

# ОЦЕНКА ПАРАМЕТРОВ КОРРОЗИИ ТОКОПРОВОДЯЩИХ АЛЮМИНИЕВЫХ ЖИЛ В НЕЙТРАЛЬНЫХ ВОДНЫХ СРЕДАХ

УДК 620.193.013

С.П. Шавкунов, к.х.н., доцент кафедры физической химии, e-mail: shavkunov@psu.ru; И.В. Панов, аспирант кафедры физической химии; В.В. Осипова, студентка кафедры физической химии, Пермский государственный национальный исследовательский университет

Алюминий обладает особыми физико-химическими свойствами, благодаря которым широко используется в нефтехимической промышленности в качестве коррозионно-стойкого материала. В данной работе предлагается комплексная методика оценки коррозионной стойкости токопроводящих жил алюминиевого кабеля, применяемого для электропитания погружных электронасосов. Получены зависимости коррозионных параметров испытуемых образцов от содержания примесей в составе сплавов, состава коррозионной среды и наличия в нем углекислого газа и сероводорода.

**Ключевые слова:** коррозия алюминиевых сплавов, нейтральные водные среды, поляризационные исследования, электрохимическая импедансная спектроскопия (ЭИС), измерительный прибор фирмы Rorhback Cosasco System (RCS).

В данной статье предложены методики для оценки коррозионной стойкости токопроводящих алюминиевых жил электрического кабеля в нейтрально-солевых растворах. Рабочий раствор моделирует коррозионную среду, которая присутствует в водно-нефтяной эмульсии. Состав базового раствора [1] представлен в таблице 1. Все реактивы для приготовления базового раствора соответствовали марке «ХЧ», для разбавления применяли деионизированную воду, полученную на установке Villi-QAdvantageA10. В работе изучено влияние растворенных  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$  в базовом растворе на коррозионную активность алюминия и его сплавов. Далее в тексте растворы именуются: базовый раствор – раствор 1; базовый раствор, содержащий  $\text{CO}_2$ , – раствор 2; базовый раствор, содержащий  $\text{H}_2\text{S}$ , – раствор 3. В качестве рабочих электродов использовали алюминиевые образцы марок: 102LV (99,99%), АТ (99,5%), ТАС (99,1%), АС3 (98,6%) – в скобках указан процент основного металла [2]. Предложенные сплавы алюминия имеют различную удельную электрическую проводимость, и важно оце-

нить сравнительную коррозионную стойкость этих сплавов в коррозионных средах. Базовые характеристики алюминиевых сплавов оценивались в сравнении с алюминием высокой степени чистоты – 102LV. В качестве методики оценки коррозионной стойкости алюминиевых сплавов применялись независимые измерения электрохимических и гравиметрических параметров изучаемых образцов. Для исследования электрохимических реакций использовали методы получения поляризационных кривых (ПК) и электрохимическую импедансную спектроскопию. Для получения вольтамперных ПК и импедансных спектров использовали универсальный автоматизированный прибор для электрохимических исследований фирмы Solartron Analytical модель 1280С. В работе использовали стеклянную ячейку ЯЭС-2, кон-

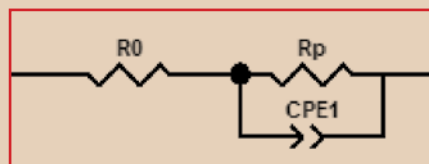


Рис. 1. Эквивалентная электрическая схема Al-электрода

струкция которой имеет герметичные соединения всех частей с помощью шлифов, это позволяет насыщать коррозионную среду газом. Измерения проводились в трехэлектродном режиме. Рабочий электрод – изучаемый алюминиевый образец. Вспомогательным электродом служил платиновый электрод в виде цилиндра. Соотношение площадей рабочего и вспомогательного электродов было 1:50. Электродом сравнения являлся хлорсеребряный электрод. Потенциодинамические измерения проводили при скоростях развертки потенциала 2 мВ/с (скорость развертки соответствовала условиям, близким к равновесным). Спектры импеданса измеряли в условиях правильно разомкнутой цепи (при  $E_{\text{corr}}$ ) в диапазоне частот 20 000–0,1 Гц при амплитуде переменного сигнала 10 мВ.

