



KOROZJA RUROCIĄGÓW STALOWYCH
POD WPLYWEM ODDZIAŁYWAŃ ELEKTRYCZNYCH

STEEL PIPELINE CORROSION CAUSED
BY ELECTRIC INTERACTIONS

Wojciech Sokółski

SPZP CORRPOL Gdańsk

Słowa kluczowe: korozja, rurociągi, makroogniwa korozyjne, prądy błądzące, oddziaływanie linii elektroenergetycznych WN
Keywords: corrosion, pipelines, corrosion macrocells, stray currents, interaction of HV power lines

Streszczenie:

Korozja stalowych konstrukcji w ziemi i w wodach naturalnych pod wpływem czynników chemicznych związanych z agresywnością otaczającego środowiska elektrolitycznego nie jest dla tych obiektów tak groźna, jak wszelkiego rodzaju oddziaływania elektryczne związane z przepływem zewnętrznego prądu przez granicę faz metal-elektrolit. To one są odpowiedzialne za miejscowy znaczący wzrost zagrożenia korozyjnego i związane z tym awarie korozyjne. Do tego rodzaju oddziaływań zaliczyć należy makroogniwa korozyjne, prądy błądzące wpływające z instalacji prądu stałego oraz indukowane prądy przemiennie z napowietrznych linii elektroenergetycznych WN. W opracowaniu omówiono zjawiska korozji na granicy faz powodowane przez prąd stały, losowo-zmienny i przemienny – spotykane w typowych warunkach eksploatacji rurociągów. Zebrane materiały mają charakter szkoleniowy.

Summary

Corrosion of steel structures underground and in natural waters caused by chemical factors connected with the aggressiveness of the surrounding electrolytic environment is not so hazardous for these objects as all types of electric interactions connected with the flow of external current through the metal-electrolyte phase boundary. They are responsible for local significant increase of the corrosion hazard and associated corrosion failures. These types of interactions include corrosion macro-cells, stray currents flowing out of DC current installations and induced alternate currents from HV overhead power lines. In the paper corrosion phenomena on the phase boundary have been discussed, caused by direct, randomly changing and alternate currents – found in typical pipeline operating conditions. The gathered materials are for training purposes.

1. Wprowadzenie

Procesy korozyjne stali w warunkach naturalnych mają charakter elektrochemiczny. Przebiegają one na granicy faz pomiędzy powierzchnią metalu a będącym w kontakcie z nią środowiskiem elektrolitycznym. Niezwykle ważną cechą jest to, że po obu stronach tej granicy jest inny mechanizm przewodzenia prądu – elektronowy w metalu, jonowy w środowisku elektrolitycznym, a istotą procesów elektrochemicznych jest transport masy i ładunku elektrycznego przez tę właśnie granicę.

Za przebieg procesu korozyjnego odpowiadają co najmniej dwie sprzężone ze sobą reakcje elektrochemiczne – jedna utleniania, druga redukcji. W pierwszej z nich uwalniają się w metalu elektrony, które konsumowane są w drugiej reakcji przez redukujący się składnik środowiska elektrolitycznego (depolaryzator) – zazwyczaj tlen lub jony wodorowe. W zamkniętym układzie i na tej samej powierzchni suma szybkości procesów utleniania i procesów redukcji musi być sobie równa, co wynika z prawa zachowania ładunku. Ponieważ procesowi utleniania podlega metal, który przechodzi na wyższy stopień utlenienia do postaci jonowej i pozostawia w siatce krystalicznej elektrony, musi się on przemieścić się przez granicę faz do środowiska elektrolitycznego. Utlenienie metalu jest zatem ściśle powiązane z redukcją depolaryzatora, np. tlenu, który w warunkach naturalnych zawsze znajduje się w wodnym środowisku elektrolitycznym. Dopóki do powierzchni stali ma dostęp depolaryzator, towarzyszy mu równoważny ubytek metalu. Proces ten jest autokatalityczny, zainicjowany w obecności wody, przebiega samoistnie – następuje konsumpcja depolaryzatora, utleniony metal w postaci jonowej przedostaje się do środowiska elektrolitycznego, gdzie podlega dalszym reakcjom wtórnym (zazwyczaj dalszej reakcji na wyższy stopień utleniania), których ostateczną postacią są produkty korozji nazywane popularnie rdzą. Stanowią one mieszaninę tlenków i wodorotlenków żelaza. Reakcje te są w zasadzie nieodwracalne.

Zasygnalizowany w dużym skrócie mechanizm korozji elektrochemicznej żelaza, choć nieuchronny, nie przebiega w sposób nadmiernie szybki, dzięki czemu stal jest ciągle podstawowym tworzywem konstrukcyjnym w technice. Szybkość korozji równomiernej w warunkach naturalnych stali zwykłej jakości w zależności od środowiska wynosi 0,2–0,3 mm/rok. W szczególności taki efekt obserwuje się, jeśli proces korozyjny przebiega w stosunkowo cienkiej warstwie środowiska elektrolitycznego na powierzchni metalu, np. warstwie wilgoci w warunkach atmosferycznych. Niestety sytuacja ta w obecności grubej warstwy środowiska elektrolitycznego w kontakcie z powierzchnią metalu (np. w wodach naturalnych, w ziemi, wewnątrz pojemników) jest znacząco odmienna. Proces korozyjny z różnych powodów nie przebiega równomiernie na całej powierzchni, a lokalnie szybkość korozji może osiągać wartości kilku do kilkunastu milimetrów w ciągu roku. To ten rodzaj korozji stali w technice ma zasadnicze znaczenie, ponieważ jest przyczyną awarii korozyjnych rurociągów i zbiorników podziemnych, nabrzeży portowych i wnętrza aparatury chemicznej. Jest też inaczej opisywana, np. jako „korozja w ziemi”, „korozja morską” itp.

Technologia ochrony katodowej jest jedną z metod elektrochemicznych zapobiegania korozji. Jej zadaniem jest przeciwdziałanie, zgodnie z zasadami elektrochemii, procesom utleniania metalu za pomocą prądu elektrycznego i metoda ta stanowi jedyny sposób przeciwdziałania występowania korozji konstrukcji stalowych w skali makroskopowej w takich środowiskach elektrolitycznych jak ziemia (grunt) czy woda morską.

W niniejszym opracowaniu przedstawiono ogólny zarys problemów korozji rurociągów pojawiających się w wyniku istnienia różnych oddziaływań elektrycznych.

