

УДК 620.191.36

ПІДВИЩЕННЯ ДОСТОВІРНОСТІ КОРОЗІЙНОГО МОНІТОРИНГУ МАЛОВУГЛЕЦЕВОЇ СТАЛІ У ВОДОГІННІЙ ВОДІ

Р. Ю. ГЕРАСИМЕНКО, Г. С. ВАСИЛЬЄВ, Ю. С. ГЕРАСИМЕНКО

Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут"

Проаналізовано негативний вплив локалізації корозії на достовірність корозійного моніторингу в системах господарсько-питного водопостачання. Методами масометрії та поляризаційного опору визначено, що швидкість корозії сталі Ст.3 в діапазоні випробувань 0...4500 h знаходиться на постійному рівні 0,05 mm/year у холодній воді та поступово знижується від 0,32 до 0,13 mm/year у гарячій. Аналіз характеру корозійних пошкоджень після корозійних випробувань показав, що у холодній воді відбувається суцільна рівномірна корозія, тоді як за підвищених температур вона змінюється на нерівномірну. Локальних корозійних пошкоджень на поверхні зразків не виявлено як в лабораторних, так і в промислових умовах, а отже, додаткового коригування результатів корозійного моніторингу для врахування локальної корозії не потрібно.

Ключові слова: *маловуглецева сталь, водогінна вода, система водопостачання, поляризаційний опір, корозійний моніторинг, суцільна рівномірна та нерівномірна корозія.*

Експлуатація систем водопостачання, трубопроводи яких виготовлені із маловуглецевих сталей, пов'язана із проблемами корозії внутрішніх поверхонь. Внаслідок цього погіршується якість води [1, 2], незворотно руйнується метал, виникають аварії [3]. Все це призводить до економічних та екологічних проблем. Корозійно безпечна експлуатація водогонів потребує налагодження достовірного корозійного моніторингу, який дає змогу отримувати інформацію про поточний корозійний стан трубопроводу та визначати ресурс його роботи.

Для визначення швидкості внутрішньої корозії трубопроводів набули поширення фізичні та електрохімічні методи [4]. Зокрема, метод масометрії, завдяки простоті отримання результату і високій надійності, та метод поляризаційного опору [5] з його короткою тривалістю вимірювання і можливістю автоматизації [6]. Вони цілком задовольняють вимоги корозійного моніторингу за умови суцільної корозії. За появи локальної корозії віднесення її струму до геометричної поверхні зразка призводить до неправильної оцінки ресурсу трубопроводу. Тому необхідно враховувати можливість локалізації корозії під час оцінки її швидкості в системах водопостачання.

Локалізації корозії сприяє збільшення електропровідності розчину [7]. Так, у воді з малою мінералізацією внаслідок значного опору розчину відстань між анодними і катодними ділянками мала, тоді як зростання електропровідності призводить до збільшення відстані між цими ділянками поверхні.

Досліджено [8] вплив швидкості потоку води на швидкість корозії маловуглецевої сталі за умови роботи систем гарячого водопостачання. Встановлено, що за швидкості потоку 0,45 m/s на поверхні металу формується захисний шар із карбонату кальцію та оксидгидроксида заліза, що суттєво знижує швидкість коро-

зії. Водночас не проаналізовано можливий вплив осаду на локалізацію корозійного процесу.

Мета роботи – визначити експериментально схильність маловуглецевих сталей 20 і Ст.3 до локальної корозії за умови роботи систем водопостачання. Отримані результати необхідні для підвищення достовірності корозійного моніторингу методами, які не враховують дійсний розподіл струму на кородуючій поверхні.

Методика досліджень. Умови експозиції зразків. Корозійні дослідження здійснювали на зразках, виготовлених із маловуглецевої сталі Ст.3 (табл. 1), двох типів – дискові (діаметр 36 mm, товщина 2 mm) з отвором \varnothing 2 mm у верхній частині для кріплення та циліндричні (діаметр 6 mm, довжина 30 mm), які з одного торця мали внутрішнє різьблення М4 для кріплення та електричного контакту. Зразки перед випробуваннями механічно зачищали наждаковим папером марки Р240, промивали проточною та дистильованою водою, залишки вологи видаляли фільтрувальним папером та сушили теплим повітрям. Корозійні випробування виконували у водогінній воді Києва (табл. 2).

Для лабораторних випробувань підготовані циліндричні (6 шт.) та дискові зразки (25 шт.) встановлювали у ємність з поліпропілену об'ємом 9 dm³, заповнену водогінною водою за природної аерації, яку замінювали кожні 120 h. Температура води 16±2°C. Кожні 1000 h партію дискових зразків (5 шт.) вилучали для визначення швидкості корозії. Максимальна тривалість експозиції в лабораторних умовах 4500 h.

