

УДК 622.691.4:620.193.01:544.65

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА СКАНИРУЮЩЕГО ЗОНДА КЕЛЬВИНА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЗМОВ КОРРОЗИИ СТАЛИ ПОДЗЕМНЫХ ГАЗОПРОВОДОВ

В.Н. Романюк, А.Л. Свистун, К.В. Пантелеев

Белорусский национальный технический университет, г. Минск, Республика Беларусь

e-mail: sunny.kokurina@mail.ru

В статье рассмотрено применение метода сканирующего зонда Кельвина для изучения механизмов коррозии стали газопроводов. Эксперимент на образце стали марки Ст3 в растворе соли NaCl показал, что метод эффективно выявляет ранние очаги питтинговой коррозии и визуализирует распределение потенциала на поверхности образца, позволяя диагностировать разрушение металла до появления видимой ржавчины.

Ключевые слова: сканирующий зонд Кельвина (СЗК), подземные газопроводы, коррозия стали, потенциал Вольта, работа выхода электрона, питтинговая коррозия, распределение поверхностного потенциала, сталь Ст3, контактная разность потенциалов (КРП).

APPLICATION OF THE SCANNING KELVIN PROBE METHOD FOR INVESTIGATING CORROSION MECHANISMS OF UNDERGROUND GAS PIPELINE STEEL

V. Romaniuk, A. Svistun, K. Pantsialeueu

Belarusian National Technical University, Minsk, Republic of Belarus

e-mail: sunny.kokurina@mail.ru

The article discusses the application of the Scanning Kelvin Probe method to study gas pipeline corrosion mechanisms. An experiment on structural carbon steel in NaCl solution showed that the method effectively detects early pitting corrosion spots and visualizes potential distribution, allowing for the diagnosis of metal degradation before visible rust appears.

Keywords: scanning Kelvin probe (SKP), underground gas pipelines, steel corrosion, Volta potential, electron work function, pitting corrosion, surface potential distribution, structural steel, contact potential difference (CPD).

Введение. Проблема сохранения существующей системы распределительных газопроводов актуальна для Беларуси в связи с большим объемом существующей сети тем, что значительная часть газопроводов имеет срок эксплуатации более 50 лет. В этом контексте стоит задача продолжения эксплуатации последних или их замены. Замена газопроводов весьма дорогостоящая, что обуславливает необходимость решения задачи оценки надежности существующей сети с тем, чтобы продлить сроки эксплуатации. В работе [1] рассматриваются почвенные факторы, влияющие на состояние подземных распределительных газопроводов в части коррозионного разрушения. Там же показано, что одной из задач является определение состояния газопроводов, зависящее от ряда факторов, среди которых наиболее важным является влияние грунтов. Решения указанной задачи, как правило, обобщенные, что ставит актуальной задачей конкретизации характеристик взаимодействия конкретной пары металл-грунт.

В современных исследованиях широко применяются методы оптической микроскопии, сканирующей электронной микроскопии, электрохимические методы. В части изучения коррозии широкое распространение в последнее время находит метод сканирующего зонда Кельвина (СЗК). Данный метод обеспечивает определение пространственного распределения работы выхода электрона с поверхности материала. Работа выхода представляет собой

фундаментальную характеристику твердого тела, зависящую от множества факторов, включая коррозионные процессы [2; 3]. Даже атомарные изменения состояния поверхности, такие как начальные стадии адсорбции или окисления, влияют на положение уровня Ферми, что непосредственно отражается на величине работы выхода. Благодаря этой зависимости метод СЗК обладает способностью детектировать ультраранние изменения поверхностных свойств, инициированные коррозией, до проявления макроскопических или визуально наблюдаемых признаков [4; 5]. Эта особенность делает метод СКЗ высокоэффективным инструментом для детектирования и пространственной локализации зарождающихся очагов коррозии.