Для получения полного набора входных данных регистрировали зависимость изменения потенциала ( $E_{\text{corr}}$ ) от времени в режиме хронопотенциометрического контроля. Далее измеряли частотную зависимость составляющих импеданса системы (ЧЗСИ). Электрохимические процессы, протекающие на разделе поверхности фаз

**Таблица 1. Состав базового раствора для коррозионных испытаний токопроводящих материалов**

Формула соли	Масса навески, мг/дм <sup>3</sup>	Технические показатели раствора
NaCl	914	Плотность раствора 1,002 г/см <sup>3</sup>
MgSO <sub>4</sub>	250	
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1924	Электрическая проводимость 4,38·10 <sup>-3</sup> (Ом·см) <sup>-1</sup> , pH = 6,85
NaHCO <sub>3</sub>	361	
CaCl <sub>2</sub>	237	
H <sub>2</sub> O	До 1 л	

«раствор/электрод», моделировали с помощью эквивалентной схемы, представленной на рисунке 1, где R<sub>o</sub> – сопротивление раствора, R<sub>p</sub> – сопротивление переноса заряда через окисленный слой (для алюминиевого электрода), CPE1 – элемент постоянной фазы. Этот элемент используют при анализе импедансных данных твердых электродов, свойства которых отличаются от свойств идеальных электродов.

Импеданс представленной схемы (Z) записывается в виде уравнения:

$$Z = R_o + \left( \frac{1}{R_p} + \frac{1}{Z_{CPE}} \right)^{-1} \quad (1)$$

Импеданс CPE равен:

$$Z_{CPE} = A(jw)^{-p}, \quad (2)$$

где j – мнимая единица, равная √(-1); w – круговая частота, равная 2πf.

Если показатель степени p = 1 или близок к этому значению, то параметр A можно оценить как величину емкости двойного электрического слоя C<sub>d</sub> [3]. Отклонение от единицы может быть связано с неоднородностью состояния поверхности.

Комплексные измерения позволяют надежно определить равновесный потенциал исследуемого электрода (E<sub>corr</sub>), а анализ частотного спектра импеданса дает возможность оценить параметры коррозии и контролировать состояние поверхности электрода в начале измерений. Этап потенциодинамических измерений завершали измерением частотной зависимости спектра импеданса при E<sub>corr</sub>. Потенциодинамические измерения позволяют изучить кинетику катодных и анодных реакций и рассчитать коэффициенты уравнения Тафеля.

Для непрерывных коррозионных испытаний во времени использовали измерительный комплекс американской фирмы Rohback Cosasco System (RCS). Это оборудование представляет собой интегрированную систему, в которую входят датчики коррозии, устройства дистанционного сбора данных (УДСД) CORRATERRDS, переносной прибор для сбора данных (CORRODATA MATE II). Прибор MATE II используется для программирования УДСД и для снятия показаний и переноса их в компьютер. Прибор УДСД измеряет скорость коррозии по методу линейной поляризации. Исходя из

теории Штерна-Гири [4] следует, что при наложении на корродирующий электрод небольшого поляризирующего напряжения (ΔU) измеряемая плотность внешнего тока (j<sub>внеш</sub>) связана с плотностью тока коррозии (j<sub>кор</sub>) следующим соотношением:

$$j_{кор} = \frac{j_{внеш} \cdot b_a \cdot b_k}{2,303 \Delta U (b_a + b_k)}, \quad (3)$$

где b<sub>a</sub> и b<sub>k</sub> – коэффициенты уравнения Тафеля в анодной и катодной областях ПК соответственно.

Скорость коррозии (V<sub>кор</sub>) в единицах (мм/год) определяется по формуле:

$$V_{кор} = \frac{\mu j_{кор} S_{эл}}{Z_{Me} F 1000 S_{эл} \rho} \cdot (3600 \cdot 24 \cdot 365 \cdot 1000), \quad (4)$$