Таблиця 1. Склад сталей Ст.3

| Зразок | Вміст компонентів, % | | | |
|---------|----------------------|------------|-------------|-------|
| | C | Mn | Si | Cr |
| Диск | 0,14...0,22 | 0,4...0,65 | 0,05...0,45 | – |
| Циліндр | 0,16 | 0,56 | 0,069 | 0,039 |

Таблиця 2. Склад водогінної води Києва

| Найменування показника | Методика визначення | Гранично допустимі норми (ДСанПіН2.2.4-171-10) | Результат дослідження |
|--|---------------------|--|-----------------------|
| pH | ДСТУ 4077-2001 | від 6,5 до 8,5 | 6,85 |
| Загальна твердість, mmol/dm ³ | ГОСТ 4151-72 | не більше 7,0 | 4,6 |
| Лужність загальна, mmol/dm ³ | ГОСТ 23268.3-78 | не більше 6,5 | 3,5 |
| Кальцій, mg/dm ³ | ДСТУ 6058-2003 | не більше 130,0 | 52,01 |
| Магній, mg/dm ³ | ДСТУ 6059-2003 | не більше 80,0 | 24,3 |
| Залізо заг., mg/dm ³ | ГОСТ 4011-72 | не більше 0,2 | 0,16 |
| Калій + натрій, mg/dm ³ | ГОСТ 23268.7-78 | не більше 200,0 | 21,3 |
| Хлориди, mg/dm ³ | ГОСТ 4245-72 | не більше 250,0 | 26,0 |
| Сульфати, mg/dm ³ | ГОСТ 4389-72 | не більше 250,0 | 50,0 |
| Сухий залишок, mg/dm ³ | ГОСТ 18164-72 | не більше 1000,0 | 305,0 |

Промислові випробування виконували в системах гарячого водопостачання 9 житлових будинків Києва (вул. М. Цветаєвої та К. Данькевича). У трубопроводі подачі внутрішньобудинкової системи гарячого водопостачання встановлено давачі швидкості корозії типу ДК-1 із попередньо підготовленими циліндричними зразками (36 зразків). Електроди давача корозії знаходилися в потоці гарячої води ($55 \pm 5^\circ\text{C}$), швидкість потоку води змінювалася в межах $0,05 \dots 0,25$ m/s впродовж доби. Тривалість експозиції електродів давача $1000 \dots 4500$ h.

Корозійні дослідження. Швидкість корозії визначали масометричним методом. Завершивши експозицію, пухкі продукти корозії видаляли м'якою гумкою, а тверді, міцно зчеплені з металом – катодним травленням у 10%-му водному розчині лимонної кислоти. Тривалість обробки 30 min, густина струму $0,2$ A/cm².

Поляризаційний опір вимірювали на циліндричних зразках із використанням індикатора поляризаційного опору ППК-1, який працює за гальваностатичним принципом, струм поляризації 5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, тривалість 30 s. Початкова різниця потенціалів між електродами і омичні втрати в розчині автоматично компенсувалися під час вимірювання. Для зниження впливу поляризаційної ємності під час вимірювання у приладі використали двоступінчатий метод поляризаційного опору [9].

Заміри поляризаційного опору в лабораторних умовах виконували двічі на тиждень, в промислових – раз на 2–4 тижні. Результати вимірювання переводили у швидкість корозії, застосовуючи константу перерахунку $B = 16$ mV для холодної води [10] та $B = 26$ mV для гарячої [5]. Залежність швидкості корозії від часу інтегрували та визначали середньоінтегральне значення швидкості корозії за кожен тиждень.

Мікроскопічні дослідження поверхні зразків виконували на лабораторній установці, яка складається з лабораторного мікроскопа МБД-1, цифрової камери SIGETA 8,0 MPx, світлодіодного підсвічування та персонального комп'ютера, на якому встановлено спеціальне програмне забезпечення. На установці отримують цифрові зображення поверхні зразків, вимірюють розміри корозійних пошкоджень, що дає змогу проаналізувати їх кількість, лінійні розміри та площу, глибину проникнення корозії та встановити характер протікання корозії – суцільний чи локальний. Під час огляду поверхні зразків не брали до уваги ділянки поверхні на торцях та біля країв.

