

Роман ДЖАЛА, Володимир ЮЗЕВИЧ

ЕЛЕКТРОХІМІЧНА КОРОЗІЯ В ДЕФЕКТАХ ПІД ПОКРИТТЯМИ

*Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України,
79060, м. Львів, вул. Наукова, 5. E-mail: dzhala@ipm.lviv.ua*

Roman DZHALA, Volodymyr YUZEVYCH

ELECTROCHEMICAL CORROSION IN DEFECTS UNDER COATINGS

*Karpenko Physico-Mechanical Institute of National Academy of Sciences of Ukraine
5, Naukova st. Lviv, 79060, Ukraine. E-mail: dzhala@ipm.lviv.ua*

ABSTRACT

Cathode coverages protect the metallic (steel) elements of constructions mechanically, insulating them from an environment. An important requirement to cathode covering is the least of porosity. At penetration of moisture in defects (pores, cavities, cracks), the bare areas of metal become anodes, and surface of coverage - by a cathode. A double electric layer (DEL) appears on a interface. In the defect of protective coating between an electrolyte and metal under act of contact potential difference of potentials corrosion of metal after an electrochemical mechanism.

The simulation model of prognostication of development of corrosive defects is offered under coverage with the use of optimization algorithm. The generalized correlation is attracted as Kaeshe, that describes a corrosive current in a defect. In a model it is taken into account: the initial and boundary conditions; coefficient of transition of defect from j-th in j+1 th range; function that describes development of defect; strength criterion taking into account the energy characteristics of interphase layers; optimization criterion.

In the first approximation, the corrosion rate was taken as the ratio of the depth of the corrosion defect to the time exploitations minus the life of the protective coating (taken equal to 6 or 10 years for film or bitumen insulation, respectively).

The simulation model of prognostication of development of corrosive defects under coverages contains a mathematical model for the evaluation of concentration of superficial defects and corresponding methodology of evaluation of resource of metallic underground pipeline from steel. Data ins are provided by an informative complex and apparatus for measuring of permanent and variable voltages and polarization potential], incorporated in single informative space.

For optimization of informative streams and improvement of configuration of project of control of physical and chemical processes in surface defects under covers will use the functional of quality.

On results of modeling determine functional dependences between next parameters for underground pipelines: by the amount of defective zones of pipes with possible intrinsic pressure and extent of areas; between distribution of amount of relative depths of corrosive defects and amount of imperfect zones of pipes with possible pressure. For determination of the indicated dependences use the offered optimization model and least-squares method.

KEY WORDS: *corrosion, metal surface, defects, cover, aggressive environment, polarization potential, optimization model, defective zones, pipes, corrosion rate, intrinsic pressure.*

Оскільки у вологому ґрунті є низка хімічних елементів у вигляді іонів, розчинених у воді, він містить корозійно-активний електроліт, який проникає у проміжки між металевою конструкцією та покриттям. Прикладом металевих конструкцій є підземні трубопроводи. Там проходять корозійні процеси, для яких характерний електрохімічний механізм. За умови механічного навантаження можливий розрив покриття та утворення каверн.

АНАЛІЗ ПОПЕРЕДНІХ ДОСЛІДЖЕНЬ

У попередніх дослідженнях [1, 2] для аналізу корозійного руйнування сталі з дефектами здійснено моделювання корозійних струмів у вершині тріщини на поверхні металу з урахуван-

ням питомої енергії, затраченої на пластичне деформування приповерхневого шару металу під час утворення у ньому оновленої (ювенільної) поверхні. Наведено приклади відповідних числових оцінок для різних варіантів розкриття тріщини.

Отримано співвідношення, яке описує залежність струму анодного розчинення металу від електрохімічних та геометричних характеристик вершини тріщини, а також від ефективної поверхневої енергії пластичного деформування WPL [3].

Розроблено елементи концепції комплексного корозійного моніторингу металевих підземних газопроводів, яка враховує вздовж траси трубопроводу наступні чинники: корозійну активність ґрунтів, їх сольовий склад, рівень кислотності та вологості (з урахуванням сезонних коливань); параметри електрохімічної поведінки сталі (рівноважний потенціал, величини катодного та анодного струмів, коефіцієнт локалізації корозійних процесів); розподіл захисного потенціалу та стану пасивного протикорозійного захисту [4]. Розроблено методику експериментальних досліджень і для сталей 17ГС та 19Г на цій основі отримано функціональні залежності для різних комбінацій «сталь–середовище–механічне напруження» [4]. У кислих ґрунтових електролітах для тривало експлуатованих трубних сталей (17ГС та 19Г) зафіксовано різкі прирости деформації, зумовлені розвитком корозійних тріщин, які можуть спричинювати раптову розгерметизацію трубопроводу [4].

