

ачности и большое количество выпадающих осадков благоприятствуют длительному сохранению высокой влажности воздуха. Вследствие этого, а также пониженной в сравнении с субтропиками суммарной за год солнечной радиации (и, соответственно меньшим радиационным нагревом поверхности) реальное время существования тонких пленок электролита на поверхности металлов в тропиках больше. И, как правило, должен быть значительнее и соответствующий коррозионный эффект.

По результатам атмосферных коррозионных испытаний, проводившихся начиная с 1950-х годов в разных географических регионах земного шара, создана электронная база данных по коррозионной стойкости наиболее широко применяемых конструкционных металлов и сплавов (углеродистая сталь, цинк, медь, алюминий). Она содержит также и имеющиеся данные об окружающей среде в местах проведения атмосферных испытаний металлов. Уникальность созданной электронной базы прежде всего в том, что в ней впервые систематизированы многолетние коррозионные данные для широких интервалов изменения параметров окружающей среды, в том числе характерных для разных видов тропического и субтропического климата.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Стрекалов П. В., Михайлов А. А., Панченко Ю. М., Васильева Э. Г. // Коррозия: материалы, защита. 2005. № 3. С. 2.
2. Стрекалов П. В., Михайлов А. А., Панченко Ю. М., Васильева Э. Г. // Коррозия: материалы, защита. 2005. № 4. С. 2.
3. Southwell C. R., Bultman J. D. // In: Atmospheric corrosion. Ed. By W. H. Ailor. John Wiley and Sons. New York. 1982. P. 943.
4. Kucera V., Mattsson E. // In: Corrosion mechanisms. Ed. F. Mansfeld. M. Dekker. New York. Basel. 1987. P. 211.
5. Rendahl Bo. // Atmospheric corrosion and corrosion protection in tropical regions — Literature study. KI Rapport 1990: 4. 1990. 38 P.
6. Стрекалов П. В. // Защита металлов. 1993. Т. 29. № 5. С. 675.
7. Стрекалов П. В. // Защита металлов. 1993. Т. 29. № 6. С. 819.
8. Morcillo M., Almeida E., Marrocos M. et al. // In: 13th Int. Corros. Congr., Melbourne, Australia, Proceedings. Australasian Corrosion Association Inc. Clayton, Vic. 1996. V. 1. Paper 43.
9. Morcillo M., Almeida E. M., Rosales B. M. et al. Corrosion y proteccion de metales en las atmosferas de Iberoamerica // Eds., Programma CYTED, Madrid. Spain. 1998.
10. Ву Динь Вуй. Атмосферная коррозия металлов в тропиках. М.: Наука, 1994. 240 с.
11. ГОСТ 24482—80. Макроклиматические районы земного шара с тропическим климатом. Районирование и статистические параметры климатических факторов для технических целей.
12. Международный стандарт ISO 9223: 1992 (E). Corrosion of metals and alloys — Corrosivity of atmosphere — Classification.
13. Kucera V., Mikhailov A. A., Tidblad J. // Multipollutant effect of air pollutants on materials — modelling and verification. Swedish Corrosion Institute. Report C 2000—11. 2000.
14. Veleza L., Alpuche M. // In: Outdoor Atmospheric Corrosion, ASTM STP 1421, H. E. Townsend, Ed., American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, 2002. P. 48.

ОТРАСЛЕВЫЕ ПРОБЛЕМЫ КОРРОЗИИ

УДК 620.193

Сравнительная оценка коррозионной стойкости стальных труб с металлизационным алюминиевым покрытием

К. Р. Таранцева, В. С. Пахомов

Пензенская государственная технологическая академия
Московский государственный университет инженерной экологии

Статья поступила в редакцию 27.10.2005

Изучена коррозионная стойкость в условиях грунта труб из стали Ст3 с неуплотненным металлизационным алюминиевым покрытием и механически уплотненным новым оригинальным способом. Установлено, что механически уплотненные металлизационные алюминиевые покрытия на стали Ст3 обеспечивают надежную защиту труб от воздействия агрессивной среды в отличие от неуплотненных, пористость которых приводит к существенному снижению их защитных свойств.

