
ПОЖАРНАЯ ТАКТИКА, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ И ТУШЕНИЯ

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ КОРРОЗИИ В УСЛОВИЯХ ВОЗДЕЙСТВИЯ ПЕРЕМЕННОГО ЧАСТОТНО-МОДУЛИРОВАННОГО ПОТЕНЦИАЛА

Г.К. Ивахнюк, доктор химических наук, профессор;

А.В. Иванов, кандидат технических наук.

Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России.

Р.Р. Гарифулин.

3 отряд федеральной противопожарной службы по Самарской области

Показана эффективность применения частотно-модулированного потенциала для снижения коррозионной активности среды, что подтверждается исследованием методом сканирующей зондовой микроскопии.

Ключевые слова: сканирующая зондовая микроскопия, коррозия, частотно-модулированный потенциал

SCANNING PROBE MICROSCOPE STUDIES OF THE CORROSION PROCESS AT VARIABLE FREQUENCY MODULATED POTENTIAL

G.K. Ivakhnyuk; A.V. Ivanov.

Saint Petersburg university of State fire service of EMERCOM of Russia.

R.R. Garifulin. 3 squad of federal fire service the Samara region

The application of the method of scanning probe microscopy is possible to assess the effectiveness of electrophysical method of process control corrosion.

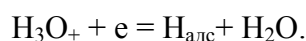
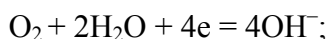
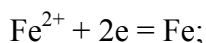
Keywords: scanning probe microscopy, corrosion, electro management method

Одной из основных причин разрушения оборудования нефтегазового комплекса и возникновения вследствие этого чрезвычайных ситуаций является коррозионный износ [1].

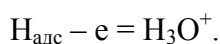
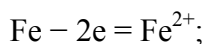
Основные методы борьбы с коррозией включают в себя выбор подходящего для эксплуатационных условий коррозионно-устойчивого сплава, обработку коррозионной среды с целью замедления скорости катодной или анодной реакции, изоляцию металла от агрессивной среды, электрохимическую защиту и др. Каждый из приведенных способов имеет свои преимущества и недостатки, вместе с тем ни один из них нельзя считать универсальным для предприятий нефтегазовой отрасли ввиду сложности технологических процессов и тяжелых условий эксплуатации технологического оборудования [2].

В качестве инновационного метода защиты от коррозии был предложен электрофизический метод защиты (ЭФМ), суть которого заключается в подаче переменного частотно-модулированного потенциала (ПЧМП) определенной частоты на защищаемый объект [3].

При этом в результате поляризации частиц металла в течение анодного полупериода протекает реакция ионизации, а в условиях кислой среды – реакция ионизации адсорбированного водорода. В катодный полупериод происходит несколько электрохимических процессов [4]:



В кислой среде удельная часть первых двух реакций минимальна, а основной катодной реакцией является преимущественно восстановление ионов гидроксония. Тем самым, в кислой среде рассматривается простой случай растворения железа в условиях переменного потенциала, когда протекает в основном одна катодная реакция разряда ионов H_2 и две анодных реакции:



Влияние частоты переменного тока на скорость растворения металла определяется наличием емкостного тока на границе диэлектрического пограничного слоя, медленными процессами диффузии ионов металла в коррозионную среду, что в результате приводит к уменьшению скорости коррозии железа [3, 4].

На кафедре пожарной безопасности технологических процессов и производств Санкт-Петербургского университета Государственной противопожарной службы МЧС России были проведены исследования по оценке эффективности ЭФМ защиты от коррозии.

В ходе испытаний оценивались показатели коррозии и коррозионная стойкость материалов, помещенных в различные агрессивные среды [5].

В качестве агрессивных сред были выбраны:

- нефть [6];
- керосин марки А [7];
- бензин АИ-95 [8];
- растворы NaCl , J , NaBr , H_2CO_3 , H_2SO_4 [9–12];
- растворы пенообразователя (ПО) [13].

