие, как *Crenothrix*, *Leptothrix*. Другие бактерии, поглощая кислород или выделяя углекислый газ, могут препятствовать образованию или стабилизации защитных пленок на металле. Наконец, действие бактерий может проявляться и в образовании различных пленок и слоев на металле, которые помогают образованию коррозионных элементов дифференциальной аэрации.

Хотя случаи сильной разрушающей биокоррозии в настоящее время неизвестны, однако участие ее в подземной коррозии достаточно доказано. Трудности разделения различных видов коррозии, возможно, обуславливают недостаточную изученность биокоррозии. Ее опасность не следует поэтому упускать из виду. Определение наличия биокоррозии в настоящее время производят путем бактериологического анализа отобранных образцов почвы на присутствие перечисленных выше микроорганизмов. При этом необходимо помнить, что подобный анализ нужно делать в течение самого ближайшего времени после отбора пробы для сохранения существующих условий. Часто такой анализ приходится выполнять непосредственно на месте отбора проб.

Степень микробиологической коррозионной опасности характеризуется двумя основными показателями: концентрацией почвенных бактерий в грунте около трубопровода и их активностью их генезиса в этих условиях. Как показала практика диагностических работ С. С. Камаевой во ВНИИСТе и МГУ им. М. В. Ломоносова критерии реальной опасности значительного коррозионного



разрушения подземных трубопроводов соответствуют концентрации почвенных бактерий более 100 ед. на 1 см<sup>3</sup> грунта и их биологической активности, характеризуемой образованием более 0,3 мг атомарной серы в сутки.

Мерами борьбы с биокоррозией, помимо обычно применяющихся защитных покрытий и катодной защиты, является также добавление различных биоцидов, останавливающих или ограничивающих жизнедеятельность микроорганизмов. В случае применения катодной защиты для подавления жизнедеятельности микроорганизмов требуется увеличение минимального защитного потенциала, о чем будет сказано ниже. Более подробно биокоррозия и меры борьбы с ней описаны в специальных работах, посвященных этому вопросу [Л. 18, 19, 20, 21].

Коррозия свинца и его сплавов в почве, прежде всего, зависит от рН среды, причем оказываются опасными как низкие, так и высокие значения рН, т. е. как кислые, так и щелочные почвы, причем с повышением кислотности и щелочности резко увеличивается и коррозия. Сульфаты не опасны для свинца, так как сернокислый цинк, образующийся на поверхности цинка, мало растворим в воде. Увеличивает коррозию свинца углекислый газ, который разрушает сульфатную пленку на свинце с образованием растворимого в воде бикарбоната свинца.

Многочисленные испытания свинцовых сплавов в различных условиях показали, что свинцовые сплавы по коррозионной стойкости ведут себя хуже свинца только при высокой температуре, в то время как при обычных температурах они примерно равностойки с чистым свинцом.

При температурах около 90°С на коррозионную стойкость сплавов свинца оказывает неблагоприятное действие примесь висмута или цинка. Небольшие примеси олова и сурьмы при высоких температурах не оказывают вредного влияния на коррозионную стойкость свинца, в то время как при обыкновенной температуре имеется некоторое положительное их влияние. При комнатной температуре сплавы свинца с 0,005—0,15% мышьяка, кадмия, никеля и теллура не показывают заметного различия в коррозионной стойкости. Также не дает заметного изменения коррозионной стойкости свинца при комнатных температурах добавление 0,34% сурьмы.

Таким образом, различия в коррозионной стойкости свинца и

его сплавов по отношению к электролитам практически не играют существенной роли, за исключением свинцово-висмутового сплава, имеющего низкую коррозионную стойкость [Л. 22].

Тройные сплавы с сурьмой (0,5%) и оловом (0,20%), с сурьмой (0,98%) и кадмием (0,25%), с мышьяком и кадмием имеют коррозионную стойкость, близкую к стойкости чистого свинца. В то же время эти добавки заметно улучшают механические свойства свинца.

В мягкой воде коррозия свинца заметно усиливается. Это объясняется тем, что на поверхности свинца не образуется при этом защитного слоя из карбонатов свинца или из других солей. Защитная пленка начинает образовываться при жесткости воды свыше  $10^\circ$ . Заметно увеличивает коррозию свинца наличие углекислоты и воздуха.

Очень сильное действие на свинец оказывают некоторые органические кислоты: муравьиная, уксусная и др. Именно действием этих веществ объясняется так называемая фенольная коррозия свинца. Этот вид коррозии ранее приписывался действию фенолов, присутствующих в пропиточных массах джутовой обмотки. Однако затем было показано, что фенольная коррозия вызывается не фенолами, а органическими веществами, образующимися при бактериологическом разложении самого джута.

Коррозия алюминия и его сплавов в почвенных условиях недостаточно изучена. Известно, что щелочная среда является опасной для алюминия и его сплавов, так как разрушает защитные пленки, образующиеся на их поверхности. Однако уже при pH, равном 10–11, скорость коррозии резко уменьшается [Л. 4]. Затем в широкой области от pH = 10–11 до pH = 4–3 скорость коррозии алюминия почти не меняется. При нейтральных значениях, однако, иногда имеет место появление местной коррозии и питтингов. Различные примеси в сплавах алюминия по большей части увеличивают коррозию алюминиевых сплавов, — это относится для нейтральных растворов к цинку, меди, кремнию, никелю, кадмию и особенно к железу и совместным добавкам железа с кремнием, и цинка с магнием. В общем все алюминиевые сплавы, даже так называемые коррозионно-стойкие, только приближаются по стойкости к чистому алюминию [Л. 4]. Исключение представляет магниялий, более стойкий в щелочной среде. Опасность щелочной среды для алюминия и его сплавов сильно затрудняет применение

для них электрических методов защиты, из-за образования высокой щелочности у защищаемой поверхности. Однако в настоящее время имеются сообщения об успешном применении катодной защиты и для алюминия и некоторых его сплавов.

### *Глава третья.*

## **ОЦЕНКА КОРРОЗИОННОЙ АГРЕССИВНОСТИ ГРУНТОВ.**

### **Ш.1. Определение коррозионной активности почвы.**

Коррозионная активность почвы, зависящая от многих факторов, является основной характеристикой, контролирующей скорость коррозионных процессов. Скорость коррозии металла в различных почвах может колебаться по величине в десятки раз. Поэтому возникает постоянная необходимость определения коррозионной активности почвы. Обычные химические и физические анализы почвы не позволяют определять ее коррозионную активность достаточно точно. В связи с этим был разработан ряд специальных методов, при помощи которых эта характеристика может определяться количественно точно. Большинство из применяющихся методов определения коррозионной активности почвы основано на определении ее кажущегося удельного сопротивления [Л. 7, 23, 17, 14, 24 и 25]. Другие применяемые методы основаны на оценке пробных потерь веса образцов [Л. 26], на анализе искусственно созданных пар дифференциальной аэрации [Л. 14], или на снятии поляризационных кривых образцов трубной стали. [Л. 14]. Не останавливаясь подробно на описании выполнения работ по перечисленным методам, укажем лишь на преимущественную область применения различных способов и оценку полученных по ним результатов.

Таблица 9  
**Сравнительные достоинства и недостатки различных методов определения коррозионной активности почвы и рекомендуемые области их применения.**

Наименование метода	Достоинства метода	Недостатки метода	Рекомендуемые области применения метода
Четырехэлектродный метод определения удельного сопротивления грунта (Шлюмберже)	<p>1) Возможность измерения сопротивления непосредственно с поверхности почвы</p> <p>2) Быстрота выполнения работы</p> <p>3) Комплексная оценка сопротивления всех пластов почвы на исследуемую глубину</p> <p>4) Высокая степень точности</p>	<p>1) Специальная сравнительно тонкая аппаратура, требующая умелого обращения</p> <p>2) Необходимость выполнения квалифицированными достаточно подготовленными работниками</p> <p>3) Необходимость пересчета показаний прибора</p> <p>4) Возможные искажения, вызываемые близкорасположенными подземными конструкциями</p>	Протяженные трассы подземных сооружений, удаленных от существующих металлических подземных конструкций
Двухэлектродный метод определения удельного сопротивления грунта (Шепарда)	<p>1) Простота приборов</p> <p>2) Простота пользования прибором, требующая работников невысокой квалификации</p>	<p>1) Необходимость помещения электродов прибора на глубину заложения подземного сооружения</p> <p>2) Необходимость лабораторной калибровки прибора</p> <p>3) Меньшая скорость при отсутствии готовой траншеи</p> <p>4) Меньшая степень точности, чем у метода 1</p> <p>5) Большая зависимость от случайной влажности почвы</p>	Небольшие по протяженности трассы; трассы, насыщенные другими подземными металлическими сооружениями

Продолжение табл. 9

Наименование метода	Достоинства метода	Недостатки метода	Рекомендуемые области применения метода
Метод определения весовых потерь (электролитический метод, трубки и банки, метод Вильямсона-Корфильда)	1) Исключительная простота приборов 2) Возможность выполнения из самых простых недефицитных деталей 3) Возможность выполнения определений в полевых условиях 4) Возможность обслуживания работниками невысокой квалификации 5) Возможность одновременного выполнения любого числа определений 6) Возможность применения как для стали, так и для свинца	1) Необходимость предварительного отбора образцов почвы 2) Меньшая степень точности, чем у методов 1 и 2 3) Несколько большая трудоемкость работы 4) Большая длительность отдельного измерения 5) Большая возможность влияния искажающих случайностей	Сильно разбросанные малые объекты. Одновременное определение для стали и свинца. Как контрольный метод для первых двух случаев.
Метод оценки поляризуемости в ячейке дифференциальной аэрации	1) Теоретическая обоснованность 2) Относительная простота сравнительно с другими лабораторными методами	1) Необходимость предварительного отбора проб почвы 2) Недостаточная проверенность в практических условиях 3) Трудоемкость метода 4) Малая воспроизводимость результатов	Как контрольный для других методов

Продолжение табл. 9

Наименование метода	Достоинства метода	Недостатки метода	Рекомендуемые области применения метода
Обследование существующих подземных сооружений (с прямой оценкой скорости коррозии)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1) Наибольшая степень точности определений</li> <li>2) Непосредственная оценка продолжительности службы</li> <li>3) Наглядность результатов</li> <li>4) Простота выполнения</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1) Большая трудоемкость и длительность</li> <li>2) Возможность выполнения только при наличии подземных сооружений, невозможность применения для проектируемых линий трасс</li> </ol>	Как арбитражный для существующих сооружений после длительного срока службы

Определение кажущегося удельного сопротивления почвы может выполняться четырехэлектродным или двухэлектродным методами [Л. 7, 14, 26 и 25]. Метод определения потерь веса применяется в тех случаях, когда определение сопротивления затруднено или при широком разбросе отдельных точек определения. Сравнительные преимущества и недостатки отдельных методов перечисляются в табл. 9., так же, как оптимальные условия применения.

Оценка коррозионной активности в отдельных точках по показаниям различных методов приводится в табл. 10.

При пользовании цифрами табл. 10 необходимо иметь в виду два важных условия. Первое состоит в том, что приведенные цифры точности определений относятся к отдельным точкам, тогда как практически обычно определяют общую активность почвы на достаточно протяженном участке, и второе заключается в том, что всегда следует помнить о возможности некоторой ошибки при определениях, т. е. о степени точности применяемого метода.

**Таблица 10**  
**Оценка коррозионной активности по показаниям**  
**различных методов**

Наименование методов	Четырех-электродный Ом-м	Двух-электродный, Ом-см	Потери веса, г.	Поляризуемость, мА/дм <sup>2</sup>	Прямая оценка скорости коррозии, мм/год
Степень коррозионной активности:					
Низкая . . . . .	Выше 100	Выше 10 000	Ниже 1	До 3	До 0,3
Нормальная . . . . .	20 — 100	2 000 — 10000	1 — 2	3,0 — 6	0,3 — 0,8
Повышенная . . . . .	10 — 20	1 000 — 2000	2 — 3	6,0 — 9	0,8 — 1,6
Высокая . . . . .	5 — 10	500 — 1000	3 — 6	Выше 9	1,6 — 2,6
Очень высокая . . . . .	0 — 10	0 — 500	Выше 6		Выше 2,6
Примерная степень точности	85—95%	75—85%	70—80%	более 70%	100%

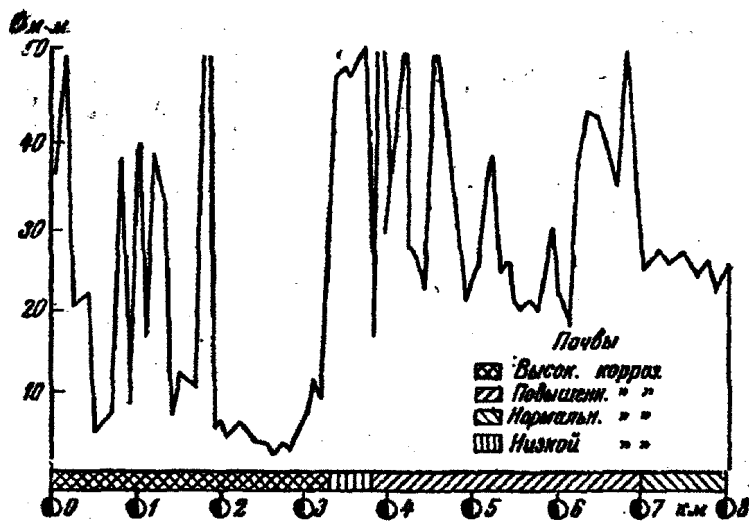


Рис. 13. График сопротивления почвы по трассе трубопровода.

Учет первого условия практически производится путем «зонального» определения коррозионной активности, которое заклю-

чается в следующем. Если имеется график определения коррозионной активности почвы вдоль трассы какого-либо стального подземного сооружения (рис. 13), то по условиям применения защитных мероприятий приходится его разбивать на отдельные участки с различной опасностью коррозии не короче обычно 500 м. При этом следует учитывать преимущественные показания определений, характеризующие в общем весь отдельный участок. Таким образом, на приведенном рис. 13 участок 7—8 характеризуется как имеющий в общем нормальную коррозионную активность, хотя на нем и имеется одна точка с показаниями, отвечающими повышенной активности. В то же время участок 1—2 должен быть охарактеризован как имеющий высокую коррозионную активность, хотя на нем имеется лишь пять точек из 15, отвечающих этой оценке. В данном случае приходится из осторожности отдавать предпочтение более неблагоприятным оценкам, несмотря на их меньшее количество.

Необходимость учитывать степень точности метода диктуется тем, что несовершенства применяющихся методов оставляют возможность отдельных ошибок при определениях. Под степенью точности понимается тот процент правильных определений, который свойственен каждому из методов. Так, если обычно из 100 определений точными будут 80, то говорят, что степень точности равна 80%. Величины обычных средних данных по степени точности приводятся в табл. 10. в последней графе. Наличие возможных ошибок не устраняет необходимости производства в каждом случае определения коррозионной активности почвы, так как позволяет все же обнаружить подавляющее количество опасных мест на трассе. Если же по каким-либо причинам требуется увеличить надежность определений коррозионной активности, то приходится проводить контрольные определения при помощи других методов, обычно основанных на других принципах. Так, определения по величине удельного сопротивления почвы дополняются определениями по методу потери веса или поляризационных кривых.

В свое время Н. Д. Томашевым и Ю. Н. Михайловским был предложен электрохимический метод полевых исследований коррозионных свойств почвы. Новая методика основывалась на том положении, что скорость коррозии в результате деятельности микрорпар в основном определяется скоростью электродных процессов. Непосредственное определение скорости анодного и катодно-



го процессов в данной почве при определенных потенциалах электродов должна позволить с достаточной точностью установить ожидаемую скорость коррозии. Прибор состоит из электрода, забиваемого в почву на необходимую глубину, после чего при помощи измерительной установки производится анодная и катодная его поляризация при постоянных потенциалах электродов. Величины поляризующих токов служат показателями скорости коррозии [Л. 27].

Указанный метод, несмотря на свою хорошую теоретическую обоснованность, не вышел еще из стадии эксперимента. Кроме того, выполнение определений этим методом также слишком трудоемко для возможности технического применения его в настоящее время на трассах большой протяженности.

Позднее были разработаны еще некоторые методы определения коррозионной активности почвы, которые пока еще не прошли в достаточной мере производственных испытаний.

Необходимо отметить, что методы определения коррозионной активности почвы относятся к стальным конструкциям, для свинца же достаточно разработанных методов не имеется. Правда, свинец в значительно меньшей мере подвержен опасности

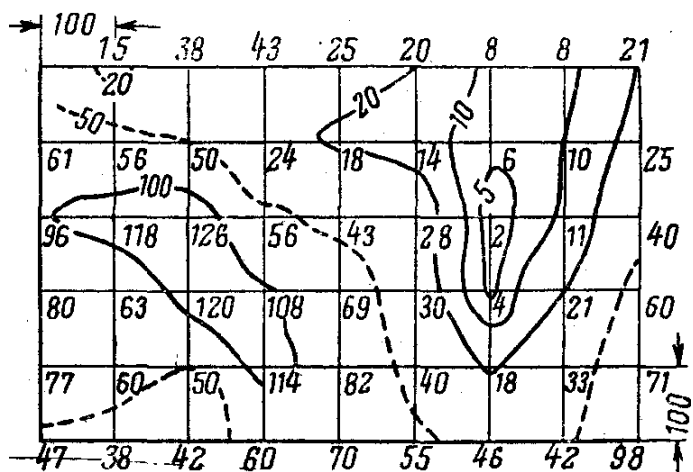


Рис. 14. Коррозионные „горизонталы" по удельному сопротивлению почвы.

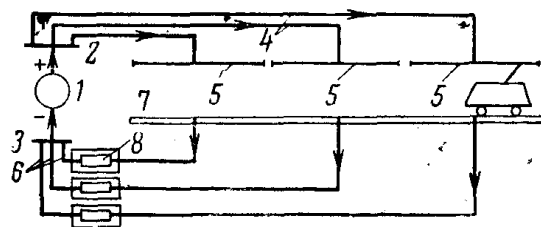
почвенной коррозии, так как большинство случаев его сильных разрушений относится за счет блуждающих токов. По мнению некоторых исследователей, возможно применять упомянутые выше

методы и для свинца, в частности метод потерь веса [Л. 28], вводя лишь дополнительный коэффициент 1,64 для определения границ различной степени опасности; однако необходимо все же указать, что для свинца ни один метод в достаточном объеме практически проверен не был. С другой стороны, для свинца возникает опасность щелочной коррозии, почему, очевидно, и был установлен специальный комплекс работ по определению коррозионной опасности для свинца в почвах.

В том случае, если определяется коррозионная активность почв на отдельных площадках, насыщенных подземными коммуникациями, определения коррозионной активности производят в углах сетки с интервалами 50—100 м, после чего вычерчивают «горизонтالي», как это показано на рис. 14. Более подробно условия работы по определению коррозионной активности почвы, описание применяющейся аппаратуры и интерпретация результатов приводятся в специальной литературе [Л. 7, 9, 12, 17, 14, 13, 24, 26, 25 и 28].

При установлении коррозионной опасности и выборе необходимых мер защиты, помимо коррозионной активности почв, должна учитываться обязательно и опасность от блуждающих токов и биокоррозии.

Опасность блуждающего тока определяется по плотности тока в грунте на анодных зонах (см. ниже), а для оценки опасности био-



**Рис. 15. Схема тяговой сети трамвая.**

- 1—генераторные или преобразовательные агрегаты; 2—положительная шина подстанции; 3—отрицательная шина подстанции; 4—питающие линии; 5 — сеть контактного провода; 6 — отсасывающие линии; 7 — рельсы трамвая; 8 — регулировочные реостаты.

коррозии первоначально была предложена следующая шкала [Л. 29], основанная на величине окислительно-восстановительного (редокс) потенциала гН:

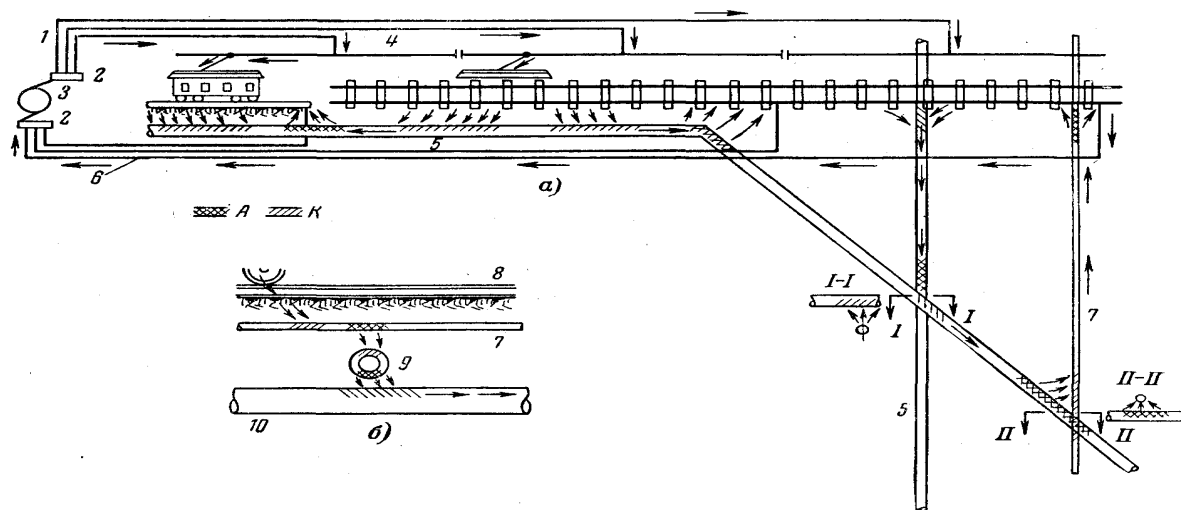
при гН меньше 100 мВ — опасность очень сильная;  
при гН от 100 до 200 мВ — средняя;  
при гН от 200 до 400 мВ — легкая;  
при гН выше 400 мВ — ничтожная.

В некоторых случаях, и особенно в городских условиях, часто наибольшая опасность для подземных сооружений возникает от блуждающих токов. Источниками блуждающих токов являются различные промышленные установки, потребляющие ток, но главным образом электрические железные дороги и трамваи. Серьезную опасность созданием блуждающих токов могут вызывать и заземления однопроводных линий энергопередачи и заземляющие устройства различных промышленных энергоустановок. Наиболее часто встречающаяся опасность блуждающих токов от электрических железных дорог объясняется следующим. Как пример, обычная система энергоснабжения трамвая, являющегося частым источником блуждающих токов, имеет схему, представленную на рис. 15. Основным источником питания энергией трамвая являются специальные подстанции постоянного тока. На тяговых подстанциях трамвая производится преобразование электрической энергии переменного тока, получаемого обычно от трехфазной сети 6 кВ., в постоянный ток напряжением 600 В. На электрических железных дорогах напряжение постоянного тока обычно значительно больше: достигает 3000 В. Электрическая цепь, питающая трамвай или железную дорогу, состоит из следующих основных элементов: а) питающей сети, б) контактной сети, в) рельсовой сети, г) отсасывающей сети. Замыкание этой цепи для прохождения тока осуществляется движущимся трамваем (электровозом), токоприемник которого соединяется с контактным проводом. В свою очередь токоприемник через двигатель и колеса контактирует с рельсовыми путями. С целью уравнивания сопротивления на общем протяжении трамвайных линий питающие кабели подходят к отдельным участкам контактного провода, на которые разбито общее протяжение питающей линии. Точно так же отсасывающие кабели присоединяются к отдельным местам рельсового пути, которые называются пунктами отсоса (фидерами). Общий путь тока в цепи общего питания трамвая (электровоза) бывает чаще всего следующим. От положительной шины 2 источника постоянного тока на питающей подстанции ток поступает в питающие кабели 4 и с них переходит на контактные провода 5. Поступая из контакт-

ного провода через токоприемник трамвая (электровоза) в двигатель, ток попадает на колеса и из них в рельсы. Протекая по рельсам, ток собирается в отсасывающих пунктах, поступая затем к отрицательным шинам подстанции. Наиболее несовершенной изоляцией обладает тот участок пути, где ток проходит по рельсам, так как последние через шпалы и балласт соединяются с землей, являющейся хорошим электролитом. Часть возвращающегося тока из рельсов перетекает в землю, течет по ней и здесь ищет себе пути наименьшего сопротивления, которыми оказываются подземные металлические сооружения, такие, как трубопроводы и кабели, расположенные на путях блуждающего тока. Значительная часть попавшего в почву тока переходит на подземные металлические сооружения, течет по ним и, наконец, в каком-нибудь месте, чаще всего вблизи пункта отсоса, покидает подземные линии и переходит сначала в почву, а затем в рельсы и отсасывающий кабель. Отсюда общая схема возникновения и распространения блуждающего тока получает вид, показанный стрелками на схеме рис. 16.

Как видно из рис. 16, ток попадает на рельсы после приведения в действие трамвайного мотора и должен с них собираться линиями 6 на шинах тяговой подстанции. Однако на участках близкого расположения рельсов ток покидает их, через почву собирается трубопроводом и движется по нему в ту или другую сторону. Там, где трубопровод отходит от рельсов вблизи точки присоединения отсасывающего фидера, ток должен вернуться обратно на рельсы. В местах сближения двух подземных линий ток перетекает с одной линии на другую через почву, ища пути наименьшего сопротивления для возвращения обратно на рельс. При этом пути удаления тока от рельсов могут быть очень велики и причудливы, достигая нескольких километров.

Величина протекающего по подземным сооружениям тока может быть очень велика. Вблизи электрических железных дорог были измерены токи в трубопроводе, достигающие 200-300 А. Такие большие блуждающие токи являются исключительными, однако в обычных условиях достаточно часты блуждающие токи в несколько десятков ампер. Токи же в 10-20 А являются обычными



**Рис. 16. Схема возникновения и движения блуждающего тока.**

а—принципиальная схема возникновения— и движения блуждающего тока; б—схема движения блуждающего тока в вертикальном направлении; А—анодные зоны—места разрушения металла; В—катодные зоны — места собирания тока; 1—питающие линии; 2—шины; 3—генератор; 4—троллейный провод; 5—подземный трубопровод; 6—отсасывающие линии; 7—кабель, 8 — рельс; 9 — газопровод; 10 — водопровод.

на подземных трубопроводах. Сама по себе величина тока, протекающего на подземном сооружении, не определяет опасности коррозионного влияния. Существенной является плотность тока, которая возникает на анодных поверхностях при стекании тока с металлического сооружения в окружающую почву. Эта плотность зависит не только от величины тока, но и от площади поверхности анодной зоны, поэтому плотности стекающего тока могут быть в отдельных случаях больше и при меньшем протекании тока, когда анодная зона имеет очень небольшие размеры. Возможные плотности тока на анодных зонах подземных сооружений изменяются в очень больших пределах. Согласно практике защиты подземных сооружений от блуждающих токов опасной средней суточной плотностью блуждающего тока для стальных трубопроводов считается  $0,75 \text{ мА/дм}^2$ , или  $75 \text{ мА/м}^2$ , а для свинца -  $0,15 \text{ мА/дм}^2$ . Практически наблюдаются случаи, когда трубопроводы, и особенно телефонные кабели, в отдельных местах выходят из строя из-за блуждающего тока уже через два-три месяца после своей укладки. Стальные трубопроводы с большой толщиной стенки не разрушаются столь быстро, хотя отдельные случаи сквозных проржавлений в течение нескольких месяцев также имеют место. Случаи разрушения подземных линий блуждающими токами распространяются и на чугунные трубопроводы, на которых часто развивается графитизация. Учитывая опасность разрушения жизненных коммуникаций и трудности ремонта, можно видеть, какую большую опасность представляют блуждающие токи, особенно в городских условиях.

Необходимо отметить следующие характерные особенности блуждающего тока, протекающего как в почве, так и по трубопроводам:

1) Пути блуждающего тока являются весьма причудливыми и иногда совершенно неожиданными, так как пути наименьшего сопротивления часто бывает трудно предугадать.

2) Дальность распространения блуждающего тока при благоприятных условиях может быть очень велика (измеряется иногда десятками километров).

3) Ввиду постоянных изменений нагрузки на линиях величина блуждающего тока электрических железных дорог бывает совер-

шенно непостоянна по времени, изменяясь быстро в широких пределах.

4) Блуждающий ток распространяется по всем возможным путям. Ток ищет себе всегда путь наименьшего сопротивления и всегда подчиняется закону Кирхгофа, распределяясь по всем возможным путям своего движения соответственно их сопротивлению.

Земля с заложенными в нее металлическими проводниками представляет собой сложную систему возможных параллельных проводников, по которым может проходить блуждающий ток. Соответственно закону Кирхгофа величина тока в отдельных путях протекания блуждающих токов и других параллельных ветвях будет прямо пропорциональна проводимости. Нужно, однако, указать, что вследствие исключительной сложности определения сопротивлений на отдельных участках фактическую проводимость отдельных цепей обычно можно определить только очень ориентировочно. Общее сопротивление каждой отдельной параллельной ветви складывается из следующих основных частей:

$$R_{об} = R_{ср} + R_{рз} + R_{пм} + R_{пн} + R_{пс} + R_{мн} + R_{пр} + R_{сп} \quad (9)$$

где  $R_{ср}$  – сопротивление рельсов от трамвая электровоза до места утечки;

$R_{рз}$  – переходное сопротивление между рельсами и землей;

$R_{пм}$  – сопротивление почвы между рельсами и подземным сооружением;

$R_{пн}$  – переходное сопротивление между почвой и металлом трубопровода или кабеля;

$R_{пс}$  – сопротивление тела трубопровода или кабеля на пути прохождения тока;

$R_{мн}$  – переходное сопротивление между металлом трубопровода или кабеля и почвой;

$R_{пр}$  – сопротивление почвы между подземным сооружением и рельсом;

$R_{сп}$  – переходное сопротивление между почвой и рельсами.

Давая общую характеристику перечисленным выше отдельным сопротивлениям, следует отметить, что  $R_{ср}$ ,  $R_{пс}$ ,  $R_{пм}$  и  $R_{пр}$

могут быть каждое выражены общей формулой для определения сопротивления проводника:

$$R = \frac{\rho L}{S} \quad (10)$$

где  $\rho$  — удельное сопротивление материала или среды, Ом • м;  
 $L$  — длина проводника, м;  
 $S$  — поперечное сечение проводника, м<sup>2</sup>.

Каждое из указанных выше трех сопротивлений, определяемых по этой формуле, обычно бывает заметно большим лишь при достаточной большой величине  $L$ . Величина сопротивления на пути тока в подземном сооружении определяется также по другой формуле, по удельному сопротивлению металлического проводника. Большими сопротивлениями на пути блуждающего тока оказываются обычно переходные сопротивления между рельсами и почвой и между трубопроводом или кабелем и почвой. Величина этих сопротивлений определяется формулой:

$$R_{пер} = \varphi / S \quad (11)$$

где  $\varphi$  — удельное переходное сопротивление, Ом. м<sup>2</sup>;  
 $S$  — площадь перехода тока в почву или из почвы, м<sup>2</sup>.

Здесь основным фактором, определяющим сопротивление, является величина удельного переходного сопротивления. Эта величина определяет количество тока, собираемого единицей поверхности сооружения из окружающей среды. Вследствие ряда трудностей определение величины удельного переходного сопротивления трудно выполнять непосредственным измерением. Имеющиеся данные позволяют ориентировочно определять величину переходного сопротивления почва — сталь (при отсутствии изоляции) величинами порядка от одного до нескольких сотен Ом.м<sup>2</sup> в зависимости от состояния поверхности, условий поляризации, окружающей среды, плотности тока. Таким образом, обычно переходные сопротивления на пути блуждающего тока определяют общую величину тока на подземной линии, что в свою очередь определяет опасность коррозии. Если блуждающие токи распростра-

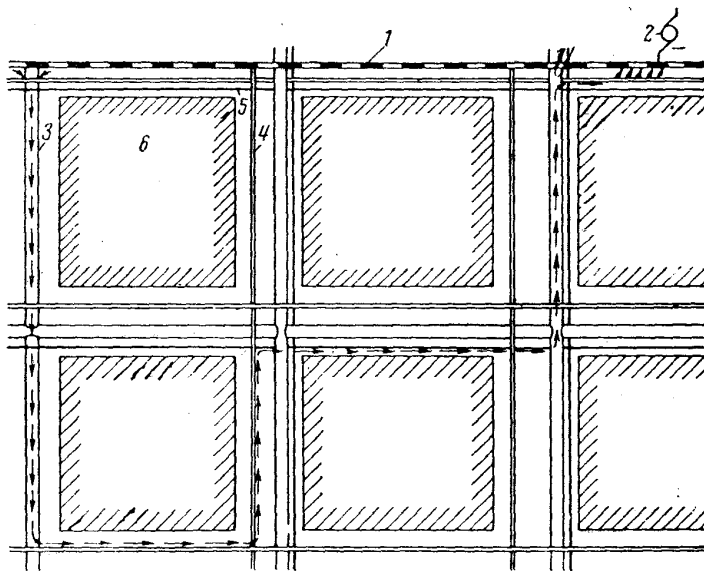


няются на изолированных трубопроводах или кабелях, то тогда удельные переходные сопротивления бывают особенно велики, доходя до сотен тысяч Ом.м<sup>2</sup> и даже МОм.м<sup>2</sup>, что и определяет величину блуждающего тока на подземной линии, обычно в этом случае небольшую.

При оценке влияния блуждающих токов на трубопроводы необходимо уточнять наиболее опасные места разрушения металла. Разрушающему действию электролиза подвергаются только те участки поверхности объектов, в которых ток выходит из металла в окружающую среду, которые называются анодными зонами. Места же входа тока на стальную поверхность, или катодные зоны, практически не разрушаются и даже находятся под катодной защитой блуждающих токов.

Для свинца опасными являются и катодные зоны, так как на них возможна катодная коррозия из-за повышенной щелочности, возникающей при процессах электролиза, однако скорость катодной коррозии является значительно меньшей и лишь в редких случаях может представлять серьезную опасность для металла.

Указанная разница в величине сопротивления отдельных участков на пути блуждающего тока и определяет трудно предсказуемую причудливость путей его распространения. На рис. 17. показаны возможные пути распространения блуждающего тока в подземных условиях городского района. Таким образом, одна и та же цепь тока может иметь на отдельных подземных линиях различное направление, как это показано на этом рисунке. Важным для оценки возможности борьбы с блуждающими токами является представление о влиянии на величину блуждающего тока удельных сопротивлений двух участков пути — на рельсах и на самом подземном сооружении. Богатый опыт борьбы с блуждающими токами показал, что наиболее простыми и в то же время эффективной мерой борьбы с блуждающими токами является всемерное уменьшение утечки с рельсов в почву, т. е. предупреждение возникновения блуждающего тока в грунте. Защитные же мероприятия на самих линиях стоят на втором месте. Это хорошо иллюстрируется кривыми рис. 18, которые показывают величину блуждающего тока в различных местах отдельного участка их развития в зависимости от сопротивления в рельсах и сопротивления блуждающему току в самих сооружениях.



**Рис. 17. Возможный путь блуждающего тока в городе.**

1— трамвай; 2—питающая подстанция; 3—водопровод;  
4—газопровод; 5— телефонный кабель; 6 — жилой квартал.

Стрелками показана цепь блуждающего тока.

Прямая линия показывает изменение величины тока в случае возвращения всего тока по рельсам без утечки при равномерном использовании тока трамваем в размере 25 А на каждые 300 м. Кривые А, В, С дают изменение величины блуждающего тока при различных сопротивлениях основного пути (рельсов) и пути блуждающего тока (подземная линия). Случаи А и В дают сравнение при одинаковом сопротивлении пути утечки и различном удельном сопротивлении рельсов. Случаи В и С дают примеры одинакового сопротивления рельсов и различного удельного сопротивления на пути утечки. Как видно из рис. 18, уменьшение сопротивления рельсов, также и увеличение сопротивления пути блуждающего тока в 4 раза ведут к уменьшению величины максимального блуждающего тока всего примерно в 2 раза. Поскольку для борьбы с блуждающими токами уменьшить сопротивление рельсового пути обычно несравненно легче, чем увеличить сопротивление на пути блуждающего тока, тем более что и все пути последнего трудно определимы, ясно, что наиболее эффективными

мерами будет именно уменьшение сопротивления рельсового пути.

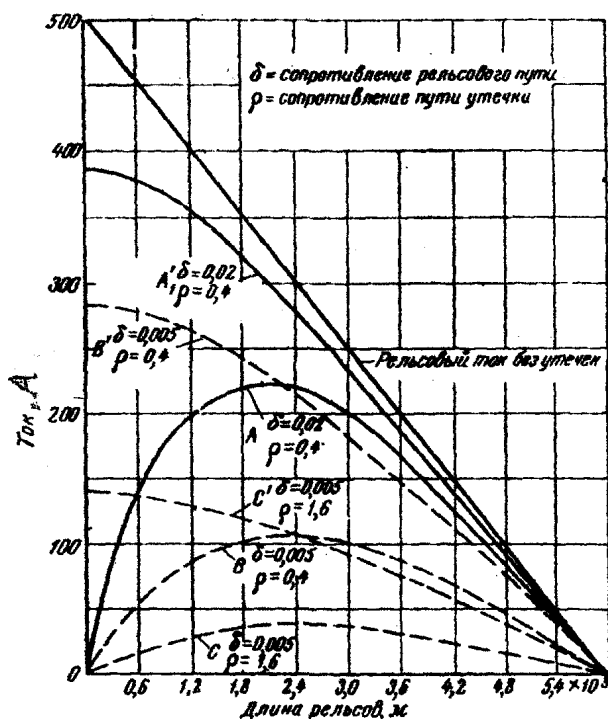


Рис. 18. Зависимость величины блуждающего тока от сопротивления рельсов и сопротивления пути блуждающего тока.

Кривые А', В' и С', дающие изменение блуждающего тока в случае наличия у питающей станции заземления, показывают примерно ту же картину.

Дальность распространения блуждающих токов определяется местными условиями. В случае благоприятного расположения подземных линий блуждающий ток может удаляться от места своей утечки иногда на десятки километров. При этом плотность его на анодных зонах может сохраняться на заметном уровне. При распространении в почве, однако, плотность тока уменьшается с увеличением расстояния. Типичная закономерность распространения блуждающего тока в почве в зависимости от расстояния до

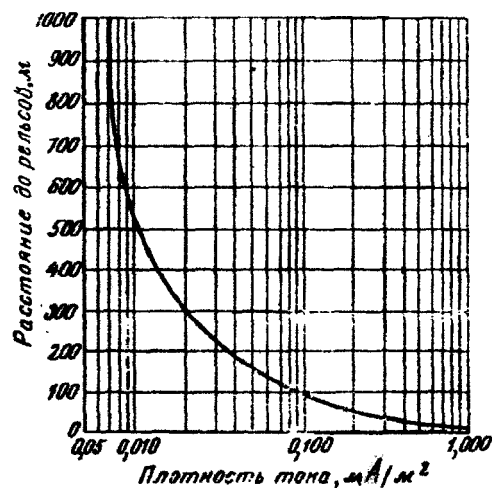


Рис. 19. Зависимость плотности тока в почве удельного сопротивления 30 — 60 Ом.м от расстояния до рельсов.

рельсов приведена на рис. 19. Форма кривой позволяет установить три основные зоны распространения блуждающего тока в почве:

1) Первая зона находится в пределах расстояния примерно в 100 м от рельсов - источника блуждающего тока. На этом расстоянии происходит наиболее резкое падение плотности блуждающего тока, значение которой уменьшается почти в 10 раз.

2) Вторая зона находится примерно на расстояниях от 100 до 500 м от рельсов. На этом участке плотность тока падает еще в 10 раз, хотя расстояние и увеличивается только в 4 раза сравнительно с первой зоной. Следовательно, падение величины плотности происходит в 4 раза медленнее.

3) Третья зона находится на расстоянии свыше 500 м от рельсов. Здесь плотности тока очень малы, но и дальнейшее их уменьшение идет медленно, сохраняя значения плотности на больших расстояниях. Хотя указанная закономерность приведена для почв со средним удельным сопротивлением (порядка 30 Ом-м), но при равномерном сопротивлении она будет такой же и для других почв.

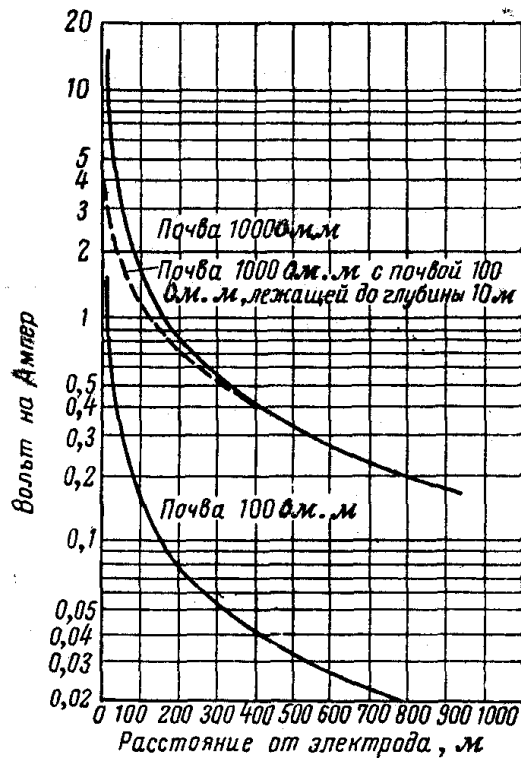


Рис.20. Влияние двухслойной почвы на потенциал почвы вокруг электрода.

При оценке распространения блуждающего тока необходимо принимать во внимание сопротивление не только поверхностного слоя почвы, но и сопротивление нижних слоев. Значение этого хорошо иллюстрируется рис. 20, на котором приведено сравнение градиента потенциала для двух почв, одной с удельным сопротивлением в  $1000 \text{ Ом} \cdot \text{м}$  и второй—в  $100 \text{ Ом} \cdot \text{м}$ . Здесь же приведен градиент потенциала для почвы с сопротивлением в  $1000 \text{ Ом} \cdot \text{м}$ , верхний слой которой толщиной в  $10 \text{ м}$  имеет сопротивление в  $100 \text{ Ом} \cdot \text{м}$ . Как видно, значение градиента потенциала очень близко к кривой именно почвы с  $1000 \text{ Ом} \cdot \text{м}$ , несмотря на то, что на основании поверхностных замеров можно было ожидать другую картину.

Еще одной особенностью блуждающих токов является их непостоянство по времени. Эта их характерная особенность позволяет

во многих случаях безошибочно определять их присутствие при замерах и отличать блуждающие токи от случаев гальванопар коррозии. Правда, при обычной электрохимической коррозии также может происходить изменение тока по величине при замерах, однако в этом случае обычно происходит только уменьшение тока, причем достаточно медленное. При замере же блуждающих токов их изменение происходит в обоих направлениях, причем в отдельные моменты, отвечающие пуску и выключению мотора близкого проходящего моторного вагона, изменение происходит настолько резко, что исключает всякие сомнения в природе этих токов. На рис. 21. показан график изменения величины плотности тока в почве за время в 30 мин. Высокие, ярко выраженные пики отмечают моменты включения мотора, проходящего вблизи электропоезда. По мере удаления поезда резкость изменения заметно сглаживается, оставаясь все же достаточно непостоянной. Методика измерения блуждающих токов, необходимая аппаратура и условия их выполнения имеют ряд специфических особенностей.

Блуждающие токи представляют опасность для подземных сооружений не меньшую, а иногда и большую, чем почвенная коррозия. Борьба с ними имеет как свои особенности, так и общие методы так же, как и для почвенной коррозии.

Измерение блуждающих токов как с целью их установления, так и для определения их величины выполняется по различным схемам в зависимости от местных условий и назначения. Не останавливаясь подробно на всех деталях выполнения этих измерений, имеющих большое значение для точности и правильной интерпретации получаемых результатов и описанных в специальной литературе [Л. 9], отметим лишь наиболее часто встречающиеся измерения и условия их выполнения. Наиболее показательными являются измерения потенциала подземного сооружения в почве, измерения тока, протекающего в подземной линии или в рельсе, измерение разности потенциалов рельс - подземная линия.

