



Уральский
федеральный
университет

имени первого Президента
России Б.Н.Ельцина

Химико-
технологический
институт

МЕТОДЫ ОЦЕНКИ КОРРОЗИОННОЙ УСТОЙЧИВОСТИ МАТЕРИАЛОВ

Учебное пособие

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
УРАЛЬСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ ПЕРВОГО ПРЕЗИДЕНТА РОССИИ Б. Н. ЕЛЬЦИНА

МЕТОДЫ ОЦЕНКИ КОРРОЗИОННОЙ УСТОЙЧИВОСТИ МАТЕРИАЛОВ

Учебное пособие

Рекомендовано методическим советом
Уральского федерального университета
для студентов вуза, обучающихся по направлению подготовки
18.04.01 «Химическая технология»

Екатеринбург
Издательство Уральского университета
2025

УДК 620.193(075.8)

ББК 35.11-5я73

М54

Авторы:

Т. Н. Останина, В. С. Никитин,
О. В. Ярославцева, Т. С. Трофимова

Под общей редакцией

А. Б. Даринцевой

Рецензенты:

кафедра химии и процессов горения Уральского института
Государственной противопожарной службы МЧС России
(начальник кафедры подполковник внутренней службы,
доцент, кандидат химических наук *А. В. Кокшаров*);

А. Е. Дедюхин, кандидат химических наук,
заведующий лабораторией коррозии

Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН

Методы оценки коррозионной устойчивости материалов : учеб.
М54 пособие / Т. Н. Останина, В. С. Никитин, О. В. Ярославцева, Т. С. Трофимова ; под общ. ред. А. Б. Даринцевой ; М-во науки и высш. образования Рос. Федерации, Урал. федер. ун-т. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2025. — 132 с. : ил. — Библиогр.: с. 129–130. — 30 экз. — ISBN 978-5-7996-3966-2. — Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-7996-3966-2

Учебное пособие нацелено на формирование у студентов навыков анализа коррозионной устойчивости различных материалов для организации мероприятий по защите от коррозии оборудования — как на стадии проектирования, так и в процессе эксплуатации. Рассмотрены методы исследования свойств цинкнаполненных полимерных покрытий, а также коррозионных процессов, протекающих на магнии и его сплавах при анодном растворении.

Рекомендуется студентам, обучающимся по программе магистратуры «Электрохимический синтез материалов и защита от коррозии»

УДК 620.193(075.8)

ББК 35.11-5я73

ISBN 978-5-7996-3966-2

© Уральский федеральный университет, 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.....	5
1. Методы определения скорости электрохимической коррозии.....	7
1.1. Природа электрохимической коррозии.....	7
1.2. Коррозионные испытания при полном погружении в электролит.....	15
1.3. Электрохимические методы оценки скорости коррозии.....	19
1.3.1. Поляризационные исследования.....	19
1.3.2. Метод поляризационного сопротивления.....	30
1.3.3. Импедансная спектроскопия.....	33
Вопросы и задания для самоконтроля.....	37
2. Методы исследования защитных свойств цинкнаполненных покрытий.....	38
2.1. Состав и защитные свойства лакокрасочных материалов.....	38
2.2. Металлнаполненные полимерные покрытия.....	40
2.3. Цинкнаполненные покрытия.....	42
2.3.1. Факторы, влияющие на защитные свойства ЦНП.....	46
2.3.2. Методы определения свойств ЦНП.....	54
2.3.2.1. Денсиметрические свойства.....	54
2.3.2.2. Электропроводные свойства.....	59
2.3.2.3. Электрохимические методы.....	65
Вопросы и задания для самоконтроля.....	94

3. Исследование процессов саморастворения на магнии и его сплавов при анодной поляризации.....	95
3.1. Растворение магния в условиях естественной коррозии.....	98
3.2. Явление отрицательного разностного эффекта при анодном растворении магния.....	101
3.3. Теории, объясняющие явление отрицательного разностного эффекта.....	103
3.4. Исследование коррозионной стойкости сплавов магния в условиях анодной поляризации.....	106
3.5. Способы защиты магния от коррозии.....	117
3.6. Исследование влияния ингибиторов на процессы саморастворения магния.....	123
Вопросы и задания для самоконтроля.....	128
Библиографический список.....	129

ПРЕДИСЛОВИЕ

Коррозия металлов представляет собой глобальную проблему не только вследствие больших экономических потерь из-за разрушения металлофонда, но и как причина возникновения экологических катастроф и чрезвычайных ситуаций. Для проектирования технологий защиты металлов от коррозии необходимо тщательное изучение процессов коррозии и устойчивости материалов и защитных покрытий. Однако процесс коррозии носит стохастический характер, поэтому часто необходимо сопоставление результатов нескольких методов исследования для получения достоверных данных о скорости разрушения материала. Кроме того, выбор метода исследования индивидуален и зависит от механизма коррозионного процесса и вида коррозионного разрушения.

Защитные покрытия являются одним из самых распространенных и надежных способов защиты от коррозии. Для изучения свойств металлических и лакокрасочных покрытий используются методы, аналогичные анализу устойчивости металлов. Цинкнаполненные покрытия занимают промежуточное положение между цинковыми металлическими и лакокрасочными покрытиями, что предопределяет ряд особенностей их поведения и уникальность их защитного механизма. Защитные свойства покрытий определяются целым комплексом свойств, которые связаны между собой и оказывают друг на друга взаимное влияние. Методы оценки эффективности защитных свойств цинкнаполненных покрытий,

которые были разработаны на кафедре технологии электрохимических производств, подробно описаны в данном учебном пособии.

Благодаря отрицательному потенциалу сплавы магния являются ценными анодными материалами, используемыми при протекторной защите стальных сооружений от коррозии. Серьезной проблемой, связанной с использованием магния, является его сравнительно высокая скорость коррозии, в том числе при анодном растворении под действием внешнего тока. В пособии описаны методы анализа процессов саморастворения магния при анодной поляризации и влияние на этот процесс ряда ингибиторов.

Все эти вопросы рассматриваются в рамках дисциплины «Методы оценки коррозионной устойчивости материалов» (учебный план магистратуры по направлению 18.04.01 «Химическая технология»).

Учебное пособие состоит из трех глав. В первой главе даются основные термины и определения, а также рассмотрены электрохимические методы оценки коррозионной устойчивости металлов. Вторая глава посвящена методам исследования свойств цинкнаполненных полимерных покрытий. В третьей главе рассматриваются особенности коррозии магния и его сплавов при их использовании в качестве анодов. В конце каждой главы приведены вопросы и задания для самоконтроля.

Данное учебное пособие является результатом многолетней методической работы преподавателей кафедры технологии электрохимических производств. В нем систематизирован накопленный материал по исследованию коррозионных свойств металлов, защитных свойств цинкнаполненных полимерных покрытий, саморастворения сплавов магния с помощью коррозионных испытаний и электрохимических методов.

1. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СКОРОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ

1.1. Природа электрохимической коррозии

Коррозия — это самопроизвольное разрушение металлов и сплавов при физико-химическом взаимодействии с окружающей средой, в ходе которого нарушаются функции металла и изделий (сооружений) из него.

В основе этого взаимодействия лежат химические и электрохимические реакции, а иногда и механическое воздействие внешней среды.

Коррозия является физико-химическим процессом, и закономерности ее протекания определяются общими законами термодинамики и кинетики гетерогенных систем.

Коррозионная стойкость материала — это способность металлов сопротивляться воздействию среды.

Металл, подвергающийся коррозии, называют *корродирующим металлом*.

Среда, в которой протекает коррозионный процесс, — это *коррозионная среда*.

Сочетание металла и среды называют *коррозионной системой*.

Изменения, происходящие в какой-то части этой системы, называются *коррозионным эффектом*.

Металл при коррозии может частично или полностью разрушаться с образованием продуктов коррозии.

Продукты коррозии — соединения, образующиеся в результате взаимодействия металла и коррозионной среды.

Продукты коррозии могут оставаться на поверхности металла в виде оксидных пленок, окарины или ржавчины.

Различают два вида факторов коррозии:

1) внутренние — характеризуют влияние на вид и скорость коррозии металла (состав, структура и т.д.);

2) внешние — определяют влияние состава коррозионной среды и условий протекания коррозии (температура, давление и т.д.).

Противокоррозионной защитой называют процессы или средства, применяемые для уменьшения или прекращения коррозии металла.

Основные понятия, термины и определения в области коррозии стандартизованы (ГОСТ 9.106–2021). В России в системе государственных стандартов существует единая система защиты от коррозии, старения и биоповреждений (ЕЗСКС), в которой вопросы коррозии выделены в класс под номером 9.

В данном пособии мы будем рассматривать только электрохимическую коррозию.

Электрохимическая коррозия — это процесс взаимодействия металла с коррозионной средой, при котором растворение металла и восстановление компонента среды протекают не в одном акте, а их скорости зависят от электродного потенциала.

Обязательным условием протекания электрохимической коррозии является наличие электропроводной среды (раствора или расплава электролита). Примерами могут служить процессы коррозии стали в морской воде, почвенная и атмосферная коррозия.

Если в растворе отсутствуют катионы металла, то его ионы выходят из кристаллической решетки в раствор, а присоединение электронов происходит к компоненту среды (*деполяризатору*). При этом на границе фаз (рис. 1.1) устанавливается скачок потенциала, который называют *стационарным* (бестоковым, коррозионным) потенциалом ($E_{ст}$).

Стационарный потенциал, в отличие от равновесного, не может быть рассчитан по уравнению Нернста, его можно только измерить экспериментально.

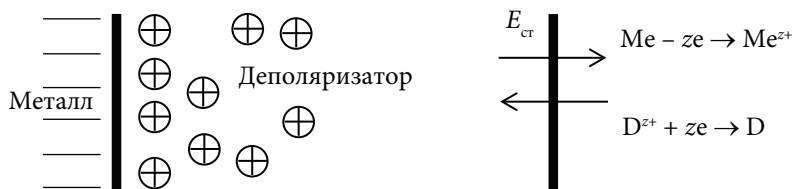
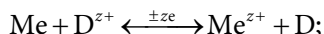


Рис. 1.1. Граница раздела фаз металл (Me) — депольаризатор (D), на которой устанавливается стационарный потенциал ($E_{ст}$)

Стационарный потенциал изменяется во времени, особенно в начальный момент после погружения металла в коррозионную среду. При этом наблюдается баланс по зарядам, а масса металла убывает.

На границе металл — раствор устанавливается динамическое равновесие, т. е. скорости процессов растворения металла (i_{Me}) и восстановления депольаризатора (i_D) равны друг другу:



$$|i_{Me}| = |i_D| = i_{кор},$$

где $i_{кор}$ — плотность коррозионного тока.

Таким образом, процесс электрохимической коррозии представляет собой совокупность двух необратимых сопряженно протекающих реакций:

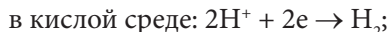
- 1) окисление металла (анодный процесс);
- 2) восстановление депольаризатора (катодный процесс).

Депольаризаторами (окислителями) в водных средах могут быть:

- 1) катионы водорода H^+ или H_3O^+ ;
- 2) молекулы воды H_2O ;
- 3) молекулярный кислород O_2 .

В зависимости от того или иного депольаризатора в коррозионной среде могут протекать следующие катодные процессы:

- 1) реакция водородной депольаризации



Лимитирующей стадией процесса коррозии с водородной деполяризацией является *замедленный разряд катионов водорода* (или *молекул воды*). Термодинамическая вероятность протекания коррозии с водородной деполяризацией определяется условием: $E_{\text{Me}} < E_{\text{p}}^{\text{H}}$ (здесь E_{Me} — потенциал металла в данной среде; E_{p}^{H} — равновесный потенциал водорода). Коррозия очень активных металлов, например магния, как правило, сопровождается водородной деполяризацией в любых средах;

2) реакция кислородной деполяризации



Кислород растворен в воде и растворах, а также в почве и атмосфере в небольших количествах, поэтому лимитирующей стадией процесса коррозии с кислородной деполяризацией является *замедленная диффузия кислорода*. Термодинамическая вероятность протекания коррозии с кислородной деполяризацией определяется условием: $E_{\text{Me}} < E_{\text{p}}^{\text{O}_2}$ (здесь $E_{\text{p}}^{\text{O}_2}$ — равновесный потенциал кислорода);

3) кислородно-водородная (смешанная) деполяризация. Условием протекания коррозии по этому механизму будет соблюдение неравенства: $E_{\text{Me}} < E_{\text{p}}^{\text{H}} < E_{\text{p}}^{\text{O}_2}$.

К основным *методам защиты металлов от коррозии* относят:

1) рациональное конструирование оборудования;

2) легирование — повышение коррозионной стойкости конструкционных материалов путем создания новых коррозионно-стойких сплавов;

3) обработку коррозионной среды (уменьшение содержания деполяризатора, молекулярного кислорода или катионов водорода, использование *ингибиторов коррозии* — веществ, снижающих скорость коррозии);

4) применение защитных металлических и неметаллических покрытий;

5) нанесение защитных лакокрасочных покрытий;

6) электрохимические методы защиты (катодная и/или протекторная защита, анодная защита).

Для определения долговечности металла в определенных условиях эксплуатации (агрессивной среде) проводят *оценку коррозионной стойкости*.

Для достижения данной цели решают следующие задачи:

- 1) определение механизма коррозионного процесса;
- 2) выявление агрессивного компонента среды (O_2 , CO_2 , SO_2 , H_2S , пары воды, H^+ и другие окислители) и его влияния на устойчивость материала;
- 3) определение контролирующей стадии коррозионного процесса;
- 4) оценка влияния основных внутренних (состав, структура, состояние поверхности металла, наличие внутренних напряжений и т. д.) и внешних (состав коррозионной среды, скорость ее движения, температура и др.) параметров на стойкость металла или сплава;
- 5) выбор коррозионно-стойкого материала для конкретной коррозионной среды;
- 6) сравнение коррозионной активности разных сред;
- 7) проверка эффективности методов защиты металлов от коррозии.

Методы коррозионных исследований разделяют по *общему характеру исследований* на:

- 1) лабораторные;
- 2) внелабораторные;
- 3) эксплуатационные.

В зависимости от *продолжительности исследований* методы коррозионных испытаний бывают:

- 1) длительные (проводятся в условиях эксплуатации и соответствуют времени эксплуатации);
- 2) ускоренные (проводятся в искусственных условиях, ускоряющих коррозионные процессы).

При выборе метода ускоренного испытания руководствуются следующими принципами:

1) ускорение коррозионного процесса не должно быть вызвано изменением его механизма;

2) необходимо учитывать состав и свойства коррозионной среды, в которой эксплуатируется изделие (величина pH, наличие окислителей, депассиваторов);

3) методы испытаний выбирают в зависимости от природы металла и сплава;

4) необходимо учитывать контролирующую (лимитирующую) стадию;

5) для ускорения коррозионных процессов целесообразно вводить агрессивные компоненты или деполяризаторы;

6) при использовании температуры для ускорения коррозии необходимо учитывать ее влияние на растворимость кислорода, свойства защитных пленок и др.;

7) ускорение процесса коррозии не должно приводить к изменению характера продуктов коррозии и их распределения по поверхности металла;

8) в случае сравнительных коррозионных испытаний необходимо обеспечить единообразие условий их проведения, поверхности и предварительной подготовки образцов;

9) при оценке коррозионной устойчивости необходимо правильно выбрать показатель скорости коррозии, который должен учитывать характер коррозионного процесса, вид коррозионных разрушений (например, весовой показатель не применим в случае питтинговой коррозии и т. п.).

За показатель коррозии принимается величина, ориентируясь на которую можно дать объективную оценку скорости коррозии и/или скорости коррозионного разрушения материала. Различают качественные, полуколичественные (балльные) и количественные показатели коррозии. Последние находят наибольшее применение для оценки скорости коррозии металлов и сплавов. Из них наиболее простым и надежным считается весовой (*гравиметрический*)

показатель коррозии $K_{(m)}^{(\pm)}$, поскольку он непосредственно отражает количество прокорродировавшего металла:

$$K_{(m)}^{(\pm)} = \frac{\Delta m}{S \cdot t}, \quad \frac{\text{г}}{\text{м}^2 \cdot \text{год}}, \quad (1.1)$$

где Δm — изменение массы образца; S — площадь поверхности образца до испытания; t — продолжительность коррозионного воздействия.

В тех случаях, когда продукты коррозии прочно связаны с поверхностью металла и есть уверенность, что они не осыпаются в процессе испытания, определяют скорость коррозии по положительному показателю (увеличение массы металла за счет образующихся продуктов коррозии). Отрицательный показатель коррозии определяется убылью массы образца и предполагает тщательное удаление продуктов коррозии. Методы удаления продуктов коррозии стандартизованы в ГОСТ 9.907–2007.

Коррозию можно охарактеризовать *глубиной проникновения коррозии* (Π), которая связана с весовым показателем:

$$\Pi = \frac{K_{(m)}^{(-)}}{\rho_{\text{Me}}}, \quad \frac{\text{мм}}{\text{год}},$$

где ρ_{Me} — плотность металла.

При исследовании электрохимической коррозии металлов удобно пользоваться токовым показателем коррозии ($i_{\text{кор}}$, А/м^2), характеризующим скорость анодного процесса окисления/растворения корродирующего металла (i_a):

$$i_{\text{кор}} = i_a = \frac{I_{\text{кор}}}{S},$$

который связан с весовым по закону Фарадея:

$$i_{\text{кор}} = \frac{I_{\text{кор}}}{S} = \frac{\Delta m \cdot z \cdot F}{S \cdot t \cdot A_{\text{Me}}} = \frac{K_{(m)}^{(-)} \cdot z \cdot F}{A_{\text{Me}}},$$

где A_{Me} — атомная масса корродирующего металла; z — число электронов, участвующих в электрохимическом процессе; F — постоянная Фарадея; $I_{\text{кор}}$ — ток коррозии.

Следует отметить, что рассмотренные выше количественные показатели применимы для случаев равномерной коррозии и характеризуют скорость общей коррозии.

В ряде случаев допускается использование и других количественных показателей, определяемых эксплуатационными требованиями, высокой чувствительностью экспериментальных методов или возможностью использования их для дистанционного контроля процесса коррозии, при предварительном установлении зависимости между основным и применяемым показателями. В качестве подобных показателей коррозии с учетом ее вида и механизма могут быть использованы:

- количество выделившегося и/или поглощенного металлом водорода;
- количество восстановившегося (поглощенного) кислорода;
- увеличение массы образца (при сохранении на нем твердых продуктов коррозии);
- изменение концентрации продуктов коррозии в среде (при их полной или частичной растворимости);
- увеличение электрического сопротивления;
- уменьшение отражательной способности, коэффициента теплопередачи, изменение акустической эмиссии, внутреннего трения и др.

Лабораторные методы испытаний относятся к ускоренным методам, поскольку при их реализации одна из основных задач — получение за короткий срок результатов, позволяющих оценить поведение материалов в предполагаемых условиях эксплуатации. По условиям и назначению методы лабораторных исследований коррозии металлов подразделяются на общие, специальные и электрохимические.

Общие методы позволяют воспроизвести процессы свободной коррозии в условиях, наиболее близких к реальным эксплуатационным. По условиям их проведения различают испытания при полном

или периодическом погружении в электролит, воспроизводящие атмосферные условия.

1.2. Коррозионные испытания при полном погружении в электролит

Коррозионные испытания при полном погружении в электролит предполагают экспозицию испытываемого образца в емкости, заполненной коррозионной средой, т. е. воспроизводят условия работы на погружение. В качестве коррозионной среды используют раствор электролита, который имитирует эксплуатационную среду либо в котором намеренно ускоряется лимитирующая стадия, как представлено в табл. 1.1.

Таблица 1.1

Способы проведения коррозионных испытаний с ускоренной лимитирующей стадией

Пример	Лимитирующая стадия	Приемы для увеличения скорости лимитирующей стадии
Коррозия большинства металлов в кислых средах, магний и его сплавы в нейтральных средах	Скорость водородной деполяризации	1) увеличение концентрации ионов водорода; 2) повышение температуры
Коррозия большинства металлов в нейтральных средах	Скорость кислородной деполяризации	1) перемешивание раствора; 2) повышение температуры (ограниченно); 3) введение дополнительных деполяризаторов (например, H_2O_2)
Коррозия металлов, склонных к пассивации	Скорость анодного растворения	1) введение окислителей; 2) введение депассиваторов

Если в ходе коррозионных испытаний среда значительно меняется (например, загрязняется продуктами коррозии или испаряется), то ее необходимо заменять или дополнять для поддержания постоянных условий испытаний. Количество коррозионной среды должно соответствовать установленному соотношению объема к площади образцов. Как правило, минимальное значение этого соотношения должно составлять 10 мл/см².

Форму и размер образцов выбирают в зависимости от целей испытаний, чаще всего используют плоские пластины или стержни, площадь которых должна быть не менее 50 см², а общее количество образцов одного вида не менее трех. При необходимости получения временной зависимости скорости коррозии количество образцов, одновременно установленных на испытания, увеличивается кратно количеству точек.

Продолжительность испытаний должна быть такой, чтобы по окончании испытаний был получен четкий результат в отношении поведения материала. Возможные варианты протекания коррозии образца в ходе испытаний приведены на рис. 1.2.

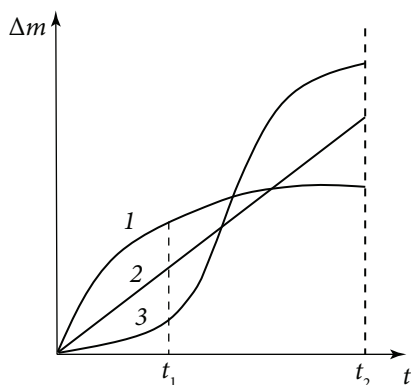


Рис. 1.2. Кинетика коррозии трех металлов:

1 — уменьшение скорости коррозии во времени; 2 — постоянная скорость во времени; 3 — длительное увеличение скорости коррозии

По завершении коррозионных испытаний образцы промывают, а продукты коррозии тщательно удаляют с исследуемых образцов либо механически (щетками или шпателем), либо путем травления в травильном растворе, который выбирают для исследуемого металла в соответствии с ГОСТ 9.907–2007.

Операцию травления исследуемых образцов повторяют в течение нескольких одинаковых циклов: выдерживают в травильном растворе 1 мин, промывают дистиллированной

водой, сушат и фиксируют изменение массы при помощи аналитических весов (*гравиметрические измерения*). По результатам строят график зависимости потери массы образца от числа равных циклов травления (рис. 1.3).

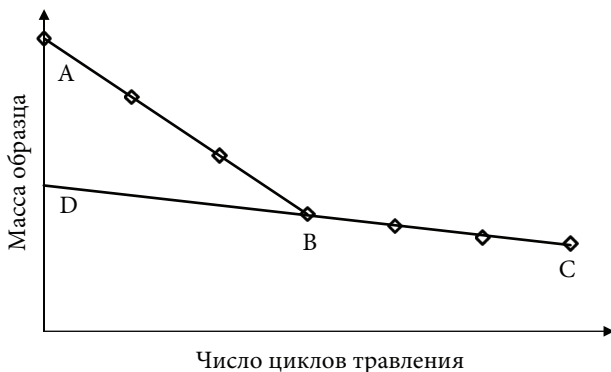


Рис. 1.3. График изменения массы исследуемого образца после повторных циклов травления:

- A — масса прокорродировавшего образца до начала травления;
- AB — удаление продуктов коррозии; BC — растворение основного металла после удаления продуктов коррозии;
- D — масса образца после полного удаления продуктов коррозии

В большинстве случаев наблюдается линейная зависимость значений массы образца, полученных после удаления продуктов коррозии, от числа циклов травления. Причем, как правило, получают две линии — AB и BC (рис. 1.3). Линия AB характеризует удаление продуктов коррозии, а линия BC — растворение основного металла после удаления продуктов коррозии. Экстраполяцией линии BC на ось ординат получают точку D, характеризующую массу образца после полного удаления продуктов коррозии, которую в дальнейшем используют для расчета весового показателя коррозии по формуле (1.1).

В случае коррозии с водородной деполяризацией, когда в результате катодного процесса выделяется газообразный водород (например, на цинке и магнии), скорость коррозии можно оценить по объему газа, выделившегося за время коррозии (волюмометри-

ческие измерения). Для этого рассчитывают *объемный показатель скорости коррозии* ($K_{(V)}$):

$$K_{(V)} = \frac{V_{н.у}}{S \cdot t}, \quad \frac{\text{мл}}{\text{м}^2 \cdot \text{ч}},$$

где $V_{н.у}$ — приведенный к нормальным условиям объем газообразного водорода, выделившегося за время t .

Чтобы привести измеренный объем выделившегося водорода к нормальным условиям, нужно воспользоваться формулой:

$$V_{н.у} = \frac{V_H \cdot T_0 \cdot (P - P_{\text{нвп}})}{T \cdot P_0},$$

где V_H — измеренный объем выделившегося водорода при температуре T и давлении P ; $P_{\text{нвп}}$ — давление насыщенного водяного пара при температуре T ; T_0 , P_0 — нормальные температура ($T_0 = 273 \text{ K}$) и давление ($P_0 = 101385 \text{ Па}$).

Интегральный показатель скорости коррозии $K_{(V)}$ дает представление о количестве растворившегося металла за весь период времени от начала испытаний. Для анализа природы процессов, протекающих на образцах в различные моменты времени, проводят расчет *дифференциального объемного показателя скорости коррозии* ($K_{(V)}^d$), который учитывает изменение объема выделившегося газа (ΔV) за интервал времени (Δt):

$$K_{(V)}^d = \frac{\Delta V \cdot A_{\text{Me}}}{v \cdot S \cdot \Delta t},$$

где v — мольный объем газа; A_{Me} — атомная масса металла.