В последние годы в России и за рубежом для защиты от коррозии стальных конструкций применяют алюминиевые металлизационные покрытия, которые помимо барьерно-изолирующих функций позволяют осуществлять также

электрохимическую защиту металла при наличии в покрытии сквозных дефектов, являясь в гальванической паре железо—алюминий анодом.

Алюминий обладает достаточно высокой коррозионной стойкостью и способен пассивироваться в присутствии многих анионов. В водных растворах, содержащих галоидные ионы, алюминий пассивен лишь до определенного потенциала, при котором пассивность нарушается.

Наиболее распространенными анионами, встречающимися в агрессивных средах, в том числе грунтах, являются хлориды. Литературные данные об электрохимическом поведении неуплотненных алюминиевых металлизационных покрытий в рас-

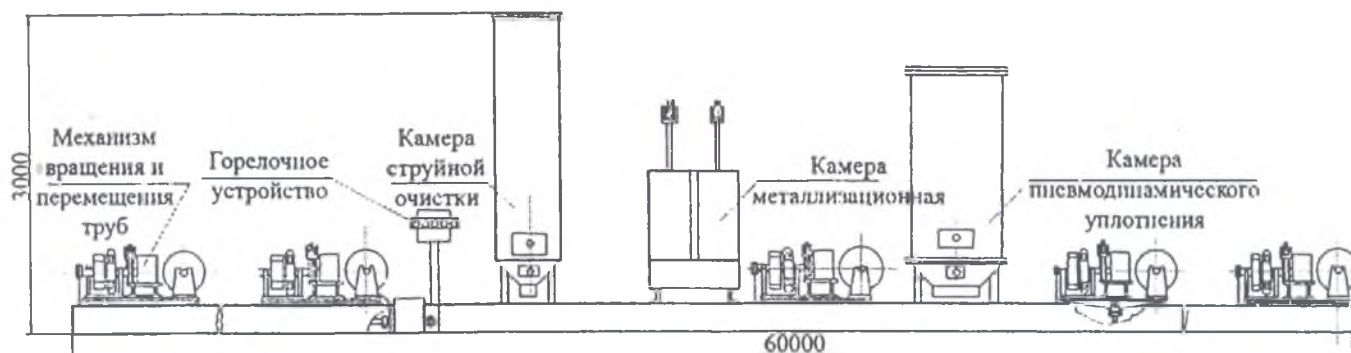


Рис. 1. Металлизационный комплекс для антикоррозионной защиты магистральных трубопроводов алюминиевым уплотненным покрытием

творах, содержащих хлориды, свидетельствуют о следующем.

В широкой области температур и концентраций агрессивных ионов во влажной среде сплошное неуплотненное алюминиевое металлизационное покрытие является анодным защитным покрытием. Если же в покрытии возникают дефекты, сквозные поры, то при контакте с электролитом образуется биметаллическая система металлизационное алюминиевое покрытие — сталь, смешанный электродный потенциал которой определяется кинетикой и соотношением скоростей анодной и катодной реакций. При этом анодная реакция ионизации алюминия протекает на металлизационном покрытии, а катодная реакция восстановления кислорода и выделения водорода (реакция идет со смешанной водородно-кислородной деполяризацией) — на поверхности стали.

Показано [1], что металлизационное алюминиевое покрытие на стали Ст3 надежно обеспечивает протекторную защиту при высоких температурах (выше 40 °С) и концентрациях ионов хлора больше 0,5 н. При меньших концентрациях ионов хлора (0,003...0,050 н.) покрытие осуществляет лишь барьерно-изолирующую функцию, а при концентрации ионов хлора меньше 0,003 н. в некоторых случаях выступает и катодом по отношению к железу.

Практический опыт эксплуатации стальных труб с алюминиевыми металлизационными покрытиями подтверждает, что основным их недостатком является высокая пористость, в том числе и сквозная, которая существенно снижает их защитные свойства. Актуальность возрастает при использовании труб с этими покрытиями в средах с умеренным содержанием хлоридов (водопроводные системы, грунты и пр.).

