

УДК 628.144+620.193

В. А. Чухин, А. П. Андрианов

**ИЗУЧЕНИЕ КОРРОЗИОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ
В ВОДОПРОВОДНЫХ СЕТЯХ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ**

Описано исследование коррозионных отложений в стальных трубопроводах систем питьевого водоснабжения с применением электронной микроскопии. В бугристых отложениях, характерных для язвенной коррозии, обнаружены сферические образования. На основе анализа литературных данных проведено сравнение с аналогичными сферическими частицами, обнаруживаемыми в природе. Сделан вывод о том, что появление сфероидов характерно для процесса электролиза при наличии больших коррозионных токов, инициируемых внешними факторами.

К л ю ч е в ы е с л о в а: коррозия, коррозионные отложения, водопроводная сеть, стальной трубопровод, электронная микроскопия.

This article is focused on the study of corrosion deposits in steel pipes in water supply networks using the scanning electron microscopy. The spherical structures were found in tubercles that are formed during pitting corrosion. Based on literature data analysis we carried out the comparison with similar spherical particles found in the nature. It is concluded that the presence of such spheres is typical for electrolysis process in the presence of large corrosion current, initiated by external factors.

K e y w o r d s: corrosion, corrosion deposits, water supply network, steel pipe, SEM.

Среди множества причин, от которых зависит коррозия стальных и чугунных трубопроводов систем водоснабжения, основными являются качество воды, биокоррозия, воздействие блуждающих токов и токов утечки. Однако в настоящее время отсутствуют методы диагностики, которые могли бы позволить определить, какой вид коррозии преобладает в той или иной трубе.

Интенсивное развитие электронной микроскопии позволяет расширить диапазон ее использования на такие, казалось бы, далекие от точных методов исследования области, как транспортировка воды по городской распределительной сети. Первые результаты по использованию сканирующего электронного микроскопа для изучения коррозионных отложений в стальных трубах московского водопровода, бывших в эксплуатации в течение длительного периода, опубликованы нами в работах [1—3]. Состав и морфология коррозионных отложений позволяют более точно интерпретировать результаты других методов исследования, таких как анализ изменения качества водопроводной воды в процессе эксплуатации или видеонаблюдение за состоянием внутренних поверхностей трубопроводов.

В задачу проводимых исследований входило определение влияния качества воды и других внешних факторов на интенсивность коррозии металлических трубопроводов, химический состав и структуру коррозионных отложений. Для исследований были взяты образцы труб, вырезанные из магистральных участков юго-западных районов московского водопровода в ходе проведения профилактических работ, а также образцы, извлеченные из систем холодного и горячего водоснабжения в других районах Москвы.

Классическое проявление коррозионных процессов в трубопроводах сопровождается образованием бугорков, включающих ядро, плотную оболочку

и рыхлый поверхностный слой [4]. Интенсивное развитие и протекание бугорковой коррозии может быть связано с наличием в трубах железоокисляющих и железовосстанавливающих бактерий, которые в процессе своей жизнедеятельности способствуют росту разнообразных микроскопических кристаллических образований в структуре бугорков в виде кубов, пирамид и более сложных фигур, содержащих железо и его окислы.

При обследовании бугорковых коррозионных отложений в образцах труб с помощью сканирующего электронного микроскопа Quanta FEI 250 были также обнаружены железосодержащие частицы, имеющие сферическую форму, о наличии которых нет упоминаний в более ранних публикациях российских и зарубежных авторов, посвященных изучению коррозии [4—6]. На рис. 1 и 2 представлены фотографии и микрофотографии различных сфероидов, полученные нами с помощью фотоаппарата, бинокулярного и электронного микроскопов.

Обследование включало определение формы, размера, состава и распределения сферических частиц по площади фрагментов труб и по толщине отложений. Наиболее крупные сфероиды (шарики) можно было визуальнo обнаружить на поверхности образцов (рис. 1, *а*), а также в структуре отдельных бугорков, что видно при незначительном увеличении с использованием бинокулярного микроскопа (рис. 1, *б*).