Присутствие блуждающих токов может быть обнаружено как в самой почве, так и значительно более легко на существующих подземных линиях при помощи соответствующих электрических измерений. При этом всегда следует помнить, что помимо блуждающих токов энергетического происхождения в почве могут

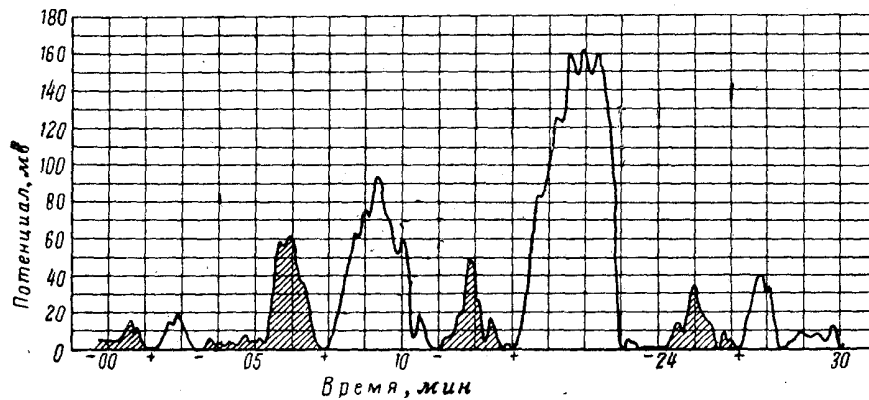


Рис.21.

График изменения блуждающего тока в почве.

— отрицательные значения потенциала;  
 — положительные значения потенциала.

быть токи и от других источников, например гальванических, спонтанной поляризации, земного магнетизма и т. д. Однако блуждающие токи сравнительно легко отличаются от всех других по их быстрому и большому изменению по времени. Их величина зависит от числа действующих вагонов на линии, их взаимного расположения, момента включения и выключения двигателя. Ввиду непостоянства значений блуждающего тока измерение его при помощи потенциометра, обычно желательного для измерений электрических потенциалов, является, по сути говоря, невозможным. Поэтому следует применять вольтметры высокого класса со шкалой, имеющей ноль посередине. Ввиду больших пределов, в которых изменяется блуждающий ток, желательно применение прецизионных вольтметров с пределами измерения до 10В.

Применение цифровых измерительных приборов для контроля блуждающих токов не всегда целесообразно, так как скорость их считывания измеряемых величин может быть соизмерима со скоростью измерения самих считываемых величин. В результате может иметь место искажение общих данных измерений. При отсутствии подземных металлических сооружений измерение блуждающего тока обычно выполняют путем замера разности потенциалов на поверхности почвы в некотором интервале, например в 10

или 25 м. Для ориентировочного подсчета величины тока по замеренной разности потенциалов определяют также кажущееся удельное сопротивление почвы в данной точке при помощи четырехэлектродного метода. Так как при замере разности потенциалов ток бывает нестабилен, обычно замеры делают в продолжение некоторого характерного отрезка времени, например 10—20 мин в различное время дня. При этом значение разности потенциалов записывают самопишущим прибором или снимают показания визуально через каждые 10—15 сек., записывая эти показания. В обоих случаях производят вычисление средних величин путем планиметрирования или определения среднего арифметического значения.

Так как направление вектора поля блуждающего тока может не совпадать с направлением вектора замера разности потенциалов, замеры в каждой точке производят одновременно по двум взаимно перпендикулярным направлениям. Для найденных средних значений разности потенциалов по обоим направлениям строят векторную равнодействующую, которая определяет не только величину, но и общее направление вектора поля блуждающего тока.

Более часто, однако, приходится определять значения блуждающего тока на уже существующем подземном сооружении. В этом случае чаще всего измеряют разность потенциалов труба—земля или кабель—земля. Хотя величина разности потенциалов еще не говорит о величине тока, а локальное измерение переходных сопротивлений обычно практически невозможно, все же измеренные таким образом значения потенциалов служат достаточно хорошим индикатором для определения опасности блуждающего тока. Измерения указанной разности потенциалов позволяют прежде всего, определить анодные и катодные зоны на подземных сооружениях и косвенно оценить вероятную плотность тока на отдельных участках. Построенная на основании замеров потенциальная диаграмма позволяет наметить также вероятные направления векторов поля блуждающего тока. Для определения конфигурации поля блуждающего тока бывают также нужны замеры разности потенциалов рельсы - земля, которые определяют места утечек тока с рельсов. Измерения разности потенциалов труба — земля (или кабель — земля) и рельсы—земля приходится также выполнять в продолжение определенного периода времени вследствие нестабильности значений измеряемых величин. Здесь так же, как и при измерении в почве, приходится делать в течение суток



несколько (три-пять) серий замеров в разное время, каждая продолжительностью 10—20 мин. Затем необходимо определение среднего значения планиметрированием или как среднеарифметической величины.

Необходимо иметь в виду, что при очень небольших значениях блуждающего тока и недостаточно чувствительном приборе изменения величины блуждающего тока могут оставаться незамеченными, так как стрелка будет казаться спокойной. Только применение более чувствительных приборов покажет изменение тока.

Схемы наиболее частых измерений, применяемых для контроля блуждающих токов, приводятся ниже.

Измерение потенциала труба—земля должно производиться по схеме, приведенной на рис. 22.

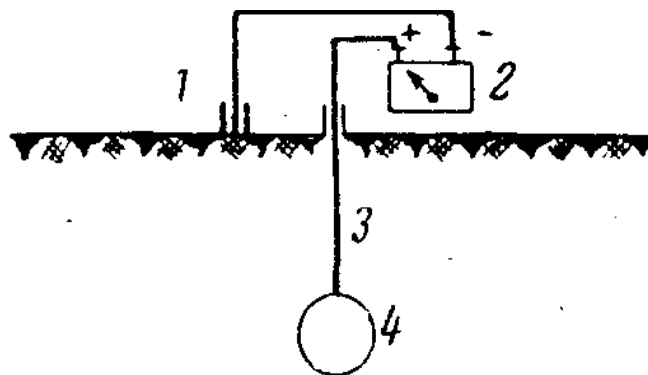


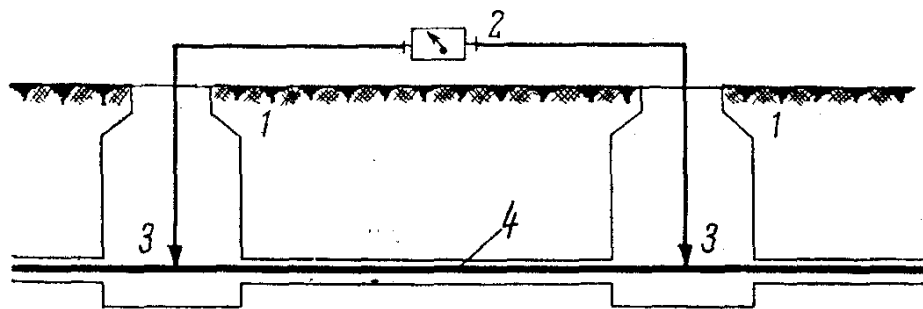
Рис. 22. Схема замера потенциала трубопровода.

- 1 — неполяризуемый электрод;
- 2 — измерительный прибор;
- 3 — соединительный провод;
- 4 — трубопровод.

Контакт с почвой осуществляется при помощи неполяризуемого электрода, обычно медносульфатного. Электрод помещается возможно ближе к поверхности подземной линии, лучше всего прямо над ней. Для кратковременных (не более 1 часа) измерений допускается применение стальных электродов, при этом перед началом измерений и после их окончания контролируют естественную разность собственных потенциалов использованных электродов.

Измерение тока, протекающего в трубопроводе, кабеле или рельсе, проще всего сделать на участке с известным продольным сопротивлением при помощи замера падение напряжения на длине в 20—40 м. Это измерение производят по схеме рис. 23, и показания вольтметра затем делятся на рассчитанное сопротивление участков. Имеются и другие способы замера протекающего в линиях тока, несколько более сложные, которые описаны в специальной литературе.

Измерение плотности блуждающего тока может выполняться путем присоединения к обследуемому трубопроводу или кабеля небольшого патрубка с известной площадью поверхности. Патрубок помещается рядом с исследуемой линией и засыпается грунтом. В соединительный провод между патрубком и линией включается амперметр или калиброванный шунт. Измерив величину протекающего тока и зная площадь патрубка, можно примерно определить плотность тока, поступающего или стекающего с трубопровода в данном месте. В случае хорошо изолированной линии такой метод, может применяться только при моделировании на парубке реального состояния изоляции обследуемого объекта.



**Рис. 23. Схема замера протекающего в кабеле тока.**

1 — смотровой колодец; 2 — измерительный прибор; 3 — контакт; 4 — кабель.

### Ш. 2. Скорость почвенной коррозии.

При оценке опасности коррозии первостепенное значение имеет скорость ее проникания в глубь металла. Это обусловлено тем, что основной формой коррозии, опасной как для трубопроводов, так и для кабелей, являются каверны или питтинги. Общая коррозия обычно бывает в 30—50 раз медленнее, чем питтинговая коррозия, по прониканию в глубь металла. Правда, при общей коррозии обычно значительно больше бывают масштабы разрушения. Так как, однако, для каждого подземного сооружения достаточно бывает одного сквозного проржавления, чтобы произошла авария, то приходится в основном считаться со скоростью образования питтинга. При этом необходимо оценивать отдельно скорость почвенной коррозии и скорость коррозионного разрушения блуждающими токами.

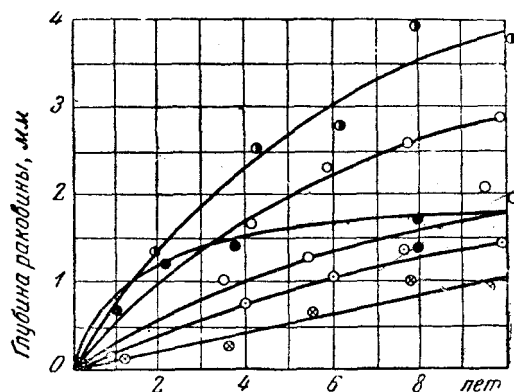
Во втором случае скорость почвенной коррозии стали иногда бывает весьма велика, достигая в отдельных тяжелых случаях более 7—8 мм в год.

Необходимо отметить, что максимальная скорость достигается лишь в начальной стадии коррозии. Как было показано многолетними исследованиями, скорость коррозии для подавляющего большинства почв имеет тенденцию к естественному уменьшению, вплоть до полного прекращения коррозионных процессов. На рис. 24. приведены типичные кривые изменения скорости коррозии со временем для ряда различных почв. Как видно, через 6—8 лет скорости, если не уменьшаются до нуля, то могут значительно к нему приближаться.

Эта зависимость может быть выражена уравнением [Л. 30]

$$h = -A + \sqrt{A^2 + Bt}, \quad (12)$$

где  $h$  — величина проникания коррозии в глубь металла за  $t$  лет;  
 $A$  — коэффициент, зависящий от проводимости среды и продуктов коррозии и изменяющийся в пределах от 0,002 до 0,065;  
 $B$  — коэффициент, зависящий от сопротивления почвы и определяемый по кривой рис. 25.



**Рис. 24. Кривые скорости образования каверн в различных почвах.**

Как видно из формулы (12), она представляет собой уравнение параболы с ветвью, на некотором интервале приближающейся к параллельной оси абсцисс.

Указанное уменьшение скорости коррозии играет большую роль при коррозии толстостенных трубопроводов, в частности чугунных. Очень часто толщина стенок труб оказывается достаточной, чтобы глубина каверны не произвела сквозной перфорации, когда коррозия совсем или почти приостановится. Это дает возможность трубопроводу работать долгое время без аварий.

С другой стороны, и первоначальная скорость коррозии, обнаруженной на стальном трубопроводе, не должна создавать слишком преувеличенного впечатления о скором разрушении. Нужно при этом помнить о дальнейшем снижении скорости коррозии.

Первичную оценку возможного диапазона скоростей почвенной коррозии для грунтов разного состава и состояния можно осуществлять путем контроля их различных характеристик, выполняемого по соответствующим методикам.

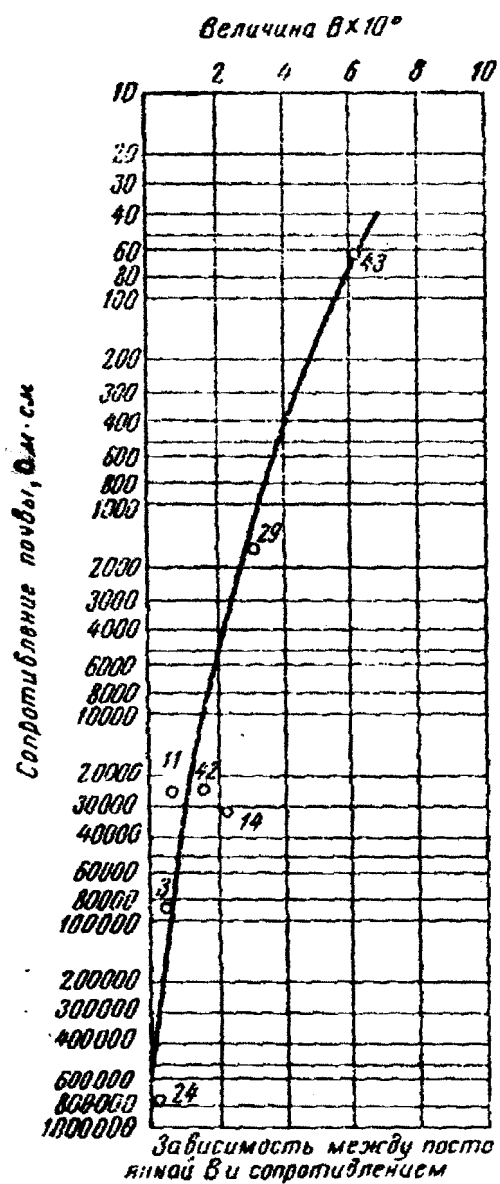


Рис. 25. Зависимость между постоянной  $B$  и сопротивлением почв.

### **Ш.2.1. Электропроводность почвы как фактор коррозии.**

При исследовании коррозионности почвы обычно определяют величину, обратную электропроводности, - ее удельное сопротивление. Чем меньше величина этого сопротивления, тем более опасна почва, так как сопротивление во внешней цепи образующихся коррозионных пар будет малым.

Существуют разноречивые мнения о точности и приемлемости этого способа для характеристики коррозионной активности почвы.

К. П. Козин [31] считает, что характеристика коррозионных свойств почвы по ее сопротивлению не всегда правильна, так как не все соли (присутствие которых может определять сопротивление почв) обладают одинаковым коррелирующим действием. Этим он объясняет имеющие иногда место расхождения между состоянием трубы и величиной удельного сопротивления почвы.

И. В. Кротов [32] отмечает полезность измерения электропроводности почвы для характеристики ее коррозионности, но утверждает, что нельзя непосредственно связывать величину электропроводности почвы с интенсивностью ее коррозионного воздействия на металл. Позднее [33], основываясь на лабораторных экспериментах, он высказывал мнение, что в процессах подземной коррозии железа влияние удельного сопротивления почвы не является преобладающим, так как значительным изменениям удельной электропроводности почвы соответствует часто малое изменение степени коррозии и наоборот.

Нам кажется, что было бы правильнее рассматривать удельное сопротивление почвы не как показатель коррозионной активности почвы, а как признак, отмечающий участки, в которых может иметь место интенсивная коррозия.

Низкое удельное сопротивление скорее указывает на возможность коррозии в данном участке трассы трубопровода, чем на ее обязательность. Поэтому весьма часты случаи, когда в случайно выбранных шурфах в почве с низким сопротивлением труба находится в хорошем состоянии. Это также имеет место, когда вследствие образования коррозионных пар на трубе или входа в нее блуждающих токов труба в данном участке становится катодной и не разрушается в почвах даже с низким сопротивлением.

В случае отсутствия условий, вызывающих образование гальванопар, коррозия может отсутствовать даже в почвах с низким сопротивлением. Поэтому наблюдаются случаи, когда на одном участке трубопровода, зарытом в грунт с большим омическим сопротивлением, коррозионные поражения глубже и значительнее, чем в почвах с меньшим сопротивлением на другом участке. Подобное же мнение высказано И. Н. Францевичем и др. [34].

Следует учитывать, что высокое сопротивление почвы может считаться фактором, показывающим слабую коррозионную активность только для нейтральных и щелочных почв. В кислых почвах с низкой величиной рН наличие сравнительно слабой кислотности (присутствие слабо диссоциирующих органических почвенных кислот) обуславливает заметную коррозию, но этих кислых соединений может быть недостаточно для соответствующего понижения удельного сопротивления почвы.

В щелочных средах развитие микробиологической коррозии будет невелико [35], в то время, как в нейтральных и слабокислых—коррозия труб может быть связана также с микробиологическим фактором и не будет зависеть от сопротивления почвы.

Все же следует признать, что величина сопротивления почвы во многом определяет силу коррозионных токов возникающих гальванических элементов в парах больших масштабов, и процесс почвенной коррозии протекает с омическим ограничением.

В. А. Притула на основании статистической обработки 174 случаев коррозионных проржавлений 8" и 10" нефтепроводов Баку—Батуми за 10 лет пришел к выводу о существовании определенной зависимости между сопротивлением и коррозионностью почвы [36]. Из 174 случаев сквозных проржавлений лишь 7 имели место в почвах с сопротивлением выше 44 Ом-м, а 101 проржавление, т. е. 58% от общего количества, произошло в почвах с сопротивлением ниже 10 Ом-м.

Если объединить в одну группу все почвы с сопротивлением менее 23 Ом-м, то в них было 149 проржавлений, т. е. 85,6 % всех случаев.

В. А. Притулой предложена следующая градация коррозионности почв по величине сопротивления:

1. Особо высокая коррозионность	— менее 5	Ом-м
2. Высокая коррозионность	— 5 — 10	«
3. Повышенная коррозионность	— 10 — 20	«
4. Нормальная коррозионность	— 20 — 100	«
5. Низкая коррозионность	— выше 100	«

Классификация почв по коррозионности и проверка правильности метода определения коррозионности почв вернее всего могут быть выполнены на основании оценки числа и распределения сквозных коррозионных проржавлений трубопровода, долго пролежавшего в данном грунте, так как глубина сравнительно небольших каверн, образовавшихся в первые годы эксплуатации трубопровода, может зависеть от качества защитного покрытия, работы по его нанесению и пр.

Поэтому цифры названной выше работы являются весьма ценными и показательными.

Для проверки соответствия удельного сопротивления почвы скорости коррозии в ней стальных труб использовались материалы эксплуатации двух магистральных стальных трубопроводов, проложенных в основном в засоленных почвах. При обследовании одного из них за 12 лет эксплуатации обнаружено, что общая протяженность участков, где имела место интенсивная коррозия со сквозными проржавлениями, составляла 13,6 % всей длины трубопровода. В то же время почвы 22,3 % всей трассы по удельному сопротивлению должны быть отнесены к весьма и особо коррозионным, почвы, составляющие 13,5 % всей трассы, - повышено коррозионны и 40,5 %—умеренно коррозионны.

Таким образом, почвы на 76,8% всей трассы относились к коррозионным (в той или иной степени), в то время, как сквозные проржавления имели место лишь на 13,6% всей трассы.

Если почвы на участках, где имелись сквозные проржавления стальных труб, разбить на группы соответственно приведенной градации коррозионности почв по величине удельного сопротивления, разделив группу с умеренной коррозионностью на две: от 20 до 50 и от 50 до 100 Ом-м (в большинстве предложенных ранее градаций умеренная коррозионность почв ограничивалась сопротивлением 50 Ом-м), то получается распределение, показанное в таблице 11.



Таблица 11

Сопротивление почв в Ом-м	% числа сквозных проржавлений, при- ходящихся на каж- дую группу
менее 5,0	34,6
5,0—10,0	23,5
10,0—20,0	22,1
20,0—50,0	9,7
50,0—100,0	4,8
выше 100,0	5,3
<b>Всего</b>	<b>100,0</b>

Можно отметить хорошее совпадение этих данных с приведенными выше данными В. А. Притулы. Число проржавлений в группе почв с сопротивлением до 10,0 Ом-м составляет 58,1% в группе до 20 Ом-м—80,2%..

Из таблицы 11 можно вывести заключение, что нет особых оснований расширять группу умеренно опасных почв (с умеренной коррозионностью) от 50 до 100 Ом-м, так как число аварий, происходящих на почвах с сопротивлением от 50 до 100 Ом-м, меньше, чем у группы почв с сопротивлением более 100 Ом-м.

Во многих случаях наблюдается резкое повышение сопротивления почвы у берегов рек, арыков и болот. Здесь удельное сопротивление, согласно полевым измерениям, повышается до 100 Ом-м и более. На этих участках имеют место сквозные проржавления, несмотря на кажущееся высокое сопротивление почвы.

Причиной коррозии может быть возникновение аэрационных пар, резкое изменение состава почв и растворенных в них солей, что также может вызвать образование коррозионных гальванопар.

Эти случаи указывают на необходимость хорошей защиты трубы от коррозии у берегов рек, болот и арыков вне зависимости от величины кажущегося сопротивления.

Систематизируя материалы эксплуатации другого трубо-

провода, пролежавшего в почве 14 лет, можно отметить концентрацию аварийных проржавлений на отдельных небольших участках.

Распределение числа аварий из-за сквозного проржавления трубопровода в зависимости от сопротивления почв показано в таблице 12.

Здесь, как и в предыдущем случае, наблюдается аналогичное распределение коррозионных проржавлений по группам почв. На долю первой группы (особо коррозионные почвы) приходится более 50% всех наблюдавшихся проржавлений. Вторая и третья группы в данном случае, как и в предыдущем и в материалах, опубликованных В. А. Притулой [36], равноценны, причем число проржавлений в третьей группе даже больше, чем во второй. Это легко объясняется большим промежутком между границами сопротивлений последней группы. Общий процент сквозных проржавлений, относящихся к почвам с удельным сопротивлением до 20 Ом.м, равен 88,7, т. е. почти такой же, как и в предыдущем случае. Число аварийных случаев в пятой группе значительно меньше, чем в четвертой и шестой, что еще раз подтверждает целесообразность объединения почв пятой группы коррозионности с четвертой.

Таблица 12

Сопротивление почв в Ом·м	% числа сквозных проржавлений, при- ходящихся на каждую группу
менее 5,0	50,2
5,0—10,0	18,0
10,0—20,0	20,5
20,0—50,0	9,6
50,0—100,0	0,3
более 100,0	1,4
<b>Всего</b>	<b>100,0</b>

В дополнение к изложенному следует сказать, что некоторую часть несовпадений случаев коррозионных разрушений трубопро-

вода с величинами удельного сопротивления почв, определенными четырехэлектродной установкой, следует отнести за счет недостаточной точности определения коррозионности почв при принятом расстоянии между пунктами, в которых производилось определение удельного сопротивления, более 100 м.

Условия выполнения измерений по четырехэлектродному и двухэлектродному способам различны и величины удельных сопротивлений одной и той же почвы, измеренные этими способами, могут не совпадать.

А. В. Соловьев [37] приводит следующие величины сопротивления (в Ом • м) весьма коррозионной и слабо коррозионной почв, измеренные четырехэлектродным и двухэлектродным приборами.

	Четырехэлектродный прибор	Двухэлектродный прибор
Весьма коррозионная почва	7—8	2,6
Слабо коррозионная почва	67,5	14,6

Почва, характеризующаяся четырехэлектродным прибором как слабо коррозионная, при измерении ее удельного сопротивления двухэлектродным прибором должна быть отнесена к группе почв с повышенной коррозионностью.

Рассматривая совпадение величин удельного сопротивления, определенных упомянутыми приборами по каждой группе почв, можно наблюдать достаточно хорошее совпадение результатов измерений для почв с низким удельным сопротивлением, но почти полное отсутствие совпадений для почв, которые по результатам измерения четырехэлектродной установкой обладают высоким сопротивлением и относятся к группе неопасных. Число отклонений на 3 группы в этом случае составляет 25 % от всего количества измерений.

Несовпадение между показаниями четырехэлектродной установки и действительным сопротивлением почвы на глубине укладки трубы может объяснить отмеченные выше единичные случаи коррозионных аварий в грунтах с высоким удельным сопротивлением. Следует предположить, что непосредственное определение сопротивления почвы у трубы в тех случаях, когда сквозные прорывания имели место в почвах, с высоким сопро-

тивлением, определенным четырехэлектродным прибором, повидимому, показало бы значительно более низкие величины.

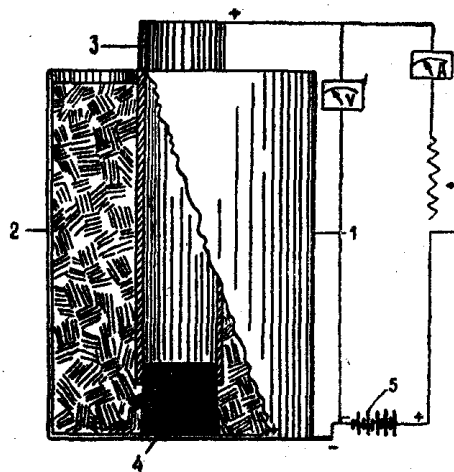
При некоторых обследованиях [39] четко наблюдалось хорошее совпадение распределения каверн и сквозных проржавлений на трубе с величинами удельного сопротивления, определенными двухэлектродным прибором, в то время, как четырехэлектродным методом Шлюмберже эти очаги коррозии обнаружены не были.

На основании сказанного следует считать удельное сопротивление почв хорошим показателем их коррозионности. Для повышения точности исследования трассы должны применяться дополнительные исследования, в особенности в зонах высокого сопротивления почв и для почв с низкой величиной рН.

### **III.2.2. Электролитический способ определения коррозионности почвы.**

Электролитический метод определения коррозионности почвы, иногда называемый методом „трубки и банки“, может считаться одним из наиболее легко выполнимых в лаборатории.

Определение коррозионности заключается в пропускании через испытуемую почву постоянного электрического тока от шестивольтовой батареи аккумуляторов в течение 24 часов. Положительный полюс батареи соединяется с железной трубкой (длина 10 см, внешний диаметр 1,9 см), погруженной в почву. Последняя увлажняется до состояния насыщения водой, через которую предварительно пропускается воздух. Трубка закрывается с нижней стороны пробкой так, чтобы последняя выступала из нее на 1,5 см, и помещается в железную банку (высота—12 см, диаметр—10,5 см), наполненную почвой, уровень которой должен быть на 1,5—2 см ниже края банки [38]. Трубка устанавливается в центре банки. Банка соединяется с отрицательным полюсом батареи.



**Рис. 25. Схема электролитической установки**  
 1 - банка; 2-испытуемая почва;  
 3 - трубка; 4 -резиновая пробка;  
 5 - батарея аккумуляторов.

Следует отметить, что размеры трубки и банки, приводимые в описаниях электролитического метода разными авторами, не одинаковы. Высота трубки иногда уменьшается до 7,5 см, высота банки — до 11 см, ее диаметр — до 8 — 7,5 см.

Существует много оценок коррозионности почв по электролитическому показателю. Большинство из них сводится к тому, что потеря веса трубки менее 1 г указывает на слабую коррозионность грунта.

Почвы относятся различными авторами к умеренно коррозионным при потере веса в пределах 1—2 г; 1—3 г; 1—4 г. Особо высокая коррозионность отвечает потере веса трубки 6—10 г.

Различие в размерах деталей и не в полной мере воспроизводимость выполнения (степень увлажнения) являются причиной возможного несовпадения показаний прибора с наблюдаемой коррозией в почвах и различных оценок коррозионности почв по показателю электролитического способа.

И. Н. Францевич с сотрудниками при исследовании почв по трассе газопровода Дашава—Киев видоизменил электролитический метод, применяя банку емкостью 200 мл, в которую засыпалось 100 г почвы. В качестве анодов, погруженных в почву, служили полые цилиндры диаметром 15 мм и высотой 4 мм. Ток по-

давался от двухвольтовой батареи в течение 5 часов. Коррозия измерялась по потере в массы в мг/дм<sup>2</sup> за час.

Показатель коррозии, измеряемой электролитическим способом, при всех прочих равных условиях (размеры установки, напряжение источника тока и др.) зависит прежде всего от электропроводности почвы, подготовленной к испытанию увлажнением, и все зависимости между удельным сопротивлением почвы и коррозией труб в ней относится и к этому методу.

Показатель коррозии так же, как и удельное сопротивление почвы, характеризует скорее потенциальную возможность развития коррозионных процессов в данной почве, причем далеко не всегда обязательна интенсивная коррозия в почвах с высоким показателем, зафиксированным по этому методу.

Серьезным недостатком этого метода, как было отмечено выше, является искусственное увлажнение перед испытанием. Электропроводность почвы в натуральном состоянии вследствие ее низкой влажности может быть значительно меньше, чем у той же почвы, искусственно подготовленной к испытанию электролитическим способом. Этим следует объяснить часто наблюдающееся отсутствие зависимости между удельным сопротивлением почвы, измеренным полевым способом, и показателем коррозии, определенным электролитическим способом.

На рис. 26 графически показана эта зависимость. Для каждой пробы, изображенной на графике точкой, производилось полевое определение удельного сопротивления двухэлектродной установкой и лабораторное определение показателя коррозионности почвы электролитическим способом. Мы видим, что одной и той же величине удельного сопротивления соответствуют у разных почв весьма отличающиеся друг от друга показатели. Так, удельному сопротивлению 5 Ом.м отвечают показатели коррозии от 0,5 до 8,0. Это можно объяснить тем, что обильное увлажнение в некоторых случаях уменьшает концентрацию солей, содержащихся в почве, что приводит к уменьшению электропроводности. В других же случаях, что бывает чаще, увлажнение повышает электропроводность почв вследствие растворения солей, содержащихся в почве.

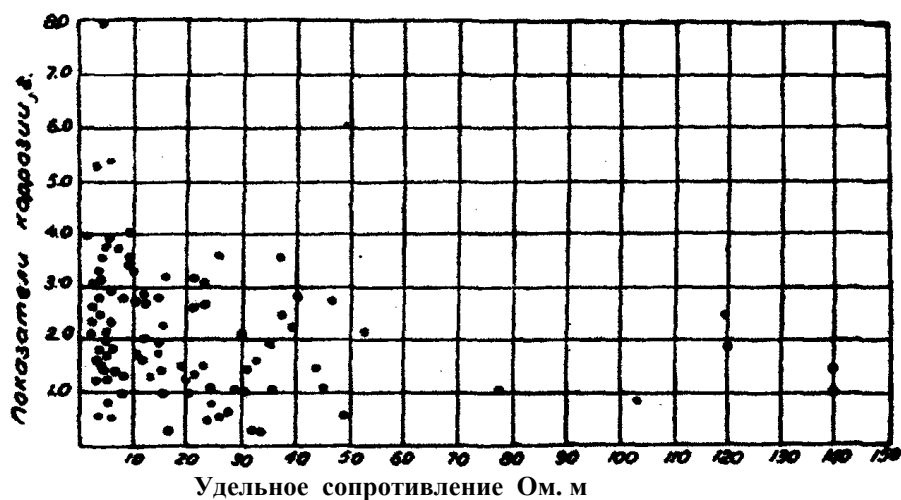


Рис. 26. Плотность распределения показателей коррозии.

Обследование труб нефтепровода Баку—Батуми в 134 точках показало, что во всех случаях, когда показатель коррозии был менее единицы, коррозии или вовсе не было или глубина каверн через 5 лет не превышала 1 мм (случаи с наличием раковин глубиной 1 мм составляют 5% от всего количества обследованных точек данной группы коррозионности).

В почвах с показателем коррозии, изменяющимся в пределах 1—1,99 г в 73,5% всех обследованных точек труба была в хорошем состоянии; в 12,5% глубина раковины не превышала 1,0 мм; в 10,7% глубина колебалась в пределах 1—2 мм и в 3,6% каверны имели глубину до 3 мм.

В 59,5% от всех обследованных почв с показателем коррозии 2—2,99 г труба находилась в хорошем состоянии, в 15,6% на трубе были точечные поражения с глубиной менее 1 мм, в 22% труба имела раковины глубиной до 2 мм, а в 2,9%—до 3 мм.

В почвах с показателем коррозии более 3 г в 26% случаев труба находилась в хорошем состоянии, в 18,5% коррозионные поражения на трубе не превышали 1 мм, в 45,5% каверны достигали 2 мм, в 7,4%—3 мм и в 2,6% глубина раковин превышала 3 мм.

Таким образом, можно видеть, что с ростом величины показателя коррозии уменьшается вероятность случаев хорошей сохран-

ности труб и повышается глубина коррозионных поражений.

Наблюдается определенная зависимость между глубиной каверн, показателем коррозии и удельным сопротивлением. Но при измерении показателя коррозии больше случаев, когда относительно хорошее состояние трубы отвечает показателю, характеризующему почву как коррозионно опасную.

При измерении показателя коррозии не получено ни одной величины, по которой можно было бы характеризовать почву как слабо коррозионную, в то время как наблюдалось много случаев хорошей сохранности трубы при соответствующей характеристике почвы по удельному сопротивлению. Это объяснялось малой влажностью почвы в зоне укладки трубопровода.

Из этих данных видно, что высокий показатель коррозии не всегда обуславливает интенсивную почвенную коррозию. Однако по мере его роста уменьшается вероятность случаев хорошей сохранности трубы и увеличивается глубина каверн на тех участках, где имеет место интенсивная коррозия.

В силу известной искусственности испытания, заключающегося в наложении электрического тока и увлажнении почвы до состояния насыщения, рассматриваемый способ определяет коррозионную характеристику почвы менее точно, чем некоторые полевые определения удельного сопротивления почв, но зато он точнее характеризует потенциальную способность данной почвы благоприятствовать протеканию коррозионных процессов (в случае повышения влажности почвы).

Метод электролитического определения показателя коррозии не следует рекомендовать в качестве основного способа исследования трассы трубопровода. Однако в известных случаях его можно применять в качестве второго или третьего контрольного способа.

В некоторых случаях, когда обеспечена достаточно высокая влажность грунта (например, при исследовании почв, находящихся ниже уровня грунтовых вод), электролитический способ определения коррозионности почвы может быть рекомендован как простой и быстрый. Для его выполнения можно пользоваться породой, извлекаемой при разведочном бурении.



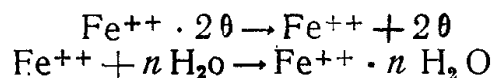
### Ш.2.3. Влияние химического состава водорастворимых солей в почве на коррозию.

Химический анализ водных вытяжек почв может быть использован для характеристики коррозионности почвы лишь в качестве дополнения к основным методам изучения ее коррозионности.

Химический анализ определяет степень засоленности почвы, что является одним из факторов, определяющих удельное сопротивление почвы и коррозионность грунта. Однако не исключена возможность коррозии и в малозасоленных почвах.

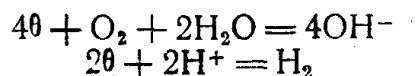
Состав и количество гигроскопичных солей оказывают влияние на влажность почвы и склонность ее к высыханию и растрескиванию, что облегчает приток воздуха к отдельным участкам поверхности трубы и обуславливает возникновение пар дифференциальной аэрации.

Большое влияние на скорость коррозии стали оказывает анодный процесс, протекающий по уравнению:



Если ионы железа, в результате взаимодействия с почвенными солями образуют растворимые соединения и диффундируют от металла в почву, то анодный процесс не будет лимитировать развития коррозии. Это имеет место при достаточной концентрации солей в почве и хорошей растворимости солей закиси железа. В данном случае скорость коррозии будет ограничиваться катодным процессом.

На катоде происходит реакция восстановления (деполяризации)



Вторая реакция возникает в кислых средах, с достаточной концентрацией водородных ионов. Показателем возможности этого процесса является низкое значение рН почвы и высокая обменная кислотность. Процесс водородной деполяризации на катодах кор-

розионных пар в почвах не является основным и может иметь место лишь в отдельных участках. Во всяком случае, для южных районов с небольшим количеством осадков это является достаточно верным.

Катодный процесс, протекающий с кислородной деполяризацией, имеет для случая почвенной коррозии гораздо большее значение. Кислород в основном проникает к катоду вследствие пористости, воздухопроницаемости почв и диффузии в почвенной влаге. Имеют место случаи (например, в почвах Голландии), когда кислородная деполяризация происходит за счет жизнедеятельности бактерий, восстанавливающих сульфаты [40].

При свободном доступе воздуха нарастает концентрация ионов ОН<sup>-</sup>, вследствие окисления Fe<sup>2+</sup> в Fe<sup>3+</sup> происходит осаждение железа в виде Fe(OH)<sub>3</sub> у самих анодных участков. Образующиеся плёнки гидрата окиси железа могут изолировать катодные участки и тормозить как анодный, так и катодный процесс.

Таким образом, при достаточном доступе кислорода, в избытке против требующегося для катодной деполяризации, наступает торможение коррозии.

Присутствие в почве Cl<sup>-</sup> и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> затрудняет образование сплошных защитных пленок.

Нельзя рассматривать солевой состав почвы вне ее структуры, пористости и воздухопроницаемости. Достаточная диффузия кислорода к поверхности трубы может, как было сказано выше, совершенно изменить течение коррозионного процесса, зависящего от количества и свойств солей, содержащихся в почве.

Вопрос влияния воздухопроницаемости почвы на коррозию был поднят и разработан в свое время И. В. Кротовым [41], им же был предложен и способ определения воздухопроницаемости почвы.

Не отрицая влияния воздухопроницаемости почв на коррозию, следует отметить, что прямой зависимости между воздухопроницаемостью почв и скоростью коррозии нет. Коррозия может увеличиваться с ростом воздухопроницаемости до известного предела, а затем с дальнейшим повышением воздухопроницаемости, скорость ее может заметно снизиться. Это наблюдается при коррозии в песке и некоторых рыхлых грунтах. Аналогичная зависимость наблюдается, как увидим ниже, между скоростью коррозии и влажностью почвы.

В. А. Притула [42], используя данные многочисленных анализов водных вытяжек почв, и сопоставляя их с состоянием трубопровода, приходит к выводу, что содержание  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{HCO}_3^-$  не является показательным для вывода о коррозионности почв, в то время как содержание  $\text{Cl}^-$  или  $\text{SO}_4^{2-}$  выше 0,1% (в процентах к начальной влажной почве) указывает на повышенную коррозионность.

Следует отметить, что эти выводы были сделаны по материалам обследования изолированного трубопровода в первые 2—3 года его эксплуатации. Поэтому во многих случаях появление очагов коррозии зависело от стойкости изоляции и характеризовало влияние солей почвы на применявшееся защитное покрытие.

И. В. Кротов [32] в своем исследовании подземной коррозии стали и железа, не защищенных специальными покрытиями, отмечает неоднозначность влияния иона хлора на коррозию металла в почве. В ряде случаев значительное изменение в концентрации  $\text{Cl}^-$  не сопровождалось заметной разницей в потере веса образцов, в то время, как в других случаях, при почти одинаковом содержании  $\text{Cl}^-$ , степень коррозии была различна.

Это отчасти можно объяснить тем, что в его опытах применялись почвы, содержащие 0,2—0,8%  $\text{Cl}^-$ , т. е. все они могли быть отнесены, согласно наблюдениям В. А. Притулы, к группе коррозионно опасных.

Несколько позже Перельманом была сделана попытка увязать химический анализ водных вытяжек почв ( $\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$ ), сухой остаток в водной вытяжке (общее содержание водорастворимых солей) и показатель коррозионности почвы, получаемый электролитическим методом, с глубиной очагов коррозии, появившихся через 5 лет службы незащищенного трубопровода. Данные эти сведены в таблице 13.

А. В. Соловьев [37] отмечает важность знания химического состава водных вытяжек для определения коррозионной активности грунтов. Гигроскопичность некоторых хлористых солей создает жидкую фазу в местах контакта с металлом за счет поглощения влаги из воздуха. Таким образом, некоторые хлористые и сернокислые соли в почвах способствуют образованию кислой ржавчины.

Таблица 13

Содержание солей к навеске почвы, %		Показатель коррозионности почвы по электро- литическому спо- собу	Глубина коррози- онных поражений стальной трубы через 5 лет, мм
$\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$	сухой остаток		
0 – 0,05	0 – 0,15	1	налет ржавчины
0,05 – 0,20	0,15 – 0,30	1 – 2	до 0,5
0,20 – 0,50	0,30 – 0,80	2 – 3	до 1,0
0,50 – 1,20	0,80 – 1,50	3 – 5	1,5 – 2,0
>1,20	>1,50	> 5	4,0 и более

Следует отметить, что значительное содержание некоторых солей, способных удерживать влагу, препятствует высыханию и растрескиванию грунта. Это предотвращает или намного уменьшает доступ кислорода воздуха к трубе, что, в свою очередь, снижает скорость коррозионного разрушения.

Многочисленные случаи несовпадения наблюдаемой коррозии труб и содержания в почве сульфатов и хлоридов можно объяснить тем, что интенсивность почвенной коррозии, как это было указано выше, зависит от многих факторов (влажности, структуры, диффузии кислорода воздуха и пр.). В. А. Притула считает, что точность определения коррозионности почв по их химическому анализу не превышает 25—30% [43].

А. К. Мискарли приводит случаи, когда трубы чугунного водопровода в почве, содержащей 0,92%  $\text{SO}_4^{2-}$  и 8,9% влаги, находились в лучшем состоянии, чем в почве с 0,187%  $\text{SO}_4^{2-}$  и 17,2% влаги [39]. В первом случае почва состояла из глины и гравия, во втором – из глины желтого и темного цветов.

В таблице 14 приведены результаты шурфовки одного из участков нефтепровода, сопровождавшейся измерением глубины максимальных раковин и определением содержания  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^-$  влаги в почве [38].

Таблица 14

№ пробы поч-вы	Состояние трубы	Глубина каверны, мм	Состав почвы, %			
			Cl <sup>-</sup>	S O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	влажность
1	Интенсивное проржавление, много каверн	1,5 - 2,0	0,466	1,106	1,572	13,9
2	« «	1,5 - 3,2	0,483	0,551	1,034	19,2
3	« «	1,5 - 3,0	0,462	0,390	0,852	11,3
4	Труба покрыта ржавыми пятнами, каверн нет	—	0,045	0,300	0,345	5,6
5	Значительное проржавление, имеются каверны	1,5	0,084	0,017	0,101	10,5
6	Труба хорошо сохранилась	—	0,051	0,023	0,074	1,6
7	Труба покрыта ржавыми пятнами, каверн нет	—	0,036	0,019	0,055	10,0
8	Значительное проржавление, имеются каверны	1,0	0,038	0,016	0,054	5,8
9	Труба покрыта ржавыми пятнами, каверн нет	—	0,034	0,011	0,045	2,5
10	Труба хорошо сохранилась	—	0,022	0,020	0,042	2,1
11	« «	—	0,016	0,013	0,029	1,7

Наблюдается известная зависимость между содержанием Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> и степенью коррозионного поражения труб. Наибольшая глубина каверн наблюдается в почвах, содержащих 0,46-0,48% Cl<sup>-</sup> и 0,39-1,1% SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. С уменьшением процентного содержания суммы хлоридов и сульфатов глубина коррозионных поражений снижается. Но такая зависимость наблюдается не во всех случаях. Так, в сухой почве (влажность менее 8%) со значительным содержанием сульфатов (№4) наблюдается лишь поверхностное ржавление, в то время как в почвах с той же влажностью, но с меньшим количеством хлоридов и сульфатов (№ 8), коррозия трубы больше и сопровождается появлением каверн.

В таблице 15 приведены химические анализы водных вытяжек из почв на Cl<sup>-</sup> и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, а также другие показатели коррозионности проб почв, взятых в районе Баку по трассе стального трубопровода, окрашенного суриком. Труба пролежала в почве 10 лет. В тех

местах, где бралась проба почвы для анализа, была определена глубина максимальных каверн.

В этом случае не выявлено какой-либо прямой зависимости между концентрацией солей и глубиной каверн. Но все же почвы (№№ 6, 7 и 8), в которых коррозия незначительна, содержат лишь следы или 0,01%  $\text{Cl}^-$ .

В таблице 16 приведены результаты обследования нефтепровода в Грузии с тем же сроком службы. Здесь почвы менее засолены и содержат значительно меньшие количества  $\text{Cl}^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Т а б л и ц а 15

№ про-почвы	Удельное сопротивление почвы, Ом.м	Показатель коррозии (электролит.)	Состав почвы, %				Максимальная глубина каверн, мм
			$\text{Cl}^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$	влажность	
1	7,0	3,5	0,04	1,77	1,81	8,7	6,0
2	10,1	3,0	0,02	0,99	1,01	7,7	6,0
3	7,3	8,4	0,16	0,32	0,48	10,1	6,0
4	11,2	2,1	0,02	1,36	1,38	7,5	5,0
5	10,3	0,8	0,16	0,84	1,00	6,6	2,5
6	10,3	2,8	0,01	1,48	1,49	12,0	1,0
7	75,0	0,8	следы	2,30	2,30	22,7	1,0
8	16,8	1,5	»	0,58	0,58	14,0	нет

Наблюдается, что в большинстве случаев хорошему состоянию трубы соответствует или полное отсутствие  $\text{Cl}^-$  или незначительное его содержание (0,01%). Далеко не всегда большой концентрации  $\text{SO}_4^{2-}$  в почве отвечает появление каверн на трубе, но в этих случаях малая коррозионность почв обычно хорошо определяется по их удельному сопротивлению (№№ 9, 10, 11 и 12).

