

Принцип электрохимической защиты.

Катодная поляризация.

1. Развитие науки о коррозии и защите.

Участие воздуха в окислении металла отметил еще М.В.Ломоносов в 1748 г. и доказал это в 1773 г. француз А.Лавуазье, указав при этом на кислород. Но только в 1791 г. Луиджи Гальвани – физик из Болоньи – опубликовал свои знаменитые электрохимические исследования. Лапка его лягушки, как первый электроизмерительный прибор, указала истинный путь к законам коррозии – от химии к электрохимии. Но тогда еще никто не догадывался, что именно гальваническая пара есть движущая сила коррозии.

Синьор Л.Гальвани, наверное, не знал, что в 1936 г. близ Багдада найдут несколько глиняных кувшинов высотой около 14 см, внутри которых находился медный цилиндр и проржавевший железный сердечник. Аналогичные сосуды были найдены в развалинах селения на берегу Тигра. Эти предметы были отнесены к периоду Римской империи 27 г. до н.э. – 395 г. н.э. Не является ли найденные сосуды гальваническими элементами, которые, как предполагают, были использованы для электролитического золочения мелких предметов? Тогда как же быть с приоритетом Луиджи Гальвани?

В 1824 г. Хемфри Деви предложил защитить медную обшивку корабля с помощью прикрепляемых к ней железных (или цинковых) блоков при соотношении поверхностей железа и меди 1:100. Как мы теперь понимаем, Х.Деви впервые предложил протекторную защиту – разновидность электрохимической. Действительно, скорость коррозии медных листов и крепящих их гвоздей заметно упала, но защищенная медь стала обрастать морскими организмами, заметно снизившими скорость судна и Британское Адмиралтейство отвергло эту идею. Лишь после того, как деревянные корабли с медной обшивкой были заменены стальными судами, протекторная защита – к тому же с помощью цинковых пластин – стала традиционной. Но античные строители судов об этом догадались много раньше. Для защиты от червей-древоточцев к деревянной доске с помощью медных гвоздей прикрепляли свинцовую пластину. Однако свинец вблизи гвоздя быстро разрушался, поскольку, как мы сейчас понимаем, свинец по отношению к меди является анодом. И ими было найдено отличное решение: покрыть свинцом также и головки медных гвоздей. В результате этого гальваническая пара исчезла и ток коррозии прекратился.

Х.Деви не только защитил ряд кораблей от морской коррозии, но и вырастил знаменитого Майкла Фарадея. Именно Фарадей в 1834 г. обнаружил количественную связь между массой растворившегося металла и величиной электрического тока. Вся современная теория электролиза пользуется числом Фарадея.

Начало эры катодной защиты можно довольно точно совместить с началом XX столетия. Действительно, в 1902 г. К.Коэн, затем в 1908 г. Х.Гепперт соорудили первые катодные станции для защиты трубопроводов. Но «отцом катодной защиты» американцы называли Роберта Кюна, который в 1928 г. построил первую установку катодной защиты на магистральном трубопроводе в Новом Орлеане. Р.Кюн дважды знаменит: от него идет число $-0,85$ В – так называемый, минимальный защитный потенциал, являющийся современным критерием электрохимической защиты.

В задачу защиты, как это не покажется странным, не входит полное прекращение процесса коррозии. К тому же, это и невозможно. Основная цель – замедлить скорость коррозионного разрушения до приемлемого уровня. Например, трубопровод, проложенный к

некоторому объекту, может морально устареть уже через 20 лет. Поэтому есть ли смысл предусматривать для него срок службы – за счет средств антикоррозионной защиты – длительностью 40 лет? Какая то деталь машины механически изнашивается много быстрее, чем разрушается за счет электрохимического разрушения. И наоборот, например, небольшой элемент атомного реактора и это вызвало радиоактивное заражение окружающего пространства. Такой элемент при проектировании антикоррозионной защиты безусловно должен иметь двойной-тройной запас надежности.

2. Электрохимическая защита.