Стальные пластины помещались в агрессивную среду, испытываемые образцы через волноводы присоединялись к генератору ПЧМП (рис. 1), контрольные образцы помещались в аналогичные агрессивные среды без защиты. Через 30 дней проводилось измерение массы испытываемых и контрольных образцов, и определялась относительная величина потери массы.

При оценке потери массы исследуемых образцов по ГОСТу 9.908–85–ЕСЗКС [1] было отмечено, что в зависимости от среды, ЭФМ позволяет снизить коррозионную активность на 40–50 % в сравнении с контрольными измерениями (табл.).

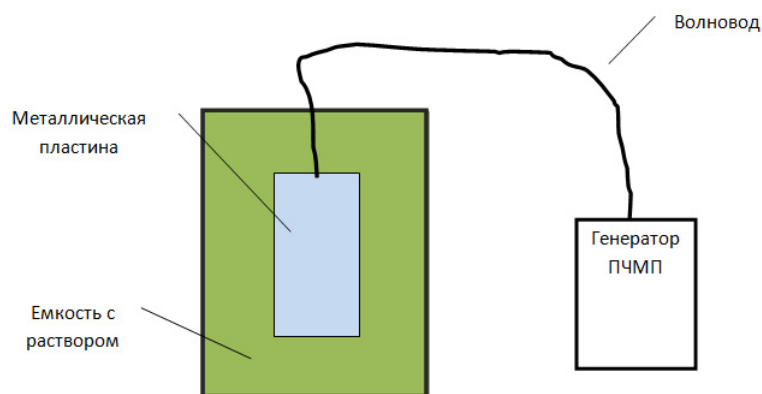


Рис. 1. Схема подключения генератора ПЧМП при сравнительных испытаниях способа защиты от коррозии

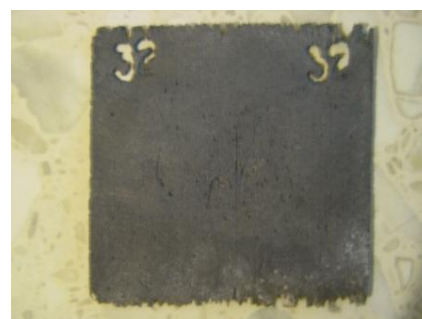
Таблица. Сравнительная оценка потери массы образцов в коррозионных средах

Среда испытания	Относительная потеря массы образца, %	
	контрольные образцы	при воздействии ПЧМП
нефть сырая	0,24	0,12
керосин марки А	0,21	0,08
бензин марки АИ-95	0,27	0,07
раствор NaCl	0,29	0,05
Раствор J	0,51	0,11
Раствор NaBr	0,52	0,26
30 % раствор ПО	0,56	0,40
60 % раствор ПО	0,73	0,44
25 % раствор уксусной кислоты	1,99	1,02
50 % раствор уксусной кислоты	2,36	1,74
30 % раствор серной кислоты	29,33	10,29
96 % раствор серной кислоты	29,39	12,94

Данные таблицы свидетельствуют об общей эффективности применения ПЧМП при антикоррозионной защите. Визуально наилучший эффект применения ЭФМ отмечается в случае проведения испытаний с 30 % раствором серной кислоты (рис. 2).



а)



б)

Рис. 2. Фото экземпляров при коррозионных испытаниях с 30 % раствором серной кислоты: а) на контрольном образце; б) при воздействии ПЧМП

Для остальных образцов эффект не был столь явным ввиду относительно короткого времени проведения эксперимента, поэтому для проверки полученных данных проведено дополнительное исследование продуктов коррозии методом сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) с возможностью визуальной и качественной оценки исследуемых структур.

В настоящее время метод СЗМ используется для получения изображений исследуемой поверхности и её локальных характеристик. Построение изображения при СЗМ основано на сканировании поверхности зондом, что позволяет получить трехмерное изображение поверхности с разрешением 10–100 нм.

Исследования образцов проводились на кафедре физики и теплотехники Санкт-Петербургского университета Государственной противопожарной службы МЧС России на установке учебно-научного комплекса «Nanoeducator II» с использованием метода атомно-силовой микроскопии (АСМ) [14].

