

CZU 631.539.3

НОВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ И ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ЗАЩИТЫ МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ

КОСОВ В.П.¹, МАТЮШЕНСКИЙ А.С.¹, КОСОВА Т.С.¹, КЛАУЗЕР В.В.²

¹Экспериментальная творческая мастерская, ТНИЛ; г. Кишинэу,

²Международная экологическая академия, Германское отделение,
г. Хеннеф, Германия

Abstract. The present article gives the results of the theoretical and experimental investigations of the issue on structural metal protection from corrosion in the environment. There was examined the electron-ion state of the metal surface taking into account the action of the outside electron «gas» on the electrochemical activity and power saturation. It was obtained the mathematical dependence, describing the dynamic equilibrium of the «metal-electrolyte» system with superposition thereon of the back impulse periodic current. It was proposed a model reflecting the phase boundary state at the metal uncharged surface potential and it was shown the possibility of partial transit of charges in the given conditions. It was elaborated the method of direct determination of the object's protection potential value in the water and ground. It was elaborated a high-performance process for metal protection from corrosion and there were developed the devices and equipment for the realization of this purpose.

Key words: Metal-electrolyte, Object protection, Potential value, Structural metal protection.

ВВЕДЕНИЕ

Коррозией металлов еще в середине XVIII века интересовался М.В. Ломоносов. В 1825 году английский электрохимик Деви получил патент на способ электрохимической защиты металлов, который нашел практическое применение в 1913 году. Большой вклад в развитие теории коррозии был внесен другими учеными, однако, теория защиты металлов от коррозии практически не развивалась.

В вопросе защиты металлов от коррозионного разрушения большое значение имеют практические результаты, полученные И.Н. Францевичем и сотрудниками при организации электрохимической защиты газопровода Дашава – Киев, ими учитывался химический состав почвы на различных участках и наличие блуждающих токов.

Как известно, при использовании способа катодной защиты потенциал металла смещается от стационарного значения потенциала до такого значения, при котором скорость растворения металла принимают равной скорости осаждения, что соответствует плотности тока обмена, и теоретически предполагают, что потери от разрушения металла должны отсутствовать.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве испытуемых металлов применяли сталь 3, сталь 20, медь, алюминий и титан. Проверка лабораторных результатов осуществлялась на действующем газопроводе среднего давления D 102 мм, длиной 3,5 км в грунте средней агрессивности (с удельным сопротивлением 24..27 Ом*м) при показателе рН 6,7.. 6,8. Измерение величины потенциалов производили с помощью мультиметра DT9208A с внутренним сопротивлением 10 МОм, относительно насыщенного медно-сульфатного электрода сравнения с активной площадью 1 дм². Взвешивание образцов проводили на аналитических весах типа ВЛР-200г. При электронном осциллографировании потенциала и тока использовались осциллографы марки С 1-19Б и С1-118.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Известно, что на поверхности металла, находящегося в контакте, например, с грунтом, протекают катодные реакции выделения водорода. Продукты катодных реакций (гидрат окиси кальция, гидрат окиси магния и другие вещества) служат строительным материалом при

формировании экранирующей пленки, которая частично замедляет коррозию металла. При правильно выбранных режимах с течением времени ток коррозии должен уменьшаться и дальнейшей функцией защитного тока является восстановление повреждений в этой пленке, для чего используют ток от внешнего источника или от растворяющегося менее благородного металла (протектора, изготовляемого из алюминия, цинка, свинца, магния и их сплавов).

Применение тока от внешнего источника (генератора, аккумулятора и др.) дешевле, чем использование протекторов, но при этом на 15-25% больше затрачивается электроэнергии на один квадратный метр защищенной поверхности, чем при установлении протекторов.

Предварительные экспериментальные исследования объектов показали, что величина потенциала металлоконструкции, как правило, не совпадает с потенциалом обращения и, к тому же, последний является непостоянной величиной, в большой степени зависящей от химического состава среды, ее агрессивности и от природы используемых металлов и сплавов. При изменении внешних условий величина потенциала изменяется в широком диапазоне (на $\pm 15 \dots 40$ мВ), что приводит к нарушению режимов защиты в то время, как ошибка в установлении потенциала металлоконструкции на +50 мВ ускоряет коррозию до 10...15 раз.