Результати та їх обговорення. *Лабораторні корозійні дослідження у водогінній воді.* Отримані швидкості корозії та їх середньоінтегральні значення у холодній водогінній воді наведені на рис. 1а. Корозія маловуглецевої сталі Ст.3 у ній впродовж 6 місяців випробувань (4500 h) відбувається зі сталою швидкістю ($0,05$ mm/year). Подібні значення швидкості корозії маловуглецевих сталей отримані раніше [11], коли досліджували корозію сталі у воді різного складу. В лабораторії систем опалення “МОСЕНЕРГО” швидкість загальної корозії сталі 20 становить $0,04 \dots 0,067$ mm/year у водогінній воді [12].

Результати методів масометрії та поляризаційного опору добре узгоджуються (рис. 1а), хід кривих збігається, а значення швидкостей корозії відрізняються не більше 5%. Отже, метод поляризаційного опору дає змогу оцінювати дійсну швидкість корозії сталі у холодній водогінній воді, використовуючи її миттєві значення.

Зі збільшенням тривалості експозиції Ст.3 у холодній водогінній воді до 4000 h спостерігаємо посилення розтравлення поверхні (рис. 2). Якщо після 1000 h на поверхні ще можна побачити сліди зачищення, то після 2000 h вони вже відсутні, а після 3000 h спостерігаємо збільшення шорсткості поверхні. Загалом корозію можна визначити як суцільну рівномірну, оскільки осередки локальної корозії відсутні, значної (більше 1 μm) різниці у глибині виступів і впадин не зафіксовано.

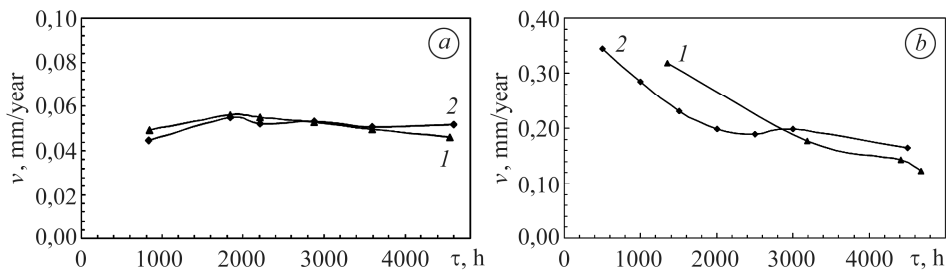


Рис. 1. Середньоінтегральні значення швидкості корозії v сталі Ст.3 у холодній водогінній воді (а) та гарячій за умови роботи системи гарячого водопостачання (б), визначені методами масометрії (1) та поляризаційного опору (2).

Fig. 1. Mean integral corrosion rate values v of St.3 steel in cold tap water (a) and hot (b) on condition of hot water supply systems work (b), determined by weight loss methods (1) and linear polarization resistance technique (2).

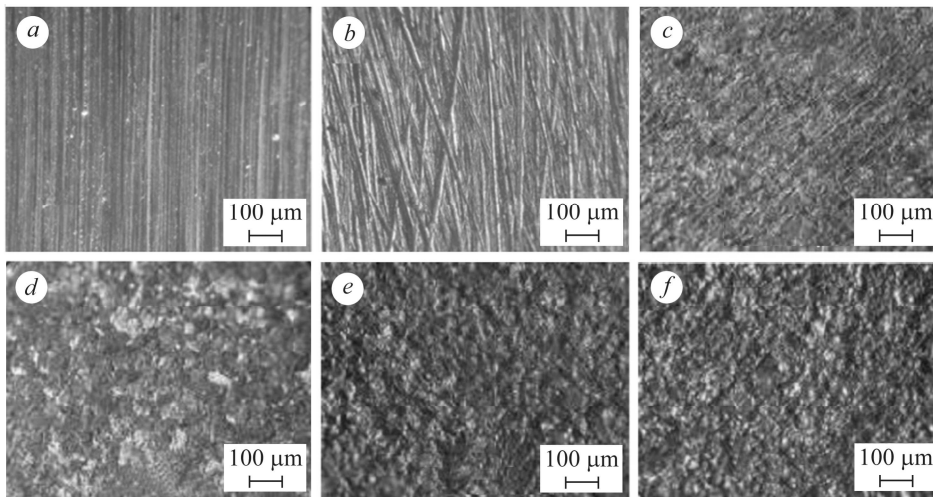


Рис. 2. Поверхні зразків до (а, б) та після (с-ф) лабораторних випробувань у водогінній воді за температури 16°C.

Тривалість експозиції 1000 h (с); 2000 (d); 3000 (e); 4000 h (f). $\times 145$.

Fig. 2. The sample surfaces before (a, b) and after (c-f) laboratory corrosion tests in tap water at 16°C. Exposure time 1000 h (c); 2000 (d); 3000 (e); 4000 h (f). $\times 145$.