Литературный обзор. Метод КРП в сканирующей модификации является одним из основных методов неразрушающего контроля, позволяющим получать информацию о сплошности покрытия на металле, что делает его применимым для изучения коррозии.

Покрытие на металле вызывает соответствующие изменения физико-химического и механического состояния его поверхности. Такие изменения ведут к смещению электрохимического потенциала (уровень Ферми) внутри металла и образованию двойного электрического слоя на границе раздела металл-покрытие, что определяет значение РВЭ поверхности. Локальные изменения РВЭ прямо пропорциональны эффективному дипольному моменту и степени межмолекулярного взаимодействия материалов основания с покрытием. Нарушение межмолекулярных связей ведет к соответствующим изменениям РВЭ и, соответственно, неоднородности потенциального рельефа субстрата с покрытием, при этом в случае такого дефекта, как непроклей, методом Кельвина будет регистрироваться относительное значение РВЭ материала основания [4].

Анализ литературных данных показывает универсальность метода. СЗК эффективно применяется также для изучения влияния состава грунта (кислотность, концентрация кислорода) на коррозию различных сталей (например, Х80), позволяя визуализировать анодные и катодные зоны [6]. Существуют исследования диффузии ионов железа в модельных почвенных средах (каолин, агар-гель) с применением данного метода [7]. На основании анализа научной литературы можно сделать вывод, что метод сканирующего зонда Кельвина (СЗК) является перспективным инструментом для изучения коррозии стали, в том числе и при изучении коррозии подземных трубопроводов.

Основная часть. Приборы и методы исследований. Исследования проводили на установке СКАН-2019, данная установка разработана и изготовлена в БНТУ по заказу ОАО «ИНТЕГРАЛ» и обеспечивает контроль однородности свойств полупроводниковых пластин, связанных с поверхностным потенциалом (фото ЭДС, диффузионная длина, удельное поверхностное сопротивление). Следует отметить, что данная установка применима и для исследования поверхности металлов, сплавов, диэлектриков [8; 9]. В установке использован уникальный цифровой измеритель КРП, разработанный на базе БНТУ [10; 11]. Основные технические характеристики установки приведены в таблице 1 [10].

Таблица 1. – Технические характеристики СКАН-2019

Параметр	Показатель
Датчик определения электростатического потенциала	Цифровой зонд Кельвина
Диаметр поверхности чувствительного элемента зонда, мм	1
Диапазон измерений поверхностного потенциала, В	± 2
Погрешность определения потенциала поверхности, мВ	± 2
Система позиционирования	3-х координатная на базе шаговых двигателей
Точность позиционирования, мкм	± 5
Пространственная разрешающая способность, мкм	10
Область сканирования, мм	200 × 200

В качестве образцов для экспериментальных исследований использовалась сталь марки Ст3, которая часто используется в качестве материала подземного распределительного газопровода. В качестве вмещающей среды использовался агрессивный 5% раствор NaCl. Образец погружался в раствор только наполовину. Это позволило создать условия для возникновения гальванической пары (границы раздела), где коррозия часто протекает наиболее интенсивно. Предварительно поверхность образца была зашлифована (до зернистости р1800) и обезжирена. Это необходимо для получения равномерного исходного состояния, чтобы изменения потенциала были вызваны именно коррозией, а не загрязнением. Далее образец был промыт в дистиллированной воде. После нормализации на воздухе проводили сканирование распределения поверхностного потенциала образца.

Результаты исследований и их обсуждение. На рисунке 1 слева можно увидеть исходное состояние образца. Карта сканирования (рисунок 1 справа) окрашена преимущественно в голубые и бирюзовые тона. Распределение цвета достаточно равномерное. Поверхность стали чистая, покрыта естественной воздушной оксидной пленкой. Активных очагов коррозии нет. Металл находится в пассивном состоянии.