Экспериментально определяемое значение потенциала защиты обычно отличается от величины, теоретически вычисляемой при проектировании объекта. В природных средах при защите, например, железа, в морской воде рекомендуют интервал изменения потенциала от 100 до 300 мВ, (Е. Моблинский, 1987) такой диапазон его изменения не позволяет стабилизировать процесс защиты и снизить скорость коррозии до минимально возможных значений.

Существующие способы катодной и анодной защиты по технической трудности примерно одинаковы, однако известны случаи, когда они приводят не к замедлению, а к ускорению коррозионного разрушения металлов. Следовательно, точность регулирования и поддержания потенциала электрохимической защиты должна быть повышена, что вызывает необходимость применения более чувствительных слабо поляризуемых электродов сравнения и соответствующей (по чувствительности) измерительной аппаратуры.

Металлоконструкции, эксплуатируемые в большинстве случаев в загрязненных жидких агрессивных средах или грунтах, часто подвержены одновременному воздействию: кочующих внутренних гальванических токов; внешних постоянных блуждающих токов; переменных блуждающих токов промышленной частоты; высокочастотных блуждающих токов излучающих систем и их четных и нечетных гармоник; пульсирующих токов различных величин, частот и направлений.

Если допустить, что распределение электронов по скоростям (на орбитах) внутри металла позволяет отдельным электронам достигать такой величины кинетической энергии, которой оказывается достаточно для преодоления сил, удерживающих электроны внутри, то это создаст условия для выхода некоторых из них за пределы данного тела.

В результате этого выхода с наружной стороны около поверхности металла образуется электронный «газ», его электроны могут захватываться поверхностью металла и возвращать внутрь тела. Устанавливаемое при этом термодинамическое равновесие может характеризоваться определенным значением концентрации приповерхностных электронов, которые характеризуют электрохимическую активность поверхности металла при данных условиях (температуре, давлении, составе контактирующей среды). Работа выхода электрона характеризуется разностью энергии электронов вне металла и спектра электронов внутри него. Использование закона изменения потенциальной энергии, обычно рассматриваемого квантовой механикой, представляет собой весьма сложную современную проблему.

Практическим потребностям может удовлетворить метод определения работы выхода электрона с использованием разработанного нами метода непосредственного измерения потенциала незаряженной поверхности металла $\varphi_{\infty} = 0$ (V. Cosov, 2004) автоматически учитывающего энергетический спектр электронов с дискретным набором энергий, подчиняющимся статистике Ферми-Дирака.

Знание энергетического состояния поверхности металла и величины потенциала нулевого заряда его поверхности в любой среде позволяет установить допустимую величину отклонения внешнего потенциала от $\varphi_{\infty} = 0$.

Исследования показали, что для стали 3 это отклонение составляет около 40 мВ.

Снижение величины налагаемого из вне потенциала при защите объекта от коррозии способствует соответствующему понижению напряженности электрического поля между анодными заземлителями и объектами, а уменьшение силы защитного тока в цепи сопровождается падением напряженности магнитного поля в окружающей среде в 2 и более раза.

Наряду с защитой методом катодной поляризации, применяется защита металлов гальваническими анодами (протекторами), механизм которой можно представить следующим образом: при сближении двух разнородных металлов, находящихся, например, в воде или грунте между ними происходит перекрытие зон электронного газа и обмен электронами. В итоге, от металла с меньшей работой выхода электрона к металлу с большей работой выхода начинают переходить электроны непосредственно или через промежуточную токопроводящую среду. В результате этого перехода первый металл с меньшей работой выхода заряжается - положительно и становится анодом, второй – отрицательно и выполняет функцию защитного катода, образуя гальваническую пару.

При обратном процессе: по мере удаления одного металла от другого разность потенциалов между ними уменьшается до бесконечно малой величины. Откуда следует, что все металлы, находящиеся на конечном расстоянии друг от друга в любой материальной среде могут взаимодействовать между собой и изменение состояния одного металла будет отражаться на состоянии другого.