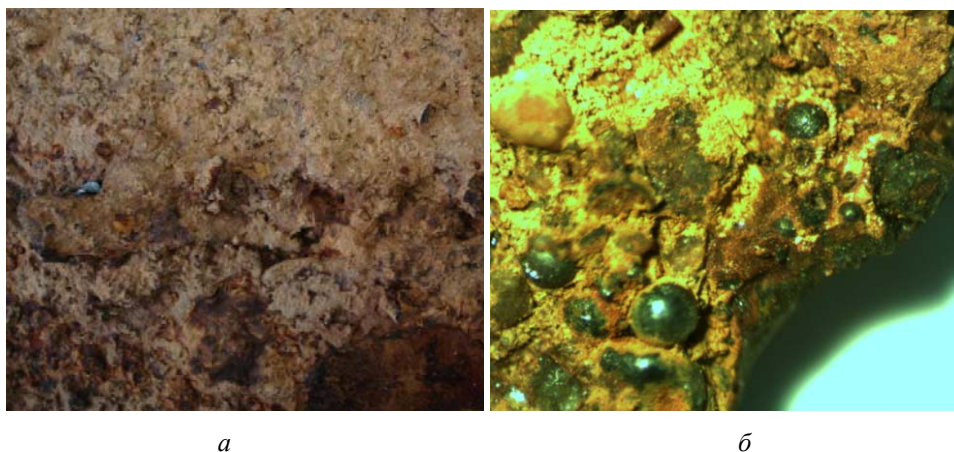


Рис. 1. Фотографии сфероидов: *а* — на поверхности коррозионных отложений; *б* — в структуре бугорков при увеличении в 32 раза

Распределение сфероидов по поверхности и объему отложений не имеет никакой закономерности в пределах обследованных фрагментов труб. Встречаются единичные сфероиды, как на рис. 1, *а* и 2, *б*, и россыпи, состоящие из множества шариков различного диаметра (рис. 1, *б* и 2, *а*). Сфероиды имеют черный цвет, обладают металлическим блеском и магнитными свойствами. Диаметр сфероидов находится в пределах 3...120 мкм. Состав шариков разнообразный: существуют шарики, практически на 100 % состоящие из железа, остальные имеют сложный состав, однако все элементы обнаруживаются также и в составе вещества, окружающего шарики. Большинство сфероидов полые, при надавливании рассыпаются. Замечено, что некоторые из них исчезают при воздействии энергии электронного луча.

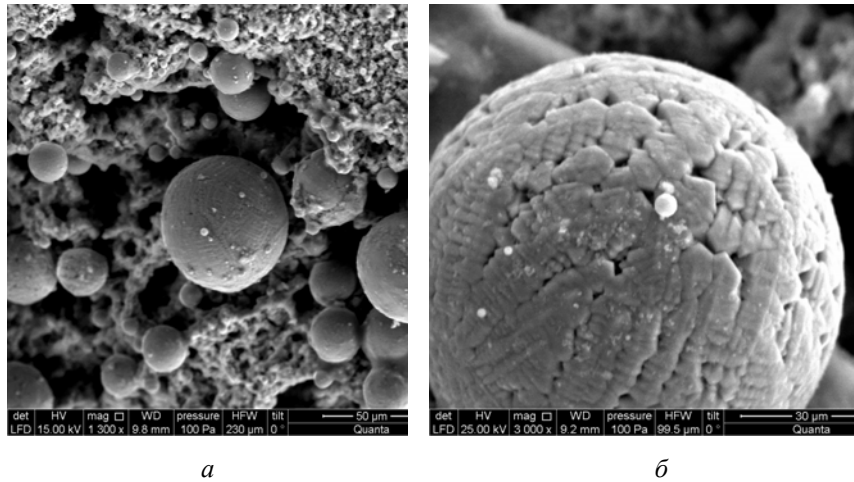
*a**б*

Рис. 2. Микрофотографии железосодержащих сфероидов, извлеченных из труб диаметром: *a* — 300 мм; *б* — 900 мм

Сфероиды, показанные на рис. 2, имеют следующий элементный состав (в весовых %): С — 4,45; О — 37,19; Al — 6,56; Si — 1,74; P — 0,13; S — 0,61; Cl — 0,17; Mn — 0,78; Fe — 48,37. Состав вещества, окружающего сфероиды, был практически идентичен. Аналогичные сфероиды были обнаружены во многих обследованных образцах.