В Пензенском научно-исследовательском и технологическом институте антибиотиков разработан оригинальный способ механического уплотнения алюминиевых металлизационных покрытий, позволяющий закрыть поры, благодаря чему повышаются защитные свойства покрытия [2].

Нанесение и уплотнение алюминиевого покрытия осуществляли на поточно-механизированной линии металлизационного комплекса (рис. 1), предназначенного для защиты от коррозии магистральных трубопроводов, снаружи и внутри. Внутренняя защита производится только на трубах диаметром 1000...1400 мм. В состав комплекса входят: механизм вращения и перемещения трубы (2 шт.); горелочное устройство (1 шт.); камера струйной обработки (1 шт.); камера металлизационная (1 шт.); камера пневмодинамического уплотнения напыленного слоя (1 шт.); станок для очистки и намотки алюминиевой проволоки (1 шт.).

Механизм вращения и перемещения осуществляет вращательное и поступательное движение трубы. Горелочное устройство используется для удаления влаги, обезжиривания, очистки от окалины, старой краски на наружной поверхности труб. Камера струйной обработки производит окончательную очистку покрываемой трубы и придает поверхности необходимую шероховатость. Камера металлизации представляет собой сварную конструкцию из углеродистой стали, выполненную с учетом требований аэродинамики, резко уменьшающей отложения алюминиевой пыли на стенках.

Уплотнение алюминиевого металлизационного слоя осуществляется пневмодинамическим способом, сочетающим в себе вибрацию трубы и механическую обкатку напыленного алюминиевого металлизационного слоя роликами.

Станок для очистки и намотки алюминиевой проволоки содержит ряд механизмов, позволяющих осуществлять очистку тросом и укладку проволоки по кассетам металлизатора.

Цель настоящей работы — сравнительная оценка коррозионной стойкости неуплотненных и уплотненных новым способом металлизационных алюминиевых покрытий для защиты стальных труб от грунтовой коррозии.

Методика эксперимента

Исследовались два типа покрытий в биметаллической системе металлизационное алюминиевое покрытие — сталь с уплотненным (новым оригинальным механическим способом) алюминиевым покрытием и неуплотненным. Эксперименты выполняли в средах и условиях, моделирующих процесс грунтовой коррозии трубопроводов.

Поскольку наиболее распространенными анионами, присутствующими в жидкой среде почв и грунтов, способных проникать через повреждение гидроизоляционного и теплоизоляционного слоя к поверхности трубопровода, являются хлориды, то электрохимические и коррозионные исследования проводили в водных необескислороженных

неперемешиваемых растворах хлористого натрия при комнатной температуре. Растворы готовили на дистиллированной воде с применением натриевой соли марки "х. ч.". Концентрация ионов хлора составила 100, 900, 1700, 2300 мг/л (0,003...0,050 н.), что соответствовало изменениям концентрации хлоридов для грунтовых вод средней полосы России [1].

Исходные значения водородных показателей растворов при комнатной температуре составляли 3, 5 и 7 ед. рН и контролировались иономерами ЭВ-74. Необходимые значения рН достигались за счет подкисления или подщелачивания исходных растворов буферными растворами CH_3COOH (0,1 н.) и NaHCO_3 (0,1 н.).

В лабораторных коррозионных испытаниях и электрохимических исследованиях применялись сегменты площадью $1,0 \text{ см}^2$, вырезанные из готовых труб из стали Ст3 с металлизационными алюминиевыми покрытиями (уплотненными и неуплотненными). Толщина покрытия составляла в среднем 200 мкм. Торцы и внутреннюю сторону образца изолировали эпоксидной смолой ЭД-20 с полиакриловым наполнителем (20:1).

Потенциодинамические кривые снимали с помощью потенциостата П5827-М со скоростью развертки 0,9 В/ч. Направление поляризации переключали на катодное при достижении плотности анодного тока $0,1 \text{ А/м}^2$ и находили потенциалы питтингообразования ($\varphi_{\text{ПО}}$) и репассивации ($\varphi_{\text{РП}}$), отвечающие этому значению плотности тока соответственно на анодных кривых прямого и обратного хода [3].