Анод является «жертвенным» электродом. Обычно для его изготовления используют вышеперечисленные металлы и сплавы. Между анодом и катодом устанавливается определенная разность потенциалов, от ее величины зависит размер площади защищаемой поверхности катода, поэтому подбор материала для анода, его формы и массы имеет большое технико-экономическое значение, которое зависит от скорости растворения анода, величины токоотдачи и стоимости материалов.

Предварительные теоретические исследования и опытная проверка защищаемого объекта показали, что при сложении блуждающих токов их результирующее мгновенное значение с течением времени изменяется по сложной зависимости, оказывая соответствующее поляризующее воздействие на металл. При этом потенциал незащищенного металла, находящегося в контакте с электролитом, изменяется во времени так же по сложному закону (рис. 1).

Разрушающее воздействие на реальную систему металл-электролит сложных токов вызывает необходимость более глубокого изучения процесса рекристаллизации металлов под влиянием налагаемых суммарных токов с целью получения дополнительных сведений по этой проблеме.

В общем случае, при отсутствии симметрии у поляризующего тока относительно нулевого уровня, поляризация металла должна вызывать появление и исчезновение вакансий и других дефектов, хаотическое изменение положения центров активного растворения в течение каждого

периода тока. Результат этих процессов определяется среднестатистическим значением флуктуаций токов при смене двух противоположных последовательных процессов, протекающих в течение конечного промежутка времени.

Следует отметить, что происходящие при этом периодические изменения состояния поверхности металла, а следовательно, электропроводности электрохимической цепи и емкости двойного электрического слоя электрода, сопровождающиеся разрушением кристаллической структуры, могут вносить вклад в общую величину электродного потенциала и вызывать дополнительные дискретные отклонения от предшествующего значения как величины стационарного потенциала металла, так и величины поляризации, исказить форму кривой

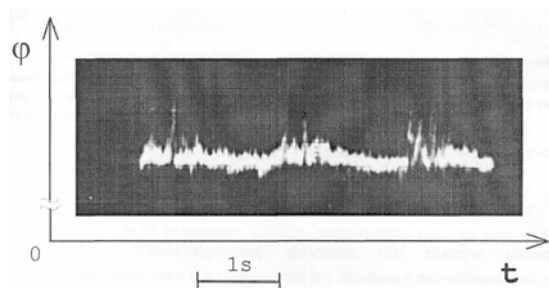


Рис. 1. Изменение во времени (t) потенциала трубы (ц) из стали марки Ст. 3 относительно медно-сульфатного электрода сравнения при наличии в грунте переменных блуждающих токов (время экспозиции электронной оциллограммы – 5 s.).

изменения во времени потенциала электрода, способствуя появлению высших гармоник тока и напряжения. Кроме того, это приводит к нарушению стабильности протекающего электрохимического процесса защиты, даже при принятии мер по электронной стабилизации внешних электрических параметров.

С целью определения пути повышения эффективности защиты поверхности металлов от коррозии, рассмотрим электронно-ионное состояние его поверхности в различных условиях.

Рассмотрим условия, при которых плотности прямого и обратного тока равны, для различных электродных процессов с учетом: нестабильности электрохимических реакций в неоднородной токопроводящей среде, а также строения двойного электрического слоя системы металл-электролит (в отсутствие поверхностно-активных веществ), для чего используем формулы Фрумкина [1979, с.228]. В случае реакции восстановления

$$|I_c| = k C_i \exp\{a F / RT [(j + y_1 (z_i - a) / a)]\}, \quad (1)$$

а в случае реакции окисления

$$|I_c| = -k C_i \exp\{a F / RT [(j - y_1 (z_i + a) / a)]\} \quad (2)$$

Где C_i – концентрация частиц в объеме раствора; k – постоянная величина; a – коэффициент переноса; R – газовая постоянная; T – абсолютная температура; j – потенциал металла относительно заряда частицы с учетом знака; Z_i – заряд аниона или катиона; y_i – потенциал, при котором находится центр заряда реагирующей частицы в переходном состоянии реакции относительно раствора.