Можно сделать вывод, что содержание  $\text{Cl}^-$  здесь, как и в других описанных нами случаях, более характеризует коррозионную опасность почвы.

Для определения влияния химического состава почвы на коррозию стальных и чугунных труб проводились опыты как в лабораторных, так и в полевых условиях.

Лабораторные опыты заключались в погружении в вертикальном положении пластин из стали и чугуна (размером 50 X 25 X 5 мм), предварительно очищенных пескоструйной обработкой, в ящики с испытуемой почвой (100 X 100 X 70 мм), поме-

щавшиеся в застекленную камеру с ваннами, наполненными водой. В камеру периодически вводилась дистиллированная вода для поддержания достаточно высокой влажности.

Часть испытуемых образцов, для выяснения влияния гальванических токов на интенсивность коррозии в почвах различного состава была помещена в паре с медными пластинами тех же размеров. Медные пластины погружали в почву и соединяли со стальными или чугунными образцами медной проволокой, изолированной от почвы.

Химический состав образцов стали и чугуна приводится в таблице 17.

Химический анализ почвы и ее коррозионные показатели помещены в таблице 18.

Характеризуя эти почвы по их коррозионности и химическому составу, можно отметить, что показатель концентрации водородных ионов почти одинаков для всех испытуемых образцов.

Почву №1 следует считать одной из наиболее коррозионных по высокому содержанию хлоридов и сульфатов. Она обладает низким удельным сопротивлением и высоким показателем электролитической коррозии.

Почва № 2 отличается высоким содержанием гипса, что резко снижает ее удельное сопротивление и повышает показатель коррозии. Содержание хлоридов в ней, как и в почве № 3, достаточно высоко.

Почва № 3 отличается от двух первых повышенным содержанием углекислых солей кальция при меньшей концентрации глинистых компонентов (содержание  $R_2O_3$ ). Содержание сернокислых солей несколько понижено.

Почва № 4 содержит еще большее количество углекислых солей при весьма незначительной концентрации хлоридов. Несмотря на повышенное количество сульфатов, показатель коррозии ее понижен.

Почва № 5 почти не содержит хлоридов и углекислых солей, содержание сульфатов в ней также понижено.

№ пробы почвы	Удельное сопротивление почвы <i>Ом.. м</i>	Показатель коррозии (электролит.)	Состав почвы, %				Максимальная глубина каверн, мм
			Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	влажность	
1	15,1	1,8	нет	нет	нет	20,1	2—2,5
2	2,1	-	0,028	0,22	0,248	27,2	2,0
3	3,4	3,1	0,084	0,28	0,364	23,8	3,7
4	5,3	1,4	нет	нет	нет	17,7	3,0
5	13,4	1,3	«	«	«	16,1	1,0
6	47,0	2,8	«	«	«	11,3	1,0
7	21,5	3,2	0,014	«	0,014	16,9	0,4
8	26,6	3,6	0,045	«	0,045	19,1	0,5
9	120	6,2	нет	0,24	0,240	10,7	нет
10	39,5	2,3	«	0,21	0,210	13,3	«
11	120	1,9	«	1,69	1,690	7,4	«
12	45	1,1	«	0,36	0,360	17,2	«
13	35	2,0	«	нет	нет	11,2	«
14	8,5	2,8	следы	0,81	0,810	21,4	«
15	10,9	1,8	нет	нет	нет	15,9	«
16	9,9	3,4	«	0,21	0,210	18,9	«
17	7,0	1,8	«	1,42	1,420	19,5	«
18	21,5	2,6	«	нет	нет	15,0	«
19	31,0	1,0	«	следы	следы	11,6	«
20	21,5	2,6	«	нет	нет	15,0	«
21	140	1,0	«	«	«	9,3	«
22	140	1,5	«	«	«	8,2	«
23	53	2,2	0,01	«	0,010	15,3	«
24	26	0,53	нет	«	нет	12,7	«
25	78	1,0	следы	«	следы	13,8	«

Таблица 17

Образец	Химический состав, %					
	С	графит	Mn	Si	P	S
Сталь	0,22	-	0,38	0,018	0,023	0,060
Чугун	3,28	2,73	0,61	3,28	0,172	0,028



Таблица 18

№ пробы почвы	рН	Удельное сопротивление, в Ом.м	Показатель по электролитическ. методу	Химический состава, %						
				SiO <sub>2</sub>	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Cl	CO <sub>2</sub>
1	7,5	3,05	8,04	54,1	26,0	10,5	1,35	2,63	0,58	4,7
2	7,4	0,13	9,92	41,5	31,2	12,8	1,88	11,80	0,34	0,13
3	7,6	3,10	11,59	50,9	14,6	17,7	1,20	1,57	0,35	13,3
4	—	6,10	3,20	37,4	12,5	25,8	2,40	3,40	0,04	18,3
5	7,7	7,30	8,40	69,4	21,2	7,3	1,24	0,84	следы	нет
6	7,3	10,35	0,85	74,9	8,6	9,0	1,70	0,70	0,16	4,4

Почва № 6 содержит значительное количество песка (что видно по повышенному количеству SiO<sub>2</sub> и пониженному R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), содержание хлоридов и сульфатов в ней достаточно высоко, что позволяет считать ее опасной. Но по показателю электролитической коррозии и удельному сопротивлению она, по сравнению с другими испытываемыми почвами, наименее коррозионна.

Испытание образцов в почвах продолжалось в течение 16,5 месяцев. По окончании испытания образцы очищали от продуктов коррозии, а затем определялась на них максимальная глубина каверн.

Полученные результаты приведены в таблице 19.

Как и следовало ожидать, глубина каверн на стали и чугуне при испытаниях в паре с медью больше, чем без нее.

Глубина коррозии чугуна при испытаниях без контакта с медью больше или такая же, как у стали.

При рассмотрении зависимости между глубиной коррозии и составом почвы, как и в предыдущих случаях, не наблюдается строгой закономерности.

Весьма высокое содержание сульфатных ионов (почвы №№ 2 и 3) не только не повышает глубины коррозии, но даже несколько уменьшает ее.

Таблица 19

№ пробы почвы	Максимальная глубина каверн, мм			
	в паре с медью		без пары с медью	
	чугун	сталь	чугун	сталь
1	1,10	1,35	0,50	0,50
2	0,80	0,50	0,75	0,30
3	1,10	0,75	0,70	0,50
4	1,10	0,75	—	—
5	0,35	0,70	0,45	0,35
6	0,10	0,40	0,15	0,15

Сравнивая почвы №№ 5 и 6, можно видеть, что, несмотря на повышение концентрации хлоридов в последней, коррозия чугуна и стали в последней меньше. Здесь глубина коррозии более согласуется с характеристикой коррозионности почвы по удельному сопротивлению и показателю коррозии.

Но все же, сравнивая глубину коррозионных повреждений в почвах №№ 1 и 3 (с большим содержанием  $\text{Cl}^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ ) с глубиной поражений в почвах №№ 5 и 6, обладающих меньшей концентрацией этих ионов, можно видеть, что уменьшение концентрации сульфатов и хлоридов в общем ведет к снижению глубины коррозионных поражений. Нужно отметить, что в этих опытах все почвы были достаточно засолены и, следовательно, опасны.

Полевые испытания осуществляли, зарывая чугунные и стальные патрубки в различные почвы на участках нефте- и водопроводов. По истечении определенного времени трубы вырывали и очищали от комков почвы и ржавчины. Затем определялась глубина коррозионных поражений на них.

В таблице 20 приводятся химический состав почв, максимальная глубина каверн на патрубках и характеристика коррозионного их поражения.

Срок испытания в почвах №№ 1 и 2—19,5 месяцев, в почве №3—20 месяцев, в почвах №№ 4, 5 и 6—9 месяцев.

Испытания показали несколько неожиданные результаты. В почве № 1, содержащей много сульфатов и значительное количество хлоридов, относящейся по электрическим измерениям к весь-

ма опасной, коррозионные поражения стальных патрубков были незначительны, ржавление равномерно распределялось по поверхности, причем, отдельных каверн и точечной коррозии не было заметно. Это объясняется высокой влажностью почвы, что затрудняло доступ кислорода. Патрубки находились ниже уровня грунтовых вод.

Известно, что в плохо аэрируемых почвах коррозия равномерно распространяется по всей поверхности и не образует очагов и глубоких каверн. В известных условиях влажности ни высокое содержание солей, ни низкое удельное сопротивление почвы, ни электролитический показатель ее коррозионности не могут дать достоверного прогноза о возможных размерах коррозии.

Почва № 3 обладает несколько меньшим содержанием хлоридов и сульфатов по сравнению с почвой № 2, но обе они должны быть отнесены к весьма опасным, что в данном случае подтверждается испытанием.

Почва №4 близка по составу, влажности и другим коррозионным показателям к почве № 2. Однако глубина отдельных каверн, получившихся на трубе в почве № 4 за 9 месяцев, несколько больше, чем в почве № 2 за 19,5 месяца. Отчасти это можно объяснить тем, что рост коррозионных поражений особенно велик в первое время, пока грунт над трубой не уплотнится.

Почвы №№ 5 и 6 содержат много углекислых солей кальция. Коррозия в них несколько меньше. Большая глубина каверн на трубах, закопанных в почве № 6, содержащей меньше хлоридов, но больше сульфатов, зависит, отчасти, от глубины заложения образца (в почве № 6 всего 0,5 м, в почве № 5—2,5 м).

Все изложенное подтверждает известное значение химического анализа почв для суждения о коррозионной опасности их.

Высокое содержание хлоридов почти всегда сопровождается интенсивной коррозией, в меньшей степени это относится к сульфатам. Отсутствие коррозии наблюдается лишь при содержании  $\text{Cl}^-$  менее 0,01 — 0,02%. Но могут иметь место случаи, когда в отсутствие  $\text{Cl}^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  коррозия трубы весьма значительна. В большинстве таких случаев коррозионность почвы определяется с достаточной точностью по удельному сопротивлению.

Таблица 20

№ пробы почвы	Химический состав, %							Влажность, %	Удельное сопр. Ом. М	Показ. корр. (эл. лит. сп.)	Сталь		Чугун	
	SiO <sub>2</sub>	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Cl	CO <sub>2</sub>				характеристика состояния трубы	глубина каверны,	характеристика состояния трубы	глубина каверны, мм
1	41,3	31,20	12,8	1,88	11,8	0,34	0,13	почва пересыщена влагой **	0,13	9,9	Равномерный тонкий слой ржавчины	0	Тонкий слой ржавчины и графитирование	0
2	53,0	25,35	10,2	1,31	3,08	0,56	4,58	8-21*	2,6	8,0	Сплошная ржавчина. На нижней и боковой поверхности много каверн	1,6	Сплошной слой ржавчины, под которой графитирование	1,0
3	50,9	14,60	17,7	1,22	1,88	0,35	13,3	10-18*	3,1	11,6	« «	1,5	—	-
4	47,9	23,10	9,3	1,19	2,80	0,51	4,16	8 - 21*	3,0	8,0	Отдельные наросты ржавчины, под ними глубокие каверны.	1,7	Широкие зоны, покрытые ржавчиной, графитирование	0,6
5	46,0	13,2	46,0	1,1	1,7	0,32	12,0	9,7	3,1	11,5	Толстый слой ржавчины и глины, пропитанной окислами железа.	0,7	Ржавчина, под которой наблюдается графитирование	0,6
6	37,4	12,5	25,8	2,4	3,4	0,04	18,3	-	6,1	3,2	Ржавление, каверны большой площади	0,85	Пятно графитирования	0,3

\* Показаны пределы колебания влажности почвы у проб, взятых в различное время года.

\*\* Патрубок закрыт ниже уровня грунтовых вод.

### III.2.4. Влажность почв и коррозия.

Содержание влаги в почве оказывает большое влияние на интенсивность развития коррозионного процесса. В сухих почвах, коррозия стали незначительна. Но и чрезмерная влажность, как это было показано выше, замедляет коррозию вследствие уменьшения притока кислорода воздуха к поверхности трубы. Влажность оказывает влияние на величину электропроводности почвы. С увеличением влажности может уменьшаться концентрация солей в почвенной влаге или же водорастворимые соли, находящиеся в твердом состоянии, переходят в раствор. Диффузия ионов  $Fe^{2+}$  от анодных участков во влажной почве будет происходить интенсивно, что также активизирует коррозию.

Для каждой почвы, в зависимости от ее влагоемкости и засоленности, должен существовать максимум скорости коррозии, отвечающий определенному содержанию влаги.

В. А. Притула [46] считает, что максимум коррозии имеет место при содержании влаги в почве 10—12% (к сухой навеске).

А. В. Соловьев [45] отмечает, что максимальная коррозионная активность почв находится вблизи максимума их водопоглощаемости. Он проводил испытания чугунных образцов в почвах с различной влажностью в течение 94 суток. Максимум коррозии чугуна в солончаковых почвах, по данным А. В. Соловьева, отвечает 20—25% влаги, в мелкозернистом глинистом песке в районе Москвы —18—19%. В некоторых почвах черного цвета в районе Храма Христа-Спасителя в Москве максимум коррозии соответствовал 30—35% влаги.

На рис. показана найденная А. В. Соловьевым зависимость между влажностью различных почв и потерей в весе за срок испытания образцов чугуна в граммах на  $100\text{ см}^2$  их поверхности.

По данным АзНИИ [46] проводились испытания на коррозию стали и чугуна в солончаковых почвах различной влажности.

Химический состав металлов и почв, приведен в таблицах 21,22.

Таблица 21

## Химический состав металлов, %

Образец	C	Графит	Mn	Si	P	S
Сталь	0,22	—	0,38	0,018	0,023	0,060
Чугун	3,28	2,73	0,61	3,28	0,172	0,028

## Химический состав почв, %

Таблица 22

№ почвы	Тип почвы	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	SiO <sub>2</sub>	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>
1	Глинистая	0,48	1,25	54,4	21,2	5,9	8,66
2	Глинисто-песчаная	следы	1,76	59,6	13,5	10,41	0,86

Одна из почв содержала значительное количество Cl<sup>-</sup> и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, другая-только SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Это давало возможность определить влияние содержания хлоридов в почве на коррозию чугуна и стали.

Испытания проводились в почвах с различной степенью влажности в различные сроки. Влажность почвы периодически проверяли. В таблицах 23 и 24, приведена величина средней влажности.

Металлические образцы закладывали в почву, помещенную в просмоленных деревянных ящиках в плоскости, параллельной дну,

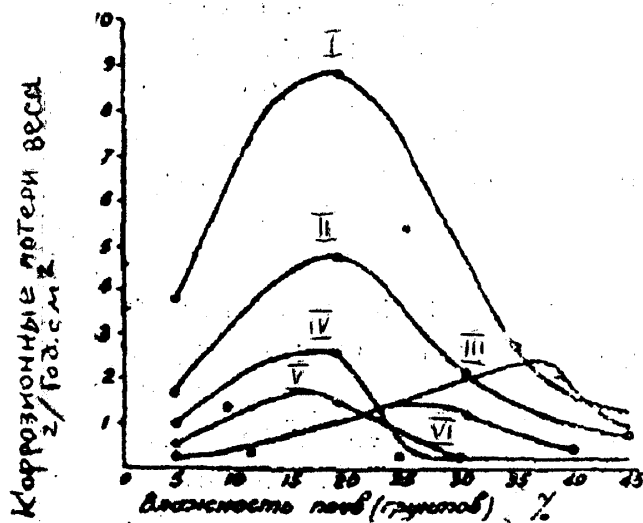


Рис. 27. Влияние влажности на коррозионную активность грунта.

- I — солончаковый песок;
- II — солончаковый суглинок;
- III — верхний слой чернозема;
- IV — крупнозернистый песок;
- V — мелкозернистый глинистый песок;
- VI — бурая глина.

на расстоянии 25 мм от него. Сверху накладывали слой почвы высотой 30 - 35мм. Для поддержания влажности ящики плотно закрывали. Почву периодически (через 2—3 дня) увлажняли.

Образцы после извлечения из почвы очищали от продуктов коррозии. Взвешиванием определяли потерю веса, а глубиномером (индикатором) - глубину каверн. В некоторых случаях наблюдали сравнительно небольшую потерю в весе и глубокие каверны, в других – вследствие довольно равномерного распределения коррозии глубина каверн была невелика.

Наиболее опасным видом коррозии трубопроводов следует считать образование отдельных глубоких каверн при неравномерно распределенной общей коррозии.

Результаты испытания в почве № 1 приведены в таблицах 23 и 24, соответственно, для стали и чугуна, в почве № 2—в таблице 25.

Таблица 23

Срок испытания					
2 месяца			4 месяца		
влажность, %	коррозия, г/м <sup>2</sup> час	максим. глубина каверн, мм	влажность, %	коррозия, г/м <sup>2</sup> · час	максим. глубина каверн, мм
54,0	0,008	нет	58,0	0,006	нет
38,0	0,024	«	39,0	0,094	0,03
23,7	0,137	«	25,7	0,101	0,22
8,0	0,035	0,06	7,9	0,025	0,10
Срок испытания					
6 месяцев			8 месяцев		
влажность %	коррозия, г/м <sup>2</sup> · час	максим. глубина каверн. мм	влажность %	коррозия, г/м <sup>2</sup> · час	максим. глубина каверн. мм
49,0	0,054	0,17	59,7	0,059	0,12
33,5	0,163	0,40	38,6	0,203	0,65
22,8	0,192	0,50	21,6	0,199	0,60
12,6	0,031	0,15	11,2	0,057	0,30

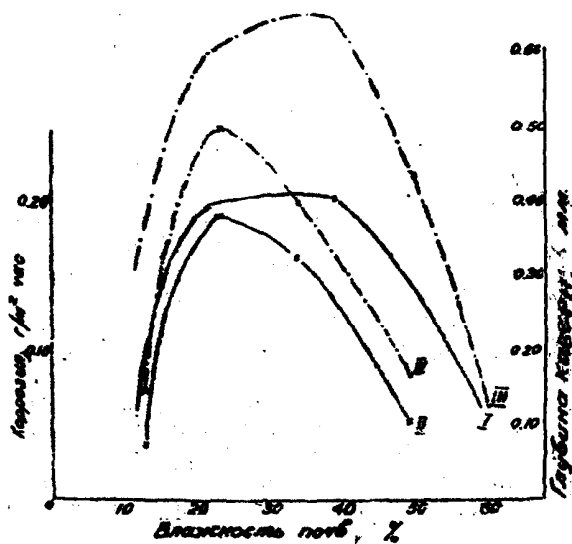


Рис.28. Скорость коррозии стали в почвах различной влажности.



Таблица 24

Срок испытания					
2 месяца			4 месяца		
влажность, %	коррозия, г/м <sup>2</sup> ·час	максим. глубина каверн, мм	влажность, %	Коррозия, г/м <sup>2</sup> ·час	максим. глубина каверн, мм
54,0	0,067	0,08	58,0	0,027	0,06
38,0	0,172	0,22	39,0	0,148	0,32
28,7	0,335	0,46	25,7	0,405	0,75
3,0	0,107	0,27	7,9	0,052	0,10
Срок испытания					
6 месяцев			8 месяцев		
влажность, %	коррозия, г/м <sup>2</sup> ·час	максим. глубина каверн, мм	влажность, %	коррозия, г/м <sup>2</sup> ·час	максим. глубина каверн, мм
49,0	0,110	0,50	59,7	0,160	0,90
33,5	0,316	1,00	38,6	0,347	0,80
22,8	0,540	1,30	21,6	0,485	1,90
12,6	0,051	0,10	11,2	0,095	0,65

Максимальная коррозия наблюдалась в определенных пределах содержания влаги в почве. Это ясно видно по графическому изображению зависимости между содержанием влаги в почве и коррозией стали и чугуна на рисунках 28 и 29. Сплошными линиями изображены кривые коррозия-влажность в почвах для 8-месячного (/) и 6-месячного (//) испытаний. Пунктиром изображены кривые - глубина раковин (в мм) — влажность почвы для 8-месячного (///) и 6-месячного (IV) испытаний.

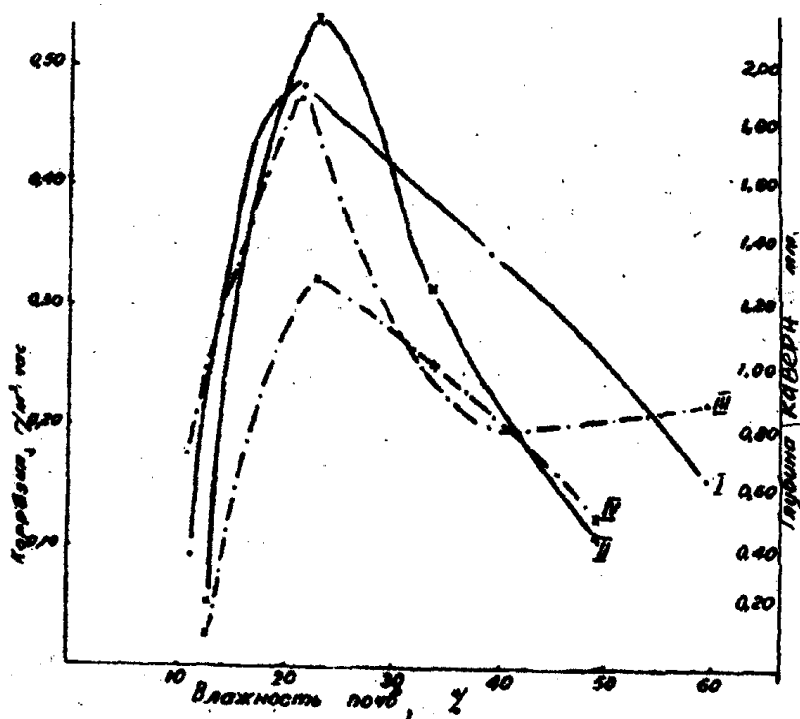


Рис. 29. Скорость коррозии чугуна в почвах различной влажности.

Для чугуна максимальная коррозия и глубина каверн имеют место при содержании влаги в почве 20—25%, что вполне согласуется с данными А. В. Соловьева.

Для стали также наблюдается максимум, отвечающий 25-35%, однако он не так четок, как у чугуна. Как у стали, так и у чугуна при влажности 10% и 50-60% коррозия сравнительно невелика.

С течением времени интенсивность коррозии имеет тенденцию к увеличению. Однако это не характерно, так как в естественных условиях слой почвы над металлом значительно больше, чем в описываемых испытаниях, что существенно влияет на диффузию кислорода к металлу, являющуюся в данном случае ограничивающим процессом почвенной коррозии.

Таблица 25

Срок испытан., месяцев,	влажность, %	Сталь		Чугун	
		Коррозия, $г/м^2 \cdot час$	максим., глубина каверн, мм	коррозия, $г/м^2 \cdot час$	максим., глубина каверн, мм
2	17,5	0,095	0,20	0,267	0,60
4	23,6	0,107	0,30	0,209	0,35
6	25,7	0,108	0,25	0,240	1,05
8	24,5	0,107	0,65	0,223	1,05

Уменьшение коррозии в сухих почвах связано с повышением их удельного сопротивления. У одной из почв измерение удельного сопротивления показало при содержании влаги 10%  $69 \text{ Ом} \cdot \text{м}$ , при увеличении влажности до 25% и выше -  $10,8 \text{ Ом} \cdot \text{м}$ . Кроме того, в сухих почвах замедляется диффузия ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в электролите в то время, как повышенный приток кислорода может способствовать пассивированию стали.

Многочисленные обследования трубопроводов также показывают определенную зависимость между интенсивностью коррозии и влажностью почвы.

Примером может служить результат обследования стального нефтепровода вблизи Баку, пролежавшего в почве более пяти лет. Было произведено 34 вскрытия, во время которых определяли коррозионное состояние трубы (глубину каверн), влажность и удельное сопротивление почвы.

Результаты обследования приведены в таблице 26.

В почвах с влажностью более 10% наблюдаются многочисленные случаи язвенной коррозии и редки случаи хорошей сохранности труб.

Увеличение коррозии находится также, как видно из данных таблицы 26, в определенной зависимости от удельного сопротивления грунта и электролитического показателя коррозии.

В таблице 27 приведены результаты обследования 34 шурфов магистрального нефтепровода в Грузии, пролежавшего в почве 9 лет.

С повышением влажности почвы наблюдается на трубопроводе

увеличение как числа участков, пораженных коррозией, так и глубины каверн. Однако многочисленные случаи отсутствия коррозии во влажных грунтах также имеют место. Это может быть объяснено низкой засоленностью этих грунтов и другими факторами, что подтверждается высокой величиной удельного сопротивления некоторых влажных почв.

Таблица 26

Влажность почвы	Пределы удельного сопротивления почвы, Ом.м	Пределы величин электр. показат. коррозии	Число обслед. шурфов	Число шурфов с хорошим состоян. трубы	Число шурфов, в которых на трубе обнаруж. каверны	Глубина каверн, мм
Менее 5%	41— 140	1,2 —2,2	8	7	1*	1,5
от 5% до 8%	31 — 230	1,2 —3,5	5	3	2	1,5
8 « 10%	6,6 — 22	1,6 —3,2	4	3	1	2,0
10 « 15%	3,1 — 31	1,6 —6,8	11	1	10	3,0
15 « 20%	2,4 — 16,1	2,4 —8,3	6	1	5	3,2

\* Почва пропитана нефтью.

Влажность почвы может являться дополнительным фактором при определении коррозионной опасности, так как большое значение влаги в процессе почвенной коррозии неоспоримо.

Во многих случаях, когда при обследовании нефтепровода не наблюдалось коррозии во влажных почвах, удельное сопротивление почвы оказывалось большим. Это давало возможность соответственно корректировать характеристику коррозионности почвы.

Таблица 27

Влажность почвы, %	Пределы удельного сопротивления, почвы, Ом.м	Пределы величины показат. коррозии	Число обслед. шурфов	Число шурфов с хорошим состоян. трубы	Число шурфов, в которых обнаруж. каверны	Глубина каверн, мм
5 – 8	120	1,9	1	1	—	—
8—10	140	1,1—1,5	2	2	—	—
10—15	23 – 120	0,9 – 6,2	10	6	4	до 1,0
15—20	5,3 – 53	1,0 – 3,6	13	8	5	До 3,0
20—25	2,1— 103	0,9— 3,1	8	5	3	До 3,7

### III.2.5. Потенциалы и поляризуемость стали в грунтах.

Вопросу о величине потенциала стали в почвах и связи этой величины с коррозией уделяется много внимания.

В. А. Притулой была сделана попытка увязать коррозионные разрушения на стальном нефтепроводе Баку-Батуми с характером изменения потенциала стали в водных вытяжках из почв [42]. Величину потенциала стальной проволоки, погруженной в водную вытяжку исследуемой почвы, определяли в момент погружения, через 10 минут и через 24 часа. Начальный потенциал колебался в пределах от - 0,020 до - 0,126 В, конечный – от - 0,200 до – 0,480 В по медно-сульфатному электроду сравнения (м.с.э.). Величина потенциала стали не показывала какой-либо зависимой связи с наблюдавшимся коррозионным состоянием трубы. Однако была замечена зависимость между характером кривой потенциал—время, содержанием солей в почве и коррозионными поражениями на обследованных трубах. В тех случаях, когда труба хорошо сохранилась, а почва содержала лишь незначительное количество  $Cl^-$  и  $SO_4^{2-}$ , величина потенциала через 10 минут после погружения стали в водную вытяжку почти не изменялась или изменение не превышало 0,025 В в сторону отрицательных значений.

В случае коррозионных почв в шурфах, где стальные трубы подвергались коррозии, потенциал стали в водной вытяжке из

почвы резко изменялся в начальный период времени. Через 10 минут после погружения стального электрода в раствор водной вытяжки потенциал стали изменялся на 0,100 В и более в сторону отрицательных значений. Возможной причиной изменения потенциала во времени в присутствии повышенных концентраций  $\text{Cl}^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  является разрушение оксидной пленки этими ионами, легко через нее диффундирующими.

В тех случаях, когда концентрация этих ионов невелика, происходит постепенное понижение величины потенциала. При достаточно большом содержании  $\text{Cl}^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  в водной вытяжке разблагораживание потенциала происходит значительно быстрее.

Следует все же отметить, что изменение величины потенциала стали в отрицательную сторону не всегда указывает на развитие коррозионного процесса.

Разблагораживание потенциала может иметь место при уменьшении перенапряжения анодной реакции или при резком торможении катодного процесса [47]. В первом случае это явление сопровождается усилением коррозии, во втором — уменьшением ее.

Величины потенциалов стали в различных почвах были измерены И.Н. Францевичем при исследовании почвенной коррозии газопровода Дашава—Киев [48]. Чтобы избежать ошибки, имевшей место при исследовании почвенной коррозии Американским бюро стандартов, им была изготовлена модель трубопровода, зарытого в почву. Она состояла из ряда последовательно расположенных ячеек, в которые были засыпаны почвы в порядке их следования по трассе газопровода. В каждую почву были погружены короткозамкнутые (через стальной прут) стальные образцы, имитировавшие трубу.

Таким образом, стальные образцы, находившиеся в различных почвах, образовывали коррозионные пары. Образцы с более отрицательным потенциалом становились анодами, указывая те почвы, в которых труба подвергается коррозии.

Эти испытания давали более цельное представление о коррозии трубопровода, чем испытание отдельных коротких патрубков, зарывавшихся Американским бюро стандартов в различные почвы. Короткие патрубки находились в какой-либо одной почве и на них не могли образовываться коррозионные пары вследствие различного состава почв, соприкасающихся с трубой, так, как показано на рис. 30. На этом рисунке изображено, как на поверхности тру-

бы, при контакте с одной из почв (отмеченной точками), возникает более отрицательный потенциал. Труба в этой почве подвергается коррозии (токи выходят из трубы). В другой почве она обладает менее отрицательным потенциалом. Здесь труба катодна (токи входят в нее), коррозии нет.

Полученные И. Н. Францевичем величины потенциалов пары стальной образец—земля в модельной установке с медно-сульфатным электродом сравнения у различных почв колебались в пределах от—0,15 до—0,68 В, при средней величине — 0,48 В.

При описанном способе исследования коррозионности почвы в модели, примененном И. Н. Францевичем, величина потенциала может быть критерием коррозионности почвы. Низкие величины потенциалов (т. е. более отрицательные) указывают на возможность коррозии в данной почве.

Нами были произведены определения потенциалов стали в кварцевом песке и в почвах различного состава. Электродом сравнения служил насыщенный каломельный электрод.

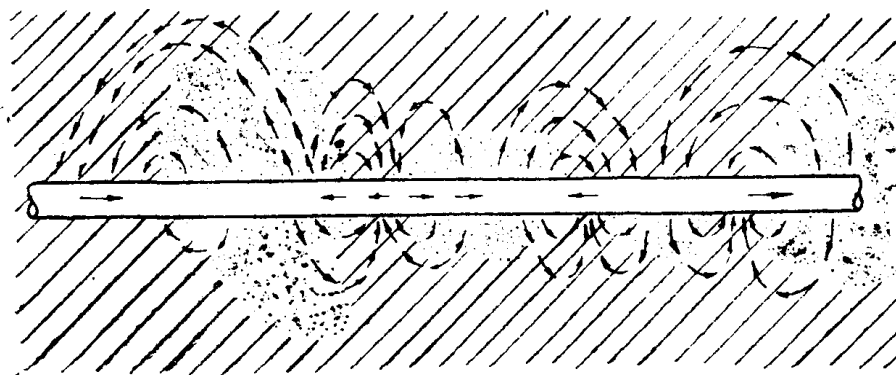


Рис. 30. Образование коррозионных гальванопар на трубопроводе.

При измерении потенциалов стали в песке мы пользовались схемой измерения потенциалов в почве, опубликованной В.А. Притулой [49].

В таблице 28 приводятся величины начальных потенциалов стали в кварцевом песке, смоченном различными растворами.

Таблица 28

Характеристика среды, в которой определялся потенциал стали	Потенциал, по н.с.э, м.В
Кварцевый песок, смоченый дистиллированной водой	–350
« « водопроводной (шолларской) водой	–365
« « 3% раствором Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	–360
« « 3% раствором Na Cl	–370/– 400

В первый период испытания наблюдается смещение потенциала в отрицательную сторону, впоследствии происходит некоторое повышение величины потенциала. По всей вероятности, в первый период происходит нарушение сплошности оксидной пленки, а затем некоторое залечивание изъянов в ней вследствие достаточного доступа кислорода к стали через пористый кварцевый песок.

В таблице 29 приведены начальные потенциалы стали в некоторых почвах и содержание в них анионов Cl<sup>-</sup> и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Испытание производилось в монолитных образцах почвы, вырезанных из пласта при проходке туннеля. Стальной стержень плотно вставляли в просверленное для него отверстие. Электродом сравнения служил насыщенный каломельный электрод.

В большинстве случаев в начальный период наблюдается некоторое понижение величины потенциала, после чего она стабилизируется. Через 24 часа величина потенциала менее отрицательна, чем начальная.

Сравнивая потенциалы стали в почвах с различной засоленностью, мы не наблюдали стабильного влияния содержания солей на величину потенциала и его изменения во времени. Этим кривые потенциал—время, определенные в неразрушенных образцах породы, отличаются от описанных выше кривых потенциал—время, полученных при погружении железа в раствор водных вытяжек из почвы [42]. Это может быть, отчасти, объяснено влиянием, содержащейся в почве влаги, на величину потенциала. С увеличением



влаги в почве величина потенциала стали смещается в сторону отрицательных значений.

Таблица 29

Химический состав почвы, %			Потенциал, мВ по м.с.э.	
Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	влажность, %	начальный	через 24 ч.
0,022	0,033	17,2	— 486	— 475
0,048	0,073	18,0	— 482	— 491
0,018	0,023	18,4	— 488	— 467
0,240	0,046	21,0	— 468	— 470
0,426	0,074	11,7	— 476	— 468
0,506	0,060	20,6	— 424	— 460

В таблице 30 приведены величины потенциалов стали в двух почвах при различном их увлажнении. Определение производили таким же образом, как и в кварцевом песке. Перед испытанием почвы плотно утрамбовывали. Начальные потенциалы в сухих почвах получились одинаковыми, несмотря на большое различие их по содержанию солей. С повышением влажности до 15% у обеих почв наблюдается почти одинаковое смещение потенциалов в отрицательную сторону. В дальнейшем увеличение содержания воды в почве еще более снижает величину потенциала.

У более засоленной почвы снижение потенциала наблюдается в большей степени.

По всей вероятности, разблагораживание потенциала стали по мере повышения влажности почвы имеет место вследствие нарушения сплошности защитных пленок ионами, растворяющимися в почвенной влаге. Но при низкой влажности, когда вся влага поглощена почвой, концентрация хлоридов и сульфатов не оказывает существенного влияния на величину потенциала стали.

Таблица 30

№ пробы почвы	Химический состав, %		Начальный потенциал стали по м.с.э. (м.В) при различном увлажнении, %			
	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	5	15	25	35
1	0,018	0,023	—360	— 400	— 415	— 455
2	0,506	0,060	—358	— 394	— 458	— 474

Изменение собственных потенциалов трубной стали в процессе коррозии, характеризующее ее поляризуемость, проявляется при снятии кривых катодной поляризации стали в почве.

Для электрохимзащиты подземных сооружений изучение кривых катодной поляризации стали в почвах также представляет большой интерес, так как они дают количественные данные о том потенциале, до которого нужно заполяризовать трубу для получения требуемой защиты, и о той плотности тока, которая необходима для этой цели [50].

В условиях коррозии с кислородной деполяризацией необходимая защитная плотность тока определяется плотностью предельного диффузионного тока, т. е. наиболее крутой частью кривой катодной поляризации. Эта же часть кривой определяет наиболее целесообразный защитный потенциал, до которого следует заполяризовать трубу.

Метод определения параметров катодной защиты по кривым катодной поляризации был применен при защите от коррозии и морских подводных сооружений [51].

О применении этого же метода для определения минимального защитного потенциала катодной защиты в почве пишет и В. А. Притула [52].

### III.2.6. Исследование кривых анодной и катодной поляризации стали в почве.

Кривые анодной и катодной поляризации при коррозии стали в почве, определение которых в стандартной ячейке аэрационной пары затруднительно, точнее чем величина разности потенциалов анод—катод, характеризуют протекание коррозионных процессов в различных почвах на аноде и катоде коррозионных гальванопар. Поэтому при исследовании коррозионности почвы весьма полезно определять кривые катодной и анодной поляризации.

Для измерения разности потенциалов между электродами, пользовались потенциометром, стрелка шкалы которого непосредственно указывала величину разности потенциалов. В качестве электродов применяли стальные стержни (химический состав стали: С – 0,35% ; Мп – 0,50% ; Si – 0,220% ; Р – 0,011% ; S – 0,024%), заостренные с одной стороны. Длина стержня— 120 мм, диаметр — 5 мм. К стержню был припаян проводник— медная проволока. Стержень погружали в испытываемую почву на глубину 65 мм, при этом на границе воздух—почва его поверхность изолировали слоем менделеевской замазки. При измерениях в почву погружали три электрода. Два из них включали в цепь модели (принципиальная схема прибора изображена на рис. 31), состоящую из источника тока А, реостатов R и R<sub>1</sub>, регулирующих силу поляризующего тока, измеряемую гальванометром Г. При пропускании тока один из электродов (1), погруженных в емкость с почвой  $\chi$ , поляризовался анодно, другой (2) – катодно. Третий электрод (3), соединенный с одним из контактов потенциометра П, служил электродом сравнения при определении изменения

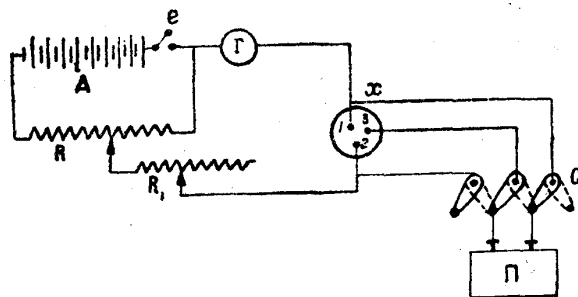


Рис. 31. Принципиальная схема модели для снятия поляризационных кривых.

величины потенциалов электродов 1 и 2 в процессе поляризации. При помощи переключателя С подключали электрод сравнения 3 то к одной, то к другой клемме гальванометра в паре с каким-нибудь из измеряемых электродов, один из которых, вследствие наложения внешнего тока, имел более положительный потенциал, другой—более отрицательный, чем у электрода сравнения.

В положении, изображенном на рис. 31, производили измерение разности потенциалов между электродами 1 и 3 (при замкнутом ключе  $e$  цепи). При изменении положения переключателя С так, как это показано пунктиром, производится измерение разности потенциалов между электродами 2 и 3.

Так как величину потенциала стальных электродов относительно водородного эталона при исследовании кривых не определяли, начальный потенциал электродов после стабилизации их принимали за условный нуль, от которого строили кривые, иллюстрирующие характер изменения потенциала электродов при их поляризации внешним током.

Как показали испытания, величины потенциалов всех трех стальных электродов в почве после стабилизации мало отличаются друг от друга, при измерении же разности потенциалов поляризующихся электродов допущенное нами предположение о равенстве потенциалов электродов заметной ошибки при вычислениях не вызывало.

Преимущество такой схемы по сравнению со схемой при определении поляризационных кривых в ячейке аэрационной пары заключается в производстве измерений без выключения поляризующего тока, что дает возможность получать стабильные результаты.

Описанный метод получения кривых катодной поляризации стального образца в различных почвах не может быть использован для определения минимального защитного потенциала, так как при их построении величина начального потенциала условно принималась равной нулю. Но так как изгиб кривой, отвечающий предельному диффузионному току, отмечается с достаточной точностью, то по ним может быть определена защитная плотность тока, требующаяся для катодной защиты в данной почве.

Интересно, что по этим кривым в большинстве случаев плотность защитного тока для глинистых солончаковых почв с увели-

чением содержания влаги в них повышается, что совпадает с данными, приводимыми В. А. Притулой в его книге по катодной защите [52].

Так как такая зависимость наблюдается не у всех почв, были определены кривые катодной и анодной поляризации с непосредственным измерением потенциала стали в почвах различного типа.

К стеклянной трубке диаметром 3,4 см плотно прикладывали очищенную стальную пластинку. При этом участок ее контакта с трубкой покрывали менделеевской замазкой. Стеклянную трубку заполняли испытуемой почвой, туда же, почти до стального электрода, вставляли стеклянную трубку, заполненную засоленным загустевшим раствором агар-агара (для создания электрического контакта между почвой и каломельным электродом сравнения). Трубку располагали вертикально так, что стальная пластинка, служащая дном сосуда, находилась внизу. Другим электродом служил стальной стержень, вставлявшийся в почву (в верхней части трубки).

Исследовали поляризацию стальной пластины, поляризуемой от внешнего источника тока как анодно, так и катодно.

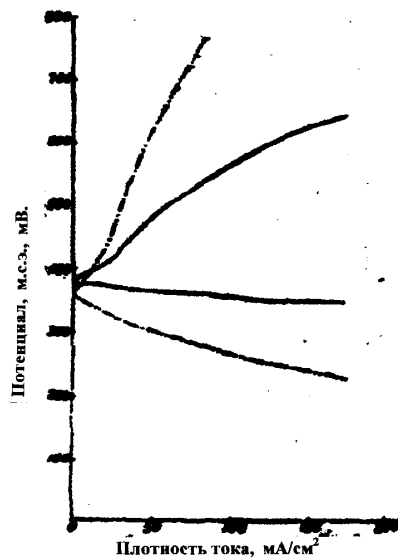


Рис.32. Поляризационные кривые грубой стали в разных почвах.

- — песок, смоченный 3% раствором NaCl;
- · — песок, смоченный дистиллированной водой.

На рис. 32. изображены кривые анодной и катодной поляризации стали в песке, смоченном дистиллированной водой и 3% раствором поваренной соли. Хорошая воздухопроницаемость песка не представляет возможности определить по катодной кривой зону предельного диффузионного тока, но, как и в предыдущих опытах, поляризационные кривые показывают увеличение коррозии при смачивании песка 3% раствором NaCl. .

На рис. 33 и 34 показаны кривые катодной поляризации стали в двух почвах (№№ 11 и 17).

Химический состав и характеристика этих почв приведены в таблице 31.

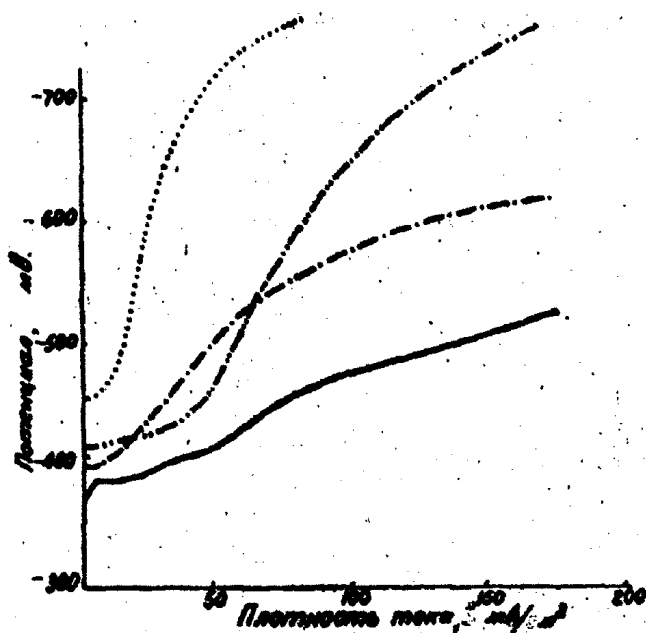


Рис. 33. Катодные поляризационные кривые грубой стали.