2. Potencjał elektrody i polaryzacja elektrochemiczna

Miarą pracy, jaką trzeba wykonać, aby atom metalu przenieść w nieskończoność w postaci jonu z siatki krystalicznej do rozcieńczonego środowiska elektrolitycznego, jest potencjał elektrochemiczny. Jest to wielkość termodynamiczna, której nie można zmierzyć. Z tego powodu operuje się tym pojęciem wyłącznie w sposób porównawczy wykorzystując wzorcową granicę faz metal/środowisko elektrolityczne w elektrodzie odniesienia. Pomiar potencjału (E) danej elektrody wykonuje się budując ogniwo z elektrodą odniesienia i mierząc siłę elektromotoryczną (SEM) takiego ogniwa. Z tego względu operując wielkościami liczbowymi potencjału elektrochemicznego (potencjału elektrody) zawsze należy podawać rodzaj zastosowanej podczas pomiaru elektrody odniesienia – bez tej informacji wynik jest bezwartościowy.

Szybkość reakcji elektrochemicznych, w tym również procesów korozyjnych, w sposób oczywisty zależy od potencjału elektrochemicznego. Wyraża się ją w następujących jednostkach: masy przypadającej na jednostkę powierzchni i jednostkę czasu, np. $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{doba}^{-1}$, albo zmiany grubości w czasie, np. $\text{mm}\cdot\text{rok}^{-1}$, albo natężenia prądu przypadającego na jednostkę powierzchni, np. $\text{mA}\cdot\text{m}^{-2}$ – czyli gęstości prądu j . Znając rodzaj reagentów reakcji elektrochemicznej, posługując się Prawem Faradaya, szybkość korozji można przeliczać i wyrażać w dowolny z wyżej wymienionych sposobów.

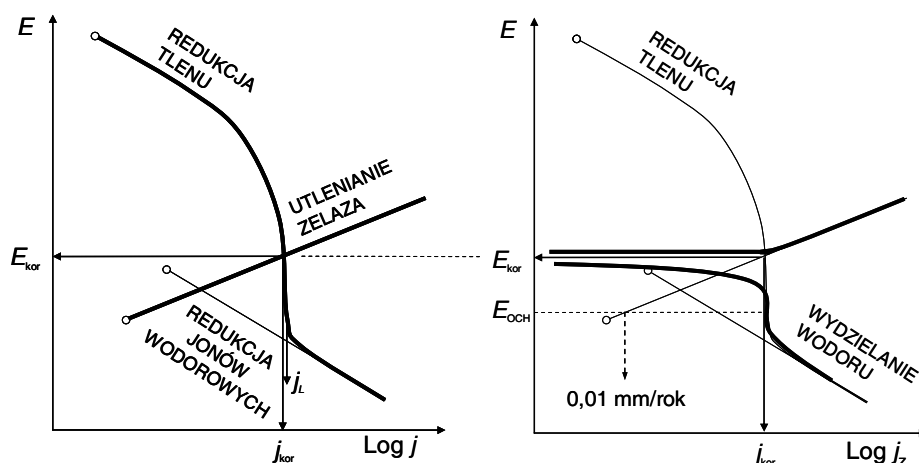
Zależność pomiędzy potencjałem elektrody a szybkością zachodzących na niej reakcji elektrochemicznych nie jest liniowa. Zależy przede wszystkim od dwóch procesów: aktywacji i dyfuzji. Pierwszy z nich związany jest z energią niezbędną do transportu ładunku przez granicę faz metal/środowisko elektrolityczne, a drugi od transportu masy w środowisku elektrolitycznym - do i z płaszczyzny reakcji na granicy faz z metalem, np. dopływu tlenu (depolaryzatora) do powierzchni metalu. Ponieważ pierwszy z nich ma charakter logarytmiczny, wzorem przyjętych zasad w literaturze anglosaskiej, zależność $E - j$ przedstawia się na wykresach w układzie półlogarytmicznym, w którym prezentowane reakcje elektrochemiczne są liniami prostymi. Ponieważ pojedyncza reakcja elektrochemiczna może przebiegać w obu kierunkach w stosunku do stanu równowagi, opis omawianej zależności jest bardziej złożony i wyraża się ogólnym równaniem Butlera-Volmera, które stanowi podstawową zależność stosowaną w elektrochemii do opisu kinetyki procesów elektrodowych:

$$i = A \cdot i_0 \cdot \left\{ \exp \left[\frac{(1 - \alpha) \cdot n \cdot F}{R \cdot T} \cdot (E - E_{eq}) \right] - \exp \left[-\frac{\alpha \cdot n \cdot F}{R \cdot T} \cdot (E - E_{eq}) \right] \right\} \quad (1)$$

gdzie:

- i – natężenie prądu, A
- i_0 – gęstość prądu wymiany (szybkość reakcji w stanie równowagi), A/m^2
- E – potencjał elektrody, V
- E_{eq} – równowagowy potencjał elektrody (odpowiadający i_0), V
- A – powierzchnia aktywna elektrody, m^2
- T – temperatura bezwzględna, K
- n – liczba elektronów biorących udział w reakcji elektrodowej
- F – stała Faradaya
- R – stała gazowa
- α – tzw. współczynnik symetrii (stała empiryczna), bezwymiarowy

Na rysunku 1a przedstawione zostały podstawowe przebiegi zależności reakcji utleniania i redukcji typowe dla procesu korozyjnego stali. W warunkach naturalnych rolę podstawowego depolaryzatora w reakcjach redukcji odgrywa tlen, ale jak wynika z przebiegu krzywych w zakresie odpowiednio ujemnych potencjałów może następować redukcja jonów wodorowych i wydzielanie gazowego wodoru. Ponieważ dostęp tlenu do powierzchni metalu hamowany jest przez proces dyfuzji, ma to odzwierciedlenie w zagięciu krzywej przy granicznym prądzie dyfuzyjnym j_L . Ponieważ szybkość procesów utleniania i redukcji (anodowych i katodowych) musi być sobie równa, stan procesu korozyjnego (pseudo-równowagi) prezentuje punkt przecięcia obu linii odzwierciedlających przebieg obu tych przeciwstawnych reakcji. Odpowiadają mu odpowiednio potencjał korozyjny E_{kor} elektrody i gęstość prądu korozyjnego j_{kor} .