Приравняв правые части уравнений (1) и (2) после логарифмирования и математических преобразований, получаем:

$$j = y_1 \quad (3)$$

Данному уравнению удовлетворяет условие, при котором для обоих потенциалов будут одни и те же точки отсчета, как в электролите, так и на поверхности металла.

Одним из возможных условий, позволяющих придать системе металл- электролит состояние, удовлетворяющее уравнение (3), является смещение потенциала металлоконструкции ψ до совпадения его значения с потенциалом нулевого заряда $\psi = 0$, когда отсутствует ионный переход в системе металл-электролит и устанавливается динамическое равновесие на границе раздела фаз (К. Феттер, 1967).

Полученное равенство (3) позволяет заключить, что при наложении на систему металл-электролит периодического тока с равным количеством электричества в прямом и обратном импульсах, соответствующее данным условиям пространственное расположение участвующих в электрохимической реакции частиц, находящихся в переходном состоянии, может быть представлено в виде модели (рис. 2), если допустить, что центр частично ионизированного поверхностного атома металла и центр частично разряженной частицы, доставленной к поверхности металла из электролита лежат на одной прямой АВ.

Полученный результат (3) свидетельствует о том, что в случае равенства прямого и обратного импульсов тока, потенциал металлического электрода, измеренный по отношению к электролиту, равен потенциалу y_1 .

Это также указывает на возможность существования такого состояния системы металл-электролит, при котором отсутствует y_1 - эффект. Данный результат позволяет заключить, что y_1 - потенциал как и потенциал ψ , в данных условиях относится к внутренней плоскости Гельмгольца; такой вывод совпадает с мнением автора работы (Н. Жук, 1976).

В данных условиях, по-видимому, подтверждается представление Лоренца о частичном переносе заряда, особенно это характерно для частиц, несущих более одного заряда. В нашем случае, можно допустить, что существуют частицы, связанные частично с металлом, а частично – с электролитом, т.е. находящиеся в переходном состоянии.

Таким образом, уравнению (3) удовлетворяет условие, при котором для обоих потенциалов будут одни и те же точки отсчета как в электролите, так и на поверхности металла.

Независимо от того, откуда частицы приблизились к границе раздела фаз, при периодическом изменении полярности металла, частицы становятся энергетически равноценными, так как при этом отсутствует результирующий массоперенос. Каждая из частиц при преодолении

энергетического барьера, например, под воздействием внешнего переменного электрического поля, может получить или отдать заряд и перейти как в металл, так и в раствор электролита. Такое состояние системы предложено назвать динамическим равновесием.

Следует отметить, что при практическом наложении на систему симметричного периодического тока с равным количеством электричества в прямом и обратном импульсах, будет происходить преимущественное одностороннее колебание пограничных ионов без результирующего массопереноса.

Таким образом, согласно представленным теоретическим предпосылкам, при поддержании потенциала металла относительно электролита на уровне потенциала незаряженной поверхности, наложение на систему внешнего блуждающего переменного тока или, например, симметричного периодического тока с обратным импульсом, скорость растворения металла не увеличивается, ввиду отсутствия фарадеевского эффекта. Этот вывод неоднократно подтвержден результатами длительных экспериментальных исследований на стали 3, стали 20, меди, алюминии и титане.

По мнению Феттера [1967] при j_{e_0} двойной слой образуется за счет «дебаевского взаимодействия» моментов диполей в металле и растворе (под воздействием электростатических сил).

Разработанная нами система защиты металлов от коррозионного разрушения основана на установлении потенциала динамического равновесия между металлом и агрессивной средой.

Данная система включает новый метод, новый способ и новое устройство для ее осуществления.

Новый метод определения потенциала нулевого заряда поверхности твердого металлического электрода (V. Cosov, 2004.07.31; В. Косов, 2002) позволяет осуществлять прямое измерение его величины в природных средах, в водных растворах солей, кислот и щелочей, он может быть применен: при подборе, разграничении и оценке свойств поверхностно - активных веществ,

несущих положительные или отрицательные заряды; при электросинтезе веществ; при определении и подборе свойств ингибиторов коррозии в природной среде и выборе эффективного способа защиты металлов от коррозии в лабораторных и производственных условиях.