Анализ литературных источников, в которых упоминаются аналогичные сферические частицы, показал, что большинство из них посвящены изучению состава и морфологии вещества, поступающего на землю в виде космической пыли и метеоритов [7, 8], а также техногенных микрочастиц [9]. Так, сфероиды были обнаружены при изучении керна скважины BDP-99-2, пройденной на Посольской банке на озере Байкал (рис. 3) [7]. В работе [8] приведены данные по изучению морфологии и состава магнитных частиц из современных осадочных пород Плещеева озера и озера Большая Ложка. Показано, что значительная их часть представлена микросферами из магнетита. Они имеют размер 0,2...50 мкм (рис. 4).

В работе [8, рис. 4] содержатся микрофотографии сфероидов, поверхность которых наиболее близка по своему рисунку сфероидам, представленным на рис. 2. Авторы публикаций считают, что эти частицы образуются в процессе абляции метеоритов при их прохождении через слои атмосферы путем непрерывного сдувания с поверхности метеорных тел плавящегося вещества и разбрызгивания его в атмосфере в виде мельчайших капелек. Вторым механизмом их образования — конденсация газа или расплава в процессе испарения метеоритного вещества при ударе метеорита о землю [8].

В то же время многие исследователи отмечают, что, кроме космоса, источником шариков являются промышленные предприятия, и отличить сфероиды, поступающие на землю в виде космической пыли, от таких же сфероидов, имеющих техногенное происхождение, очень трудно, поскольку они имеют достаточно близкие физико-химические характеристики. Так, например, алюмосиликатные полые микросферы образуются в составе золы уноса при сжигании углей в топке котла на ГРЭС. По своим свойствам микросферы

из энергетических зол близки к полым микросферам, которые получают из расплавов промышленными методами. Газовая фаза, законсервированная внутри микросфер, состоит в основном из азота, кислорода и оксида углерода. Полученные сфероиды используются как наполнители для мастик для герметизации трещин и швов, герметиков и т. д. [9].

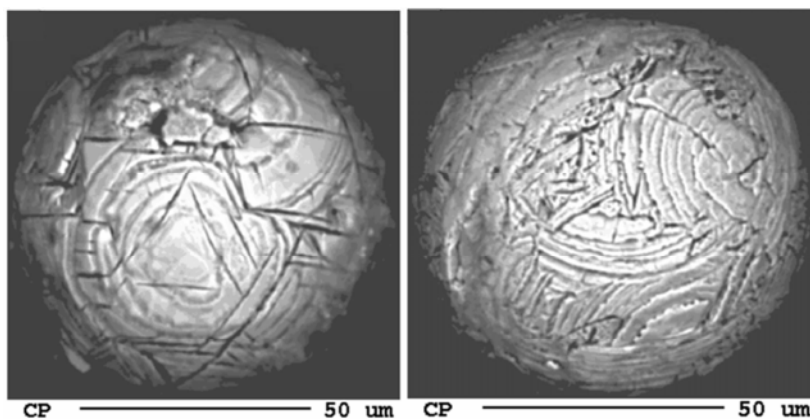


Рис. 3. Микрометеориты из плейстоценовых отложений озера Байкал (скв. BDP-99-2) [7]



Рис. 4. Космические шарики девонского возраста из юго-западного Приморья (Дальний Восток) [8]

Учитывая, что условия для образования сфероидов в атмосфере Земли и в водопроводных трубах значительно отличаются, проведем анализ тех факторов, которые могут дать ответ на вопрос о том, как появились или образовались сфероиды в водопроводных трубах.

Источником сфероидов в трубах могут быть либо внешние, либо внутренние факторы. Их появление может быть обусловлено:

поступлением с водой из водоемов, являющихся источниками водоснабжения;

производимыми работами по монтажу и демонтажу трубопроводов, связанными с электро- или газосваркой или резкой труб;

реагентами, добавляемыми в воду в процессе очистки;
процессами кристаллизации при биологической коррозии;
выделением из структуры металла при электрохимической коррозии.

Первый фактор является общим с точки зрения первичного источника обнаружения сфероидов, поскольку донные отложения водных объектов, как отмечают многие исследователи, являются отличными аккумуляторами как космических, так и техногенных сферических частиц. Однако, учитывая достаточно большой размер шариков, вряд ли можно допустить, что они могли пройти через все очистные сооружения, включая фильтры.