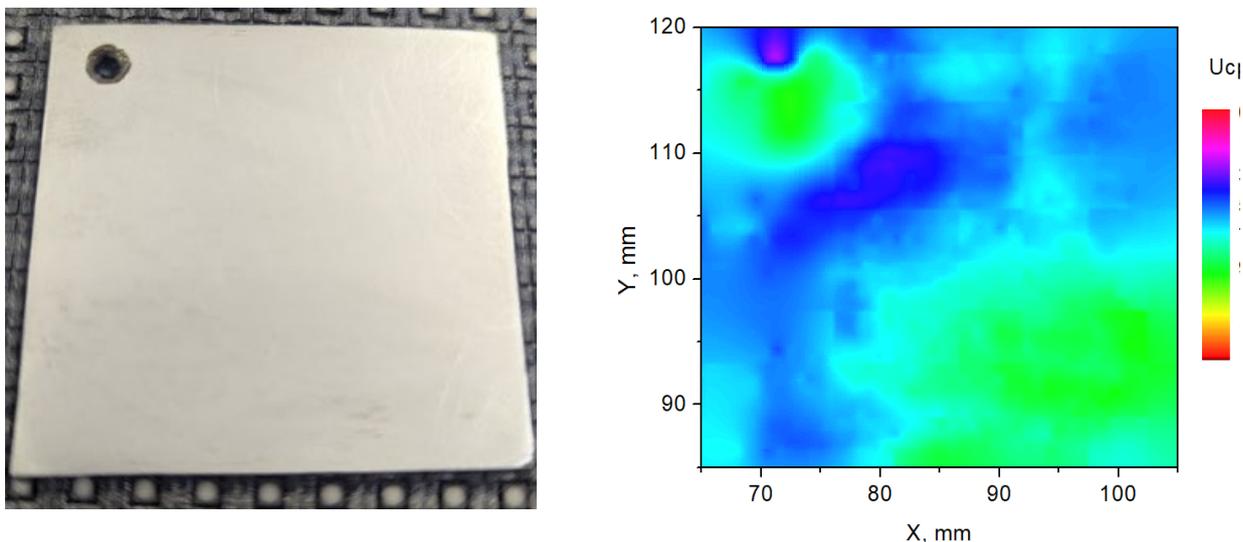


Рисунок 1. – Исходное состояние образца (слева) и карта распределение поверхностного потенциала исходного образца (справа)

После того, как образец был погружен на 15 минут в раствор NaCl в нижней левой части скана появляется четкая ярко-розовая/фиолетовая область с низким потенциалом (рисунок 2, справа). Это означает, что произошло разрушение пассивной пленки и появился локальный очаг коррозии (питтинг). Резкое падение потенциала в этой зоне указывает на то, что этот участок стал анодом – здесь железо начало активно окисляться. При этом окружающая область зеленого цвета выступает как катод. На рисунке 2 слева видны первые слабые потемнения на поверхности образца.

Через один час пребывания в растворе анодная зона (розово-фиолетовая) значительно расширилась и стала более интенсивной, форма пятна сохранилась, но его площадь возросла, что свидетельствует о прогрессировании коррозии и разрастании питтинга. Разность потенциалов между этой зоной и остальной поверхностью продолжает способствовать процессу разрушения металла образца.