Метод может быть применен, например, при изучении окислительно-восстановительных реакций, а также процессов адсорбции и десорбции поверхностно-активных веществ, как в равновесных условиях, так и при протекании электрохимических реакций.

Разработан новый способ электрохимической защиты металлов от коррозионного разрушения (V. Cosov, 2004.07.31; В. Косов, 2003) в природных и искусственных средах, он рекомендуется к применению преимущественно для защиты трубопроводов, при добыче и переработке нефти и газа, а также на электростанциях и гидротехнических сооружениях, предприятиях связи.

Способ может быть использован и в других целях, например: при замене дорогостоящих металлов на менее дорогие, при снижении металлоемкости проектируемых металлоконструкций за счет уменьшения припусков на коррозионное разрушение, при защите объектов экологически чистым способом.

Степень защиты при этом способе практически достигает 92...94%, вместо известных - 48...55% (Е. Люблинский, 1987).

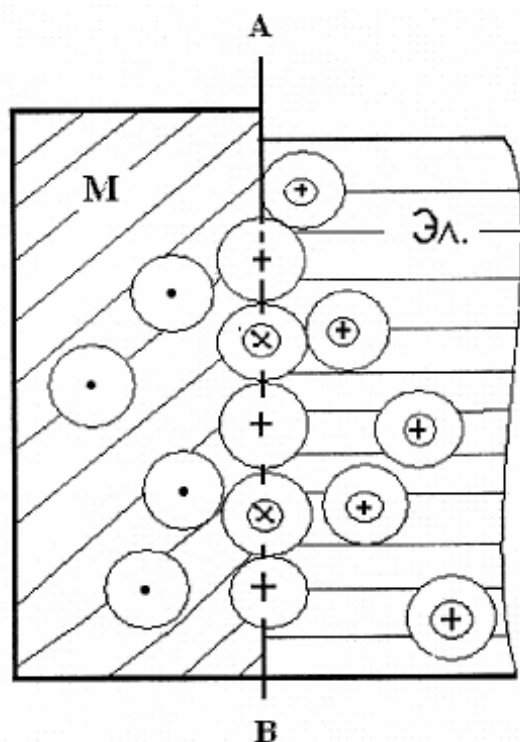


Рис. 2. Плоская модель границы раздела фаз системы металл-электролит с частицами, участвующими в периодическом электрохимическом процессе при потенциале незаряженной поверхности металла:

Где: АВ – граница раздела фаз; М – металл (например, железо); Эл – раствор электролита

Для практического осуществления защиты металлоконструкций от коррозионного разрушения впервые разработано автоматическое устройство (V. Cosov, 2006.09.30), позволяющее устанавливать и поддерживать оптимальные параметры электрохимической защиты для каждого конкретного объекта с учетом агрессивности окружающей среды и химического состава защищаемого металла.

Разработанная система защиты металла от коррозионного разрушения (см. Международный патент (V. Cosov, 2004.08.12)) включает предварительные исследования объекта, установление оптимальных режимов его защиты и их поддержание с помощью специального устройства, позволяющего осуществлять контроль за соблюдением необходимых режимов и их корректировку.

Эта система позволяет увеличить срок службы металлоконструкций в 2 и более раза, по сравнению с проектным сроком, рассчитанным с использованием данных, известных из справочной литературы или полученных путем анализа объекта с помощью известных методик.

Применение данной Системы защиты металлоконструкций не требует остановки действующего объекта.

Комплексное внедрение технологического процесса защиты металлоконструкций от коррозионного разрушения и разработанного нами оборудования целесообразно осуществлять для защиты: стальных трубопроводов, оросительных систем, систем сельскохозяйственного водопользования; судов подводного флота, морских и речных судов; котлов всех назначений, металлических мостов; гидротехнических сооружений; нефтеналивных терминалов; электростанций.