Близким процессом по физической сущности к образованию сфероидов космического происхождения является резка труб с использованием электро- и газосварочного оборудования, а также работы, связанные с извлечением образцов из цельных труб большого диаметра. При резке образуются искры, которые, остывая, превращаются в сферические частицы. Представленный на рис. 1, *а* сфероид, находящийся на поверхности осадка, скорее всего, получен при резке водопроводной трубы в момент извлечения образца при демонтаже участка трубопровода. На рис. 5 приведена микрофотография сфероида, извлеченного непосредственно из зоны проводимых сварочных работ.

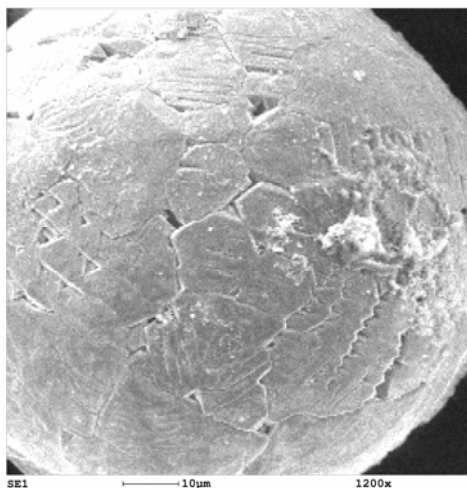


Рис. 5. Шарик, извлеченный из шлака после резки стальных труб

Сфероиды, полученные при резке труб, имеют менее совершенную форму и по составу отличаются от сфероидов, обнаруженных в структуре бугристых отложений. Так, содержание углерода в сфероидах, представленных на рис. 5, примерно в три раза выше, чем в обнаруженных нами сфероидах из коррозионных отложений, что, по-видимому, связано с использованием ацетилена при резке труб.

Внешним фактором, способствующим появлению сфероидов, могут являться реагенты, добавляемые в воду в процессе очистки. Следует обратить внимание на реагенты, способные при взаимодействии с водой образовывать сферические частицы. В работе [10] отмечается большая роль аморфных и коллоидных частиц в процессах кристаллизации. По мнению авторов, такими частицами могут быть, например, микросферы гидратированного диоксида

кремния, который, как известно, входит в состав флокулянта — активированной кремнекислоты, широко используемой для интенсификации процесса коагуляции. Мельчайшие микросферы флокулянта могут преодолевать защитный барьер очистных сооружений, в дальнейшем становясь центрами кристаллизации при протекании процессов коррозии стальных труб с образованием сфероидов.

К внутренним факторам образования шариков можно отнести коррозию стенок труб за счет процессов, упомянутых в начале настоящей статьи. Например, при биокоррозии за счет жизнедеятельности микробов образуются углекислый газ и ионы водорода. Наличие внутри ядра бугорка углекислого газа и ионов водорода приводит к образованию кислой среды и бикарбонатных ионов, которые, взаимодействуя с ионами двухвалентного железа и гидроксидом алюминия, могут образовывать сложные пересыщенные растворы. Кристаллизация начинается с затравочного вещества. Такими веществами могут быть примеси, уже находящиеся в структуре отложений, в том числе и мелкие пузырьки газа, являющиеся подложкой, на которой происходит кристаллизация оксидов железа и образование сфероидов. В работе [3] нами приведены фотографии колоний бактерий, среди которых, при большем увеличении, можно рассмотреть шарики.

При анализе причин, вызывающих коррозию трубопроводов систем водоснабжения, следует обратить внимание на воздействие на них электрических полей. В работе [11] отмечается, что в Москве в последнее десятилетие участились случаи немотивированной ускоренной коррозии трубопроводов систем водоснабжения и отопления зданий. Несмотря на соблюдение основных требований к составу воды, коррозия ускоряется в 2...10 раз по сравнению с нормативными показателями. Данные, приведенные специалистами Центра электромагнитной безопасности (ЦЭМБ), позволяют утверждать, что одной из причин ускоренной коррозии трубопроводов в зданиях являются протекающие по ним токи промышленной частоты, источниками которых являются токи утечки системы электроснабжения этих же зданий. В ходе проведенных измерений было зафиксировано, что по трубопроводам протекают переменные токи промышленной частоты 0,1...18,2 А [11].