Виконано низку експериментальних досліджень щодо корозії сталі під відшаруванням захисного покриття [5]. Наведено результати оцінювання статистичної інформації стосовно виявлення корозійних дефектів під відшарованим покриттям [5].

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧІ

Розглядаємо ділянку труби (металу, сталі) у розчині ґрунтового електроліту з системою дефектів (каверн, тріщин) на зовнішній поверхні. Під дією внутрішнього тиску (для розтягу у напрямку осі Oy , якому відповідають кільцеві напруження σ_{yy}) у вершині тріщини відбувається руйнування пасивних плівок і утворюється ювенільна поверхня (ЮП) площею $S_A = \delta \times L$ (шириною δ , довжиною L) [1]. Вершину тріщини (ЮП) – трактуємо як анод (A), за її межами на бокових поверхнях – катодна область (K) [1]. Система « $A - K$ » є електрохімічною парою. Необхідно прогнозувати розвиток корозійних дефектів (каверн, тріщин) на зовнішній поверхні трубопроводу під покриттями, з урахуванням агресивної дії корозивного електроліту.

Об'єктом дослідження є корозійні процеси у поверхневих дефектах трубопроводу (зі сталі) під відшарованим покриттям.

Предмет дослідження – математичні співвідношення та експериментальні дані, які пов'язують густину корозійного струму з фізичними та геометричними параметрами поверхневих дефектів, заповнених електролітом, і фізичними характеристиками металу труби.

Мета роботи – розробка математичної моделі для опису прогнозування розвитку корозійних дефектів під покриттям із використанням оптимізаційного алгоритму. При цьому враховують зв'язки геометричних параметрів тріщини і фізичних характеристик металу з поверхневою енергією пластичного деформування в околі ювенільної поверхні для оцінювання зміни потенціалів між анодною і катодною частинами поблизу вершини тріщини та визначення густини корозійного струму (оцінки швидкості корозії) під відшарованим покриттям.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Для густини анодного струму i_a у тріщині під покриттям використовуємо узагальнене співвідношення типу Кеше [1, 4]:

$$i_a = i_c \cdot \left(\exp\left(\frac{DE}{a}\right) \right) \cdot (1 + \beta_w \cdot WPL), \quad i_c = \frac{\beta \cdot \chi \cdot \Delta\psi}{\delta \cdot \ln(c/\delta)}, \quad (1)$$

де β – кут у вершині тріщини; χ – електропровідність електроліту; $\Delta\psi$ – омичний спад потенціалу у тріщині; $\delta = \delta_{IC}$, c – розкриття і глибина тріщини відповідно; a – параметр Тафеля анодного процесу; $DE = E_0 - E_a$; i_c , E_0 – густина струму корозії і потенціал корозії металу (зокрема, сталі 20 у 3 %-му розчині NaCl) для різних рівнів σ/σ_T навантаження (одновісний розтяг) зразка з однорідною поверхнею; i_a , E_a – густина струму і електродний потенціал металу (сталі 20 у 3 %-му розчині NaCl) для рівнів σ/σ_T навантаження (одновісний розтяг) зразка, що

відповідають руйнуванню пасивних плівок на поверхні концентратора з тріщиною глибини $c_0=0,48$ mm залежно від розкриття δ_{IC} ; σ , σ_T – механічне напруження і межа текучості металу (сталі); WPL – питома енергія, затрачена на пластичне деформування приповерхневого (міжфазного) шару тіла під час утворення в ньому оновленої (ювенільної) поверхні;

β_w – емпіричний коефіцієнт, який оцінюємо на основі експериментальних даних.

У першому наближенні швидкість корозії (тобто густину анодного струму i_a) приймали як відношення глибини корозійного дефекту до часу експлуатації за врахуванням терміну служби захисного покриття (прийнятого рівним 6 або 10 років для плівкової або бітумної ізоляції відповідно).

Дефекти (каверни, тріщини) класифікували за глибиною c . Для прикладу виділимо 4 основні групи: $1 - c \leq 1$ mm; $2 - 1$ mm $\leq c \leq 2$ mm; $3 - 2$ mm $\leq c \leq 3$ mm; $4 - c > 3$ mm. ($j = 1, 2, 3, 4$).