Согласившись с тем, что полностью изолировать металлическую поверхность от окружающей среды невозможно (даже, если натянуть на стальную трубу некий беспористый шланг, то как решить проблему герметизаций стыков и между шлангами?), коррозионная наука выдвинула альтернативный способ защиты. Способ был предложен, как вы уже знаете, в начале девятнадцатого века, но, как это часто бывает, оказался не очень нужным и получил распространение лишь через 100 лет. Это – электрохимическая защита (ЭХЗ) металлических сооружений от коррозии.

В 1820 г. Хемфри Деви в докладе Королевскому обществу сформулировал основные принципы электрохимической защиты, они остаются теми же, но технология ее применения за этот период претерпела изменения.

Нельзя утверждать, что изоляционные покрытия – достаточный вид защиты. Как бы ни была хороша изоляция, всегда найдутся в ней повреждения в виде трещин, игольчатых проколов, пузырей, технологических царапин и пр. Именно в этих местах локализуется язвенная коррозия. Но изоляция к тому же стареет, теряет диэлектрические свойства, водоустойчивость, отслаивается, общая площадь оголения под разрушающейся изоляцией с каждым годом возрастает. Кроме того, в покрытиях остается некоторое количество не замеченных при проверке дефектов. Следовательно, изоляционные покрытия не гарантируют необходимой защиты газопровода от коррозии. И вот здесь, оказывается, лучшего способа "пломбировать" повреждения в изоляции, чем с помощью токов электрохимической защиты, нет. Особенно если знать, что катодные токи могут вызвать – благодаря электродным реакциям – появление плотных солевых, коррозионно инертных отложений вблизи катода, т.е. в порах изоляции, что действительно похоже на заживление ран.

Следовательно, изоляционные покрытия не гарантируют необходимой защиты газопровода от коррозии. Достаточно эффективная защита может быть обеспечена только при нанесении покрытий и применении электрохимической защиты (комплексная защита).

Электрохимической называется защита от коррозии, осуществляемая путем поляризации от внешнего источника тока или путем соединения с металлом, имеющим более отрицательный (катодная поляризация) или более положительный потенциал (анодная поляризация), чем у защищаемого металла.

Электрохимическая защита – подавление анодных токов катодными с помощью внешнего источника. Действительно, если ток натекающий на участок трубопровода больше, чем ток стекающий с него (см. точку а на рис.1), то анодный процесс сменится катодным.

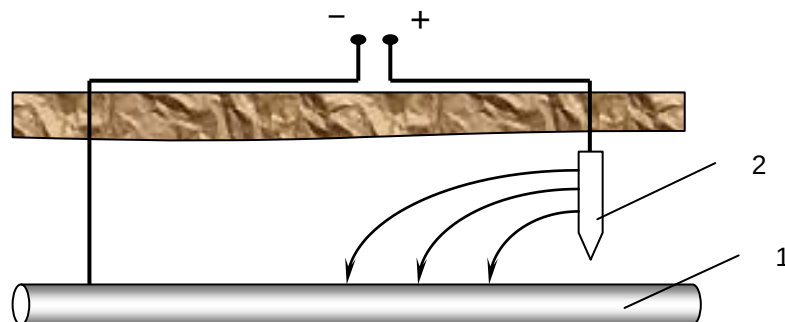


Рис.1. Поле коррозионных и защитных токов при электрохимической защите.

1-защищаемый подземный трубопровод; 2-вспомогательный электрод-анод внешнего источника тока.

До тех пор, пока металлическое сооружение работает катодом – оно вечно. Но вечность не дается даром. Мало того, что на электрохимическую защиту расходуется электрическая энергия внешнего источника (рис.1), еще и разрушается вспомогательный электрод защитной установки – анод 2. Если ток на защищаемое сооружение на-текает, то с анода он должен стекать. Пока "живет" катод-трубопровод, разрушается жертвенный анод. Это свойство катода "вечно жить за счет жертвы" и использовано при электрохимической защите.

В соответствии с распространенной классификацией способов защиты от коррозии электрохимическую защиту относят к активным способам, в то время как защиту с помощью изоляционных покрытий – к пассивным способом. Оба эти способа применяются на подземных металлических сооружениях совместно.