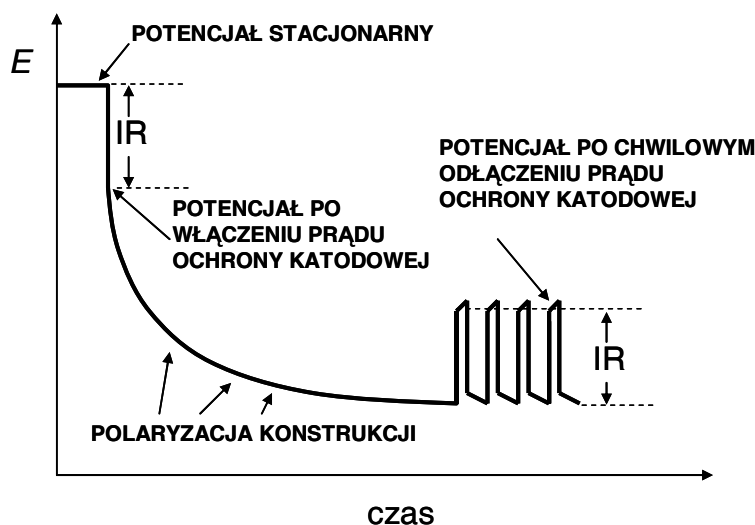
Rys. 1. a) Przebieg reakcji utleniania i redukcji typowe dla procesu korozyjnego stali
b) Krzywa prezentująca polaryzację elektrochemiczną układu a) prądem j_z

Na przebieg reakcji korozyjnych może mieć wpływ szereg czynników, do których w pierwszym rzędzie zaliczyć należy temperaturę, rodzaj i stężenie depolaryzatora (zależne od procesów dyfuzji czy konwekcji), a także przepływ przez granicę faz metal/środo-wisko elektrolityczne zewnętrznego (niewynikającego z lokalnej równowagi elektrochemicznej) prądu elektrycznego. Ten dodatkowy strumień energii zakłóca istniejącą równowagę i w zależności od kierunku przepływu przyspiesza jedną z reakcji (np. utleniania), jednocześnie hamując drugą (np. redukcji) – lub odwrotnie. Towarzyszy temu w oczywisty sposób zmiana potencjału i szybkość poszczególnych reakcji elektrodowych. Opisane zjawisko zmiany potencjału elektrody pod wpływem prądu zewnętrznego j_z nosi nazwę polaryzacji elektrochemicznej. Zmiana potencjału w kierunku dodatnim występuje pod wpływem polaryzacji anodowej, zaś w kierunku ujemnym pod wpływem polaryzacji katodowej. Na rysunku 1b przedstawiono krzywe polaryzacji (anodową i katodową), które odpowiadają układowi scharakteryzowanemu za pomocą reakcji elektrodowych na rysunku 1a. Na uwagę zasługuje specyficzny kształt krzywej polaryzacji katodowej, który wprost wynika z zachodzących na powierzchni stali procesów redukcji (depolaryzacji tlenowej i depolaryzacji wodorowej). Przedstawiona krzy-

wa polaryzacji anodowej jest typowa dla tzw. układu aktywnego, odmiennego dla sytuacji, w której występuje zjawisko pasywacji stali.

Polaryzacja elektrochemiczna charakteryzuje się jeszcze niezwykle ważną cechą – jej stabilny stan, np. stałość potencjału przy przepływie przez powierzchnię metalu prądu o określonej i stałej gęstości, następuje stosunkowo wolno i to zależnie jeszcze od wielu czynników zewnętrznych. O ile proces aktywacji związany z przemieszczeniem ładunku jest dość szybki, to procesy dyfuzyjne związane z transportem masy są znacząco wolniejsze, zaś najwolniejsze są zjawiska związane z tworzeniem się nowych związków na powierzchni metalu będących produktami ubocznymi reakcji elektrochemicznych, np. produktów korozji. Również taki sam jest proces odwrotny – depolaryzacja, czyli powrót do początkowego stanu po zaniku przepływu przez powierzchnię metalu zewnętrznego prądu elektrycznego. Oczywiście konsekwencją jest więc to, że w takich stanach nieustalonych polaryzacji elektrochemicznej nie jest spełniane prawo Ohma. Zazwyczaj jest tak, że im dłużej trwa proces polaryzacji, tym również dłużej przebiega depolaryzacja. Stan ustalony dla danej elektrody charakteryzuje się stałą wartością potencjału, którą najczęściej określa się nazwą „potencjał stacjonarny”, związany z miejscem pomiaru, ustabilizowany i niezmienny w czasie.

Opisana wyżej cecha powolnej polaryzacji elektrochemicznej wykorzystywana jest w technice pomiarowej potencjału rurociągów stalowych poddanych ochronie katodowej. Z uwagi na wymiary geometryczne przy pomiarze potencjału rurociągu w ziemi zawsze elektroda odniesienia znajduje się w pewnej odległości od powierzchni metalu. Z tego powodu, podczas przepływu prądu polaryzującego, do mierzonego potencjału metalu zawsze dodaje się spadek napięcia na rezystancji pomiędzy elektrodą odniesienia a rurociągiem. Ten systematyczny błąd pomiarowy – spadek napięcia IR – musi być wyeliminowany i jedną z metod oszacowania tego błędu jest wykorzystanie przy włączaniu i wyłączaniu prądu polaryzującego różnicy stałych czasowych depolaryzacji elektrochemicznej i spadku napięcia na rezystancji (IR), który zanika znacząco szybciej od polaryzacji elektrochemicznej. Sposób wykorzystanie tzw. metody wyłączeniowej pomiaru potencjału ilustruje rysunek 2.



Rys. 2. Omowy spadek napięcia IR i sposób stosowania tzw. metody wyłączeniowej

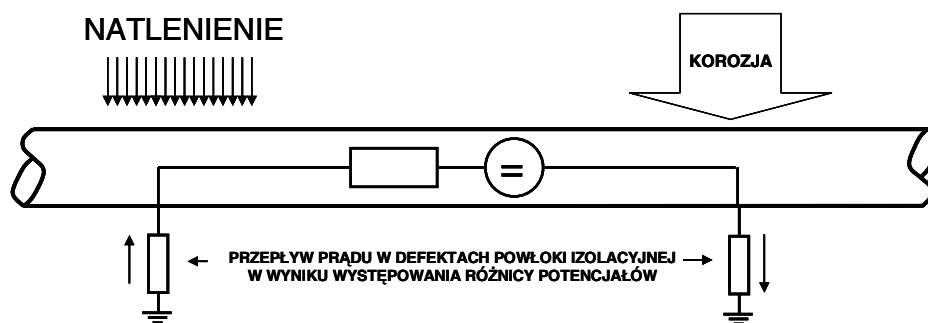
Ponieważ wraz z polaryzacją elektrochemiczną następuje zmiana szybkości reakcji w skali logarytmicznej, to można oszacować, że zmiana potencjału w wyniku polaryzacji elektrochemicznej o każde ok. 100 mV może powodować (wynika to z równań kinetyki elektrodowej) – w zależności od kierunku polaryzacji – około dziesięciokrotne zwiększenie lub zmniejszenie szybkości reakcji, a w odniesieniu do procesu utleniania metalu – odpowiednie zwiększenie lub zmniejszenie szybkości korozji. Z rozważań tych wynika, że odpowiednio duża polaryzacja anodowa może być przyczyną gwałtownego przyspieszenia procesu korozji, np. 1000-krotnego po zmianie potencjału o ok. 300 mV w kierunku anodowym, podobnie jak zmiana w kierunku ujemnym potencjału o tę samą wartość (polaryzacja katodowa) 1000-krotnie ją zmniejszy. Jeśli polaryzacja anodowa przebiega na ograniczonej powierzchni metalu, tj. przy odpowiednio dużej gęstości prądu, wystąpienie uszkodzenia korozyjnego, np. w defekcie powłoki izolacyjnej na stalowej powierzchni ścianki rurociągu czy zbiornika, jest tylko kwestią czasu. Warto zatem zastanowić się w jakich warunkach rzeczywistych może dojść do groźnej w skutkach polaryzacji anodowej rurociągów.