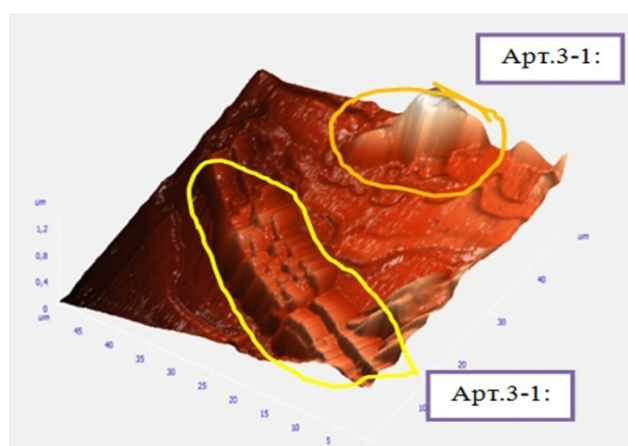
В ходе эксперимента оценивалась возможность обнаружения и анализа коррозионных процессов при сравнительном анализе 3D-изображений образцов в условиях воздействия электрофизического метода защиты (ЭФМ) от коррозии и без него.

Эксперимент проводился в несколько этапов:

- производился отбор продуктов коррозии с исследуемых пластин и их осаждение на слюдяную подложку;
- исследовалась локализация и текстура отложений продуктов коррозии с помощью СЗМ;
- обработка результатов с помощью программного продукта Image Analysis;
- выдача заключения об интенсивности коррозии на образце при воздействии ЭФМ и на контрольных образцах.

В результате изучения локализации и текстуры продуктов коррозии в нефти были отмечены значительно меньшие размеры отложений при воздействии ЭФМ в сравнении с контрольными образцами (рис. 3–6).

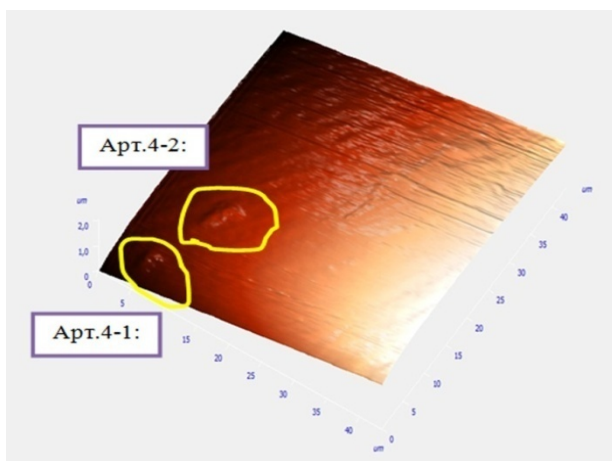
При исследовании коррозионных отложений на образцах с помощью программного продукта Image Analysis показано, что в контрольных образцах распределение объемов продуктов коррозии находится в пределах от 10 до 60 мкм³, в то время как при использовании ЭФМ их объем не превышает 0,5 мкм³ (рис. 7–10).



Арт. 3-1:
57,38x12,53x0,58мкм

Арт. 3-2:
18,04x9,64x0,62мкм

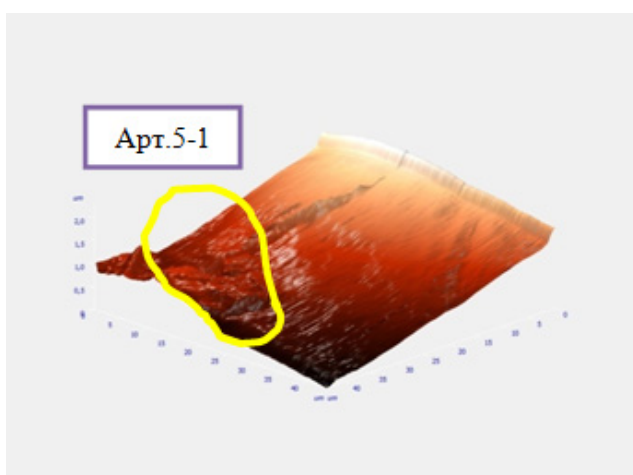
Рис. 3. Топография и параметры осажденных продуктов коррозии в среде нефти (контрольный образец)