При этом можно считать, что пассивная защита – основной или главный способ защиты, активная – вспомогательный.

Итак, изоляционное покрытие ограждает, а электрохимическая защита подавляет.

В зависимости от способа получения электрического тока различают три вида ЭХЗ: **катодную, протекторную, электродренажную.**

3. Поляризация.

При защите газопроводов применяется катодная поляризация.

При катодной поляризации металла скорость коррозии металла уменьшается при смещении его потенциала в область значений более отрицательных, чем стационарный потенциал корродирующего металла. Такое смещение потенциала обеспечивается подводом к металлу избыточных электронов за счет внешнего источника тока.

При соприкосновении металла с электролитом происходит растворение металла. Растворение прекращается, когда раствор станет насыщенным. Устанавливается состояние равновесия, т.е. скорость окисления равна скорости восстановления. В результате перехода катионов (+) металла в раствор на поверхности металла и прилегающем к ней слое раствора возникает заряд (-). Между этими двумя заряженными слоями существует разность потенциалов (скачок потенциала). При наступлении равновесия скачок потенциала примет значение, отвечающее равновесию (равновесный потенциал). Если в силу каких-либо причин равновесный потенциал установиться не может, то металл будет либо постоянно растворяться, либо восстанавливаться (катионы металла будут оседать на поверхности и входить в состав кристаллической решетки). Такой причиной может быть внешний источник тока.

Явление поляризации рассмотрим на примере и работы установки, изображенной на рис.2. При пропускании электрического тока через

раствор электролита можно заметить, что сила тока постепенно уменьшается.

(Вспомним закон Ома: $I = U/R$, следовательно, снижение силы тока обусловлено увеличением сопротивления в цепи).

Так как омическое падение напряжения в электролите, в соединительных проводниках и сопротивление источника питания постоянно, то, следовательно, увеличение сопротивления в цепи происходит за счет изменения электрохимических потенциалов электродов.

Изменение или сдвиг потенциала от равновесного значения называют **поляризацией** электрода.

Причиной поляризации является изменение величины потенциала электрода при изменении концентрации ионов вблизи электрода. После замыкания электрической цепи в прилегающем к электроду А (аноду) слое электролита концентрация ионов металла увеличивается за счет дополнительного перехода ионов металла в электролит. Увеличившаяся концентрация ионов металла препятствует дальнейшему переходу ионов в электролит, что равноценно появлению дополнительного сопротивления на границе анод-электролит, которое называют **сопротивлением поляризации анода R_a** .

В прилегающем к электроду К (катоде) слое электролита после замыкания цепи концентрация ионов металла наоборот уменьшится за счет восстановления металла на электроде, и процесс подвода к поверхности катода ионов металла будет тормозиться образовавшимися у поверхности катода анионами электролита (в нашем случае SO_4^{2-}), что равноценно появлению дополнительного сопротивления на границе катод-электролит, которое называют **сопротивлением поляризации катода R_k** .