Помимо токов утечки, в коррозионном отношении для подземных трубопроводов особенно опасны блуждающие токи от источников постоянного и выпрямленного токов. В анодных зонах, где ток стекает в землю с металлических частей, разрушение металла происходит со скоростью до 10 мм в год [12]. Для сравнения: ориентировочная скорость коррозии, рассчитанная нами для труб, бывших в эксплуатации 40 и более лет, составляет 0,014...0,064 мм/год [1]. По этому показателю воду московского водопровода можно отнести к слабокоррозионной, т. е. коррозионную активность воды, поступающей в московскую водопроводную сеть, нельзя отнести к факторам, вызывающим столь интенсивную коррозию, измеряемую миллиметрами в год.

В работе [13] отмечается, что образование сфероидов характерно для металлов, выделяющихся при электролизе с большим перенапряжением на катоде. Сфероиды были обнаружены при электроосаждении меди, никеля и кобальта на нержавеющей стали, титане и алюминии. Металлы, полученные электролизом, характеризуются многообразной структурой. Наиболее часто встречаются пирамидальные, слоистые и ребристые поверхности. Характер-

ным элементом большинства структур являются микроступени, образование спиралей роста, нитевидных кристаллов, дендритов и сфероидов.

Проведенный анализ данных, представленных в научной литературе, свидетельствует, что наиболее близким процессом к электрохимической коррозии является электролиз, возможность возникновения которого в водопроводных трубах определяется внешними факторами, выявленными в работе [11].

На рис. 6 представлена микрофотография отложений из трубы диаметром 200 мм в наибольшей степени подверженной коррозии и имеющей сквозные язвенные повреждения. В отличие от структуры коррозионных бугорков, характерных для труб с естественной коррозией, вызванной влиянием сезонного изменения химического состава воды, эти отложения практически на всю глубину состоят из сферических частиц, которые, по нашему мнению, образовались в процессе интенсивной электрохимической коррозии в течение короткого промежутка времени, предшествующего извлечению этого образца из земли.

На рис. 7 представлены практически идентичные отложения из задвижки диаметром 80 мм, установленной в тепловом узле системы горячего водоснабжения, также имеющей язвенные повреждения.

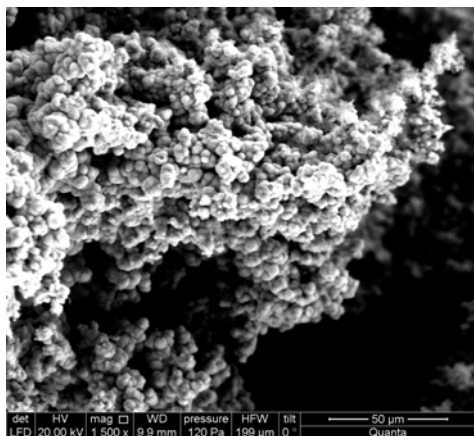


Рис. 6. Микрофотография материала из ядра бугорка (водопроводная сеть). Состав в атомных долях, %: С — 11,32; О — 43,83; S — 0,43; Fe — 44,42. Химическая формула — FeO

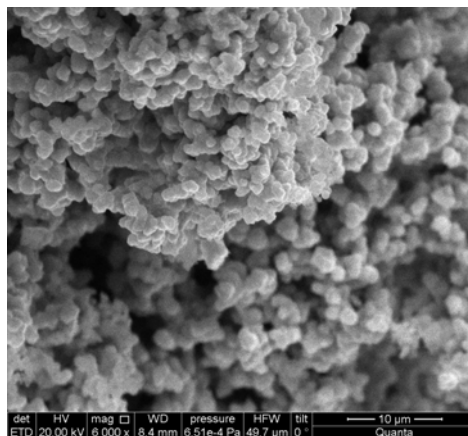


Рис. 7. Микрофотография материала из подошвы бугорка (теплосеть). Состав в атомных долях, %: С — 6,91; О — 44,86; Si — 0,62; Fe — 47,60. Химическая формула — FeO

Проведенные исследования показывают, что образование сфероидов в коррозионных отложениях водопроводных труб протекает аналогично процессам, характерным для электролиза с участием металлов, образующихся при большом перенапряжении на катоде, с выделением водорода, как это было отмечено в работе [13]. Скорее всего, появление сфероидов характерно для язвенной коррозии и связано с протеканием токов значительной величины, источниками которых могут быть утечки тока, блуждающие токи или нарушение нормального протекания катодной защиты. Электролиз сопровождается быстрым точечным разрушением анода (стенки трубы) и выпадением окислов железа в виде сфероидов на катодных участках, которыми становится практически большая часть внутренней поверхности трубы.