Розглянемо імітаційну модель прогнозування розвитку корозійних дефектів із використанням оптимізаційного алгоритму аналогічно як у праці [6].

В основу моделі покладаємо початкові емпіричні умови [6].

- час виникнення перших дефектів прийнято як $t_p = 6$ (для труб із плівковою ізоляцією) і $t_b = 10$ (для труб із бітумною ізоляцією) років після введення трубопроводу в дію;
- оцінюється поведінка загального масиву дефектів, швидкість корозії на різних локальних діапазонах не оцінюється, швидкість росту дефектів у кожному діапазоні відносних глибин визначається коефіцієнтами k_j переходу дефектів із попереднього j -го в наступний $j+1$ діапазон відносних глибин за формулою:

$$N_j^g = N_j^{g-1}(1 - k_j) + N_{j-1}^{g-1}k_{j-1} . \quad (2)$$

Тут N_j^g – кількість дефектів у j -му діапазоні значень відносних глибин в g -му році;

k_{j-1} – коефіцієнт переходу дефектів із $j - 1$ діапазону в j -й діапазон відносних глибин;

$N_j^{g-1}(1 - k_j)$ – кількість залишених дефектів у j -му діапазоні відносних глибин у g -му році, що

не переходять в наступний діапазон; $N_{j-1}^{g-1}k_{j-1}$ – кількість дефектів, що переходять у j -й

діапазон відносних глибин в g -му році; коефіцієнти переходу k_j належать інтервалу $0 \leq k_j \leq 1$;

початкову кількість щорічно виникаючих дефектів N_0 прийнято оцінювати в діапазоні

$0 \leq N_0 \leq 1000$.

Прогнозна кількість створених дефектів і коефіцієнти переходу k_j визначаються за критерієм максимізації коефіцієнта кореляції r_j^{pa} між шуканою моделлю частоти розподілу

дефектів N_j^{pr} прогнозованого року та актуальною частотою розподілу дефектів цього ж року

N_j^{act} , отриманою на основі обробки даних внутрішньо трубої дефектоскопії (ВТД) [6]:

$$r_j^{pa} \Rightarrow \max . \quad (3)$$

Метод ВТД фінансово затратний, не дистанційний і не дозволяє здійснювати моніторинг процесу еволюції дефектів трубопроводу. Методику оцінювання коефіцієнтів переходу k_j варто удосконалювати з урахуванням динаміки стрес-корозійного процесу, зокрема, використовуючи співвідношення (1) і результати праць [1–4].

Замість методу ВТД доцільно використати новий неруйнівний дистанційний метод контролю підземних трубопроводів (ПТ) зі сталі за вимірами струмів і потенціалів [7]. Метод одночасних вимірювань постійних і змінних електричних напруг дає змогу визначити поляризаційний потенціал (із вилученням омичного складника), який вважають основним критерієм для контролю електрохімічного захисту металу від корозії в електропровідному середовищі [7]. Реалізація цього методу у відповідній апаратурі дає можливість його використовувати для визначення показника агресивності зовнішнього середовища (грунту) і пошуку пошкоджень ізоляції ПТ як на змінному струмі (за відомим методом Пірсона), так і за різницею потенціалів (методом градієнта) на поверхні ґрунту [7].

На межі метал–діелектричне покриття виконуються критеріальні співвідношеннями, які відображають специфіку поверхневих шарів у формуванні поверхневої γ та міжфазової γ_m енергій [8], зокрема:

$$\Delta\gamma = \gamma_{\zeta} - \gamma_n < \Delta\gamma_g, \quad \Delta\gamma_m = \gamma_{m\zeta} - \gamma_{mn} < \Delta\gamma_{mg}. \quad (4)$$

Ці співвідношення (4) є локальними критеріями міцності для навантажених зразків, якщо значення поверхневої γ та міжфазової γ_m енергій, тобто γ_n, γ_{mn} відповідають ненавантаженому станові, а $\gamma_{\zeta}, \gamma_{m\zeta}$ – межі міцності [8]. Тут $\Delta\gamma_g, \Delta\gamma_{mg}$ – граничні значення відхилень параметрів, які встановлюють експериментально. Методика розрахунку енергетичних характеристик поверхневих і міжфазних шарів, які входять у (4), та їх змін подана у працях [9, 10]. Співвідношення (4) доцільно враховувати також для навантажених металів у вершині дефектів типу каверн, тріщин, пітингів, заповнених розчином електроліту (зокрема, ґрунтового).