Рост дифференциального показателя скорости коррозии может свидетельствовать об активном растворении металла, а спад — о преобладании процессов пассивации поверхности продуктами коррозии. Увеличение $K_{(V)}^d$ после периода пассивации может указывать на то, что пленка продуктов коррозии рыхлая и через нее к металлу постепенно проникает электролит, что способствует возобновлению процесса активного растворения металла.

1.3. Электрохимические методы оценки скорости коррозии

Электрохимический механизм коррозии металлов и сплавов в большинстве природных и технологических сред позволяет судить об их коррозионной устойчивости по электрохимическим характеристикам, рассчитанным по результатам поляризационных измерений.

В данном разделе рассмотрены способы определения тока коррозии графоаналитическим методом по поляризационным кривым, методом поляризационного сопротивления и с помощью импедансной спектроскопии.

1.3.1. Поляризационные исследования

Анализ экспериментальных поляризационных кривых позволяет получать ценные сведения о кинетике электрохимических реакций и определить коррозионный ток. В настоящее время этот метод широко применяют как при решении теоретических вопросов коррозии, так и для практических задач, например по выбору коррозионно-стойких материалов для определенных условий эксплуатации или установлению влияния состава среды и т. д. Этот метод заключается в изучении зависимости потенциала металла от скорости электрохимической реакции.

Практически метод реализуется путем снятия поляризационных кривых (катодных и анодных), представляющих собой зависимость потенциала (E) от плотности тока (i): $E = f(i)$ (рис. 1.4).

При удалении на $50 \div 100$ мВ от стационарного потенциала обратными процессами можно пренебречь. В этом случае скорость катодного процесса (i_k) определяется реакцией восстановления деполяризатора (как правило, водорода), а анодного (i_a) — растворением металла:

$$i_k = i_{\text{кор}} \cdot \exp \left[-\frac{\alpha_H F}{RT} (E - E_{\text{ст}}) \right];$$

$$i_a = i_{\text{кор}} \cdot \exp \left[\frac{(1 - \alpha_{\text{Me}}) z F}{R T} (E - E_{\text{ст}}) \right],$$

где α_{H} , α_{Me} — коэффициенты переноса ионов водорода и металла соответственно; R — универсальная газовая постоянная.

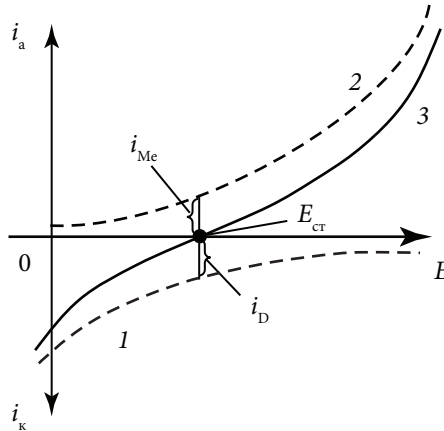


Рис. 1.4. Поляризационные кривые:
1, 2 — парциальные катодная и анодная кривые соответственно; 3 — суммарная поляризационная кривая; $E_{\text{ст}}$ — стационарный потенциал;
 i_{Me} — плотность тока растворения металла;
 i_{D} — плотность тока восстановления деполаризатора

На основании поляризационных кривых строят *поляризационные диаграммы*, представляющие собой линейные зависимости в координатах $E - \ln i$ в соответствии с уравнениями:

$$E = E_{\text{ст}} + \frac{RT}{\alpha_{\text{H}} F} \ln i_{\text{кор}} - \frac{RT}{\alpha_{\text{H}} F} \ln i_{\text{к}};$$

$$E = E_{\text{ст}} - \frac{RT}{(1 - \alpha_{\text{Me}}) z F} \ln i_{\text{кор}} + \frac{RT}{(1 - \alpha_{\text{Me}}) z F} \ln i_{\text{а}}.$$

Экстраполируя эти прямые до значения стационарного потенциала, измеренного методом потенциометрии ($E_{\text{ст}}$), получают значение плотности тока коррозии ($i_{\text{кор}}$) (рис. 1.5).

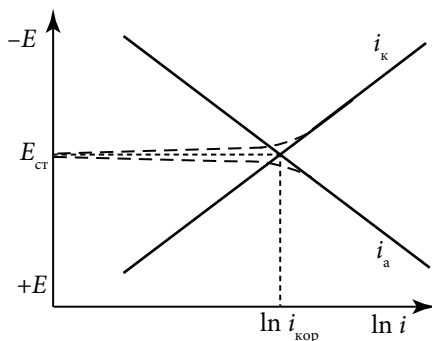


Рис. 1.5. Определение плотности тока коррозии методом поляризационных диаграмм

Однако существует несколько проблем, которые не всегда позволяют с высокой точностью определить коррозионный ток этим методом. В случае недостаточно высокой электропроводности раствора бывает сложно получить пересечение катодной и анодной полулогарифмических прямых в точке, соответствующей стационарному потенциалу. Кроме того, из-за наличия в растворе растворенного молекулярного кислорода коррозия часто протекает одновременно с кислородной и водородной деполяризацией.

Для оценки коррозионной устойчивости металлов удобно пользоваться *графоаналитическим методом*.

Поляризационные кривые в случае исследования коррозионных процессов на металле можно представить следующим образом:

$$i_{\Sigma} = i_{\text{к}}^{\text{Me}} + i_{\text{к}}^{\text{H}} + i_{\text{а}}^{\text{Me}} + i_{\text{а}}^{\text{H}},$$

где $i_{\text{к}}^{\text{Me}}, i_{\text{а}}^{\text{Me}}$ — скорости катодного восстановления ионов металла и анодного окисления металла соответственно; $i_{\text{к}}^{\text{H}}, i_{\text{а}}^{\text{H}}$ — скорости разряда ионов водорода на катоде и окисления водорода на аноде соответственно.

В случае реально протекающего коррозионного процесса, т. е. при $E = E_{\text{ct}}$, скорость восстановления ионов металла $i_{\text{к}}^{\text{Me}}$ бесконечно мала, поскольку катионов металла в растворе нет. Скорость обратного процесса окисления водорода $i_{\text{а}}^{\text{H}}$ также мала, поскольку молекулы H_2 удаляются из раствора.

В условиях естественной коррозии ($E = E_{\text{ct}}$) плотность коррозионного тока можно выразить следующим образом:

$$i_{\text{кор}} = i_{\text{а}}^{\text{Me}} = i_{\text{к}}^{\text{H}}.$$

Если площади анода и катода не равны ($S_{\text{а}} \neq S_{\text{к}}$), то

$$I_{\text{кор}} = I_{\text{H}} = I_{\text{Me}}$$

или

$$I_{\text{кор}} = i_{\text{к}}^{\text{H}} \cdot S_{\text{к}} = i_{\text{а}}^{\text{Me}} \cdot S_{\text{а}}.$$

Скорости электродных процессов окисления металла и восстановления водорода контролируются скоростью электрохимической реакции, поэтому плотности тока можно выразить с помощью уравнения замедленного разряда-ионизации:

$$i_{\text{а}}^{\text{Me}} = i_0^{\text{Me}} \cdot \exp \left[\frac{(1 - \alpha_{\text{Me}}) z F}{RT} (E - E_{\text{p}}^{\text{Me}}) \right]; \quad (1.2)$$

$$i_{\text{к}}^{\text{H}} = i_0^{\text{H}} \cdot \exp \left[-\frac{\alpha_{\text{H}} F}{RT} (E - E_{\text{p}}^{\text{H}}) \right], \quad (1.3)$$

где $i_0^{\text{Me}}, i_0^{\text{H}}$ — плотности тока обмена металла и водорода соответственно; $E_{\text{p}}^{\text{Me}}, E_{\text{p}}^{\text{H}}$ — равновесные потенциалы металла и водорода соответственно.

Тогда ток коррозии при $E = E_{\text{ct}}$ будет равен:

$$\begin{aligned} I_{\text{кор}} &= i_0^{\text{Me}} \cdot \exp \left[\frac{(1 - \alpha_{\text{Me}}) z F}{RT} (E_{\text{ct}} - E_{\text{p}}^{\text{Me}}) \right] \cdot S_{\text{а}} = \\ &= i_0^{\text{H}} \cdot \exp \left[-\frac{\alpha_{\text{H}} F}{RT} (E_{\text{ct}} - E_{\text{p}}^{\text{H}}) \right] \cdot S_{\text{к}}. \end{aligned} \quad (1.4)$$

Из уравнения (1.4) можно найти $E_{\text{сг}}$, зная кинетические параметры разряда ионов водорода (i_0^{H} , α_{H}) и ионизации металла (i_0^{Me} , α_{Me}), а также равновесные потенциалы (E_{p}^{Me} , E_{p}^{H}).

Проблема заключается в том, что i_0^{Me} и E_{p}^{Me} зависят от содержания ионов металла, концентрация которых в растворе (c_{Me}) близка к нулю:

$$i_0^{\text{Me}} = zFk_{\text{s Me}}^{\text{изм}} c_{\text{Me}}^{1-\alpha_{\text{Me}}} \text{St}^{\alpha_{\text{Me}}}; \quad (1.5)$$

$$E_{\text{p}}^{\text{Me}} = E_{\text{Me}^{2+}/\text{Me}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{\text{Me}} f_{\text{Me}}}{\text{St}}, \quad (1.6)$$

где $k_{\text{s Me}}^{\text{изм}}$ — измеряемая гетерогенная константа скорости разряда ионов металла; $E_{\text{Me}^{2+}/\text{Me}}^0$ — стандартный потенциал металла; f_{Me} — коэффициент активности ионов металла; St — стандартная концентрация, St = 1 моль/л = 1 000 моль/м³.

Подставим (1.5) и (1.6) в уравнение для скорости анодного окисления металла (1.2), проведем ряд математических преобразований, введем анодную константу скорости:

$$K_{\text{a}} = zFk_{\text{s Me}}^{\text{изм}} \cdot \text{St} \cdot \exp\left(-\frac{(1-\alpha_{\text{Me}})zFE_{\text{Me}}^0}{RT}\right)$$

и окончательно получим:

$$i_{\text{a}}^{\text{Me}} = K_{\text{a}} \cdot f_{\text{Me}}^{\alpha_{\text{Me}}-1} \cdot \exp\left(\frac{(1-\alpha_{\text{Me}})zFE}{RT}\right).$$

Уравнение для анодной поляризационной кривой в полулогарифмических координатах имеет вид:

$$E = \frac{-RT}{(1-\alpha_{\text{Me}})zF} \ln(K_{\text{a}} \cdot f_{\text{Me}}^{\alpha_{\text{Me}}-1}) + \frac{RT}{(1-\alpha_{\text{Me}})zF} \ln i_{\text{a}}. \quad (1.7)$$

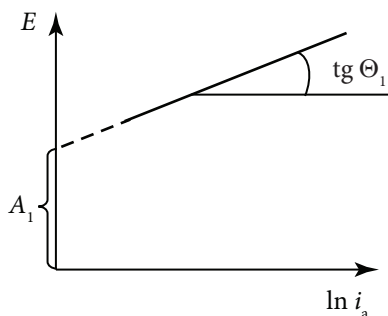


Рис. 1.6. Определение кинетических параметров процесса анодного растворения металла

Зависимость (1.7) представляет собой прямую линию в координатах $E - \ln i_a$ (рис. 1.6).

При удалении от стационарного потенциала $E_{ст}$ в положительную область на $50 \div 100$ мВ анодная кривая отвечает только процессу растворения металла. В этой области можно найти кинетические параметры процесса растворения металла через тангенс угла наклона Θ_1 , связанный с α_{Me} :

$$\operatorname{tg} \Theta_1 = \frac{RT}{(1 - \alpha_{Me})zF},$$

и через величину отрезка A_1 , отсекаемого линией на оси ординат и связанного с анодной константой скорости K_a :

$$A_1 = \frac{-RT}{(1 - \alpha_{Me})zF} \ln (K_a f_{Me}^{\alpha_{Me}-1}) = -\operatorname{tg} \Theta_1 \cdot \ln K_a.$$

Проведем аналогичные преобразования для скорости катодного восстановления ионов водорода (1.3).

Плотность тока обмена (i_0^H) и равновесный потенциал водорода (E_p^H) зависят от концентрации ионов водорода (c_H):

$$i_0^H = F k_{sH}^{изм} c_H^{1-\alpha_H} St^{\alpha_H}; \quad (1.8)$$

$$E_p^H = \frac{RT}{F} \ln \frac{c_H f_H}{St}, \quad (1.9)$$

где $k_{sH}^{изм}$ — измеряемая гетерогенная константа скорости разряда ионов водорода; f_H — коэффициент активности ионов водорода.

Подставим выражения (1.8) и (1.9) в уравнение для скорости катодного восстановления ионов водорода (1.3), проведем ряд математических преобразований и окончательно получим:

$$i_k^H = K_k \cdot c_H \cdot f_H^{\alpha_H} \cdot \exp\left(-\frac{\alpha_H F}{RT} E\right),$$

где $K_k = Fk_{sH}^{\text{изм}}$ — константа катодной реакции.

Уравнение для катодной поляризационной кривой в полулогарифмических координатах имеет вид:

$$E = \frac{RT}{\alpha_H F} \ln(K_k c_H f_H^{\alpha_H}) - \frac{RT}{\alpha_H F} \ln i_k. \quad (1.10)$$

Зависимость (1.10) представляет собой прямую линию в координатах $E - \ln i_k$ (рис. 1.7).

При удалении в отрицательную область на $50 \div 100$ мВ от стационарного потенциала $E_{\text{ст}}$ ток на кривой отвечает току выделения водорода. В этой области кривой можно найти кинетические параметры процесса разряда ионов водорода через тангенс угла наклона Θ_2 , связанный с α_H :

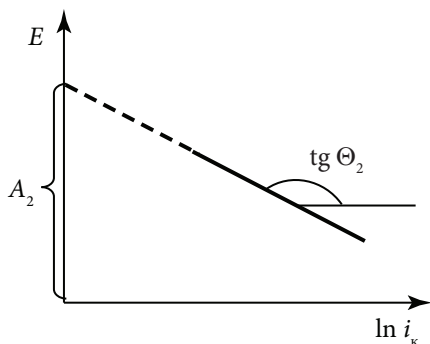


Рис. 1.7. Определение кинетических параметров разряда ионов водорода на катоде

$$\text{tg } \Theta_2 = -\frac{RT}{\alpha_H F},$$

и через величину отрезка A_2 , отсекаемого линией на оси ординат и связанного с константой K_k :

$$A_2 = \frac{RT}{\alpha_H F} \ln(K_k c_H f_H^{\alpha_H}).$$

Кинетические параметры (K_k , K_a , α_H , α_{Me}) используют для определения стационарного потенциала $E_{ст}$, решая относительно него уравнение (1.11):

$$\begin{aligned} K_a \cdot f_{Me}^{\alpha_{Me}-1} \cdot \exp\left[\frac{(1-\alpha_{Me})zF}{RT}E_{ст}\right] \cdot S_a = \\ = K_k \cdot c_H \cdot f_H^{\alpha_H} \cdot \exp\left(-\frac{\alpha_H F}{RT}E_{ст}\right) \cdot S_k. \end{aligned} \quad (1.11)$$

Зная величину $E_{ст}$, можно найти коррозионный ток через параметры анодного растворения металла:

$$I_{кор} = K_a \cdot f_{Me}^{\alpha_{Me}-1} \cdot \exp\left[\frac{(1-\alpha_{Me})zF}{RT}E_{ст}\right] \cdot S_a$$

или через параметры катодного процесса разряда ионов водорода:

$$I_{кор} = K_k \cdot c_H \cdot f_H^{\alpha_H} \cdot \exp\left(-\frac{\alpha_H F}{RT}E_{ст}\right) \cdot S_k. \quad (1.12)$$

В общем случае, когда коррозия протекает в условиях смешанной деполяризации, необходимо учитывать процессы восстановления как ионов водорода, так и молекулярного кислорода. В этом случае уравнение (1.12) принимает вид:

$$I_{кор} = K_k \cdot c_H \cdot f_H^{\alpha_H} \cdot \exp\left(-\frac{\alpha_H F}{RT}E_{ст}\right) \cdot S_k + i_{O_2} \cdot S_k,$$

где i_{O_2} — плотность тока восстановления кислорода.

Восстановление молекулярного кислорода протекает в условиях диффузионного контроля, и ток кислорода равен предельному диффузионному току ($i_{O_2}^d$): $i_{O_2} = i_{O_2}^d$. Для определения $i_{O_2}^d$ необходимо знать концентрацию растворенного кислорода (c_{O_2}), его коэффициент диффузии (D_{O_2}), а также толщину диффузионного слоя (δ):

$$i_{O_2}^d = \frac{4FD_{O_2}c_{O_2}}{\delta}.$$

Более простым способом является определение величины $i_{\text{O}_2}^{\text{d}}$ по начальному участку экспериментальной катодной кривой (в диапазоне от 0 до $10 \div 15 \text{ A/m}^2$). Предельную плотность тока определяют, проводя касательные, как показано на рис. 1.8.

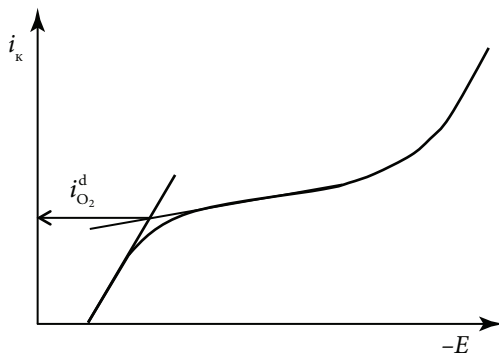


Рис. 1.8. Определение предельного тока восстановления кислорода по катодной поляризационной кривой

Зная ток коррозии ($I_{\text{кор}}$), можно рассчитать скорость коррозии $K_{(m)}$ в $\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ по формуле:

$$K_{(m)} = \frac{A_{\text{Me}}}{z \cdot F} \cdot \frac{I_{\text{кор}}}{S}.$$

Показатель pH оказывает влияние на стационарный потенциал $E_{\text{ст}}$. При низких значениях pH в растворе присутствуют катионы водорода, которые могут адсорбироваться на поверхности металла или даже проникать в структуру кристаллической решетки и усиливать коррозионный процесс. При высоких значениях pH присутствующие в растворе ионы OH^- способствуют восстановлению кислорода на поверхности окисляющегося металла. В результате пассивации поверхности может происходить снижение скорости коррозии металла или ее полное подавление. При наличии пассивной пленки может также развиваться питтинговая коррозия. В связи

с этим важно установить зависимость стационарного потенциала от величины рН.

По известным кинетическим параметрам можно оценить величину стационарного потенциала $E_{\text{ст}}$ при разных значениях рН раствора.

При стационарном потенциале ($E = E_{\text{ст}}$) скорости сопряженных коррозионных процессов восстановления ионов водорода и окисления металла равны друг другу:

$$i_{\text{к}}^{\text{H}} = i_{\text{а}}^{\text{Me}}$$

или

$$K_{\text{а}} \cdot f_{\text{Me}}^{\alpha_{\text{Me}}-1} \cdot \exp \left[\frac{(1-\alpha_{\text{Me}})zF}{RT} E_{\text{ст}} \right] = K_{\text{к}} \cdot c_{\text{H}} \cdot f_{\text{H}}^{\alpha_{\text{H}}} \cdot \exp \left(-\frac{\alpha_{\text{H}}F}{RT} E_{\text{ст}} \right).$$

После логарифмирования это равенство примет следующий вид:

$$\begin{aligned} \ln K_{\text{а}} - (1-\alpha_{\text{Me}}) \ln (f_{\text{Me}}) + \frac{(1-\alpha_{\text{Me}})zF}{RT} E_{\text{ст}} = \\ = \ln K_{\text{к}} + \ln c_{\text{H}} + \alpha_{\text{H}} \ln f_{\text{H}} - \frac{\alpha_{\text{H}}F}{RT} E_{\text{ст}}. \end{aligned}$$

С учетом того, что $\text{pH} = -\lg \left(\frac{c_{\text{H}} f_{\text{H}}}{\text{St}} \right)$, после ряда преобразований введем константу B' :

$$B' = \frac{(1-\alpha_{\text{Me}})zF}{RT} E_{\text{Me}^{2+}/\text{Me}}^0 + \ln \frac{f_{\text{H}}^{\alpha_{\text{H}}-1} f_{\text{Me}}^{1-\alpha_{\text{H}}}}{z}$$

и в итоге получим зависимость стационарного потенциала $E_{\text{ст}}$ от величины рН:

$$E_{\text{ст}} = \frac{RT}{zF(1-\alpha_{\text{Me}}) + \alpha_{\text{H}}F} \cdot \left(\ln \frac{k_{\text{sH}}^{\text{изм}}}{k_{\text{sMe}}^{\text{изм}}} - 2,303\text{pH} + B' \right). \quad (1.13)$$

Из выражения (1.13) следует, что величина стационарного потенциала зависит не только от значения рН среды, но и от кинети-

ческих параметров катодного и анодного процессов (коэффициенты переноса и измеряемые гетерогенные константы скорости реакций). Измеряемые константы скорости зависят от энергии специфической адсорбции окисленной и восстановленной форм участников электрохимической реакции, поэтому на их величину могут оказывать влияние кислотность среды и природа аниона.

Для проведения поляризационных измерений на корродирующих образцах собирают стандартную ячейку, подключенную по трехэлектродной схеме (рис. 1.9).

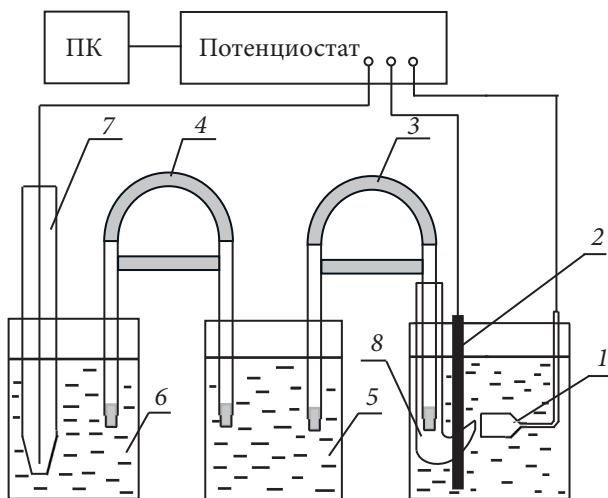


Рис. 1.9. Схема установки для проведения поляризационных измерений:

- 1 — рабочий электрод; 2 — вспомогательный электрод;
- 3, 4 — электролитический ключ с исследуемым раствором и насыщенным раствором KCl соответственно;
- 5 — промежуточный стакан с исследуемым раствором;
- 6 — стакан с насыщенным раствором KCl;
- 7 — насыщенный хлоридсеребряный электрод сравнения;
- 8 — капилляр Гебера — Луггина

Важное значение имеет конструкция рабочего электрода: она должна позволять подвести кончик капилляра Гебера — Луггина достаточно близко к рабочей поверхности, а саму рабочую по-

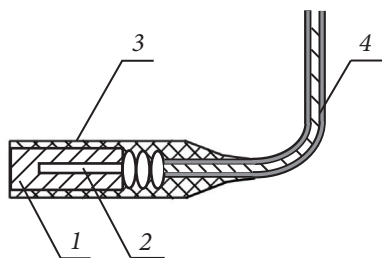


Рис. 1.10. Конструкция рабочего электрода для проведения поляризационных исследований на металле:
 1 — исследуемый образец;
 2 — стержневой контакт;
 3 — гидроизоляционная лента из фторопласта;
 4 — медная проволока с изоляцией

верхность расположить горизонтально, чтобы облегчить отвод пузырьков газообразного водорода во избежание экранирования поверхности электрода. Этим требованиям удовлетворяет конструкция электрода, представленная на рис. 1.10. Исследуемый цилиндрический образец при помощи стержневого контакта 2 соединяется с токоподводом 4 (медной проволокой). Место контакта и боковую поверхность электрода изолируют фторопластовой лентой 3.

В качестве вспомогательного электрода можно использовать стержень графита или платиновую лопаточку. Потенциал рабочего электрода измеряют относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода сравнения, а затем пересчитывают на шкалу нормального водородного электрода.

Поляризационные кривые снимают в потенциодинамическом режиме на потенциостате при скорости развертки потенциала 1 мВ/с с учетом возможного омического скачка потенциалов в растворе.

1.3.2. Метод поляризационного сопротивления

Ток коррозии можно также найти по поляризационным диаграммам $E - \ln i$ методом поляризационного сопротивления.

Основное уравнение для расчета скорости коррозии было получено Штерном и Гири в предположении, что значение коррозионного тока $I_{кор}$ находится в области тафелевских участков анодной и катодной поляризационных кривых (при удалении на 50÷100 мВ в положительную и отрицательную области относительно $E_{ст}$), а концентрационная поляризация и омический скачок потенциала незначительны (рис. 1.11). Также принято допущение: равновесные потен-

циалы металла (E_p^{Me}) и реакции деполяризации (E_p^D) существенно отличаются ($E_p^{Me} \ll E_p^D$), а стационарный потенциал находится в интервале $E_p^{Me} \ll E_{ст} \ll E_p^D$.

