

2. Теплофизические измерения: учеб. пособие / Е.С. Платунов [и др.]; под ред. Е.С. Платунова. СПб.: С.-Петербург. гос. ун-т низкотемп. и пищ. технол., 2010. 738 с.

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

А.В. Иванов, кандидат технических наук;
Г.К. Ивахнюк, доктор химических наук, профессор.
Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России.
Р.Р. Гарифулин.
ФГКУ «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

A.V. Ivanov; G.K. Ivakhnyuk.
Saint-Petersburg university of State fire service of EMERCOM of Russia.
R.R. Garifulin.
FGKU «3 federal fire fighting service group in Samara region»

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

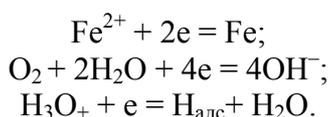
Keywords: scanning probe microscopy, corrosion, electro management method

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

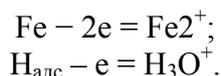
Основные методы борьбы с коррозией включают в себя выбор подходящего для эксплуатационных условий коррозионно-устойчивого сплава, обработка коррозионной среды с целью замедления скорости катодной или анодной реакции, изоляцией металла от агрессивной среды, электрохимической защитой и др. Каждый из приведённых способов имеет свои преимущества и недостатки, но ни один из них нельзя считать универсальным для предприятий нефтегазовой отрасли ввиду сложности технологических процессов и тяжёлых условий эксплуатации технологического оборудования [1].

В качестве инновационного метода защиты от коррозии был предложен электрофизический метод защиты (ЭФМ), суть которого заключается в подаче на защищаемый металлический проводник переменного частотно-модулированного потенциала (ПЧМП) определённой частоты [2].

При поляризации железа переменным потенциалом в течение анодного полупериода, в основном, протекает реакция ионизации металла, а в кислых средах – и реакция ионизации адсорбированного водорода [3]. В катодный полупериод принципиально возможны, по крайней мере, три процесса:



В кислых средах (при $\text{pH} < 3,0$) доля первых двух реакций уменьшается, а основной катодной реакцией становится восстановление ионов гидроксония [2]. Таким образом, в кислых средах может рассматриваться наиболее простой случай растворения железа переменным потенциалом, когда протекает в основном одна катодная реакция разряда ионов водорода и две анодных реакции:



Влияние частоты переменного тока на скорость растворения металла в общем случае определяется наличием ёмкостного тока на границе диэлектрического пограничного слоя, медленными процессами диффузии ионов металла в коррозионную среду, уменьшением скорости растворения железа в ней [4, 5].

При оценке потери массы исследуемых образцов [6] было отмечено, что в зависимости от среды, ЭФМ позволяет снизить коррозионную активность на 40–50 % в сравнении с контрольными измерениями (табл.).

Таблица. Относительная потеря массы образцов вследствие коррозии

Среда испытания	Относительная потеря массы образца, %	
	контрольные образцы	при воздействии ПМЧП
Нефть сырая	0,24	0,12
Керосин марки А	0,21	0,08
Бензин марки АИ-95	0,27	0,07

Данные таблицы свидетельствуют лишь об изменении общей направленности коррозионного процесса и требуют дополнительных прямых экспериментальных доказательств обнаруженного тренда. В настоящее время большое распространение получают исследования структур веществ и материалов на микро- и наноуровне с возможностью одновременной визуальной и качественной оценки исследуемых структур. К таким методам относится сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ).

СЗМ используется для получения изображения поверхности и её локальных характеристик. Построение изображения при СЗМ основано на сканировании поверхности зондом. В общем случае позволяет получить 3D-изображение поверхности (топографию) с высоким разрешением. Отличительной особенностью СЗМ является наличие зонда, системы его перемещения относительно образца по двум или трем координатам, а также регистрирующей системы, которая фиксирует значение функции обратной связи, зависящей от расстояния зонда до образца. Применяются различные типы сканирующих зондовых микроскопов, но в данном исследовании использовался сканирующий атомно-силовой микроскоп (АСМ).

В АСМ зонд движется вдоль линии сканирования сначала в прямом, а потом в обратном направлении и далее переходит на следующую строку. Движение зонда осуществляется с помощью сканера небольшими шагами под действием пилообразных напряжений, формируемых цифро-аналоговыми преобразователями. Информация,

полученная с помощью сканирующего зондового микроскопа, хранится в виде СЗМ кадра (матрицы). Визуализация СЗМ кадров производится средствами компьютерной графики, в основном в виде 3D- и 2D-изображений. Кроме того, используются различные способы анализа рельефа поверхностей образцов с помощью градиентных палитр [3].

На кафедре физики и теплотехники Санкт-Петербургского университета ГПС МЧС России методом СЗМ проводилось исследование эффективности применения электрофизического метода защиты от коррозии. Суть данного исследования заключалась в оценке возможности 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:

- отбор проб нефтепродуктов;
- помещение исследуемых металлических образцов в среду нефтепродукта на несколько суток, при этом на одну группу образцов осуществлялось воздействие ПЧМП, в то время как контрольная группа дополнительным воздействиям не подвергалась;
- снятие продуктов коррозии с исследуемых пластин и их осаждение на слюдяную подложку;
- изучение локализации и текстуры 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. 1, 2).