где (3600·24·365) – множитель перевода секунд в годы; 1000 – множитель перевода метров в миллиметры; S<sub>эл</sub> – площадь электрода; μ – молекулярная масса металла электрода; Z<sub>Me</sub> – валентность металла электрода; F = 96485 Кл/моль; ρ – плотность металла. Подставляя данные для алюминия, получим:

$$V_{кор} = 1,089 \cdot j_{кор}. \quad (5)$$

**Таблица 2. Зависимость параметров коррозии Al-электродов, рассчитанных на основе ПК**

Среда	Образец	E <sub>corr</sub> (В)	R <sub>p</sub> (кОм·см <sup>2</sup> )	Скорость коррозии (мм/год)
Раствор 1	102LV	-1,508	11,289	0,0251
Раствор 2		-0,970	556,36	0,0005
Раствор 3		-0,704	12,762	0,0222
Раствор 1	AT	-1,513	14,270	0,0195
Раствор 2		-0,870	204,98	0,0014
Раствор 3		-0,695	2,137	0,1328
Раствор 1	AC3	-1,447	18,257	0,0155
Раствор 2		-1,025	61,880	0,0114
Раствор 3		-0,671	1,752	0,1619
Раствор 1	TAC	-1,292	3,797	0,0747
Раствор 2		-0,993	93,061	0,0208
Раствор 3		-0,665	1,401	0,2024

Таблица 3. Зависимость параметров ЭЭС Al-электродов, рассчитанных на основе импедансных измерений

Среда	Образец	$R_o, \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$	$R_p, \text{ кОм}\cdot\text{см}^2$	$C_d, \text{ мкФ}/\text{см}^2$
Раствор 1	102LV	70,411	4,150	3,354
Раствор 2		69,750	1704,799	2,369
Раствор 3		36,720	34,008	2,515
Раствор 1	AT	88,911	2,175	5,554
Раствор 2		54,100	189,982	7,146
Раствор 3		28,601	30,660	6,992
Раствор 1	AC3	80,102	3,797	2,869
Раствор 2		58,460	98,377	4,672
Раствор 3		21,333	17,534	7,759
Раствор 1	TAC	61,897	2,828	4,166
Раствор 2		93,47	67,340	17,552
Раствор 3		18,326	13,462	18,201

Перед основными измерениями определяется сопротивление раствора, оценивается неравномерное распределение потенциала по поверхности, уравниваются потенциалы между электродами.

При реализации гравиметрического метода замеры массы электродов на разных этапах испытаний проводили на аналитических весах марки МВ-210А d = 0,01/0,1 мг.

Результаты проведенных электрохимических исследований можно представить в объединенной таблице для постоянно-токовых (табл. 2) и переменного-токовых (табл. 3) измерений. Представленные данные показывают, что коррозионное поведение алюминия и его сплавов в растворе 1 характеризуются как «Стойкие» [5], присутствие в растворе углекислого газа переводит металл в состояние повышенной устойчивости. При возникновении условий сдвига потенциала

электрода в анодную область происходит растворение защитной пленки на алюминии, и скорость коррозии возрастает. Присутствие сероводорода в растворе увеличивает общую скорость коррозии по сравнению с раствором 1, а солевая пленка, сформированная на поверхности металла, не устойчива и при анодной поляризации легко разрушается. В целом коррозионные исследования сплавов показали, что изменение состава среды приводит к уменьшению коррозионной стойкости по сравнению с чистым алюминием. Для чистого алюминия не свойственна углекислотная коррозия, и в среде сероводорода он способен образовывать защитную солевую пленку, препятствующую развитию коррозионных разрушений. Зависимость потенциометрических параметров скорости коррозии и питтингового индекса от времени испытания, полученные с помощью

оборудования RCS (рис. 2, 3), показывают, что коррозионные процессы во времени замедляются. На алюминии образуется защитный барьерный слой из оксида алюминия и продуктов коррозии в виде плотной пленки.

Как видно из представленных данных, коррозионный процесс замедляется наиболее активно в течение 20–30 часов испытаний, при этом значение питтингового индекса указывает на то, что механизм коррозии имеет в первые 20 часов язвенный тип, который со временем переходит в равномерную коррозию. Обновление раствора и включение перемешивания раствора незначительно ускоряет коррозию образцов, это влияние проверяли через 100 часов испытаний. На рисунках 2 и 3 видно возрастание коррозионных показателей в этот период испытаний.