Исследования проводили в электрохимической ячейке с неразделенным анодным и катодным пространством. В качестве электрода сравнения использовали стандартный насыщенный каломельный электрод ЭСЛ-1М3, в качестве вспомогательного электрода — платину.

Длительные испытания осуществляли в закрытых сосудах, при комнатных температурах в течение 45 сут., потенциалы электродов измеряли потенциостатом П5827-М. После испытания образцы очищали от продуктов коррозии, промывали дистиллированной водой и высушивали. Поверхность образцов просматривалась на бинокулярной лупе с подсветкой БМ-51-2 при увеличении $\times 8,75$.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 2 приведены анодные потенциодинамические кривые стальных образцов с уплотненными и неуплотненными металлизационными алюминиевыми покрытиями в растворе с содержанием ионов хлора (C_{Cl^-}) 100 мг/л и значением водородного показателя рН 3. Анодные поляриза-

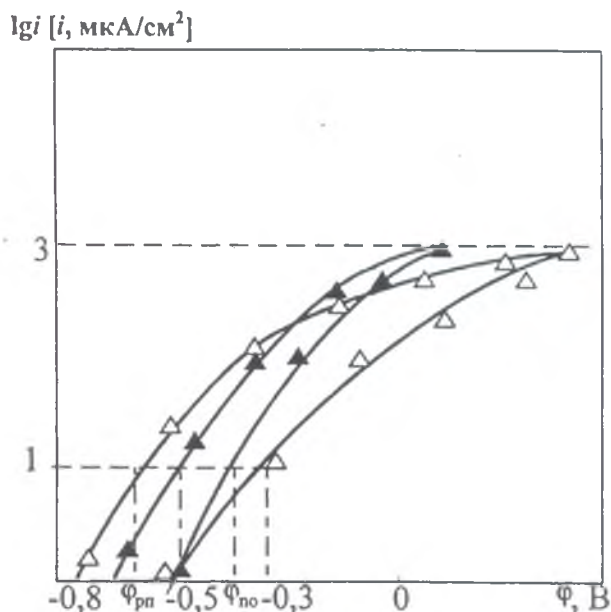


Рис. 2. Анодные потенциодинамические кривые образцов с уплотненным (\blacktriangle) и неуплотненным (\triangle) металлизационным алюминиевым покрытием в растворе с концентрацией хлоридов 100 мг/л при рН 3

ционные кривые уплотненных и неуплотненных алюминиевых покрытий для других исследованных сред имеют аналогичную зависимость. Результаты определения потенциалов питтингообразования $\varphi_{\text{ПО}}$, репассивации $\varphi_{\text{РП}}$ и стационарного потенциала $\varphi_{\text{стац}}$ приведены в таблице.

Исследования показали, что $\varphi_{\text{ПО}}$ и $\varphi_{\text{РП}}$ для образцов с покрытиями обоих типов (рис. 3) имеют слабую зависимость от рН в растворах с C_{Cl^-} 900...2500 мг/л и значительно более выраженную зависимость для разбавленных растворов с $C_{\text{Cl}^-} = 100 \text{ мг/л}$.

Следующим этапом исследования явилось выяснение зависимости изменения стационарного потенциала во времени, т. е. изменение электродных потенциалов образцов труб с металлизационными алюминиевыми покрытиями двух типов в контакте с электролитом, содержащим хлорид-ионы, со временем.

На рис. 4—6 представлены результаты исследований для образцов труб с уплотненными и неуплотненными алюминиевыми металлизационными покрытиями при различных значениях рН. Исходные и установившиеся в результате длительных испытаний значения потенциала свободной коррозии приведены в таблице, из которой видно, что потенциалы металлизационного алюминиевого покрытия двух типов меняются различным образом.