Удосконалено співвідношення для внутрішнього тиску p_{cr} , який діє на циліндричну металеву трубу, з урахуванням σ_{ST} межі міцності металу:

$$p_{cr} = \frac{2\sqrt{2} \cdot d \cdot \sigma_{ST}}{3K_t \cdot D} \cdot \frac{(1,5 + K_z) \cdot (r_0 + c)^4}{(r_0 + c)^4 + 0,5 \cdot r_0^2 (r_0 + c)^2 + r_0^4}, \quad (5)$$

$$\text{де } K_z = \left(\frac{d_1 - c}{2} \cdot \frac{2(d_1 - c) + 3r_0}{d_1 - c + r_0} - \frac{3d}{2K_t} \right) \left(\frac{d}{K_t} + \frac{r_0}{3} \cdot \left(\frac{r_0^3}{(d_1 - c + r_0)^3} - 1 \right) \right); \quad \beta = \frac{r_0}{d_1 - c};$$

$K_t = (2,021 - 1,301 \cdot \beta + 0,727 \cdot \beta^2 - 0,147 \cdot \beta^3) \cdot d / (d_1 - c)$ – коефіцієнт концентрації напружень (notch sensitivity index); D, d – діаметр і товщина стінки труби; r – радіус кривизни у вершині тріщини; r_0 – критичне значення r при появі у вершині тріщини пластичних деформацій; h, c – глибина каверни і тріщини відповідно; $h+c+r$ – загальна глибина дефекту (каверни і тріщини; з поверхні в напрямку центра труби вздовж r спочатку йде каверна і у її вершині знаходиться тріщина); $d_1 = d - h$.

Для оптимізації інформаційних потоків і поліпшення конфігурації проекту контролю фізико-хімічних процесів у поверхневих дефектах під покриттями використаємо функціонал якості $J(P_k, FB(P_k))$ [11] з урахуванням коефіцієнта чутливості (sensitivity) β_R і оберненого зв'язку:

$$J(P_k, FB(P_k)) = \int_{t_0}^{t_k} f(\bar{y}, \bar{u}, \bar{s}, \beta_R) dt \Rightarrow opt, \quad (6)$$

де \bar{y} – вектор заданих впливів (агресивного середовища, механічного навантаження) на трубопровід ($y_j(t)$ – компоненти вектора (визначальні параметри системи), $j = 1, 2, \dots, n$); \bar{u} – вектор керувань інформаційними потоками; \bar{s} – вектор невизначених збурень; P_k – інформаційні потоки ($k=1, 2, \dots, m$); m – загальне число інформаційних потоків P_k , які розглядаються в даному проекті; $[t_0, t_k]$ – інтервал часу, в якому розглядається процес (формування оптимальних значень параметрів, які відповідають P_k ; $f(\bar{y}, \bar{u}, \bar{s}, \beta)$ – функція, що відображає показник якості проекту; β_R – коефіцієнт чутливості; $FB(P_k)$ – функція, яка характеризує обернений зв'язок (Feed-back) між потоками P_k і оточенням проекту з урахуванням коефіцієнта чутливості β_R і думок експертів; opt – символ оптимізації.

Для реалізації перерахованих вище процесів пропонується використати інтелектуальну прогноуючу систему керування технологічними процесами, які об'єднані в єдиний інформаційний комплекс аналогічно [12]. При цьому рекомендуємо інформаційний комплекс із співвідношеннями (1)–(6) та апаратуру для вимірювань постійних і змінних напруг і визначення поляризаційного потенціалу [7] об'єднати в єдиний інформаційний простір.

Використовуючи експериментальні значення границі текучості металу (сталі), глибин каверни і тріщини, розроблено методику оцінювання критичного значення внутрішнього тиску p_{cr} , при якому у вершині дефекту (чи тріщини) з'являється зона пластичних деформацій [13]. Межові значення величини p_{cr} та енергетичних характеристик міжфазного шару (4) є важливими параметрами для оцінювання міцності та ресурсу трубопроводу в умовах впливу зовнішнього корозивного середовища. Імітаційну модель прогнозування розвитку корозійних дефектів типу [6] доповнимо згаданими вище методиками з урахуванням співвідношень (1), (3)–(6). В результаті отримаємо математичну модель для оцінювання концентрації поверхневих дефектів, їх зміни в часі і відповідну методику оцінювання ресурсу металевого підземного трубопроводу

зі сталі. Вхідні дані забезпечуватиме інформаційний комплекс із співвідношеннями (1)–(6) та апаратура для вимірювань постійних і змінних напруг та поляризаційного потенціалу [7], об'єднані в єдиний інформаційний простір.