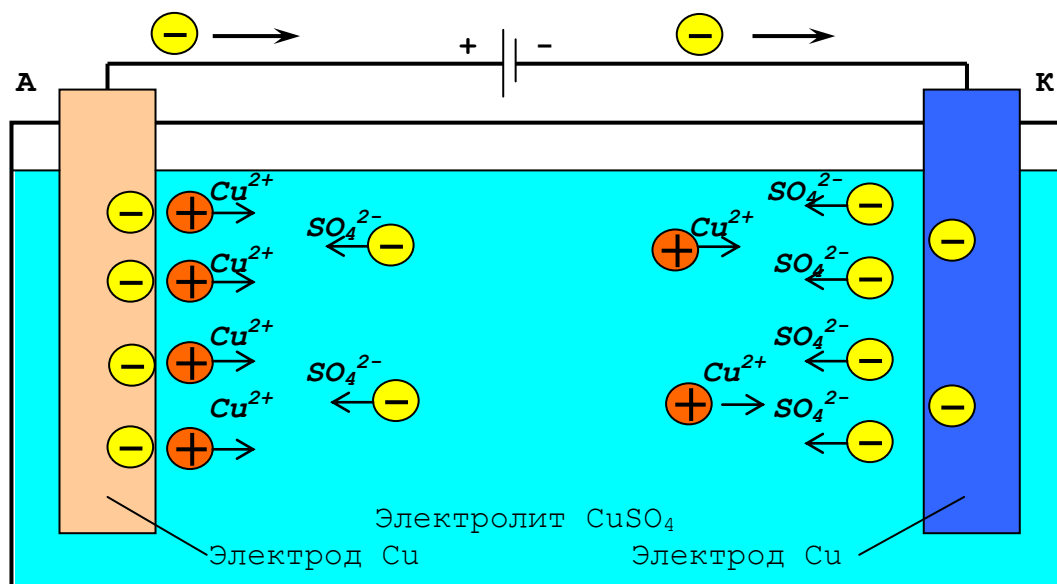


Рис.2. Поляризация электродов под действием внешнего источника тока.

В установившемся режиме ток, проходящий через электролит, определяется по формуле:

$$I = E / (R + R_k + R_a),$$

Где: E – напряжение источника постоянного тока, В; R – омическое сопротивление электролита, Ом; R_k – поляризационное сопротивление катода, Ом; R_a – поляризационное сопротивление анода, Ом.

4. Катодная поляризационная характеристика.

При электрохимической защите возникает эффект катодной поляризации: потенциал корродирующей поверхности приобретает катодное смещение, в результате чего электрохимический потенциал защищаемого сооружения становится электроотрицательнее своего стационарного потенциала.

При защите методом катодной поляризации ток защиты стекает в окружающую среду со специального заземлителя или протектора, проходит сквозь грунт и втекает в сооружение. Этим достигается перемещение коррозионного процесса с защищаемого сооружения на заземлитель или протектор.

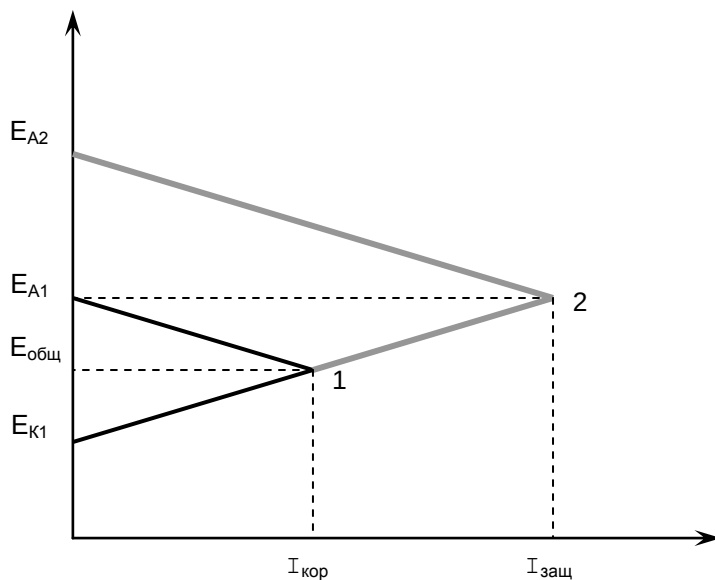


Рис. 3. Поляризационная коррозионная диаграмма, объясняющая механизм электрохимической защиты: E_{A1} , E_{K1} — потенциалы анода и катода до поляризации; E_{A2} — потенциал дополнительного электрода; 1-2 — поляризация катода в связи с подключением дополнительного электрода; $I_{кор}$ — ток коррозии; $I_{защ}$ — ток защиты.

Система электродов, образующая коррозионный элемент, при электрохимической защите поляризуется катодно подключением дополнительного электрода (от внешнего источника тока).

При электрохимической защите в простейшем случае получают трехэлектродную систему.

Для прекращения работы коррозионной пары E_{K1} – E_{A1} необходимо, чтобы катод был поляризован до точки 2, соответствующий уровню потенциала E_{A1} . Это достигается подключением к системе E_{K1} – E_{A1} дополнительного, более отрицательного электрода E_{A2} , поляризация которого выражается кривой E_{A2} –2, что соответствует току защиты.