Электродные потенциалы бездефектных неуплотненных алюминиевых покрытий при комнатных температурах в контакте с электролитом, содержащим хлор-ионы, разблагораживаются и их

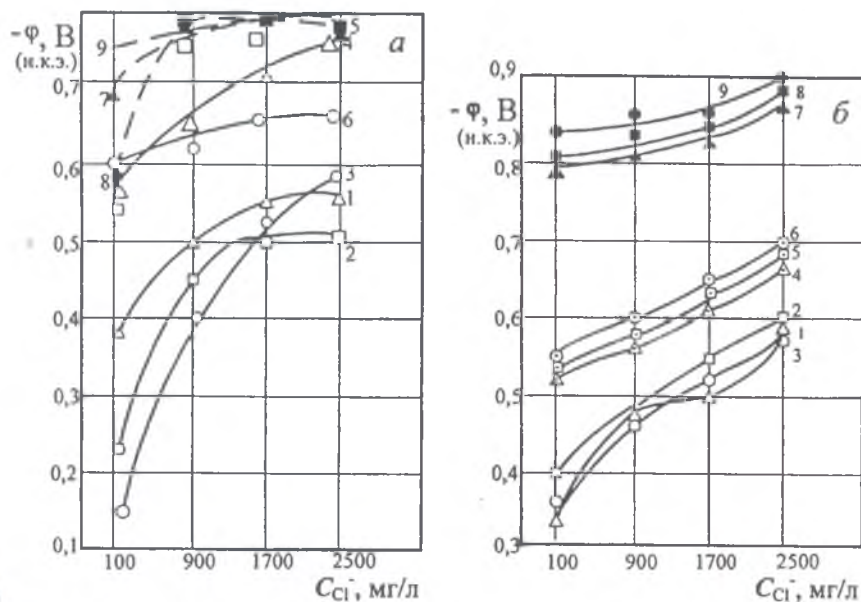


Рис. 3. Зависимости потенциалов питтингообразования (1, 2, 3), репассивации (4, 5, 6) и потенциала коррозии (7, 8, 9) образцов с неуплотненным (а) и уплотненным (б) металлизационным алюминиевым покрытием от концентрации хлоридов: 1, 2, 3 – pH 3; 4, 5, 6 – pH 5; 7, 8, 9 – pH 7

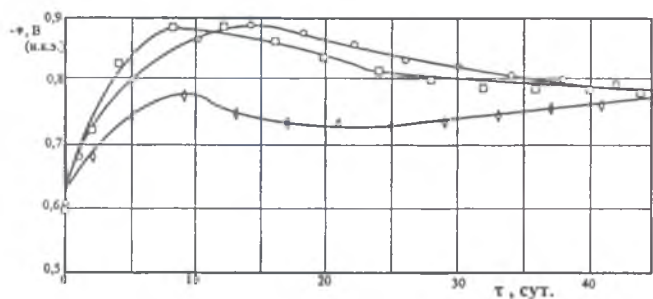


Рис. 4. Зависимость потенциалов коррозии от времени для бездефектных образцов с неуплотненным алюминиевым покрытием при pH 5 и концентрации хлоридов, мг/л: □ – 900; ○ – 1700; ◇ – 2500

Электрохимические характеристики образцов с уплотненными и неуплотненными алюминиевыми металлизационными покрытиями для различных концентраций ионов хлора и значений водородного показателя

pH	Концентрация C_{Cl^-} , мг/л	Образцы с неуплотненным металлизационным покрытием					Образцы с уплотненным металлизационным покрытием				
		$\Phi_{и.стат.}$, В	$\Phi_{у.стат.}$, В	$\Phi_{по.}$, В	$\Phi_{рп.}$, В	$\Delta\Phi_{рп.}$, В	$\Phi_{и.стат.}$, В	$\Phi_{у.стат.}$, В	$\Phi_{по.}$, В	$\Phi_{рп.}$, В	$\Delta\Phi_{рп.}$, В
3	100	-0,54	-0,69	-0,38	-0,56	0,13	-0,54	-0,79	-0,35	-0,55	0,24
	900	-0,61	-0,77	-0,50	-0,65	0,12	-0,60	-0,80	-0,47	-0,58	0,22
	1700	-0,65	-0,58*	-0,55	-0,70	-0,12	-0,62	-0,83	-0,50	-0,60	0,23
	2500	-0,65	-0,57*	-0,55	-0,75	-0,18	-0,62	-0,88	-0,60	-0,68	0,20
5	100	-0,54	-0,59*	-0,26	-0,64	0,05	-0,53	-0,80	-0,40	-0,55	0,25
	900	-0,62	-0,79	-0,45	-0,75	0,04	-0,57	-0,83	-0,48	-0,60	0,23
	1700	-0,65	-0,80	-0,50	-0,75	0,05	-0,58	-0,84	-0,54	-0,62	0,22
	2500	-0,64	-0,79	-0,50	-0,80	-0,01	-0,61	-0,90	-0,60	-0,70	0,20
7	100	-0,54	-0,75	-0,20	-0,60	0,15	-0,57	-0,83	-0,35	-0,55	0,28
	900	-0,63	-0,75	-0,40	-0,62	0,13	-0,58	-0,84	-0,45	-0,60	0,24
	1700	-0,66	-0,62*	-0,52	-0,65	-0,03	-0,60	-0,85	-0,50	-0,63	0,22
	2500	-0,68	-0,79	-0,54	-0,65	0,14	-0,64	-0,90	-0,60	-0,70	0,20