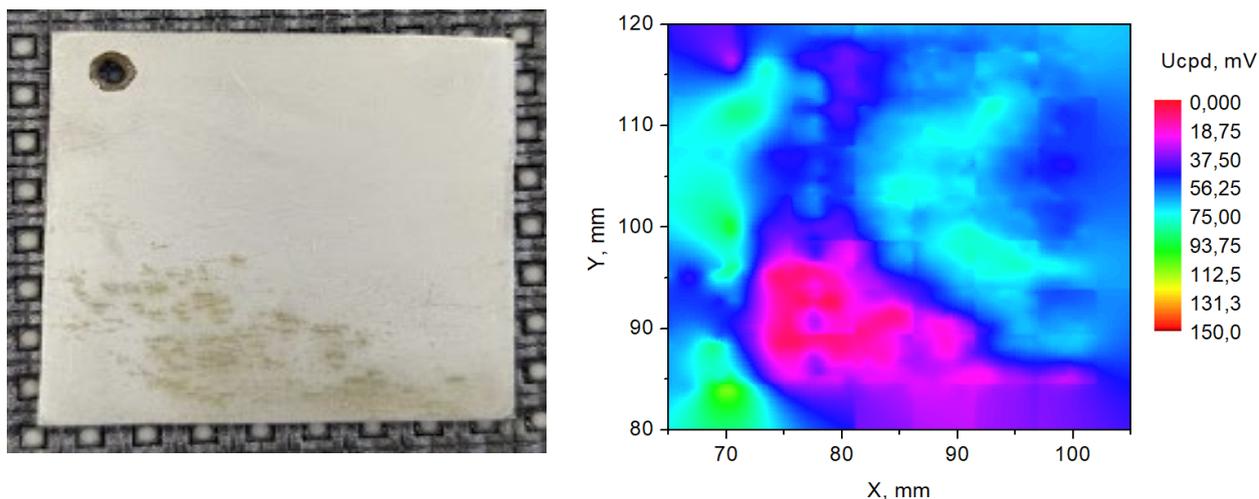


Рисунок 2. – Состояние образца (слева) и карта распределение поверхностного потенциала образца (справа) после 15 мин пребывания в растворе NaCl

После восьми часов в растворе картина кардинально изменилась. Верхняя часть карты распределения поверхностного потенциала образца остается преимущественно зеленого цвета (это та часть образца, которая не была погружена в раствор), а нижняя часть представляет собой сложную смесь розовых (активная коррозия) и красных/желтых пятен (высокий потенциал) (рисунок 3, справа). Произошла обширная коррозия погруженной части. В розовых зонах продолжается активное растворение металла. Желтые/темно-красные зоны, вероятно, соответствуют скоплениям продуктов коррозии (ржавчины). Толстый слой ржавчины может обладать иными электрическими свойствами или экранировать поверхность, что прибор считывает как изменение потенциала. При этом на левом фото (рисунок 3) виден толстый слой рыжей ржавчины на нижней половине образца. Граница раздела становится четко видна.

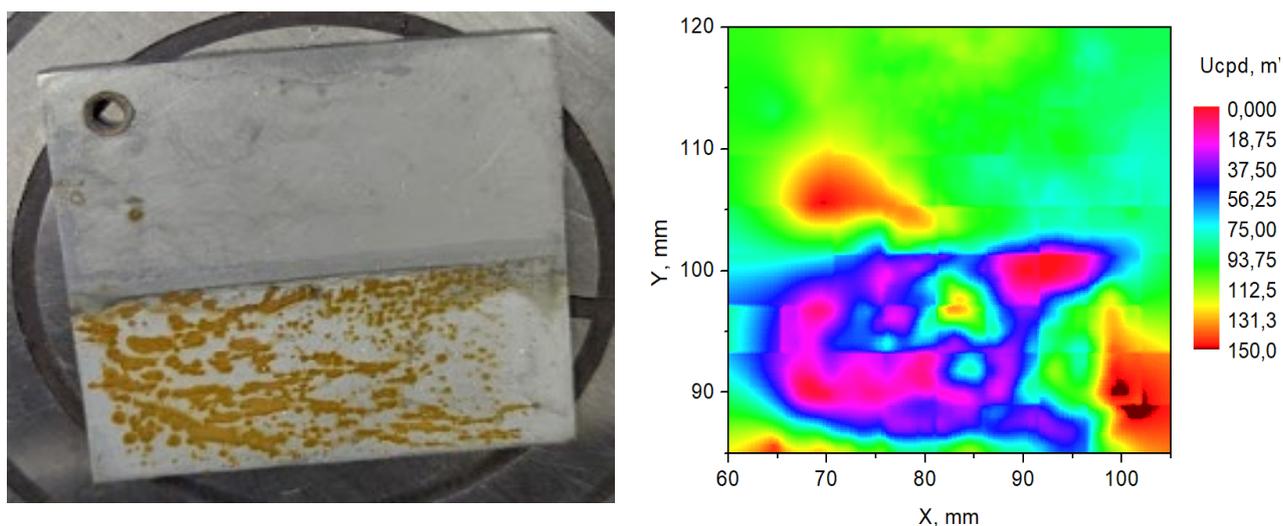


Рисунок 3. – Состояние образца (слева) и карта распределение поверхностного потенциала образца (справа) после 8 часов пребывания в растворе в NaCl