Промислові випробування в системах гарячого водопостачання житлових будинків. Результати визначення швидкості корозії за зміною маси зразків, а також середньоінтегральні значення швидкості корозії, визначеної методом поляризаційного опору у гарячій водогінній воді, отримані за умови роботи систем гарячого водопостачання, наведені на рис. 1б.

Під час корозії сталі Ст.3 у реальній системі гарячого водопостачання найвища її швидкість (0,32 mm/year) зафіксована у перші 1500 h. У подальшому вона поступово знижується, досягаючи 0,13 mm/year за 4500 h. Це пояснюється підвищенням захисних властивостей шару продуктів корозії на поверхні металу внаслідок зміни їх якісного та кількісного складу [8]. Отримані двома методами результати добре узгоджуються, похибка становить 10...15%, що є достатнім для достовірного промислового корозійного моніторингу (рис. 1б).

За умови роботи системи гарячого водопостачання корозія є інтенсивнішою, ніж за лабораторних випробувань. Вже за 1000 h відбувається розтріскування по-

верхні (рис. 3a), зникають сліди зачищення. На поверхні можна виділити місця активнішого розчинення – впадини. Корозія має суцільний нерівномірний характер. Збільшення тривалості експозиції до 4000 h не змінює його, осередки локальної корозії не з'являються.

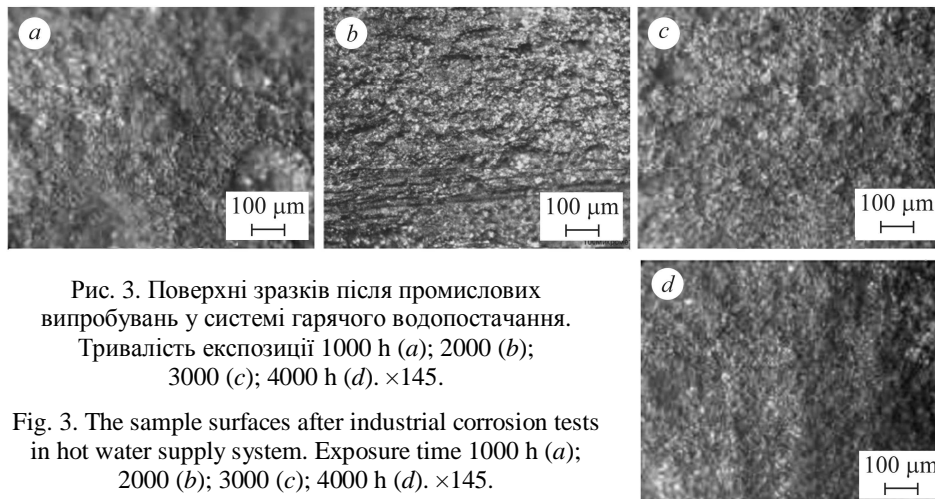


Рис. 3. Поверхні зразків після промислових випробувань у системі гарячого водопостачання. Тривалість експозиції 1000 h (a); 2000 (b); 3000 (c); 4000 h (d). $\times 145$.

Fig. 3. The sample surfaces after industrial corrosion tests in hot water supply system. Exposure time 1000 h (a); 2000 (b); 3000 (c); 4000 h (d). $\times 145$.

Мікроскопічні дослідження поверхні зразків після експозиції у водогінній воді показали, що існує суцільна корозія, яка змінюється за характером від рівномірної у холодній воді до нерівномірної у гарячій. Осередків локальної корозії не виявлено, а отже, методи масометрії та поляризаційного опору придатні для оцінки залишкового ресурсу трубопроводу без введення додаткових поправок.

ВИСНОВКИ

Методами масометрії та поляризаційного опору встановлено, що швидкість корозії Ст.3 у водогінній воді за температури 16°C в статичних умовах становить 0,05 mm/year впродовж 4500 h. Мікроскопічне дослідження поверхні зразків показало, що відбувається суцільна рівномірна корозія. Встановлено, що за умови роботи систем гарячого водопостачання житлових будинків за температури 55±5°C швидкість корозії знижується від 0,32 до 0,13 mm/year впродовж 4500 h випробувань. Корозія має суцільний нерівномірний характер. Мікроскопічний аналіз зразків після корозійних випробувань виявив відсутність локалізації корозії, розчинення металу відбувається в активній області. Показано, що використання методів масометрії та поляризаційного опору для корозійного моніторингу не потребує додаткових поправок у зв'язку з відсутністю локалізації корозії.