3. Makroogniwa korozyjne

Stalowe rurociągi, podobnie jak jeszcze niedawno metalowe pancerze kabli, układane w ziemi mają bezpośredni kontakt z otaczającym je elektrolitem glebowym. Oczywiście kontakt ten nie jest na całej powierzchni konstrukcji podziemnej, a tylko w dnach defektów powłoki izolacyjnej, którą zabezpiecza się tego rodzaju konstrukcje podczas budowy. W miejscu kontaktu stalowej powierzchni ze środowiskiem elektrolitycznym w ziemi przebiegają wyżej opisane reakcje elektrochemiczne z szybkością adekwatną do lokalnych warunków, np. temperatury, naprężeń mechanicznych, składu chemicznego środowiska elektrycznego, w tym przede wszystkim jego natlenienia. Różnice te mogą wynikać z uwarunkowań technologicznych, ale przede wszystkim zależne są od struktury i tekstury otaczającego konstrukcję gruntu, która ma wpływ na jego nawodnienie i natlenienie oraz skład chemiczny (pH, obecność rozpuszczonych soli). I tak np. gliny i iły są mniej natlenione niż grunty piaszczyste. W wyniku wieloletnich obserwacji praktycznych przyjęto do oceny agresywności korozyjnej gruntów posługiwanie się w zasadzie jednym zbiorczym wskaźnikiem – rezystywnością gruntu (wyrażaną zazwyczaj w $\Omega\cdot m$). Grunty o niższej rezystywności (zwarte, ilaste) uznawane są za agresywne, zaś o wysokiej rezystywności (piaszczyste) za nieagresywne i mało szkodliwe z punktu widzenia zagrożenia korozyjnego.

Warto się przez chwilę zastanowić nad przebiegiem procesów elektrochemicznych w ziemi i skonfrontować je z opisaną wyżej uznaną praktyką oceny agresywności korozyjnej gruntów. Przecież tam, gdzie jest wysokie stężenie depolaryzatora (tlenu), proces utleniania (korozji) przebiega szybciej, niż w przypadku, gdy jest go znacząco mniej. Tak rozumując należałoby spodziewać się większej korozji w piaskach i mniejszej w gruntach o znacząco mniejszej przepuszczalności dla tlenu. I tak jest, czego dowodem jest np. dobry stan bardzo starych zakopanych w glinie elementów stalowego uzbrojenia.

Za ten pozorny paradoks odpowiada makroogniwo korozyjne tworzące się na długiej stalowej konstrukcji podziemnej, jaką jest rurociąg. Dzięki temu, że w stalowym rurociągu elektrycy mogą swobodnie przemieszczać się w metalu, równowaga pomiędzy procesami utleniania i redukcji (redox) może następować na większej powierzchniach stalowego rurociągu, nawet w miejscach bardzo odległych od siebie, jak na rysunku 3.



Rys. 3. Ilustracja tworzenia się makroogniw korozyjnych na rurociągach

Cechą charakterystyczną makroogniw korozyjnych, oprócz oczywistej ze względu na skalę, jest dający się zmierzyć w środowisku elektrolitycznym (ziemi) przepływ stałego prądu elektrycznego, który odpowiada za wyrównanie bilansu energetycznego pomiędzy powierzchniami metalu, na których procesy elektrochemiczne przebiegają z różną szybkością. Prąd makroogniwa w elektrolicie wypływa z powierzchni, na której przeważają procesy utleniania (obszar anodowy), do powierzchni, na której przeważają procesy redukcji (obszar katodowy). Każde zróżnicowanie szybkości przebiegu reakcji elektrochemicznych (elektrodowych) na odrębnych obszarach powierzchni metalu w odpowiednio grubej warstwie środowiska elektrolitycznego prowadzi do powstania makroogniw korozyjnych.

Najczęściej występującą przyczyną tworzenia makroogniw na rurociągach (i nie tylko) jest zróżnicowanie natlenienia (stężenia depolaryzatora), które może być spowodowane odmiennym rodzajem otaczającego gruntu (głina/piasek), ale także głębokością zakopania rur czy zmianą kierunku poziom/pion itp. Tych przyczyn jest więcej: różnice temperatury, naprężeń mechanicznych, obecności substancji chemicznych (zanieczyszczeń) czy biologicznych.

Z punktu widzenia eksploatacji stalowych konstrukcji zakopanych w ziemi i zanurzonych w wodzie znajomość mechanizmu tworzenia makroogniw korozyjnych ma duże znaczenie, ponieważ uświadamia, że miejsce lokalnego uszkodzenia metalowej ścianki rurociągu czy zbiornika (w strefie anodowej) może być znacznie oddalone od miejsca, które do tego uszkodzenia się przyczyniło (strefa katodowa). Istnienie makroogniw można potwierdzić mierząc spadki napięć na powierzchni ziemi spowodowane przepływem prądów wyrównawczych tych ogniw.

Jak wykazały liczne obserwacje, różnice potencjałów pomiędzy strefami anodową i katodową makroogniw tworzących się na rurociągach zazwyczaj nie przekraczają 300 mV. Nie wydaje się to dużo, ale jeśli uwzględnić możliwość wystąpienia znacznej różnicy powierzchni pomiędzy obszarami anodowym a katodowym, to przy małej anodzie procesy utleniania i niszczenia metalu mogą postępować bardzo szybko.

Makroogniwa korozyjne eliminuje się za pomocą ochrony katodowej. Efekt ochronny uzyskuje się wtedy, jeśli potencjał w strefie anodowej osiągnie taką wartość, by na całej powierzchni konstrukcji przeważały procesy redukcji, stężenie biorącego udział w reakcji tlenu w obu strefach zostanie wyrównane, zaś proces anodowy zostanie ograniczony do akceptowanej technicznie szybkości 0,01 mm/rok. Zatem kryteria ochrony katodowej wynikają z istnienia makroogniw (polaryzacja katodowa rurociągu o min. 300 mV) i 1000-krotne zmniejszenie przy takiej polaryzacji procesu anodowego nie jest oczekiwane.