При повторном измерении через шесть часов общая картина сохраняется: есть четкая граница между верхней "чистой" и нижней "корродированной" частями (рисунок 4).

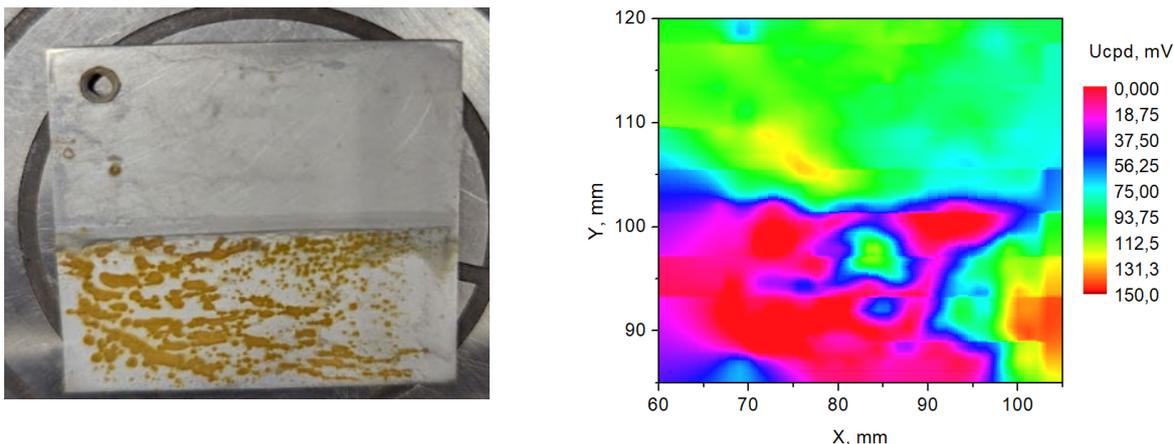


Рисунок 4. – Состояние образца после 12 часов пребывания в растворе в NaCl

На рисунке 4 справа в нижней части поверхности образца видны крупные красные зоны (высокий потенциал) вперемешку с зонами низкого потенциала. Процесс коррозии перешел в стадию глубокого разрушения с формированием устойчивого слоя продуктов коррозии. Перераспределение цветов может говорить о том, что анодные и катодные зоны мигрируют по поверхности под слоем ржавчины.