Применение нового способа защиты позволяет: увеличить срок службы объекта в два и более раза; снизить расход электроэнергии до 10 и более раз, по сравнению с известной катодной защитой; снизить мощность источника питания; сэкономить более 50% средств, затрачиваемых на ремонт труб; увеличить прочность и твердость защищаемого металла до максимальных значений в связи с чем, уменьшить металлоемкость.

Указанные выше разработки были испытаны при защите эксплуатируемых газопроводов в городе Кишиневе и в городе Единцы (Респ. Молдова).

Результаты их испытаний в течение 15 месяцев характеризуются следующими показателями: скорость коррозии снизилась в 2,1 раза (сила тока уменьшилась); расход электроэнергии снизился на 250% и более; потенциал защиты газопроводов удерживается стабильно в любую погоду (на каждом участке трубы); во время скачков напряжения в сети или грозы установки электрохимической защиты автоматически выключаются и через определенное время автоматически включаются (в них предусмотрена возможность периодической передачи информации на диспетчерский пункт); защита газопровода повышается до 92...94%.

Разработки Экспериментальной творческой мастерской награждены золотой, серебряной и бронзовой медалями на международных выставках в г. Брюсселе, Женеве и в Кишиневе.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что при изменении внешних условий во время защиты металла от коррозии, его потенциал может отклоняться от первоначального значения до 30 мВ. Изучено влияние блуждающих токов на скорость коррозионного разрушения металлов, предложен способ их компенсации и устройство для осуществления этого способа.

2. Составлено представление о роли электронного «газа», выходящего за пределы поверхности разнородных металлов в процессе их сближения или удаления друг от друга. Определено значение внешнего электронного «газа» двух металлов при взаимодействии их электрических полей, в установлении электрохимической активности их поверхностей и уровня энергетического состояния. Предложено использовать разработанный нами метод непосредственного измерения потенциала незаряженной поверхности при оценке работы выхода электрона, определении величины защитного потенциала металлоконструкции и установлении допустимых пределов изменения внешнего потенциала.

3. Произведен анализ форм блуждающих токов с помощью мостового устройства и предложен способ компенсации их постоянной составляющей. Разработана модель границы раздела фаз системы металл-электролит и развито представление о частичном переносе

зарядов атомами металла. Обоснована теоретически и подтверждена экспериментально возможность установления в системе металл-электролит динамического равновесия, характеризующегося отсутствием результирующего массопереноса и свободных зарядов. Разработана Система электрохимической защиты металлов от коррозионного разрушения, включающая новый метод, способ и устройство, произведено испытание в производственных условиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Е.Я. Люблинский. Электрохимическая защита от коррозии. М. Изд. «Металлургия», 1987, с. 43.
2. Brevet № 2506, РМ, Metodă si dispozitiv pentru determinarea potențialului sarcini zero a suprafeței electrodului metalic solid / Cosov V., 2004.07.31.
3. А.Н. Фрумкин. Потенциалы нулевого заряда. М. Изд. «Наука», 1979.
4. К. Феттер. Электрохимическая кинетика. М. Изд. «Химия», 1967, с. 102...120.
5. Н.П. Жук. Курс теории коррозии и защиты металлов. М. Изд. «Металлургия», 1976.
6. В.П. Косов. Способ определения потенциала нулевого заряда электрода. Журнал «Электронная обработка металлов», № 5, 2002, с. 63...66.
7. Brevet № 2503, РМ, Procedeu de protectie electrochimică a metalelor construcționale contra coroziunii / Cosov V., 2004.07.31.
8. V.P. Kosov. Application of periodic current with reverse pulse in the study of the basic parameters of electrochemical shape formation – Surface Engineering and Applied Electrochemistry № 3, pp. 7...12, 2003.
9. Brevet № 2865, РМ, Metodă și instalație pentru măsurarea valorii potențialului de protecție și instalație automată pentru protecția electrochimică a metalelor contra coroziunii / Cosov, V., 2006.09.30.
10. Международный патент РСТ WO 2004/068153 A1, Geneva, «Method for measuring potential of the uncharged surface of a solid metal electrode and device for carrying out said method, method and device for electrochemical protection of structural metals against corrosion». / Ńosov, V., 2004.08.12.

Data prezentării articolului - **20.10.2007**