4. Prądy błędzące wpływające z instalacji prądu stałego

Pojęcie prądów błędzących jest bardzo ogólne – to prądy, które płyną poza obwodami roboczymi urządzeń elektrycznych. Odgałęziają się one od instalacji przewodzącej prąd elektryczny zazwyczaj do innego środowiska przewodzącego prąd elektryczny, głównie ziemi. Dzieje się to w przypadku, gdy obwody te nie są od tej ziemi w dostateczny sposób odizolowane. Definicja ta jednoznacznie nie określa, że dotyczy wyłącznie prądu stałego, a to głównie dlatego, że upływ prądów przemiennych do ziemi jest zjawiskiem zupełnie naturalnym w instalacjach ochronnych (uziemieniach). Należy ją jednak rozumieć w szerszym sensie, ponieważ do nich trzeba zaliczyć także prądy wpływające z trakcji elektrycznych prądu przemiennego $16^{2/3}$ Hz (w Polsce nie są stosowane takie systemy zasilania trakcji).

We współczesnym świecie instalacje prądu stałego są wykorzystywane w stosunkowo niewielkim zakresie. Stąd też znajomość problematyki szkodliwego oddziaływania prądu stałego na rurociągi jest niewielka. Prąd stały wypływający z metalu do środowiska elektrolitycznego (polaryzacja anodowa) powoduje proporcjonalnie wzrost szybkości reakcji utleniania i korozję tego materiału. Dotyczy to nie tylko rurociągów stalowych, w których wywołuje uszkodzenia korozyjne, ale także np. w kablach podłączonych do dodatniego bieguna prądu stałego, gdzie najmniejsze nawet uszkodzenie izolacji powoduje zniszczenie żyły miedzianej wskutek korozji.

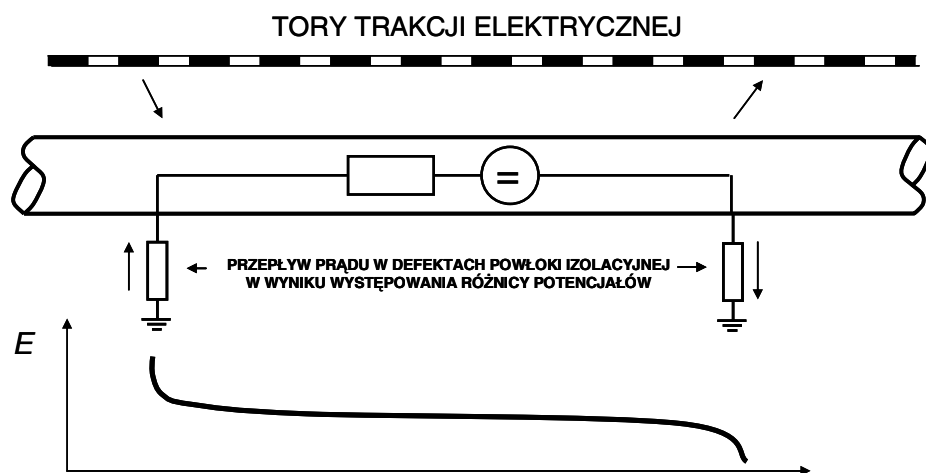
Prądy błędzące wpływające z instalacji prądu stałego można podzielić na:

- prądy niezmiennie w czasie lub tylko chwilowo niestabilne, np. wpływające z galwanizerni, akumulatorowni, linii elektroenergetycznych (głównie monopolarnych) WN prądu stałego, z masowo używanych komputerów zasilanych z odrębnej sieci, np. w bankach, szkołach, dużych zakładach pracy;
- prądy dynamicznie zmienne, np. wpływające z instalacji spawalniczych oraz trakcji elektrycznych prądu stałego.

O ile szkodliwe oddziaływanie pierwszej grupy instalacji prądu stałego na obiekty podziemne jest dobrze udokumentowane (polaryzacja anodowa, ubytki korozyjne zgodne z prawem Faradaya), to w przypadku drugiej grupy konieczny jest szerszy komentarz.

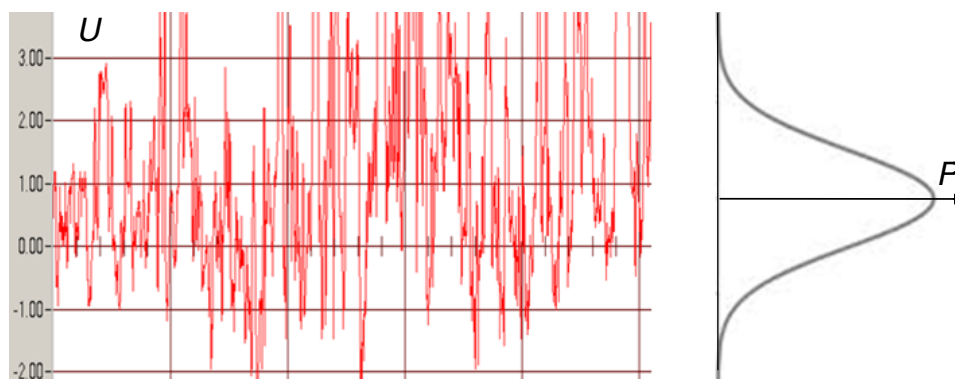
Typowym przykładem omawianych prądów błędzących o charakterze dynamicznym są prądy wpływające z obwodów powrotnych trakcji elektrycznych prądu stałego. Są one ogromnym zagrożeniem dla rurociągów ułożonych przede wszystkim równolegle do torowisk. Przyczyną przepływu prądu przez rurociąg jest wystąpienie różnicy potencjałów pomiędzy dwoma rejonami rurociągu, jednym, gdzie prąd wypływa z szyn do rurociągu, a drugim, gdzie prąd wypływa z rurociągu do obwodów powrotnych (np. szyn w rejonie podstacji zasilającej lub podłączenia do ujemnego bieguna tej podstacji). Schemat takiego obwodu elektrycznego przedstawiono na rysunku 4.

Jest oczywiste, że przepływ prądu pomiędzy obwodami trakcji elektrycznej a rurociągiem może wystąpić wyłącznie w miejscach występowania defektów w powłoce izolacyjnej rur. Jeśli jakość powłoki izolacyjnej na rurociągu będzie odpowiednio wysoka w strefie wpływu prądów do rurociągu, tj. tam, gdzie następuje polaryzacja katodowa rurociągu, to przepływ prądu rurociągiem może być znacząco ograniczony, a tym samym również wpływ prądu z rurociągu do ziemi (polaryzacja anodowa). Jeśli sytuacja jest odwrotna, tj. w rejonie katodowego oddziaływania prądów jakość izolacji rurociągu nie jest wysoka, to należy oczekiwać silnej tendencji do wpływu prądów do ziemi w strefie anodowej, i to nawet przy niewielkiej ilości defektów w powłoce izolacyjnej.