Параллельно с электрометрическими параметрами в конце опыта оценивали и гравиметрические показатели электродов, т.е. проводили два независимых измерения потери массы. После извлечения образцов из испытуемого раствора на поверхности электродов наблюдали солевую защитную пленку. Определение химического состава с помощью рентгеноспектрального анализа показало наличие углерода, кислорода, серы, магния, кальция и натрия, что говорит в пользу образования солей этих металлов в виде карбонатов и сульфатов.

Результаты анализа представлены в таблице 4. В растворе 2 коррозионные потери за 150 часов испытаний не обнаружены.

Коррозионное сопротивление представленных образцов в базовом рас-

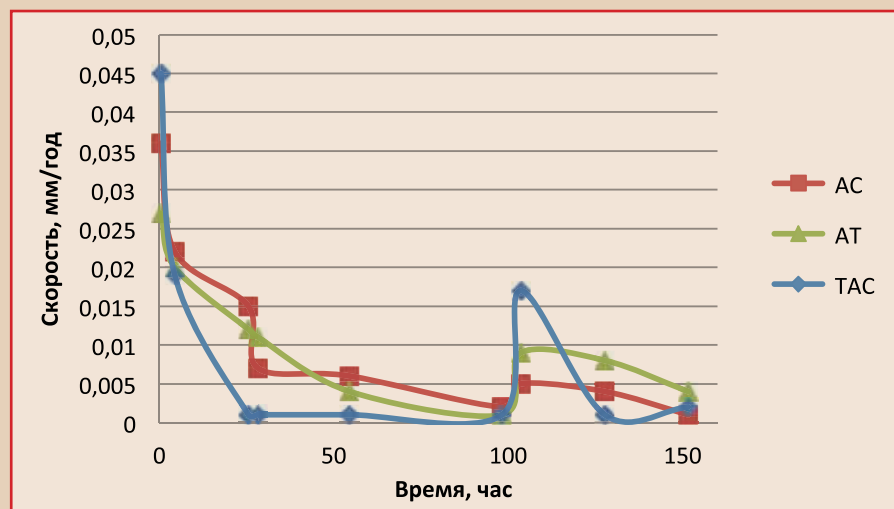


Рис. 2. Зависимость скорости коррозии образцов Al-проволоки от времени испытания в растворе 1

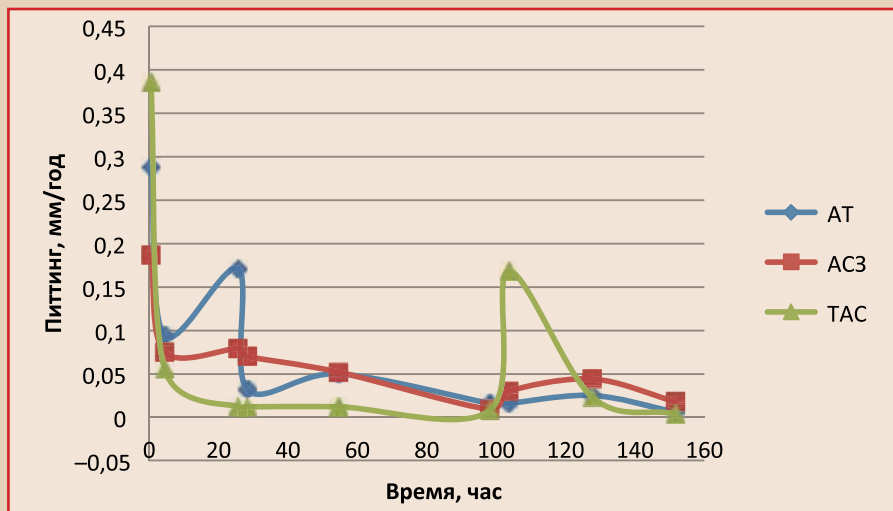


Рис. 3. Зависимость питтингового индекса от времени для исследованных образцов в растворе 1

Таблица 4. Результаты гравиметрических измерений для исследуемых образцов

№ раствора	АТ, мм/год	АС3, мм/год	ТАС, мм/год
Раствор 1	0,0589	0,0559	0,0438
Раствор 3	0,0783	0,0602	0,1026

творе соответствует «среднеустойчивому», когда коррозионные потери составляют от 0,03–0,05 мм/год. Присутствие сероводорода в растворе 1 приводит к увеличению коррозионных потерь и переводит поведение металлов в шкале коррозионной стойкости в состояние «Пониженная», а среду – в состояние «Повышенная коррозионная активность системы» [1]. Наиболее высокая скорость коррозии в этих условиях характерна для образцов марки ТАС.