Почва № 11 (песок мелкозернистый) — 5% H<sub>2</sub>O;  
 — . . — 15% H<sub>2</sub>O; — . . . — 25% H<sub>2</sub>O; . . . . 35% H<sub>2</sub>O

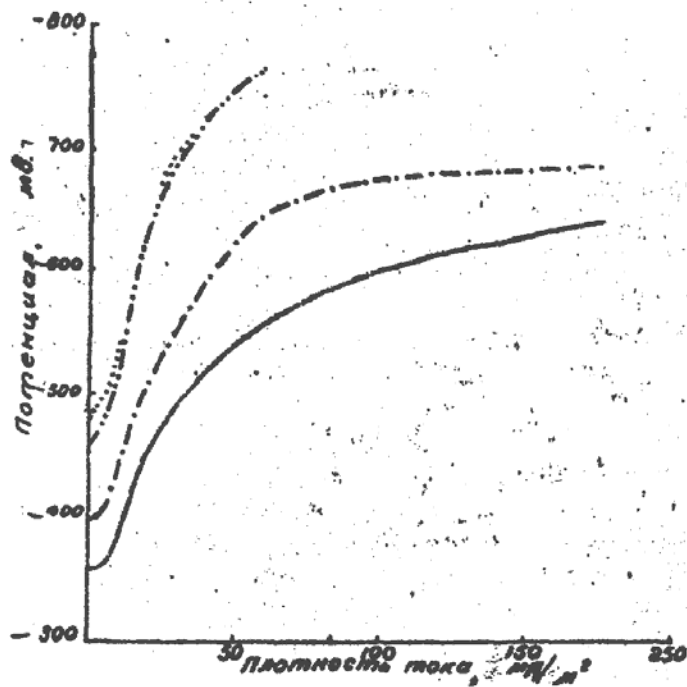


Рис.34. Катодные поляризационные кривые трубной стали.  
 — 5% H<sub>2</sub>O; . — . — 15% H<sub>2</sub>O; — . . — 25% H<sub>2</sub>O... 35% H<sub>2</sub>O

Таблица 31

№ пробы почвы	Характеристика почвы	Химический состав, %	
		Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
11	Песок мелкозернистый	0,018	0,023
17	Глина песчаная	0,506	0,060

Катодные кривые снимались для почв с различным увлажнением—от 5 до 35%.

При испытании в сухом тонкозернистом песке (рис. 33) с увлажнением 5% определить дивергенцию кривой, отвечающей предельному диффузионному току, не представляется возможным вследствие хорошей воздухопроницаемости песка. По мере увлажнения песка доступ воздуха к стальному электроду затрудняется, катодная кривая становится более крутой, что соответствует меньшей плотности требуемого защитного тока. Так, при увлажнении до 25% плотность защитного тока равна  $8 \text{ мА/дм}^2$  при потенциале около  $-0,6 \text{ В}$ , а при увлажнении до 35% плотность защитного тока снижается до  $2,5 \text{ мА/дм}^2$  при том же потенциале.

В глинисто-песчаной почве (рис. 34) катодная кривая не свидетельствует об уменьшении защитной плотности тока с повышением влажности почвы. Но здесь наблюдается увеличение защитного потенциала при повышении влажности почвы.

Так, при влажности 5% защитная плотность тока равна  $2 \text{ мА/дм}^2$  при потенциале  $-0,45 \text{ В}$ . При влажности 25% и 35% защитная плотность тока остается той же, но величина защитного потенциала увеличивается до  $-0,62/-0,65 \text{ В}$ .

Проведенные испытания показывают зависимости для незащищенной стали. В действительности же трубы, зарываемые в почву, изолируют, т. е. покрывают защитным покрытием, обычно на основе битумных или полимерных материалов. При этом поверхность трубы изолируется и лишь в местах нарушения защитного покрытия соприкасается с почвой. Поэтому величина защитной плотности тока для изолированного трубопровода зависит от количества и размеров дефектов в защитном покрытии на трубопроводе. Так как этот фактор трудно поддается контролю и измерению, расчет катодной защиты изолированного трубопровода по требуемой плотности защитного тока затруднителен. Практически определять эффективность катодной защиты и осуществлять ее регулировку удобнее по величине потенциала, необходимого для катодной защиты.



### **III.2.7. Коррозионные гальванопары дифференциальной аэрации.**

При обследовании старых трубопроводов, заложенных в коррозионноактивных почвах, весьма часто приходится наблюдать скопления глубоких каверн на нижней поверхности трубы при сравнительно хорошем состоянии верхней ее части.

Это явление объясняется образованием аэрационных пар (гальванопар дифференциальной аэрации) с появлением анодных зон на участках трубопровода, к которым доступ кислорода затруднен. О роли аэрационной пары в почвенной коррозии стальных труб пишут Г. В. Акимов [54] и Н.Д. Томашев [53]. Свободный доступ воздуха к коррозионным парам активизирует их работу, поэтому воздухопроницаемые почвы в большинстве случаев более опасны, так как в них всегда имеют место менее аэрируемые участки (прослойки глинистых, менее проницаемых, почв, участки под утрамбованной дорогой, уплотнение почвы под трубой).

Влияние воздухопроницаемости почв на коррозию было исследовано И. В. Кротовым [33] экспериментально показавшим в лабораторных условиях, что интенсивность подземной коррозии стали и железа во многом определяется скоростью поступления воздуха к находящемуся под землей металлическому сооружению.

Образование аэрационных пар при почвенной коррозии отмечено ранее и в иностранной литературе—Денисоном и Хоббсом [68].

Для изучения склонности почв к образованию аэрационных пар и определения силы возникающего при этом коррозионного тока Денисон [56] предложил электролитическую ячейку, описание которой можно найти у Ю. Р. Эванса и в других источниках [57, 58]. Денисон утверждал, что количество электричества, полученное в ячейке, имитирующей аэрационную пару, в течение двух недель, приблизительно пропорционально скорости коррозии в полевых условиях.

В дальнейшем этот метод был значительно преобразован. Была применена поляризация от внешнего источника тока, причем, для измерения коррозионности почв считали более важными те части кривых потенциал электрода—плотность поляризующего тока (измерялись потенциалы анода и катода ячейки), которые лежа-

ли слева от точки их пересечения.

Автор этого способа—Денисон, заимствуя обычную схему для исследования поляризации электродов, преподносит ее как нечто оригинальное, называя схемой включения амперметра с "нулевым сопротивлением".

Эти видоизменения указанного метода приводят их автора [56] к основной коррозионной диаграмме. Ток, отвечающий точке пересечения потенциалов анода и катода ячейки при их поляризации внешним источником тока, является максимально возможным током микроэлемента в данных условиях (т. е. в данной почве). Так как он пропорционален материальному расходу анода, то, очевидно, он мог бы определять коррозионность почв при условии совпадения разности потенциалов между анодом и катодом в параллельных испытаниях одной и той же почвы.

Однако такие совпадения, как показали опыты, проводившиеся в Институте химии АН Азербайджанской ССР (Негреев и Мискарли,) а впоследствии в АзНИИ по добыче нефти, не всегда имеют место, так, как при проверке методом «Denison», а параллельные и проверочные испытания одной и той же пробы почвы иногда отличаются более чем на 20% [59].

Начальные разности потенциалов  $V_k—V_A$  ячейки при параллельных испытаниях одной и той же почвы, даже после суточной стабилизации, никогда не совпадали. Поэтому трудно ожидать, чтобы получаемый ток ячейки аэрационной пары позволил бы четко классифицировать почвы по группам коррозионности.

Другим видоизменением этого же метода является включение миллиамперметра последовательно с электродами ячейки (без наложения внешнего тока) и определение силы тока в замкнутой цепи, которая приблизительно пропорциональна току, наблюдаемому при пересечении поляризационных кривых в описанном выше способе испытания [60].

Повышение удельного сопротивления почвы увеличивает разрыв между величинами наблюдаемого и предельного тока коррозионной пары. Следует отметить, что соотношение между величиной тока короткозамкнутой ячейки и наблюдаемой коррозией в почвах еще недостаточно изучено.

Изучение силы тока короткозамкнутых ячеек в СССР было с успехом применено Н. Д. Томашовым при исследовании стойко-

сти неметаллических защитных покрытий в электролитах. Этот метод является теоретически более обоснованным.

Попытка проверить возможность определения коррозионности солончаковых почв по силе тока, образующегося в короткозамкнутой паре, используя ячейку аэрационной пары, была проделана В.С. Негреевым и Мискари. Для этого были взяты пробы почвы при обследовании одного участка ремонтирующегося магистрального нефтепровода, находившегося в грунте 14 лет.

Несмотря на то, что трубопровод был изолирован битумным покрытием, труба имела сквозные проржавления. Пробы почвы брались в точках, отстоящих друг от друга на 100–200 м. В определенном порядке в таблице 32 приведены данные удельного сопротивления взятых проб грунта, их влажность, содержание воднорастворимых солей и электролитический показатель коррозии.

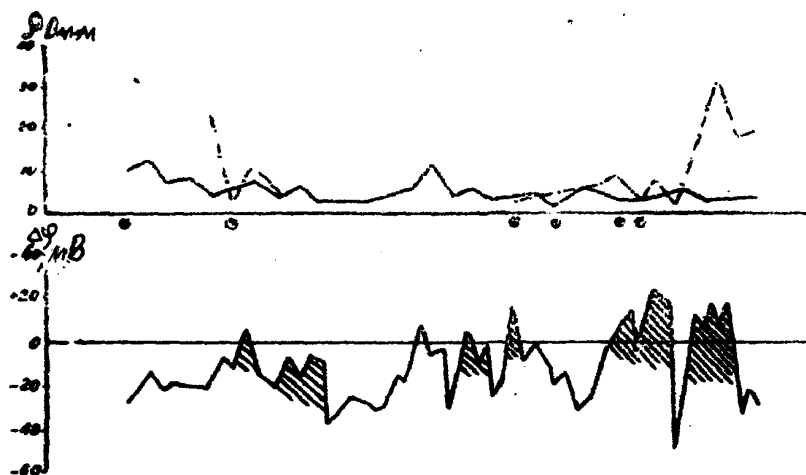


Рис.35. Естественные градиенты потенциалов земли на трассе трубопровода в грунтах различного сопротивления.

Участок трубопровода непосредственно у места взятия пробы тщательно осматривали. В случае наличия коррозионных поражений измеряли глубину каверн.

Как видно из таблицы 32, во многих случаях рядом с хорошо сохранившимся участком имеет место интенсивная коррозия со сквозными проржавлениями.

В соседних шурфах распределение глубоких коррозионных поражений согласуется с величинами удельного сопротивления

Таблица 32

Состояние трубы в месте обследования	Удельное сопротивление почвы, Ом•м	Влажность, %	Химический состав водной вытяжки, % от навески почвы						Показатель коррозии по электролитическому способу
			Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	pH	
Вся труба покрыта ржавчиной. Много каверн глубиной до 4 - 5 мм	18,2	11,2	0,12	1,69	0,04	0,72	0,034	7,3	3,5
Труба сохранилась хорошо. Местами имеется ржавчина. Каверн нет	30,9	12,2	0,08	0,49	0,08	0,03	0,005	7,4	2,5
Вся труба покрыта ржавчиной. Каверны от 1 до 4 мм. В нижней части трубы имеется каверна до 7 мм	1,7	23,0	0,56	1,2	0,08	0,41	0,024	7,2	4,9
Труба покрыта ржавчиной. Каверн нет	7,4	16,1	0,20	1,08	0,05	0,42	0,025	7,3	4,1
Труба покрыта ржавчиной. Много каверн глубиной до 8 мм. Есть одно сквозное проржавление	2,7	16,4	0,28	0,92	0,08	0,25	0,060	7,5	3,3
Труба покрыта ржавчиной. Каверны до 2 - 4,5 мм	4,1	18,1	0,52	1,59	0,07	0,50	0,027	7,4	5,0
Труба сохранилась хорошо	8,4	9,1	0,12	1,01	0,05	0,40	0,030	7,3	6,0
Труба покрыта ржавчиной. Имеется сквозное проржавление	3,3	27,1	1,10	2,04	0,09	0,71	0,060	7,4	5,0
Труба хорошо сохранилась	6,6	11,2	0,10	0,94	0,08	0,41	0,035	7,2	3,0
Труба очень разрушена. На протяжении 10 м имеется 12 сквозных проржавлений	2,9	24,7	0,10	1,85	0,06	0,68	0,057	7,3	3,5
Труба покрыта ржавчиной. Каверны незначительны	4,1	9,0	0,10	0,25	0,10	0,09	0,006	7,4	3,9
« « « « «	10,9	10,2	0,30	0,23	0,09	0,09	0,012	7,4	3,4
Труба покрыта ржавчиной. Имеется одно сквозное проржавление	3,9	27,0	0,08	0,48	0,09	0,15	0,011	7,3	3,8
Труба сохранилась хорошо. Местами имеется ржавчина	23,2	5,0	0,08	0,09	0,08	0,05	0,007	7,3	2,8

(ср. пробы грунта №№ 12 и 14 с № 13; №№ 9 и 11 с № 10; №№ 7 и 9 с №8), влажности почв и, в некоторых случаях, с содержанием  $\text{Cl}^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  в водных вытяжках. Показатель электролитической коррозии из-за искусственности его определения далеко не всегда правильно отмечает опасные участки. Все же большинство почв, приведенных в таблице, по показателям их коррозионности (кроме почвы № 2) следует считать опасными или даже весьма опасными.

Хорошее состояние трубы в некоторых шурфах скорее всего следует отнести к чередованию анодных и катодных зон на трубопроводе, что подтверждается кривой градиентов естественных потенциалов ( $\Delta\phi$ ) обследованного участка, приводимой на рис.35, на котором внизу показаны потенциалы, свидетельствующие о резком чередовании анодных и катодных зон, причем участки сквозных проржавлений (заштрихованы) в большинстве случаев отвечают максимуму положительного потенциала.

Катодные участки, отвечающие почвам с несколько повышенным сопротивлением и пониженной влажностью, предохраняли от почвенной коррозии.

В верхней части рис. 35 изображены кривые удельного сопротивления (пунктиром – измеренные двухэлектродным прибором АЗИИ, и сплошной линией – стандартной четырехэлектродной установкой), измеренного на рассматриваемом участке нефтепровода с промежутком в 10 лет.

Применявшаяся при исследовании коррозионности почв ячейка аэрационной пары изображена на рис. 36. Она изготовлена из текстолита. Анодом служит круглый лист из тонкого (0,5 мм) железа диаметром 42 мм, катодом – железная сетка (толщина проволоки 0,4 мм) с 13 отверстиями по 2 см.

Ячейку заполняли испытуемой почвой, увлажнявшейся до эквивалентной влажности по способу, подробно описанному Г.В. Акимовым в его монографии [40]. Зазоры между катодной пластинкой и ячейкой во избежание диффузии воздуха заливались расплавленным парафином, им же плотно замазывали отверстие в ячейке, через которое пропускали проводник, припаянный к катодной сетке.

Железная сетка находилась в условиях большей аэрации, так как доступ воздуха к ней был облегчен, а пластинка становилась анодом аэрационной пары вследствие того, что слой почвы пред-

ставлял известное препятствие для диффузии к ней воздуха.

Для того чтобы воспрепятствовать высыханию почвы в ячейках, их плотно упаковывали в целлофан и помещали в эксикатор с водой. Анодную пластинку прижимали к ячейке резиновой пробкой, туго обвязанной накрест с ячейкой в одно целое, а место шва изолировали.

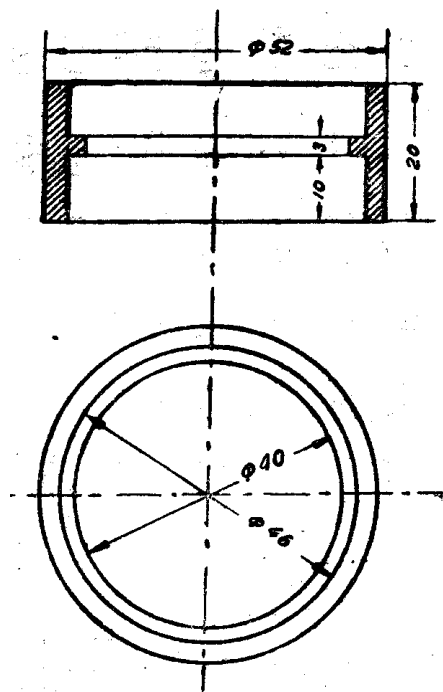


Рис.36. Схема ячейки аэрационной коррозионной гальвано пары.

Сила тока возникающей пары находилась в зависимости от воздухопроницаемости, удельного сопротивления, влажности и засоленности почвы и других факторов, оказывающих непосредственное влияние на процессы почвенной коррозии.

Анод и катод ячейки соединяли накоротко через гальванометр (с сопротивлением 171,5 Ом).

Измерения силы тока записывали через определенные интервалы времени. Результаты опытов показаны в таблице 33.

сов № пробы	Время, ча-		Сила тока, мА			
	18	24	36	48	72	96
1. ....	950	570	590	620	500	480
2. ....	390	240	190	130	75	20
4. ....	460	515	450	520	400	
5. ....	370	320	225	270	300	365
6. ....	780	640	635	605	480	385
7. ....	125	95	275	300	230	205
8. ....	660	695	870	1297	1030	610
9. ....	45	115	120	155	115	115
10. ....	1075	1160	1350	1575	725	370
11. ....	86	105	55	70	70	45
12. ....	335	335	280	255	360	360
13. ....	285	150	130	110	115	60
14. ....	175	175	185	165	230	85

На рис. 37 показаны кривые сила тока – время для трех почв, в которых труба сохранилась хорошо (№№ 2, 7 и 9), и трех других (№№ 5, 8 и 10), в которых труба имела сквозные проржавления.

Отмечая определенное различие в силах тока ячеек с почвами, в которых наблюдалось сквозное проржавление труб, и в тех, где труба сохранилась хорошо, следует все же отметить, что такое различие наблюдается не всегда. Так, например, сила тока ячейки с почвой № 13, в которой имело место сквозное проржавление трубы, во многих случаях ниже, чем у почвы № 2, в которой труба хорошо сохранилась.

Параллельные опыты с ячейками, заполненными одной и той же почвой, показывают значительные расхождения, достигающие в некоторых случаях 30-40%.

Кривые иногда имеют максимум с последующим резким снижением силы тока, в других случаях наблюдается несколько перегибов кривой.

Наибольшее отличие между силами тока у опасных и сравнительно неопасных почв имеет место через 40—50 часов, поэтому к указываемому Денисоном сроку стабилизации электродов — 18 часов, — следует отнести критически.

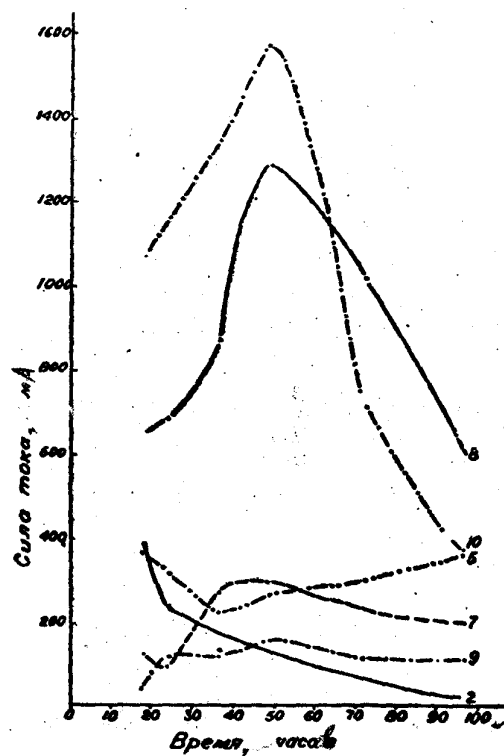


Рис.37. Коррозионный ток гальванопар.

Кроме того, ясно видна нецелесообразность испытания в течение двух недель, так как через 95 часов кривые опасных и неопасных почв сближаются и, как показали дальнейшие опыты, постепенно совпадают.

Большими недостатками указанного метода являются трудоемкость и длительность процесса подготовки образцов почв и ячеек, причем, мелкие неточности в операциях могут быть причиной больших ошибок в получаемых результатах.

Кроме того, искусственность увлажнения и изолированность результатов испытания от образования анодных и катодных зон на трубопроводе в естественных условиях вследствие чередования почв делает этот метод скорее показателем важности образования аэрационных пар в почвенной коррозии трубопроводов, чем способом измерения степени опасности почв.



Это в равной степени относится к большинству предложенных способов определения коррозионности почв.

Исследование поляризации электродов коррозионной пары в почвах в процессе коррозии является чрезвычайно важным и показательным фактором.

Коррозия стали в почве может быть отнесена к случаям коррозии в нейтральных электролитах с кислородной деполяризацией с той лишь разницей, что доступ кислорода к металлу через почву вследствие пористости и проницаемости ее зачастую более облегчен, по сравнению с растворами, а протяженность возникающих пар во много раз больше.

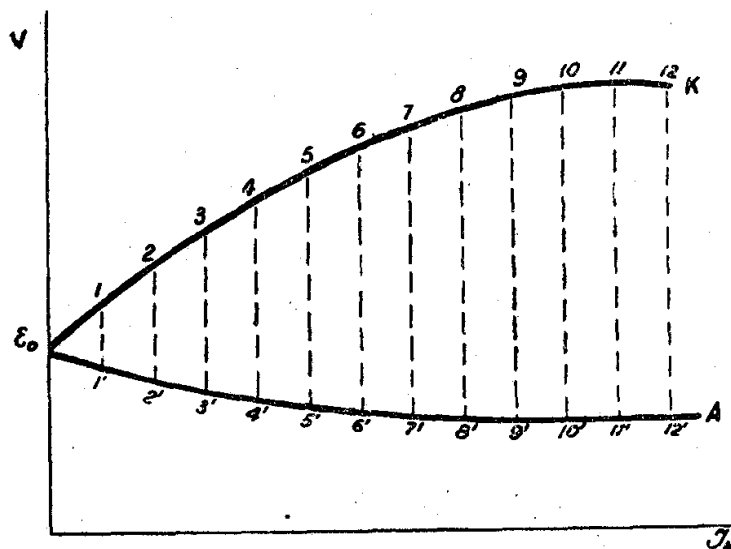


Рис.38. Совмещенные поляризационные кривые трубной стали (катодная и анодная).

Г. В. Акимов [40], рассматривая ускоренные электрохимические методы определения скорости коррозии, так же рекомендует использовать поляризационные кривые.

Два электрода из одного и того же металла погружают в исследуемую среду и поляризуют один из них катодно, а другой—

анодно, путем пропускания тока от внешнего источника, например аккумулятора.

Кривые катодной (К) и анодной (А) поляризации электродов, т. е. изменение потенциалов электродов в зависимости от наложенной плотности поляризующего тока, изображены на рис. 38.

Вычисляя по полученным данным или измеряя потенциометром разность потенциалов электродов  $V_k - V_a$ , можно построить поляризационную диаграмму  $J_d = f(V_k - V_a)$ , которая изображена на рис. 39.

В тех случаях, когда кривая круто идет вверх, т. е. когда какой-либо определенной разности потенциалов отвечает небольшое изменение силы тока, интенсивной коррозии можно не ждать. В противоположном случае, при полого расположенной кривой, когда той же разности потенциалов отвечает большой скачок силы тока, есть полное основание предполагать возможность интенсивного коррозионного процесса.

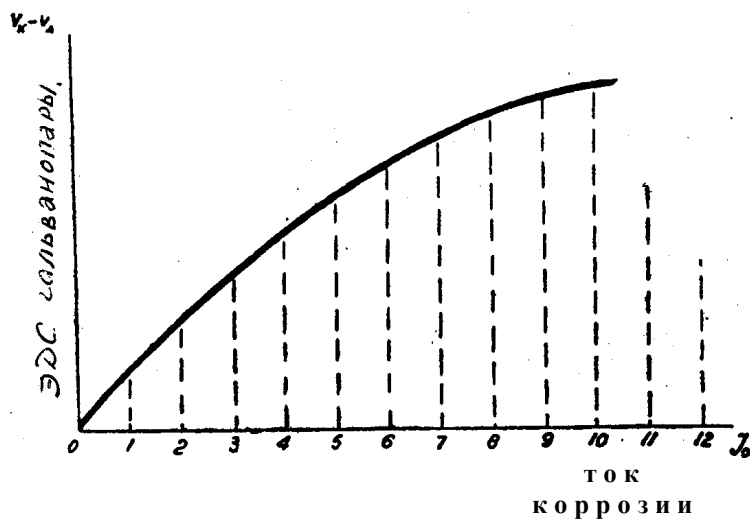


Рис. 39. Поляризационная диаграмма коррозионной гальванопары.

Г. В. Акимов считает, что этот метод особенно пригоден для металлов, покрытых защитной пленкой, т. е. когда почти вся поверхность является катодной и лишь малая ее часть – анодной. К этим случаям относится коррозия железа и железных сплавов в нейтральных электролитах с кислородной деполяризацией. Почвенная коррозия трубопроводов с ее местной, питтинговой, коррозией вполне удовлетворяет этим условиям.

Следует отметить, что теория процессов коррозии с кислородной деполяризацией особенно полно исследована в СССР работами Г. В. Акимова и Н. Д. Томашова [50]. Основные положения этой теории используются во многих практических случаях.

Описанное В. А. Притулой [49] видоизменение метода Денисона является использованием теории поляризационных кривых, но в качестве результирующего показателя здесь берутся не кривые, а средняя плотность внешнего поляризующего тока, подаваемого на ячейку аэрационной пары в пределах изменения напряжения от 0 до 0,3 В. Величина средней плотности тока, очевидно, находится в определенной зависимости от расположения поляризационной кривой.

Приводится следующая градация коррозионности почвы по результатам описанных измерений.

	Средняя плотность тока в $мА/дм^2$
Высокая . . . . .	выше 9,0
Повышенная . . . . .	6,0—9,0
Нормальная . . . . .	3,0—6,0
Низкая . . . . .	до 3,0

В другой своей книге В. А. Притула приводит несколько иную оценку коррозионности почв по результатам измерения средней плотности тока ячейки аэрационной пары:

Таблица 34

Оценка коррозионности	Средняя плотность тока, мА/ дм <sup>2</sup>
Особо высокая	более 10
Высокая	7 — 10
Повышенная	4,7 — 6,9
Нормальная	2,4 — 4,6
Низкая	менее 2,3

В опытах по снятию поляризационной диаграммы  $J_0 = f(V_k - V_A)$  использовались пробы почвы и ячейка аэрационной пары, описанные ранее. Схема установки изображена на рис.40.

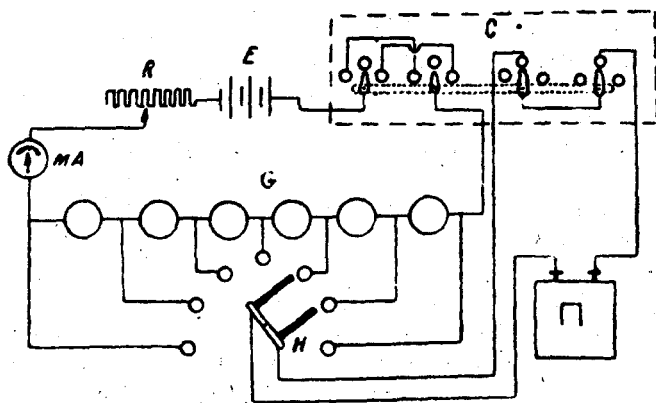


Рис.40. Схема установки для получения поляризационной диаграммы коррозионной гальванопары.

Сила внешнего поляризующего тока от аккумулятора E регулируется реостатом R и измеряется миллиамперметром mA.

При помощи переключателя C, все движки которого связаны между собой, в момент включения потенциометра П (положение,

указанное на чертеже) выключается поляризующий ток, последовательно проходящий через ячейки G. При перемещении переключателя С вправо или влево потенциометр П выключается и в ячейки G вновь подается поляризующий ток от аккумулятора.

Переключатель Н дает возможность поочередно подключать к потенциометру все ячейки.

Для того чтобы в момент измерения разности потенциалов у электродов ячейки при их замыкании на потенциометр, не имел бы место быстрый разряд пары, переключение слева направо или наоборот осуществляется достаточно быстро, без задержки в среднем положении. Таким образом, в момент переключения происходит лишь короткое выключение поляризующего тока, причем наблюдается импульс нуля - инструмента потенциометра, по которому измеряется величина разности потенциалов компенсационным способом.

На рис.41 изображены три кривые, полученные для чистого кварцевого песка.

Как было указано выше, начальная разность потенциалов аэрационной пары ячейки после ее стабилизации в течение суток, не одинакова для параллельных опытов. Так, например, при исследовании кварцевого песка указанная величина колебалась в пределах 10—120 мВ. При наложении внешнего тока разность потенциалов уменьшалась до нуля, а затем полярность электродов ячейки изменяется.

Поэтому при составлении графика начальная разность потенциалов ячейки условно принималась равной нулю, и по вертикальной оси ( $V_K - V_A$ ) отмечалась не реальная разность потенциалов ячейки, а величина изменения разности потенциалов в зависимости от плотности наложенного тока.

На рис.42 изображены те же кривые для кварцевого песка, но при совмещении начальной разности потенциалов ячейки.

Если результаты измерения пересчитывать на среднюю плотность тока, получаемую в пределах изменения разности потенциалов на 300 мВ, считая от начальной, то способ построения кривых никакого влияния на конечный результат определения не окажет.

По полученным кривым вычислялась средняя плотность тока на аноде в мА/дм<sup>2</sup>.

Для этого определяли площадь, ограниченную вертикальной

осью ( $V_k - V_A$ ) и данной кривой, до значения разности потенциала 0,3 В.

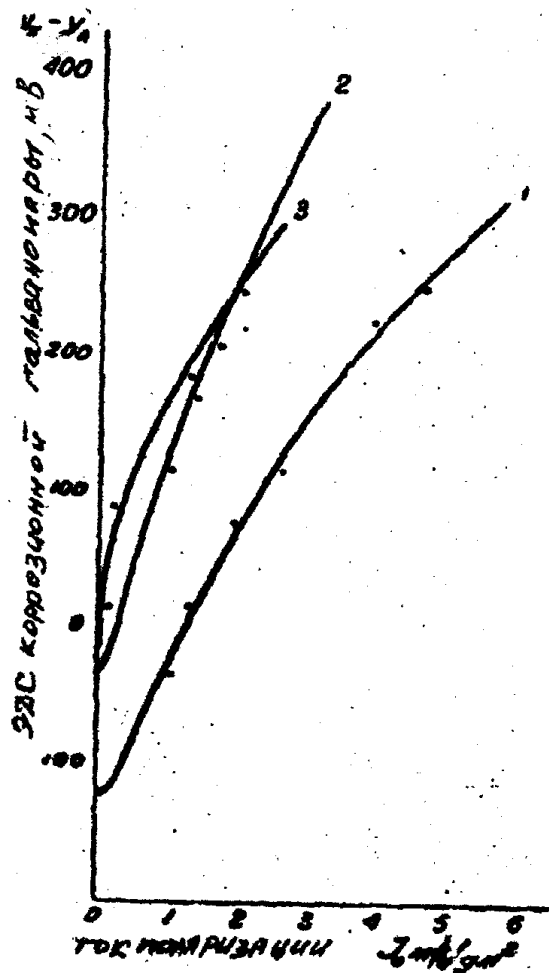


Рис.41. Катодные поляризационные кривые трубной стали в кварцевом песке.

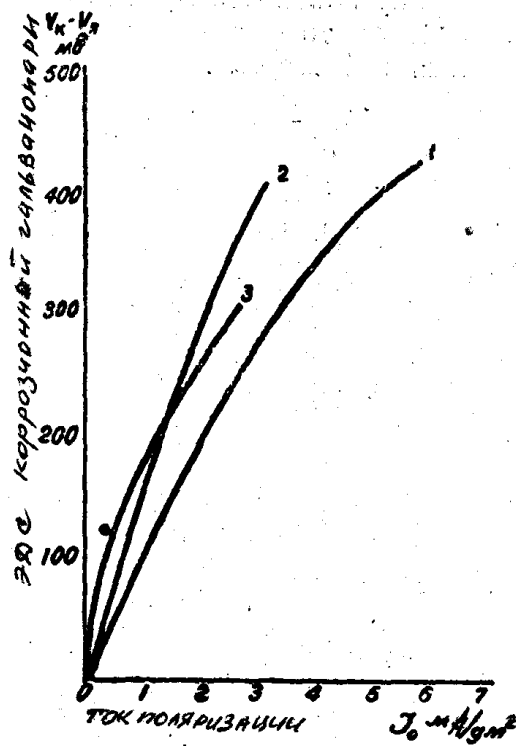


Рис.42. Совмещенные катодные поляризационные кривые трубной стали в кварцевом песке.

Среднюю плотность тока вычисляли по формуле

$$J_{\text{ср}} = \frac{S \cdot n}{l} \text{ мА/дм}^2,$$

где:  $S$  — измеренная площадь в  $\text{см}^2$ ;

$n$  — масштаб оси плотности тока (число  $\text{мА/дм}^2$ , отвечающее 1 см);

$l$  — линейная величина  $V_{\text{к}} - V_{\text{А}} = 300 \text{ мВ}$ , по вертикальной оси в масштабе графика в см.

Для изображенных на рис.42 кривых получены следующие ве-

ЛИЧИНЫ:

	$J_{\text{ср}}$ в $\text{мА/дм}^2$
Кривая 1	1,57
" 2	1,00
" 3	1,01
	<hr/>
	Среднее 1,19

Если, не измеряя упомянутой выше площади, взять по графику плотность тока, отвечающую изменению  $(V_K - V_A) = 0,15 \text{ В}$ , то средняя величина из трех измерений будет равна  $1,07 \text{ мА/дм}^2$ .

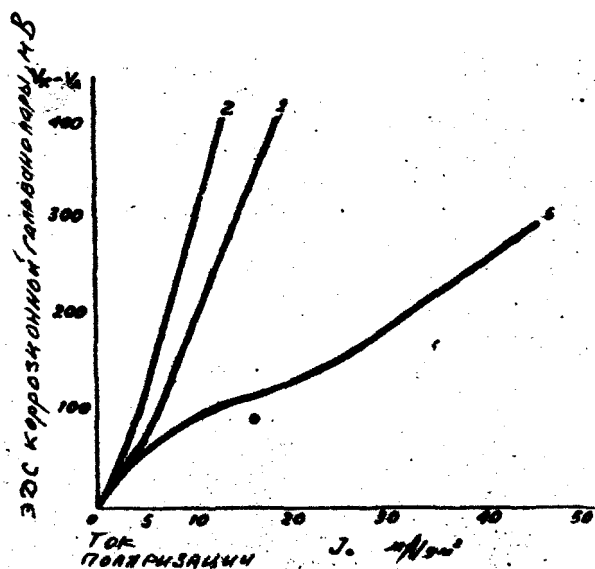


Рис.43. Совмещенные катодные поляризационные кривые грубой стали в почвах №№ 1,2,5

Как и следовало ожидать, полученные результаты характеризуют чистый кварцевый песок как грунт с низкой коррозионностью.



В дальнейшем были произведены опыты с почвами, взятыми из шурфов, в которых коррозионное состояние трубопровода было оценено реально.

На рис. 43 приведены, для сравнения, поляризационные диаграммы почв №№ 1, 2 и 5. В почве № 2 труба сохранилась хорошо, и по удельному сопротивлению почва может быть отнесена к группе умеренно опасных, в почве № 5 при обследовании обнаружена глубокая язва (до 8 мм.) и одно сквозное проржавление. По удельному сопротивлению эта почва должна быть отнесена к особо опасным. В почве № 1 глубина коррозионных язв достигает 4—5 мм. По удельному сопротивлению она занимает среднее место между первыми двумя почвами.

На рис. 44 показаны поляризационные диаграммы почв №№ 7, 8 и 9, из которых первая и последняя по состоянию заложенной в них трубы и измеренному удельному сопротивлению обладают меньшей коррозионной активностью, чем почва № 8.

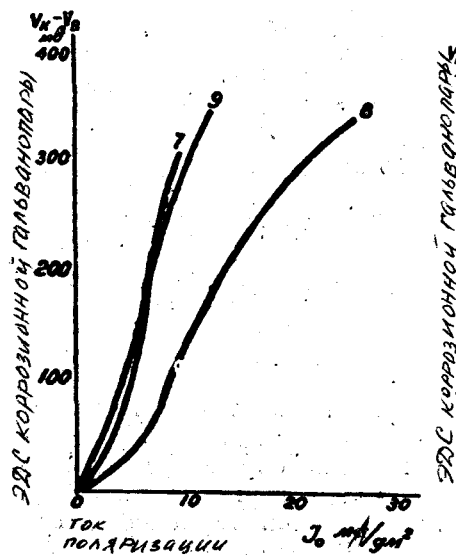


Рис.44. Совмещенные катодные поляризационные кривые трубной стали в почвах №№ 7,8,9.

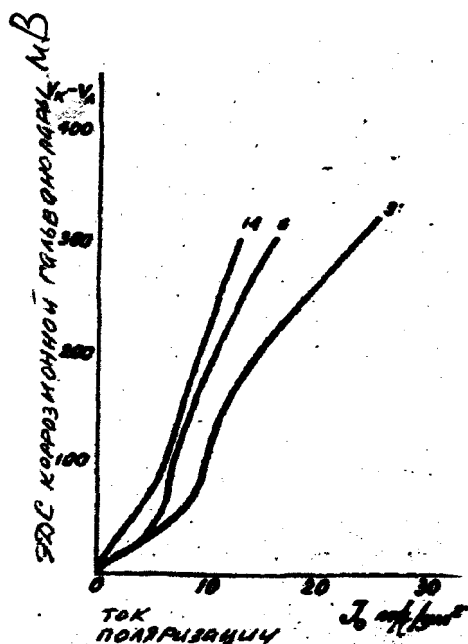


Рис.45. Совмещенные катодные поляризационные кривые трубной стали в почвах №№ 3,6,14.

На рис. 45 изображены поляризационные диаграммы почв №№ 3, 6 и 14.

В таблице 35 помещены средние плотности тока, вычисленные двумя способами: по величине площади на графике, построенном описанным выше способом, и по кривым (плотность тока отвечает разности потенциалов  $V_k - V_a = 150$  мВ).

Аналогичные испытания были проведены с пробами почв, взятыми из поймы реки, Гудиалчай и в районе садов г. Кубы, близ Баку.

Почвы эти по удельному сопротивлению (22 — 50 Ом.м) должны быть отнесены к умеренно опасным. Средняя плотность тока, полученная при исследовании поляризационных диаграмм, колебалась в пределах 5,1 — 7,1 мА/дм<sup>2</sup>.

Таблица 35

№ проб почвы	Характеристика состояния трубы в почве.	Средняя плотность тока <i>мА / дм<sup>2</sup></i>	
		вычисленная по площади	определенная по точкам кривой поляризации, отвечающим 150 мВ
1	Труба покрыта ржавчиной. Максимальная глубина раковин — 5мм.	9,1	8,0
2	Местное ржавление. Раковин нет.	5,3	5,5
3	Труба покрыта ржавчиной. Максимальная глубина раковин — 7мм.	13,0	12,0
5	Много раковин до 8 мм. Имеется сквозное проржавление.	19,9	24,5
6	Труба покрыта ржавчиной. Максимальная глубина раковин — 4,5 мм.	9,1	8,5
7	Труба сохранилась хорошо.	5,5	5,5
8	Труба покрыта ржавчиной. Имеется сквозное проржавление.	11,2	11,0
9	Труба сохранилась хорошо.	5,6	6,0
14	Местное ржавление. Раковин нет.	7,8	7,5

Сравнивая величины средней плотности тока с глубиной каверн на трубе и ее общим состоянием, можно утверждать, что получается довольно хорошо определяющаяся зависимость. В почвах со средней плотностью тока более 8 мА/дм<sup>2</sup> труба через 14—15 лет имела или глубокие каверны или сквозные проржавления (при плотности тока выше 11 мА/дм<sup>2</sup>).

Наблюдается достаточно хорошее совпадение с приведенной В.А. Притулой оценкой коррозионности почв. Если учесть, что труба на исследованном участке была защищена битумным покрытием, то станут понятны некоторые несоответствия между

глубиной каверн и величиной плотности тока.

Существует возможность упрощения, методики проведения испытания путем замены построения кривых поляризационной диаграммы определением средней плотности тока, отвечающей изменению разности потенциалов у электродов ячейки от начального состояния до 150 мВ.

Однако применение ячеек аэрационной пары для изучения коррозионных свойств почв имеет ряд отрицательных моментов, которые целесообразно устранять.

Изучение поляризационного метода определения коррозионности почв должно идти по пути применения более совершенных приборов, изменения конструкции ячейки и исследования возможности применения метода без осуществления сравнительно сложных операций зарядки ячеек почвой и стабилизации электродов ячеек аэрационной пары. Кроме того, весьма желательно изменение схемы модели с тем, чтобы устранить сложный переключатель с мгновенным включением потенциометра, весьма затрудняющим выполнение испытания.

### **Ш.3. Специфика оценки опасности подземной коррозии.**

Влияние физико-химических свойств грунта на его коррозионную агрессивность и на общую коррозионную ситуацию на трассах подземных трубопроводов и технологических площадках для транспортировки и хранения топливных углеводородов, проявляется в разной форме. В первую очередь это влияние контролирует кинетику собственно коррозионных процессов на поверхности трубной стали. Далее, оно реализуется путем изменения удельного сопротивления изоляционных покрытий корродирующих и защищаемых объектов. И, наконец, степень коррозионного влияния грунта прямо связана с изменением его температурного режима и выражается как в изменении величины тока коррозии, так и поляризуемости трубной стали.

Следует иметь в виду, что во всех перечисленных случаях наиболее значимым фактором влияния является удельное сопротивление, или проводимость электролита, наполняющего грунт. Истинное значение этого показателя существенно отличается от кажущегося удельного сопротивления грунта, измеряемого традицион-

но известными методами и аппаратурой. В связи с этим необходимо иметь общее представление о характере взаимосвязи проводимости всего массива грунта и наполняющего его электролита. И при оценке истинной коррозионной ситуации обязательно учитывать эту зависимость.

### **III.3.1. Истинная оценка коррозионной агрессивности грунта.**

В процессе эксплуатации трубопровода изоляционные покрытия теряют свои защитные свойства, о чем свидетельствует снижение переходного сопротивления труба – земля. Поэтому при проектировании и расчете катодной и дренажной защиты трубопроводов от коррозии необходимо знать величину удельного сопротивления изоляционного покрытия, временную зависимость его изменения и связь с физико-химическими параметрами системы трубопровод – среда.

В ряде работ приводятся теоретические исследования по выявлению этой зависимости, причем величина переходного сопротивления реального трубопровода рассматривается как сумма сопротивлений дефектов в покрытии  $R_d$  и сопротивления бездефектной части изоляции  $R_{и}$ , включенных параллельно. Величину сопротивления дефектов определяют в зависимости от их геометрических параметров и удельного сопротивления грунта  $\rho_r$ , основываясь на допущении, что величина удельного сопротивления электролита  $\rho_э$  в канале дефекта приблизительно равна величине удельного сопротивления грунта. Однако ряд исследователей считает, что величина  $\rho_r$  не характеризует однозначно коррозионную агрессивность грунта.

Известны работы, в которых приведены графический и аналитический способы определения  $\rho_r$  в зависимости от коэффициентов водонасыщения или пористости при различной влажности грунта  $W$ . При этом был проведен анализ теоретических и экспериментальных зависимостей, полученных различными исследователями для частных случаев песчаников, суглинков и известняков, с последующим усреднением для одних и тех же значений  $W$ , изменяющихся от 0 до 0,8. Такой выбор состава грунта не является характерным для общей массы грунтов, в которых прокла-

дывают магистральные трубопроводы.

В связи с этим представляет интерес не только проверка правомерности замены значения  $\rho_3$  величиной  $\rho_r$  в вышеуказанных расчетах параметров электрохимической защиты, но и определение обобщенной функциональной связи между величинами  $\rho_r$ ,  $\rho_3$  и  $W$  применительно к песчано-глинистым структурам различного состава.

Для учета реальных условий при оценке коррозионной агрессивности грунта следует исходить из величины удельного сопротивления электролита, а не грунта, которую в первом приближении можно рассчитать по уравнениям Г. Хлаушека и Т. Гуммеля. Согласно теории смешения О. Винера, Л. Лоренца и правил смешения Г. Хлаушека и Т. Гуммеля величина  $\rho_3$  грунта связана со значением  $\rho_r$  через коэффициент  $K$ .

Зависимости Хлаушека и Гуммеля имеют вид

$$\rho_r = K \cdot \rho_3, \quad (14)$$

где  $K$  — коэффициент, зависящий от влажности и состава грунта.