Rys. 4. Uproszczony schemat przepływu prądów błądzących upływających z trakcji elektrycznej do równoległe ułożonego rurociągu

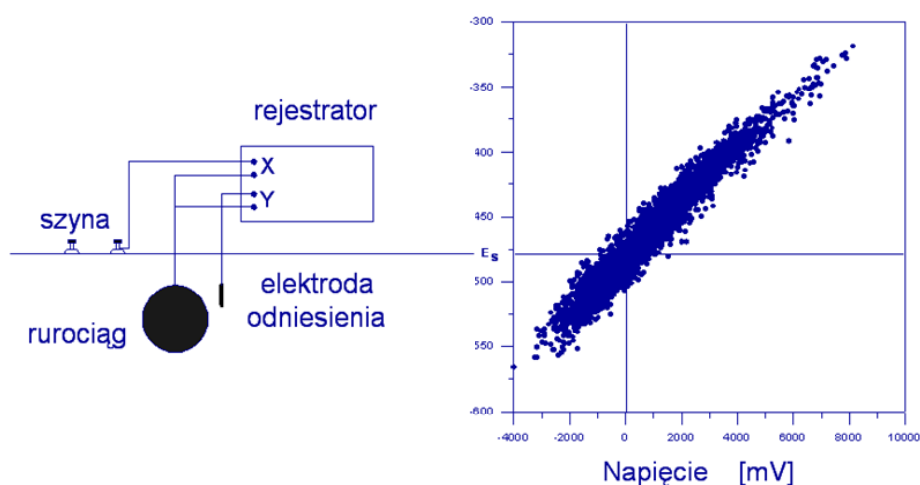
Omawiany typ prądów błądzących cechuje się ponadto tym, że ich zmienność ma charakter losowy. Dotyczy to wszystkich zjawisk i mierzonych wielkości w zasięgu działania tych prądów. W zależności od lokalizacji względem podstacji zasilającej ten losowo-zmienny charakter dotyczy nie tylko natężenia, ale także i kierunku przepływu prądów błądzących przez powierzchnię metalu. Zmiany te następują w paśmie stosunkowo niskiej częstotliwości, mniej więcej 1Hz do 1 mHz, zależnej od intensywności poruszania się elektrowozów oraz długości odcinka trakcji zasilanego z jednej podstacji zasilającej. Jak z tego wynika charakter takiego prądu jest dalece różny od stałego i dlatego do analizy takich prądów niezbędne jest wykorzystanie zasad analizy sygnałów losowych. Na rysunku 5 przedstawiony został odcinek zapisu zmian napięcia szyny-rurociąg (U) w funkcji czasu i korespondujący z nim normalny rozkład gęstości prawdopodobieństwa (P).



Rys. 5. Zmiany prądów błądzących w czasie i ich rozkład gęstości prawdopodobieństwa

Aby można było interpretować oddziaływanie prądów błędzących o takim charakterze konieczne jest założenie, że przynajmniej w okresie obserwacji są one stacjonarne (ich charakter losowy się nie zmienia) i ergodyczne (i kolejne reprezentacje są analogiczne), co oznacza w praktyce, że konieczny jest odpowiednio długi czas prowadzenia obserwacji (wykonywania pomiarów) – i tak co najmniej 20-30 minut dla trakcji tramwajowej w mieście i 60 minut dla kolejowej. Okresowość zmian jest dobową (w nocy intensywność oddziaływania prądów w mieście jest znikoma) i dlatego czasami (norma EN 50162) celowe jest prowadzenie rejestracji w ciągu 24 godzin.

Przyjęło się już, że badanie losowo-zmiennych oddziaływań prądów błędzących wykonuje się z wykorzystaniem techniki korelacyjnej, której założeniem jest rejestracja w czasie dwóch sygnałów elektrycznych zależnych od tych prądów, przy czym co najmniej jeden z nich musi posiadać tę właściwość, że przy braku tych oddziaływań uzyskuje wartość zerową. Najczęściej do analizy korelacyjnej wystarcza wzajemna rejestracja zmian napięcia pomiędzy rurociągiem a szynami oraz potencjału rurociągu względem elektrody odniesienia, co zilustrowano na rysunek 6.

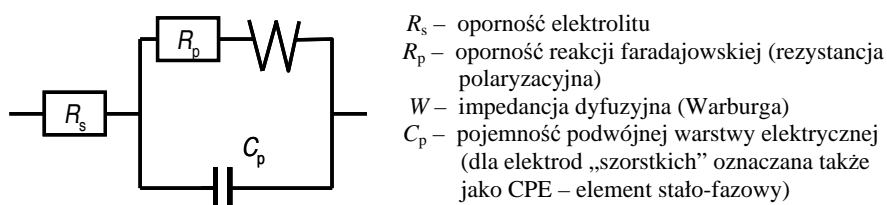


Rys. 6. Sposób pomiaru zależności korelacyjne $E=f(U)$ i wydruk wyniku jej analizy

Uzyskany wynik, nazywany widmem korelacji, pozwala na utworzenie nowych współrzędnych (poprowadzenie osi U na poziomie potencjału E_s – najbardziej prawdopodobnej wartości potencjału dla $U=0$) i umożliwia elektrochemiczną interpretację zmierzonych wartości potencjału (ustalenie prawdopodobieństw polaryzacji anodowej i katodowej). Różnica potencjałów średniego E_{sr} i potencjału E_s wskazuje na wielkość polaryzacji i jej kierunek, a więc prezentuje stopień zagrożenia korozyjnego. Jeśli tę różnicę (składowa stała w mierzonym sygnale) odnieść do odchylenia standardowego rozkładu prawdopodobieństwa σ (miara intensywności zmian potencjału – składowa zmienna w mierzonym sygnale), to uzyskany wynik określa asymetrię tego oddziaływania – prądu nałożonego z losową składową zmienną, która też może służyć do oceny wielkości zagrożenia korozyjnego prądami błędzącymi. Jeśli wydruk opisanej korelacji odwzorowuje prawdopodobieństwo, np. barwami, to nadaje się do bezpośredniej interpretacji w sposób wizualny.