РЕЗЮМЕ. Проанализировано негативное влияние локализации коррозии на достоверность коррозионного мониторинга в системах хозяйственно-питьевого водоснабжения. Методами массометрии и поляризационного сопротивления определено, что скорость коррозии стали Ст.3 в диапазоне испытаний 0...4500 h находится на постоянном уровне 0,05 mm/year в холодной воде и снижается от 0,32 до 0,13 mm/year в горячей. Анализ характера коррозионных повреждений после коррозионных испытаний показал, что в холодной воде протекает сплошная равномерная коррозия, тогда как при повышенных температурах характер коррозии меняется на неравномерную. Локальные коррозионные повреждения на поверхности образцов не обнаружены как в лабораторных, так и в промышленных условиях, следовательно, дополнительная корректировка результатов коррозионного мониторинга для учета локальной коррозии не требуется.

SUMMARY. The negative influence of corrosion process localization on reliability of corrosion monitoring was analyzed for municipal water supply systems. A laboratory corrosion test of mild St.3 steel in cold tap water and industrial corrosion test in hot water supply system were

performed. Using weight loss method and linear polarization resistance techniques it was determined that the corrosion rate of mild St.3 steel remains constant at 0.05 mm/year in cold water and reduces from 0.32 to 0.13 mm/year in hot water during 4500 h of exposure. Analysis of the corrosion damages distribution on the probes surface after exposure showed, that in cold tap water there is general uniform corrosion, while at increased temperatures corrosion changes to non-uniform. No local corrosion damages were found on the samples surface both in laboratory and in industrial conditions, so no additional correction of corrosion monitoring results are necessary.

Автори висловлюють подяку начальнику ділянки Сандрацькому Віктору Юрієвичу та трудовому колективу ДП “ЕКОС”, ЖУ “Лівобережне” за допомогу під час промислових корозійних випробувань у системах гарячого водопостачання житлових будинків.

1. *Antoun E. N., Dyksen J. E., and Hildebrand J. D.* Unidirectional flushing: a powerful tool // *J. Am. Water Works Assoc.* – 1999. – 91. – P. 62–71.
2. *Water distribution system and diarrheal disease transmission: a case study in Uzbekistan / J. C. Semenza, L. Roberts, A. Henderson, J. Bogan & C. H. Rubin // Am. J. Tro. Med. Hyg.* – 1998. – **59**. – P. 941.
3. *К вопросу о состоянии сетей водоснабжения Харькова / Д. Ф. Гончаренко, О. В. Старкова, Х. Вевеллер, А. И. Алейникова, Е. В. Паболкова // Коммунальное хозяйство городов.* – 2010. – № 95. – С. 55–59.
4. *Чеірук В. П., Поляков С. Г., Герасименко Ю. С.* Електрохімічний моніторинг техногенних середовищ. – К.: Академперіодика, 2007. – 324 с.
5. *Mansfeld F.* The polarization resistance technique for measuring corrosion currents // *Advances in corrosion science and technology.* – US: Springer, 1976. – P. 163–262.
6. *Innovations in corrosion monitoring // World Pumps.* – 2005. – № 470. – P. 20–24.
7. *Revie R. W.* Corrosion and corrosion control. – John Wiley & Sons, 2008. – 490 p.
8. *Vasyliiev G. S.* The influence of flow rate on corrosion of mild steel in hot tap water // *Corr. Sci.* – 2015. – **98**. – P. 33–39.
9. *Герасименко Ю. С., Васильєв Г. С.* Двоступінчатий метод визначення швидкості корозії металів // *Фіз.-хім. механіка матеріалів.* – 2009. – **45**, № 6. – С. 122–126.
(*Herasymenko Yu. S. and Vasyly'ev H. S.* A two-step method for the evaluation of corrosion rate in metals // *Materials Science.* – 2009. – **45**, № 6. – P. 899–904.)
10. *Васильєв Г. С., Бровченко А. В., Герасименко Ю. С.* Вплив продуктів корозії на вимірювання поляризаційного опору у холодній водогінній воді // *Вісник Східноукраїн. нац. ун-ту ім. Володимира Даля.* – 2013. – № 13 (202). – С. 201–211.
11. *Влияние природных и технологических вод на коррозию металлов / В. В. Паршутин, В. Г. Ревенко, Н. С. Шолтоян, Г. П. Чернова, Н. Л. Богдашкина // Физикохимия поверхности и защита материалов.* – 2010. – **46**, № 4. – С. 414–420.
12. *Дуб В., Лобода А.* Тепловые сети. Современные решения // *Материалы конф. – УМЦ Голицино, 2005.* – С. 170–176.

Одержано 20.08.2015