Выводы:

1. Применение электронной микроскопии для определения морфологии и состава коррозионных отложений в стальных и чугунных трубах, не имеющих защитных покрытий, может быть использовано для выявления причин, вызывающих язвенную коррозию и принятия соответствующих мер для защиты трубопроводов.

2. Проведенные исследования показывают, что коррозионные отложения в трубах с низкой интенсивностью коррозии значительно отличаются от таких же отложений, которые наблюдаются при язвенной коррозии. Практически весь объем отложений во втором случае состоит из сферических образований, что более характерно для процесса электролиза при наличии больших коррозионных токов, инициируемых внешними факторами.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Андрианов А. П., Бастрыкин Р. И., Чухин В. А. Изучение коррозионных отложений в трубопроводах систем подачи и распределения питьевой воды // Водоснабжение и санитарная техника. 2013. № 7. С. 30—36.
2. Чухин В. А., Андрианов А. П. Особенности коррозии трубопроводов в системах водоснабжения // Вода-magazine. 2014. № 2. С. 26—28.
3. Андрианов А. П., Чухин В. А. Структурные и морфологические особенности коррозии стальных водопроводных труб // Научное обозрение. 2014. №7. С. 176—180.
4. Physiochemical characterization of five iron tubercles from a single drinking water distribution system: possible new insights on their formation and growth / T. L. Gerke, J. B. Maynard, M. R. Schok, D. L. Lytle // Corrosion Science. 2008. Vol. 50. Issue 7. P. 2030—2039.
5. Effects of disinfectant and biofilm on the corrosion of cast iron pipes in a reclaimed water distribution system / H. Wang, C. Hu, X. Hu, M. Yang, J. Qu // Water Research. 2012. Vol. 46. Issue 4. P. 1070—1078.
6. Corrosion in drinking water pipes: the importance of green rusts / J. Swietlik, U. Raczky-Stanislawiak, P. Piszora, J. Nawrocki // Water Research. 2012. Vol. 46. P. 1—10.
7. Акулов Н. И., Павлова Л. А. Микрометеориты из озера Байкал // Современные проблемы геохимии : материалы Всероссийского совещания (с участием иностранных ученых): в 3 т. Иркутск : Изд-во Института географии им. В. Б. Сочавы СО РАН, 2012. Т. 1. С. 103—104.
8. Диагностика происхождения магнитных микросфер / В. А. Цельмович, О. А. Корчагин, А. Н. Некрасов, С. В. Старченко // Палеомагнетизм и магнетизм горных пород : материалы междунаро. семинара по проблемам палеомагнетизма и магнетизма горных пород, г. СПб., 20—24 сентября 2010. СПб., 2010. С. 165—171.
9. Микросфера. Уральский завод строительных материалов [Электронный ресурс]. URL: <http://uralzsm.ru/Mikrosfera> (дата обращения: 29.07.2014).
10. Гудилин Е. А., Елисеев А. А. Процессы кристаллизации в химическом материаловедении: метод. разработка к курсу лекций «Функциональные материалы». М. : Изд-во МГУ, 2006.
11. Григорьев О., Петухов В., Соколов В. Неисправности систем электроснабжения зданий ускоряют коррозию трубопроводов [Электронный ресурс] // Новости электротехники. 2003. № 2(22). URL: <http://news.elteh.ru/arh/2003/22/18.php> (дата обращения: 29.07.2014).
12. Горная энциклопедия / Под ред. Е. А. Козловского. М. : Советская энциклопедия, 1984—1991.
13. Исследование процесса электроосаждения и структуры покрытий сплавом оловоникель / В. В. Зенин, Б. А. Спиридонов, Н. Н. Березина, А. В. Кочергин // Технологии в электронной промышленности. 2007. № 7. С. 32—34.