По Хлаушеку

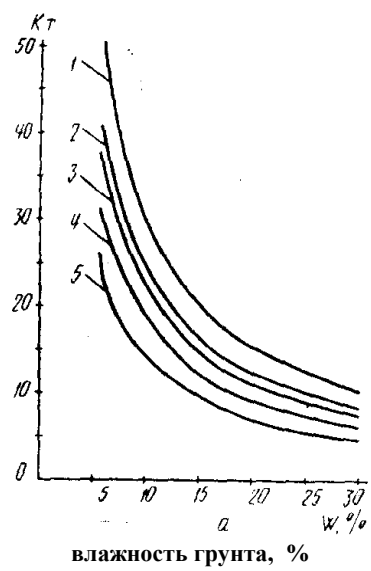
$$K = \frac{3}{W}, \quad (15)$$

По Гуммелю

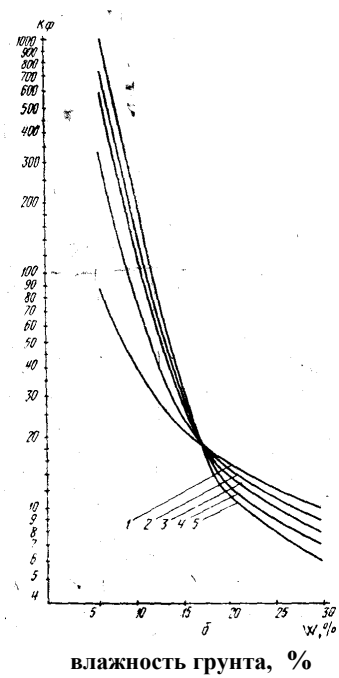
$$K = \frac{3 - W}{2}, \quad (16)$$

где  $W$  — текущая влажность в долях единицы.

Следует отметить, что правила Хлаушека и Гуммеля получены для идеальной модели грунтов с высоким удельным сопротивлением твердых частиц. Область применения уравнения Хлаушека с минимальной ошибкой — чистый песок крупной фракции (более 1 мм) с неплотной упаковкой, предельная влажность 47,6% (рисунк 46, а, кривая 1). Область применения уравнения Гуммеля с минимальной ошибкой - тонкодисперсный чистый песок или чистая



а)



б)

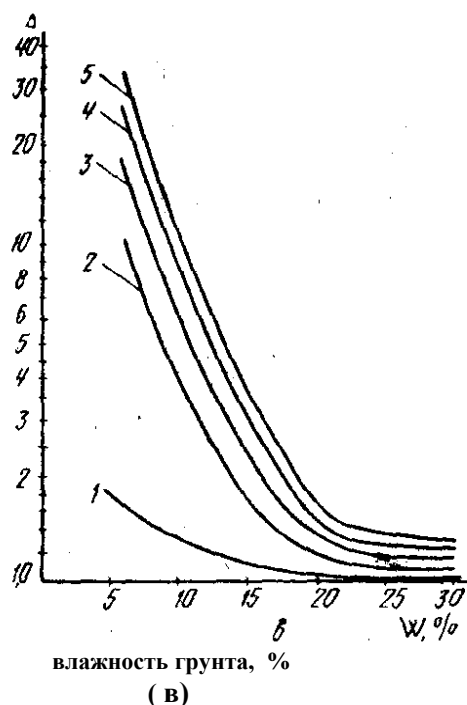


Рис.46. Зависимость коэффициентов теоретического  $K_t$  (а), фактического  $K_f$  (б) и корреляции  $\Delta$  (в) от влажности и состава грунта:  
1 – песок; 2 – супесь; 3 – смесь; 4 – суглинок; 5 – глина.

глина (без учета набухания) фракцией менее 0,1 мм с плотной упаковкой, предельная влажность 26,2% (рисунок 46, а, кривая 5).

На практике встречаются грунты, имеющие различные состав и удельное сопротивление составляющих пород, что затрудняет использование зависимости (14) для определения действительного значения  $\rho_z$ . Существует и другая причина, по которой была необходима экспериментальная проверка зависимости (14). Некоторые исследователи считают, что величина  $\rho_r$  не характеризует однозначно коррозионную агрессивность окружающей трубопровод среды. В подтверждение этой точки зрения они ссылаются на то, что известны случаи, когда при одном и том же значении  $\rho_r$  характер и размер коррозионных повреждений различен и, наоборот, при различных  $\rho_r$  характер коррозии существенно не отличался.

Задача исследований состояла в том, чтобы оценить точность и возможность применения указанных уравнений для смесей с раз-



личным соотношением глины и песка и реально возможным набуханием.

В процессе изучения исследовали 5 видов грунта: песок, супесь (30% глины, 70% песка), смесь (50% глины, 50% песка), суглинки (70% глины, 30% песка) и глину. Диапазон изменения объемной влажности — от 6 до 30%. В качестве электролита использовали дистиллированную воду и 3%-ные растворы NaCl и KCl.

Экспериментальные исследования зависимости (1) проводили на лабораторной модели, которая представляла собой ячейку из токонепроводящего материала размером 15 X 15 X 295 мм. Electroды были выполнены из двух плоских жестяных пластин с рабочей поверхностью 15 X 15 мм. В ячейку помещали грунт определенного состава и влажности и тщательно утрамбовывали. К электродам подключали мегомметр и измеряли общее сопротивление ячейки  $R_{яч}$ .

Сопротивление ячейки с грунтом равно

$$R_{яч} = 2R_k + R_{гр} \quad (17)$$

где  $R_k$  — сопротивление контакта электрод — грунт;  
 $R_{гр}$  — сопротивление грунта в ячейке;

$$R_{гр} = \frac{\rho_r \cdot l}{S}, \text{ Ом}; \quad (18)$$

$\rho_r$  — удельное сопротивление грунта, Ом.м;

$l$  — длина ячейки ( $l = 0,295$  м);

$S$  — рабочая поверхность электрода ( $S = 225 \cdot 10^{-6}$  м<sup>2</sup>).

Величина  $2R_k$  не превышает 10% от общей величины  $R_{яч}$ . Подставляя числовые значения в формулу (17), получим

$$R_{яч} \approx 1400 \rho_r$$

Отсюда 
$$\rho_r = \frac{R_{яч}}{1400} \text{ Ом.м.} \quad (19)$$

Эту зависимость использовали для определения  $\rho_r$ , принятого при исследовании. В полевых условиях  $\rho_r$  измеряли прибором МС - 08 по методу четырех электродов, величину  $\rho_r$  подсчитывали по формуле

$$\rho_r = 2 \pi a R, \text{ Ом.м.},$$

где  $R$  — показания прибора, Ом;

$a$  — расстояние между двумя соседними электродами, м.

Для определения  $\rho_s$  грунта служила водная вытяжка из него, которую готовили следующим образом: исследуемый грунт высушивали при температуре 105 °С и заливали дистиллированной водой, объем которой в 5 раз превышал объем взятого грунта. Полученную взвесь взбалтывали в течение длительного времени, после чего сливали образовавшийся раствор для исследования. По результатам химического анализа водной вытяжки определяли концентрацию составных частей электролита грунта. Для расчета  $\rho_s$  грунта применяли формулу Ф. Фритча

$$\frac{1}{\rho_s} = \frac{\text{объемное содержание} \times \text{валентность} \times \text{подвижность}}{\text{молекулярная масса} \times 10^4}, \quad (20)$$

$1/\text{Ом} \cdot \text{м.}$

Значения валентности, подвижности и молекулярной массы принимали по справочным таблицам.

При измерении общего сопротивления ячейки в лабораторных условиях на точность получаемых результатов влияет неравномерность увлажнения грунта и возможность попадания измерительного электрода в неувлажненный грунт. Поэтому для уменьшения возможной методической погрешности эксперимента пробы грунта необходимой влажности получали двумя способами. В первом случае сухой грунт увлажняли до заданной влажности, а во втором — его доводили до влажности 40%. По мере естественного

высыхания через фиксированные промежутки времени определяли влажность и измеряли величину общего сопротивления ячейки. Полученные данные показали, что характер зависимости  $\rho_r$  от влажности при первом и втором способах один и тот же.

В результате проведенных исследований были получены значения  $\rho_r$  при различной влажности  $W$  и различном составе грунта  $P$ . В то же время по формуле (20) были определены значения  $\rho_s$  при разных составах растворов в исследуемых грунтах. Анализ полученных данных показал, что в диапазоне рассматриваемых влажностей от 6 до 30% величина  $\rho_s$  каждого грунта практически не зависит от его влажности. Это можно объяснить следующим образом. Согласно работам, проводившимся во ВНИИСТе, грунт можно представить в виде системы, состоящей из шаров непроводящего грунта. Пространство между шарами заполнено электролитом, степень заполнения определяет влажность грунта. Полагая, что водорастворимые соли грунта распределены равномерно по поверхности пространства, образованного шарами, площадь контакта электролита с ними будет изменяться пропорционально влажности, а следовательно, пропорционально будет изменяться количество растворяющихся в электролите солей. Таким образом, остается постоянным соотношение между увеличением объема электролита и количеством солей, растворяющихся в нем. Поэтому при влажности грунта, меньшей предельного значения, величина  $\rho_s$  грунта остается постоянной. Причем, при переходе от глины к песку через производные грунты должно наблюдаться монотонное изменение от  $\rho_s$  глины к  $\rho_s$  песка через значения  $\rho_s$  суглинка,  $\rho_s$  смеси,  $\rho_s$  супеси. Хлаушек и Гуммель при проведении экспериментальных исследований зависимости (14) принимали  $\rho_s$  за постоянную величину.

По рассчитанным значениям  $\rho_r$  и  $\rho_s$  были вычислены значения фактического коэффициента  $K_\phi$ , равного отношению удельного сопротивления грунта к удельному сопротивлению электролита грунта. В результате проведенных расчетов построены кривые зависимостей  $K_\phi = f(W, P)$  для глины и песка, ход которых показан на рисунке 46, б (кривые 1 и 5). Полученные кривые в общем виде можно описать следующим уравнением:

$$K_{\phi} = A + B \cdot e^{-(W_i - 0,06)\alpha} \quad (21)$$

где А — коэффициент затухания;  
 В — коэффициент приведения;  
 α — коэффициент затухания экспоненты, зависящий от состава грунта;  
 W<sub>i</sub> — текущая влажность грунта;  
 0,06 — минимальная рассматриваемая в эксперименте влажность.

Для исследуемых глины и песка уравнение (21) имеет вид

$$K_{\phi r} = 6 + 870e^{-(W_i - 0,06)37} ;$$

$$K_{\phi n} = 11 + 75e^{-(W_i - 0,06)23} . \quad (22)$$

Для нахождения математического выражения функциональной зависимости  $K_{\phi} = f(W, P)$  для суглинка ( $P_r = 0,7$ ), смеси ( $P_r = 0,5$ ) и супеси ( $P_r = 0,3$ ) предварительно для каждого рассматриваемого грунта были построены кривые по точкам, рассчитанным из значений  $K_{\phi r}$  и  $K_{\phi n}$  при фиксированных влажностях по формуле

$$K_{\phi}^* = K_{\phi r}(W_i) \cdot P_r + K_{\phi n}(W_i) \cdot P_n, \quad (23)$$

где  $K_{\phi}^*$  — фактический коэффициент смеси глины и песка при различных  $P_r$  и  $P_n$ ;  
 $P_r, P_n$  — доля глины и песка в общем объеме грунта,  
 $P_r + P_n = 1$ ;  
 $K_{\phi r}(W_i), K_{\phi n}(W_i)$  — значения фактических коэффициентов для песка и глины при влажности  $W_i$ .

В результате обработки данных были получены математические выражения  $K_{\phi}$  для супеси, смеси и суглинка, аналогичные уравнению (21). Значения коэффициентов А и В и затухания α в зависимости от состава грунта приведены в таблице. На рисунке 46, б зависимости  $K_{\phi} = f(W, P)$  показаны графически.

Тип грунта	Коэффициенты		
	A	B	a
Глина	6	870	37
Суглинок	7	660	36
Смесь	8,5	470	35
Супесь	9	270	30
Песок	11	75	23

Необходимо отметить, что коэффициенты, предложенные Хлаушеком и Гуммелем для песка и глины, в целях облегчения дальнейших расчетов можно выразить в общем виде как функцию влажности  $W$  и состава  $P$ , т.е.

$$K_r = f(W, P) \quad ;$$

$$K_r = K_r \cdot P_r + K_n (1 - P_r)$$

или

$$K_r = \frac{3-W}{2W} P_r + \frac{3}{W} (1 - P_r) \quad (24)$$

Откуда

$$K_r = \frac{6 - P_r(3 + W)}{2W} \quad (25)$$

Для суглинка, смеси, супеси функциональные зависимости  $K_r = f(W, P)$  представлены графически (см. рисунок 46, а, кривые 2, 3, 4), а их математические выражения, соответственно, имеют вид

$$K_{r \text{ сг}} = \frac{3,9 - 0,7 W}{2W} ;$$

$$K_{r \text{ см}} = \frac{9 - W}{4W} ;$$

$$K_{r \text{ сп}} = \frac{5,1 - 0,3 W}{2W} \quad (26)$$

Анализ изображенных зависимостей (см. рисунок 46, а и б) показал, что фактические значения коэффициента  $K_{\phi}$  отличны от теоретического коэффициента  $K_T$ , что подтвердило неправомерность однозначного применения зависимостей Хлаушека и Гуммеля для оценки коррозионной агрессивности реальных грунтов. В связи с этим было введено понятие коэффициента корреляции  $\Delta$ , величина которого равна отношению  $K_{\phi}$  к  $K_T$ . По экспериментальным данным определен коэффициент корреляции и получены математические выражения функциональных зависимостей  $\Delta$  от влажности и состава грунта. Для глины и песка они соответственно имеют вид

$$\begin{aligned}\Delta_{\Gamma} &= 1,2 + 35 e^{-(W_i - 0,06)29} = 1,2 + 199,5 e^{-29W_i} \\ \Delta_{\Pi} &= 1,0 + 0,8 e^{-(W_i - 0,06)29} = 1,0 + 4,56 e^{-29W_i}.\end{aligned}\quad (27)$$

Аналогично выражению (24) коэффициент корреляции для грунтов с различными значениями  $P_{\Gamma}$  и  $P_{\Pi}$  в общем виде можно представить как

$$\Delta = f(W, P) = \Delta_{\Gamma} P_{\Gamma} + \Delta_{\Pi} (1 - P_{\Gamma}).$$

Тогда для суглинки, смеси и супеси  $\Delta$  будут, соответственно, равны

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{сг}} &= 1,14 + 141 e^{-29W_i}; \\ \Delta_{\text{см}} &= 1,1 + 102 e^{-29W_i}; \\ \Delta_{\text{сп}} &= 1,06 + 63 e^{-29W_i}.\end{aligned}\quad (28)$$

Графически эти зависимости представлены на рисунке 46, в.

Проверка экспериментальных зависимостей показала, что значения величины  $\rho_3$ , рассчитанные для образцов грунтов по формуле (20), отличаются от значений  $\rho_3$ , полученных по выведенным эмпирическим зависимостям  $K_\phi = f(W, P)$ , на величину не более  $\pm 20\%$ .

Проведенные исследования позволили сделать следующие выводы:

1. при оценке коррозионной агрессивности грунта необходимо учитывать не только удельное сопротивление грунта, но и его влажность, фракционный и литологический состав, позволяющие определить фактическое значение удельного сопротивления электролита, в котором протекают коррозионные процессы;

2. при малой влажности ( $W < 10\%$ ) в расчетах переходного сопротивления трубопроводов недопустима замена удельного сопротивления электролита значением удельного сопротивления грунта;

3. полученное математическое выражение позволяет определять фактическую величину удельного сопротивления электролита в зависимости от удельного сопротивления грунта и его влажности и определены значения  $K_\phi$ ,  $\Delta$  и  $K_T$  для исследованных глины, суглинка, смеси, супеси и песка;

$$\begin{aligned} \rho_3 &= \frac{\rho_r}{K_\phi} = \frac{\rho_r}{K_T \Delta} = \\ &= \frac{\rho_r}{K_{\phi_r} (W_i) P_r + K_{\phi_{II}} (W_i) P_{II}} = \\ &= \frac{\rho_r}{(K_r P_r + K_{II} P_{II}) (\Delta_r P_r + \Delta_{II} P_{II})}, \end{aligned} \quad (29)$$

4. предложенный графический способ определения величины удельного сопротивления электролита по известным значениям удельного сопротивления грунта, его влажности и состава имеет среднюю достоверность не менее 90%.

### III.3.2. Определение величины коррозионного тока при временном изменении температуры процесса коррозии.

В настоящее время при определении критериев электрохимической защиты обычно исходят из величины коррозионного тока без учета влияния температурного фактора. В то же время некоторые авторы [61] утверждают, что прослеживается определенная корреляционная связь скорости коррозии с сезонными колебаниями теплообмена в различное время года. Коррозионные процессы ежегодно активизируются при повышении температуры в весенне-летний период и затухают или прекращаются в осенне-зимнее время. В связи с этим представляется целесообразным рассмотреть вопрос об определении величины коррозионного, а следовательно, и защитного тока при временном изменении температуры процесса коррозии.

Для любого коррозионного элемента, который работает при нестационарном режиме, сила тока коррозии может быть выражена соотношением

$$J_k = \frac{F_v(t)}{\Phi_R(t)}, \quad (30)$$

где  $F_v$  - разность потенциалов, вызывающая коррозионный процесс, в функции от температуры  $t$ ;

$\Phi_R$  - общее сопротивление цепи коррозионного элемента в функции от температуры  $t$ ;

В текущие моменты времени  $T_1$  и  $T_2$ , которым соответствуют температуры коррозионного процесса  $t_1$  и  $t_2$ , соотношение (30) принимает вид:

$$\begin{cases} J_{k_1} = \frac{V_1}{R_1}; \\ J_{k_2} = \frac{V_2}{R_2}, \end{cases} \quad (31)$$

где  $V$  - действующее значение разности потенциалов коррозионного элемента в текущий момент времени;

$R$  - общее сопротивление цепи коррозионного элемента в текущий момент времени.



Преобразуя выражение (31), получаем:

$$\frac{J_{K_2}}{J_{K_1}} = \frac{V_2}{V_1} \frac{R_1}{R_2} \quad \text{и} \quad J_{K_2} = J_{K_1} \frac{V_2}{V_1} \frac{R_1}{R_2} \quad (32)$$

Изменение температуры коррозионного процесса происходит под влиянием изменения температуры окружающей среды. Можно наблюдать многообразие форм проявления температурного влияния на различные факторы, определяющие скорость коррозии. Согласно уравнению Нернста, изменение стандартного электродного потенциала стали прямо пропорционально изменению температуры и величины рН окружающей среды. Кроме того, стандартный электродный потенциал зависит от соотношения произведения растворимости гидрата окиси железа и ионного произведения воды.

В связи с тем, что изменение всех этих факторов на анодном и катодном участках коррозионного элемента в естественных условиях может происходить неравномерно, создаются условия сохранения неизменной разности потенциалов, вызывающей коррозионный процесс. Аналогично при изменении температуры среды может сохраняться постоянным и общее сопротивление в цепи коррозионного элемента, так как при этом изменении температуры изменяются влажность среды и концентрация растворенных в ней солей, вызывая нелинейное изменение ее удельного сопротивления.

В связи с тем, что при изменении температуры коррозионного процесса во времени могут наблюдаться условия сохранения  $V = \text{const}$  и  $R = \text{const}$ , для этих периодов справедливы соотношения:

$$\left. \begin{aligned} J'_{K_2} &= J_{K_1} \frac{R_1}{R_2} \quad (\text{при } V = \text{const}); \\ J''_{K_2} &= J_{K_1} \frac{V_2}{V_1} \quad (\text{при } R = \text{const}). \end{aligned} \right\} \quad (33)$$

Отсюда с учетом соотношения (32) можно получить после преобразования

$$j'_{K_2} j''_{K_2} = j_{K_1}^2 \frac{V_2}{V_1} \frac{R_1}{R_2} = j_{K_2} j_{K_1}$$

или окончательно

$$j_{K_2} = \frac{j'_{K_2} \cdot j''_{K_2}}{j_{K_1}} \quad (34)$$

Принимая во внимание полученное соотношение, можно установить функциональную связь между текущими значениями величины коррозионного тока с учетом условий выражения (33).

При условии  $V = \text{const}$  можно записать:

$$di' = v_1 dg, \quad \text{где} \quad g = \frac{1}{R} \quad (35)$$

В случае непрерывного монотонного изменения температуры имеем

$$\frac{di'}{dt} = v_1 \frac{dg}{dt} \quad (36)$$

Интегрируя выражение (36) в интервалах от

$j_{K_1}$  до  $j'_{K_2}$  и от  $t_1$  до  $t_2$ , получаем

$$\int_{j_{K_1}}^{j'_{K_2}} di = v_1 \int_{t_1}^{t_2} dFg(t) = v_1 \int_{t_1}^{t_2} d \left[ \frac{1}{\Phi_R(t)} \right] \quad (37)$$

При условии  $R = \text{const}$  выражение (35) принимает вид

$$di'' = \frac{1}{R_1} dV = g_1 dV. \quad (38)$$

В случае аналогичного характера температурных условий имеем

$$\frac{di''}{dt} = g_1 \frac{dV}{dt}. \quad (39)$$

Интегрируя выражения (39) в интервалах от  $J_{K_1}$  до  $J_{K_2}''$  и от  $t_1$  до  $t_2$ , получаем

$$\int_{J_{K_1}}^{J_{K_2}''} di = g_1 \int_{t_1}^{t_2} dF_V(t) = \frac{1}{R} \int_{t_1}^{t_2} dF_V(t). \quad (40)$$

Преобразуя выражения (37) и (40), можно записать:

$$\left. \begin{aligned} J_{K_2}' &= V_1 \int_{t_1}^{t_2} d \left[ \frac{1}{\Phi_R(t)} \right] + J_{K_1}; \\ J_{K_2}'' &= \frac{1}{R_1} \int_{t_1}^{t_2} dF_V(t) + J_{K_1}. \end{aligned} \right\} \quad (41)$$

Далее, используя соотношение (34) с учетом выражения (31), окончательно получаем функциональную зависимость изменения величины коррозионного тока от температуры:

$$J_{K_2} = J_{K_1} + V_1 \int_{t_1}^{t_2} d \left[ \frac{1}{\Phi_R(t)} \right] + \frac{1}{R_1} \int_{t_1}^{t_2} dF_V(t) + \int_{t_1}^{t_2} d \left[ \frac{1}{\Phi_R(t)} \right] \int_{t_1}^{t_2} dF_V(t). \quad (42)$$

Учитывая полученное соотношение (42), можно провести анализ экспериментальных данных по определению соотношения температурных изменений естественных потенциалов и коррозионных потенциалов и коррозионных потерь стальных подземных сооружений. В работе И.П. Неллаева [61] приведены данные сезонного изменения электродного потенциала (рис. 47), причем, подтверждается мнение о появлении тенденции к уменьшению электродного потенциала во времени вследствие необратимости протекающих процессов. На основании схожести изменения коррозионных потерь и электродного потенциала в этой работе сделан вывод о перераспределении коррозионных потерь и потенциала, приводящем к замедлению коррозии под влиянием циклического изменения температуры окружающей среды и указано, что измерения разности потенциалов проводили прибором УКИП-56 по обычной методике относительно медносульфатного электрода сравнения.

Такая интерпретация полученных результатов не представляется справедливой, так как указанная методика измерений не учитывает характер температурного изменения удельного сопротивления грунта, зависящего от подвижности ионов растворенных в

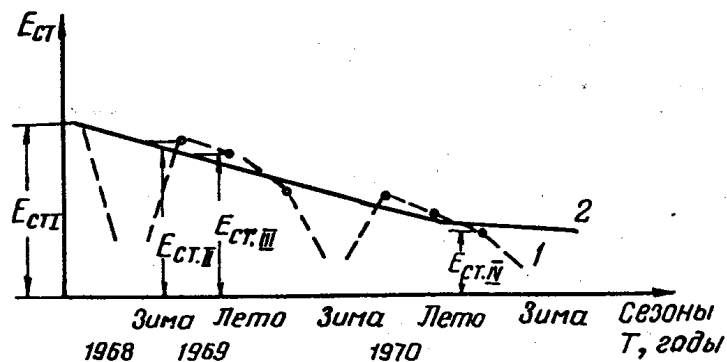


Рис.47. Сезонное изменение потенциала трубопровода во времени

( $E_{ст.I} - E_{ст.IV}$ ):

- 1- сезонные колебания потенциала;
- 2- общая тенденция изменения потенциала во времени.

грунтовым электролите солей. Величина тока в измерительной цепи прибора определена разностью потенциалов между измеряемым образцом и электродом сравнения и общим сопротивлением измерительной цепи. Это в равной мере относится как к компенсационной схеме измерений, так и к применению высокоомных вольтметров. Использование компенсационной схемы, примененной в приборе УКИП-56, не позволяет разделить доли влияния действительно измеряемой разности потенциалов и общего сопротивления измерительной цепи на полученные результаты измерения естественной разности потенциалов.

Для контроля проведены измерения естественной разности потенциалов трубной стали при циклическом изменении температуры в супесчаных грунтах при помощи высокоомного вольтметра с тарированным внутренним сопротивлением (рис. 48). Это позволило оценить величину изменения измерительного тока и соответственно сопротивления измерительной цепи. Затем на основании уравнения Нернста с учетом коэффициента пропорциональности измерительной схемы были рассчитаны значения удельного сопротивления грунта для различных температур, которые сопоставили с полученной ранее зависимостью удельного сопротивления аналогичного грунта от температуры (рис. 49).

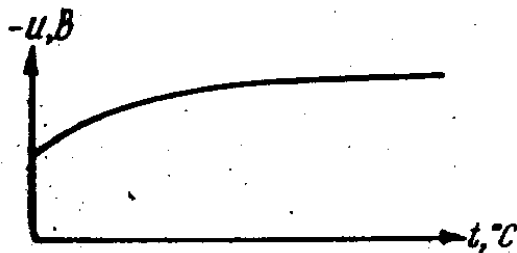


Рис.48. Зависимость естественной разности потенциалов трубной стали от температуры.

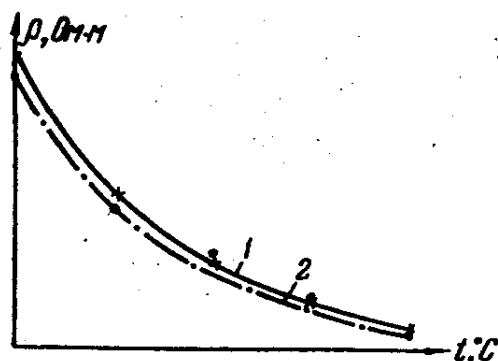


Рис. 49. Зависимость удельного сопротивления грунта от температуры:  
 1 - рассчитанные значения (x);  
 2 - измеренные значения (•)

Высокая сходимость сопоставляемых данных (величина относительной ошибки не превышала 10%) свидетельствует о том, что замеренные изменения естественной разности потенциалов вызваны омическим контролем тока в измерительной цепи прибора за счет изменения удельного сопротивления грунта. Действительное изменение естественной разности потенциалов трубной стали соответствует уравнению Нернста, что составляет в интервале значений pH от 4 до 14 –  $0,45-2,4 \text{ мВ/}^{\circ}\text{C} \cdot \Delta t$  °C.

Учитывая приведенные соображения, можно полагать, что изменение скорости коррозии и, следовательно, величины защитного тока при изменении температуры окружающей среды в области низких температур происходит с преобладанием омического контроля, степень которого зависит от изменения удельного сопротивления среды, находящейся в непосредственном контакте с корродирующей поверхностью стали.

Таким образом, сезонные изменения температуры грунта могут оказывать влияние главным образом на интенсивность действия коррозионных макропар. Микрокоррозионные элементы изменяют скорость коррозионного разрушения трубопроводов в основном в соответствии с изменением естественной разности потенциалов, так как температура стенки трубы не дает возможности

существенно изменить удельное сопротивление электролита грунта в приэлектродном слое.

#### *ГЛАВА ЧЕТВЕРТАЯ*

### **КИНЕТИКА ПОЧВЕННОЙ КОРРОЗИИ**

Основным показателем, характеризующим степень коррозионной опасности для стальных сооружений, является скорость протекания коррозионных процессов на их поверхности. Принимая во внимание возможное наличие электрохимической защиты таких сооружений, следует ориентироваться на два показателя коррозионной опасности: потенциальный, определяемый скоростью свободной коррозии (без учета действия электрохимзащиты), и реальный, который проявляется в виде остаточной скорости коррозии, установившейся в результате торможения процессов коррозии под влиянием электрохимической защиты.

В зависимости от вида и формы проявления коррозионных разрушений различают два показателя скорости коррозии. При общем коррозионном разрушении всей поверхности, проявляющемся более или менее равномерно (с отклонением не более 10-15% от средней степени коррозионного износа всего локального участка сооружения), скорость коррозии измеряют в  $\text{мг/м}^2\cdot\text{час}$  или  $\text{г/м}^2\cdot\text{год}$ . С учетом плотности железа в первом приближении этот показатель коррозионного износа поверхности стального сооружения можно оценивать и в  $\text{мм/год}$ , имея ввиду, что единичная скорость  $1 \text{ мг/м}^2\cdot\text{час}$  эквивалентна  $0,11\cdot 10^{-2} \text{ мм/год}$ , и  $1 \text{ г/ м}^2\cdot\text{год} - 0,126\cdot 10^{-3} \text{ мм/год}$ .

Более опасная форма неравномерного коррозионного разрушения стальных сооружений в виде язв, каверн, питтингов и трещин характеризуется прямо глубинным показателем скорости коррозии в  $\text{мм/год}$ . Кроме того, при коррозионном растрескивании стальных сооружений аналогичным образом характеризуют и второй показатель опасности коррозионного разрушения – скорость продольного развития трещин, - который также оценивают в  $\text{мм/год}$ . Поскольку неравномерное коррозионное разрушение обычно возникает в результате работы различного рода коррозионных гальванопар, скорость такой коррозии можно измерять и в виде плотности коррозионного тока на анодных участках. Такая же ситуация

имеет место и в зонах коррозионного влияния блуждающих токов, где скорость коррозии характеризуется плотностью тока утечки в анодных зонах (с учетом наличия и степени повреждения изоляционного покрытия сооружения на этих участках). Реальная плотность тока свободной коррозии изолированного сооружения в анодной зоне блуждающего тока оценивается соотношением:

$$\gamma_{скб} = \frac{i_y}{S_A K_H} \quad (43)$$

- где  $i_y$  – абсолютная величина тока утечки в анодной зоне;  
 $S_A$  – общая поверхность сооружения на участке в анодной зоне ;  
 $K_H$  – степень повреждения, или несплошности, изоляционного покрытия сооружения на всей поверхности его участка в анодной зоне (при отсутствии изоляционного покрытия сооружения  $K_H=1$ ).

Наиболее часто скорость коррозии оценивают, выражая плотность тока свободной коррозии в  $\text{мА}/\text{м}^2$ , реже – в  $\text{мА}/\text{дм}^2$ . Учитывая аналогичным образом плотность железа, можно считать, что скорость коррозии в  $100 \text{ мА}/\text{м}^2$  эквивалентна  $0,13 \text{ мм}/\text{год}$ . Этот же эквивалент скорости свободной глубинной коррозии имеет место при плотности тока утечки в анодной зоне в  $1 \text{ мА}/\text{дм}^2$ .

Оценка остаточной скорости коррозии осуществляется с учетом ее торможения за счет действия электрохимической защиты. Степень такого защитного влияния оценивается показателем, именуемым степенью защиты. Величина этого показателя определяется соотношением скорости свободной коррозии до начала действия электрохимзащиты и остаточной скорости коррозии после ее включения. Это соотношение имеет вид:

$$P_3 = 1 - \frac{V_{ко}}{V_{кс}} \quad (44)$$

- где  $P_3$  – степень защиты;  
 $V_{кс}$  – скорость свободной коррозии;



$V_{ko}$  – скорость остаточной коррозии.

Степень защиты можно выразить и в процентном отношении, умножая общий показатель  $P$  на 100. Поскольку оба показателя скорости коррозии  $V_{kc}$  и  $V_{ko}$  являются аналогичными функциями тока коррозии (в коррозионной гальванопаре или при утечке в анодной зоне сооружения) степень защиты можно выразить и соотношением плотностей этого тока в обоих случаях:

$$P_3 = 1 - \frac{\gamma_{AO}}{\gamma_{AC}} \quad (45)$$

где  $\gamma_{AC}$  - плотность тока коррозии (или утечки) без электрохимзащиты;

$\gamma_{AO}$  - остаточная плотность тока коррозии (включая ток утечки) при включении электрохимзащиты.

В случае влияния блуждающих токов общая плотность тока коррозии определяется суммой токов утечки и токов коррозионных гальванопар:

$$\gamma_{AC} = \frac{i_k + i_y}{S_A K_H} \quad (46)$$

где  $i_k$  - абсолютная величина тока коррозионной гальванопары.

В связи с этим даже абсолютно полный отвод блуждающих токов с сооружения через специальные установки электродренажной защиты не может обеспечить 100-процентной защиты этого сооружения от коррозионного разрушения так же, как и в случае обычной почвенной коррозии.

Достаточно точным (с относительной ошибкой не более 10 %) показателем степени защиты может являться и поляризационный защитный потенциал сооружения  $\varphi_3$ . Существует классическое уравнение Тафеля, описывающее кинетику процесса коррозии железа (или, в первом приближении стали), при действии катодной защиты:

$$\varphi_3 = a + b \ln j_3 \quad (47)$$

где  $j_3$  - плотность защитного тока;

$a, b$  - константы процесса поляризации железа (стали) в коррозионной среде.

В широком диапазоне плотностей тока (до 1000 мА/м<sup>2</sup>) это выражение достаточно точно преобразуется в прямую функцию защитного потенциала от величины тока защиты, или иначе, от величины остаточной плотности тока коррозии:

$$j_{AO} = K_{II} F(\varphi_3) \quad (48)$$

где  $K_{II}$  - коэффициент пропорциональности;

$F(\varphi_3)$  - линейная функция защитного потенциала сооружения.

Согласно основным законам термодинамики каждый возможный процесс коррозионного окисления железа описывает самостоятельное уравнение, определяющее границы возможности его протекания. Граничные условия характеризуются равновесием окислительно-восстановительных потенциалов на поверхности железа (стали) в водной или газовой-воздушной средах. Ионный обмен железа с окружающей средой при условиях термодинамического равновесия теоретически эквивалентен прекращению коррозионного износа поверхности стального сооружения, т.е. соответствует условию, когда  $j_{AO} = 0$  или  $P_3 = 1$ . Отсюда следует, что для процесса катодной защиты, когда  $j_{AO} \rightarrow 0$ , реальная степень защиты, т.е. торможения коррозионного разрушения, может быть выражена отношением:

$$P_3 = \frac{\varphi_3}{\varphi_p} \quad (49)$$

где  $\varphi_p$  - потенциал термодинамического равновесия железа стали

в условиях катодной защиты стального сооружения.

В свою очередь следует отметить, что величина  $\varphi_p$  является переменной и зависит от величины показателя рН в приэлектродном слое электролита, который формируется под влиянием плотности защитного тока.

Известны достаточно сложные попытки уточнения выражения функции  $F(\varphi_3)$  с использованием гиперболических функций.

Однако необходимость их применения реально целесообразна лишь при плотностях защитного тока более 1000 мА/м<sup>2</sup>. Эти условия обычно могут иметь место лишь при поляризационных защитных потенциалах более отрицательных, чем – 1,1 В м.с.э. (по медносульфатному электроду сравнения).

Натурная оценка действительной скорости свободной коррозии на реальном сооружении обычно очень сильно затруднена, а чаще, вообще невозможна. Поэтому на практике для этой цели удобно использовать метод снятия поляризационных кривых в лабораторных условиях на образцах трубной стали, аналогичных применяемой для реального сооружения. Поляризация таких образцов должна осуществляться в пробах реального грунта или иной коррозионной среды, в которой находится собственно корродирующее сооружение. Подробно такая методика разработана в Московском институте стали и сплавов профессором Н.П. Жуком [63]. Ее практическая реализация обычно осуществляется следующим образом. С помощью потенциостата или имитирующей его электрической схемы подключения источника постоянного тока на лабораторной установке снимают катодную и анодную поляризационные кривые, начиная с максимального и минимального значений реально зафиксированных потенциалов свободной коррозии конструкционной (трубной) стали в реально проверяемом грунте. Полученные таким образом поляризационные кривые (рис. 50) пересекаются в точке  $S$ , которая характеризует предельно возможный ток  $J_{max}$  коррозионной гальванопары и ее общий потенциал, к которому стремятся катодные и анодные участки при их поляризации за счет работы гальванопары. Однако такое предельное состояние гальванопары возможно только при полном коротком замыкании ее электродов, когда сопротивление коррозионной цепи теоретически равно 0. ( $R_{кг} = 0$ ).

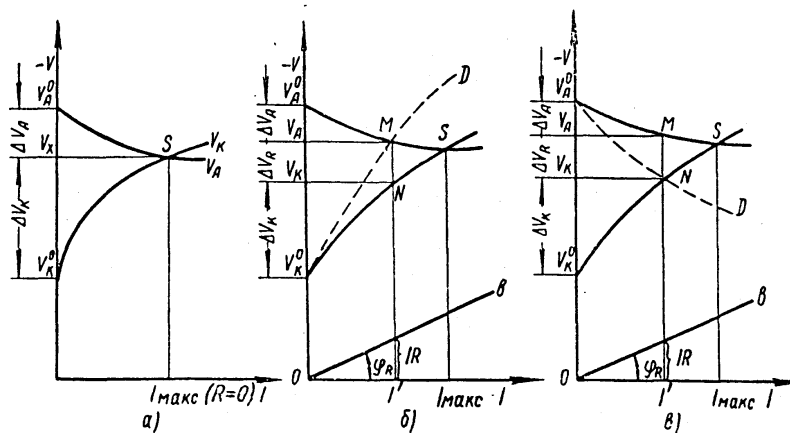


Рис.50. Поляризационные коррозионные диаграммы:  
 а — при  $R = 0$ ; б и в — при  $R \neq 0$ .

Однако реально в практических условиях всегда существует некоторая величина сопротивления коррозионного элемента, определяемая удельным сопротивлением коррозионной среды (грунта). В этом случае по известному сопротивлению  $R$  оценивают омическое смещение потенциала  $\Delta V_R$  при каком-либо коррозионном токе  $J$  и графически отображают реализуемую этим смещением зависимость прямой  $ab$  с углом наклона  $j_R$ . В результате получают кривые суммарного изменения потенциалов с учетом реально действующего омического сопротивления коррозионной гальвано- пары. Пересечение этих кривых с другими, оставшимися без изменения, поляризационными кривыми, дает точки  $M$  или  $N$ , определяющие реально возможный ток коррозионной гальванопары.

Располагая поляризационными кривыми гетерогенной по своему составу конструкционной (трубной стали), скорость ее свободной коррозии и соотношение размеров (площадей) катодных и анодных участков корродирующей поверхности можно рассчитать и по величине квазистационарного потенциала свободной коррозии этой стали. В этом случае совокупные поляризационные кривые  $V_K^0 L$  и  $V_A^0 M$  (рис. 51) совмещены графически с уровнем квазистационарного потенциала  $V_X$ . Точки пересечения горизонтали этого уровня с поляризационными кривыми определяют

плотности катодного  $i_k$  и анодного  $i_A$  токов гальванопары. В хорошо проводящих коррозионных средах, когда сопротивление локальных коррозионных гальванопар невелико и потенциалы катодных и анодных участков в силу этого сближаются, кинетику коррозионных процессов характеризуют уравнения:

$$\begin{aligned} J &= S_k i_k = S_A i_A \\ S &= S_k + S_A \end{aligned} \quad (50)$$

где  $J$  - общий ток коррозионной гальвано пары;

$i_{k,A}$  - плотности катодного и анодного токов,

$S_{k,A}$  - площади поверхности катодных и анодных участков корродирующей поверхности.

После соответствующих преобразований можно получить:

$$j = S \frac{i_k i_A}{i_k + i_A} \quad (51)$$

$$S_k = S \frac{i_A}{i_k + i_A} \quad (52)$$

$$S_A = S \frac{i_k}{i_k + i_A} \quad (53)$$

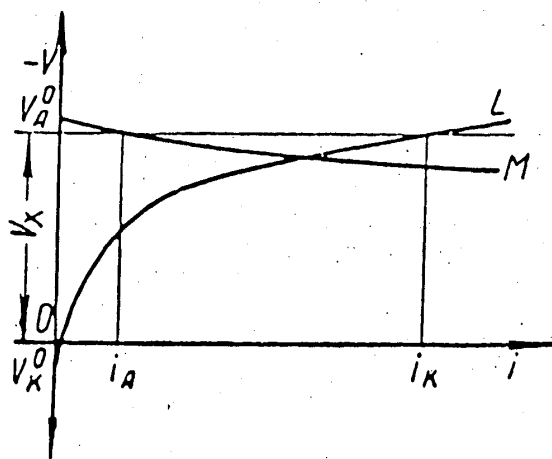


Рис.51. Применение поляризационных кривых для расчета скорости коррозии и определения соотношения

**площадей катодной и анодной фаз корродирующей системы.**

Реальные поляризационные кривые могут заметно отличаться от идеальной теоретической формы кривых катодной и анодной поляризации с четко разграниченными участками кислородной и водородной деполяризации, пассивации и пробоя пассивного слоя. Чаще всего это явление имеет место в коррозионных средах низкой проводимости, где коррозионное разрушение стали, проявляется обычно в форме саморастворения за счет действия процессов, которые иногда иначе называют «работой коррозионных микророгольванопар». Ток коррозионного саморастворения также может в первом приближении быть рассчитан графически. С учетом уравнения Тафеля процессы катодной и анодной поляризации описывают выражения:

$$V_k = V_k^0 + (a_1 + b \lg i_k) \quad (54)$$

$$V_A = V_A^0 + (a_1 + b_1 \lg i_A), \quad (55)$$

которые в логарифмических координатах  $[V = f(\lg i)]$  имеют прямолинейную графическую форму. Такие прямые должны давать и участки реальных поляризационных кривых, совпадающие с идеальными поляризационными кривыми.

Максимальную величину тока коррозионного саморастворения  $i_{\max}$  определяют по графикам  $V = f(\lg i)$  (рис. 52). Экстраполяция линейных участков  $V_k a$  и  $V_A b$  до точки пересечения прямых  $S$  дает приближенное значение начального потенциала  $V_x$  совпадает с квазистационарным потенциалом свободной коррозии стали в реальной коррозионной среде.

Существует также упрощенный способ оценки скорости коррозии стали за счет саморастворения. По этому способу измеряют зависимость разности потенциалов двух одинаковых электродов из одного и того же металла от плотности тока. Экстраполяция линейного участка кривой  $ab$  в координатах  $\Delta V = f(\lg i)$  до его пересечения с осью абсцисс дает приближенное значение тока саморастворения стали  $(\lg i_{\max})$  в данной коррозионной среде.

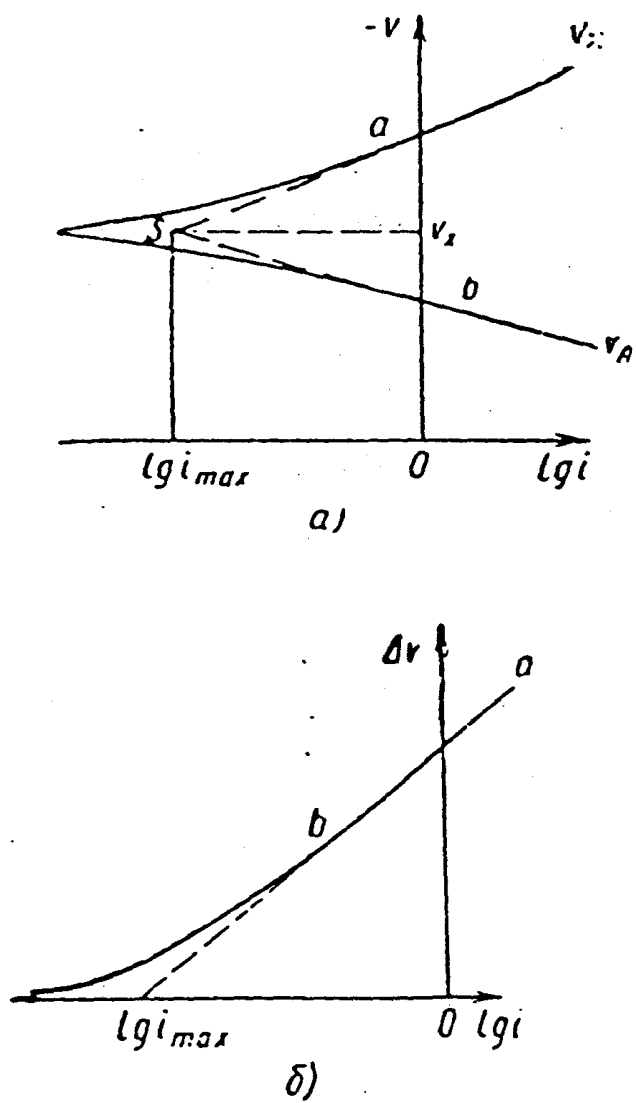


Рис. 52. Определение тока саморастворения стали:  
 а — из реальных поляризационных кривых;  
 б — из реальной кривой  $V\Delta = f(lg i)$ .