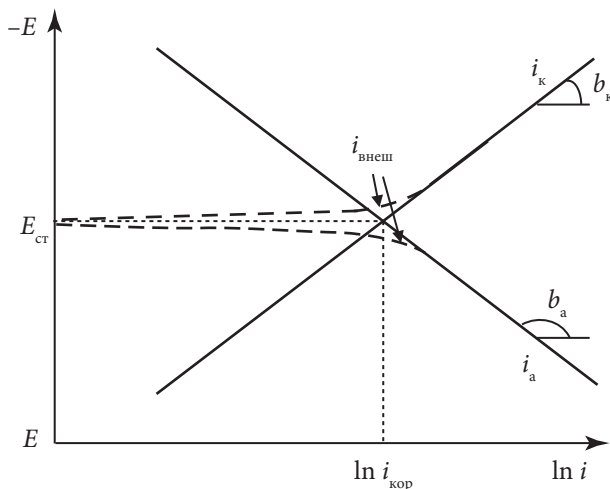


Рис. 1.11. Диаграмма коррозионных процессов:
 $i_{кор}$ — плотность коррозионного тока; $i_{внеш}$ — плотность внешнего поляризующего тока; b_a, b_k — тафелевские углы наклона анодного и катодного процессов соответственно

При анодной поляризации внешним током ($I_{внеш}$) вблизи стационарного потенциала до потенциала E ($\Delta E = E - E_{ст}$) рост анодного тока I_a сопровождается уменьшением катодного тока I_k в соответствии с соотношением:

$$I_{внеш} = I_a - I_k.$$

Анодный ток равен:

$$I_a = I_{Me} = I_{кор} \cdot \exp \left[\frac{(1 - \alpha_{Me}) z F}{RT} (E - E_{ст}) \right] = I_{кор} \cdot 10^{\frac{\Delta E}{\beta_a}},$$

где

$$\beta_a = \frac{2,3RT}{(1 - \alpha_{Me})zF} = 2,3b_a.$$

Катодный ток равен:

$$I_k = I_H = I_{кор} \cdot \exp \left[-\frac{\alpha_H F}{RT} (E - E_{ct}) \right] = I_{кор} \cdot 10^{-\frac{\Delta E}{\beta_k}},$$

где

$$\beta_k = \frac{2,3RT}{\alpha_H F} = 2,3b_k.$$

Соответственно при анодной поляризации внешний ток будет равен:

$$I_{внеш} = I_a - I_k = I_{кор} \cdot \left(10^{\frac{\Delta E}{\beta_a}} - 10^{-\frac{\Delta E}{\beta_k}} \right). \quad (1.14)$$

Разложим слагаемые в скобке в ряд:

$$\left(10^x = 1 + 2,3 \cdot x + \frac{(2,3 \cdot x)^2}{2!} + \dots \right),$$

пренебрегая высшими членами ряда (поскольку при поляризации вблизи E_{ct} величины $\Delta E / \beta_a$ и $\Delta E / \beta_k$ малы), и тогда уравнение (1.14) примет вид:

$$I_{внеш} = I_{кор} \cdot \left(1 + 2,3 \frac{\Delta E}{\beta_a} - 1 + 2,3 \frac{\Delta E}{\beta_k} \right) = I_{кор} \cdot 2,3 \cdot \Delta E \cdot \left(\frac{1}{\beta_a} + \frac{1}{\beta_k} \right),$$

откуда после ряда преобразований получим для расчета тока коррозии *основное уравнение Штерна — Гиря*:

$$I_{кор} = \frac{1}{R_t} \cdot \left(\frac{b_k \cdot b_a}{b_k + b_a} \right), \quad (1.15)$$

где b_k и b_a — тангенсы углов наклона катодной и анодной кривой в координатах $E - \ln i$; $R_t = (\Delta E / \Delta I)_{E \rightarrow E_{ct}}$ — поляризационное сопро-

тивление, определяемое графически по наклону поляризационной кривой в области, близкой к стационарному потенциалу, где кривая имеет прямолинейный участок.

Если катодный процесс контролируется концентрационной поляризацией (реакция восстановления молекулярного кислорода), то уравнение (1.15) принимает вид:

$$I_{\text{кор}} = b_a / R_t$$

Пояснения для выбора участков на поляризационных кривых для определения тафелевских наклонов b_k и b_a и поляризационного сопротивления R_t представлены на рис. 1.12.

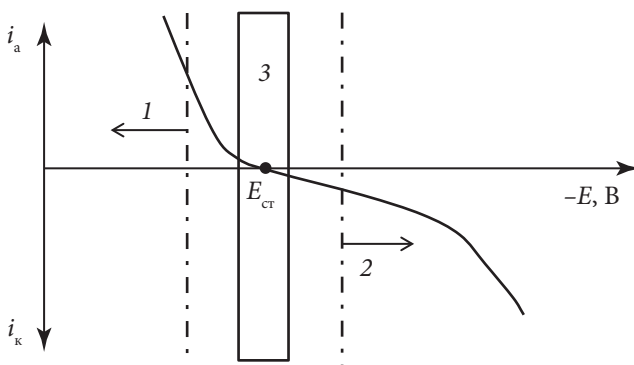


Рис. 1.12. Вид поляризационных кривых с указанием участков для определения тафелевских наклонов b_a (1), b_k (2) и поляризационного сопротивления R_t (3)

Тангенс угла наклона линейного участка в диапазоне ± 10 мВ относительно стационарного потенциала на поляризационной кривой $E - I$ равен поляризационному сопротивлению R_t (рис. 1.13).

1.3.3. Импедансная спектроскопия

Метод измерения электрохимического импеданса (импедансной спектроскопии) активно используется в исследованиях коррозионных явлений. С его помощью изучают кинетику и механизм коррозионного поведения металлов в различных средах, принципиальные

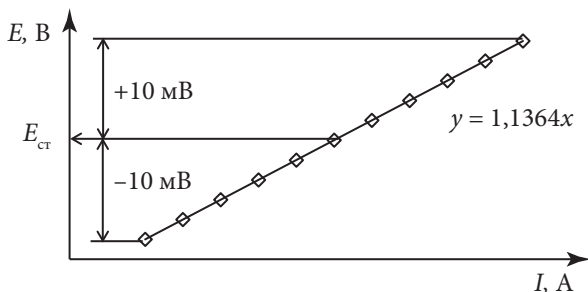


Рис. 1.13. Пример определения поляризационного сопротивления. Графическое поляризационное сопротивление равно 1,1364 Ом

вопросы, связанные с пассивацией и формированием защитных пленок на металлах, адсорбционное поведение ингибиторов и др. Данный метод используется для изучения и прогнозирования эффективности защитных покрытий (оксидные и полимерные пленки, лакокрасочные покрытия и др.).

Метод импедансной спектроскопии позволяет получить дополнительную информацию о механизме коррозионных процессов, поскольку в ходе таких исследований система не подвергается значительным внешним возмущениям и воздействиям.

Суть метода состоит в измерении импеданса (комплексного сопротивления) исследуемого электрода при наложении на систему переменного тока различной частоты. Результаты измерений часто представляют в виде диаграмм в комплексной плоскости (годографов, или диаграмм Найквиста), форма которых зависит от характера процессов, протекающих на электроде. Количественный анализ частотной зависимости импеданса на основе выбранной эквивалентной схемы позволяет рассчитать параметры электрохимических реакций, оценить долю поверхности, занятую дефектами в полимерных покрытиях и оксидных слоях, выявить механизм многостадийных процессов и т. д.

Электрохимические процессы сопровождаются получением на электроде какого-либо продукта в результате электродной реакции. Одновременно происходит заряджение двойного электрического

слоя. Предполагается, что доставка электроактивного компонента не вызывает затруднений. На таком электроде часть тока идет на заряджение двойнослойной емкости без переноса заряда через границу раздела фаз, а другая, которую называют фарадеевским током, переносит заряд и приводит к образованию продуктов электрохимических реакций. Эквивалентная схема этого процесса представлена на рис. 1.14.

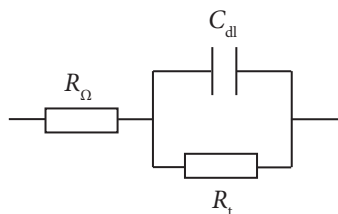


Рис. 1.14. Эквивалентная схема для гладкого электрода с электрохимической реакцией: R_Ω — сопротивление раствора электролита; R_t — сопротивление переноса заряда; C_{dl} — емкость двойного слоя

Годограф гладкого электрода с электрохимической реакцией, контролируемой переносом заряда (необратимый электрод), имеет вид полукруга (рис. 1.15).

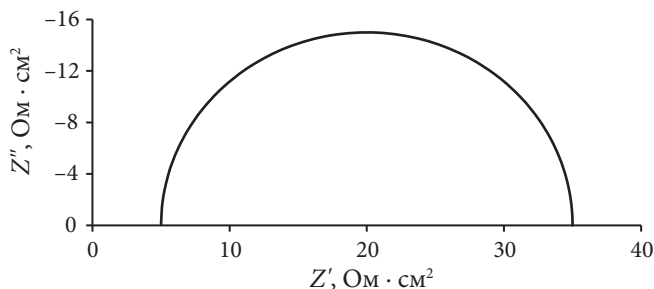


Рис. 1.15. Годограф импеданса ячейки с фарадеевским процессом: $R_\Omega = 5 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$; $R_t = 30 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$; $C_{dl} = 2 \cdot 10^{-6} \text{ Ф/см}^2$

Импеданс электрохимической ячейки (Z) можно представить следующим выражением:

$$Z = R_\Omega + \frac{1}{1/R_t + j\omega C_{dl}} = \left[R_\Omega + \frac{R_t}{1 + (\omega C_{dl} R_t)^2} \right] - j \cdot \left[\frac{\omega C_{dl} R_t^2}{1 + (\omega C_{dl} R_t)^2} \right] = Z' + j \cdot Z'',$$

где $j = \sqrt{-1}$ — мнимая единица; ω — угловая частота переменного тока; Z' , Z'' — вещественная и мнимая части комплексного сопротивления соответственно.

По экспериментальному годографу можно рассчитать параметры эквивалентной схемы. Слева на вещественной оси полукруг отсекает сопротивление электролита R_Ω , а справа — сумму сопротивлений $R_\Omega + R_t$. Таким образом, можно найти поляризационное сопротивление R_t . В вершине полукруга выполняется равенство:

$$\omega_b R_t C_{dl} = 1.$$

Определив значение частоты ω_b в вершине полукруга, можно рассчитать C_{dl} .

Для моделирования коррозионных процессов, протекающих с водородной деполяризацией на не склонных к пассивации металлах, можно использовать эквивалентную схему на рис. 1.14. В реальных системах часто необходимо учитывать диффузионный контроль подвода деполяризатора — молекулярного кислорода, адсорбцию продуктов коррозии и органических веществ из раствора и т. д., что приводит к усложнению эквивалентной схемы и введению новых элементов.

Вместе с тем использование эквивалентной схемы на рис. 1.14 позволяет получить качественную и иногда полуколичественную информацию о коррозионной устойчивости металлов, подвергающихся общей коррозии в различных средах.

Определив величину поляризационного сопротивления (R_t) по диаграмме Найквиста и тафелевские наклоны (b_a , b_k) по поляризационной диаграмме, можно рассчитать коррозионный ток по уравнению Штерна и Гири (1.15).

Вопросы и задания для самоконтроля

1. Что такое электрохимическая коррозия?
2. Раскройте суть стационарного потенциала.
3. По каким механизмам может протекать коррозия металла в растворах? Какие при этом будут реакции на катоде и аноде?
4. Назовите основные методы защиты металлов от коррозии.
5. Как по поляризационным кривым определяют плотность тока коррозии металла?
6. В чем заключается метод поляризационного сопротивления?
7. Какую информацию о коррозионном процессе позволяет получить метод импедансной спектроскопии?

2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ ЦИНКНАПОЛНЕННЫХ ПОКРЫТИЙ

2.1. Состав и защитные свойства лакокрасочных материалов

Лакокрасочные покрытия (ЛКП) являются одним из самых распространенных и надежных способов защиты от коррозии. Они дешевы и доступны, имеют простую технологию нанесения на поверхность, легко восстанавливаются в случае повреждения, отличаются разнообразием внешнего вида и цвета.

Лакокрасочные покрытия — это пленки, связанные адгезионными силами с твердой поверхностью.

Их получают нанесением на поверхность лакокрасочного материала (ЛКМ). Последний представляет собой сложную многокомпонентную композицию, состоящую нередко из 5÷10 ингредиентов, каждый из которых выполняет определенную функцию, в совокупности обеспечивая требуемые свойства материала.

Лакокрасочный материал — это двухфазная система, состоящая из жидкой (растворитель, раствор пленкообразующего) и твердой фазы (пигмент, наполнитель).

Если состав ЛКМ рассматривать с позиции присутствия отдельных составляющих в сформированном ЛКП, то различают нелетучую (пленкообразующее, пигменты, наполнители, нелетучие добавки) и летучую часть (растворители, летучие добавки).

Основными составляющими ЛКМ являются:

1) пленкообразующее — высокомолекулярные синтетические или природные полимерные вещества, ответственные за образование пленки;

2) пигменты — тонкодисперсные, придающие цвет или другие свойства порошки, нерастворимые в растворителе и инертные по отношению к пленкообразующему;

3) наполнители — порошки, нерастворимые в растворителе и инертные по отношению к пленкообразующему, которые улучшают отдельные технологические свойства;

4) добавки — вещества, добавляемые в небольших количествах, влияющие на отдельные химические и технологические свойства (катализаторы отверждения, загустители, диспергаторы, стабилизаторы);

5) растворители — летучие жидкости, способные растворять пленкообразующее;

6) разбавители — летучие жидкости, не растворяющие пленкообразующее, использующиеся для корректировки вязкости.

По представлениям, развитым такими учеными, как Ю. Эванс, В. А. Каргина, Я. М. Колотыркина и И. Л. Розенфельд, противокоррозионное действие ЛКП обуславливается торможением коррозионных процессов на границе раздела металл — пленка. Это торможение может быть связано с ограниченной скоростью поступления веществ, необходимых для развития коррозионного процесса, повышенным электрическим сопротивлением материала пленки, специфическим влиянием адгезии, химическим или электрохимическим воздействием материала пленки на подложку.

Таким образом, можно выделить следующие *факторы, определяющие защитные свойства покрытий*:

- проницаемость;
- электрическое сопротивление;
- эффект ингибирования;
- адгезионное взаимодействие с подложкой.

Различные специалисты по-разному оценивают вклад указанных свойств в общий эффект защитного действия: одни отдают предпочтение барьерным (изолирующим) свойствам, другие считают наиболее важным адгезионную прочность, третьи — омическое сопротивление пленки и т. д. На самом деле защитные свойства покрытия определяются комплексом указанных выше свойств, которые к тому же связаны между собой и оказывают друг на друга взаимное влияние.

2.2. Металлонаполненные полимерные покрытия

Полимерные покрытия не могут полностью изолировать металл от внешней среды. Система металл — полимерное покрытие — электролит является относительно активной, и между металлом и электролитом происходит непрерывный обмен частицами и зарядами. Это подтверждается двумя фактами:

1) после опускания электрода, покрытого полимерной пленкой, в электролит устанавливается электрохимический потенциал (сразу или через некоторое время);

2) сопротивление большинства применяемых на практике полимерных покрытий в электролите на 6÷7 порядков ниже, чем на воздухе.

В связи с отсутствием материалов, обладающих абсолютными изолирующими свойствами, особое значение имеет использование пигментированных лакокрасочных композиций. Пигменты придают покрытиям цвет, непрозрачность, прочностные, адгезионные, антикоррозионные и другие свойства. В качестве неорганических пигментов используют оксиды, гидроксиды, соли металлов, а также металлические порошки, технический углерод (сажа) и графит.

Порошки металлов широко используют в качестве пигментов при получении ЛКП с разными свойствами.

Введение в состав лакокрасочной композиции *серебра, меди, никеля* позволяет получить электропроводные композиции, которые используют для снятия зарядов статического электричества.

Добавление дисперсных частиц *меди, алюминия, железа или графита* позволяет получать композиции с определенными теплопроводными свойствами.

Порошки цинка, сплава цинка с магнием, алюминия, свинца в качестве пигмента придают покрытиям антикоррозионные свойства.

Выделяют три способа защиты металлическими пигментами:

- 1) изолирующий;
- 2) пассивирующий;
- 3) катодный.

Изолирующий способ защиты определяется *физическими* свойствами металла-пигмента и характерен, например, для порошков алюминия. Наличие на поверхности частиц алюминия оксидной пленки, обладающей высокими изоляционными свойствами, препятствует электрохимическому взаимодействию между пигментом и металлом-основой. Благодаря пластинчатой форме частиц и способности алюминиевой пудры всплывать на поверхность покрытия в процессе его нанесения, в верхних слоях пленки образуется своеобразный чешуйчатый панцирь, затрудняющий диффузию агрессивной среды к основному металлу.

Пассивирующий способ защиты зависит от *химической* природы металла-пигмента, т. е. его способности реагировать с водой или с пленкообразователем с образованием соединений, выступающих ингибиторами коррозии. Из металлических пигментов к пассивирующим можно отнести порошок свинца.

Катодный способ защиты зависит от *электрохимической* природы пигмента и связан с возможностью металла-пигмента катодно поляризовать металл-основу. В качестве пигмента, обеспечивающего катодную защиту основного металла, используется преимущественно цинковая пыль, поскольку стандартный потенциал цинка равен $-0,76$ В (нвэ), а стационарный потенциал в 3 %-ном растворе NaCl $-0,83$ В (нвэ), в то время как стандартный потенциал железа

равен $-0,43$ В (нвэ), а стационарный потенциал в 3 %-ном растворе NaCl $-0,255$ В (нвэ).

Наибольшее распространение получили так называемые *цинкнаполненные покрытия* (ЦНП), используемые в качестве эффективных протекторов по отношению к стали и другим металлам, имеющим более положительные электродные потенциалы в тех или иных средах.

2.3. Цинкнаполненные покрытия

Цинкнаполненные покрытия занимают промежуточное положение между цинковыми металлическими и лакокрасочными покрытиями. Это обстоятельство предопределяет ряд особенностей поведения ЦНП и уникальность их защитного механизма.

В отличие от традиционного полимерного покрытия потенциал электрода с ЦНП смещен в сторону отрицательных значений и представляет собой стационарный потенциал системы железо — цинк в исследуемом растворе. Считается, что защитная способность ЦНП тем выше, чем отрицательнее потенциал и чем медленнее он изменяется во времени.

Выделяют *три стадии защитного действия ЦНП*:

1) *изоляция* стальной поверхности, подобно ЛКП;
2) по мере проникновения электролита в покрытие и заполнения им пор и несплошностей начинает работать короткозамкнутый гальванический элемент, в котором растворимым анодом выступают частицы цинкового пигмента, а на стали реализуется катодный процесс. Иначе говоря, благодаря способности частиц цинка катодно поляризовать металл-основу и тем самым предотвращать ее разрушение, осуществляется *протекторная защита* стали;

3) за счет образования и накопления в порах пленки нерастворимых соединений цинка наступает *гидроизолирующая стадия защиты*, обеспечивается барьерная защита основного металла.

Именно подобное представление процессов, протекающих в ЦНП при воздействии коррозионной среды, объясняет эффек-

тивную катодную защиту в местах нарушения целостности ЦНП в отличие от изолирующих ЛКП, благодаря чему металл-основа в дефекте не корродирует.

Для реализации катодной защиты металла-основы ЦНП необходимо выполнение нижеследующих условий.

1. Металлический пигмент должен иметь в исследуемых условиях более электроотрицательный стационарный потенциал, чем железо. В этом случае металл-пигмент способен длительное время поставлять электроны железу (защищаемой основе). Этому условию удовлетворяют магний, алюминий и цинк. Алюминиевая пудра из-за наличия на поверхности частиц оксидной пленки и слоя смазки неспособна к электрохимической защите. Ее положительное влияние в противокоррозионных покрытиях сводится к обеспечению барьерного эффекта. Магниевого порошки находят ограниченное применение из-за их высокой взрывоопасности.

2. Частицы пигмента должны иметь металлический (электронный) контакт с железом, для того чтобы электроны переходили от цинка к железу. В действительности лишь небольшая доля частиц цинка может касаться стальной основы, поэтому для эффективного использования остальных частиц требуется наличие металлического контакта между частицами пигмента.

Для выяснения наличия контакта между частицами необходимо рассмотреть структуру ЦНП, представляющую собой хаотически расположенные частицы цинкового порошка в полимерном связующем (рис. 2.1).

Для анализа образующейся структуры удобно воспользоваться *кластерной моделью* (рис. 2.2), в соответствии с которой возможны три варианта расположения частиц, а именно их принадлежность одному из видов кластеров:

А — бесконечный кластер, имеющий выход на поверхность, определяющий сквозную проводимость и обеспечивающий реализацию протекторного механизма защиты сразу после контакта с коррозионной средой;

В — кластеры, контактирующие с металлом-подложкой, но не выходящие на поверхность, начинают влиять на коррозион-

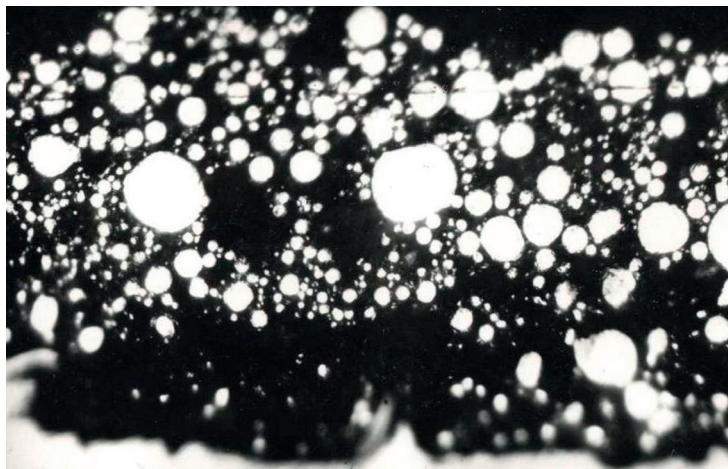


Рис. 2.1. Микрофотография поперечного сечения шлифа этилсиликатного ЦНП, содержащего 95 %_{мас} цинка (увеличение $\times 1000$)

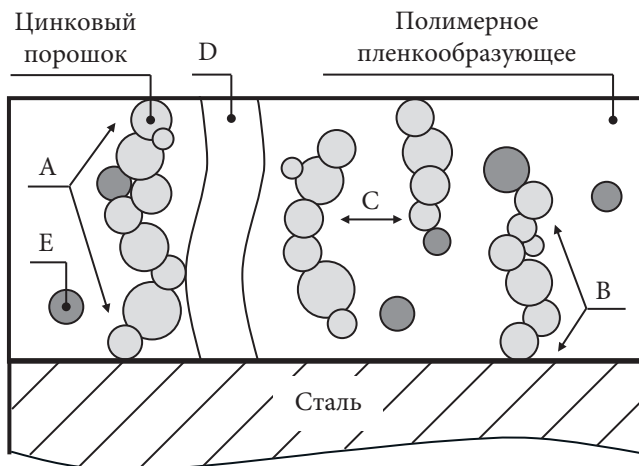


Рис. 2.2. Кластерная модель ЦНП: кластеры (А, В, С) и поры (D, E)

ный процесс по мере проникновения коррозионной среды внутрь покрытия;

С — «висячие» кластеры, не имеющие контакта с металлом-подложкой и потому не участвующие в работе гальванопар.

Таким образом, для обеспечения электрического контакта большая часть цинкового порошка должна принадлежать бесконечному кластеру А, что обеспечивается, прежде всего, его высокой концентрацией в покрытии.

3. Для замыкания электрической цепи в микрогальваническом элементе цинк-железо должен присутствовать ионный проводник между катодными и анодными участками. Роль такого проводника может выполнять вода, содержащая даже небольшие количества солей или кислот. При высыхании пленкообразователя его объем уменьшается и в пленке образуются поры и пустоты. При проникновении влаги в поры покрытия возникает электролитический контакт между двумя металлами.

С учетом вышеизложенного ЦНП обладают рядом *преимуществ*:

- широкое применение для защиты от коррозии благодаря сочетанию изолирующего и электрохимического механизмов защиты;
- способность обеспечивать защиту металла-основы в случае нарушения целостности покрытия в местах трещин и разрушений;
- эффективность в солевом растворе и атмосферных условиях.

Совершенствование ЦНП идет в направлении уменьшения в них цинковой пыли и введения других неорганических пигментов.

При сочетании цинковой пыли со свинцовым пигментом (сурриком) происходит следующее. В результате сдвига потенциала стали цинком в отрицательную область происходит ускоренное восстановление свинца. В результате к моменту, когда цинк перестает действовать как протектор, на поверхности стали имеется достаточно плотный слой свинца, который продолжает защищать подложку от коррозии по пассивирующему механизму.

Добавление к цинковой пыли алюминиевой пудры в биметаллических грунтовках позволяет уменьшить проницаемость коррозионно-активных агентов через ЛКП.

Различают *три основных случая* использования цинкового порошка в качестве пигмента:

1) при нанесении основного покрытия. Если ЦНП используется в качестве покрытия общего назначения, то оно может наноситься в несколько слоев. Толщина слоя зависит от типа пленкообразователя и условий эксплуатации и составляет в среднем $50 \div 75$ мкм;

2) в качестве межоперационных грунтов или подслоя для последующего нанесения ЛКП. В этом случае цинкнаполненная композиция входит в состав комбинированной системы противокоррозионной защиты, где выполняет роль подслоя с электрохимическим защитным эффектом;

3) для противокоррозионной защиты проката. При контакте цинка со стальной основой возникают микрогальванические элементы, в которых цинк анодно растворяется, а сталь поляризуется катодно.