Из рассмотрения коррозионной диаграммы следует, что ток защиты всегда должен быть больше коррозионного тока. Ток коррозии равен 0

$$I = \frac{E_K - E_A}{R_c + R_K + R_A} = 0$$

при достижении равенства потенциалов катодных и анодных участков, т.е. $E_K = E_A$.

Метод катодной поляризации предусматривает смещение электродного потенциала металла в отрицательную сторону до значений так называемого минимального защитного потенциала, при котором скорость растворения не превышает заданной величины. При этом смещение потенциала металла до заданного значения осуществляется путем катодной поляризации от внешнего источника тока. Катодную поляризацию осуществляют при помощи специальных установок катодной дренажной и протекторной защиты.

Скорость коррозии уменьшится до технически допустимой (0,025 мм/год), если минимальное смещение потенциала при катодной поляризации относительно потенциала коррозии (стационарного потенциала без наложенного катодного тока – 0,55 В) стали составляет 300 мВ. То есть, **минимальный поляризационный (защитный)**

потенциал равен $-0,85$ В. Этот критерий принят почти во всех национальных стандартах и рекомендациях.

Стационарный потенциал сооружения, при котором ток коррозии практически равен нулю называется **защитным потенциалом**.

Катодная поляризация стальных подземных трубопроводов должна осуществляться таким образом, чтобы создаваемый на всей поверхности газопровода защитный потенциал был в интервале $-0,85...-1,15$ В, без учета омической составляющей.

При значении защитного потенциала **менее** минимального происходит неполная защита сооружения, т. е. возможна коррозия.

При достижении потенциала **выше** максимального значения будет наблюдаться перерасход потребляемой электроэнергии, а также, что самое главное, возможно разрушение изоляции (в основном в дефектах покрытия) под действием выделяющегося газообразного водорода.

Плотность тока катодной поляризации j и электрохимический потенциал исследуемого металла U обычно связывают графической зависимостью, называемой катодной поляризационной характеристикой $U = F(j)$, вид которой определяется множеством физико-химических факторов, проявляющихся на поверхности поляризующегося электрода.

На рис. 4 приведена типичная поляризационная характеристика и установка для исследования катодной поляризации. Исследуемый электрод-катод 1 подключают к минусу источника тока, плюс которого связывают с вспомогательным электродом-анодом 2. Последний располагают так, чтобы стекающий с него ток затем натекал на катод достаточно равномерно. Измерительный электрод или его зонд 3 устанавливают рядом с исследуемым электродом-катодом.

По прошествии некоторого времени, необходимого для стабилизации электрохимических процессов, измеряют стационарный потенциал исследуемого электрода $U_{ст}$, после чего, медленно или ступенями изменяя ток поляризации, снимают поляризационную кривую.