* Образцы с выявленными в процессе эксперимента сквозными дефектами покрытия.

стационарные значения достигаются через несколько суток (см. рис. 4), причем степень смещения их от первоначального значения как от C_{Cl^-} , так и от pH в ряду 7, 5, 3 и $C_{Cl^-} = 100, 900, 1700, 2500$ мг/л, т. е. чем меньше значения pH и выше C_{Cl^-} , тем больше смещение потенциала от исходного значения. Полученные результаты хорошо согласуются с данными [1].

Электродные потенциалы неуплотненных металлизационных алюминиевых покрытий с дефектами естественной природы (см. рис. 5) устанавливаются вблизи потенциалов питтингообразования металлизационного покрытия и стабилизируются на этом уровне. Степень смещения электродных потенциалов в отрицательную сторону зависит от pH

и C_{Cl^-} и тем больше, чем выше их значения. На всех образцах с дефектным покрытием имелся выраженный налет ржавчины, свидетельствующий о коррозии железа. После очистки поверхности исследуемых образцов от продуктов коррозии на поверхности были отчетливо видны отдельные глубокие дефекты, достигающие стальной подложки.

В образцах с механически уплотненными алюминиевыми металлизационными покрытиями (см. рис. б) не было выявлено ни одного случая нарушения сплошности покрытия во время длительных испытаний, что свидетельствовало о хорошем исходном качестве и стойкости покрытия.

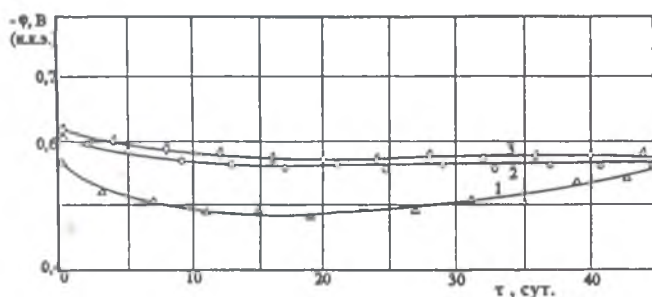


Рис. 5. Зависимость потенциалов коррозии от времени для дефектных образцов с неуплотненным алюминиевым покрытием при pH 3 и концентрации хлоридов, мг/л: Δ — 100; \circ — 1700; \diamond — 2500

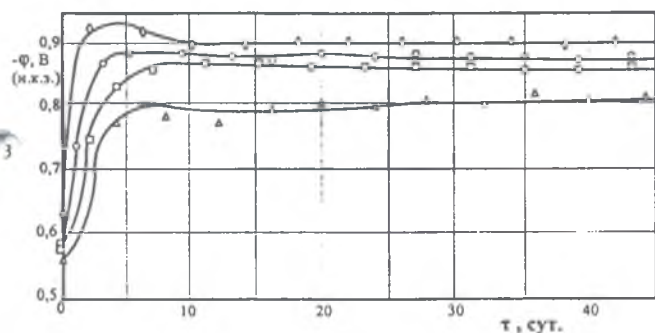


Рис. 6. Зависимость потенциалов коррозии от времени для образцов с уплотненными алюминиевыми металлизационными покрытиями при pH 7 и концентрации хлоридов, мг/л: Δ — 100; \square — 900; \circ — 1700; \diamond — 2500

С момента начала взаимодействия образцов с уплотненными металлизационными покрытиями с электролитами их электродные потенциалы резко смещались в отрицательную сторону (разблагораживались), затем по истечении суток несколько облагораживались и стабилизировались на определенном уровне, зависящем от концентрации ионов хлора; чем выше концентрация ионов хлора, тем отрицательнее значения.