5. Prądy indukujące się w wyniku oddziaływań napowietrznych linii WN

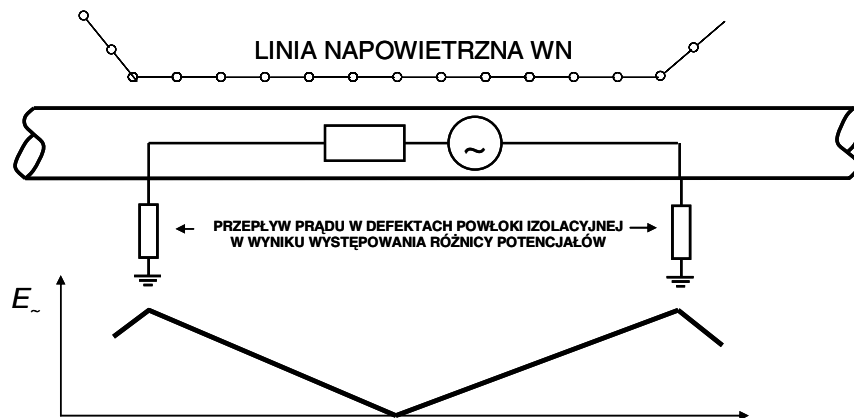
Prace nad zagrożeniem korozyjnym, jakie wywołuje przepływ prądu przemiennego przez granicę faz metal/środowisko elektrolityczne o częstotliwościach przemysłowych 50, 60 i 16 $\frac{2}{3}$ Hz, prowadzone były od bardzo dawna. Wykazano, że korozja wywołana takim prądem stanowi zaledwie ok. 4% efektu, jaki oczekiwany byłby przy przepływie równoważnego mu prądu stałego. Już dawno zauważono, że w przepływie prądu przemiennego można wydzielić jakby dwa rodzaje prądów: faradajowski i pojemnościowy (niefaradajowski). Prąd faradajowski – związany jest z zachodzeniem procesów elektrodowych (utlenienia i redukcji), czyli z przepływem ładunku elektrycznego przez granicę faz. Druga składowa – prąd pojemnościowy – związany jest z procesem ładowania tzw. elektrycznej warstwy podwójnej i procesami adsorpcji (a więc związany z rozdzielaniem ładunków). Warstwa podwójna to, w olbrzymim skrócie, zaadsorbowana warstwa jonów przylegająca ściśle do powierzchni metalu (tworzy tzw. ładunek powierzchniowy) oraz znajdująca się dalej od powierzchni bardziej rozmyta warstwa dyfuzyjna jonów o ładunku przeciwnym do ładunku powierzchniowego (całkowita algebraiczna suma ładunku elektrycznego jest równa zero). Z elektrycznego punktu widzenia zachowuje się podobnie jak kondensator. Obwód zastępczy granicy faz metal/środowisko elektrolityczne dla przepływu prądu przemiennego przedstawia schemat Randlesa zaprezentowany na rysunku 7.



Rys. 7. Najprostszy obwód zastępczy dla elektrody (metal/środowisko elektrolityczne) – obwód zastępczy Randlesa

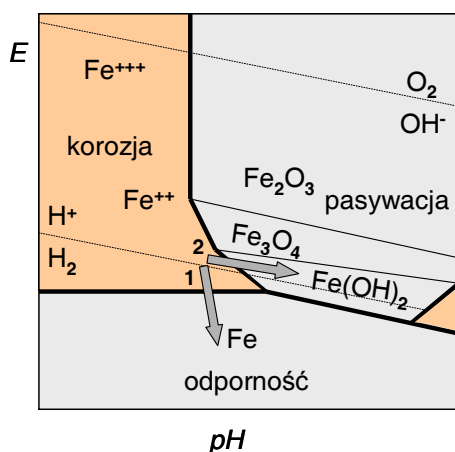
Szkodliwe oddziaływanie linii napowietrznych WN na podziemne rurociągi obserwowane było sporadycznie od wielu lat, ale w okresie skokowej poprawy jakości powłok izolacyjnych na rurociągach w latach dziewięćdziesiątych ubiegłego stulecia urosło do znaczącego problemu technicznego. Stało się też przedmiotem badań i nowych rozwiązań technicznych, których celem było ograniczenie niebezpieczeństwa wystąpienia tego zjawiska. W szczególności niezbędne było możliwie szybkie wyjaśnienie przyczyn obserwowanej agresywności tego oddziaływania w odniesieniu do rurociągów posiadających skutecznie działającą ochronę katodową.

Wśród możliwych oddziaływań napowietrznych linii elektroenergetycznych wysokiego napięcia: konduktancyjnego, pojemnościowego i indukcyjnego, to ostatnie ma największy udział w stanach ustalonych pracy linii w tworzeniu zagrożenia korozyjnego rurociągów. W rurociągach umiejscowionych w ziemi, w niewielkiej odległości od równoległej (lub pod niewielkim kątem) przebiegającej linii WN, wskutek różnej odległości rury o drutów poszczególnych faz indukują się prądy przemiennego w obwodzie jak na rysunku 8.



Rys. 8. Schemat obwodu, w którym indukują się w rurociągu prądy przemiennego pochodzące z elektroenergetycznej linii napowietrznej WN

Wyjaśnienie mechanizmu szkodliwych oddziaływań prądu przemiennego na obiekty posiadające sprawnie funkcjonującą ochronę katodową doprowadziło przy okazji do zainicjowania nowych prac dot. podstaw technologii ochrony katodowej. W ten sposób narodziło się pojęcie „pasywacji katodowej”. Jest to efekt działania polaryzacji katodowej, w warunkach, gdy produkty reakcji nie mogą swobodnie oddalić się od płaszczyzny reakcji w wyniku dyfuzji lub konwekcji. Następuje wtedy silna alkalizacja warstwy elektrolitu przy powierzchni metalu, a w konsekwencji jego pasywacja. Ma to miejsce w gruntach zwięzłych (głina, ły), a więc o bardzo niskiej rezystywności, która sprzyja przepływowi prądu. Wyjaśniający ten proces diagram Pourbaix przedstawiony został na rysunku 9.

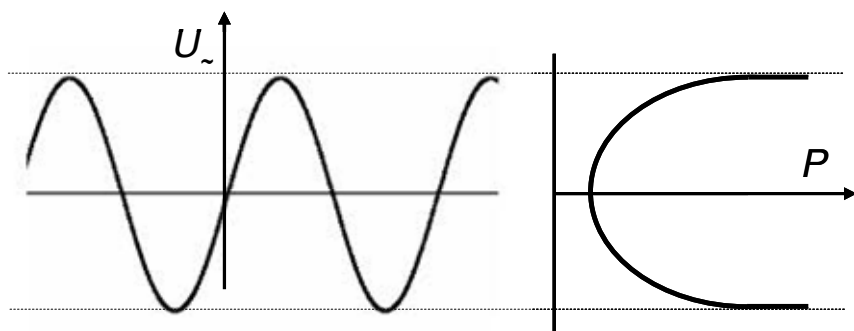


Strzałki wskazują kierunek zmian wskutek polaryzacji katodowej:
 1 – typowy efekt ochrony katodowej – obszar odporności
 2 – efekt „pasywacji katodowej” – obszar pasywacji (stan pasywny, jako efekt działania polaryzacji katodowej), silna alkalizacja powierzchni żelaza ($\text{pH} > 10$)