Принимая во внимание возможный допустимый диапазон относительной ошибки при оценке скорости коррозии по поляризационным кривым не более 30%, для практических целей можно

пользоваться обобщенными статистическими данными оценки коррозионной ситуации по реальным скоростям подземной коррозии, приведенными в таблице 36.

Коррозионное поведение трубной стали, содержащей более чем 90% атомов железа, кинетически подчиняется в почве основным законам термодинамического равновесия железа в контакте с окисляющим водным электролитом. Наличие в стальном сплаве других посторонних элементов обычно не оказывает заметного кинетического влияния на его коррозионное поведение, особенно в случае малоуглеродистых и низколегированных конструкционных и трубных сталей.

Потенциалы реакций коррозионного окисления железа, характеризующие условия его термодинамической коррозионной стойкости, достаточно хорошо совпадают с реальными потенциалами свободной коррозии трубной стали в аналогичных условиях ее взаимодействия с окислителями. Исходя из этого условия можно констатировать, что, совокупность уравнений термодинамической коррозионной стойкости системы железа-вода, известная в коррозионной науке под названием Диаграмма Пурбе, может быть использована для анализа изменения коррозионной ситуации при катодной защите на трассах подземных трубопроводов и в условиях работы резервуарных парков в широком диапазоне исходных значений рН коррозионной среды. При этом следует помнить, что величина рН электролита грунта в его свободном объеме, значительно отличается от показателя рН в приэлектродном слое, где собственно протекают все коррозионные реакции.

Графически Диаграмму Пурбе составляют зависимости обратимых электродных потенциалов железа, исчисляемых по водородному электроду сравнения, от рН электролитической среды, в которой протекают процессы коррозионного окисления стальной конструкции. Исходя из условий построения диаграммы, ее горизонтальные участки характеризуют границы областей равновесия реакции с электронным обменом, наклонные участки – границы областей равновесия совокупных реакций с электронным и ионным обменом (для ионов  $H^+$  или  $OH^-$ ), а вертикальные участки – границы областей равновесия реакций с ионным обменом (для той же группы ионов), соответствующих значениям рН гитратообразования.



Области, разграниченные на диаграмме Пурбе, характеризуют различное устойчивое состояние железа и стандартных стальных сплавов. Область потенциалов, расположенная ниже граничных значений максимальных по модулю потенциалов реакций коррозионного окисления, характеризует устойчивое металлическое состояние стали, в котором она практически не подвержена коррозии. Область потенциалов, расположенная выше границы минимальных (по модулю) потенциалов реакций коррозионного окисления, характеризует стабильно пассивное состояние стали, в котором коррозионные процессы на ее поверхности устойчиво заторможены в результате первичной коррозионной поляризации. Область потенциалов, расположенная между обоими названными граничными значениями, является наиболее опасной, т.к. именно в ней сталь активно сохраняет свою реакционную способность во взаимодействии с окисляющим электролитом, приводящую к значительным коррозионным потерям.

Границы основных областей на Диаграмме Пурбе зависят от активности не только водородных, но и других ионов, участвующих в установлении равновесия в коррозионном электролите. Вследствии этого на диаграмме может иметь место семейство граничных условий, каждое из которых соответствует определенной активности контролирующего коррозионный процесс иона. Для конструкционных и трубных сталей наиболее значительным фактором в этом отношении является концентрация ионов железа  $Fe^{2+}$ .

В дополнение к общей совокупности границ критериальных уравнений на Диаграмме Пурбе обычно показывают границы электрохимического равновесия воды с продуктами ее восстановления – водородом и окисления - кислородом. Область между этими границами характеризует термодинамическую устойчивость водных электролитов. Вне этих границ происходит электрохимическое разложение воды по одному из указанных механизмов.

Поскольку продукты коррозионного окисления железа могут существовать в гидратированной и негидратированной формах, существуют два варианта его Диаграммы Пурбе. Однако для практического использования можно ограничиться лишь одним из них, характеризующим условия коррозионного разрушения трубной стали с образованием гидратированных окислов железа. Такое допущение является возможным в связи с тем, что граничные критерии потенциалов для образования негидратированных окислов же-

леза совпадают с предельными критериями потенциалов для гидратированных окислов при реальной концентрации ионов железа в

### Обобщенные характеристики коррозионной ситуации.

Таблица 36

№.№ п/п	Диагностируемая характеристика	Критерии оценки степени опасности коррозионного разрушения	Потенциально возможная скорость коррозии, мм/год
1.	Удельное сопротивление грунтов на трассе, $\rho_r$ Ом.м	$\leq 10$	0,8
		$10 < \rho_r \leq 50$	0,6
		$50 < \rho_r \leq 100$	0,4
		$> 100$	0,2
2.	Плотность блуждающих токов в земле, $j_3$ А/м	$\geq 1,0$	1,2
		$0,5 \leq j_3 < 1,0$	0,9
		$1,0 \leq j_3 < 1,5$	0,6
		$< 0,1$	0,3
3.	Микробиологическая активность грунта, $K_{MB} = f(K_q; K_s)$ $K_q$ ; ед/см <sup>3</sup> $K_s$ ; мг/сут.	$K_q \geq 10^4; K_s \geq 3,0$	0,4
		$\begin{cases} 10^3 \leq K_q < 10^4; K_s \geq 3,0 \\ K_q \geq 10^4; K_s < 3,0 \end{cases}$	0,3
		$\begin{cases} 10^3 \leq K_q < 10^4; K_s < 3,0 \\ 10^2 \leq K_q < 10^3; K_s \geq 3,0 \end{cases}$	0,2
		$\begin{cases} 10^2 < K_q; K_s \geq 3,0 \\ 10^2 \leq K_q < 10^3; K_s < 3,0 \end{cases}$	0,1
4.	Градиенты естественных потенциалов свободной коррозии на участке 10-100 м, $\Delta\phi_e$ мВ	$> 100$	0,5
		$50 \leq \Delta\phi_e \leq 100$	0,3
		$10 \leq \Delta\phi_e < 50$	0,1
		$< 10$	0

**Примечание:** В общем случае скорость свободной подземной коррозии на участках газопроводов может, в большинстве случаев, изменяться в интервале 0,6 – 2,9 мм/год.

почвенном электролите, логарифм которой эквивалентен значению – 6. Более сложную систему «железо-вода», включающую металл, кинетика коррозионного окисления которого реализуется через несколько ионов различной валентности, описывает система уравнений, характеризующая условия равновесия между этими ионами. Каждое из уравнений решается для того частного случая, когда активности ионов, находящихся в равновесии друг с другом, рав-

ны. Функциональные соотношения для таких частных случаев делят диаграмму на области преобладания того или иного процесса коррозионного окисления. Точкам, расположенным в той или иной области преобладания, соответствует равновесное сосуществование двух или более различных ионов в растворе, но активность одного из ионов в данной области больше активности другого иона. Например, на диаграмме состояний системы Fe – H<sub>2</sub>O (с образованием гидратированных окислов железа) существует критериальный уровень 4 (рис. 53), соответствующий равенству активностей ионов Fe<sup>2+</sup> Fe<sup>3+</sup>. Уравнение этого критериального уровня имеет вид:

$$V_{\text{обр}} = 0,771 \text{ В} \quad (56)$$

Выше данного уровня расположена область преобладания ионов Fe<sup>3+</sup>, ниже – область преобладания Fe<sup>2+</sup>.

Полный комплекс уравнений равновесия системы железо – вода при 25° С в воздухомонасыщенной среде, используемый для построения Диаграммы Пурбе, приведен в таблице 37.

В целях проверки применимости Диаграммы Пурбе для анализа кинетики процессов коррозии трубной стали Н.П. Жуком [62] был выполнен комплекс расчетов величин изобарно-изотермических потенциалов образования разнообразных окислов железа, включая гипотетические и нестойкие формы (Fe<sub>2</sub> O, Fe O, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, FeO<sub>3</sub>, FeO<sub>4</sub>). Кроме того были найдены стандартные электродные окислительно-восстановительные потенциалы реакций, обратимых по катионному, анионному (при условии присоединения ионов водорода к атомам кислорода) и катионно-анионному (впервые для подобного рода реакций) составу окисной фазы. На основании этих данных и в соответствии с условиями построения Диаграммы Пурбе Н.П. Жук выполнил анализ условий существования системы железо – вода в границах соотношений потенциал – рН применительно к реальным условиям кинетики коррозионных процессов трубной стали. Результаты анализа показали, что области существования реальных известных продуктов коррозии трубной стали хорошо совпадают с границами областей термодинамической коррозионной устойчивости железа. Это подтверждает пригодность использования диаграммы Пурбе для решения кинетических задач коррозионных процессов труб-

ной стали в почвенных условиях. Аналогичным образом эта диаграмма может быть использована и для оценки как степени защиты при катодной поляризации стальных объектов, так и величины их остаточной скорости коррозии в этих условиях.

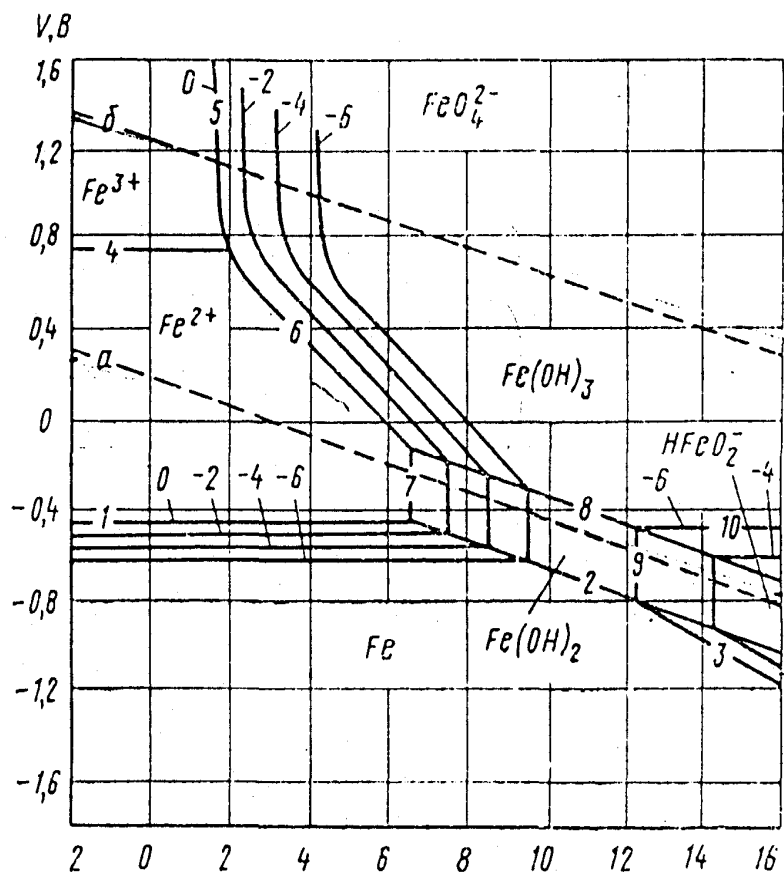


Рис. 53. Диаграмма  $V - pH$  для системы  $Fe - H_2O$  при  $25^\circ C$ ; гидратированная форма окислов.

Таким образом оценка остаточной скорости коррозии с использованием Диаграммы Пурбе может осуществляться следующим образом.

Для образцов корродирующей конструкционной (трубной) стали в пробах реальной коррозионной среды (грунта) снимают катодную поляризационную кривую и определяют изменение рН приэлектродного слоя электролита (рН – функцию на расстоянии не более 50 – 100 мкм. от поверхности стали при осуществлении катодной поляризации). Затем совмещает полученные таким образом графики для сходных значений плотности поляризующего тока на Диаграмме Пурбе. В результате совмещения получается кривая коррозионного равновесия (коррозионной стойкости) стали при ее катодной защите в реальных условиях. Диаграмма Пурбе, совмещенная с кривой коррозионного равновесия, представляет собой тройную диаграмму коррозионного состояния стали при условии ее катодной защиты в водном электролите (рис. 54). Скорость остаточной коррозии оценивают с учетом степени защиты, достигаемой при каждом конкретном значении поляризационного защитного потенциала.

Степень защиты определяют по тройной диаграмме коррозионного состояния, сравнивая существующее значение защитного потенциала с предельным значением потенциала термодинамического равновесия железа (стали) в водном электролите при одинаковых значениях рН приэлектродного слоя электролита:

$$P = \frac{J_{n.z.}}{J_{m.p.}}$$

где  $J_{п.з.}$  - поляризационный защитный потенциал.

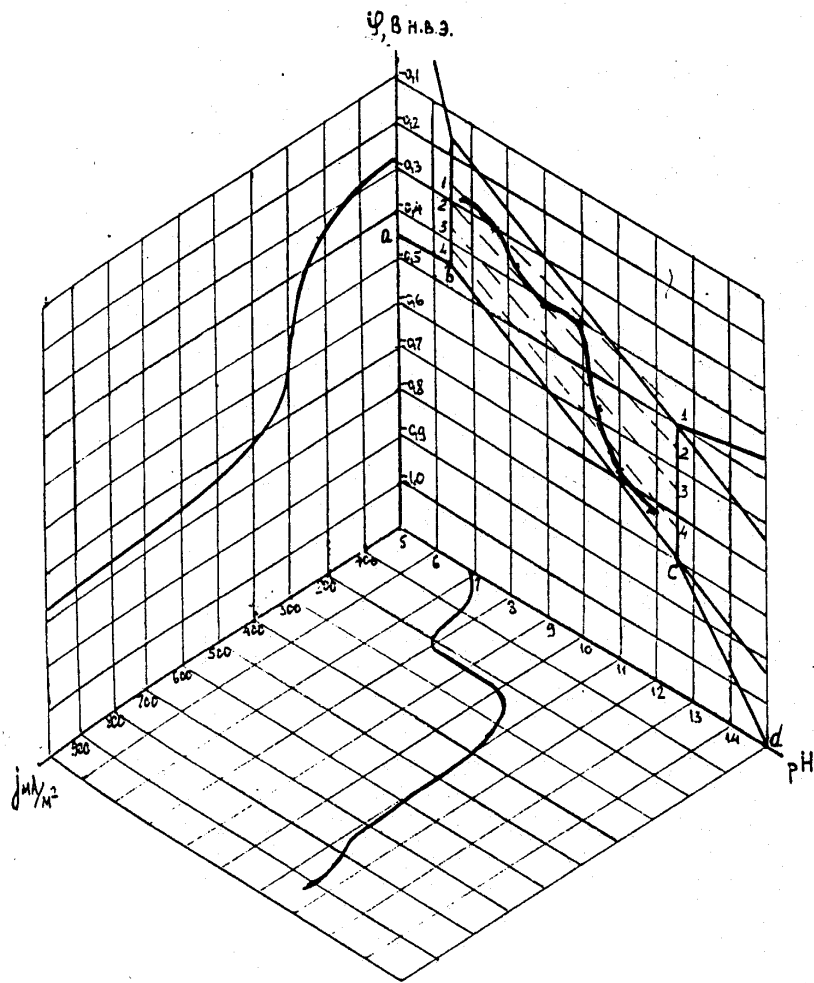
(по нормальному водородному электроду сравнения),

$J_{т.р.}$  - потенциал термодинамического коррозионного равновесия железа (стали) в водном электролите.

(по нормальному водородному электроду сравнения).

Таблица 37

Форма окислов		Равновесие	Уравнение равновесия
безводные	водны		
a	a	$H_2 = 2H^+ + 2e$ ( $p_{H_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ атм)	$(V_{H_2})_{обп} = +0,186 - 0,0591 \text{ pH, В}$
b	b	$2H_2O = O_2 + 4H^+ + 4e$ ( $p_{O_2} = 0,21$ атм)	$(V_{O_2})_{обп} = 1,218 - 0,0591 \text{ pH, В}$
1	1	$Fe = Fe^{2+} + 2e$	$(V_{Fe})_{обп} = -0,440 + 0,295 \lg a_{Fe^{2+}}, \text{ В}$
2	—	$3Fe + 4H_2O = Fe_3O_4 + 8H^+ + 8e$	$(V_{Fe})_{обп} = -0,085 - 0,0591 \text{ pH, В}$
—	2	$Fe + 2H_2O = Fe(OH)_2 + 2H^+ + 2e$	$(V_{Fe})_{обп} = -0,047 - 0,0591 \text{ pH, В}$
3	3	$Fe + 2H_2O = HFeO_2^- + 3H^+ + 2e$	$(V_{Fe})_{обп} = 0,493 - 0,0886 \text{ pH} + 0,0295 \lg a_{HFeO_2^-}, \text{ В}$
4	4	$Fe^{2+} = Fe^{3+} + e$	$V_{обп}^0 = 0,771 \text{ В}$
5	—	$2Fe^{3+} + 3H_2O = Fe_2O_3 + 6H^+$	$\lg a_{Fe^{3+}} = -0,72 - 3 \text{ pH}$
—	5	$Fe^{3+} + 3H_2O = Fe(OH)_3 + 3H^+$	$\lg a_{Fe^{3+}} = 4,81 - 3 \text{ pH}$
6	—	$2Fe^{2+} + 3H_2O = Fe_2O_3 + 6H^+ + 2e$	$V_{обп} = 0,728 - 0,1773 \text{ pH} - 0,0591 \lg a_{Fe^{2+}}, \text{ В}$
—	6	$Fe^{2+} + 3H_2O = Fe(OH)_3 + 3H^+ + e$	$V_{обп} = 1,057 - 0,1773 \text{ pH} - 0,0591 \lg a_{Fe^{2+}}, \text{ В}$
7	—	$3Fe^{2+} + 4H_2O = Fe_3O_4 + 8H^+ + 2e$	$V_{обп} = 0,980 - 0,2364 \text{ pH} - 0,0886 \lg a_{Fe^{2+}}, \text{ В}$
—	7	$Fe^{2+} + 2H_2O = Fe(OH)_2 + 2H^+$	$\lg a_{Fe^{2+}} = 13,29 - 2 \text{ pH}$
8	—	$2Fe_3O_4 + H_2O = 3Fe_2O_3 + 2H^+ + 2e$	$V_{обп} = 0,221 - 0,0591 \text{ pH, В}$
—	8	$Fe(OH)_2 + H_2O = Fe(OH)_3 + H^+ + e$	$V_{обп} = 0,271 - 0,0591 \text{ pH, В}$
9	—	$3HFeO_2^- + H^+ = Fe_3O_4 + 2H_2O + 2e$	$V_{обп} = -1,819 + 0,0295 \text{ pH} - 0,0886 \lg a_{HFeO_2^-}, \text{ В}$
—	9	$Fe(OH)_2 = HFeO_2^- + H^+$	$\lg a_{HFeO_2^-} = -18,30 + \text{pH}$
—	10	$HFeO_2^- + H_2O = Fe(OH)_3 + e$	$V_{обп} = -0,810 - 0,0591 \times \lg a_{HFeO_2^-}, \text{ В}$



**Рис. 54. Тройная диаграмма равновесия Fe – H<sub>2</sub>O**  
 для водных окислов железа (катодная область)  
 а б с d - уровень устойчивого состояния железа,  
 1 - 1 - уровень защиты 90%,  
 2 - 2 - уровень защиты 80%,  
 3 - 3 - уровень защиты 70%,  
 4 - 4 - уровень защиты 60%.

## **КОРРОЗИЯ ПОДЗЕМНЫХ ТРУБОПРОВОДОВ**

Системный сбор информации о коррозионных отказах на газопроводах проводится с 1958 г., на нефтепроводах - с 1970 г. За это время произошло 935 коррозионных отказов (причем 870 из них - по причине подземной коррозии наружной поверхности трубопроводов), что составляет 41,1% количества отказов по другим причинам. Внутренняя коррозия на магистральных трубопроводах явилась причиной 2,2.% отказов (табл.38).

Статистические данные показывают, что снижение надежности магистральных трубопроводов за последние 5 лет обусловлено в первую очередь коррозией – 39 % (в том числе: из-за брака изоляционных покрытий – 20%, нарушения правил эксплуатации электрохимической защиты - 19%) (табл.39).

Наибольшая доля коррозионных отказов - свыше 60%, наблюдалась в 1970-1972 гг. В дальнейшем количество отказов снижалось не только в относительных, но и абсолютных цифрах (табл.40).

Если в 1971-1975 гг. было 343 коррозионных отказа, то в 1976-1980гг. их зафиксировано 270 (т.е. в 1,27 раза меньше), а в 1981-1985гг. - 192 (или еще в 1,79 раза меньше). Абсолютные цифры не полностью характеризуют динамику коррозионных отказов, так как протяженность трубопроводов год от года увеличивалась. Как следует из табл. 40, удельное количество коррозионных отказов на 1000 км в год в 1976-1980 гг. уменьшилось по сравнению с периодом 1971-1975 гг. в 1,79 раза, а в 1981-1985 гг. – 3,12 раза.

Снижение коррозионных отказов явилось следствием совершенствования организации и технологии строительства трубопроводов, и их защиты от коррозии, роста уровня проектирования и эксплуатации. Значительно выросло качество изоляционных кладочных работ. Этому способствовало повышение качества изоляционных материалов, применение более совершенных машин и механизмов, интенсивное внедрение методов и приборов технологического и приемочного контроля. Если в 1966-1970 гг.



Таблица 38

Статистические данные по коррозионным отказам трубопроводов

Годы	Газопроводы			Нефтепроводы			Все трубопроводы							
	Все- го от- казов	В том числе по причине		Все- го от- казов	В том числе по причине		Все- го от- казов	В том числе по причине		Доля от- казов, %		Накопленное количе- ство отказов		
		наруж- ной корро- зии	внут- рен- ней корро- зии		наруж- ной кор- розии	внут- рен- ней кор- розии		на- руж- ной кор- розии	внут- рен- ней кор- розии	на- руж- ная кор- розия	внут- рен- няя кор- розия	Все- го	В том числе	
													наружная коррозия	внутрен- няя кор- розия
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
1958	1	-	1	-	-	-	1	-	1	-	100	1	-	1
1959	8	-	-	-	-	-	8	-	-	-	-	9	-	1
1960	15	1	-	-	-	-	15	1	-	6,7	-	24	1	1
1961	9	-	-	-	-	-	9	-	-	-	-	33	1	1
1962	5	-	-	-	-	-	5	-	-	-	-	38	1	1
1963	20	-	2	-	-	-	20	-	2	-	10	58	1	3
1964	50	-	5	-	-	-	50	-	5	-	10	108	1	8
1965	51	2	-	-	-	-	51	2	-	3,9	-	159	3	8
1966	18	1	1	-	-	-	18	1	1	5,6	5,6	177	4	9
1967	33	-	-	-	-	-	33	-	-	-	-	210	4	9
1968	17	-	-	-	-	-	17	-	-	-	-	227	4	9
1969	33	4	-	-	-	-	33	4	-	12,1	-	260	8	9

1970	55	21	2	130	90	-	185	III	2	6,0	I	445	II9	II
1971	72	43	5	71	48	-	143	91	5	64	3,5	588	210	16
1972	61	31	2	96	64	-	157	95	2	60	1,3	745	305	18
1973	70	35	3	45	17	-	105	52	3	49,5	2,9	850	357	21
1974	64	33	1	45	14	-	108	47	1	43,5	0,9	958	404	22
1975	71	31	5	31	11	-	102	42	5	41,2	4,9	1050	446	27
1976	84	41	6	39	11	-	123	52	5	42,3	4,9	1183	498	33
1977	106	68	5	25	6	-	131	74	5	56,5	3,8	1314	572	38
1978	70	48	1	22	4	-	92	52	1	56,5	1,1	1406	624	39
1979	69	33	-	23	6	-	92	39	-	42,4	-	1498	663	39
1980	81	27	13	22	1	-	103	28	13	27,2	12,6	1601	691	52
1981	89	35	2	18	1	-	107	36	2	33,6	1,9	1718	727	54
1982	52	22	3	18	1	-	70	23	3	32,9	4,3	1788	750	57
1983	76	40	3	16	1	-	92	41	3	44,6	3,3	1880	791	60
1984	87	34	3	24	1	-	111	35	3	28,8	2,7	1991	826	63
1985	99	38	2	25	6	-	124	44	2	35,5	1,6	2115	870	65
-----														
	1465	588	65	650	282	-	2115	870	65	41,1	2,2			

**Таблица 39**  
**Распределение отказов трубопроводов по различным причинам (за 5 лет)**

Причина отказа	Доля от общего количества отказов, %
Коррозия	39
Брак труб	20
Брак строительно-монтажных работ (в том числе около половины из-за дефектов сварных соединений)	20
Брак проектных решений и нарушения проекта и правил эксплуатации	10
Другие причины	11

электрохимическая защита (ЭХЗ) вводилась с большим опозданием (на 5-7 лет), то в 1976-1980 гг. строительство и ввод в эксплуатацию средств ЭХЗ осуществлялись одновременно со строительством и вводом в эксплуатацию трубопроводов.

Влияние 100%-ной электрохимической защиты и ремонта трубопроводов на снижение количества коррозионных отказов можно продемонстрировать на газопроводах ПО "Среднеазиатгаз", проложенных в весьма агрессивных засоленных грунтах (рис. 55).

Анализ коррозионных отказов на трубопроводах показывает (табл. 41), что основная доля отказов (78%) приходится на трубопроводы, проложенные в засоленных грунтах Средней Азии, Казахстана и Закавказья, а минимальное количество коррозионных отказов - в заболоченных грунтах Западной Сибири и севера европейской части страны (1,1%). Второе место по коррозионным отказам удерживают Украина, Северный Кавказ, Среднее Поволжье и Приуралье, где распространены черноземы и каштановые почвы (17,8% отказов) - рис. 56. В выделенных четырех почвенно-климатических регионах проложенные трубопроводы имеют различный средний возраст. Наиболее молодые - трубопроводы четвертого региона. Однако и в этом регионе целый ряд трубопроводов на момент статистического анализа имея возраст старше 15 лет.

Таблица 40

## Динамика коррозионных отказов на газопроводах и нефтепроводах

Показатели	Г о д ы .						
	1956 - 1960	1961 - 1965	1966 - 1970	1971 - 1975	1976 - 1980	1981 - 1985	1956 - 1985
Количество отказов по всем причинам	24*	135*	286*	615	541	514	2115
В том числе из-за коррозии:							
ед.	2	9	119	343	270	192	935
%	8,3	6,7	41,6	55,8	49,9	37,4	44,2
Из них из-за подземной коррозии:							
ед.	1	2	116	327	245	179	870
%	50	22,2	97,5	95,3	90,7	93,2	93,0
Протяженность трубопроводов, тыс. км	21	42,3	104,9	155,3	208,3	265	-
Удельное количество отказов по всем причинам в ед. на 1000 км в год	0,229	0,638	0,545	0,792	0,519	0,388	-
Удельное количество отказов по подземной коррозии в ед. на 1000 км в год	0,0095	0,0095	0,221	0,421	0,235	0,135	-

\* Статистические данные по нефтепроводам собраны с 1970 г.

Таблица 41

Распределение отказов по причине подземной коррозии по почвенно-климатическим регионам страны (за период 1974-1984 гг.)

Почвенно-климатические регионы	Общее количество отказов		В том числе на газопроводах	
	единиц	%	единиц	%
Средняя Азия, Казахстан, Закавказье (засоленные грунты)	351	78	321	77,5
Украина, Северный Кавказ, Поволжье, Приуралье (черноземы, каштановые почвы)	80	17,8	78	18,9
Нечерноземная зона:				
Центр европейской части СССР, Белоруссия, Прибалтика, Урало-Поволжье (подзолы)	14	3,1	12	2,9
Западная Сибирь и север страны (заболоченные грунты)	5	1,1	3	0,7

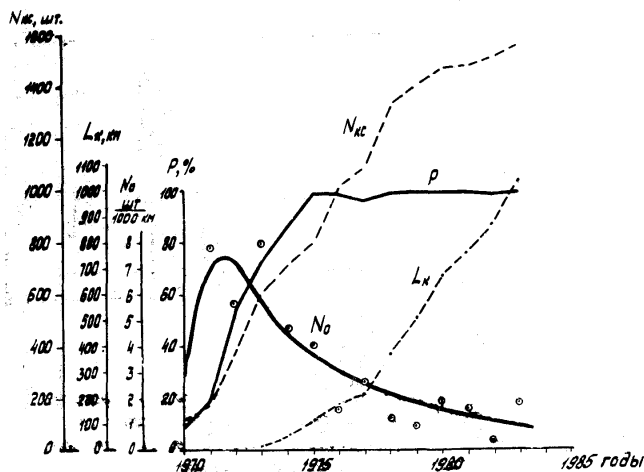


Рис. 55 Изменение во времени количества катодных станций  $N_{кв}$ ; суммарной протяженности газопроводов, отремонтированных капитально  $L_k$ ; количества коррозионных отказов  $N_0$ ; защищенности газопроводов  $P$  (по данным ПО «Средазтрансгаз»).

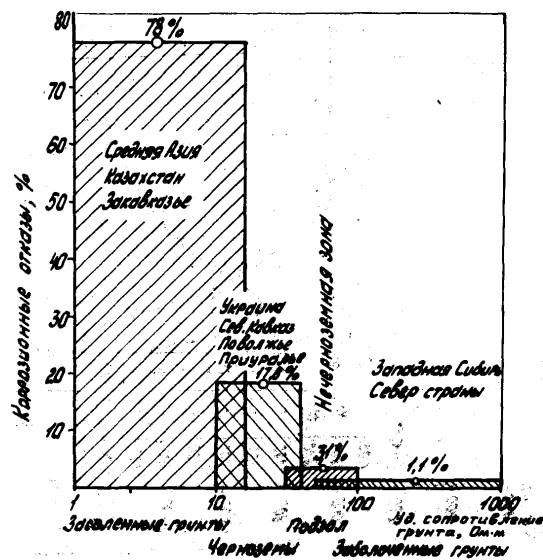


Рис. 56 Распределение коррозионных отказов по почвенно-климатическим регионам.

### V.I. Влияние различных факторов на скорость коррозии.

Статистические данные наиболее представительны для почвенно-климатических регионов Средней Азии, Казахстана и Закавказья. Поэтому для этих регионов стало возможным применение методов математической статистики и теории вероятностей для установления регрессионных зависимостей количества коррозионных отказов и скорости коррозии от различных факторов, влияющих на коррозионные процессы.

#### Влияние удельного электрического сопротивления грунта.

Величина удельного сопротивления грунта характеризует влажность, количество растворенных минеральных солей, диффузию кислорода и пр., т.е. дает оценку агрессивности грунтов. Как показали исследования ВНИИСТА и АзНефтехима, предсказывающая способность методов, основанных на использовании удельного электрического сопротивления, составляет 70%. Из данных, приведенных на рис. 57, следует, что в грунтах с удельным сопротивлением до 10 Ом.м происходит более 72.% отказов. При-

чем такая картина характерна для значительного ряда трубопроводов.

Часть отказов имеет место в грунтах высокого удельного сопротивления. Вероятно, что в высокоомных грунтах могут содержаться агрессивные включения с большой проводимостью, однако вероятность контакта их с металлом в дефектах изоляции уменьшается с ростом удельного сопротивления.

Хорошая корреляция между количеством коррозионных отказов и удельным электрическим сопротивлением грунта наблюдается по различным почвенно-климатическим регионам страны (рис. 56, 57). Степень минерализации грунтовых вод, в значительной мере определяющая удельное сопротивление грунта, зависит от количества осадков, величины стока рек, среднегодовой температуры и испаряемости осадков. В соответствии с этими показателями наблюдаются грунты высокой проводимости на юге страны и более низкой в северных регионах.

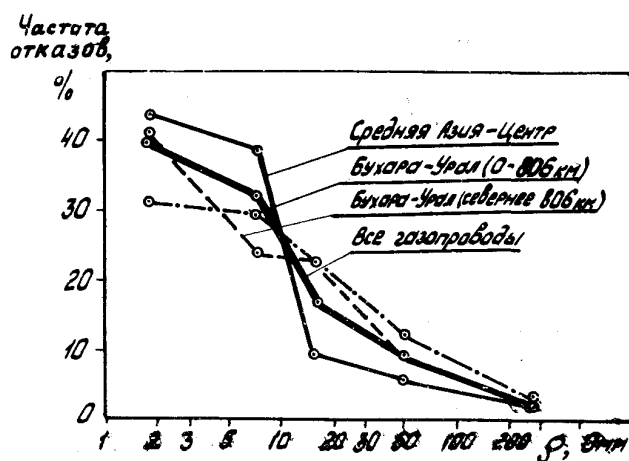


Рис. 57. Зависимость частоты коррозионных отказов от удельного электрического сопротивления грунта

### Влияние температуры транспортируемого продукта.

Повышение температуры с 20 до 80°C увеличивает скорость коррозии в 2,5 - 3 раза [64]. Статистика коррозионных отказов по-

казывает, что на участке газопроводов непосредственно около компрессорных станций (КС) по ходу газа количество отказов в 40 раз больше, чем на участках, удаленных от КС на 100 км. Причем, чем выше разность температур газа на входе и выходе, тем эта зависимость резче (рис.58). Уменьшение удельного количества отказов с увеличением расстояния от КС нельзя объяснять только одной температурой, так как одновременно изменяются (уменьшаются) давление в трубопроводе, турбулентность потока и вибрация. То есть уменьшение механических напряжений, в том числе многоциклового их изменений, ведет к снижению скорости коррозии и потока коррозионных отказов.

Влияние температуры сказывается в значительной степени на старении изоляционных покрытий, что ведет к увеличению неизолированной поверхности металла труб, контактирующего с агрессивной средой.

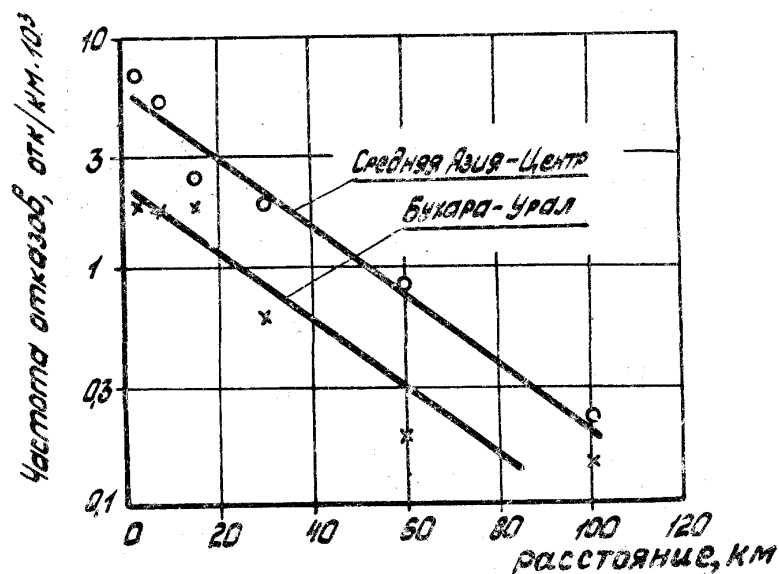


Рис. 58. Зависимость частоты отказов от расстояния до компрессорной станции (по ходу газа).



### Влияние состояния изоляционного покрытия.

Статистика коррозионных отказов полностью подтверждает вывод о том, что, чем более оголена поверхность металла, тем чаще происходят коррозионные отказы (рис. 59).

Вышеприведенная статистическая зависимость прослеживается не всегда. Есть и другая тенденция, на первый взгляд парадоксальная: чем лучше изоляционное покрытие, тем скорость коррозии выше, – если отсутствует электрохимическая защита. Эта тенденция проявляется в условиях действия блуждающих токов. Например, аммиакопровод Тольятти - Одесса имел сквозное коррозионное поражение уже на стадии пуска в эксплуатацию из-за неэффективной работы средств электрохимической защиты. Объяснение этому факту дает теория коррозии стали в гетерогенных условиях, разработанная на основе анализа системы «металл-изоляция-грунт». Немногочисленные дефекты изоляции малого размера обладают достаточно низким переходным сопротивлением, что обуславливает в местах их расположения высокую анодную плотность тока и высокую скорость коррозии, до 10 мм/год, трубопроводов в зонах блуждающих токов.

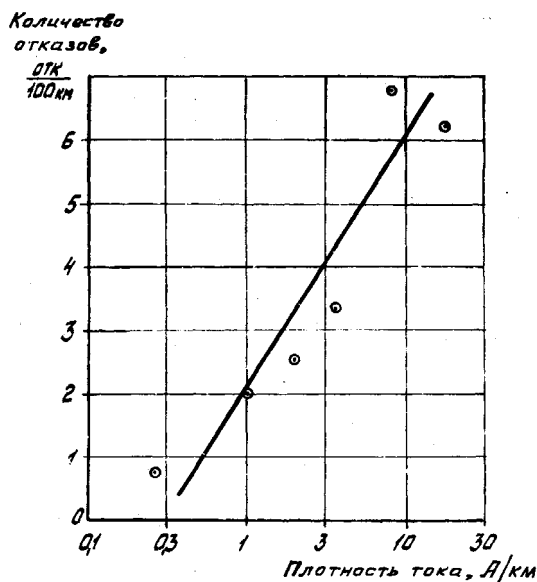


Рис. 59. Зависимость количества отказов от состояния изоляционного покрытия (плотности тока, необходимой для защиты).

## Распределение скорости коррозии подземных трубопроводов.

Статистические данные показывают, что вероятностная плотность скорости коррозии описывается экспоненциальным законом типа  $\ln P = A - V$ , где  $P$  – вероятностная плотность скорости коррозии;  $A$  – коэффициент,  $\gamma$  – скорость коррозии. При применении логарифмической шкалы по оси ординат график зависимости  $P = f(\gamma)$  имеет вид прямой линии (рис. 60).

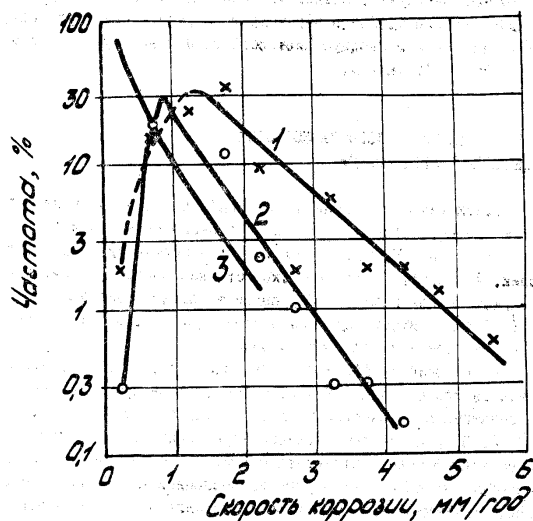


Рис. 60. Распределение скорости коррозии трубопроводов;  
1 - Средняя Азия - Центр; 2 - Бухара - Урал;  
3 - каверны на газопроводе Средняя Азия - Центр  
(данные обследования в шурфах).

Из этой закономерности вытекают следующие выводы:

1. Высокие скорости коррозии единичны, и, хотя с них начинается кинетика коррозионных процессов, поток отказов будет определяться меньшими и убывающими во времени скоростями коррозии.

2. В процессе обследования и оценки коррозионного состояния практически невозможно установить максимальное значение скорости коррозии, которое дает первый коррозионный отказ. Иными словами, выявленные язвы и каверны в металле покажут скорость коррозии меньшую, чем та, которая будет отмечена в первом кор-

розионной отказе. Это следует из сопоставления кривых I и 3 и объясняется масштабным фактором: площадь трубопровода, обследуемая с помощью шурфов, на несколько порядков меньше действительной площади трубопровода, а так как максимальная скорость коррозии - единичный факт, то вероятность его обнаружения при обследовании теоретически стремится к нулю.

Практический вывод из этого положения следующий: на поверхности трубопровода должна иметься коррозионная язва, более глубокая, чем обнаруженная.

## **V.2. Коррозионные отказы в Западной Сибири.**

Согласно статистическим данным по отказам, которые представляли Госгазтехнадзор и Главтранснефть, за анализируемый период имели место 9 отказов (табл. 41), причем большинство из них произошло на юге и западе Западной Сибири, где, как указывалось выше, имеются специфические условия.

Необходимо отметить самый северный коррозионный отказ на шлейфе УКПГ-2 промысла Медвежье в 1981 г., где скорость коррозии составила 1,06 мм/год.

Скорость коррозии, определенная по обнаруженным язвам, достигает 2 мм в год (промысел Игрим). Глубина коррозионных язв на шлейфах промыслов Медвежье и Вынгапур достигает 4 мм.

На территории Западной Сибири были организованы коррозионные станции, на которых длительное время экспонировались стальные образцы в условиях работы промысловых трубопроводов (табл. 42). Как видно из приведенных данных, максимальная скорость коррозии не превышает 0,45 мм/год, если глубина заложения образцов не менее 0,7 м. С увеличением глубины заложения растет влажность грунта и снижается скорость коррозии (табл. 42).

Важным фактором развития коррозионного процесса является температура: повышение температуры до определенной величины резко увеличивает скорость коррозии (рис. 61), которая на лабораторных моделях достигала величины 1,8 мм/год. Однако при этом нельзя не учитывать влияние времени на затухание коррозии из-за образования слоя продуктов коррозии, тормозящих деполяризацию.

Таблица 41

## Статистика коррозионных отказов трубопроводов в Западной Сибири

№ п/п	Наименование трубопровода, нитка, км	Диаметр, толщина стенки, мм	Год окон- чания строи- тель- ства	Дата отказа	Вид от- каза: разрыв Р, свищ С	Скорость коррозии, мм/год	Примечание
<u>Нефтепроводы</u>							
1	Томск - Омск - Новосибирск, П н, 831 км	720x8	1959	13.09. 1985 г.	Р	0,31	
2	Томск - Омск - Новосибирск, П, 613,3 км	720x8	1959	18.02. 1985 г.	Р	0,31	
3	Усть-Балык - Омск 782,1 км	1020x11	1967	25.02. 1985 г.	С	0,61	
4	Омск-Иркутск	720x8	1961	6.10. 1983 г.	Р	0,36	
5	Омск-Иркутск	720x8	1961	1978 г.		0,47	
<u>Газопроводы</u>							
6	Надым-Пунга-Н.Тура, П, 1049 км	1020x11	1974	30.05.85	С	1,0	Точечная коррозия до 1 мм
7	То же, 1046 км	1220x14	1974	30.04.85	Р	1,27	Коррозия раст- реск. под нап- ряжен.
8	То же, 1049 км	1220x11	1974	23.04.85	Р	1,0	
9	Игрим - Серов, 476 км	1020x11,2	1966	19.03.84	Р	0,62	Стоки со свалки

Оценивая особенности коррозии стали в Западной Сибири, следует отметить следующее:

1. Скорость коррозии в условиях эксплуатации подземных трубопроводов достигает 0,45 мм/год. В условиях циклически знакопеременных температур она со временем затухает, снижаясь в среднем до 0,2 мм/год.

2. Большое влияние на увеличение скорости коррозии оказывают техногенные или антропогенные факторы: отказ в Медвежье - сточные воды УКПГ-2; отказ на трубопроводе на Игрим – Серов - сточные воды со свалки увеличение в грунте концентрации минеральных солей до 2 г/л из-за разгерметизации промышленных водоводов, что явилось причиной уменьшения толщины стенки трубы на 1,5 - 3,5 мм.

3. Ряд промышленных трубопроводов, эксплуатировавшихся долгое время без защиты, тем не менее не имеет существенных коррозионных разрушений.

4. Возрастающий объем выкачиваемой из продуктивного пласта высокоминерализованной воды и плохая ее утилизация, а также положительные температуры эксплуатации трубопроводов резко изменяют внешнюю среду, усиливая ее коррозионную активность.

5. Наибольшие коррозионные поражения на трубопроводах обнаружены в зоне контакта грунт (вода) - воздух.