За результатами моделювання в межах єдиного інформаційного простру визначаємо функціональні залежності між наступними параметрами для підземних трубопроводів: кількістю дефектних зон труб із допустимим внутрішнім тиском і протяжністю ділянок; між розподілом кількості відносних глибин корозійних дефектів і кількістю дефектних зон труб із допустимим тиском. Для визначення вказаних залежностей використовуємо запропоновану оптимізаційну модель і метод найменших квадратів.

ВИСНОВКИ

Розроблено імітаційну модель прогнозування розвитку корозійних дефектів для оцінювання концентрації поверхневих дефектів, їх зміни в часі і відповідний концептуальний підхід до введення в дію методики оцінювання ресурсу металевого підземного трубопроводу зі сталі. Вхідні дані забезпечуватиме інформаційний комплекс і апаратура для вимірювань постійних і змінних напруг і поляризаційного потенціалу, об'єднані в єдиний інформаційний простір.

У перспективі на основі отриманої інформації планується формулювати рекомендації щодо проведення ремонтних заходів або зниження робочого тиску у трубопроводі.

ЛІТЕРАТУРА

1. Джала Р., Юзевич В. Моделювання корозійних струмів металу з поверхневим дефектом // Фіз.-хім. механіка матеріалів. 2016. Спецвипуск № 11. С. 47–50.
2. Джала Р.М., Юзевич В.М. Моделювання корозійного розчинення сталі з урахуванням катодних та анодних ділянок на поверхні конструкції в електроліті // Методи та прилади контролю якості. 2012. № 1 (28). С. 79–83.
3. Yuzevych V.M., Dzhala R.M., Koman B.P. Analysis of Metal Corrosion under Conditions of Mechanical Impacts and Aggressive Environments // *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii*. 2017. Vol. 39, No. 12. P. 1655–1667.
4. Станецький А.І. Забезпечення працездатності трубопроводів при тривалій дії експлуатаційних середовищ: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: спец. 05.15.13 “Трубопровідний транспорт, нафтогазосховища”. Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу, Івано-Франківськ, 2016. 22 с.
5. Кашковський Р. В. Коррозия под отслоением защитного покрытия магистральных газопроводов: механизмы, закономерности и профилактика // Электронный ресурс 33 с. http://vniigaz.gazprom.ru/d/textpage/d3/467/23_kashkovskij-lektsiya-podplenchnaya-korr.pdf. 2017.
6. Нефёдов С.В., Прокопенко А.Ю., Модель прогнозирования коррозионной поврежденности магистральных газопроводов и метод прогнозирования роста протяженности коррозионно-опасных участков газопроводов // Научно-технический сборник “Вести газовой науки”. 2014. № 1 (17). С. 22–28.
7. New Methods for the Corrosion Monitoring of Underground Pipelines According to the Measurements of Currents and Potentials / R.M. Dzhala, B.Ya. Verbenets', M.I. Mel'nyk, O.M. Semenyuk // *Materials Science*. 2017. Vol. 52, No. 3. P. 1–10.
8. Yuzevich, V. M. Strength criteria for a solid body taking into account the size effect and the influence of the environment // *Materials Science*. 1999. Vol. 35. No. 2. P. 237-244.
9. Сопрунок П.М., Юзевич В.М. Діагностика матеріалів і середовищ. Енергетичні характеристики поверхневих шарів. Львів: Фіз.-мех. ін-т ім. Г. В. Карпенка НАН України, вид-во “СПОЛОМ”. 2005. 292 с.
10. Yuzevych V. M., Koman B.P., Dzhala R.M. Mechano-electric characteristics of the near-surface layer of some materials // *J. Nano-Electron. Phys.* 2016. No. 4. P. 04005-1–04005-7.
11. Крап Н.П., Юзевич В.М. Нейронні мережі як засіб управління конфігураціями проектів туристичних потоків // *Management of Development of Complex Systems*. Збірник наукових праць. Київський національний університет будівництва і архітектури. 2013. № 14, С. 37–40.
12. Gulina I., Martynenko A., Gulina A. Construction of intelligent predictive control systems for nonlinear technological processes // *Information Processing Systems*. 2017. No. 3 (149). P. 101–105.
13. Джала Р., Юзевич В. Оцінювання параметрів напруженого стану металу трубопроводу з корозійною каверною // Матеріали 5-ї Міжнародної конференції «Механіка руйнування матеріалів і міцність конструкцій». Львів: 24-27 червня 2014 р. С. 675–680.