1. Andrianov A. P., Bastrykin R. I., Chukhin V. A. Izuchenie korrozionnykh otlozhenii v truboprovodakh sistem podachi i raspredeleniya pit'evoi vody // Vodosnabzhenie i sanitarnaya tekhnika. 2013. № 7. S. 30—36.

2. Chukhin V. A., Andrianov A. P. Osobennosti korrozii truboprovodov v sistemakh vodosnabzheniya // Voda-magazine. 2014. № 2. S. 26—28.

3. *Andrianov A. P., Chukhin V. A.* Strukturnye i morfologicheskie osobennosti korrozii stal'nykh vodoprovodnykh trub // *Nauchnoe obozrenie*. 2014. №7. S. 176—180.
4. Physiochemical characterization of five iron tubercles from a single drinking water distribution system: possible new insights on their formation and growth / T. L. Gerke, J. B. Maynard, M. R. Schok, D. L. Lytle // *Corrosion Science*. 2008. Vol. 50. Issue 7. P. 2030—2039.
5. Effects of disinfectant and biofilm on the corrosion of cast iron pipes in a reclaimed water distribution system / H. Wang, C. Hu, X. Hu, M. Yang, J. Qu // *Water Research*. 2012. Vol. 46. Issue 4. P. 1070—1078.
6. Corrosion in drinking water pipes: the importance of green rusts / J. Swietlik, U. Raczky-Stanislawiak, P. Piszora, J. Nawrocki // *Water Research*. 2012. Vol. 46. P. 1—10.
7. *Akulov N. I., Pavlova L. A.* Mikrometeority iz ozera Baikal // *Sovremennye problemy geokhimii : materialy Vserossiiskogo soveshchaniya (s uchastiem inostrannykh uchenykh): v 3 t.* Irkutsk : Izd-vo Instituta geografii im. V. B. Sochavy SO RAN, 2012. T. 1. S. 103—104.
8. Diagnostika proiskhozhdeniya magnitnykh mikrosfer / V. A. Tsel'movich, O. A. Korchagin, A. N. Nekrasov, S. V. Starchenko // *Paleomagnetizm i magnetizm gornykh porod : materialy mezhdunarod. seminarov po problemam paleomagnetizma i magnetizma gornykh porod*, g. SPb., 20—24 sentyabrya 2010. SPb., 2010. S. 165—171.
9. Mikrosfera. Ural'skii zavod stroitel'nykh materialov [Elektronnyi resurs]. URL: <http://uralzsm.ru/Mikrosfera> (data obrashcheniya: 29.07.2014).
10. *Gudilin E. A., Eliseev A. A.* Protsepy kristallizatsii v khimicheskoi materialovede-nii: metod. razrabotka k kursu lektsii «Funktsional'nye materialy». M. : Izd-vo MGU, 2006.
11. *Grigor'ev O., Petukhov V., Sokolov V.* Neispravnosti sistem elektrosnabzheniya zda-nii uskoryayut korroziyu truboprovodov [Elektronnyi resurs] // *Novosti elektrotekhniki*. 2003. № 2(22). URL: <http://news.elteh.ru/arh/2003/22/18.php> (data obrashcheniya: 29.07.2014).
12. *Gornaya entsiklopediya* / Pod red. E. A. Kozlovskogo. M. : Sovetskaya entsiklopediya, 1984—1991.
13. Issledovanie protsepy elektroosazhdeniya i struktury pokrytii splavom olovo-nikel' / V. V. Zenin, B. A. Spiridonov, N. N. Berezina, A. V. Kochergin // *Tekhnologii v elektronnoi promyshlennosti*. 2007. № 7. S. 32—34.

© Чухин В. А., Андрианов А. П., 2015

Поступила в редакцию
в сентябре 2015 г.

Ссылка для цитирования:

Чухин В. А., Андрианов А. П. Изучение коррозионных отложений в водопроводных сетях с использованием электронной микроскопии // *Интернет-вестник ВолгГАСУ*. 2015. Вып. 4(40). Ст. 7. Режим доступа: <http://www.vestnik.vgasu.ru/>

For citation:

Chukhin V. A., Andrianov A. P. [Study of corrosion deposits in water supply networks using the scanning electron microscopy]. *Internet-Vestnik VolgGASU*, 2015, no. 4(40), paper 7. (In Russ.). Available at: <http://www.vestnik.vgasu.ru/>