Арт.4-1:
3,68x4,14x0,16 мкм

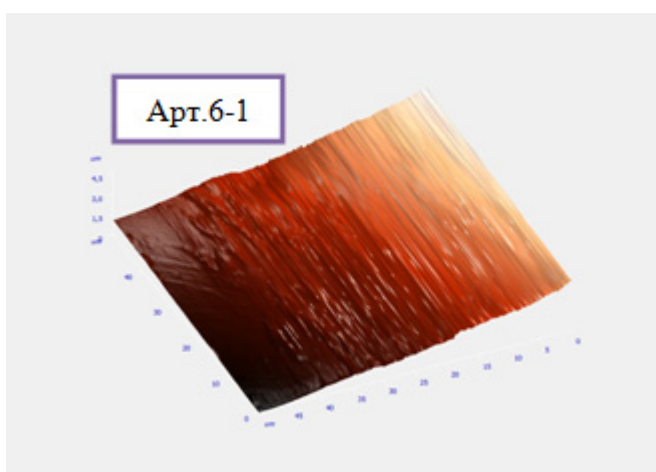
Арт.4-2:
6,23x3,44x0,15 мкм

Рис. 4. Топография и параметры осажденных продуктов коррозии в среде нефти (при воздействии ПЧМП)



Арт.5-1:
18,65x11,58x0,12 мкм

Рис. 5. Топография и параметры осажденных продуктов коррозии в среде керосина марки А (контрольный образец)



Арт.6-1:
Высота пиков не более
0,16 мкм
и ширина 0,6

Рис. 6. Топография и параметры осажденных продуктов коррозии в среде керосина марки А (при воздействии ПЧМП)

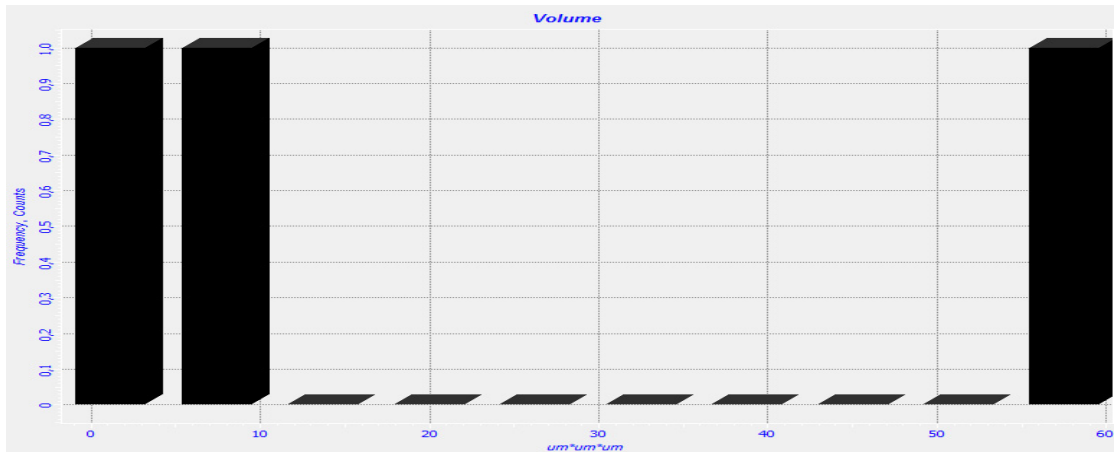


Рис. 7. Гистограмма распределения объемов продуктов коррозии в среде нефти (контрольный образец), мкм³