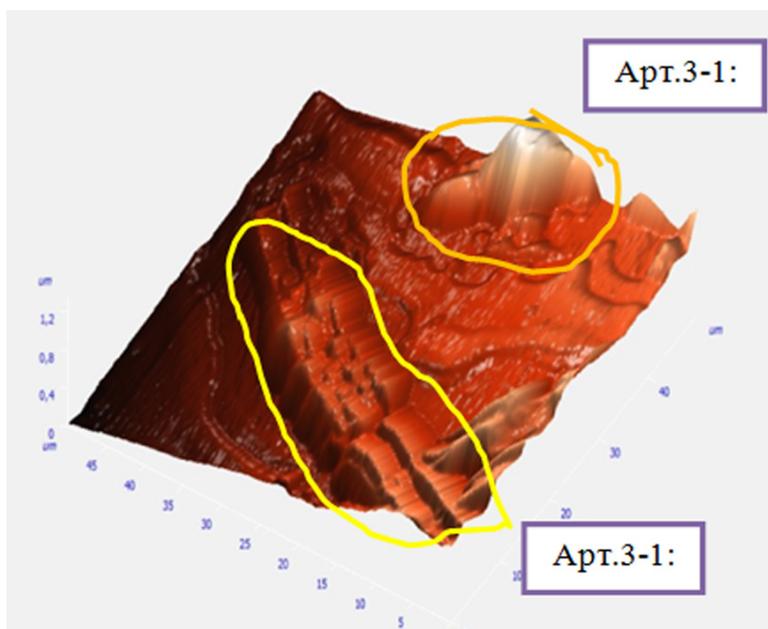


Рис. 1. Топография и параметры осадённых продуктов коррозии в среде нефти (контрольный образец):
Арт. 3-1: 57,38x12,53x0,58мкм;
Арт. 3-2: 18,04x9,64x0,62мкм

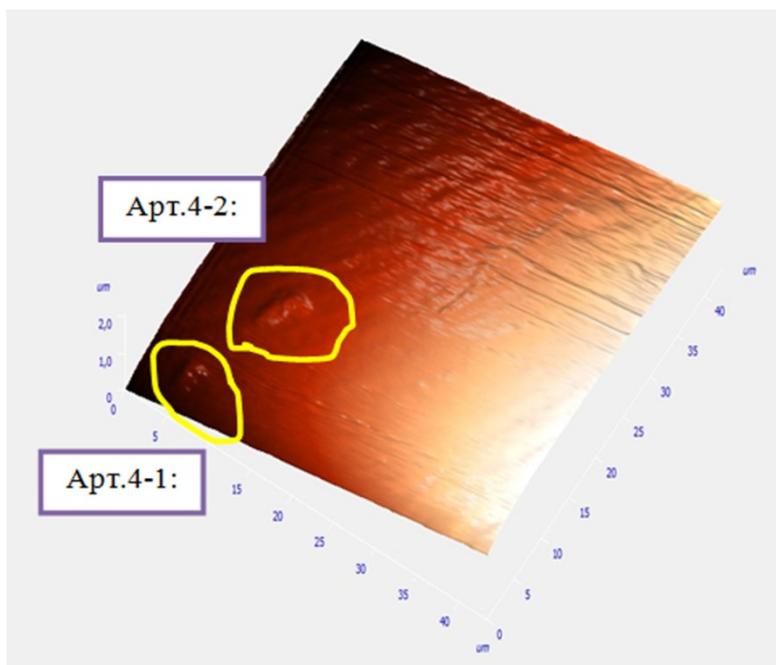


Рис. 2. Топография и параметры осаждённых продуктов коррозии в среде нефти (при воздействии переменного частотно-модулированного потенциала):

Арт.4-1: 3,68x4,14x0,155 мкм;

Арт.4-2: 6,23x3,44x0,150 мкм

При исследовании коррозионных отложений на образцах при воздействии агрессивной среды с помощью программного продукта Image Analysis показано, что в контрольных образцах распределение объёмов продуктов коррозии находится в пределах от 10 до 60 мкм³, в то время как при использовании ЭФМ их объём не превышает 0,5 мкм³.