Для выполнения своей защитной функции отдельные компоненты ЦНП должны отвечать определенным требованиям.

2.3.1. Факторы, влияющие на защитные свойства ЦНП

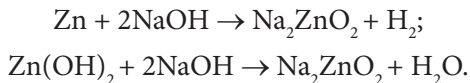
Природа полимерного связующего

В зависимости от природы пленкообразователя (связующего) ЦНП условно делят на две группы:

- 1) неорганические;
- 2) органические.

К *неорганическим* пленкообразователям относятся жидкие стекла $\text{Me}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ (силикаты натрия, калия и лития), представляющие собой водные растворы неорганических полимеров, свойства которых определяются подвижностью и гидратацией катионов щелочного металла и разветвленностью полимерных кремнекислородных анионов. Отличительной особенностью неорганических ЦНП является химическое взаимодействие входящих в них компонентов. Процесс взаимодействия цинка и гидроксида цинка

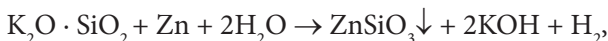
со связующим сложен и может быть представлен реакциями взаимодействия со щелочью:



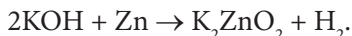
Щелочь образуется в водных растворах силикатов в результате гидролиза:



Кроме того, цинк может взаимодействовать с силикатами щелочных металлов:



а затем



В ходе этих реакций образуются нерастворимые в воде силикаты цинка, а из-за снижения содержания щелочи в системе в осадок выпадает полимерная кремниевая кислота. Нерастворимые соединения образуют на поверхности частиц цинка изолирующую пленку, которая снижает электрохимическую активность пигмента и защитные свойства покрытий.

В условиях хорошей смачиваемости поверхности стальной подложки возможна хемосорбция силикатов, что приводит к последующему образованию силикатов железа:



Считается, что защитное действие неорганических ЦНП на основе натриевого жидкого стекла обусловлено не только протекторным эффектом, но и образованием на стали нерастворимых барьерных слоев силикатов железа и цинка. Слой силикатов железа способствует улучшению адгезии покрытия к стальной основе. Кроме того, силикат натрия является хорошим ингибитором коррозионного процесса на стали в пресной воде.

Особое место между неорганическими и органическими ЦНП занимают *составы на основе алкилсиликатов*. Они состоят из не полностью гидролизированных силикатов эфиров гликоля от этила до гексила. Наиболее известны и широко применяются краски на основе этилсиликата (частично гидролизированный тетраэтоксисилан).

Экологически безопасными являются водорастворимые этилсиликатные композиции, однако такие покрытия отличаются хрупкостью и плохой адгезией к стали.

Наиболее распространены этилсиликатные краски на основе органических растворителей. Их недостаток — горючесть, так как растворителями являются этиловый спирт или ацетон.

К *преимуществам* этилсиликатных ЦНП на основе органических растворителей по сравнению с жидкими стеклами относятся:

- малое время сушки;
- возможность безвоздушного нанесения;
- более высокая защитная способность.

Этилсиликатное связующее взаимодействует с цинком, но менее активно, чем силикаты щелочных металлов, и, следовательно, меньше пассивирует металлический цинк. Наличие межфазного железоцинксиликатного слоя на границе сталь — этилсиликатное ЦНП предупреждает распространение подпленочной коррозии.

Для эффективного взаимодействия стальной подложки с пленкообразователем цинксиликатные краски необходимо наносить на специально подготовленную поверхность. Наиболее приемлемым способом подготовки основы является механическая очистка струйными аппаратами: дробеструйная или пескоструйная обработка с обеспечением небольшой шероховатости поверхности (оптимально 30÷50 мкм). По мнению некоторых исследователей, толщина покрытий может быть значительно меньше максимальных пиков шероховатости благодаря способности ЦНП защищать оголенные участки основы по механизму протекторного действия. Последнее обстоятельство является важным преимуществом ЦНП в сравнении с обычными ЛКМ изолирующего типа.

В качестве *органических* пленкообразователей применяют хлорированный и изомеризованный каучуки, различные синтетические смолы (эпоксидные, эпоксифирные, алкидные, фенольные, полиуретановые и др.), сополимеры винилхлорида и винилацетата.

К *преимуществам* ЦНП с органическими пленкообразователями относятся:

- быстрота нанесения и отверждения;
- менее жесткие требования к подготовке поверхности, чем перед нанесением цинксиликатных покрытий. Например, полистирольные ЦНП способны обеспечить катодную защиту при нанесении как на очищенную стальную поверхность, так и на покрытую ржавчиной. Частицы цинка могут иметь контакт с металлом-основой и через слой ржавчины, хотя менее эффективный, чем в случае подготовленной поверхности. Условием таких контактов является пористый (прерывистый) характер слоя ржавчины.

Некоторыми исследователями были высказаны предположения, что различные по природе связующие отличаются по величине пористости, а также по степени взаимодействия поверхности цинковых частиц с молекулами пленкообразующего вещества.

В качестве параметра, характеризующего влияние пленкообразователя на свойства красок, принято использовать *степень смачиваемости* связующим поверхности частиц пигмента. Если в процессе высыхания пленки пигмент и связующее практически не взаимодействуют, то наблюдаемый эффект называют *псевдосмачиваемостью*. Когда взаимодействие связующего с частицами пигмента протекает по механизму адсорбции или даже хемосорбции, то говорят об *эффективной смачиваемости*. Цинкнаполненные покрытия, связующее которых характеризуется псевдосмачиваемостью, имеют более высокую электрохимическую активность и более низкий изолирующий эффект. Покрытия с внутренним эффективным смачиванием отличаются хорошей гидроизоляцией, но менее выраженными электрохимическими свойствами.

Понятие смачиваемости используется только для сравнительной оценки свойств конкретных ЦНП, в результате чего одно и то же связующее может характеризоваться по-разному.

Металл-пигмент

Для обеспечения эффективной защиты металла-основы от коррозии частицы цинкового порошка в составе ЦНП должны быть электрохимически однородны, чтобы исключить образование микрогальванических элементов между ними и возникновение питтинговой коррозии в самом покрытии. Основные требования, предъявляемые к цинковому порошку для цинконаполненных грунтовок, сформулированы в ISO 3549:1995.

Порошки цинка получают двумя методами:

1) конденсацией паров дистилляционного цинка в ректификационных колоннах;

2) распылением расплавленного цинка струей сжатого воздуха.

Первый метод позволяет получить менее окисленные порошки, в основном с частицами сферической формы. Порошки цинка, полученные распылением, имеют преимущественно чешуйчатую форму.

Эффективность катодной защиты металла-основы зависит от формы и размера частиц металла-пигмента.

Размер частиц пигмента

В органических ЦНП чаще применяют цинковый порошок с частицами сферической формы размером от 1 до 5 мкм, а в отдельных случаях до 10 мкм.

Дисперсность цинкового порошка оказывает влияние на защитные свойства покрытия. Электрическое сопротивление ЦНП с металлургической цинковой пылью (сферическая форма частиц) повышается с уменьшением размера частиц. Уменьшение дисперсности частиц цинка до $1\div 3$ мкм обуславливает повышение начального потенциала окрашенных образцов и быстрое его облагораживание, что свидетельствует о снижении защитных свойств покрытий. Поэтому использование ультратонкой цин-

ковой пыли приводит к необходимости повышать содержание пигмента в сухой пленке.

Получение наиболее отрицательного потенциала, характеризующего высокие защитные свойства покрытий, возможно при применении более крупного порошка, но при этом снижается укрывистость и увеличивается седиментация.

В цинксиликатных покрытиях и грунтовках рекомендуется использовать порошок цинка, состоящий из частиц со средним размером $5 \div 10$ мкм. Использование мелких частиц цинка в таких композициях нежелательно, так как в результате взаимодействия силикатного связующего с цинком происходит образование на поверхности частиц химических соединений и уменьшение объема металлического цинка в отдельной частице, что приведет к снижению протекторных свойств композиции в целом.

В качестве оптимального размера частиц цинкового порошка считается диапазон $2 \div 10$ мкм.

Форма частиц цинка

Разветвленная структура частиц способствует лучшему контакту частиц между собой и стальной основой. Поэтому использование в качестве пигмента электролитических цинковых порошков с дендритной структурой позволяет получать ЦНП с лучшими защитными свойствами по сравнению с композициями, в состав которых входит металлургическая цинковая пыль, состоящая из сферических частиц меньшего размера.

Однако электролитические порошки цинка не нашли практического применения в качестве пигментов в ЦНП. Отчасти это связано с тем, что получить дендритные частицы размером менее 10 мкм в процессе промышленного электролиза сложно, требуются дополнительные операции по размолу порошка и отсеvu мелких фракций.

Цинкнаполненные покрытия с частицами цинка чешуйчатой формы устойчивы к седиментации, обладают хорошей укрывистостью, эластичностью и повышенной электрохимической защитой вследствие развитой поверхности пигмента. Однако они

интенсивно растворяются. Это приводит к тому, что максимальную продолжительность катодной защиты обеспечивают частицы цинка сферической формы, а наилучшую барьерную защиту — частицы чешуйчатой формы. К недостаткам цинкового порошка чешуйчатой формы относят его плохую совместимость с двухкомпонентными эпоксидными связующими, а также сложность и энергоемкость производства, поскольку такие частицы получают размолом крупного порошка в мельницах.

Иногда используют порошок цинка комбинированного состава: чешуйчатые частицы цинка и сферические в соотношении 20 : 80 или 10 : 90.

Порошок цинка должен иметь однородный гранулометрический состав. Неоднородность гранулометрического состава может привести к различию потенциала между частицами разных размеров, что вызовет образование микрогальванических элементов внутри покрытия.

Химический состав частиц цинка

Существуют различные точки зрения на влияние примеси алюминия.

Увеличение содержания алюминия в цинковом порошке вызывает частичную пассивацию цинка, что приводит к росту омического сопротивления покрытий и ухудшению их защитных свойств.

Алюминий, вводимый в цинк как легирующая добавка, устраняет анодную поляризацию цинка. В присутствии алюминия пленка продуктов коррозии получается рыхлой, непрочной, не вызывающей сдвига потенциала в область положительных значений.

Примеси *металлов группы железа* (никель, железо, кобальт), а также *свинец* вызывают образование плотной, прочно удерживающейся пленки гидроксида и основных солей цинка, что снижает протекторные свойства пигмента.

Такие примеси, как *германий, мышьяк, сурьма, селен и теллур*, снижают перенапряжение разряда водорода и тем самым вызывают более интенсивное растворение цинка. Однако быстрое растворение

цинка приведет к образованию большого количества его нерастворимых соединений и ускорит наступление гидроизолирующей стадии защиты, что, в свою очередь, предотвратит дальнейшее вытравливание цинка.

Повышенное содержание оксида цинка понижает коррозионную стойкость ЦНП, вызывает быстрое пожелтение и загустение красок на основе силикатов.

В качестве пигмента для протекторных грунтовок в России используется высокодисперсный цинковый порошок, получаемый методом испарения — конденсации (ПЦВД). Основные характеристики порошка представлены в табл. 2.1.

Таблица 2.1

Химический состав порошка цинка

Цинк металлический, % _{мас}	Оксид цинка, % _{мас}	Примеси, % _{мас}			
		Свинец	Железо	Кадмий	Медь
≥ 96	≤ 4	≤ 0,013	≤ 0,005	≤ 0,004	≤ 0,001

Содержание пигмента

Важно установить оптимальное содержание пигмента в композиции, необходимое для обеспечения контакта частиц пигмента между собой и с основой. Согласно металлографическим исследованиям, при увеличении концентрации цинка в ЦНП растет число контактов между частицами и отдельных частиц с основой. Образование сплошных цепочек из частиц цинка повышает электронную проводимость покрытий.

Несмотря на то, что общепринятым является мнение о необходимости высокой концентрации пигмента для обеспечения эффективной катодной защиты, было замечено, что при очень высоком содержании пигмента раньше происходит образование вздутий на поверхности покрытий, ухудшаются адгезионные свойства.

Содержание пигмента в ЦНП зависит от природы пленкообразователя и удельной поверхности частиц цинка. Содержание порошка цинка в органических покрытиях должно быть выше (85÷90 %_{мас}),

чем в неорганических (не менее 75 %_{мас}), что связано с различной проводимостью двух классов пленкообразователей и с различной смачиваемостью пигмента связующим.

При использовании порошка цинка, имеющего сферическую форму частиц, эффективная защита стали обеспечивается при содержании пигмента 80÷95 %_{мас}, а применение электролитического порошка позволяет снизить содержание цинка в ЦНП до 70÷80 %_{мас}. Рекомендуемое содержание цинка в сухой пленке для чешуйчатых частиц составляет 76÷77 %_{мас}, что также ниже по сравнению с содержанием частиц сферической формы.

В целом данные о влиянии концентрации пигмента на свойства ЦНП основаны на качественных результатах коррозионных испытаний (время появления пятен ржавчины на поверхности покрытия) или на сравнении отдельных параметров (стационарного потенциала, омического сопротивления), часто не имеющих однозначной интерпретации.

2.3.2. Методы определения свойств ЦНП

2.3.2.1. Денсиметрические свойства

К денсиметрическим свойствам ЦНП относятся такие важнейшие технические характеристики, как *плотность* и *пористость*. Цинкнаполненное покрытие представляет собой сложную по структуре многофазную систему, в которой металлические частицы цинка случайным образом распределены в плохопроводящем связующем. Поэтому их денсиметрические свойства зависят от природы связующего и степени его взаимодействия с частицами пигмента.

При известной плотности покрытия можно оценить *теоретический расход* ЦНП при нанесении слоя краски заданной толщины, а с учетом коэффициентов использования ЦНП для различных методов окраски — рассчитать *практический расход* композиции. От величины пористости покрытия зависят защитные свойства материала.

Определение плотности

Плотность ЦНП является одним из важных денсиметрических свойств, которое используется для оценки объемной доли пигментной части, пор и т. п. Плотность цинкнаполненных композиций определяется методом *жидкостной пикнометрии*, для которого необходимо:

1) отделить пленку от подложки и измельчить до порошкообразного состояния;

2) подобрать пикнометрическую жидкость, которая хорошо смачивает разнородные компоненты, но не приводит к набуханию пленки (например, 5 %-й раствор моющего средства «Прогресс» или другой ПАВ близкого состава);

3) на аналитических весах взвесить измельченное покрытие (масса P) и колбу с пикнометрической жидкостью (масса G);

4) в ту же колбу, предварительно освобожденную от пикнометрической жидкости и просушенную, высыпать измельченное покрытие, вновь залить пикнометрической жидкостью и взвесить на весах (масса G');

5) найти массу жидкости ($\Delta m_{\text{ж}}$), вытесненной измельченным покрытием:

$$\Delta m_{\text{ж}} = P + G - G',$$

и объем вытесненной жидкости ($\Delta V_{\text{ж}}$) плотностью $\rho_{\text{ж}}$:

$$\Delta V_{\text{ж}} = \Delta m_{\text{ж}} / \rho_{\text{ж}}.$$

Этот объем равен объему ЦНП с известной массой, поэтому плотность полимерной композиции ($\rho_{\text{пк}}$) равна:

$$\rho_{\text{пк}} = \frac{P}{\Delta V_{\text{ж}}} = \frac{P \cdot \rho_{\text{ж}}}{P + G - G'}.$$

На плотность сухих пленок оказывает влияние содержание пигмента в композиции, а также количество слоев. Количество пигмента (γ_{zn}) в полимерной композиции выражают массовой до-

лей цинка, равной отношению массы пигмента (m_{zn}) к массе всей пленки ($m_{\text{пк}}$):

$$\gamma_{\text{zn}} = m_{\text{zn}} / m_{\text{пк}},$$

или объемной долей цинка (x_{zn}), которая равна отношению объема цинкового порошка (V_{zn}) к объему покрытия ($V_{\text{пк}}$):

$$x_{\text{zn}} = \frac{V_{\text{zn}}}{V_{\text{пк}}} = \frac{m_{\text{zn}} \cdot \rho_{\text{пк}}}{\rho_{\text{zn}} \cdot m_{\text{пк}}} = \gamma_{\text{zn}} \cdot \frac{\rho_{\text{пк}}}{\rho_{\text{zn}}}.$$

Видно, что объемная доля цинка в ЦНП зависит от плотности композиции ($\rho_{\text{пк}}$), а значит, и от типа связующего.

Представляет интерес получение аналитической зависимости плотности композиции от содержания цинка.

Если допустить, что пористость пренебрежимо мала, то объем композиции ($V_{\text{пк}}$) является суммой объемов связующего ($V_{\text{поб}}$), пигмента (V_{zn}) и различных добавок ($V_{\text{доб}i}$):

$$V_{\text{пк}} = V_{\text{поб}} + V_{\text{zn}} + \sum_i V_{\text{доб}i} = \frac{m_{\text{поб}}}{\rho_{\text{поб}}^{\text{p}}} + \frac{m_{\text{zn}}}{\rho_{\text{zn}}^{\text{p}}} + \sum_i \frac{m_{\text{доб}i}}{\rho_{\text{доб}i}^{\text{p}}}.$$

В отсутствие добавок уравнение принимает более простой вид:

$$V_{\text{пк}} = V_{\text{поб}} + V_{\text{zn}} = \frac{m_{\text{поб}}}{\rho_{\text{поб}}^{\text{p}}} + \frac{m_{\text{zn}}}{\rho_{\text{zn}}^{\text{p}}}.$$

С учетом выражения для массовой доли цинка можно получить следующее уравнение для плотности пленки:

$$\rho_{\text{пк}}^{\text{ад}} = \frac{\rho_{\text{zn}}^{\text{p}} \cdot \rho_{\text{поб}}^{\text{p}}}{\gamma_{\text{zn}} \cdot \rho_{\text{поб}}^{\text{p}} + (1 - \gamma_{\text{zn}}) \cdot \rho_{\text{zn}}^{\text{p}}}, \quad (2.1)$$

где $\rho_{\text{поб}}^{\text{p}}$ и $\rho_{\text{zn}}^{\text{p}}$ — формальные расчетные параметры, характеризующие плотность пленкообразователя и цинкового порошка в идеальном беспористом покрытии с такой же плотностью, как и в реальном.

Уравнением (2.1) можно пользоваться для прогноза плотности новых составов по известным плотностям отдельных компонентов, если формальные параметры $\rho_{\text{поб}}^p$ и ρ_{Zn}^p не сильно отличаются от известных истинных плотностей пленкообразующего и цинка.

Оценка пористости

Для ЦНП, в отличие от изолирующих покрытий, наличие пор не является признаком дефектности покрытия. Напротив, их наличие обеспечивает доступ электролита, необходимого для работы короткозамкнутого элемента, обеспечивающего катодную защиту стальной основы. Пористость является важным показателем в обеспечении защитных свойств.

В общем случае объемная доля пор представляет собой отношение объема пор к объему полимерной композиции:

$$\beta_{\text{п}} = \frac{V_{\text{пор}}}{V_{\text{пк}}}. \quad (2.2)$$

Методы, используемые для оценки пористости изолирующих ЛКМ, неприменимы для оценки пористости ЦНП, так как последние содержат металлический пигмент.

В общем случае объем пленки включает в себя не только объем всех компонентов композиции, но и объем пор:

$$V_{\text{пк}} = V_{\text{поб}} + V_{\text{Zn}} + \sum_i V_{\text{доб } i} + V_{\text{пор}}. \quad (2.3)$$

С учетом уравнений (2.2) и (2.3) объемная доля пор равна:

$$\beta_{\text{п}} = 1 - \frac{V_{\text{Zn}}}{V_{\text{пк}}} - \frac{\sum_i V_{\text{доб } i}}{V_{\text{пк}}} - \frac{V_{\text{поб}}}{V_{\text{пк}}}.$$

Если представить объемы отдельных компонентов как отношение массы к плотности, а отношения массы соответствующего компонента к массе всей пленки заменить на величину массовой доли, то можно получить выражение для расчета доли пор:

$$\beta_{\Pi} = \rho_{\text{пк}} \cdot \left(\frac{1}{\rho_{\text{пк}}} - \frac{\gamma_{\text{zn}}}{\rho_{\text{zn}}} - \sum_i \frac{\gamma_{\text{доб } i}}{\rho_{\text{доб } i}} - \frac{1 - \gamma_{\text{zn}} - \sum_i \gamma_{\text{доб } i}}{\rho_{\text{поб}}} \right),$$

где $\rho_{\text{доб } i}$, $\rho_{\text{поб}}$ — плотности i -й добавки и пленкообразователя соответственно; $\gamma_{\text{доб } i}$ — массовая доля i -й добавки в покрытии.

В отсутствие каких-либо добавок в композиции получается более простое выражение:

$$\beta_{\Pi} = \rho_{\text{пк}} \cdot \left(\frac{1}{\rho_{\text{пк}}} - \frac{\gamma_{\text{zn}}}{\rho_{\text{zn}}} - \frac{1 - \gamma_{\text{zn}}}{\rho_{\text{поб}}} \right).$$

Такой способ оценки пористости позволяет учесть только долю объема пор, в которые не проникает жидкость при пикнометрическом определении плотности сухой пленки, т. е. долю *закрытых (пузырьковых) пор*.

Долю *открытых и сквозных пор* ЦНП можно определить гравиметрическим методом.

Сухой образец с ЦНП взвешивают на аналитических весах ($M_{\text{сух}}$), а затем замачивают в дистиллированной воде на 15÷20 мин. После этого образец кладут на аналитические весы и через каждые 5 мин фиксируют вес пленки. Скорость испарения воды с внешней поверхности образца больше, чем скорость испарения влаги из пор покрытия. По точке перегиба на кривой изменения массы образца в процессе высыхания определяют массу образца (M^*), в котором водой заполнены поры (рис. 2.3).

Объем пор оценивают как объем воды в порах покрытия:

$$V_{\text{пор}} = \frac{(M^* - M_{\text{сух}})}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}},$$

где $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ — плотность воды.

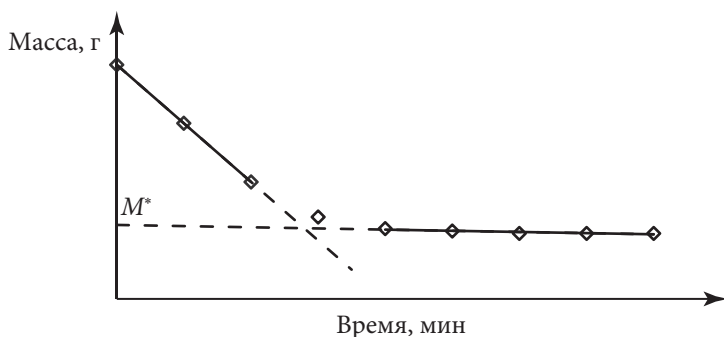


Рис. 2.3. Динамика изменения массы образца с ЦНП в процессе высыхания

Суммарный объем покрытия равен сумме объема полимерной композиции ($V_{\text{пк}}$) плотностью $\rho_{\text{пк}}$ и объема пространства пор ($V_{\text{пор}}$):

$$V_{\Sigma} = V_{\text{пк}} + V_{\text{пор}} = \frac{M_{\text{сух}}}{\rho_{\text{пк}}} + \frac{(M^* - M_{\text{сух}})}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

Тогда доля сквозных и открытых пор может быть рассчитана по формуле:

$$\beta_{\text{п}} = \frac{V_{\text{пор}}}{V_{\Sigma}} = \frac{(M^* - M_{\text{сух}}) \cdot \rho_{\text{пк}}}{M_{\text{сух}} \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}} + (M^* - M_{\text{сух}}) \cdot \rho_{\text{пк}}}.$$

2.3.2.2. Электропроводные свойства

В отличие от изолирующих полимерных покрытий, способность металлонаполненных композиций проводить ток является показателем эффективности их катодно-защитных свойств. Поэтому для выбора оптимального содержания пигмента в известных композициях, а также для прогнозирования защитных свойств новых составов необходимо знать, как влияет на их электропроводность содержание металла-пигмента. Описание электрофизических свойств таких систем является достаточно сложной задачей.

Известны следующие факты о ЦНП:

- 1) они электропроводны;
- 2) их проводимость падает при уменьшении содержания цинка и увеличении толщины покрытия;
- 3) перенос электронов в них осуществляется не только в местах непосредственного контакта частиц пигмента, но и посредством перехода электронов через слой пленкообразующего материала по механизму туннельного эффекта.

Эквивалентная схема импеданса сухой пленки (Z) (рис. 2.4) включает в себя импеданс контакта между частицами цинка ($Z_{\text{кч}} = (R_{\text{кч}}, C_{\text{кч}})$), сопротивление ($R_{\text{св}}$) и емкость ($C_{\text{св}}$) связующего и сопротивление в месте токоподвода ($R_{\text{т}}$).

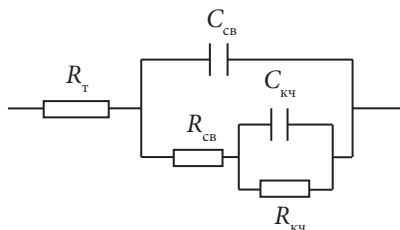


Рис. 2.4. Эквивалентная схема, описывающая поведение сухого ЦНП:

$R_{\text{кч}}, C_{\text{кч}}$ — сопротивление и емкость контакта между частицами цинка;

$R_{\text{св}}, C_{\text{св}}$ — сопротивление и емкость связующего; $R_{\text{т}}$ — сопротивление в месте токоподвода

Величиной, характеризующей электропроводные свойства ЦНП и поддающейся экспериментальному определению, является *сопротивление покрытия* ($R_{\text{пк}}$).