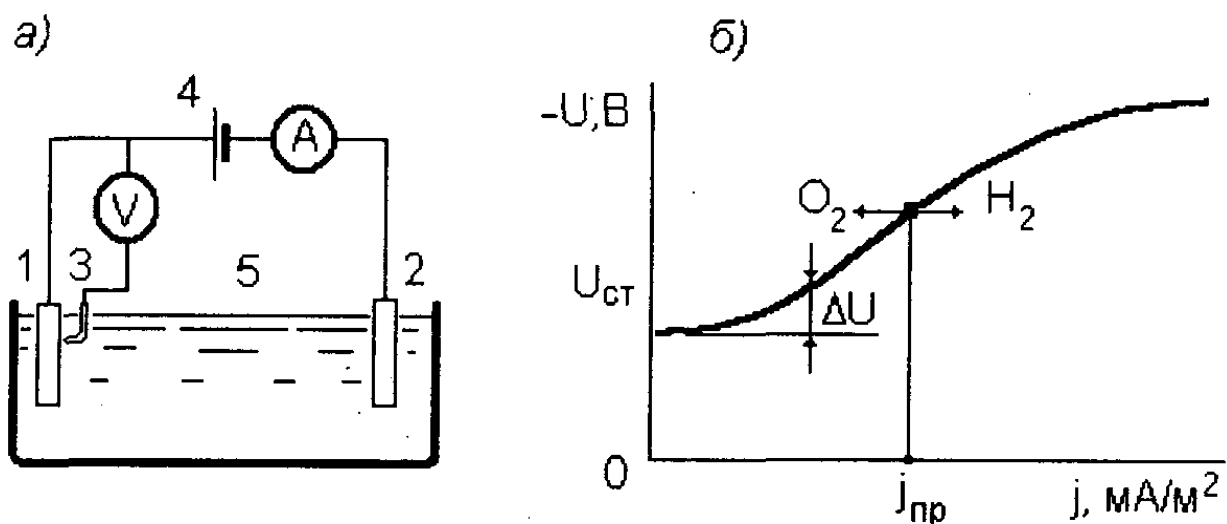


Рис. 4. Установка для снятия поляризационной характеристики (а) и типичная катодная поляризационная характеристика стального электрода (б): 1 - исследуемый электрод; 2 - вспомогательный электрод-анод; 3 - измерительный электрод; 4 - источник тока; 5 - сосуд с электролитом.

Следует отметить, что катодное смещение ΔU есть отрицательное приращение потенциала электрода относительно своего стационарного состояния $U_{ст}$.

Смещение потенциала - это падение напряжения на поляризационном сопротивлении, т.е. $\Delta U = Rj$. Эта зависимость подчинялась бы закону Ома, если бы была линейной.

На рис. 4 важно обратить внимание на точку перегиба $O_2 - H_2$, которая соответствует так называемому предельному диффузионному

току $j_{пр}$, при достижении которого начинаются затруднения в доставке кислорода через толщу электролита. При небольшой плотности тока поляризации катодный процесс идет при участии кислорода, т.е. имеет место кислородная деполяризация. Но при увеличении плотности тока поляризации, поскольку возникают затруднения с диффузией кислорода, процесс кислородной деполяризации постепенно вытесняется водородной деполяризацией, которой соответствует реакция



где ион водорода, потребляя электрон, превращается в газообразное вещество.

Таким образом, при больших плотностях катодного тока на защищаемом сооружении происходит выделение газообразного водорода.

Это важно помнить, так как газообразный водород в данной ситуации – весьма вредное вещество, действующее разрушающе и на изоляционное покрытие, и на металл сооружения (о чем подробнее будет сказано ниже).

Катодная поляризация должна осуществляться так, чтобы исключалось вредное влияние ее на соседние подземные металлические сооружения.

Вредным влиянием катодной поляризации защищаемого сооружения на соседнее металлическое считаются:

- 1) изменение потенциалов меньше минимального и более максимального значения на соседних сооружениях, имеющих катодную поляризацию;
- 2) появление опасности электрохимической коррозии на соседних подземных сооружениях, ранее не требовавших защиты от нее.

В общем случае электрохимическая защита основана на снижении скорости растворения металла при смещении его потенциала в отрицательную сторону по отношению к потенциалу коррозии.

Критерием электрохимической защиты изолированных стальных подземных газопроводов является наличие поляризационного защитного потенциала относительно медносульфатного электрода сравнения в пределах от $-0,85 \dots -1,15$ В на всем протяжении трубопровода.

5. Выводы.

1. В задачу защиты не входит полное прекращение процесса коррозии. К тому же, это и невозможно.

2. Основная цель защиты – замедлить скорость коррозионного разрушения до приемлемого уровня.

3. Изменение или сдвиг потенциала от равновесного значения называют поляризацией электрода.

4. Изоляционные покрытия не гарантируют необходимой защиты газопровода от коррозии.

5. Достаточно эффективная защита может быть обеспечена только при нанесении покрытий и применении электрохимической защиты (комплексная защита).

6. Электрохимической называется защита от коррозии, осуществляемая путем поляризации от внешнего источника тока или путем соединения с металлом, имеющим более отрицательный (катодная поляризация) или более положительный потенциал (анодная поляризация), чем у защищаемого металла.

7. Применяют четыре вида электрохимической защиты:

- протекторную;
- катодную;
- электродренажную;
- анодную.

8. При больших плотностях катодного тока на защищаемом сооружении происходит выделение газообразного водорода.