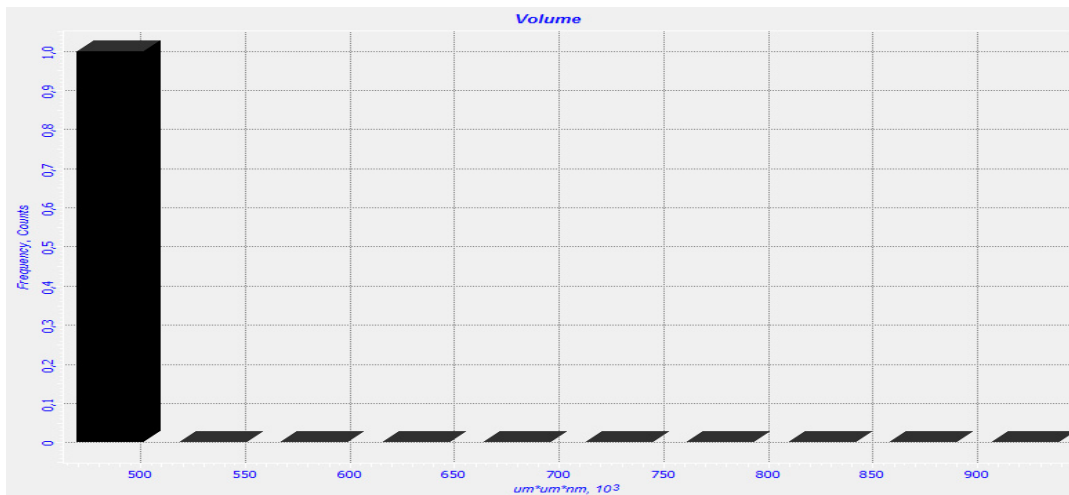


Рис. 8. Гистограмма распределения объемов продуктов коррозии в среде нефти (при воздействии ПЧМП), мкм³

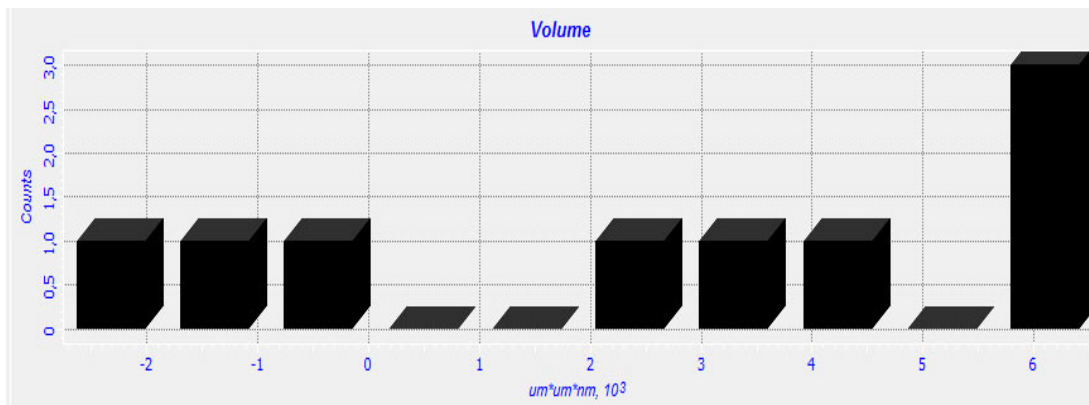


Рис. 9. Гистограмма распределения объемов продуктов коррозии в среде керосина марки А (контрольный образец), мкм³