Всего выделяют два *метода определения сопротивления ЦНП*:

- 1) с помощью моста переменного тока;
- 2) на постоянном токе.

Кроме того, методика проведения измерений зависит от текущей органического связующего.

Покрyтия на основе этилсиликатного связующего наносят на одно из оснований стального цилиндрического образца, поверхность которого подвергается предварительной дробеструйной обработке для улучшения адгезии покрытия к основе. Токоподводы из серебряной фольги прижимают к обоим основаниям цилиндра общей винтовой стяжкой. Сопротивление измеряют мостом переменного тока, тип МИЕ, класс 1. Толщину покрытий и пленок измеряют с помощью магнитного толщиномера «Константа К-5».

Органическое связующее на основе полистирола характеризуется большей текучестью по сравнению с этилсиликатным, поэтому при использовании винтовой стяжки в местах контактов происходит продавливание частиц цинка до стальной основы, что вносит значительную ошибку в величину сопротивления. Полистирольные ЦНП наносят на предварительно подготовленную поверхность стальных пластин размером 5 × 10 см. Один токоподвод присоединяется к участку стальной пластины, свободному от покрытия. Для подвода тока к поверхности ЦНП используют медный цилиндр с диаметром основания 7 мм и высотой 8 мм. Основание цилиндра, контактирующее с покрытием, амальгамируют и обновляют перед каждым измерением. Медный цилиндр прижимают к поверхности образца с постоянной силой, равной 5 Н. Для измерения величины сопротивления покрытий используют измерительную цепь постоянного тока в соответствии с ГОСТ 20214–74. Ток задают с помощью потенциостата и регистрируют напряжение на КСП-4. Сопротивление образцов с ЦНП рассчитывают как коэффициент линейного уравнения регрессии зависимости напряжения от тока.

Удельное электрическое сопротивление ЦНП ($\rho_{эл}$) рассчитывают по площади поверхности покрытия (S), контактировавшего с токоподводом, и толщине исследуемой пленки (h):

$$\rho_{эл} = \frac{R_{пк} \cdot S}{h}.$$

Для прогнозирования защитных свойств цинкнаполненных покрытий и композиций представляет интерес оценка зависимости электропроводности от концентрации металла-пигмента.

Все теории, описывающие электропроводность композиционных и металлнаполненных ЛКМ, можно разделить на *три группы*.

1. Теории, основывающиеся на закономерностях механизма переноса заряда в контактирующих фазах. Эти теории учитывают удельные электрические характеристики индивидуальных веществ и особенности химического состава проводящих и непроводящих компонентов.

2. Теории, базирующиеся на методах расчета переходных сопротивлений между частицами. Теории контактной проводимости характеризуются в основном учетом переходных сопротивлений и влиянием на них усилий сжатия, которые определяются условиями формирования композитов и природой связующего.

3. Топологические теории, опирающиеся на определение проводимости как функции характера размещения частиц в пространстве и их формы. Этот подход основан на определении проводимости резко неоднородных сред на основе *теории протекания*.

Металлнаполненные полимерные композиции представляют собой многофазовую систему. Причем отдельные фазы (металл и полимерное связующее) сильно отличаются по величине проводимости.

Электропроводность в низконаполненных композитах определяется в основном распределением и ориентацией наполнителя. Цинкнаполненные полимерные покрытия и пленки по распределению металла-пигмента в связующем относятся к так называемым *статистическим структурам*, поскольку распределение частиц пигмента в связующем носит случайный характер и присутствуют фазы с различной проводимостью.

Электропроводность полимерных композиций резко увеличивается при достижении определенной концентрации проводящего компонента, называемой порогом протекания (рис. 2.5). Данный факт позволяет предположить, что для описания электрофизических свойств ЦНП наиболее общим является третий подход — на основе теории протекания. Именно этот способ является наиболее подходящим для прогноза свойств новых композиционных материалов.

Теория протекания (перколяции) используется для описания свойств систем, состоящих из нескольких фаз, резко отличающихся по проводимости. Согласно ей, при достижении критической концентрации наполнителя (*порога протекания, x_c*) в композитах возникает проводимость по фазе наполнителя вследствие образования *бесконечного кластера* (БК), т. е. разветвленной структуры контактирующих частиц наполнителя. При дальнейшем увеличе-

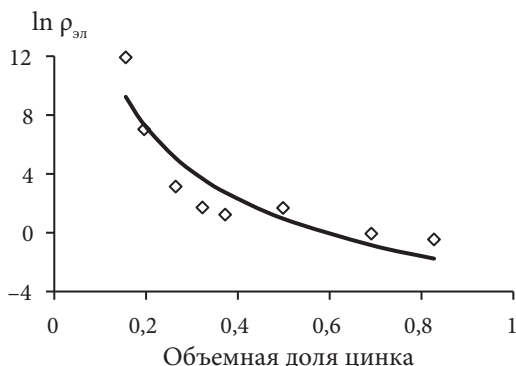


Рис. 2.5. Зависимость удельного сопротивления двухслойных этилсиликатных ЦНП от объемной доли цинка. Средний размер частиц цинка 9,6 мкм. Точки соответствуют экспериментальным данным, кривые — расчет по формуле (2.5)

нии концентрации проводящей фазы БК разрастается, поглощая отдельные мелкие кластеры, в результате чего монотонно увеличивается проводимость системы. Изменение электропроводимости системы (κ) вблизи порога протекания описывается следующими уравнениями:

$$\begin{aligned} \kappa &\approx \kappa_n (x - x_c)^t, & x > x_c; \\ \kappa &\approx \kappa_n (x - x_c)^{-q}, & x < x_c, \end{aligned} \quad (2.4)$$

где t и q — критические индексы проводимости, зависящие от размерности пространства; κ_n и κ_n — проводимости наполнителя и полимерной матрицы соответственно; x — концентрация наполнителя.

Соотношение (2.4) получено в предположении, что при $x > x_c$ плохопроводящая фаза не проводит ток ($\kappa_n = 0$), а при $x < x_c$ падением напряжения на хорошо проводящей фазе можно пренебречь ($\kappa_n \rightarrow \infty$).

На величину порога протекания x_c большое влияние оказывают форма, полидисперсность, возможная преимущественная ориента-

ция частиц наполнителя, а также толщина пленки композиционного материала.

На основе теории протекания выведено уравнение, описывающее зависимость удельного сопротивления от концентрации проводящих частиц:

$$\rho_{\text{эл}} = \rho_0 \cdot \exp\left(\frac{1,73}{n^{1/3} \cdot a_0}\right),$$

где $a_0 = \frac{\hbar}{\sqrt{2 \cdot m_e \cdot E_0}}$ — сопротивление проводящего звена; $\hbar$ — при-

веденная постоянная Планка; m_e — масса электрона; E_0 — энергия переноса электрона между двумя проводящими частицами; n — концентрация проводящих частиц; ρ_0 — сопротивление среды, все узлы которой образуют БК.

Концентрацию частиц n рассчитывают как отношение числа частиц цинка N к объему ЦНП ($V_{\text{пк}}$):

$$n = \frac{N}{V_{\text{пк}}}.$$

Поскольку число частиц можно рассчитать как отношение объема всего пигмента в пленке к среднему объему одной частицы (ϑ_{Zn}), то

$$n = \frac{V_{\text{Zn}}}{\vartheta_{\text{Zn}} V_{\text{пк}}} = \frac{x_{\text{Zn}}}{\vartheta_{\text{Zn}}}.$$

С учетом последнего уравнения выражение для удельного сопротивления выглядит так:

$$\ln \rho_{\text{эл}} = \ln \rho_0 + \frac{1,73}{a_0} \cdot \left(\frac{\vartheta_{\text{Zn}}}{x_{\text{Zn}}}\right)^{1/3}. \quad (2.5)$$

Таким образом, удельное сопротивление ЦНП является функцией объемной доли цинкового пигмента (x_{Zn}) в композиции и среднего диаметра цинковых частиц.

Параметр a_0 определяют как сопротивление проводящего звена, т. е. сопротивление между парой узлов непрерывного кластера.

В связи с тем, что для металлополимерных композиций предполагается туннельная эмиссия электронов, этот параметр может быть интерпретирован как эффективная ширина туннеля или энергетической щели. Для диэлектриков она соответствует примерно $5 \cdot 10^{-19}$ Дж, для полупроводников имеет порядок 10^{-20} Дж, а для металлов принимается равной нулю. Чем меньше ширина энергетической щели, тем больше электронов будут иметь достаточную энергию, чтобы преодолеть этот энергетический барьер, а система в целом будет более электропроводна.

Параметр ρ_0 не равен удельному сопротивлению металлического цинка ($\rho_{\text{эл}}^{\text{Zn}} = 5,96 \cdot 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}$). Эта величина характеризует удельное сопротивление системы, состоящей из частиц цинка, плотно упакованных в связующем. В терминах теории протекания ρ_0 — это сопротивление среды, все узлы которой образуют БК.

2.3.2.3. Электрохимические методы

Оценка коррозионно-защитных свойств и характера поведения ЦНП имеет большое значение для их практического использования и создания новых композиций.

Учитывая электрохимическую природу процессов, происходящих при защите стальной основы цинкнаполненными покрытиями, для изучения механизма коррозионно-защитного действия широко используют:

- 1) постоянноточковые электрохимические методы;
- 2) измерение стационарного потенциала;
- 3) поляризационные исследования.

В зависимости от целей, которые ставит перед собой исследователь, к методам исследования могут быть предъявлены различные требования. Применительно к изучению ЦНП остановимся на двух задачах:

- 1) определение степени защищенности основы в любой произвольный момент времени коррозионных испытаний;
- 2) оценка потенциальной защитной способности исследуемой композиции.

Далее рассмотрим некоторые методы исследования свойств ЦНП.

Потенциометрический метод

Для сравнительной оценки защитных свойств ЦНП достаточно широко используется потенциометрический метод, заключающийся в измерении стационарного потенциала образца с покрытием в процессе его выдержки в агрессивной (коррозионной) среде. Критерием защитных свойств ЦНП является сохранение отрицательного потенциала, близкого к потенциалу цинка в исследуемом растворе. Сдвиг стационарного потенциала в область положительных значений свидетельствует о потере покрытием катодных свойств. Однако факт резкого увеличения потенциала не всегда означает начало коррозии защищаемой основы. Полное растворение пигмента и достижение потенциала растворения железа возможно только для тонких пленок или для пленок с низким содержанием пигмента. В остальных случаях увеличение потенциала в процессе коррозии происходит из-за уплотнения покрытия нерастворимыми соединениями цинка, изолирующими поверхность частиц цинка от агрессивной среды.

Для измерения стационарного потенциала собирают измерительную ячейку, подключенную по двухэлектродной схеме (рис. 2.6). В схеме рабочий электрод — исследуемый образец с ЦНП. В качестве электрода сравнения используют хлоридсеребряный электрод, опущенный в насыщенный раствор KCl. Измерение потенциала осуществляют с помощью высокоомного вольтметра, положительную клемму которого подключают к электроду сравнения, а отрицательную — к рабочему электроду.

Измеренное относительно электрода сравнения значение потенциала ($E_{\text{изм}}$) пересчитывают на шкалу нормального водородного электрода по формуле:

$$E = E_{\text{хсэ}} - E_{\text{изм}},$$

где $E_{\text{хсэ}}$ — потенциал насыщенного хлоридсеребряного электрода сравнения, равный 0,202 В.

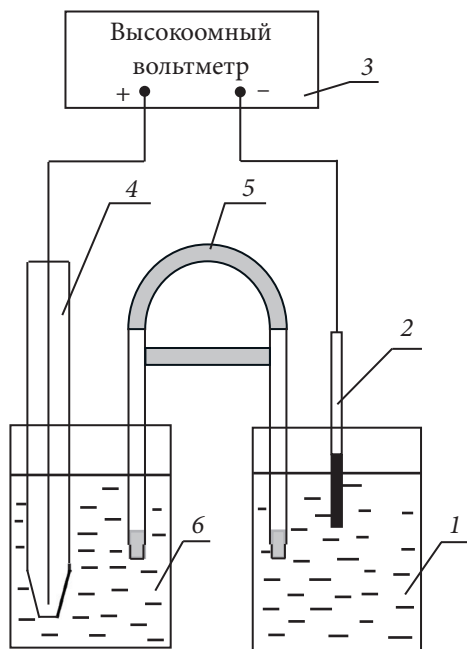


Рис. 2.6. Схема установки для измерения электродного потенциала:

- 1 — стакан с рабочим раствором; 2 — образец с ЦНП;
 3 — высокоомный вольтметр; 4 — хлоридсеребряный электрод
 сравнения; 5 — электролитический ключ, заполненный
 насыщенным раствором KCl; 6 — стакан с насыщенным
 раствором KCl

Измерения стационарного потенциала проводят с интервалом 15 мин в течение 1 ч, после чего образец с покрытием оставляют в стакане с рабочим раствором и повторяют потенциометрические измерения через 3 и 7 суток. Результаты представляют в виде графиков зависимости изменения потенциала во времени (в течение часа, нескольких суток) и анализируют наблюдаемую динамику изменения величины стационарного потенциала со временем.

Использование потенциометрического метода для ЦНП большой толщины позволяет установить продолжительность катодной защиты и наступление гидроизолирующей стадии, которая способна

обеспечивать длительную защиту основы. Однако у данного метода есть ряд *недостатков*:

- по величине потенциала в ходе испытаний нельзя установить, как долго продлится защитная стадия, а фактическая длительность стадии определяется по результатам прямых и продолжительных испытаний;
- анализ поведения ЦНП в процессе естественной коррозии требует длительного времени;
- электрический потенциал является интенсивной характеристикой системы, а потому не позволяет определить «запас» защитных свойств покрытия на какой-либо момент времени.

Несомненный интерес для оценки качества ЦНП представляют методы испытания, в ходе которых за короткое время будут исчерпаны все защитные возможности системы. Такие испытания не позволяют определить, сколько продержится покрытие в реальных условиях эксплуатации (в условиях естественной коррозии), однако такой метод очень удобен при сравнительной оценке защитных способностей различных покрытий.

Поляризационные методы

Поляризационные методы используются многими исследователями для качественной и сравнительной оценки поведения покрытий, но без какой-либо количественной интерпретации полученных результатов. Основным недостатком этих методов является отсутствие критерия, по которому можно было бы судить о прекращении защитной функции покрытия. В частности, величина потенциала зависит не только от природы процесса (т. е. от того, растворяется цинк или уже началось растворение железа), но и от омической составляющей, которая в рассмотренных методах не учитывается.

Для коррозионно-защитного механизма ЦНП характерны две взаимосвязанные стадии. Наличие эффективной катодной защиты приводит к образованию достаточного количества труднорастворимых продуктов растворения цинка, что обеспечивает длительную барьерную стадию защиты. Условием реализации катодной защиты

является не сам факт наличия в покрытии цинка, а существование цепочек из частиц, имеющих контакт с металлом-основой и электролитом. Именно величина этой электрохимически активной поверхности ЦНП представляет интерес как критерий катодно-защитных свойств покрытий.

В качестве сравнительного метода исследования защитных свойств ЦНП можно использовать *модифицированный метод анодной гальваностатической поляризации*. В основу количественных расчетов положен учет омического падения напряжения в электролите и представление о наличии изменяющейся во времени величине активной поверхности пигмента.

Метод анодной гальваностатической поляризации

Суть метода анодной поляризации состоит в том, что окрашенные образцы подвергают выдержке при постоянном анодном токе, под действием которого растворяются частицы цинка, контактирующие друг с другом и со стальной основой, а также имеющие выход к электролиту.

В процессе ионизации частиц цинка происходит образование каналов, заполненных электролитом, а фронт растворения продвигается в глубину покрытия. Поскольку цинконаполненные покрытия характеризуются наличием сквозных и открытых пор, то частицы цинка, расположенные в глубине покрытия, и участки стальной основы в основании пор также подвергаются анодной поляризации. Однако значение потенциала на этих участках меньше по сравнению с потенциалом частиц цинка на внешней поверхности покрытия на величину омического падения напряжения в порах. Вследствие этого скорость растворения металла-основы и частиц цинка в глубине пор незначительна. Структура цинконаполненной композиции представляет собой случайное распределение частиц пигмента в связующем. При внешней анодной поляризации растворению подвергается та часть поверхности частиц цинка, которая одновременно имеет электрический контакт с основой и электролитический контакт со вспомогательным электродом.

Другими словами, растворяются частицы цинка, которые выходят на поверхность и являются составной частью сплошных цепочек, контактирующих с металлом-основой. Процесс растворения можно разделить на три этапа.

На *первом этапе* при поляризации слоя краски происходит растворение поверхностных частиц цинка, которые имели электролитический контакт со средой сразу после погружения образца. Этот момент характеризуется резким смещением потенциала в положительную область. Одновременно происходит разрушение связующего на более глубоко лежащих частицах цинка. В этом случае дополнительно к уже имеющимся образуются новые, открытые для доступа электролита каналы и поверхность растворения постепенно увеличивается, что приводит к уменьшению потенциала.

На *втором этапе* граница растворения продвигается в глубину покрытия. При этом активная поверхность статистически остается постоянной, глубина каналов и пор возрастает, концентрация продуктов растворения в каналах увеличивается, а потенциал постепенно смещается в положительную область.

Третий этап характеризуется пассивацией поверхности активных частиц цинка труднорастворимыми соединениями.

Гальваностатические исследования проводят в электрохимической ячейке с прижимными контактами. С помощью потенциостата стальные образцы с ЦНП поляризуют постоянным анодным током и регистрируют хронопотенциограммы.

Величину заданной плотности тока (i_r) определяют как отношение заданной силы тока к габаритной поверхности образца (S_r). При одной величине тока снимают не менее трех кривых. При этом каждую кривую снимают на новом образце, а электролит меняют перед каждым опытом, чтобы устранить ошибку, связанную с накоплением цинка в растворе.

В отсутствие внешней поляризации потенциал образца с ЦНП близок к стационарному потенциалу цинка в исследуемом растворе, что свидетельствует о наличии электрического контакта между

частицами цинка и стальной основой. На хронопотенциограммах можно выделить *три основных участка* (рис. 2.7):

1) сдвиг потенциала от начального (стационарного) значения в положительную область из-за наличия связующего на поверхности изолирующей пленки;

2) спад потенциала сменяется его стабилизацией и медленным подъемом по мере разрушения пленки и включения новых цепочек цинка в процесс растворения;

3) резкое увеличение потенциала, обусловленное пассивацией поверхности труднорастворимыми продуктами коррозии цинка.

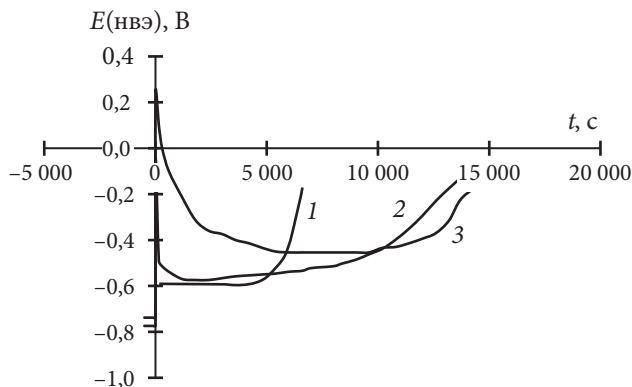


Рис. 2.7. Хронопотенциограммы анодного растворения покрытия ЦИНОЛ при плотности тока 60 А/м^2 .

Содержание цинка в покрытии ($\%_{\text{мас}}$):

1, 2 — 90; 3 — 96. Количество слоев в покрытии:

1, 3 — двухслойное; 2 — трехслойное

Время до наступления пассивного состояния можно назвать «переходным», так как происходит смена механизмов анодного процесса.

Кривые изменения стационарного потенциала окрашенных образцов в условиях естественной коррозии имеют вид, аналогичный хронопотенциограммам анодного растворения. Однако период

активного растворения и «переходное время» на таких кривых существенно больше.

Увеличение поляризующего тока будет приводить к смещению хронопотенциограмм в область положительных значений потенциалов и сокращению времени до пассивации поверхности активных частиц пигмента. Данный факт можно связать с увеличением интенсивности процесса растворения частиц цинка.

Поведение ЦНП в процессе анодной гальваностатической поляризации, а также длительность периода активного растворения (переходное время) зависят от величины тока, содержания частиц цинка в композиции, толщины покрытия (числа слоев) и от свойств металла-пигмента. Время наступления пассивного состояния названо переходным, так как происходит смена механизмов анодного процесса.

Доля активной поверхности ЦНП (θ) является критерием эффективности защитных свойств покрытия, поскольку именно эта часть цинкового пигмента обеспечивает катодную защиту основы в процессе естественной коррозии. Данный параметр можно рассчитать с помощью модели поведения ЦНП при постоянном токе.

Как при внешней анодной поляризации, так и в условиях естественной коррозии растворение цинка лимитируется замедленным разрядом, т. е. скорость анодного растворения цинка (i_{zn}) определяется величиной потенциала на поверхности растворения (E):

$$i_{zn} = i_0 \left[\exp \left(\frac{(1 - \alpha_{zn}) z F}{RT} (E - E_p^{zn}) \right) - \exp \left(- \frac{\alpha_{zn} z F}{RT} (E - E_p^{zn}) \right) \right], \quad (2.6)$$

где α_{zn} — коэффициент переноса ионов цинка; E_p^{zn} — равновесный потенциал цинка в исследуемом растворе.

Плотность тока обмена (i_0^{zn}) и равновесный потенциал зависят от концентрации ионов цинка (c_{zn}):

$$i_0^{zn} = z F k_{s,zn}^{изм} c_{zn}^{1-\alpha_{zn}} St^{\alpha_{zn}}; \quad (2.7)$$

$$E_p^{Zn} = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{Zn} f_{Zn}}{St}, \quad (2.8)$$

где $k_{sZn}^{изм}$ — измеряемая гетерогенная константа скорости разряда ионов цинка; f_{Zn} — коэффициент активности ионов цинка.

После подстановки (2.7) и (2.8) в уравнение (2.6) получаем выражение для плотности тока цинка:

$$i_{Zn} = K'_a \cdot St \cdot \exp\left(\frac{(1 - \alpha_{Zn}) zFE}{RT}\right) - K'_k \cdot c_{Zn} \cdot \exp\left(-\frac{\alpha_{Zn} zFE}{RT}\right), \quad (2.9)$$

где K'_a , K'_k — константы анодной и катодной реакций соответственно:

$$K'_a = zF k_{sZn}^{изм} \cdot f^{\alpha_{Zn}-1} \exp\left(-\frac{(1 - \alpha_{Zn}) zFE^0}{RT}\right);$$

$$K'_k = zF k_{sZn}^{изм} \cdot f^{\alpha_{Zn}} \cdot \exp\left(\frac{\alpha_{Zn} zFE^0}{RT}\right).$$

При анодной поляризации образцов с ЦНП постоянным током (I) поверхность растворения (S), образованная внешними торцами цепочек цинка, отличается от габаритной (S_r), которая включает в себя площадь изолированных поверхностных частиц и площадь, занятую связующим. Поскольку поверхность растворения составляет некоторую долю (θ_p) от габаритной поверхности образца:

$$\theta_p = \frac{S}{S_r}, \quad (2.10)$$

то истинная плотность тока (i_{Zn}) отлична от габаритной (i_r):

$$i_{Zn} = I / S \text{ и } i_r = I / S_r.$$

С учетом (2.10) легко получить соотношение между истинной и габаритной плотностями тока:

$$i_r = \theta_p \cdot i_{Zn}. \quad (2.11)$$

После подстановки в (2.11) выражения для скорости ионизации цинка (2.9) получаем следующее уравнение для габаритной плотности тока:

$$i_r = \theta_p \left[K'_a \cdot St \cdot \exp\left(\frac{(1-\alpha_{Zn})zFE}{RT}\right) - K'_k \cdot c_{Zn} \cdot \exp\left(-\frac{\alpha_{Zn}zFE}{RT}\right) \right]. \quad (2.12)$$

При этом величина потенциала на границе частица цинка — раствор отличается от измеренного потенциала ($E_{изм}$) на величину омического падения напряжения в каналах растворения ($\Delta E_{ом}$):

$$E = E_{изм} - \Delta E_{ом}.$$

Современные потенциостаты позволяют проводить поляризационные измерения с учетом омического падения напряжения, так что $E = E_{изм}$.

Необходимо отметить, что при поляризации электрода большими анодными токами потенциал смещается в положительную область до таких значений, при которых катодная составляющая в уравнении (2.12) будет ничтожно малой. В этом случае правомерно использовать вместо уравнения (2.12) следующее выражение:

$$i_r = \theta_p \cdot K'_a \cdot St \cdot \exp\left(\frac{(1-\alpha_{Zn})zFE}{RT}\right),$$

откуда можно выразить долю активной поверхности растворения ЦНП:

$$\theta_p = \frac{i_r}{K'_a \cdot St \cdot \exp\left(\frac{(1-\alpha_{Zn})zFE}{RT}\right)}. \quad (2.13)$$

Видно, что уравнение (2.13) устанавливает связь между величинами, известными из эксперимента (поляризующий ток, измеряемый потенциал, коэффициент переноса, константа анодной

реакции), и долей активной поверхности растворения ЦНП под постоянным током.

Величина θ_p характеризует площадь сечения ветвей БК в плоскости растворения и зависит от величины поляризующего тока, толщины покрытия (или числа слоев), содержания и свойств пигмента в покрытии. С точки зрения физической природы процесса растворения, величина θ_p характеризует число сквозных цепочек частиц цинка, растворяющихся при поляризации образцов постоянным током.