Заключение. Метод сканирующего зонда Кельвина (СЗК) является перспективным инструментом для изучения коррозии стали, в том числе и при изучении коррозии подземных трубопроводов. Результаты эксперимента наглядно показали низкую коррозионную стойкость стали Ст3 в солевой среде. Активное разрушение стали начинается уже в первые 15 минут. Метод СЗК позволил зафиксировать момент зарождения коррозии (появление зоны низкого потенциала) задолго до того, как она стала явно видна невооруженным глазом в виде толстой ржавчины. Четко прослеживается разница между погруженной частью (активная коррозия, хаотичные скачки потенциала) и частью над раствором (относительно стабильный потенциал). Наш текущий эксперимент с раствором NaCl является хорошей апробацией метода. Если заменить NaCl на почвенный электролит, мы сможем получить исследование динамики коррозии газопровода в различных грунтах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Романюк В. Н., и др. Почвенно-грунтовые факторы, влияющие на процесс коррозии стальных подземных трубопроводов, и их компьютерное моделирование // Энергетика. Известия высших учебных заведений и энергетических объединений СНГ. 2025. Т. 68. № 3. С. 230–244. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/pochvenno-gruntovye-factory-vliayuschie-na-protsess-korrozii-stalnyh-podzemnyh-truboprovodov-i-ih-kompyuternoe-modelirovanie/>.
2. Жарин, А. Л. Методы зондовой электрометрии для разработки и исследовании свойств перспективных материалов / А. Л. Жарин, К. В. Пантелеев, А. К. Тявловский // Перспективные материалы и технологии: монография: в 2 т.; Витебский гос. тех. ун-т; ред. В. В. Клубович. – Витебск, 2015. – Т. 1. – С. 381–394.
3. Yasakau K. Application of AFM-Based Techniques in Studies of Corrosion and Corrosion Inhibition of Metallic Alloys // Corrosion and Materials Degradation. 2020. Vol. 1. N. 3. P. 345–372. URL: <https://www.mdpi.com/2624-5558/1/3/17>.
4. Свириденко, А. И. Влияние высокодисперсного наполнителя на адгезионные и фрикционные свойства сополимера этилена с винилацетатом / А. И. Свириденко, А. Л. Жарин, А. В. Кравцевич, А. К. Тявловский // Трение и износ. – 2014. – Том 35, № 4. – С. 401–411.

5. Method of evaluating corrosion resistance of metal material, method of designing alloy of high corrosion resistance, method of diagnosing corroded state of metal material, and method of operating plant: pat. US 5901071 A, МПК6 G01N17/00, C23F15/00, G01N27/26, G01N33/20, G21D1/00, G01N27/416, C23F11/18; Haruo Fujimori, Yuichi Ishikawa, Yusuke Isobe, Noriyuki Ohnaka, Masanori Sakai, Takuya Takahashi; Hitachi, Ltd. – № 496586, publ. 04.05.1999.
6. Wang S. et al. Relationship between Dissolved Oxygen and Corrosion Characterization of X80 Steel in Acidic Soil Simulated Solution // International Journal of Electrochemical Science. 2015. Vol. 10. N. 5. P. 4393-4404. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1452398123066312/pdf?md5=474762d6164681b1f45006782d6572ba&pid=1-s2.0-S1452398123066312-main.pdf>.
7. Bai Z. et al. Effect of iron ion diffusion on the corrosion behavior of carbon steels in soil environment // RSC Advances. 2018. Vol. 8. N. 71. P. 40544-40553. URL: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2018/ra/c8ra08032a>.
8. Анализ дефектов поверхности исходных подложек алюминия и его сплавов методом сканирующего зонда Кельвина / А. К. Тявловский, А. Л. Жарин, О. К. Гусев, Р. И. Воробей, Н. И. Мухуров, Г. В. Шаронов, К. В. Пантелеев // Приборы и методы измерений. – 2017. – Т. 8, № 1. – С. 61–72. DOI: 10.21122/2220-9506-2017-8-1-61-72.
9. Digital contact potential probe in studying the deformation of dielectric materials / K. Pantsialeyeu, A. Zharin, O. Gusev, R. Vorobey, A. Tyavlovsky, K. Tyavlovsky, A. Svistun // Informatics, Control, Measurement in Economy and Environmental Protection, 2020. – № 10, vol. 4. – P. 57–60. DOI: 10.35784.
10. Интеллектуальный сенсор для измерительных систем, работающих по схеме синусоидальное возбуждение – отклик / В. А. Микитевич, А. И. Свистун, А. В. Самарина, К. В. Пантелеев, А. Л. Жарин // Приборы и методы измерений. – 2023. – Т. 14, № 1. – С. 18–26.
11. Универсальный цифровой зондовый электромметр для контроля полупроводниковых пластин / А. Л. Жарин, В. А. Микитевич, А. И. Свистун, К. В. Пантелеев // Приборы и методы измерений. – 2023. – Т. 14, № 3. – С. 161–172.