pH

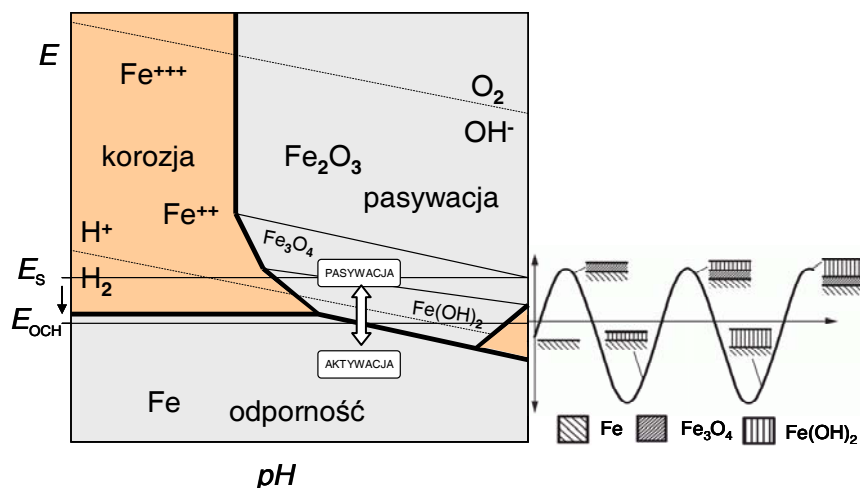
Rys. 9. Diagram Pourbaix dla układu żelazo-woda

Warto zwrócić uwagę na sinusoidalny charakter zmienności napięcia prądu przemiennego. W rozkładzie gęstości prawdopodobieństwa (P), jak to zaprezentowano na rysunku 10, widoczne są dwa maksima odpowiadające dodatniej i ujemnej wartości amplitudy sinusoidy.



Rys. 10. Zmiana harmoniczna i odpowiadający jej i rozkład gęstości prawdopodobieństwa

Powyższe oznacza, że polaryzacja elektrochemiczna osiąga przede wszystkim naprzemiennie dwa skrajne stany, szybko przechodząc z jednego w drugi, zupełnie inaczej niż to ma miejsce w przypadku przebiegu losowo-zmiennego, gdzie polaryzacja elektrochemiczna wyznaczana jest przez wartość środkową – średnią arytmetyczną (porównaj rys. 5). Różnica ta ma oczywiście istotny wpływ na zjawiska polaryzacji elektrochemicznej.



Rys. 11. Ilustracja oddziaływania prądu przemiennego na diagramie Pourbaix – pasywacja katodowa i aktywacja do stanu odporności. Obok ilustracja tworzenia i degradacji warstw na metalu

Działanie prądu przemiennego na poddaną polaryzacji katodowej, na którą nałożony jest prąd przemienny, pokazane zostało na rysunku 11. Na polaryzację katodową wywołaną przez prąd ochrony katodowej ($E_S - E_{OCH}$) nakłada się prąd przemienny, który w zależności od amplitudy i kierunku swojego przepływu naprzemiennie wzmacnia to działanie (aktywacja, redukcja) lub hamuje (pasywacja, utlenianie). Jeśli stal osiąga stan pasywny w wyniku ochrony katodowej (wystąpi „pasywacja katodowa”), to stan ten jest umacniany podczas anodowego półokresu prądu zmiennego, a następnie podczas okresu katodowego, jest niszczone, w wyniku procesu redukcji.

Wytworzona w okresie anodowym prądu przemiennego warstwa tlenku Fe_3O_4 ulega częściowo redukcji w okresie katodowym do wodorotlenku $\text{Fe}(\text{OH})_2$, po czym w wyniku dalszego procesu następuje ponowne tworzenie się tlenku Fe_3O_4 , ale pod warstwą wodorotlenku.

Ochrona katodowa przesuwając prąd nałożonego (z harmoniczną składową zmienną) w kierunku ujemnym, co wzmacnia niszczące działanie prądu przemiennego na wytworzone warstwy ochronne na powierzchni stali. Może być zatem skuteczna jedynie przy niewielkich oddziaływaniach prądu przemiennego. Zmniejszenie więc polaryzacji wywoływanej przez ochronę katodową zmniejsza także szkodliwe oddziaływanie prądu przemiennego. Zatem jednym z kryteriów stopnia zagrożenia korozyjnego wywołwanego przez prąd przemienny może być, podobnie jak dla prądów losowo-zmiennych, współczynnik asymetrii obu składowych – stałej i zmiennej. Korozja wywołana przez prąd przemienny w zasadzie w ogóle nie występuje, jeśli w wyniku jego działania na powierzchni stali nie tworzą się warstwy tlenków.

6. Podsumowanie

Z przedstawionych wywodów jednoznacznie wynika, że rurociągi, podobnie jak wszystkie inne wydłużone (liniowe) konstrukcje podziemne, narażone są na specyficzne oddziaływania elektryczne, znacznie większe niż wynikające z naturalnych procesów korozyjnych zależnych od chemizmu otaczającego je środowiska elektrolitycznego. Należą do nich makroogniwa korozyjne, prądy błędzące i prądy indukowane z linii napowietrznych WN. Posiadają one następujące cechy wspólne:

- przyczyną uszkodzeń korozyjnych są odmienne właściwości elektrochemiczne powierzchni stali w odległych miejscach rurociągu,
- uszkodzenia korozyjne występują lokalnie (i w defektach powłoki izolacyjnej),
- intensywność uszkodzenia korozyjnego uzależniona jest zazwyczaj od wielkości oddziaływań w innym miejscu niż wystąpiło uszkodzenie,
- jeśli oddziaływania mają charakter prądów nałożonych, to szkodliwość tego oddziaływania zależna jest od stosunku składowych stałej i zmiennej,

Elektrochemiczna natura tych procesów makroskopowych musi być brana pod uwagę przy wszystkich działaniach, które mają na celu identyfikację zagrożeń korozyjnych na rurociągach podziemnych, oraz podczas podejmowania kroków prewencyjnych, w szczególności z wykorzystaniem metody elektrochemicznej, jaką jest ochrona katodowa.

Literatura

- [1] Lazzari L., Pedeferi P., *Cathodic protection*, Polipress 2006, Milano
- [2] FprEN 15280:2013 Evaluation of a.c. corrosion likelihood of buried pipelines applicable to cathodically protected pipelines
- [3] Pourbaix A., Carpentiers Ph., Gregoor R., *Detection of AC corrosion*, Eurocorr 2001
- [4] Peabody A.W., *Control of Pipeline Corrosion*, NACE 1961/2001, Houston
- [5] von Baeckmann W., Schwenk W., Prinz W., *Handbook of Cathodic Corrosion Protection*, Elsevier 1997

Niniejsza praca pomyślana jest jako materiał szkoleniowy dla kursów certyfikacyjnych personelu ochrony katodowej drugiego stopnia wg PN-EN 15257.

This paper is meant as a basis for training courses for second grade staff certification.