На основе экспериментальных хронопотенциограмм (рис. 2.7) сотрудниками кафедры технологии электрохимических производств (ТЭХП) был проведен расчет величины θ_p при разном времени растворения ЦНП (рис. 2.8). Доля активной поверхности растет во времени вплоть до наступления пассивации («переходного времени»), характеризующегося снижением θ_p . В рамках теории протекания это объясняется тем, что по мере продвижения границы растворения вглубь покрытия «мертвые» концы БК получают выход к электролиту и постепенно включаются в анодный процесс.

Увеличение поляризующего тока приводит к росту доли активной поверхности растворения и сокращению времени до ее пассивации. Причем зависимость θ_p от величины тока при поляризации покрытий с низкой концентрацией пигмента сохраняется вплоть до переходного времени (рис. 2.8, а). Поляризация высоконаполненных покрытий большими токами приводит к интенсивному растворению цинка и быстрой пассивации активной поверхности, при этом не только уменьшается переходное время, но и рост θ_p прекращается раньше, не достигнув максимально возможных значений (рис. 2.8, б).

Доля активной поверхности растворения под постоянным током в значительной степени определяется величиной кинетических параметров ионизации цинка (коэффициент переноса и анодная константа реакции). При этом известно, что частицы цинка в ЦНП имеют на своей поверхности различные пленки (оксидные, полимерные и т. д.), наличие которых влияет на величину кинетических

параметров. Поскольку точно определить параметры ионизации мелких частиц в реальных условиях невозможно, то расчетные значения θ_p будут содержать некоторую погрешность, но, тем не ме-

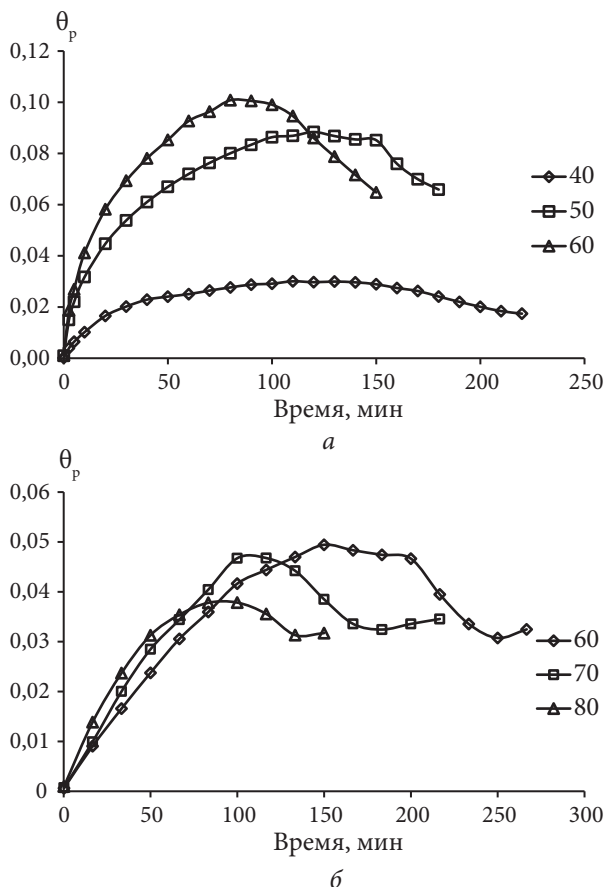


Рис. 2.8. Изменение доли активной поверхности растворения в процессе анодной поляризации полистирольных ЦНП. Количество слоев в покрытии: а — 3; б — 2. Содержание цинка в покрытиях (%_{мас}): а — 90; б — 97. Цифрами на кривых указаны значения габаритной плотности тока в А/м²

нее, могут быть использованы для сравнительной характеристики свойств покрытий.

Таким образом, доля активной поверхности растворения может служить сравнительной характеристикой катодно-защитных свойств покрытия. При этом метод анодной поляризации образцов с ЦНП постоянным током может быть использован для сравнительной оценки протекторных свойств без проведения длительных коррозионных испытаний, в отличие от потенциометрического метода.

Прогнозирование длительности стадии катодной защиты ЦНП

Многостадийный механизм защиты стальной основы цинкнаполненными покрытиями обеспечивает эффективность и длительность их действия в условиях эксплуатации. Нарушение целостности изолирующей пленки связующего приводит к проникновению агрессивной среды в поры покрытия до стальной основы, но при этом создаются условия для катодной защиты. В свою очередь, в результате работы микрогальванопар и растворения частиц пигмента достигается насыщение по ионам цинка электролита в порах и образование нерастворимых соединений, что приводит к пассивации металлических поверхностей в покрытии. Таким образом, все стадии защиты взаимосвязаны.

Прогноз по результатам ускоренных испытаний позволяет определить защитные свойства известных покрытий, а также оценить эти свойства у новых составов красок на стадии их разработки.

При разработке методов ускоренных коррозионных испытаний, кроме поиска способов повышения скорости коррозии, необходим показатель, по которому можно определить состояние системы, т.е. степень защищенности основы. Как было показано выше, характер растворения цинкнаполненных красок в условиях эксплуатации такой же, как при внешней поляризации, меняется лишь интенсивность растворения. В связи с этим в качестве ускоряющего фактора можно выбрать анодную поляризацию образца с ЦНП, а в роли

показателя защитных свойств — «переходное время», характеризующее длительность активного растворения.

Для катодного процесса на поверхности, равнодоступной для диффузии, переходное время (τ) может быть рассчитано по *уравнению Санда*. При анодной гальваностатической поляризации цинка в кислых и щелочных электролитах выполняется постоянство произведения $i\sqrt{\tau_{\text{пас}}} = \text{const}$ (здесь $\tau_{\text{пас}}$ — «переходное время»). В момент времени $\tau_{\text{пас}}$ происходит скачок потенциала, обусловленный накоплением в приэлектродном слое ионов цинка и образованием пленки нерастворимой соли. Диффузионная природа процессов, приводящих к резкому увеличению потенциала, позволяет трактовать время наступления пассивности ($\tau_{\text{пас}}$) в условиях анодного растворения металла как переходное время.

Поскольку в объеме раствора концентрация ионов цинка равна нулю, а в приэлектродном слое в момент пассивации она должна равняться концентрации насыщения, то переходное время анодного растворения можно выразить из уравнения Санда так:

$$\tau = \frac{z^2 F^2 c^2 \pi D}{4i^2}, \quad (2.14)$$

где D — коэффициент диффузии ионов цинка; c — концентрация насыщения по ионам цинка в приэлектродном слое.

Уравнение Санда выведено в предположении, что плотность поляризующего тока остается постоянной величиной, а толщина диффузионного слоя одинакова. Оба эти условия на твердых электродах выполняются лишь приближенно. Активная поверхность растворения окрашенного электрода представляет собой частицы цинка, находящиеся в связующем. При высоком наполнении связующего цинком большинство выходящих на поверхность частиц имеют электрическую связь с основой и поэтому могут быть поляризованы. Изначально проводящие частицы образуют развитый рельеф и находятся на дне более или менее глубоких пор широкого спектра диаметров.

При поляризации общий ток распределяется между частицами, на поверхности которых достигнут достаточный анодный потенциал.

По мере растворения цинка связующее разрушается и образуется новая плоская поверхность. Из стереометрической металлографии известно, что доля фазы в объеме равна площади этой фазы в плоскости шлифа. Таким образом, в статистическом отношении площадь частиц цинка, находящихся на поверхности электрода, в процессе растворения воспроизводится и остается постоянной, поскольку совпадает с объемной долей цинка в покрытии.

При более высокой плотности поляризующего тока активная поверхность увеличивается, прежде всего, в силу более интенсивного разрушения различных изолирующих пленок, в том числе тонких пленок связующего на поверхности частиц пигмента. Кроме того, по мере увеличения габаритной плотности тока площадь возрастает за счет развития рельефа поверхности.

В силу указанных причин использовать уравнение Санда для описания процесса растворения ЦНП возможно при соблюдении определенных условий:

- 1) наличие неровностей не должно привести к существенной корректировке решения диффузионной задачи;
- 2) следует учесть, что величина поверхности тоже является функцией плотности тока.

Непосредственно измерить величину активной поверхности ЦНП, состоящей из отдельных, вкрапленных в связующее частиц металла различного размера и формы, практически невозможно. Гипотетически процесс измерения можно представить в форме подсчета количества квадратов со стороной δ , которые целиком располагаются на участках активной поверхности. Так как спектр размеров участков активной поверхности бесконечно велик, то для оценки поверхности используется *фрактальный подход*, в соответствии с которым площадь зависит от изменяющегося масштаба измерения (δ):

$$S(\delta) = N(\delta) \cdot \delta^2, \quad (2.15)$$

где $N(\delta)$ — число клеток со стороной δ , покрывающих активную поверхность; δ^2 — площадь клетки.

При наличии фрактальных свойств число клеток, покрывающих активную поверхность, будет зависеть от размеров клетки в соответствии с соотношением:

$$N(\delta) = \frac{a}{(\delta/\delta_0)^{D_f}},$$

где a — безразмерная константа пропорциональности, численно равная габаритной площади поверхности поляризуемого образца, $a = S_r / \delta_0^2$; δ_0 — принятая единица измерения масштабного отрезка; D_f — фрактальная размерность, определяющая скорость возрастания фрактального множества при уменьшении масштаба измерения. Если $D_f = 2$, то величина измеряемой поверхности не будет зависеть от размеров клетки (масштаба), а поверхность не будет обладать фрактальными свойствами. Однако если $D_f > 2$, то по мере уменьшения масштаба количество клеток, покрывающих все более мелкие детали поверхности, растет быстрее, чем уменьшается площадь единичной клетки, поэтому измеряемая поверхность будет возрастать.

Возрастание активной поверхности с ростом поляризующего тока можно истолковать как увеличение меры фрактального множества при его измерении с помощью уменьшающегося масштаба. В этом случае масштабный отрезок (сторона квадрата δ) связан обратно пропорциональной зависимостью с плотностью тока. В таком же отношении к плотности тока находится другая линейная величина — *толщина диффузионного слоя*. В свою очередь, толщина диффузионного слоя является критериальным показателем. Чем меньше толщина диффузионного слоя, тем все более мелкие детали поверхности будут оказывать влияние на диффузионную кинетику. Поэтому можно предположить, что изменение масштабного отрезка δ эквивалентно изменению толщины диффузионного слоя и обратно пропорционально налагаемой габаритной плотности тока, т. е.

$$\delta = b / i_p,$$

где b — размерный коэффициент пропорциональности.

В результате ряда преобразований было получено выражение для зависимости площади активной поверхности пигмента от габаритной плотности тока:

$$S = S_r \delta_0^{D_f-2} b^{2-D_f} i_r^{D_f-2}, \quad (2.16)$$

которое позволяет оценить истинную плотность тока по экспериментально определяемым величинам i_r и S_r :

$$i = \frac{i_r S_r}{S}. \quad (2.17)$$

После подстановки (2.16) в (2.17) и простых математических преобразований получаем еще одно выражение для истинной плотности тока:

$$i = i_r^{3-D_f} \cdot \left(\frac{b}{\delta_0} \right)^{D_f-2}. \quad (2.18)$$

Подставив (2.16) в (2.14), выразим переходное время на фрактальной поверхности (τ_ϕ):

$$\tau_\phi = P_\phi i_r^{2D_f-6}, \quad (2.19)$$

где P_ϕ — константа, равная:

$$P_\phi = \frac{z^2 F^2 c^2 \pi D \delta_0^{2D_f-4} b^{4-2D_f}}{4}.$$

Из полученного уравнения (2.19) следует важный вывод о том, что переходное время τ_ϕ как параметр, характеризующий процесс пассивации поверхности, обладает фрактальными свойствами по отношению к масштабному фактору, роль которого выполняет габаритная плотность поляризующего тока.

Переходное время τ_ϕ как мера фрактального множества зависит от масштабного фактора (i_r) в соответствии с так называемым скейлинговым соотношением:

$$\frac{\tau_{\phi 1}}{\tau_{\phi 2}} = \left(\frac{i_{r1}}{i_{r2}} \right)^{2D_f-6}.$$

На основе этого соотношения реализуется способ прогноза продолжительности стадии катодной защиты в условиях естественной коррозии ($\tau_{\text{кор}}$) по значению переходного времени при внешней анодной поляризации, величине фрактальной размерности и габаритной коррозионной плотности тока ($i_{\text{кор.г}}$):

$$\tau_{\text{кор}} = \tau_{\phi} \left(\frac{i_{\text{кор.г}}}{i_{\text{г}}} \right)^{2D_f - 6} \quad (2.20)$$

Таким образом, анализ процессов, происходящих на окрашенных электродах при наложении постоянного тока, позволил получить количественное соотношение между переходным временем при анодной поляризации и длительностью протекторной стадии в условиях естественной коррозии.

Для определения фрактальной размерности D_f удобно представить зависимость переходного времени от габаритной плотности тока (2.19) в двойных логарифмических координатах в соответствии с уравнением:

$$\ln \tau_{\phi} = \ln P_{\phi} + (2D_f - 6) \cdot \ln i_{\text{г}}$$

График в координатах $\ln \tau_{\phi} - \ln i_{\text{г}}$ представляет собой прямую линию с тангенсом угла наклона $(2D_f - 6)$, по которому можно найти D_f .

Для многослойных этилсиликатных и полистирольных ЦНП с содержанием пигмента $90 \div 97 \%_{\text{мас}}$ фрактальная размерность, установленная по графику зависимости $\ln \tau_{\phi}$ от $\ln i_{\text{г}}$, составляет $2,1 \div 2,6$.

Большую сложность представляет экспериментальное определение габаритной коррозионной плотности тока $i_{\text{кор.г}}$ на окрашенных образцах, так как процесс коррозии протекает в порах покрытия.

При оценочном расчете скорости растворения цинка в условиях естественной коррозии предполагается, что катодом микрогальванопары является защищаемый металл (сталь) в основании пор (S_{Fe}). Боковая поверхность пор (S_{Zn}), образованная частицами цинка, служит анодом. В каждой отдельной гальванопаре анодный ток растворения цинка (I_{Zn}) равен сумме катодных токов восста-

новления водорода (I_{H}) и кислорода (I_{O_2}), а потенциалы цинка (E_{Zn}) и железа (E_{Fe}) отличаются на величину падения напряжения в электролите ($\Delta E_{\text{ом}}$):

$$I_{\text{Zn}} = I_{\text{H}} + I_{\text{O}_2}, \quad (2.21)$$

$$E_{\text{Fe}} - E_{\text{Zn}} = \Delta E_{\text{ом}}. \quad (2.22)$$

Предполагается, что анодом является вся боковая поверхность поры радиусом r_n и глубиной h , равной толщине покрытия. Поэтому площадь растворения цинка в поре равна боковой площади цилиндра:

$$S_{\text{Zn}} = 2\pi r_n h.$$

Основание поры представляет собой катод микрогальванопары, поэтому площадь растворения стальной основы принимается равной площади окружности радиусом r_n :

$$S_{\text{Fe}} = \pi r_n^2.$$

В условиях естественной коррозии скорость растворения цинка невелика и ее можно описать уравнением замедленного переноса заряда с учетом прямой и обратной реакций:

$$i_{\text{Zn}} = K_{\text{a}}^{\text{Zn}} \cdot \text{St} \cdot \exp\left(\frac{(1 - \alpha_{\text{Zn}}) z F E_{\text{Zn}}}{RT}\right) - K_{\text{к}}^{\text{Zn}} \cdot c_{\text{Zn}} \cdot \exp\left(-\frac{\alpha_{\text{Zn}} z F E_{\text{Zn}}}{RT}\right). \quad (2.23)$$

В условиях естественной коррозии на поверхности частиц пигмента, помимо процесса разряда-ионизации цинка (i_{Zn}), может происходить процесс разряда ионов водорода из молекул воды и восстановление молекулярного кислорода из воздуха. При расчете суммарного тока растворения нужно учитывать скорости всех этих реакций:

$$I_{\text{Zn}} = (i_{\text{Zn}} - i_{\text{H}}^{\text{Zn}} - i_{\text{O}_2}^{\text{Zn}}) S_{\text{Zn}}, \quad (2.24)$$

где i_{H}^{Zn} — плотность тока разряда ионов водорода на цинке; $i_{\text{O}_2}^{\text{Zn}}$ — плотность тока восстановления кислорода на цинке.

После подстановки (2.24) в (2.21) получаем выражение для тока в микрогальванопаре:

$$(i_{\text{Zn}} - i_{\text{H}}^{\text{Zn}} - i_{\text{O}_2}^{\text{Zn}}) S_{\text{Zn}} = (i_{\text{H}}^{\text{Fe}} + i_{\text{O}_2}^{\text{Fe}}) S_{\text{Fe}}. \quad (2.25)$$

При достаточно отрицательном стационарном потенциале, характеризующем процесс коррозии, скорость разряда ионов водорода ничтожно мала, а вклад реакции восстановления водорода можно рассчитать следующим образом:

$$i_{\text{H}}^{\text{Zn}} = F \cdot k_{\text{sH}}^{\text{Zn}} \cdot c_{\text{H}} \cdot \exp\left(-\frac{\alpha_{\text{H}} F E_{\text{Zn}}}{RT}\right),$$

где $k_{\text{sH}}^{\text{Zn}}$ — гетерогенная константа скорости разряда ионов водорода на цинке.

Восстановление кислорода происходит в условиях диффузионных ограничений, причем толщина диффузионного слоя равна глубине поры h :

$$i_{\text{O}_2} = \frac{z F D_{\text{O}_2} c_{\text{O}_2}}{h}.$$

Скорость процесса разряда ионов водорода на катодных участках микрогальванопар зависит от потенциала стальной основы (E_{Fe}) в соответствии с уравнением:

$$i_{\text{H}}^{\text{Fe}} = F \cdot k_{\text{sH}}^{\text{Fe}} \cdot c_{\text{H}} \cdot \exp\left(-\frac{\alpha_{\text{H}} F E_{\text{Fe}}}{RT}\right),$$

где $k_{\text{sH}}^{\text{Fe}}$ — гетерогенная константа скорости разряда ионов водорода на железе.

Падение напряжения в электролите приближенно оценивают по закону Ома:

$$\Delta E_{\text{ом}} = \frac{I_{\text{Zn}} h}{2 \kappa_n S'} = \frac{(I_{\text{H}} + I_{\text{O}_2}) h}{2 \kappa_n S'},$$

где κ_n — удельная электропроводность раствора в поре;
 $S' = \sqrt{S_{\text{Zn}} S_{\text{Fe}}}$ — средняя геометрическая площадь поперечного се-

чения, по которому протекает коррозионный ток. Расстояние между анодным и катодным участками принимают равным половине глубины поры ($h/2$).

Окончательно получаем:

$$\Delta E_{\text{ом}} = \frac{(i_{\text{H}}^{\text{Fe}} + i_{\text{O}_2}^{\text{Fe}}) S_{\text{Fe}} h}{2\kappa_n \sqrt{S_{\text{Zn}} S_{\text{Fe}}}}. \quad (2.26)$$

Уравнение (2.22) с учетом (2.24) можно переписать в следующем виде:

$$E_{\text{Fe}} - E_{\text{Zn}} = \frac{(i_{\text{H}}^{\text{Fe}} + i_{\text{O}_2}^{\text{Fe}}) S_{\text{Fe}} h}{2\kappa_n \sqrt{S_{\text{Zn}} S_{\text{Fe}}}}. \quad (2.27)$$

Решение системы уравнений (2.25) и (2.27) позволяет найти потенциалы цинка и железа в условиях естественной коррозии, а затем по уравнению (2.23) — скорость растворения цинка (i_{Zn}).

Для расчета габаритной плотности коррозионного тока ($i_{\text{кор.г}}$) можно принять в первом приближении, что число микрогальванических элементов при естественной коррозии равно числу сквозных пор на единице площади поверхности ЦНП (n). Тогда:

$$i_{\text{кор. г}} = I_{\text{Zn}} n.$$

Зная такие величины, как $\tau_{\text{ф}}$, D_{f} и естественную коррозионную плотность тока $i_{\text{кор.г}}$, можно спрогнозировать момент наступления гидроизолирующей стадии защиты в условиях естественной коррозии по уравнению (2.20).

На кафедре ТЭХП был проведен расчет «переходного времени» для однослойного этилсиликатного покрытия с содержанием цинка 95 %_{мас} в условиях естественной коррозии в растворе 3 % NaCl (рН = 7,0). Кинетические параметры процессов ионизации цинка и разряда ионов водорода были определены экспериментально методом стационарных поляризационных кривых в растворе 3 % NaCl в присутствии измельченного органического связующего. Удельную

электропроводность электролита определяли с помощью моста переменного тока. Значения диффузионных параметров для кислорода были взяты $D_{O_2} = 1,88 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ и $c_{O_2} = 0,277 \text{ моль/м}^3$.

По результатам расчетов значения стационарных потенциалов анодных участков цинка и катодных участков железа практически совпали и составили $-0,78874 \text{ В}$ и $-0,78873 \text{ В}$ соответственно. Ток коррозии в отдельном микрогальваническом элементе равен $2,63 \cdot 10^{-9} \text{ А}$. Количество микроэлементов, равное числу сквозных пор на единице поверхности $((4 \div 8) \cdot 10^6 \text{ м}^{-2})$, и их средний размер (10 мкм) были определены металлографическим методом. С учетом сквозной пористости пленки габаритная плотность коррозионного тока составила $0,011 \text{ А/м}^2$. Для однослойного этилсиликатного покрытия по величине фрактальной размерности ($D_f = 2,4 \pm 0,1$) и значению «переходного времени» ($\tau_\phi = 2580 \text{ с}$) при искусственной поляризации образца габаритной плотностью тока 10 А/м^2 был рассчитан по уравнению (2.27) момент наступления гидроизолирующей стадии в условиях коррозии, составивший 112 суток.

Момент наступления гидроизолирующей стадии в эксперименте определялся по резкому увеличению $E_{\text{ст}}$ образца и соответствовал $110 \div 150$ суткам с начала испытаний. Следует также отметить, что если бы не были учтены фрактальные свойства поверхности, то расчетный момент наступления гидроизолирующей стадии по результатам искусственных испытаний оказался бы равным 36 090 суток (99 лет).

Таким образом, фрактальный подход открывает возможности использования скейлинговых соотношений для масштабирования продолжительности коррозионных испытаний и оценки их соответствия (по длительности) реальным процессам.

Оценка доли активной поверхности ЦНП методом импедансной спектроскопии

Цинкнаполненные композиции на основе полимерных связующих представляют собой неоднородные по структуре и свойствам системы. Нерегулярность структуры связана со случайным распре-

делением частиц цинка в связующем, а также с полидисперсностью частиц. Кроме того, поверхность образцов с ЦНП неоднородна по электрическим и электрохимическим свойствам. Такая неоднородность связана как с отличием физических свойств полимерной матрицы, металла-основы и частиц пигмента, так и с неоднородными свойствами отдельных частиц цинка в покрытии (частицы цинка могут быть покрыты оксидными пленками, тонкой пленкой полимерного связующего, продуктами взаимодействия связующего с пигментом). Энергетическая неоднородность поверхности ЦНП приводит к отличию в электрохимическом поведении различных участков электрода.

На поверхности стального электрода с ЦНП в электролите могут протекать следующие реакции:

- растворение электрохимически активных частиц цинка;
- растворение цинка через оксидную пленку или пленку полимерного связующего на поверхности частиц;
- восстановление кислорода на поверхности частиц цинка, расположенных на внешней границе покрытие — раствор.

Измеряемый импеданс отражает всю совокупность явлений, и разделить их в общем случае невозможно. Вместе с тем в определенных моменты коррозионных испытаний (или в некоторой частотной области) один из процессов оказывается преобладающим. В таком случае оценка параметров этого процесса через соответствующий элемент эквивалентной схемы оказывается правомерной.

Для описания физико-химических процессов, происходящих при коррозионной защите цинкнаполненными композициями, можно использовать эквивалентную схему на рис. 2.9, учитывающую вклад импеданса плохопроводящей полимерной пленки и электрохимически активных участков электрода в величину импеданса всего образца.

Параметр θ в эквивалентной схеме на рис. 2.9 характеризует долю поверхности, на которой протекает электрохимический процесс, т. е. долю активной поверхности пигмента. Именно на этой части поверхности возникает двойной электрический слой (элемент C_{dl})

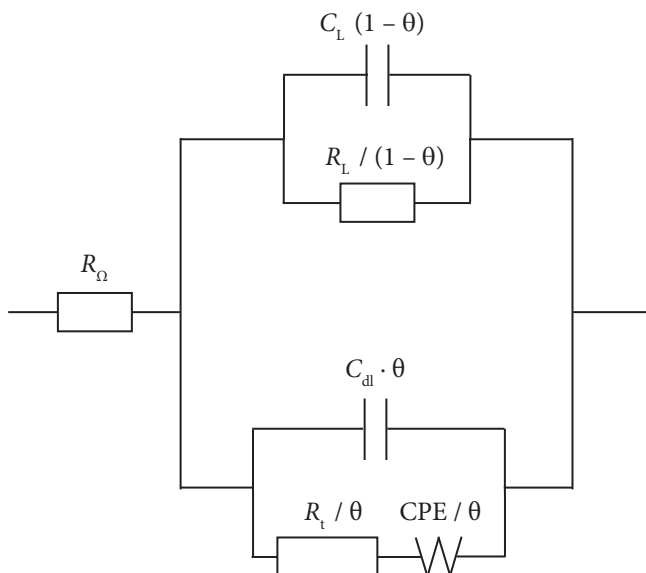


Рис. 2.9. Эквивалентная схема электрохимического поведения ЦНП в электролите:

θ — доля активной поверхности ЦНП; R_Ω — сопротивление электролита вне покрытия; R_L , C_L — активная и емкостная составляющие импеданса неактивной поверхности $(1 - \theta)$;

C_{dl} — емкость двойного электрического слоя;

R_t — сопротивление переноса заряда;

CPE — элемент постоянной фазы

и протекает электрохимическая реакция. При этом сопротивлению переноса заряда соответствует элемент R_t , а массопереносу или адсорбционным явлениям, связанным с фрактальными свойствами слоя, — элемент постоянной фазы CPE, который учитывает шероховатость ЦНП, а также неоднородность свойств и структуры покрытий. Импеданс элемента постоянной фазы (Z_{CPE}) определяется по уравнению:

$$Z_{CPE} = K(j\omega)^{-p},$$

где K — фактор пропорциональности; p — экспоненциальный показатель, определяющий фазовое отклонение.