6. В большинстве случаев для защиты от подземной коррозии трубопроводов в Западной Сибири необходима комплексная защита, сочетающая изоляционные покрытия и катодную поляризацию.

7. На трубопроводах, температура стенок и грунта вокруг которых в процессе эксплуатации не превышает минус 5°C, в грунтах невысокой коррозионной активности электрохимическую защиту можно не осуществлять (СНиП 2.05.06-85).

8. Противокоррозионную защиту промышленных трубопроводов осуществляют со стороны поверхности (внутренней или внешней), которая корродирует с наибольшей скоростью. При условии обеспечения проектного срока службы противокоррозионную защиту промышленных трубопроводов можно не осуществлять (ВСН 51-2.38-85 Миннефтепром).

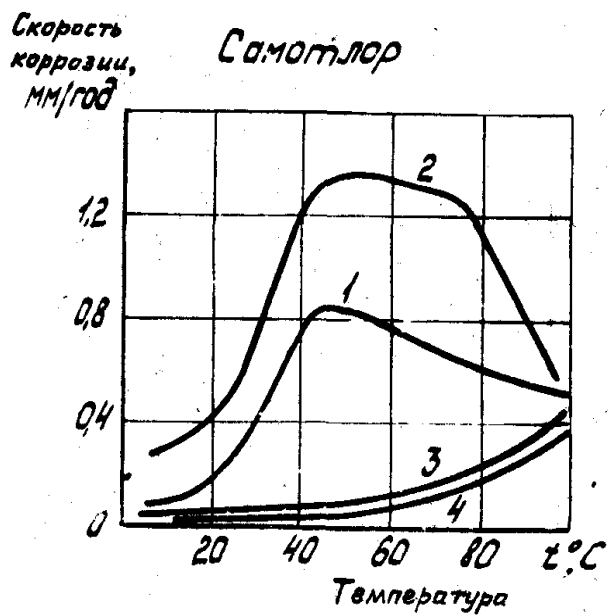
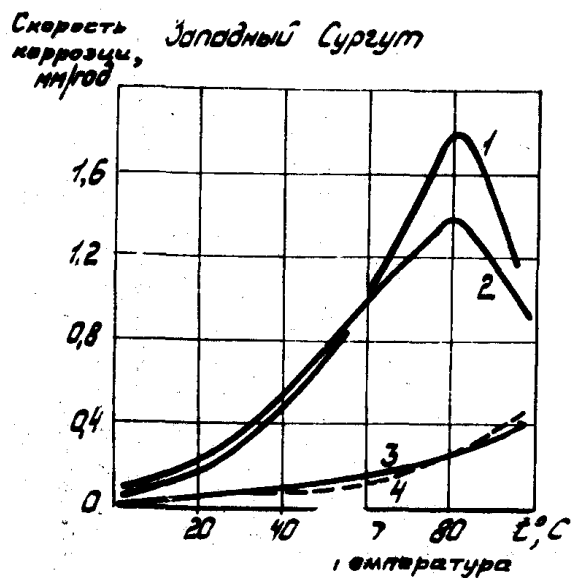


Рис.61. Влияние температуры на скорость коррозии стали в торфе разной влажности:  
 1 - 86; 2 - 80; 3 - 90; 4 - 95%

Таблица 42

Скорость коррозии стали в грунтах Среднего Приобья  
(по данным Гипротюменнефтегаза)

Грунты	Глубина заложения (до верхней образующей), м	Влажность грунта, вес. %	Максимальная скорость коррозии в язве, мм/год
Торф	1,0	94-80	0,1-0,2
	1,3	94-78	0,05-0,15
	1,5	93-78	0,02-0,10
Глина	1,0	36-13	0,02-0,45
	1,3	45-15	0,01-0,20
	1,5	55-18	0,01-0,20
Песок	1,0	23-15	0,10-0,40
	1,3	34-16	0,07-0,30
	1,5	35-18	0,05-0,25

### V.3. Коррозионная ситуация системы газопроводов СРГО-Запад.

Полуостров Ямал является одним из наиболее труднодоступных, малонаселенных и малоосвоенных районов Западной Сибири. и отличается суровым климатом. Низкие среднегодовые температуры воздуха и большие их амплитуды определяют в значительной степени формирование преимущественно отрицательных среднегодовых температур горных пород и, соответственно формирование многолетнемерзлых толщ грунта.

Многолетнемерзлые породы развиты в пределах полуострова практически повсеместно. Лишь в самых южных районах среди многолетнемерзлых толщ появляются островки талых пород, причем они распространены наиболее широко в пойме р. Обь. Мощность многолетнемерзлых пород в пределах полуострова Ямал изменяется в очень широком диапазоне; от 2-5 до 300-400 м, а местами и более. Районы с наибольшими мощностями (более 300 м) расположены в осевой, наиболее возвышенной части полуострова. Наименьшие мощности (менее 50 м) мерзлых пород характерны

для лайды и приустьевых частей пойм рек, впадающих в Карское море, а также в пределах морских террас, прилегающих к берегу моря.

Среднегодовые температуры многолетнемерзлых пород изменяются от 0-1°С на юге Ямала до минус 8 -11°С на севере полуострова.

На Ямале преимущественное распространение имеют пылеватые тонкозернистые пески и супеси с суммарной объемной льдистостью свыше 0,5. Развиты полигонально-жильные льды, реже - подземные пластовые залежи инъекционного льда в виде линя и штоков мощностью до 4-8 м.

Удельное сопротивление грунта изменяется в широком диапазоне от 10 Ом.м (прибрежные районы) до 10000 Ом.м (континентальные районы).

Глубина сезонного протаивания - от 0,4 - 0,6 м на торфяниках до 1,0 -1,5 м в минеральных грунтах.

Подземные воды просматриваются по их положению в разрезе мерзлых пород.

Надмерзлотные воды залегают очень неглубоко от дневной поверхности (0,2 + 1,0 м). Минерализация их незначительна (0,05 - 0,3 г/л), рН = 5 - 6,4.

Мерзлотные соленые воды широко развиты в западных и северных прибрежных районах Ямала. В толще многолетнемерзлых морских отложений с высоким сопротивлением зафиксированы слои различной мощности, залегающие на глубинах от 10 - 20 до 100 - 140м и характеризующиеся низким удельным сопротивлением (от 5 – 10 до 60 – 80 Ом.м), аналогичным сопротивлением пород, насыщенных солеными водами на побережье Карского моря их минерализация до 84 г/л.

Воды сквозных таликов развиты в низовьях почти всех рек Ямала, и особенно широко в долине р. Обь. Минерализация вод невысокая – 0,04-0,5 г/л.

Исследования ВНИИСТ показали, что электрохимзащита не требуется на трубопроводах, температура стенок и грунта вокруг которых не превышает минус 5°С. Рассматривая динамику изменения температуры транспортируемого газа Ямальского газопровода (рис. 62), можно установить, что такие условия круглогодично будут существовать на участке длиной 261 км (от 180 до 441 км), кроме того, на участке от 100 до 180 км будут только от-



рицательные температуры, среднегодовая величина которых ниже минус 5°C. Таким образом, участок длиной 341 км (более 77% газопровода) может не обеспечиваться электрохимической защитой.

В случае подземной прокладки газопровода на головном участке 0-65 км, где в зимний период (ноябрь - май) будут наблюдаться положительные температуры, может быть задействована система электрохимической защиты, включающая мощную катодную станцию с глубинным анодным заземлением в начале участка, протяженные протекторы из деформируемых магниевых сплавов и дополнительные локальные средства защиты: автоматические автономные катодные станции (после 5-10 лет эксплуатации газопровода).

#### **V.4. Внутренняя коррозия промышленных трубопроводов.**

В разное время на нефтяных промыслах Среднего Приобья промышленные трубопроводы выходили из строя в основном по причине внутренней коррозии (табл. 43).

Средняя скорость внутренней коррозии составляет около 2 мм/год и значительно превосходит скорость наружной коррозии. Поэтому все отказы на промыслах Среднего Приобья относят только за счет внутренней коррозии, хотя имеются данные об отказах на нефтяных промыслах и по причине наружной коррозии.

По данным Главтюменнефтегаза, за период 1973-1984 гг. на промыслах Среднего Приобья произошло 800 аварий. На ликвидацию одного разрыва нефтесборного коллектора затрачивалось в эквиваленте от 50 до 70 тыс. долларов. Ежегодное количество аварий на нефтесборных трубопроводах возросло с 90-100 в 1983 г. до 376 в 1984 г. Количество аварий на водоводах составляет -500-700 в год.

Для снижения аварийности необходимо применять действенные меры, так как выход из строя трубопроводов через 1-5 лет приносит огромные убытки их владельцам.

С целью предупреждения таких разрушений разработаны разнообразные меры:

1. Ингибиторная защита.
2. Изоляция внутренней поверхности труб пластмассами и стеклоэмалями.
3. Металлизация внутренней поверхности труб.
4. Технологические процедуры.

Эти методы прошли промышленную апробацию на нефтяных промыслах и показали высокую эффективность. Например, иногда только ингибиторы могут дать защитный эффект 80-85%, т.е. уменьшение скорости внутренней коррозии в 10-20 раз.

Широкое применение комплекса методов защиты от внутренней коррозии снижает ее скорость до 0,1-0,2 мм/год, однако в этом случае появляется необходимость защиты от почвенной коррозии.

**Таблица 43**

**Распределение отказов трубопроводов системы нефтесбора  
Главтюменнефтегаза по скорости внутренней коррозии.**

Скорость внутренней коррозии, мм/год	Относительное количество отказов, %
0-0,5	10,1
0,5-1,0	16,2
1,0-1,5	22,0
1,5-2,0	20,2
2,0-2,5	15,0
2,5-3,0	6,0
3,0-3,5	3,6
3,5-4,0	2,5
4,0-5,0	3,1
5,0-10,0	1,3

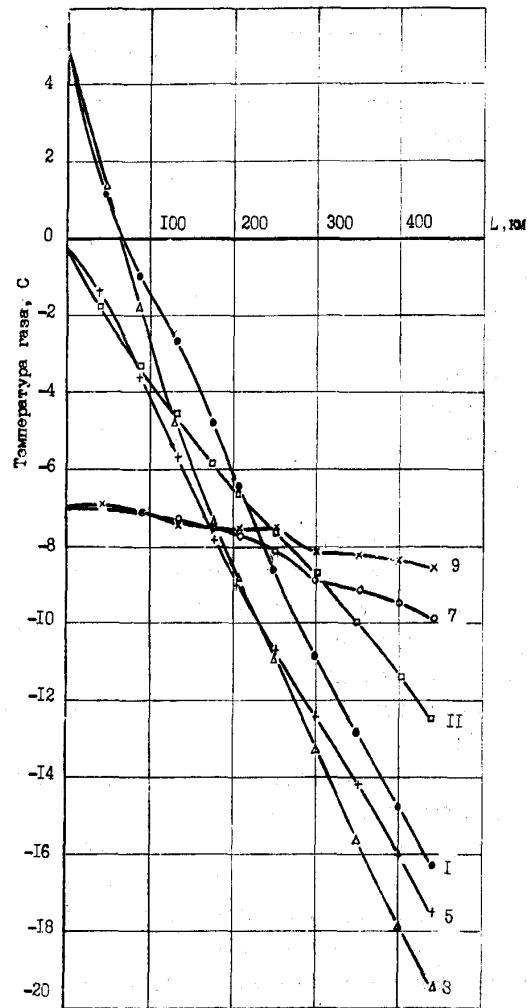


Рис.62. Изменение температуры газа по длине газопровода (L) на территории Ямального региона (по данным ВНИИСТА и Гипроспецгаза): 1,3,5,7,9,11 - месяцы года.

## **СТРЕСС-КОРРОЗИЯ ПОДЗЕМНЫХ ГАЗОПРОВОДОВ.**

### **V1.1. Условия формирования коррозионных трещин.**

Физико-химическое разрушение стальных конструкций и сооружений происходит в результате деструкции их металла, проявляющейся в двух основных формах - электрохимической коррозии и трещинообразовании. Первая из них давно уже стала привычной и механизм ее получил солидное научное обоснование. В отличие от нее растрескивание конструкционных и, особенно, трубных сталей вызывает многочисленные дискуссии по поводу кинетики этого процесса. Коррозионное или водородное охрупчивание, коррозионное растрескивание под напряжением, водородное растрескивание, межкристаллитная (транскристаллитная) коррозия - такие разнообразные наименования получил процесс трещинообразования в стали, находящейся в коррозионно-активной среде. В последнее время к ним добавился еще один термин - стресс-коррозия, которым нарекли многочисленные случаи разрушения котодно защищаемых подземных трубопроводов (в основном - газопроводов) в результате образования на их внешней поверхности множественных мелких трещин, сливающихся в итоге в крупную магистральную трещину, приводящую к разрыву стенки трубы.

В соответствии с общеустановившимся пониманием стресс-коррозией (или коррозионным разрушением под напряжением) называют явление разрушения трубопроводов, возникающее в результате образования трещин в стенках труб и локальной коррозии трубной стали на поверхности этих трещин. Данное явление возникает при определенном обязательном комплексе следующих условий:

наличие в электролите грунта таких химических соединений, как бикарбонаты, нитраты, сульфиды, алюминаты, и наложения на трубопровод внешнего катодного поля, создающего на его границе с грунтом действующий потенциал в диапазоне  $-0,6 - -0,8$  В м.с.э.;

наличие в грунте избытка свободной воды и создание на границе трубопровод-грунт действующего катодного потенциала, модуль которого превышает 1,15В м.с.э.

Изучение процесса стресс-коррозии в течение всего периода существования этой проблемы базируется на осмысливании физических представлений о кинетике этого процесса и составлении модели его протекания.

Первые гипотетические модели кинетики этого явления были предложены для конструкционных, главным образом - легированных сталей [65-67], и стали объектом разнообразных разрушения стали на три основных формы - наводороживание, коррозионно-механическое и электрохимическое растрескивание. исследований, в результате которых появилось разделение трещинообразного

Вследствии принципиальной схожести механизмов этих проявлений трещинообразования, и, возможно, благодаря особенностям словоупотребления в английском языке, в литературных публикациях для рассмотренных моделей изучаемого процесса часто использовали один общий термин "стресс-коррозия". Так исторически сложилась ситуация, способствовавшая смешению понятий в определении изучаемого явления трещинообразования. Постепенно из всего многообразия форм трещинообразных разрушений сформировалось направление, изучавшее причины и механизм растрескивания стальных подземных высоконапорных трубопроводов, и разделилось на две основные области - внутреннее растрескивание труб, транспортирующих сероводородсодержащие продукты, и появление трещин на наружной поверхности труб, находящихся в коррозионной среде и получающих катодную защиту. Первая стала известна под общим названием сероводородное растрескивание, а вторая вначале получила условное наименование бикарбонатное растрескивание, которое вскоре трансформировалось в "коррозионное растрескивание под напряжением" (КРН), что представляет собой почти буквальный перевод английского термина "стресс-коррозия". Впервые в России наиболее подробно эта концепция была реализована в аналитическом обзоре И.С.Шпарбера [68]. Принимая в качестве концептуальной основы определяющее влияние наводороживания трубной стали, вызывающее ее стресс-коррозионное растрескивание, был предложен следующий механизм проникновения водорода в сталь (принятый согласно Д. Бокрису [65]).

1. Первая стадия - доставка доноров водород-ионов к поверхности трубы.

2. Разряд водород-ионов с образованием адсорбированных атомов водорода.

3. Молизация атомов водорода путем каталитической рекомбинации или электрохимической десорбции с последующим переходом в газовую фазу.

4. Внедрение адсорбированных атомов водорода в кристаллическую решетку стали.

Отмечено, что диффузия молекул и атомов водорода в сталь невозможна из-за их слишком большого размера [66].

Растворимость водорода при  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $P = 1\text{ кг/см}^2$  не превышает  $3 \cdot 10^{-8}$  атомов на один атом железа [69], что соответствует примерно  $2,7 \cdot 10^{-7}$  атомов H в элементарной ячейке кристаллической решетки стали. Однако при катодной поляризации она может увеличиваться многократно, достигая концентраций водорода, соответствующих давлениям в несколько тысяч атмосфер при высоких (до несколько сотен градусов) температурах [70].

Атомы водорода при переходе в кристаллическую решетку переходят в ионную форму, взаимодействуя с решеткой через электроны обобществленного электронного комплекса металла [68]. Диффундируя в решетку с достаточно большой, благодаря своим чрезвычайно малым размерам, скоростью, ионы водорода попадают в какую-либо имеющуюся в ней дислокацию (или другой внутренний коллектор) и задерживаются в ней. При этом они вновь отбирают электроны из общего электронного облака металла и переходят в атомарную форму. В дальнейшем здесь же может происходить и молизация водорода. Такой процесс продолжается до наступления равновесия, когда парциальное давление атомарного водорода в дислокации (коллекторе) достигает величины, соответствующей концентрации протонов в решетке и адсорбированных атомов водорода на наружной поверхности металла [68].

Таким образом, диффузия водорода в сталь может продолжаться длительное время до момента локальной деструкции кристаллической решетки с образованием микротрещин. В дальнейшем такие трещины могут сливаться, пока общий размер суммарного повреждения решетки не превысит критического значения, приводящего к макроскопическому разрушению стальной конструкции.

Обобщая современные представления об адсорбции водорода металлами, М.Смиаловский постулирует существование трех форм водорода в кристаллической решетке стали [70]:

1) протоны, растворенные в междоузлиях (вакансиях) кристаллической решетки ( $\alpha$ -фаза);

2) протоны, связанные электронами, перешедшими с атомов водорода на d-уровни атомов железа ( $\beta$ -фаза);

3) газ во внутренних полостях (дислокациях) металла, представляющих собой равновесную смесь атомарного и молекулярного водорода под высоким давлением.

Функциональную связь между давлением и температурой водорода в кристаллической решетке трубной стали описывает эмпирическая формула:

$$t = \frac{3 \cdot 10^3 - 0,62P}{\lg P - 2 \lg C + A} ,$$

где  $t$ ,  $P$  - соответственно, температура стенки трубы и давление содержащегося в ней водорода;

$C$  - концентрация водорода в стали;

$A$  - коэффициент пропорциональности (для рассматриваемых условий  $A=3,6$ ).

Из этого выражения ясно, что степень наводороживания стали контролируется растворимостью и диффузией в ней водорода, а также количеством, размерами и расположением (плотностью распределения в объеме металла) различного рода дислокаций в кристаллической решетке.

Контрольные расчеты показывают, что при содержании водорода в металле  $5 \text{ см}^3/100\text{г}$  при температуре  $20^\circ\text{C}$  локальное внутреннее давление в кристаллической решетке должно достигать  $17500 \text{ кг/см}^2$ , при  $300^\circ\text{C}$  оно снижается до  $880 \text{ кг/см}^2$ , а при  $600^\circ\text{C}$  не превышает  $17 \text{ кг/см}^2$ . Экспериментально были зафиксированы внутренние давления водорода в стали до  $1200 \text{ кг/см}^2$  при его содержании  $5,56 \text{ см}^3/100 \text{ г}$  и  $100-198 \text{ кг/см}^2$  при наводороживании в сероводородсодержащей нефти [71]. В то же время изучение дилатационного эффекта при электрохимическом наводороживании малоуглеродистой стали в серной кислоте с

мышьяковистыми добавками позволило зафиксировать пластические деформации, величина которых указывает на существование локального давления до  $10^5 \div 10^7$  кг/см<sup>2</sup> [70]. Состав электролитической среды оказывает значительное (как правило - решающее) влияние на интенсивность наводороживания трубной стали, вызывающего ее растрескивание. Значительное усиление этого процесса зафиксировано в присутствии соединений мышьяка, фосфора, селена, висмута, и, особенно, серы. Хотя в отсутствие сероводорода наводороживание в нормальных условиях было зафиксировано только при pH < 4, появление в электролите ионной комбинации  $H^- + HS^+$  расширяет этот диапазон до pH=1,5-11,5 [72]. При этом степень коррозионного влияния сероводорода значительно менее опасна, чем повышение интенсивности наводороживания трубной стали.

В сильно кислых растворах (pH=1,5-2,0) максимальная доля диффундировавшего в трубную сталь водорода составляла 4 % от общего количества восстановленного водорода. Добавление к ним реально заметного объема сероводорода повышало эту долю до 40%. Отмечена [69] чрезвычайно малая растворимость водорода в стали при обычной температуре и атмосферном давлении молекулярного водорода. Это подтверждает невозможность существенно наводороживание в электролитах при отсутствии торможения на стадии молизации. При прочих равных условиях интенсивность наводороживания стали в этом случае контролирует соотношение скоростей (объемов) разряда водородных атомов и молизации адсорбированных атомов водорода. Значительное облегчение стадии разряда приводит к наступлению момента, когда скорость этой стадии превышает скорость рекомбинации, как это видно из графиков рис.63 и 64. В результате она станет контролирующим фактором восстановления водорода и суммарное перенапряжение выделения водорода уменьшается. Примером может служить влияние сульфатовосстанавливающих микроорганизмов, в присутствии которых опасность наводороживания возникает уже при потенциале -0,95 В м.с.э. в отличие от потенциала -1,15 В м.с.э., являющегося предельно допустимым при катодной защите в обычных водных электролитах.

Принято считать, что у истоков формирования фундаментальных понятий в области "стресс-коррозии" (КРН) стоят такие зарубежные специалисты, как Р. Паркинс, Д. Фесслер и Э. Венд-



лер-Калш [73-75]. Действительно, каждый из них внес значительный научный вклад в понимание общего механизма стресс-коррозии. Р. Паркинс связал модели кинетики конструкционной стресс-коррозии с условиями протекания этого процесса на подземных трубопроводах. Д. Фесслер предложил и развил механизм стресс-коррозии в грунтах, насыщенных бикарбонатами. Э. Вендлер-Калш провела наиболее всестороннее изучение трещинообразования на трубопроводах в нитратных средах.

Отдавая должное зарубежным специалистам по стресс-коррозии, не следует в то же время забывать, что наравне с ними в тот же период в нашей стране весьма глубокие исследования в этой области вели отечественные ученые - коррозионисты, и в первую очередь Н.Д. Томашов, И. Л. Розенфельд, И.С. Шпарбер, Ф.Ф. Ажогин.

Принципиальная концепция механизма стресс-коррозии, высказанная Н.Д. Томашовым заключается в утверждении контролирующей роли наводороживания стали в процессе стресс-коррозии и дальнейшей механической природы коррозионного растрескивания, когда функции контроля переходят к соотношению действующих и предельно допустимых напряжений в кристаллической решетке стали.

В подтверждение высказанных соображений с помощью оригинальной методики замораживания и электрохимического моделирования условий протекания физико-химических процессов в вершине трещины [76] было установлено, что за счет локального гидролиза кислотность электролита в вершине трещины стального образца может повышаться до 3,0-3,5 единиц рН независимо от величины рН (вплоть до 10,5 единиц) в остальном объеме электролита в трещине [77]. При любых исходных значениях кислотности всего электролита и степени поляризации стального электрода в вершине трещины обеспечивается термодинамическая возможность выделения водорода, как это видно из графиков рис. 65, где экспериментальные точки располагаются на диаграмме Пурбэ на уровне потенциалов, более отрицательных, чем потенциал выделения водорода.

Чрезвычайно глубокий анализ кинетики стресс-коррозии выполнил И.Л. Розенфельд [78]. В результате он установил, что в случае общего затруднения доступа кислорода возможно наводороживание по аналогичному механизму, в первую очередь упроч-

ненных сталей, как при катодной, так и при анодной поляризации.

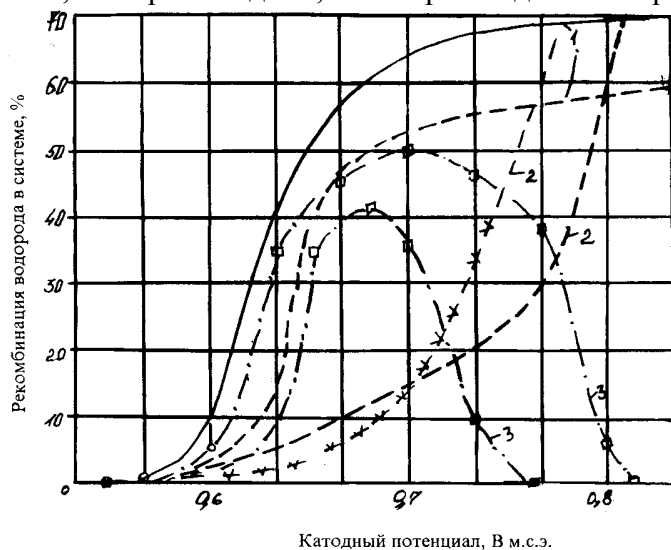


Рис. 63. Энергетические критерии опасности стресс-коррозии:  
 1 - деструкция водорода из бикарбоната, нитрата (---)  
 2 - восстановление свободного водорода, (диапазоны \*\*\*);  
 3 - концентрация ионизированного водорода при  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{NH}_4^+$  (-.-.-)

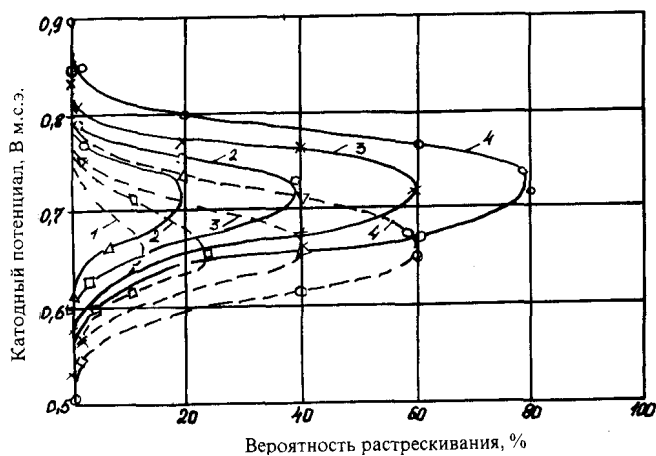


Рис. 64. Опасность стресс-коррозии в присутствии  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{NH}_4^+$   
 — -  $\text{HCO}_3^-$ ; - - - -  $\text{NH}_4^+$ ; 1,2,3 - как на рис.1

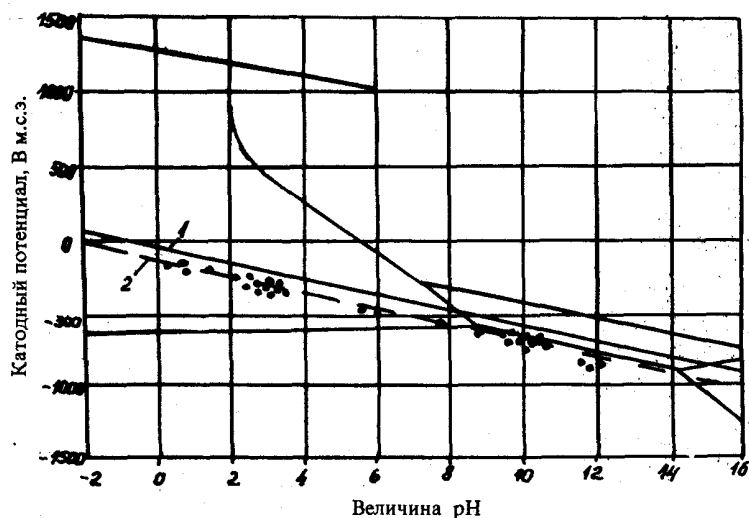


Рис.65. Условия наводороживания высокопрочной стали 4340 в 0,6 N растворе хлористого натрия при температуре 18 °С:  
1 - термодинамический уровень восстановления водорода;  
2 - экспериментальные данные.

Это дало ему основание для окончательного вывода о преимущественной роли водородного охрупчивания при коррозионном растрескивании трубных сталей в нейтральных электролитах. Такая точка зрения на механизм стресс-коррозии трубных сталей стала наиболее распространенной в научных трудах [77-81].

Принимая во внимание широкий охват и глубину предыдущих теоретически-экспериментальных исследований механизма стресс-коррозии, результаты которых в значительном объеме опубликованы в зарубежной и отечественной литературе [80,112,113], вызывают недоумение в некоторых случаях примитивные попытки поисков новых объяснений кинетики этого явления. Как правило, они основаны на использовании какого-либо одного очевидного фактора находятся в явном противоречии со многими другими условиями протекания коррозионных процессов в целом.

Рассматривая предложенную И.Л. Розенфельдом концепцию механизма стресс-коррозии, следует обратить внимание на ее основные положения. Суммарная величина скорости трещинообразования контролируется локальной концентрацией водорода в любой из дислокации кристаллической решетки. С учетом первого

закона Фика этот показатель диагностируется соотношением

$$C = C_0 \frac{\bar{y} - vt}{2\pi D} \exp\left[-\frac{v}{2D}(\bar{y} - vt) - \frac{vt^2}{4D}\right], \quad (58)$$

где  $C_0$  - концентрация водорода на границе сталь-электролит;  
 $D$  - коэффициент диффузии водорода в стали;  
 $\bar{y}$  - среднее расстояние от поверхности стали до дислокации;  
 $V$  - скорость движения границы раздела концентраций водорода;  
 $t$  - время протекания процесса наводороживания.

В условиях катодной поляризации появляется дополнительная сила кулоновского взаимодействия зарядов (положительного иона водорода и отрицательного стали трубопровода), которая придает дополнительный импульс движения диффундирующему иону водорода. Формально это эквивалентно увеличению скорости движения границы раздела и вызывает ускорение достижения критической концентрации  $C$ , вызывающей локальное механическое разрушение дислокации. Количественно влияние внешнего электрического поля может быть в первом приближении оценено эмпирическим линейным коэффициентом пропорциональности к вышеприведенному уравнению.

Функциональную связь между внутренним давлением водорода и его концентрацией в стали при различной температуре описывает следующее соотношение:

$$\lg C = 0,5(\lg P + A) - 0,31t^1(5 \cdot 10^3 - P), \quad (59)$$

где  $C$  - концентрация водорода в стали;  
 $P$  - давление водорода в стали стенки трубы;  
 $t$  - температура стенки трубы;  
 $A$  - коэффициент пропорциональности.

При основном торможении электрохимического выделения водорода на стадии рекомбинации на поверхности стали появляются

избыточные, по сравнению с условиями равновесия, адсорбированные атомы водорода, не успевшие молизоваться и стремящиеся диффундировать в металл.

В литературе приводятся различные данные о влиянии водорода на различные механические свойства трубной стали. Обычный приборный контроль показал независимость твердости от наводороживания [115]. С другой стороны сплав, включающий железо, никель, алюминий и медь в соотношении 57, 25, 15 и 3 % соответственно, показал увеличение твердости пропорциональное концентрации водорода в металле за счет возникновения локальных внутренних напряжений порядка 8-10 кг/мм<sup>2</sup>.

Наводороживание значительно ухудшает пластические свойства стали: снижает относительное удлинение и поперечное сужение в почти прямой пропорции от концентрации аккумулированного ею водорода. Ухудшение пластичности проявляется и в снижении допустимого числа перегибов (при циклическом нагружении) или степени скручивания до разрушения, которое может достигать 76-84 % [82].

У высокопрочных сталей, особенно, с хрупкой структурой (мартенситной, сорбитной, байнитной) наводороживание заметно снижает предел прочности.

Разнохарактерные результаты оценки влияния наводороживания на механические свойства трубных сталей, объясняют следующими причинами:

трудностью точного определения концентрации водорода в стали в требуемый момент времени;

неравномерностью распределения водорода по сечению стенки трубы;

весьма сложным характером влияния состава и структуры стали на склонность ее к водородному охрупчиванию;

зависимостью ряда механических свойств от скорости деформации в процессе механической нагрузки.

Ухудшение механических свойств стали при наводороживании вызывает ее растрескивание, которое квалифицируют как "водородное" или "стресс-коррозионное". При кратковременной статической нагрузке снижается пластичность стали и ее сопротивление разрыву.

Длительное действие такой нагрузки приводит к снижению

прочности и замедленному разрушению стали. Циклическая нагрузка в условиях наводороживания снижает выносливость стали и вызывает ее усталостное разрушение.

Диагностирование скорости трещинообразования трубной стали в условиях наводороживания при стресс-коррозии осуществляют в ряде случаев по среднему времени до разрушения образцов. Так для стали ASTM A517F в дистиллированной воде, насыщенной сероводородом, были получены данные, приведенные на рис. 66.

Исследования, проведенные в работе [83], позволили установить соотношение между концентрацией водорода в стали и степенью ее охрупчивания (рис. 67). Увеличение относительной степени охрупчивания (относительно объема поглощенного сталью водорода) соответствует повышению склонности стали к растрескиванию. Аналогичная зависимость была установлена и в отношении снижения сопротивления стали разрыву.

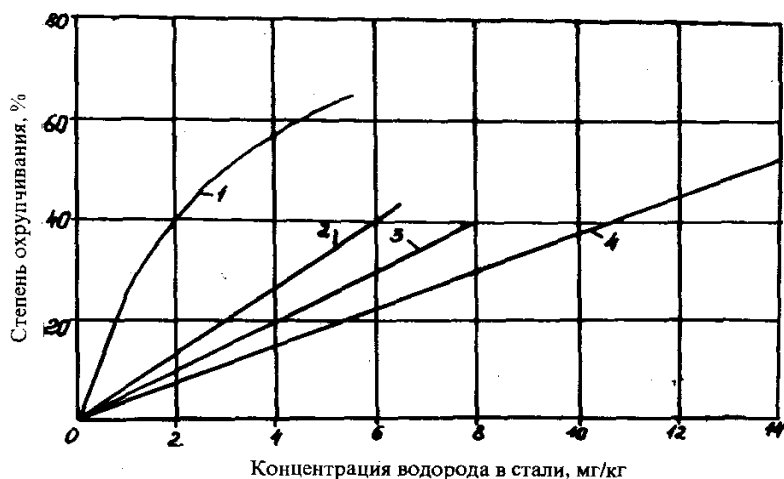


Рис. 66. Стойкость трубных сталей к охрупчиванию:  
1 - HT 80; 2 - HT 70; 3 - HT 60; 4 - SM 41

Внешние условия, характеризующие электролитическую среду, не по всем показателям адекватно связаны со скоростью трещинообразования при стресс-коррозии. Так, величина pH в кислом диа-

пазоне почти не влияет на эти показатели (рис. 68). В связи с таким положением безусловное предпочтение при диагностике скорости трещинообразования следует отдать комплексной оценке факторной значимости внешних условий протекания стресс-коррозии.

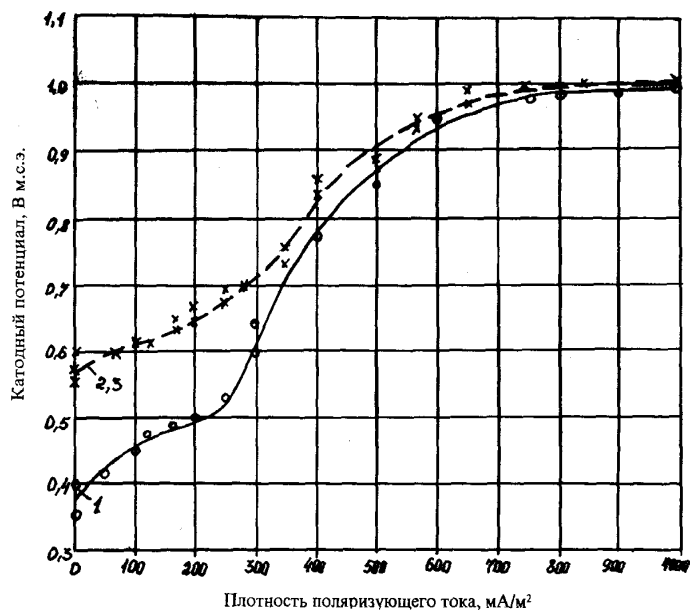


Рис. 67. Поляризационные кривые трубной стали в присутствии  $\text{HCO}_3^-$   
 1 -  $C=100$  мг/л; 2 -  $C=300$  мг/л; 3 -  $C=450$  мг/л

Стойкость трубных сталей к стресс-коррозионному растрескиванию при изменении pH среды показана на рис. 68, из которого видно, что pH-функция полностью повторяет характер поляризационной кривой, реализуемой на стальном электроде при катодной защите. Это является убедительным подтверждением контролирующей значимости процесса наводороживания по сравнению с коррозионным процессом в общем комплексе стресс-коррозионного влияния внешней среды, насыщенной промоторами водорода, активными в диапазоне действующих потенциалов.

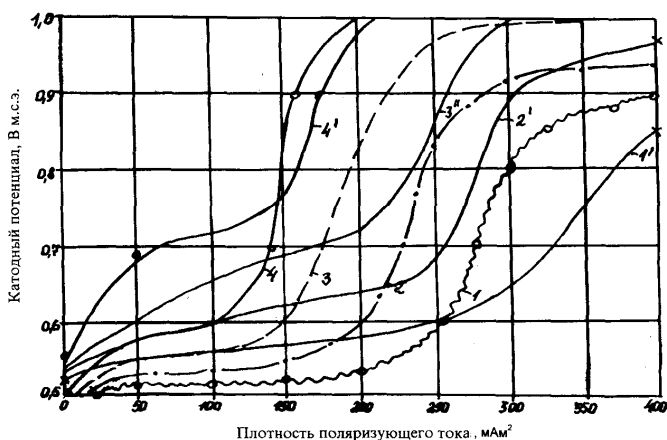


Рис.68. Поляризационные кривые трубной стали в присутствии  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{NH}_4^+$ :  
 1,1' - присутствие ионов; 2,2' - малая концентрация;  
 3,3' - слабая концентрация; 4,4' - концентрированный раствор.

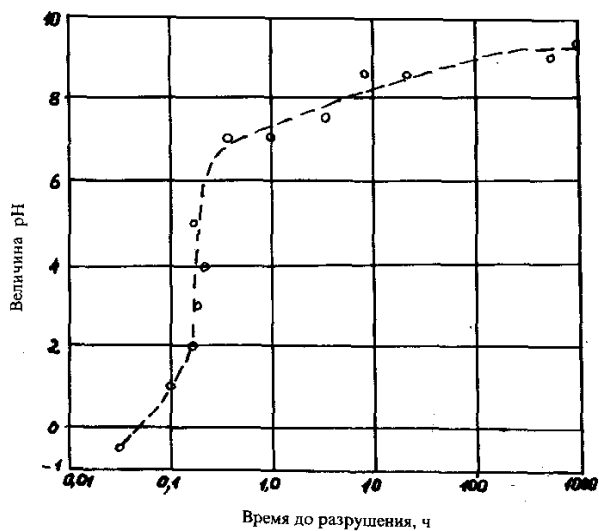
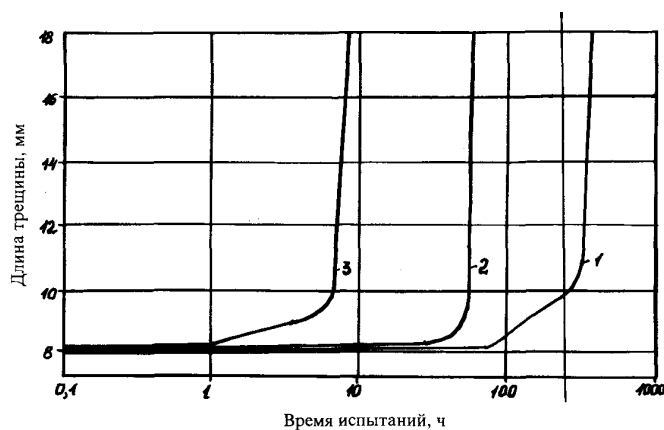


Рис.7. Стойкость трубной стали к растрескиванию в 5 % хлористом натрии с 1800 мг/л сероводорода

Катодная поляризация оказывает неоднозначное влияние на скорость трещинообразования. При малых исходных скоростях (не более  $10^{-2}$ ,  $1,3 \cdot 10^{-2}$ ,  $2 \cdot 10^{-2}$  и  $6 \cdot 10^{-2}$  мм/ч для сталей 4 x 1,4 x 3, 4 x 6 и 4 x 13, соответственно), катодная поляризация в 200 –



500 мВ резко тормозит процесс растрескивания. Однако при увеличении начальной скорости трещинообразования такое благоприятное влияние постепенно затухает и при величинах более 1 мм/ч полностью перестает проявляться. Общая временная зависимость роста трещин показана на рис. 70 на примере стали 28 х 3СНМФВ. Водготовительной стадии, как по механизму локального растворения, так и по механизму водородного охрупчивания, может составлять сотни и тысячи часов, определяя время безотказной работы стального трубопровода в целом [84]. Как видно из графиков рис. 71, рост трещин в образцах из стали 28 х 3СНМФВ при напряженном состоянии в 42 кг/мм<sup>2</sup> в растворе хлористого натрия различной (от 0,005 до 5,0 Н) концентрации характеризуется тремя различными стадиями, для каждой из которых может быть принята квазистационарная скорость разрушения. На медленной стадии, продолжавшейся при экспресс-испытаниях около 450 ч, внешний вид стальной поверхности позволяет судить об истинном механизме процесса. Если работает механизм локального растворения, то значительная часть поверхности в месте образования трещины покрыта достаточно плотным слоем продуктов коррозии. Если же полностью преобладает механизм водородной хрупкости, то доля прокорродировавшей поверхности около устья трещины не превышает обычно 0,05, а сами продукты коррозии имеют характер пылевого налета.



**Рис.70.** Временная зависимость роста трещин в стали 28 X 3СНМФВ  
1 – С = 0,005 Н; 2 – С = 0,05 Н; 3 – С = 0,5 Н

Длительность быстрого периода трещинообразования во всех условиях составляла 3 - 4 ч, т.е. не более 0,5-1,0 % от общего времени процесса разрушения. При этих условиях скорости роста трещин на каждой из стадий составляли, соответственно, от 0,02 до 0,8 мм/ч и 2,6 мм/ч. Средняя же скорость трещинообразования установилась на уровне 0,04-1,56 мм/ч. Эти показатели можно считать эквивалентными реальной средней скорости трещинообразования около 2,2 мм/год.

## VI. 2. Кинетика катодного наводороживания трубной стали.

Изучая кинетику процессов наводороживания конструкционных сталей в присутствии карбонатов и сероводорода, Ю.Н. Михайловский с сотрудниками [85] установили функциональную связь между скоростью проникновения в сталь водорода и потенциалами катодной поляризации. Согласно принятому ими механизму ток диффузии водорода в сталь связан с объемной концентрацией ионов гидроксония в электролите и током катодной поляризации соотношениями:

$$J_H = K \sqrt{C_{H_3O^+}} \quad \text{при } E = Const$$

$$J_H = K_1 \sqrt{J_K} \quad \text{при } E - Var \quad (61)$$

где  $K$ ,  $K_1$  - константы пропорциональности.

В присутствии в электролите сульфат-ионов, способствующих изменению величин  $E$ , возрастающий предельный диффузионный ток восстановления водорода контролируется в соответствии с уравнением

$$J_K = \frac{FD_{H_3O^+} [H_3O^+]}{\delta} - \frac{FD_{HSO_4^-} [HSO_4^-]}{\delta}, \quad (61)$$

где  $\delta$  - толщина приэлектродного слоя, в котором происходит диффузия.

Экспериментальная проверка показала, что в присутствии протонодонорных анионов катодный ток и ток проникновения водорода возрастают в области диффузионного ограничения восстановления гидроксония. Электронейтральные и положительно заряженные протонодонорные образования увеличивают диффузионный поток водорода из электролита в сталь в области предельного диффузионного тока и «тафелевского» участка катодной поляризационной кривой. Диффузионный поток водорода при наличии в электролите комплексообразующих реагентов определяется протонодонорной способностью лиганда и возможностью образования лигандами устойчивых комплексов двухвалентных ионов железа с адсорбционной способностью лиганда на поверхности стали.

Исходя из развития механизма стресс-коррозии, предложенного Ю.Н. Михайловским, и роли, отведенной в нем ионам гидроксония, нельзя согласиться с точкой зрения Н.П. Глазова, высказанной им с сотрудниками в докладе на симпозиуме по стресс-коррозии [85], о возможности влияния на этот процесс в первую очередь за счет совершенствования изоляции и трубной стали и лишь затем путем оптимизации технологии катодной защиты. Противоречивость такой точки зрения заложена и в устанавливаемом ею требовании "недопущения неадгезированного покрытия и "карманов". Наличие таких дефектов изоляции может привести к стресс-коррозионному растрескиванию трубопровода только при условии его катодной защиты. В этом случае поляризационный потенциал в значительной степени затухает под отслоившимся покрытием и создает на поверхности трубы опасные зоны наводороживани, как это показано на рис. 71.