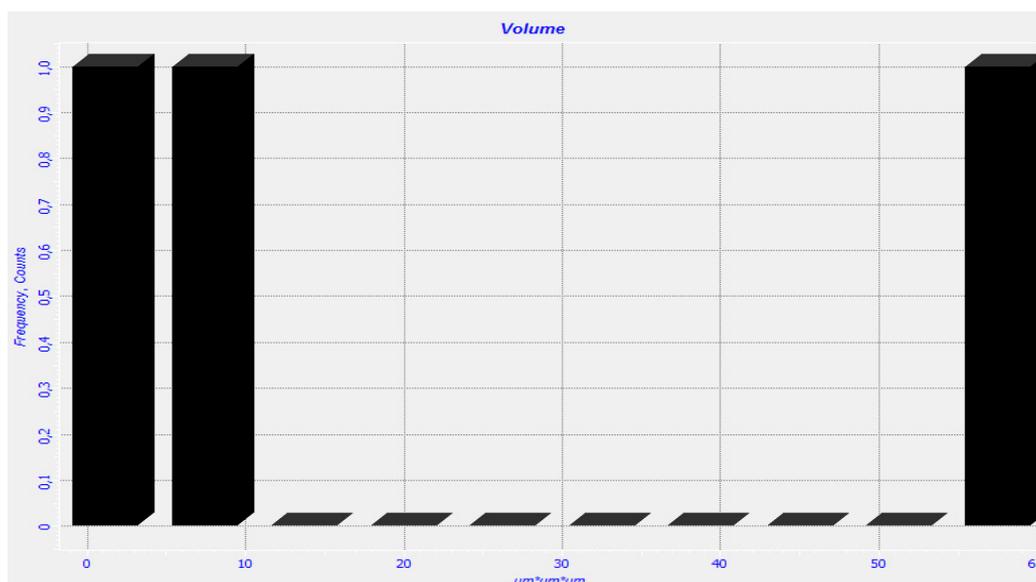


Рис. 3. Гистограмма распределения объёмов продуктов коррозии в среде нефти (контрольный образец), мкм³

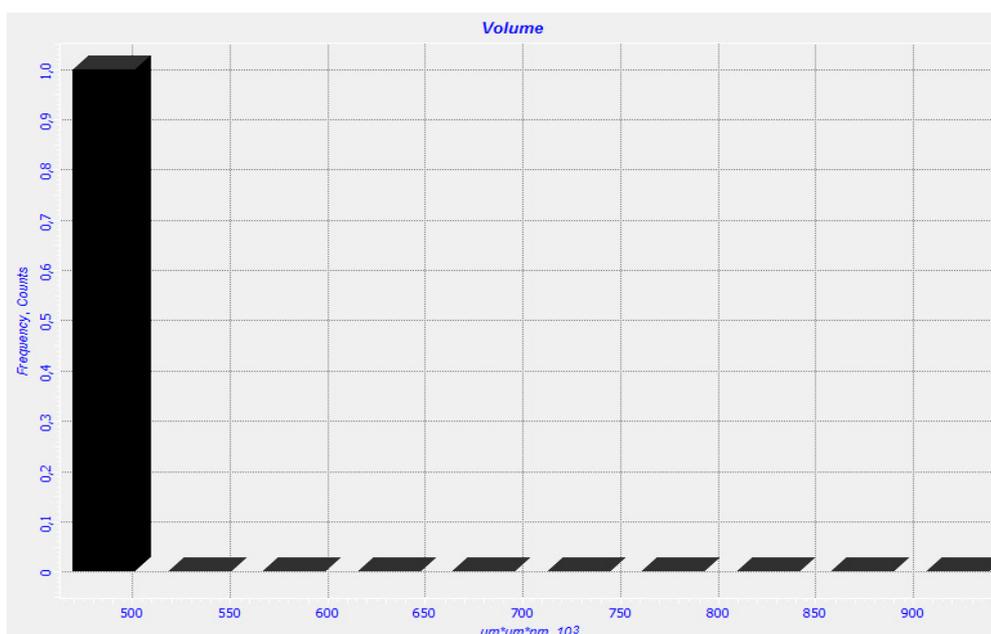


Рис. 4. Гистограмма распределения объёмов продуктов коррозии в среде нефти (при воздействии переменного частотно-модулированного потенциала), мкм³

Таким образом, в результате исследований с помощью СЗМ подтверждена эффективность использования ПЧМП для защиты от коррозии. Применение ЭФМ позволяет снизить опасные воздействия коррозионных процессов на объектах нефтегазового комплекса, а также спрогнозировать поведение различных конструктивных материалов в агрессивных средах.

Литература

1. Медведева М.Л. Коррозия и защита оборудования при переработке нефти и газа. М.: Нефть и газ, 2005.
2. Способ и устройство управления физико-химическими процессами в веществе и на границе раздела фаз: пат. № 2479005 Рос. Федерация.
3. Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. Н. Новгород: РАН, Ин-т физики микроструктур, 2004.
4. Кнунянц И.Л., Зифиров Н.С., Кулов Н.Н. Химическая энциклопедия: в 5 т. М.: Сов. энцикл., 1988. Т. 1. 623 с.
5. Михайловский Ю.Н. Влияние переменного тока на скорость коррозии металлов под действием переменного тока низкой частоты / под ред. Ю.Н. Михайловского // Журн. прикл. химии. 1964. Т. 37.
6. ГОСТ 9.908–85. ЕСЗКС. Металлы и сплавы. Методы определения показателей коррозии и коррозионной стойкости. М.: ИПК Изд-во стандартов, 1999.