Величины C_L и R_L в эквивалентной схеме на рис. 2.9 представляют, соответственно, емкостную и активную составляющие импеданса неактивной поверхности $(1 - \theta)$. Величина R_Ω соответствует сопротивлению электролита вне покрытия.

Для проведения импедансных измерений готовят образцы с нанесенными ЦНП и прижимную ячейку с полыми цилиндрами (рис. 2.10).

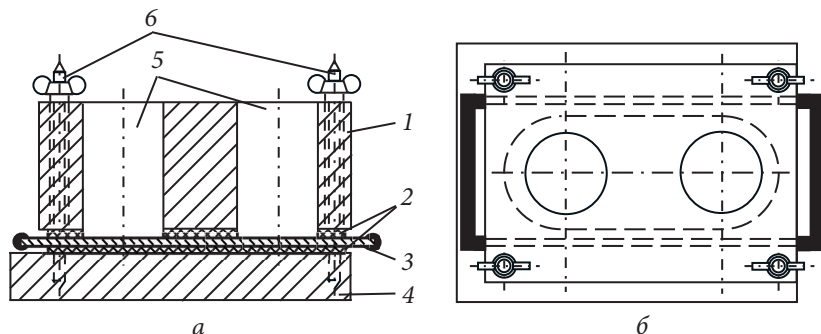


Рис. 2.10. Конструкция прижимной ячейки

для измерения импеданса на виде сбоку (а) и сверху (б):

- 1 — брусок из органического стекла; 2 — два слоя химически стойкой резины;
3 — образец с ЦНП; 4 — подставка из текстолита или органического стекла;
5 — полые цилиндры; 6 — шпилька

Подготовка измерительной ячейки состоит из следующих шагов:

- 1) закрепить образец в ячейке;
- 2) в полые цилиндры ячейки залить рабочий раствор;
- 3) опустить вспомогательный электрод (платиновая лопаточка и пр.) в электролит так, чтобы он был максимально приближен, но не касался окрашенной поверхности;
- 4) выдержать подготовленную измерительную ячейку в течение $0,5 \div 1$ ч.

Далее ячейку подключают к измерительной установке или мосту переменного тока двумя контактами: вспомогательным электродом и участком образца с удаленным покрытием. Импедансные измере-

ния проводят при стационарном потенциале в широком диапазоне частот (от 0,01 до 10^5 Гц).

После проведения измерений образец с покрытием помещают в стакан с тем же рабочим раствором и повторяют импедансные измерения через несколько суток или недель.

Экспериментальные данные (Ом) пересчитывают на удельные характеристики ($\text{Ом} \cdot \text{см}^2$) с учетом того, что рабочая поверхность электрода равна площади сечения полого цилиндра. Результаты измерений представляют в виде диаграмм Найквиста — графиков в координатах мнимой части комплексного сопротивления ($-Z''$) от вещественной (Z'). Затем находят параметры эквивалентной схемы (рис. 2.9) для аппроксимации годографа ЦНП.

Расчет элементов эквивалентной схемы осуществляют в среде пакета Microsoft Excel путем минимизации функционала:

$$\min_{b \in B} \Phi = \sum_i \left[\left(\frac{C_i - \hat{C}_i}{C_i} \right)^2 + \left(\frac{R_i - \hat{R}_i}{R_i} \right)^2 \right]$$

на множестве векторов $b = \{R_\Omega, C_L, R_L, C_{dl}, R_p, K, p, \theta\}$.

Здесь C_i и R_i — емкость и сопротивление, измеренные при i -й частоте; $\hat{C}_i$ и $\hat{R}_i$ — емкость и сопротивление при i -й частоте, рассчитанные при определенных значениях $R_\Omega, C_L, R_L, C_{dl}, R_p, K, p, \theta$.

Суммирование ведется по всем частотам, на которых проводились измерения импеданса (C_i и R_i). При расчете $\hat{C}_i$ и $\hat{R}_i$ используют известные в электротехнике преобразования для получения импеданса сложной цепи. Комплексные величины в преобразованиях представлены в тригонометрической форме.

Проводимость (адмиттанс) электрохимически неактивной поверхности в эквивалентной схеме (рис. 2.9) может быть вычислена по уравнению:

$$\frac{1}{Z_L} = \left(\frac{1}{R_L} + j\omega C_L \right) (1 - \theta),$$

а проводимость активных участков $\left(\frac{1}{Z_F}\right)$ учитывает импеданс собственно электрохимической реакции (Z_t) и емкость двойного слоя в соответствии с соотношением:

$$\frac{1}{Z_F} = \frac{1}{Z_t} + j\omega C_{dl}\theta,$$

где

$$Z_t = R_t + Z_{CPE} = R_t + K(j\omega)^{-p}. \quad (2.28)$$

Известно, что

$$(j)^{-p} = \left[\cos\left(-\frac{\pi p}{2}\right) + j \cdot \sin\left(-\frac{\pi p}{2}\right) \right],$$

поэтому в выражении для импеданса постоянной фазы можно выделить вещественную и мнимую части:

$$Z_{CPE} = K \cdot \omega^{-p} \cdot \cos\left(\frac{\pi p}{2}\right) - j \cdot K \cdot \omega^{-p} \cdot \sin\left(\frac{\pi p}{2}\right). \quad (2.29)$$

С учетом (2.29) выражение (2.28) принимает следующий вид:

$$Z_t = \frac{1}{\theta} \cdot \left[R_t + \frac{K}{\omega^p} \cdot \cos\left(\frac{\pi p}{2}\right) - j \cdot \frac{K}{\omega^p} \cdot \sin\left(\frac{\pi p}{2}\right) \right].$$

Проводимость образца с ЦНП $\left(\frac{1}{Z_{пк}}\right)$ определяется как сумма

проводимостей электрохимически активных и неактивных участков:

$$\frac{1}{Z_{пк}} = \frac{1}{Z_L} + \frac{1}{Z_F}.$$

С учетом сопротивления электролита вне покрытия получаем следующее выражение для импеданса исследуемой ячейки:

$$\hat{Z} = R_{\Omega} + \frac{R_L \cdot AZ \cdot DZ}{DZ^2 + BZ^2} - j \cdot \frac{R_L \cdot AZ \cdot BZ}{DZ^2 + BZ^2},$$

где

$$AZ = \left[R_t + \frac{K}{\omega^p} \cdot \cos\left(\frac{\pi p}{2}\right) \right]^2 + \left[\frac{K}{\omega^p} \cdot \sin\left(\frac{\pi p}{2}\right) \right]^2;$$

$$BZ = R_L \cdot \left[AZ \cdot \omega \cdot (C_L \cdot (1 - \theta) + C_{dl} \cdot \theta) + \theta \cdot \frac{K}{\omega^p} \cdot \sin\left(\frac{\pi p}{2}\right) \right];$$

$$DZ = AZ \cdot (1 - \theta) + R_L \cdot \theta \cdot \left(R_t + \frac{K}{\omega^p} \cdot \cos\left(\frac{\pi p}{2}\right) \right).$$

Известно, что сопротивление переноса заряда R_t обратно пропорционально плотности тока (i) электрохимической реакции при заданном потенциале электрода:

$$R_t = \frac{RT}{(1 - \alpha)zFi}.$$

В случае ЦНП i характеризует скорость коррозии, т.е. плотность тока ионизации цинка при работе гальванопары цинк — сталь.

Расчет параметров эквивалентной схемы, проведенный на кафедре ТЭХП по результатам измерений импеданса свежеприготовленных образцов с этилсиликатными и полистирольными покрытиями, не подвергавшихся коррозии, показал, что увеличение содержания частиц цинка в покрытиях приводит к уменьшению сопротивления (R_L) и некоторому росту емкости (C_L) полимерной пленки связующего, а также к росту доли активной поверхности в покрытиях.

Значения степенного показателя p свидетельствуют о том, что элемент постоянной фазы моделирует для этилсиликатных покрытий неоднородность диффузионного импеданса ($p = 0,5 \pm \varepsilon$, $0 < \varepsilon < 0,1 \div 0,2$), а для полистирольных покрытий с содержанием цинка 97 и 93 %_{мас} — распределенную емкость ($p = 1 - \varepsilon$, $0 < \varepsilon < 0,1 \div 0,2$). Различие в физическом смысле параметра элемента постоянной фазы для двух типов образцов, не подвергавшихся коррозии, может быть следствием того, что степень взаимодействия

частиц цинка с этилсиликатным и полистирольным связующим различна. При химическом взаимодействии частиц цинка с этилсиликатным связующим пограничный слой неотделим от цинка и представляет значительное диффузионное сопротивление для проникновения ионов от поверхности частицы в раствор. При использовании полистирольного связующего, хорошо смачивающего цинк, между частицами образуются тонкие пленки, которые при пропускании переменного тока ведут себя подобно емкости, т. е. не проводят фарадеевский ток.

Величины сопротивления переноса заряда (R_i) для всех исследованных покрытий были близки, так как в качестве пигмента в покрытиях использовался порошок цинка одинаковой чистоты, а состав раствора в пленке был постоянным.

Необходимо отметить разницу между параметрами θ и θ_p . Доля активной поверхности растворения (θ_p) определяется по модели гальваностатического поведения ЦНП и характеризует поверхность активных частиц пигмента в плоскости растворения. Измерения импеданса проводятся при стационарном потенциале, поэтому доля активной поверхности (θ) включает в себя поверхность всех частиц в объеме покрытия, имеющих доступ к электролиту и участвующих в коррозионно-защитном процессе. Тем не менее оба параметра могут быть использованы для количественной оценки катодно-защитных свойств ЦНП: θ_p — при проведении ускоренных испытаний, а параметр θ — в случае, когда требуется неразрушающий метод оценки.

В процессе коррозии происходит увеличение сопротивления и уменьшение емкости пленки связующего (неактивной поверхности), а также уменьшение доли активной поверхности вследствие уплотнения покрытия продуктами коррозии. Плотность коррозионного тока при этом меняется незначительно, так как характеризует скорость процесса на активной поверхности цинка.

Таким образом, расчет по эквивалентной схеме (рис. 2.9) позволяет удовлетворительно описать поведение образцов ЦНП с разными связующими в процессе коррозии. Значение параметров экви-

валентной схемы и их изменение при воздействии коррозионной среды соответствуют природе физических процессов, происходящих в ЦНП. В практическом отношении это означает, что метод импедансной спектроскопии можно использовать для определения доли активной поверхности как характеристики катодно-защитных свойств ЦНП без разрушения исследуемых образцов.

Вопросы и задания для самоконтроля

1. Дайте определения лакокрасочным покрытиям и лакокрасочным материалам.
2. Назовите основные составляющие лакокрасочных материалов.
3. Какие факторы определяют защитные свойства лакокрасочных покрытий?
4. Опишите основные способы защиты стальных деталей металлическими пигментами.
5. Перечислите стадии защитного действия цинкнаполненными покрытиями.
6. Какие факторы влияют на защитные свойства цинкнаполненных покрытий?
7. Опишите методы определения плотности и пористости цинкнаполненных покрытий.
8. Что можно использовать в качестве критерия для сравнительной оценки защитных свойств покрытий? Как можно определить эти критерии?

3. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ САМОРАСТВОРЕНИЯ НА МАГНИИ И ЕГО СПЛАВОВ ПРИ АНОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ

Сплавы магния характеризуются высокими показателями прочности и жесткости при относительной легкости (примерно в полтора раза легче алюминия), хорошими литейными свойствами и высокой способностью к поглощению вибрации. Благодаря этим свойствам они являются ценными конструкционными материалами. Кроме того, магний и его сплавы обладают наиболее отрицательным электродным потенциалом среди металлов, используемых в технике, этим обусловлено их широкое применение в качестве анодных материалов при протекторной защите стальных сооружений от коррозии и в химических источниках тока.

Одной из серьезных проблем, возникающих при использовании магния, является его сравнительно высокая скорость саморастворения (коррозии) как в условиях естественной коррозии, так и анодной поляризации. В связи с этим анодный выход по току составляет около 150 %. Непроизводительные потери, вызванные самопроизвольным растворением, снижают эффективность использования сплавов магния в качестве анодного материала, уменьшая их срок эксплуатации.

Одним из показателей эффективности действия протекторов является *токоотдача*, т. е. величина электрической энергии с единицы массы протектора. Различают теоретическую и практическую токоотдачи. При этом для активных металлов, подверженных саморастворению при анодной поляризации, эти величины не совпадают.

Практическую токоотдачу ($T_{\text{прак}}$) определяют опытным путем, анодно растворяя исследуемый металл или сплав под током малой величины (I):

$$T_{\text{прак}} = \frac{I \cdot t}{m}, \text{ Кл/кг.}$$

Теоретическая токоотдача ($T_{\text{теор}}$) для чистого металла в соответствии с законом Фарадея равна:

$$T_{\text{теор}} = \frac{z \cdot F}{A_{\text{Me}}}.$$

В случае оценки теоретической токоотдачи сплава необходимо учитывать состав сплава, а также принципиальную возможность растворения его компонентов в процессе защитного действия протектора. Если защищаемым металлом является железо, то одновременно с магнием будут растворяться компоненты сплава, величина стандартных потенциалов которых меньше, чем потенциал железа. Из табл. 3.1 видно, что при анодной поляризации сплавов совместно с магнием будут растворяться алюминий, цинк и марганец. Тогда удельная теоретическая токоотдача сплава ($T_{\text{спл}}$) рассчитывается следующим образом:

$$T_{\text{спл}} = F \cdot \sum_{i=1}^k \frac{x_i \cdot z_i}{A_{\text{Me}i}},$$

где x_i — массовая доля i -го компонента в сплаве; k — количество компонентов в сплаве.

Вследствие интенсивного саморастворения при анодной поляризации значение теоретической токоотдачи для сплавов магния намного больше значения практической токоотдачи (табл. 3.2).

Для оценки эффективности протекторов рассчитывают *коэффициент использования протектора* (η):

$$\eta = \frac{T_{\text{прак}}}{T_{\text{теор}}}.$$

Таблица 3.1

**Состав протекторных сплавов магния и стандартные
потенциалы отдельных компонентов**

Марка сплава	Содержание компонентов в сплаве магния x_p , % _{мас}							
	Mg	Al	Zn	Mn	Fe	Cu	Ni	Si
AZ-63	91,013	5,7	2,82	0,46	0,002	0,0004	0,0006	0,004
МП-1	90,96	6,0	2,72	0,31	0,002	0,0006	0,0006	0,004
E^0 , В	-2,36	-1,66	-0,76	-1,18	-0,44	0,337	-0,25	-0,84
z	2	3	2	2	2	2	2	4

Для сплавов магния коэффициент полезного использования составляет $0,43 \div 0,6$ в растворе 3 % NaCl, т. е. почти половина металла не участвует в процессе протекторной защиты.

Таблица 3.2

**Удельная практическая токоотдача и коэффициент полезного
использования протектора (сплавов магния)**

Марка сплава	$T_{\text{прак}}'$ А · ч / кг	$T_{\text{теор}}'$ А · ч / кг	η
МП-1	951,93	2 210,7	0,43
МП-2 с дегазацией	991,88	2 206,3	0,45
AZ-63	1 108,55	2 205,2	0,50
AZ-63 с дегазацией	1 329,84	2 203,6	0,60

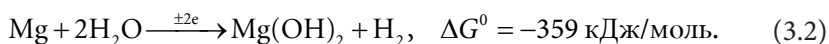
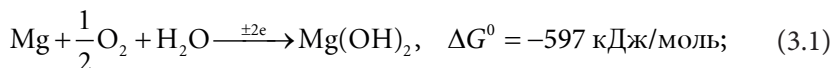
Чтобы попытаться минимизировать непроизводительные потери, необходимо, прежде всего, понимать механизм процессов, обуславливающих аномальное поведение магния в условиях анодной поляризации.

Одним из способов снижения потерь металлов является введение в состав сплава легирующих компонентов. Альтернативным способом защиты является применение ингибиторов коррозии. Сложность выбора ингибитора заключается в том, что он должен обеспечивать снижение скорости коррозии путем торможения катодной реакции, не оказывая существенного влияния на процесс

ионизации магния. На эффективность действия ингибитора значительное влияние оказывает состав среды, в которой протекает растворение металла, поскольку воздействие ингибиторов на металлы происходит в условиях конкурирующей адсорбции между агрессивными ионами среды и введенными в нее ингибиторами.

3.1. Растворение магния в условиях естественной коррозии

Изменение энергии Гиббса реакций электрохимической коррозии магния в стандартных условиях равно:

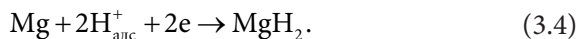
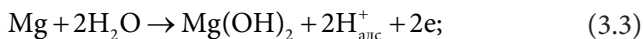


С точки зрения термодинамики электрохимическая коррозия чистого магния может протекать в водных растворах как с водородной (3.2), так и с кислородной деполяризацией (3.1). Однако вследствие отрицательного потенциала магния скорость реакции восстановления водорода значительно выше скорости восстановления молекулярного кислорода, разряд которого происходит на предельном токе из-за ограниченной растворимости кислорода в водных растворах. Поэтому коррозия магния и его сплавов протекает преимущественно с водородной деполяризацией по уравнению (3.2).

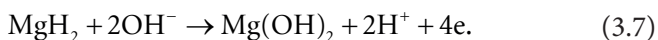
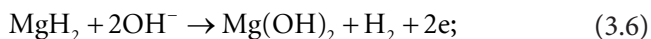
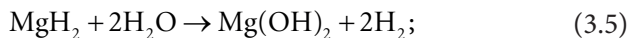
Величина стационарного потенциала и плотность коррозионного тока зависят от кинетики сопряженных процессов, состояния поверхности металла, его структуры, температуры, состава, свойств среды и т. д. Стационарный потенциал магния в зависимости от характера коррозионной среды изменяется от $-0,6 \text{ В}$ в растворах щелочей до $-1,4 \text{ В}$ в нейтральных растворах NaCl .

В обычных условиях поверхность магния покрыта пассивными пленками, состав и свойства которых (прочность, пористость и т. д.) зависят от среды, в которой протекает коррозия. Так, на воздухе поверхность магния частично покрыта оксидом, который в присутствии воды медленно переходит в гидроксид. В других средах возможно образование солевых пленок. В целом коррозионная активность магния определяется растворимостью и пористостью поверхностной пленки в той или иной среде. Например, образование фторида магния в плавиковой кислоте или гидроксида магния в растворах щелочей предохраняет металл от дальнейшей коррозии вследствие полной пассивации поверхности. В естественных условиях коррозия протекает через пассивную пленку в местах ее нарушения, поэтому магний растворяется неравномерно, с образованием язв, раковин или питтингов.

Саморастворение магния в условиях нарушения пассивного состояния (например, в присутствии анионов Cl^- в щелочных растворах) идет преимущественно в местах депассивации. На активной поверхности возможно непосредственное взаимодействие металла с водой с образованием адсорбированного иона водорода (3.3), который вследствие термодинамической неустойчивости восстанавливается до гидрида (3.4), тем самым усиливая саморастворение магния:



Гидрид магния может накапливаться в ходе электролиза на поверхности металла, если скорость его образования (3.4) выше скорости химического (3.5) или электрохимического ((3.6), (3.7)) разложения:



Наводораживание магния, степень которого можно охарактеризовать количеством MgH_2 , является причиной снижения механической прочности и способствует *выкрашиванию*, или *дезинтеграции*, мелких частиц магния в раствор.

Присутствие в растворе анионов хлора Cl^- способствует образованию дополнительной активной поверхности, а тем самым и росту тока саморастворения. При повышении концентрации Cl^- наводораживание усиливается из-за увеличения площади активных участков.

Большое влияние на стационарный потенциал и интенсивность коррозионных процессов оказывают состав и свойства агрессивной среды. Известно, что с увеличением pH скорость коррозии уменьшается вследствие образования нерастворимых пленок $\text{Mg}(\text{OH})_2$ на поверхности металла, и при $\text{pH} = 11 \div 12$ коррозия почти прекращается. Однако в присутствии агрессивных ионов магний активен даже в щелочных растворах. Депассивацию магния можно объяснить вытеснением кислорода с поверхности металла адсорбированными ионами Cl^- . Увеличение концентрации ионов Cl^- приводит к повышению скорости коррозии и вероятности гидридообразования в нейтральных и щелочных средах ($\text{pH} \geq 7,25$). При малых значениях pH растворение становится более равномерным и протекает без образования гидроксида.

Скорость саморастворения при анодной поляризации определяется активирующей способностью электролита и в зависимости от природы аниона в растворе увеличивается в ряду: CH_3COO^- , SO_4^{2-} , I^- , F^- , Br^- , Cl^- . Наводораживание магния возрастает в ряду: F^- , CH_3COO^- , SO_4^{2-} , I^- , Br^- , Cl^- . В случае коррозии сплавов магния в растворах электролитов при интенсивной депассивации (в присутствии Cl^- , Br^- , I^-) также наблюдается дезинтеграция мелких частиц магния в раствор.

Природа катиона не влияет на кинетику катодной реакции, но оказывает существенное влияние на анодный процесс — в хлоридсодержащих средах в присутствии катионов Ca^{2+} скорость коррозии магния ниже по сравнению с раствором, содержащим Na^+ , как при комнатной, так и при повышенной температуре.

Интенсивность коррозионных процессов зависит от состава сплава. Поскольку коррозия магния протекает преимущественно с водородной деполяризацией, то введение в состав сплава металлов, имеющих низкое перенапряжение водорода (железо, медь, никель), понижает его коррозионную устойчивость вследствие образования микрогальванопар, в которых магний выступает анодом.

3.2. Явление отрицательного разностного эффекта при анодном растворении магния

При анодной поляризации магния и его сплавов одновременно с фарадеевским процессом растворения под действием внешнего тока происходит растворение магния вследствие протекания интенсивных коррозионных процессов, сопровождающихся выделением водорода. При повышении анодного тока увеличиваются интенсивность процессов саморастворения и количество выделяющегося газа. Аномальное увеличение интенсивности выделения водорода на некоторых металлах с ростом анодного тока получило название *отрицательного разностного эффекта* (ОРЭ).

Понять суть разностных эффектов можно путем анализа катодной и анодной поляризационных зависимостей для магния в растворе, в котором отсутствуют его катионы, например в растворе 3 % NaCl. В таких растворах на катоде протекает процесс восстановления водорода, а на аноде — окисление магния. В соответствии с законами электрохимической кинетики при смещении потенциала в сторону более электроположительных значений скорость анодной реакции ионизации увеличивается, а катодной реакции восстановления — падает. При этом количество газообразного водорода, выделяющегося в условиях анодной поляризации (V_{H}^i), должно быть меньше, чем количество водорода, выделяющегося на металле в отсутствие внешнего тока (V_{H}^0). То есть разность

$$\Delta V = V_{\text{H}}^0 - V_{\text{H}}^i$$

имеет *положительное значение* и называется *положительным разностным эффектом* (ПРЭ), или просто *разностным эффектом* (РЭ).

Поскольку объем выделившегося водорода напрямую связан с силой тока по первому закону Фарадея, то можно выразить разностный эффект как разницу коррозионного тока ($I_{\text{кор}}^0$) и тока в условиях анодной поляризации ($I_{\text{кор}}^i$):

$$\Delta I_{\text{кор}} = I_{\text{кор}}^0 - I_{\text{кор}}^i.$$

Описанная закономерность наблюдается для большинства металлов, таких как железо и цинк.

Тем не менее на некоторых металлах при смещении потенциала от стационарного значения в положительную область наблюдается увеличение скорости выделения газообразного водорода, а значит, и скорости саморастворения. В теории коррозии это явление получило название отрицательного разностного эффекта, поскольку величина $\Delta I_{\text{кор}}$ принимает *отрицательное значение*. Отрицательный разностный эффект характерен для металлов, склонных в обычных условиях покрываться пассивными пленками, в том числе и для магния.

Отрицательный разностный эффект сопровождается аномально высокой скоростью растворения металла по сравнению со скоростью, рассчитанной по закону Фарадея для обычной валентности катиона, поэтому в литературе встречается понятие *эффективной валентности*, формально удовлетворяющей закону Фарадея:

$$n_{\text{эф}} = \frac{A_{\text{Ме}} It}{mF}.$$

Величина $n_{\text{эф}}$ для многих магниевых сплавов находится в диапазоне 1,3÷1,9.

Величина разностного эффекта зависит от природы раствора и от наличия в металле примесей. Тем не менее в настоящее время в теории коррозии нет единого мнения относительно причины возникновения ОРЭ и механизма коррозии магния в условиях анодной поляризации.