Следует обратить внимание еще на одну типичную ошибку, в ряде случаев характерную для исследований трещинообразования. заключающуюся в несоответствии классификации диагностируемых разрушений. В результате локальные трещины, возникающие в определенных условиях за счет электрохимических коррозионных процессов, принимаются за трещины стресс-коррозионного происхождения. Во избежание такой ошибки следует учитывать что первые из них имеют локальное расположение, достаточно четко выраженное расширенное устье и стабильно ориентирован-

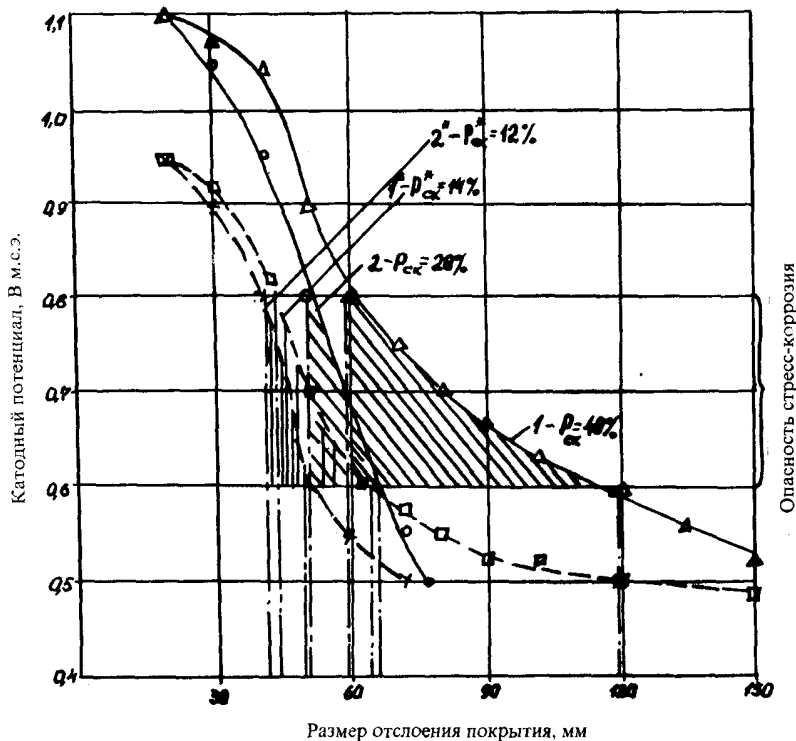
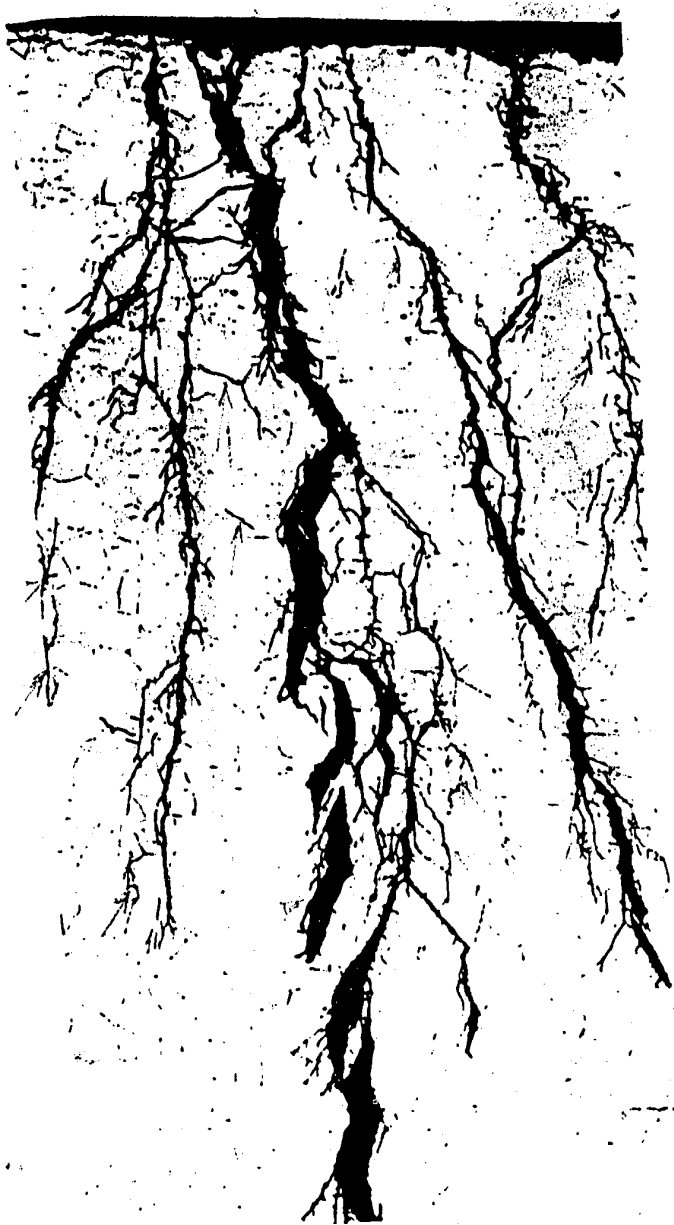


Рис.71. Зависимость распределения потенциала поверхности трубы от "степени шатровости" отслоения покрытия.  
 1 - "шатровость" 7-10%; 1\* - то же,  $\varphi_{пол}^{\circ}$  снижен на 150 мВ.  
 2 - "шатровость" 4-7%; 2\* - то же,  $\varphi_{пол}^{\circ}$  снижен на 150 мВ.

ное направление развития (рис. 72). В то же время трещинообразование в процессе стресс-коррозии приводит к образованию множественных трещин, которые на микрошлифах представляют разнообразные разветвления, часто в виде "слепых" трещин или полостей, как это видно на рис. 73. Кроме того, трудно найти логическое объяснение избирательности процессов электрохимической питтинговой и трещинообразной коррозии, развивающихся на поверхности трубы в непосредственной близости друг от друга и при одинаковых условиях, как это неоднократно имело место на аварийном участке газопроводов Краснотурьинского ЛПУ.



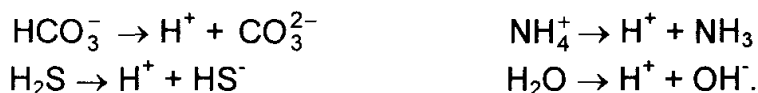
**Рис.72. Щелевая коррозия как развитие питтинга под влиянием хлоридов и органических кислот.**



**Рис.73 . Транскристаллитная стресс-коррозия с множественными зародышевыми слепыми трещинами**

Завершая ретроспективный анализ взглядов на механизм процесса стресс-коррозии, необходимо остановиться на оценке ее энергетических основ.

Исходя из описанной физической модели, рассмотрим энергетику, обеспечивающую реализацию каждой стадии и возможность перехода между ними. Для выделения свободных ионов водорода необходимо разорвать их связи в катионах и анионах или стабильно разложить молекулы сероводорода и воды [68]:



Энергия связи водорода в каждой из приведенных реакций находится в двух диапазонах: 0,45-0,80 и 1,20-1,40 эВ. Величина коэффициента корреляции энергии связи и напряженности внешнего электрического поля ( $K_3$ ) составляет 1,67 эВ/В н.в.э., что можно подтвердить используя известное соотношение для определения теплоты адсорбции водорода металлами [86]:

$$\delta Q = 2 \left( \frac{E_{\text{и}}}{K_{\text{H}_2\text{O}}} - \frac{|\Phi_{\text{м}}|}{K_3} \right) - K_{\text{т}}, \quad (62)$$

где  $E_{\text{и}}$  - энергия ионизации металла в воздухе;

$\Phi_{\text{м}}$  - потенциал металла в водном электролите;

$K_{\text{H}_2\text{O}}$  - коэффициент влияния водного электролита на энергию ионизации;

$K_{\text{т}}$  - коэффициент теплового эффекта реакции нейтрализации.

В этом случае потенциалы рассмотренных реакций лежат в интервалах 0,27 - 0,48 В н.в.э. и 0,72 - 0,84 В н.в.э., что соответствует потенциалам 0,59 - 0,8 В м.с.э. и 1,04 - 1,16 В н.с.э., соответственно. Как видно из приведенных соотношений, они повторяют диапазоны потенциалов опасности стресс-коррозии с относительной погрешностью 1-2 %.

Если взаимодействие ионизированного водорода с поверхностью трубопровода происходит при потенциалах большего модуля, то дальнейшее развитие процесса на этой стадии может про-

исходить двойко. Если скорость миграции ионов водорода в электролите грунта превышает скорость химической реакции его взаимодействия с окружающей средой, ион внедряется с большой кинетической энергией в толщу металла стенки трубы и все последующие события с ним качественно происходят по уже описанной схеме. Если же скорость миграции недостаточно высока, то дальнейшая трансляция водорода прекращается, так как размеры атома водорода (диаметр равен  $0,74 \div 0,92 \div 1,06 \text{ \AA}$  [66, 69, 70]) превышают размеры свободного пространства между узлами (диаметр атома железа  $2,52 \text{ \AA}$ , межцентровое расстояние узлов решетки  $2,87 \text{ \AA}$ ) кристаллической решетки (рис. 74).

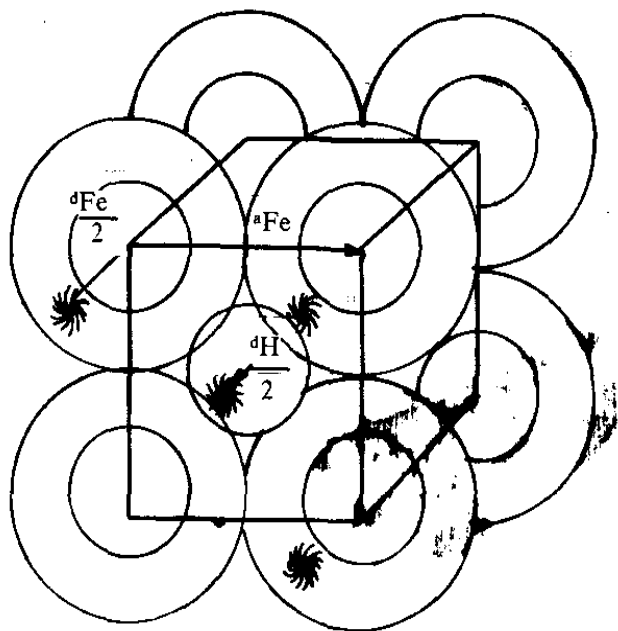


Рис.74. Взаимодействие ионов водорода с кристаллической решеткой железа.

$$d_{\text{H}}=0,74 \div 0,92 \div 1,06 \text{ \AA} \quad d_{\text{Fe}}=2,52 \text{ \AA}$$

$$a_{\text{Fe}}=2,87 \text{ \AA}$$



Завершение процесса в целом не требует дополнительных энергетических затрат и протекает по основным вероятностным законам. Наибольшую опасность представляет восстановление ионов водорода в стенке трубопровода.

Обычно в силу энергетических причин описанный процесс протекает вблизи поверхности трубопровода. Поэтому достаточно велика (более 50 %) вероятность быстрого раскрытия трещин и появления контакта коррозионного электролита грунта с их стенками. При этом опасность коррозионного разрушения стенок становится заметно выше, чем опасность коррозионного влияния той же среды на неразрушенную поверхность.

### **VI. 3. Механизм стресс-коррозионных разрушений.**

Существующие в настоящее время в практике методы диагностирования скорости трещинообразования трубной стали в условиях опасности стресс-коррозии в подавляющем большинстве носят эмпирический характер. В их основу положены результаты внутритрубной приборной диагностики, гидравлических испытаний на повышенных давлениях и статистического анализа информации по стресс-коррозионным отказам.

Анализируя коррозионные трещины, компания "Тьюбоскоп" подразделяет их на 5 категорий по степени потери толщины стенок труб: 1-я категория - 20-30 %; 2-я категория - 30-40 %; 3-я категория - 40-50 %; 4-я категория - 50-60 %; 5-я категория - 60-100 %. Обеспечение использования приведенной классификации реализуется с помощью ряда устройств дефектоскопии. Для газопроводов диаметром 1200 мм существуют 3 комплекса "Код-М", работающих на принципе магнитной дефектоскопии и имеющих чувствительность около 15 % толщины стенки. Для газопроводов диаметром 1400 мм закуплено у фирмы "Тьюбоскоп" 4 комплекта "Лайналог", включающие коррозионный и профильный снаряды и снаряд-шаблон, в которых использован принцип магнитной индукции датчиков намагничивания участка трубы. Для газопроводов других диаметров диагностические устройства подобного рода находятся в стадиях разработки или испытаний.

В целом применяемые в настоящее время отечественные методы и средства приборной диагностики пока не достаточно удовлетворяют необходимым требованиям. Кроме того, около

80 % газопроводов не приспособлены к проведению внутритрубной дефектоскопии, требуется проведение большого объема работ по их реконструкции и модернизации с привлечением значительных материальных, финансовых и технических ресурсов [86].

В сложившейся ситуации большое внимание целесообразно уделить анализу существующих и разработке новых расчетных методов диагностирования скорости стресс-коррозионного трещинообразования.

Концептуальные основы такому подходу заложены И.Л.Розенфельдом [78]. Согласно его определению коррозионным растрескиванием (КР) называют процесс-локального разрушения металла при одновременном воздействии на него механических растягивающих усилий и коррозионной среды. Такую оценку поддерживают многие отечественные и зарубежные ученые [67,77,112,86].

Процесс КР состоит из нескольких последовательных стадий: инкубационный (подготовительный) период;

когда напряженный металл под влиянием коррозионной среды образует концентратор напряжения (коррозионный дефект металла);

образование и рост трещины;

механический долом при достижении критических размеров общего повреждения.

Экспериментальные исследования стальных образцов при высоких напряжениях позволили сделать вывод о том, что высокопрочные стали, склонные к хрупкому разрушению, имеют в качестве наиболее медленной стадии КР, определяющей время безопасной эксплуатации, образование трещин, а не их рост.

Исходя из выказанного положения, наиболее широко при диагностировании трещинообразования применяли для испытания образцы с различными исходными усталостными трещинами. Г.Б.Кларк и Г.В.Акимов показали [113], что корреляция между данными, полученными различными экспериментальными методами диагностики, практически отсутствовала. Подобную информацию можно использовать только для качественного сопоставления стойкости сравниваемых сталей против трещинообразования при стресс-коррозии, а не для диагностирования реальных скоростей этого процесса. Аналогичную оценку можно распространить и на ускоренный метод диагностических испытаний на КР гладких

образцов в коррозионной среде при деформации с постоянной малой ( $10^{-4} - 10^{-6} \text{с}^{-1}$ ) скоростью.

Длительное время полагали, что изучение механизма КР можно осуществлять, исследуя только влияние поляризации на скорость разрушения образцов при идентично стабильном нагружении. Такая позиция полагала, что в процессе стресс-коррозии контроль скорости разрушения имеет исключительно электрохимический характер, т.е. процесс протекает, в основном по механизму локального анодного растворения стали в вершине растущей трещины. Однако в условиях появления водородного охрупчивания стали при таком характере процесса анодная поляризация должна была бы снижать скорость роста трещин (СРТ), так как она способствует восстановлению ионов водорода. В то же время на практике такое соотношение влияющих факторов не наблюдается.

Впоследствии в ряде работ зарубежных авторов [81, 87, 88] была подтверждена альтернативная оценка механизма стресс-коррозии, которую до того в одной из работ высказал Н.Д.Томашов. Суть ее заключается в утверждении контролирующей роли наводороживания стали в процессе стресс-коррозии и дальнейшей механической природе коррозионного растрескивания, когда функции контроля переходят к соотношению действующих и предельно допустимых напряжений в кристаллической решетке.

Проверка справедливости высказанных положений реализована в экспериментальных работах с использованием непрерывного слежения за ростом трещин путем контроля электрического сопротивления и одновременной регистрации акустического спектра образца [89-90]. Результаты этих работ показали, что механизм разрушения связан с прочностью стальных образцов. Менее прочные стали подвергаются разрушению практически без появления сигналов акустической эмиссии, что дает основание предполагать, что, либо размеры механических микротрещин, накапливающихся в процессе разрушения, меньше предела чувствительности акустического прибора, либо разрушение протекает за счет локального анодного растворения металла в вершине трещины. Повышение прочности стали примерно на 15 % привело к появлению сигналов акустической эмиссии при быстром росте трещины, но до момента полного механического разрушения образца. Возможной причиной такого изменения может быть сочетание локального

анодного растворения стали в вершине трещины при ее зарождении и в начальный период с хрупким механическим (водородным) разрушением на развитой стадии процесса. Такое предположение совпадает с мнением ряда исследователей о возможности смены механизмов разрушения в процессе КР [91]. Испытание высокопрочных (с увеличением прочности не менее, чем на 30 %) сталей засвидетельствовало изначально хрупкое механическое разрушение коррозионной трещины. Полученные результаты нашли полное подтверждение при металлографическом анализе: при локальном анодном растворении трещины получили множественное макроветвление, а при водородном охрупчивании оно практически полностью отсутствовало.

При проведении экспериментальной диагностики СРТ были зафиксированы различные величины этого показателя: от  $10^{-4}$  до 20 мм/ч. Практическим значением обычно считали величину  $10^{-3}$  -  $10^{-2}$  мм/ч, после которой происходило быстрое, подобное лавинному, разрушение образца. Говоря об этих показателях следует иметь в виду, что они характеризуют чистый процесс деструкции кристаллической решетки, сопровождающийся локальным изменением геометрических координат образующих ее атомов железа. В реальных условиях этому процессу всегда предшествует подготовительная стадия накопления водорода в дислокациях и роста в них внутреннего давления. поэтому для конкретных конструкций, в том числе и трубопроводов, используют значения обобщенной СРТ, характеризующиеся значительно меньшими величинами на уровне 0,3-3,0 мм/год, т.е.  $3,5 \times (10^{-3} - 10^{-4})$  мм/ч, сопоставимыми со скоростями обычной почвенной коррозии.

Анализ кинетики развития стресс-коррозионных трещин показал, что она может быть описана с помощью известных моделей У. Мерсера и Т. Бакера. Одним из первых энергетически-эмпирическую расчетную методику диагностирования скорости трещинообразования предложил И.Г. Абдуллин [92]. В основу этой методики была положена модель развития трещины, включающая три следующие стадии:

- подготовку условий для протекания карбонатного коррозионного растрескивания;
- рост коррозионной трещины;
- механический долом.

Поскольку время третьей стадии много меньше продолжительности любой из первых двух, в расчете его не учитывали. В целом весь процесс подчиняется уравнению Аррениуса и аналитически его математическая модель имеет вид:

$$V_{\text{эт}} = \frac{\delta F(\tau)}{t - B}, \quad (63)$$

где  $V_{\text{эт}}$  - эффективная скорость роста трещины;

$t$  - время до разрушения;

$\delta$  - толщина стенки трубы;

$F(\tau)$  - энергетическая функция, подчиняющаяся условиям, по которым построен график, представленный на рис. 75.

$$F(\tau) = k \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right), \quad (64)$$

где  $k$  - нормирующий множитель;

$R$  - универсальная газовая постоянная;

$T$  - абсолютная температура;

$Q$  - эффективная энергия активации, определяемая по статистике отказов;

$B$  - доля времени первой стадии процесса;

$A$  - эмпирический коэффициент пропорциональности.

Как показал анализ статистических данных изученных коррозионных отказов, эффективная энергия активации составляет 11,2 кДж/моль. Величина энергетической функции в интервале температуры 0-70 °С изменяется в диапазоне от 0,18 до 1,7.

Расчетные скорости трещинообразования сталей Маннесман Х 65, 17Г1С и 15Г2С при средней температуре +50 °С составили 0,7-1,1 мм/год (средняя величина 0,85 мм/год), сталей 17Г2СФ и 14 Г2САФ при средней температуре +25°С - 0,4-0,7 мм/год (средняя величина 0,50 мм/год). Для труб, изготовленных из импортных сталей контролируемой прокатки группы прочности Х70 (Бергрор,

Валлурек), получены аномально высокие скорости трещинообразования порядка 1,7-3,1 мм/год (против ожидаемой 0,3 мм/год), несмотря на более низкую (около +15 °С) среднюю температуру эксплуатации трубопроводов. Средневзвешенное математическое ожидание для всех рассмотренных случаев дает теоретически-расчетное значение эффективной скорости роста трещин 0,83мм/год. При катодной защите внешнее энергетическое поле смещает потенциал трубопровода в сторону увеличения отрицательных значений, что повышает уровень свободной энергии химических соединений, растворенных в электролите грунта. В результате происходит разрыв внутренних связей водородсодержащих катионов и анионов с образованием свободных ионов водорода.

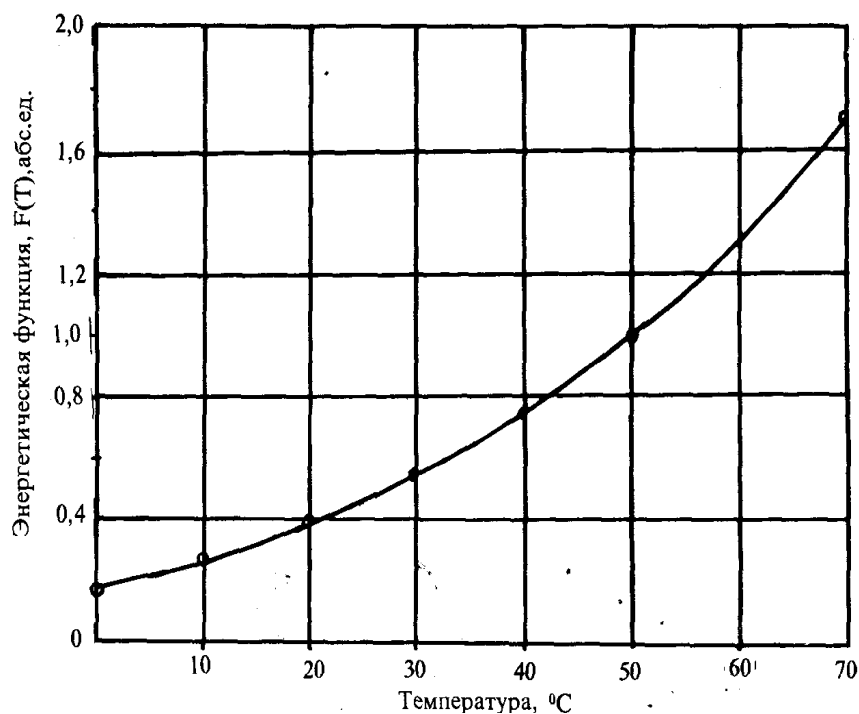


Рис. 75. Температурная зависимость энергия трещинообразования при стресс-коррозии

Первыми при потенциале  $-0,6$  В м.с.э. разрушаются нитраты. Затем при потенциале  $-0,7$  В м.с.э. наступает максимум разложения бикарбонатов. Потенциал  $-0,9$  В м.с.э. приводит к деструкции сульфидов, а при потенциале  $-1,12$  В м.с.э. полностью теряют термодинамическую устойчивость молекулы воды.

Стадия водородной деполяризации в интервале потенциалов  $-0,85/-1,1$  В м.с.э. обеспечивает адсорбцию и разряд ионов водорода на поверхности трубной стали, а при более отрицательных потенциалах происходит диффузия водорода в металл.

Таким образом, в диапазоне от среднего потенциала коррозии трубной стали  $-0,55$  В м.с.э. до максимально допустимого поляризационного потенциала катодной защиты  $-1,1$  В м.с.э. существует несколько областей состояния грунтовой среды и трубной стали. Интервал от  $-0,55$  до  $-0,6$  В м.с.э. соответствует началу процесса катодной защиты, обеспечивающему торможение общей и питтинговой коррозии на 30-40 %. В интервале  $-0,6 - -0,8$  В м.с.э. возникает реальная опасность стресс-коррозии за счет появления свободных ионов водорода, хотя обычные коррозионные процессы на поверхности трубной стали продолжают тормозиться на 40-60%. Интервал от  $-0,8$  до  $-0,85$  В м.с.э. снимает опасность стресс-коррозии и позволяет поднять общую степень защиты до 80%. В узком интервале  $-0,85 - -0,9$  В м.с.э. существуют идеальные условия катодной защиты, обеспечивающие торможение всех коррозионных процессов не менее чем на 90 %. Повышение модуля катодного поляризационного потенциала до  $-1,1$  В м.с.э. в присутствии ряда почвенных микроорганизмов вновь способствует появлению опасности стресс-коррозии за счет образования свободных ионов водорода из сульфидов. Степень защиты от обычной коррозии при этом увеличивается не более чем на 5 %. Дальнейшее катодное смещение потенциала трубопроводов, практически мало изменяя степень его защиты, вызывает резкий рост опасности стресс-коррозионного разрушения за счет лавинного разрушения молекул воды, особенно в сильно обводненных грунтах.

Таким образом весь диапазон изменения потенциалов трубопроводов при их катодной защите представляет собой "многослойный пирог" разной степени полезности и безопасности каждого "слоя" потенциалов.

Механизм коррозии железа представлен в таблице 44.

Таблица 44.

## Механизм коррозии железа

в кислой среде (Хойслер, 1958 г.)  $Fe \rightarrow Fe(OH)_{адс} \rightarrow Fe(FeOH)_{адс} \rightarrow Fe(OH)_{адс} + FeOH^+ + H^+ \rightarrow Fe^{2+} + H_2O \rightarrow$

в нейтральной среде (Кристиансен, 1961 г.)  $Fe + H_2O \rightarrow Fe(OH)_{адс} + H^+ \rightarrow FeOH^+ + 2e \rightarrow Fe^{2+} + OH^- \rightarrow Fe(OH)_2$

Потенциал, В м.с.э.	Состав электролитической среды					Энергия связи, эВ
-1,2	$Fe + H^+$			$H^+ \cdot H_2O + e \rightarrow H_{адс} \rightarrow H_{диф}$	$SiO_2 + 4H^+ + 4e \rightarrow Si + 2H_2O$	1,50
-1,1		$NH_3 + 2H^+ + 2H_2O +$	$(H_2O) \quad 2HCO_3^- \rightarrow$	$H_2SH_2OHS \rightarrow$	$2H^+ \cdot H_2O + 2e \rightarrow H_2 \uparrow + H_2O$	-1,33
-1,0				$+H^+$		1,16
-0,9	$Fe$	$+e \rightarrow NH_4OH$ $+H_2$	$2CO_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow H_2C_2O_4$ $+H_2$			1,60
-0,8	$Fe/Fe^{2+}$			$O_2 + 2H^+ + 4e \rightarrow 2OH^-$	$SiO_2/H_2O$	0,83
-0,7		$NH_4^+ \rightarrow NH_3$ $+H^+$	$HCO_3^- \rightarrow CO_3^{2-} + H^+$	$H_2S/H_2O$	$H_2(H_2O) \quad 2H^+ + 2e$	0,67
-0,6	$Fe/Fe^{2+}$ $+H^+$			микроорган- низмы	$pH=7$	$H_3PO_4 + 2H^+ + 2e \rightarrow H_3PO_3 + H_2O$
-0,5	$Fe/Fe^{2+}$	$NH_4^+$	$HCO_3^-$		$pH < 7$ $H_2O$	$H_3PO_4/H_2O$ 0,34

Состав электролитической среды



Наиболее опасная область потенциалов определяется в целом интервалом от  $-0,6$  до  $-0,8$  В м.с.э. с некоторыми отклонениями. По оценке фирмы "Нитто" (Япония) этот интервал составляет  $0,67-0,77$  В м.с.э. [93]. В то же время Э. Вендлер-Калш [73] и В.Швенк [94] (Германия) дифференцируют опасный интервал потенциалов с учетом окружающих условий, беря за основу обобщенную диаграмму состояний, предложенную Паркинсом. Критический интервал коррозионного растрескивания по данным Д.Фесслера [74] расположен между потенциалами  $-0,67$  и  $-0,81$  В м.с.э., достигая своего максимума при  $-0,77$  В м.с.э.

## ЛИТЕРАТУРА

1. ГОСТ 5272-50, Коррозия металлов, Терминология.
2. Томашев Н. Д., Теория коррозии металлов, Metallurgizdat, 1952.
3. Акимов Г. В., Теория и методы исследования коррозии металлов, Изд. АН СССР, 1945.
4. Акимов Г. В., Основы учения о коррозии и защите металлов, Metallurgizdat, 1946.
5. Клинов И. Я., Коррозия химической аппаратуры и коррозионно-стойкие материалы, Машгиз, 1954.
6. Бахвалов Г. Т. и Турковская А. В., Коррозия и защита металлов, Metallurgizdat, 1947.
7. Притула В. А., Защита подземных трубопроводов от внешней коррозии, Гостоптехиздат, 1948.
8. Притула В. А., Катодная защита трубопроводов и резервуаров, Гостоптехиздат, 1950.
9. Спиринов А. А., Кальман В. С., Салам-Заде М. М., Цекунов Н. А., Методика электрических исследований коррозионного состояния трубопроводов и кабелей, Азнефтеиздат, 1954.
10. Спиринов А. А., Цекунов Н. А., Салам-Заде М. М., Электрическая защита подземных металлических сооружений от коррозии, Азнефтеиздат, 1954.
11. Защита подземных металлических трубопроводов и кабелей от коррозии, Сборник под ред. В. Н. Мильштейна, Изд. Мин. ком. хоз. РСФСР, 1954.
12. Краткое руководство по защите подземных кабелей от коррозии, Связьиздат, 1938.
13. Притула В. А., Зависимость коррозионности почв от их сопротивления, «Нефтяное хозяйство», 1940, № 6—7.
14. Негреев В. Ф. и Аллахвердиев Г. А., Методы определения коррозионных свойств почв, Изд. АН АзССР, Баку, 1953.
15. Rabaté H., Corrosion bacterienne des métaux et alliage, Peintures, pigments, vernis, 1954, т. 30, № 7.
16. Роджерс В., Влияние свойств почвы на коррозию закопанной стали, Ind. and Engn. Chem., 1938, т. 30, № 10.
17. Притула В. А., Определение коррозионности почв, Горно-геолого-нефтяное издательство, 1934.
18. Seelmeyer, Über die biologische Eisenkorrosion, Werk-stoffe

- und Korrosion, 1953, т. 4, № 7.
19. Kulman E., Microbiological corrosion of buried steel pipe, Corrosion, 1953. т. 9, № 1.
  20. Cdark J., Microbiological corrosion. Oil and Gas J., 1954, т. 52, № 41.
  21. Притула А.Ф. и Притула В.А., Транспорт нефти, нефтяных продуктов и газа, ч. II, ОНТИ, Горнотопливная редакция, 1937.
  22. Михайлов М. И., Акуленок В. Н., Марченко А.Ф., Защита междугородных кабелей связи от коррозии, Связьиздат, 1953.
  23. Спиринов А.А., Кальман В. С., Салам-Заде М. М., Цекун Н. А., Методика электрических исследований коррозионного состояния трубопроводов и кабелей, Азнефтеиздат, 1954.
  24. Притула В. А., Кашеев А. А., Бобковский И. К., Коррозия подземных металлических резервуаров и трубопроводов и средства борьбы с ней, Промстройпроект, № 377, 1939.
  25. Цекун Н. А., О возможности использования данных коррозионности почвы по методу электролизера для оценки коррозионных условий свинцовых оболочек кабелей, Труды Азерб. индустр. инст., вып. 9, 1953.
  26. Притула В. А., Определение коррозионности почв методом Шлюмберже, «Коррозия и борьба с ней», 1941, № 1.
  27. Дорошеяко П. Г., Руководство по электрическим измерениям и защите трубопроводов от коррозии, вызываемой блуждающими токами, Гостоптехиздат, 1956.
  28. Рубеячик Л. Н.. Микроорганизмы как фактор коррозии бетона и металлов, Изд. АН Укр. ССР, 1950.
  29. Ringer F., Solution of cathodic protection interference problems, Corrosion, 1955, т. 11, № 3.
  30. Михайловский Ю. Н. и Томашев Н. Д., Электрохимический метод полевых исследований коррозионных свойств почв, Тезисы докладов Всесоюзного совещания АН СССР, Изд. АН СССР, 1956.
  31. Козин К. П. — Труды совещания по вопросам коррозии. Изд. АН СССР, 1940.
  32. Кротов И. В. — Труды совещания по вопросам коррозии. Изд. АН СССР. 1940.
  33. Кротов И. В.—Труды второй конференции по коррозии металлов. т. I. Изд. АН СССР, 1940.

34. Францевич И.Н., Хрущева Е.В., Францевич–Заблудовская Т.Ф.—Катодная защита магистральных газопроводов. Изд. АН УССР, 1948.
35. Ванников Н. В.—Коррозия и взрывы нефтепродуктовых резервуаров и нефтеперегонной аппаратуры, связанные с микробиологическими процессами. Гостоптехиздат, 1945.
36. Притула В. А. — «Нефт. хоз.» № 6—7, 1946.
37. Соловьев А. В.— Труды совещания по вопросам коррозии. Изд. АН СССР, 1940.
38. Мискарли А. К.—Изв. АзФАН СССР № 3, 1941.
39. Негреев В. Ф. и Мискарли А. К.—Изв. АН Азерб. ССР № 2, 1948.
40. Акимов Г. В.— Теория и методы исследования коррозии металлов. Изд. АН СССР, 1945.
41. Кротов И. В.—Подземная коррозия металлов и борьба с ней, Всес. хим. общ. им. Д. И. Менделеева, 1939.
42. Притула В. А. — Определение коррозионности почв. Горно-геологонефтяное изд., 1934.
43. Притула В. А.—Защита подземных трубопроводов от внешней коррозии. Гостоптехиздат. 1948.
44. Негреев В. Ф. и Соколова И. П.— II сборник трудов АзНИИ, 1936.
45. Соловьев А. В.—ДАН СССР, т. 27, № 2, 1940.
46. Негреев В. Ф.—Коррозия оборудования нефтяных промыслов и борьба с ней. Азнефтеиздат, 1951.
47. Розенфельд И. Л. и Акимов Г. В.—ДАН СССР, т. 67, № 4, 1949.
48. Францевич И. Н. и Францевич-Заблудовская Т. Ф.— ЖПХ, т. 22, вып. 8, 1949; «Украинский химический журнал», т. 14, вып. 2, 1949.
49. Притула В.А.—Транспорт нефти и газа. Гостоптехиздат, 1948.
50. Томашов Н. Д.—Коррозия металлов с кислородной деполяризацией. Изд. АН СССР, 1947.
51. Негреев В. Ф., Знайченко С. Г., Васильев И. Н.—„АНХ" № 4, 1950.
52. Притула В.А.—Катодная защита трубопроводов и резервуаров. Гостоптехиздат, 1950.
53. Томашев Н.Д.—Теория коррозии и защиты металлов. АН. СССР. М. 1960. 591с.

54. Акимов Г. В.—Основы учения о коррозии и защите металлов. Металлургиздат, 1946.
55. Denison J. A., Hobbs R. B.—Bur. stand. J. Res., 13, 125, 1934.
56. Uenlson J. A. — Bur. stand. J. Res., 17, 363, 1936.
57. Коррозия металлов, т. 2, перевод под редакцией доц. Скорчеллетти, Госхимиздат, 1952.
58. Эванс Ю.Р.— Коррозия, пассивность и защита металлов. ГНТИ, 1941.
59. Logan K. H., Koenig E. A.—Oil a. Gas J., № 27, 17/XI 1939.
60. Loyan K. H.— Oil a. Gas J, 21/IX 1939.
61. Нелаев И. П. Термодинамический метод оценки затухания коррозионных процессов в грунте. НТО "Коррозия и защита в нефтедобывающей промышленности". ВНИИОЭНГ, 1972, №2.
62. Жук Н. П.— Коррозия и защита металлов. Расчетн. Машгиз М. 1957, 331 с.
63. Жук Н. П.— Курс теории коррозии и защиты металлов. «Металлургия.» М. 1976, 472 с.
64. Влияние температурного фактора на кинетику почвенной коррозии трубопроводной стали. Труды ВНИИСТА. - М. : 1977, вып.40 (Авт.: Марченко А.Ф., Горелкина Л.А. и др.).
65. Д. Бокрис. Некоторые проблемы современной электрохимии. М., ИЛ., 1958, 272 с.
66. M. Smialowski. Hydrogen in Steel. Pergamon Press. London. 1961. 180 p.
67. И.О. Стеклов. Прочность сварных конструкций в агрессивных средах. М., Машиностроение, 1976, с.181.
68. И.С. Шпарбер. Сульфидное растрескивание стали и борьба с ним в нефтегазодобывающей промышленности. М., ВНИИОЭНГ, 1970, 121 с.
69. D. Ooyen, J. Fast. Acta Metallurgical. 1963. v. 11 N3. p. 211.
70. М. Смяловский, 3. Шклярская-Смяловская, Известия АН СССР, ОХН, 1954, N 2, с. 226.
71. Д. Уилсон и др. IV Международный нефтяной конгресс. Гостоптехиздат, 1956, т.8, с. 181.
72. И.С.Шпарбер, А.В.Шрейдер. В сборнике "Наводороживание металлов и борьба с водородной хрупкостью". Моск. дом НТЦ, 1968, с.101.
73. Э.Вендлер-Калш. Коррозионное растрескивания вследствие

- внутренних напряжений в подземных стальных трубопроводах. Информационный доклад, 1992, с. 22.
74. Д.Фесслер. Специфика коррозионного растрескивания трубопроводов под напряжением. Информационный доклад. 1085, с. 15.
  75. R.N. Parkins, S.B. Delanty. Transgranular stresscorrosion cracking of high-pressure pipelines in contact with near-neutral pH solution. 8<sup>th</sup> Symposium on pipelines research. AGA. Houston. August 26-29<sup>th</sup>. 1993. 10p.
  76. A. Sedriks, J. Green, D. Novak. Corrosion. 1971, N27. p.198.
  77. B. Brown. "Theory Stress Corrosion Cracking in Alloys". Brussels. 1971. 143p.
  78. В.А. Маричев, И.Л. Розенфельд. В сборнике "Коррозия и защита от коррозии". М., ВИНТИ, 1978, с.5-41.
  79. И.Л. Розенфельд, В.А. Маричев. Защита металла, 1974, N 10, с. 146.
  80. M. Pourbaix. Theory Stress Corrosion Cracking in Alloys. Brussels. 1971, p.17.
  81. M. Pourbaix. Journal Less-Common Metals. 1972, N 28, p.51.
  82. Р. Бастьев, Р. Амио. IV Международный нефтяной конгресс. Гостоптех издат, 1956, т.8, с.124.
  83. H. Ishizuka, K. Onishi. Japan Chemical Quarterly. 1967, v.31, N 2, p.30.
  84. И.Л. Розенфельд, В.А. Маричев. Защита металлов. 1974 N 10, с.146.
  85. А.П. Литовский, А.П. Назаров, Ю.Н. Михайловский. Защита металлов. 1993, т. 29, N 1, с. 122-129.
  86. В.В. Притула, В.П. Гусев, Л.И. Ульянова. Способ определения теплоты адсорбции водорода металлами. А. с. N 949467 1982.
  87. S. Smith, M. Peterson, B. Brown. Corrosion 1970, N 26, p.539.
  88. H. Bohni. Werkstoffe und Korrosion. 1975, N 26, s. 199.
  89. B. Cox. Corrosion. 1974, N 30, p. 191.
  90. H. Okada, K. Yukawa, H. Tamura. Corrosion. 1976, N 33, p.201.
  91. В.А. Маричев. Защита металлов. 1975, N 11, с.с.290, 423.
  92. И.Г. Абдуллин, А.Г. Гареев. Газовая промышленность, 1992, N 10, с. 18-20.
  93. "Нитто Денко Корпорейшн". Информационный обзор по вопросам стресс-коррозии, 1989, с. 11.

94. В. Бекман., В. Швенк. Катодная защита от коррозии. Справочник. 1984, с.71-73.
95. Артамонов В. С., Определение коррозионных свойств грунтов, «Заводская лаборатория», 1956, № 6.
96. Ершов И. М., Защита подземных сооружений от коррозии, вызываемой блуждающими токами, Трансжелдориздат, 1948.
97. Logan K., Soil corrosion, 1946.
98. Притула В. А., Катодная защита заводской аппаратуры, Госхимиздат, 1954.
99. Притула В.А., Транспорт нефти и газа, Гостоптехиздат, 1948.
100. Притула В. А., Катодная защита трубопровода от почвенной коррозии, Гостоптехиздат, 1945.
101. Притула В. А. и Вилкова Т. Р., К вопросу о максимальном защитном потенциале катодной защиты. Труды ВНИИнефть, вып. IV, Гостоптехиздат, 1954.
102. Притула В. А., Применение низкоомных вольтметров для коррозионных измерений, «Новости нефтяной техники. Нефтепереработка», 1954, № 6.
103. Притула В. А., Формула скорости местной коррозии, «Коррозия и борьба с ней», 1939, № 3—4.
104. Соловьев А. В., Доклады АН СССР, 1940 т. 27, № 2.
105. Цикерман Л. Я., Борьба с коррозией подземных металлических трубопроводов, Госстройиздат, 1951.
106. Притула В.А.—Коррозия и борьба с ней , №1, 1941.
107. Притула В. В. Опасность коррозионного разрушения и электрохимическая защита стальных подземных сооружений в условиях вечной мерзлоты. М., ОНТИ ВНИИСТа, 1970.
108. Зиневич А. М. Анализ качества строительства магистральных трубопроводов. - М.: ЦНТИиП при ВНИИСТе, 1984.
109. Внутренняя коррозия и защита трубопроводов на нефтяных месторождениях Западной Сибири. - М.: ВНИИОЭНГ, 1981 (Авт.:Маричев» Ф.Н», Гетманский М.Д., Тетерина О.П. и др.).
110. Мингалев Э. П., Кузьмичева О. Н., Маланичев Т. Д. Проблемы коррозии и защиты трубопроводов на нефтяных месторождениях Тюменской области. - М. : ВНИИОЭНГ, 1983.
111. Храмихина В.Ф. Исследование роли гальванических макропар в коррозии подземных металлических конструкций. Труды ВНИИСТа, вып.24. - М. : 1970.

112. Ф. Ф. Ажогин. Коррозионное растрескивание и защита высокопрочных сталей. М., Metallurgia, 1974, с.258.
113. В. Brown. Papers ASME. Metallurgia -10. 1969, 12 p.
114. В. А. Тимонин ФХММ, 1974, т.10, N 5, с.10.
115. Н. Vaughan, M. Morton. Iron Steel Institute. 1956, v. 182, p.389.
116. Труды Научно-технического совещания по защите трубопроводов и кабелей от коррозии, Госэнергоиздат, 1953.



## Содержание

<i>Предисловие</i> .....	3
<i>Введение</i> . Развитие науки о подземной коррозии.....	4
Глава первая. Общие понятия о коррозии.....	8
Глава вторая. Подземная коррозия.....	23
Глава третья. Оценка коррозионной агрессивности грунтов....	43
III.1. Определение коррозионной агрессивности грунтов...	43
III.2. Скорость почвенной коррозии.....	67
III.2.1. Электропроводность почвы как фактор коррозии....	70
III.2.2. Электролитический способ определения коррозионности почвы.....	76
III.2.3. Влияние химического состава водорастворимых солей в почве на коррозию.....	81
III.2.4. Влажность почв и коррозия.....	93
III.2.5. Потенциалы и поляризуемость стали в грунтах.....	101
III.2.6. Исследование кривых анодной и катодной поляризации стали в почве.....	107
III.2.7. Коррозионные гальванопары дифференциальной аэрации.....	113
III.3. Специфика оценки опасности подземной коррозии...	133
III.3.1. Истинная оценка коррозионной агрессивности грунта.....	134
III.3.2. Определение величины коррозионного тока при временном изменении температуры процесса коррозии.....	145
Глава четвертая. Кинетика почвенной коррозии.....	152
Глава пятая. Коррозия подземных трубопроводов.....	169
V.1. Влияние различных факторов на скорость коррозии...175	
V.2. Коррозионные отказы западной в Западной Сибири... 180	
V.3. Коррозионная ситуация системы газопроводов СРТО–Запад.....	184
V.4. Внутренняя коррозия промысловых трубопроводов.. 186	
Глава шестая. Стресс-коррозия подземных газопроводов.....	189
VI. 1. Условия формирования коррозионных трещин.....	189
VI. 2. Кинетика катодного наводороживания трубной стали.. 203	
VI. 3. Механизм стресс-коррозионных разрушений.....	210
Литература.....	219