Значения $\phi_{\text{ПО}}$ и $\phi_{\text{РП}}$, полученные для образцов с двумя типами покрытия (см. рис. 4—6), свидетельствуют о том, что со временем электродные потенциалы образцов с неуплотненными бездефектными и уплотненными покрытиями устанавливаются отрицательнее потенциалов $\phi_{\text{РП}}$, что свидетельствует об устойчивом пассивном состоянии покрытия (новые питтинги не образуются, прежние либо репассивируются, либо продолжают расти с незначительной скоростью, не представляющей опасности для выбранных сроков эксплуатации). Образование и развитие питтингов на стальной подложке исключается вследствие значительно более отрицательных значений электродного потенциала. Электродные потенциалы образцов с пористыми неуплотненными покрытиями (дефектных) устанавливаются в области потенциа-

лов питтингообразования, что свидетельствует о неустойчивости их пассивного состояния.

По нашему мнению, для алюминиевых металлизационных покрытий в качестве базиса питтингостойкости корректно применение критерия $\Delta\phi_{\text{РП}} = \phi_{\text{РП}} - \phi_{\text{кор}}$. Результаты определения базиса питтингостойкости представлены в таблице. Если $\Delta\phi_{\text{РП}} < 0$, т. е. потенциал коррозии находится между потенциалами питтингообразования и репассивации на анодной поляризационной кривой, то металл находится в области неустойчивой пассивности и при определенных условиях, например, сдвиге его под влиянием каких-либо факторов в положительную сторону или нарушении пассивной пленки на его поверхности, может переходить в активное состояние. Если $\Delta\phi_{\text{РП}} > 0$, то потенциал коррозии находится отрицательнее потенциала репассивации, т. е. в области устойчивой пассивности, и чем больше $\Delta\phi_{\text{РП}}$, тем устойчивее состояние пассивности и тем меньше вероятность перехода в состояние неустойчивой пассивности.

Из таблицы видно, что базис питтингостойкости образцов с уплотненными металлизационными покрытиями имеет наибольшее положительное значение $\Delta\phi_{\text{РП}} = 0,20 \dots 0,28$ В по сравнению с базисом питтингостойкости образцов с неуплотненными алюминиевыми покрытиями $\Delta\phi_{\text{РП}} = 0,03 \dots 0,15$ В и отличается стабильностью и малой зависимостью от pH и C_{Cl^-} . Базис питтингостойкости образцов с неуплотненными покрытиями, в которых есть дефекты, отрицателен, что не исключает возможности развития питтингов на стальной подложке.

Таким образом, полученные результаты позволяют сделать вывод о более высокой коррозионной стойкости образцов с уплотненным данным способом металлизационным алюминиевым покрытием по сравнению с неуплотненными в кислых и слабощелочных растворах с содержанием ионов хлора 100...250 мг/л. По-видимому, в случае механического уплотнения покрытий достигается низкая степень его дефектности, в то время как в неуплотненных покрытиях пористость приводит к существенному снижению их защитных свойств.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Стрижевский И. В., Сурик М. А. Защита подземных теплопроводов от коррозии. М.: Энергоиздат, 1983. С. 185—195.
2. Лев В. З., Филиппов Е. В., Таранцева К. Р. Разработка технологии и оборудования для антикоррозионной защиты магистральных трубопроводов металлизационным алюминиевым покрытием. Пенза: ПФВНИИА, 1989. 27 с.
3. Фрейман Л. И., Флис Я., Пражак М. и др. // Защита металлов. 1986. Т. 22. № 2. С. 179.