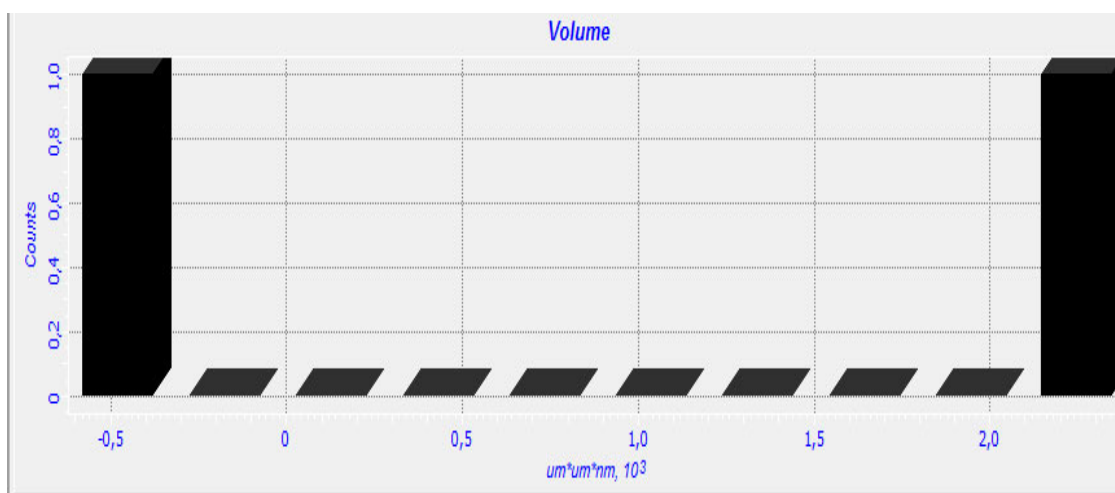


Рис. 10. Гистограмма распределения объемов продуктов коррозии в среде керосина марки А (при воздействии ПЧМП), мкм³

Таким образом, в результате оценки коррозионной активности агрессивных сред, а также исследований продуктов коррозии с помощью метода СЗМ подтверждена эффективность использования ПЧМП для защиты от коррозии, что позволяет снизить опасные воздействия коррозионных процессов на объектах нефтегазового комплекса. Кроме того, метод СЗМ позволяет идентифицировать коррозионные процессы на ранней стадии развития.

Литература

1. Медведева М.Л. Коррозия и защита оборудования при переработке нефти и газа. М.: Нефть и газ, 2005.
2. Кнунянц И.Л., Зифиров Н.С., Кулов Н.Н. Химическая энциклопедия. в 5 т. М., 1988.
3. Патент РФ № 2479005. Способ и устройство управления физико-химическими процессами в веществе и на границе раздела фаз. URL: <http://www.freepatent.ru/patents/2479005> (дата обращения: 11.07.2014).
4. Влияние переменного тока на скорость коррозии металлов под действием переменного тока низкой частоты / Б.Н. Тесля [и др.] // Журн. прикладной химии. 1964. Т. 37.
5. ГОСТ 9.908–85 ЕСЗКС. Металлы и сплавы. Методы определения показателей коррозии и коррозионной стойкости. Единая база ГОСТов РФ. URL: <http://www.gostexpert.ru> (дата обращения: 11.06.2014).
6. ГОСТ 9965–76. Нефть для нефтеперерабатывающих предприятий. Технические условия. Единая база ГОСТов РФ. URL: <http://www.gostexpert.ru> (дата обращения: 11.06.2014).
7. ГОСТ 18499–73. Керосин для технических целей. Технические условия. Единая база ГОСТов РФ. URL: <http://www.gostexpert.ru> (дата обращения: 11.06.2014).
8. ГОСТ 2084–77. Бензины автомобильные. Единая база ГОСТов РФ. URL: <http://www.gostexpert.ru> (дата обращения: 11.06.2014).
9. ГОСТ 51574–2000. Соль поваренная. Единая база ГОСТов РФ. URL: <http://www.gostexpert.ru> (дата обращения: 11.06.2014).
10. ТУ 6-09-5331–87. Натрий бромистый. ФГУП «Стандартинформ». URL: <http://www.standards.ru> (дата обращения: 22.06.2014).
11. ГОСТ 4204–77. Кислота серная. Технические условия. Единая база ГОСТов РФ. URL: <http://www.gostexpert.ru> (дата обращения: 11.06.2014).
12. ГОСТ Р 50588–2012. Пенообразователи для тушения пожаров. Общие технические требования и методы испытаний. Единая база ГОСТов РФ. URL: <http://www.gostexpert.ru> (дата обращения: 11.06.2014).

13. ГОСТ 6978–76. Кислота уксусная пищевая. Единая база ГОСТов РФ. URL: <http://www.gostexpert.ru> (дата обращения: 11.06.2014).

14. Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. М.: РАН, Ин-т физики микроструктур, 2004.