Предложенные нами методы оценки коррозионной стойкости исследуемых алюминиевых образцов имеют комплексный подход. Электрохимические методы (поляризационные кривые и импедансные измерения) являются способами измерения коррозии в реальном времени. Гравиметрический метод имеет интегральный характер изменения коррозии во времени. Метод на основе измерительного комплекса RCS позволяет определять значение коррозии во всем диапазоне времени.

**ВЫВОДЫ:**

Поляризационные исследования на алюминии в растворе 1 (водный раствор содержит растворенные соли кальция, магния, натрия в виде сульфатов, хлоридов, карбонатов и гидрокарбонатов) показали, что в анодной области потенциалов наблюдается пассивация металла, которая увеличивает коррозионную стойкость почти в 10 раз. Согласно ГОСТ 9,502-82, в шкале оценки коррозионной стойкости металлов и коррозионной активности системы такое поведение алюминия и алюминиевых сплавов (0,015–0,075 мм/год) в нейтральных и слабокислых средах оценивается определением «Стойкие».

Растворение в растворе 1 углекислого газа приводит к снижению скорости коррозии алюминия 102LV и исследованных сплавов на его основе (АТ, АС3, ТАС) в этой среде с 0,04 до 0,015 мм/год, химическое сопротивление металла возросло с 4 до 556 кОм. При этом емкость двойного электрического слоя снизилась на 16% по

сравнению с базовым раствором, что связано с образованием защитной пленки – более толстой и плотной в сравнении с обычной пленкой, сформированной при контакте с кислородом воздуха.

Присутствие сероводорода в базовом растворе увеличивает общую скорость коррозии алюминиевых сплавов на 5–8% по сравнению с раствором 1. Алюминий образует солевую пленку на поверхности металла, которая способна препятствовать развитию коррозионных разрушений.

Исследованные образцы алюминиевой проволоки марок АТ, АС3, ТАС имели показатели коррозии в растворе 1 ( $V_{AT} = 0,059$ ,  $V_{AC} = 0,056$  и  $V_{TAC} = 0,044$  мм/год, отклонения ошибки  $1 \cdot 10^{-4}$  мм/год). Эти данные позволяют сделать заключения, что при микроразрушениях изоляции силового кабеля серьезные разрушения не произойдут в течение длительного периода (нескольких, 3–5 лет), а при макронарушениях изоляции, когда контакт с коррозионной средой составит площадь более 0,1 мм<sup>2</sup>, заметные потери и изменения в электрических свойствах произойдут в течение года. Зависимость потенциометрических параметров скорости коррозии и питтингового индекса от времени испытания, полученные с применением измерительного комплекса американской фирмы Rorhback Cosasco System (RCS), показывает, что коррозионные процессы во времени замедляются. Чистый алюминий и его сплавы (АТ, АС3, ТАС) образуют на поверхности продукты коррозии в виде плотной пленки солей, что защищает металл от коррозионных разрушений. В первые 15–20 часов контакта со средой соотношения скоростей коррозии и питтингового индекса указывают на преимущественно язвенный механизм коррозионных процессов, протекающих на поверхности алюминиевых образцов. В дальнейшем механизм коррозии становится равномерным.

**Литература:**

- ГОСТ 9.502-82 «Единая система защиты от коррозии и старения. Ингибиторы коррозии металлов для водных систем». – М.: Издательство стандартов, 1983.
- ГОСТ 4784-97 «Алюминий и сплавы деформируемые»: Межгосударственный стандарт, принят с 1 июня 2000 г.
- Кичигин В.И. и др. Импеданс электрохимических и коррозионных систем: Учеб. пособие. – Пермь: Перм. гос. ун-т, 2009. – 239 с.
- Маркин А.Н. СО<sub>2</sub> – коррозия нефтепромыслового оборудования / А.Н. Маркин, Р.Э. Низамов. – М.: ОАО «ВНИИОЭНГ», 2003. – 126 с.
- Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. – М.: Металлургия, 1976.