3.3. Теории, объясняющие явление отрицательного разностного эффекта

Существует несколько теорий, объясняющих аномальное увеличение количества выделяющегося водорода при анодной поляризации металла:

- 1) пленочная теория;
- 2) теория дезинтеграции;
- 3) теория стадийности реакции растворения;
- 4) совместное протекание химической и электрохимической коррозии.

Все вышеперечисленные теории не противоречат, а скорее дополняют друг друга, поскольку механизм реакций, приводящих к возникновению ОРЭ, очень сложен и многообразен.

В соответствии с *пленочной теорией* ОРЭ является следствием частичного нарушения пассивной пленки на металле, усиливающегося с ростом тока. В результате такого разрушения обнажаются новые участки поверхности, на которых становится возможным непосредственное взаимодействие атомов металла с водой (уравнение (3.3)), что и является причиной ОРЭ. Данный факт подтверждался увеличением емкости двойного слоя на магнии с ростом анодной плотности тока.

В средах, содержащих галогенид-анионы, явление ОРЭ объясняли подвижным равновесием между процессом взаимодействия магния с водой с образованием оксида магния и процессом разрушения этого оксида вследствие воздействия галогенид-ионов либо формированием и растворением солевой пленки.

Главным недостатком пленочной теории является то, что она не объясняет, почему в результате разрушения оксидной пленки усиливается выделение водорода на металле. В данной теории не связывают напрямую количество выделяющегося водорода с величиной активной поверхности.

Авторы *теории дезинтеграции металлов* предполагали, что, попадая в раствор в результате дезинтеграции, частицы магния

подвергаются коррозионному разрушению с выделением водорода. С ростом плотности тока и увеличением интенсивности растворения металла может происходить усиление дезинтеграции и, как следствие, увеличение потерь металла. Подтверждением теории дезинтеграции может служить факт выделения водорода на магниевом аноде в растворе, которое длится в течение нескольких минут после прекращения анодной поляризации.

Необходимо отметить, что частицы, попавшие в раствор в результате дезинтеграции, подвергаются интенсивному саморастворению. При этом в теле электрода после выкрашивания мелких частиц остаются участки активной поверхности, свободные от пассивных пленок, которые тоже взаимодействуют с водой с выделением водорода. Таким образом, разделить коррозию основного металла и коррозию дезинтегрированных частиц невозможно, как и принять в качестве единственной причины ОРЭ увеличение дезинтеграции мелких частиц в раствор с ростом анодного тока.

В соответствии с *теорией стадийности реакции растворения* в процессе анодного растворения магния возможно образование одновалентных ионов Mg^+ :



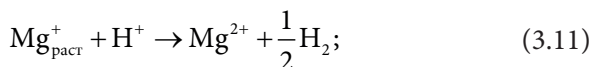
которые затем могут окисляться до Mg^{2+} под действием внешнего тока:

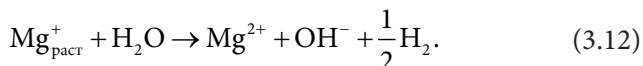


и переходить в раствор:



В растворе возможно окисление ионов одновалентного магния в результате взаимодействия с компонентами среды:





Замедленной стадией процесса является ионизация магния с образованием адсорбированного иона $\text{Mg}_{\text{адс}}^{+}$ (уравнение (3.8)), а скорости двух последующих параллельных реакций (3.9) и (3.10) не зависят непосредственно от состояния поверхности. С ростом анодного тока повышаются скорость ионизации магния (3.8) и концентрация ионов одновалентного магния в растворе (3.10), взаимодействие которых с компонентами среды приводит к увеличению количества водорода.

Сторонники данной теории предположили, что эффективная валентность определяется соотношением скоростей окисления Mg^{+} на электроде (i_2 по реакции (3.9)) и в растворе (i_3 по реакциям (3.10)–(3.12)):

$$n_{\text{эф}} = \frac{1 + 2 \cdot i_2 / i_3}{1 + i_2 / i_3}. \quad (3.13)$$

В соответствии с уравнением (3.13) должно наблюдаться увеличение эффективной валентности с ростом потенциала. Эта зависимость действительно соблюдалась в таких растворах, как MgSO_4 , MgCl_2 , MgSO_4 и KClO_3 , на основании чего сторонники теории стадийности сделали вывод, что скорости реакций (3.9) и (3.10) определяются исключительно количеством адсорбированных ионов $\text{Mg}_{\text{адс}}^{+}$.

Вывод об отсутствии зависимости скоростей химических реакций от состава раствора и наличия пассивных пленок противоречит утверждению, что явление ОРЭ наблюдается только на металлах, склонных к пассивации. Кроме того, для некоторых магниевых сплавов (например, $\text{Mg} + 17,8 \% \text{Cd}$) в области ОРЭ величина $n_{\text{эф}}$ может быть меньше 1. Это ставит под сомнение возможность использования данной величины в качестве доказательства присутствия в растворе ионов магния низшей валентности. Также известно, что с ростом плотности тока происходит увеличение емкости двойного слоя сплавов магния. Эти факты пытались объяснить в рамках

теории стадийности тем, что выделение водорода происходит в результате окисления водой ионов одновалентного магния не в объеме раствора, а на поверхности самого электрода.

К недостаткам теории стадийности следует отнести отсутствие доказательств такого механизма растворения. Прямым доказательством стадийности электрохимического процесса является появление излома на поляризационной кривой. Излом связан с тем, что скорость отщепления первого электрона возрастает с ростом потенциала только за счет снижения энергии активации, а скорость второй стадии зависит также от концентрации ионов промежуточной валентности. Критерий излома применим, если исключено протекание побочных электродных процессов, а также отсутствует химическое взаимодействие ионов металла промежуточной валентности с раствором. В случае растворения магния параллельно с реакцией ионизации протекает электрохимическая коррозия, поэтому воспользоваться известными критериями не представляется возможным.

3.4. Исследование коррозионной стойкости сплавов магния в условиях анодной поляризации

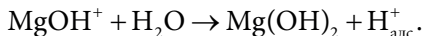
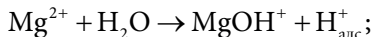
Высокая электрохимическая активность магния и его сплавов приводит к непроизводительным потерям металла не только в отсутствие внешнего тока, но и в условиях анодной поляризации. При этом с увеличением силы анодного тока потери металла возрастают.

На аноде под действием внешнего тока протекает процесс ионизации магния:



Образующийся на аноде катион магния в водном растворе подвергается гидролизу с образованием иона гидроксония, который является термодинамически неустойчивым соединением

и способствует усилению процессов коррозионного растворения магния:



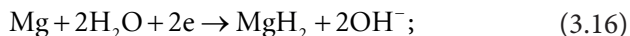
При анодной поляризации сплавов магния наблюдается интенсивное выделение газообразного водорода, связанное с протеканием коррозионных процессов саморастворения. В водных растворах коррозия магния протекает преимущественно по механизму электрохимической коррозии, при этом в качестве деполяризатора в нейтральных и щелочных средах выступает вода.

Суммарная реакция саморастворения выглядит следующим образом:



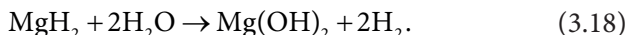
Коррозионные процессы могут протекать как по химическому, так и по электрохимическому механизму. В водных растворах электролитов разделить вклад отдельных типов коррозионных процессов сложно. С большой долей вероятности можно принять, что выделение водорода связано именно с процессами электрохимической коррозии.

Электрохимическая коррозия может протекать с образованием MgH_2 в качестве промежуточного соединения. При этом сопряженные реакции ионизации магния и восстановления деполяризатора (воды) имеют вид:



При равенстве скоростей сопряженных реакций (3.16) и (3.17) суммарное уравнение электрохимической коррозии принимает вид (3.15).

Кроме того, гидрид магния в водных растворах неустойчив и может подвергаться гидролизу:



В случае более интенсивного протекания реакции (3.16), по сравнению с реакциями разложения гидрида магния (3.17) и (3.18), возможно накопление MgH_2 на поверхности металла в ходе электролиза. Наводораживание магния способствует выкрашиванию мелких частиц магния, которые, попадая в раствор, подвергаются растворению с образованием водорода (3.15).

Вследствие высокой активности магния его анодное растворение происходит неравномерно (рис. 3.1), с образованием сложного рельефа поверхности, что также способствует выкрашиванию мелких частиц магния в раствор.

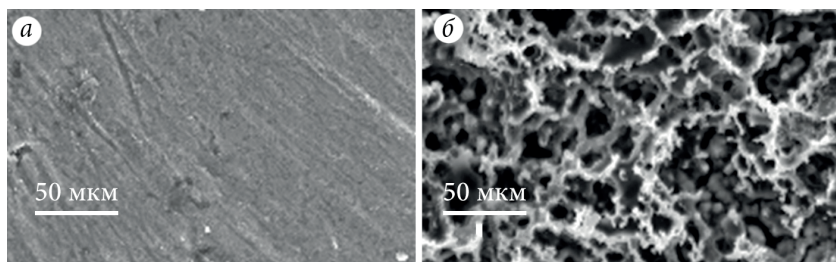


Рис. 3.1. Микрофотографии поверхности образцов сплава магния марки М1 ($\text{Mg} — 99,54\%_{\text{мас}}$; $\text{Mn} — 0,01\%_{\text{мас}}$; $\text{Ca} — 0,45\%_{\text{мас}}$):
а — исходный образец; б — образец после растворения в условиях анодной поляризации (анодная плотность тока 10 А/м^2 , время электролиза 24 ч) в $0,5 \text{ моль/л NaCl}$ ($\text{pH} = 8$)

Таким образом, убыль массы магния связана как с анодным растворением в соответствии с законом Фарадея (3.14), так и с процессами саморастворения (3.15)–(3.18) и механическим выкрашиванием частиц металла в раствор.

Для проведения исследований коррозионной устойчивости сплавов магния при анодной поляризации используют установку,

представленную на рис. 3.2. Электролитическая ячейка снабжена бюреткой для сбора выделяющегося газообразного водорода.

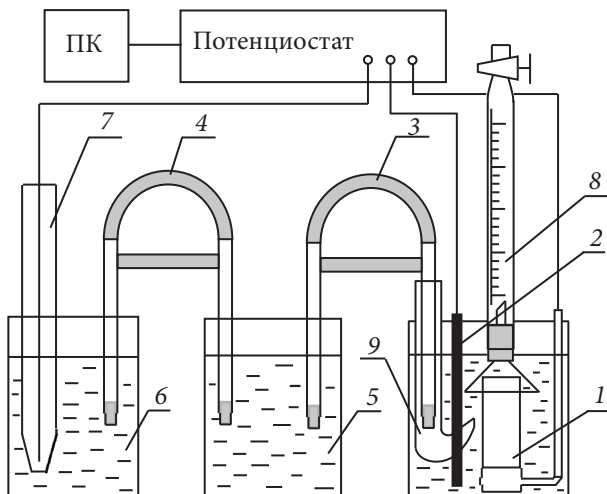


Рис. 3.2. Схема установки для проведения коррозионных испытаний сплавов магния в условиях анодной поляризации:

- 1 — рабочий электрод; 2 — вспомогательный электрод;
- 3, 4 — электролитический ключ с исследуемым раствором и насыщенным раствором KCl соответственно;
- 5 — промежуточный стакан с исследуемым раствором;
- 6 — стакан с насыщенным раствором KCl; 7 — насыщенный хлоридсеребряный электрод сравнения; 8 — бюретка с воронкой для сбора газообразного водорода;
- 9 — капилляр Гебера — Луггина

Рабочий электрод выполняют в виде цилиндрического стержня из сплава магния и располагают в ячейке вертикально. Токоподвод к рабочему электроду осуществляют с помощью прижимного контакта (рис. 3.3). Место контакта и часть поверхности стержня изолируют гидроизоляционной фторопластовой лентой. Рекомендуемая рабочая площадь поверхности образца — 10 см². В качестве вспомогательного электрода можно использовать стержень графита. Потенциал измеряют относительно насыщенного хлоридсеребря-

ного электрода сравнения, а затем пересчитывают на шкалу нормального водородного электрода.

Электроды подключают к потенциостату и задают постоянную анодную плотность тока $20 \div 60 \text{ А/м}^2$ в течение нескольких часов. По изменению уровня электролита в бюретке определяют количество выделяющегося водорода (*волюмометрические измерения*) для оценки скорости электрохимической коррозии.

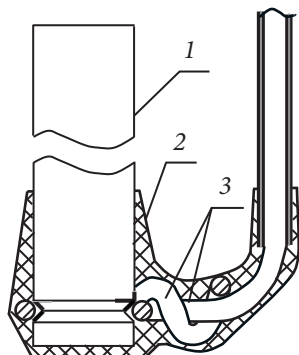


Рис. 3.3. Конструкция рабочего электрода для проведения гальваностатических исследований в условиях анодной поляризации: 1 — цилиндрический стержень исследуемого сплава магния; 2 — гидроизоляционная фторопластовая лента; 3 — медная проволока (токоподвод)

После завершения электролиза с поверхности образцов тщательно удаляют труднорастворимые соединения магния и гравиметрически определяют убыль массы образца за время электролиза.

Составы растворов травления для удаления продуктов коррозии магния приведены в табл. 3.3.

Таблица 3.3

Рекомендуемые растворы травления для удаления продуктов коррозии магния и его сплавов по ГОСТ 9.907–2007

Состав травильного раствора	Температура
100 г/л CrO_3 , 10 г/л Ag_2CrO_4	Кипячение (100°C)
200 г/л CrO_3 , 10 г/л AgNO_3 , 20 г/л $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	$20 \div 25^\circ\text{C}$
200 г/л CrO_3	$20 \div 25^\circ\text{C}$
200 г/л CrO_3 , 10 г/л AgNO_3	$20 \div 25^\circ\text{C}$

После завершения электролиза по убыли массы образцов определяют скорость растворения магния за время электролиза (K_{Σ}):

$$K_{\Sigma} = \frac{\Delta m}{S \cdot t}.$$

В соответствии с законом Фарадея интенсивность растворения под действием внешнего тока равна:

$$K_F = \frac{A_{Mg}}{z \cdot F} \cdot i_a,$$

где A_{Mg} — атомная масса магния.

Интенсивность процессов саморастворения в ходе электролиза оценивают по разнице величин:

$$K_{(m)} = K_{\Sigma} - K_F.$$

Скорость саморастворения определяют на основе данных волюмометрических ($K_{(v)}$) измерений:

$$K_{(v)} = \frac{V_{н. y} \cdot A_{Mg}}{v \cdot S \cdot t}.$$

Кривые изменения во времени скорости коррозионных процессов на магнии представлены на рис. 3.4. В первые несколько минут происходит рост интенсивности коррозионных процессов ($K_{(v)}$), после чего показатель скорости коррозии выходит на предельное, постоянное значение. Повышение показателя $K_{(v)}$ в начале электролиза свидетельствует об увеличении активной поверхности электрода. Поскольку скорость коррозии пропорциональна поверхности растворения, это означает, что в процессе электролиза развитие и формирование рельефа поверхности происходит на начальном этапе анодной поляризации, и затем поверхность сохраняется постоянной. Этот процесс можно представить следующим образом: первоначально гладкая поверхность сплава покрывается питтингами, происходит выкрашивание и формируется «скелетный» рельеф. Спустя некоторое время развитие поверхности прекращается,

и растворение продолжается с сохранением рельефа, характерного для данной плотности тока (рис. 3.4). Повышение анодного тока приводит к росту интенсивности коррозионных процессов и предельной величине $K_{(V)}$.

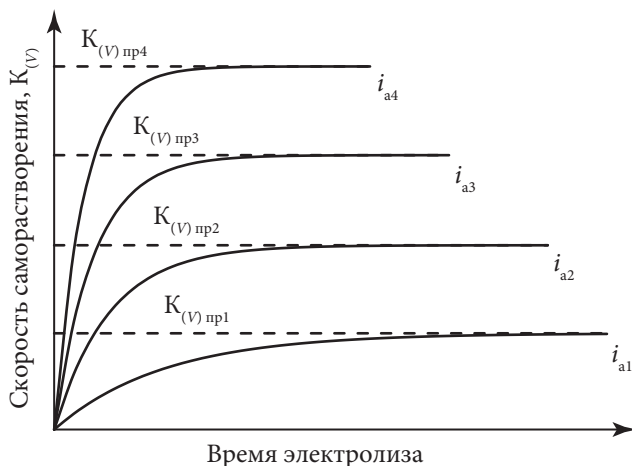


Рис. 3.4. Изменение скорости саморастворения магния во времени при анодной поляризации в растворе NaCl.

Анодные плотности тока:

$$i_{a1} < i_{a2} < i_{a3} < i_{a4}$$

Процесс саморастворения, учитывающий изменение величины поверхности, можно описать уравнением вида:

$$K_{(V)} = K_{(V) \text{ пр}} \cdot [1 - \exp(-k_1 \cdot t)], \quad (3.19)$$

где $K_{(V) \text{ пр}}$ — предельная (установившаяся) скорость электрохимической коррозии магния, которая достигается в стационарных условиях анодного растворения при постоянной плотности тока; k_1 — эмпирический коэффициент, характеризующий развитие поверхности магния во времени.

Значения константы k_1 можно определить методом оптимизации. В качестве критерия оптимальности рассматривается минимум суммы квадратов отклонений экспериментальных значений скорости коррозии от рассчитанных по уравнению (3.19).

Установившаяся (предельная) скорость саморастворения по механизму коррозии ($K_{(V) \text{ пр}}$) линейно увеличивается с ростом анодной плотности тока, откуда следует, что активная поверхность растворения ($S_{\text{акт}}$) увеличивается симбатно:

$$S_{\text{акт}} = S_0 + k_2 \cdot I_a, \quad (3.20)$$

где S_0 — параметр, характеризующий поверхность, на которой протекают процессы саморастворения в отсутствие внешнего анодного тока; k_2 — эмпирический коэффициент, определяющий развитие активной поверхности под действием тока.

Таким образом, изменение активной поверхности происходит, с одной стороны, во времени при постоянной силе тока, а с другой стороны — при изменении плотности тока. При постоянной плотности тока достигается стационарное состояние, которому соответствует величина $K_{(V) \text{ пр}}$, а увеличение плотности тока приводит к возникновению нового стационарного состояния, которому соответствует новое значение $K_{(V) \text{ пр}}$ (рис. 3.4).

При расчете скорости саморастворения $K_{(V)}$ учитывается габаритная поверхность образца (S), в то время как интенсивность коррозии на активной поверхности характеризует истинная скорость саморастворения ($K^{\text{ист}}$). Связь между истинной скоростью саморастворения и рассчитанной по экспериментальным данным можно представить следующим образом:

$$K_{(V) \text{ пр}} S = K^{\text{ист}} S_{\text{акт}}. \quad (3.21)$$

Подставив (3.20) в (3.21) и поделив обе части на S , получаем выражение зависимости интенсивности процесса саморастворения от анодной плотности тока ($i_a = I_a / S$):

$$K_{(V) \text{ пр}} = K^{\text{ист}} \cdot \frac{S_0}{S} + K^{\text{ист}} \cdot k_2 \cdot i_a = b_0 + b_1 \cdot i_a,$$

где b_0, b_1 — эмпирические коэффициенты, подбираемые методом наименьших квадратов.

Свободный член $b_0 = K^{\text{ист}} \cdot \frac{S_0}{S}$ характеризует скорость коррозии

в отсутствие внешнего тока. Показатели скорости коррозии, определенные с помощью ускоренных коррозионных испытаний, зачастую бывают ниже значения b_0 . Это связано с тем, что в ходе ускоренных коррозионных испытаний скорость коррозии уменьшается с течением времени из-за пассивации поверхности продуктами коррозии.

Параметр $b_1 = K^{\text{ист}} \cdot k_2$ характеризует изменение интенсивности коррозионных процессов вследствие развития активной поверхности с ростом внешнего анодного тока, поэтому его можно рассматривать как количественный критерий относительной величины ОРЭ. С ростом величины внешнего поляризующего тока увеличивается интенсивность растворения магния и повышается степень неравномерности рельефа поверхности. Это приводит к увеличению поверхности, на которой протекают коррозионные процессы, и, как следствие, к увеличению объема выделяющегося водорода, который сопровождает процессы коррозии.

Общая убыль массы образцов при анодной поляризации (K_Σ) выше потерь, вызванных фарадеевским процессом (K_F) и процессами коррозии ($K_{(V)}$). Это позволяет рассчитать потери магния, связанные с дезинтеграцией частиц металла в раствор (K_D):

$$K_D = K_\Sigma - (K_F + K_{(V)}).$$

В табл. 3.4 представлены показатели интенсивности растворения сплава М1 (Mg — 99,54 %_{мас}; Mn — 0,01 %_{мас}; Ca — 0,45 %_{мас}) вследствие фарадеевского процесса, саморастворения и дезинтеграции.

Количество гидрида магния на поверхности сплавов магния можно определить с помощью метода потенциостатической анодной поляризации, предложенного А. П. Назаровым и Т. А. Юрасовой. Образцы, которые предварительно подвергают электролизу в исследуемом растворе, анодно поляризуют в растворе 1 моль/л NaOH при постоянном потенциале –1,2 В относительно нормального

водородного электрода и фиксируют изменение тока во времени. На типичной кривой наблюдается скачок тока (рис. 3.5), связанный с протеканием реакций ионизации гидрида магния:

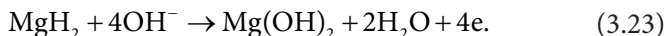
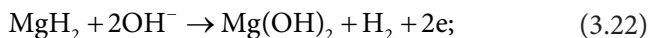


Таблица 3.4

Показатели интенсивности ($\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$) процессов растворения сплава М1 ($\text{Mg} - 99,54 \%_{\text{мас}}$; $\text{Mn} - 0,01 \%_{\text{мас}}$; $\text{Ca} - 0,45 \%_{\text{мас}}$) при анодной поляризации ($i_a = 20 \text{ А}/\text{м}^2$, $t = 2 \text{ ч}$)

Раствор	pH	K_{Σ}	$K_{(V) \text{ пр}}$	K_F	K_D
0,17 моль/л Na_2SO_4 + + 0,017 моль/л NaCl	8	16,22	5,12	9,06	2,04
	10	15,96	4,92	9,07	1,97
0,5 моль/л NaCl	8	21,92	9,44	9,06	3,42
	10	21,86	8,27	9,06	4,53

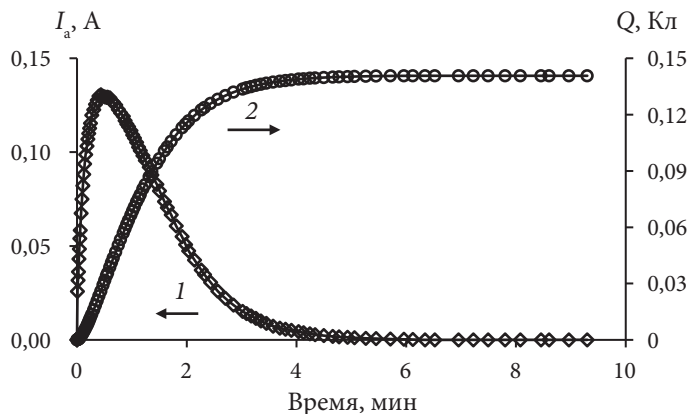


Рис. 3.5. Изменение анодной силы тока (1) и количества электричества (2) в процессе потенциостатической анодной поляризации сплава магния марки М1 в растворе 1 моль/л NaOH при $E(\text{нвэ}) = -1,2 \text{ В}$

По объему выделившегося водорода и количеству электричества (Q) можно рассчитать выходы по току реакций (3.22) (B_{T_1}) и (3.23) (B_{T_2}):

$$B_{T_1} = \frac{V_{н.у} z F}{v Q};$$

$$B_{T_2} = 1 - B_{T_1}.$$

Количество электричества определяют путем численного интегрирования кривых изменения тока в процессе эксперимента.

Найденные значения B_{T_1} и B_{T_2} позволяют определить массу гидрида магния (m_{MgH_2}):

$$m_{MgH_2} = \frac{M_{MgH_2}}{z_1 F} Q B_{T_1} + \frac{M_{MgH_2}}{z_2 F} Q B_{T_2} = \frac{M_{MgH_2}}{F} Q \left(\frac{B_{T_1}}{z_1} + \frac{B_{T_2}}{z_2} \right)$$

и показатель интенсивности его накопления на поверхности образца за время электролиза (K_r) (табл. 3.5):

$$K_r = \frac{m_{MgH_2}}{S \cdot t},$$

где M_{MgH_2} — молярная масса гидрида магния; z_1 и z_2 — количество электронов, участвующих в реакциях (3.22) и (3.23).

Таблица 3.5

**Показатель интенсивности накопления гидрида магния
на поверхности сплава М1
(Mg — 99,54 %_{мас}; Mn — 0,01 %_{мас}; Ca — 0,45 %_{мас})**

Раствор	pH	K_r , г/(м ² · ч)
0,17 моль/л Na ₂ SO ₄ + + 0,017 моль/л NaCl	8	0,59
	10	0,73
0,5 моль/л NaCl	8	0,66
	10	0,84

3.5. Способы защиты магния от коррозии

Эффективным способом снижения коррозионных потерь металлов является применение ингибиторов.

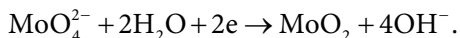
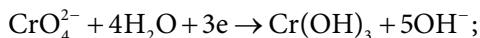
В настоящее время известно большое количество ингибиторов. Выбор ингибитора зависит от нескольких факторов: природы защищаемого металла, состава и pH среды, температуры и т. д. Для одного и того же металла в зависимости от условий протекания коррозионного процесса эффективность действия ингибитора может изменяться.

Действие ингибиторов связано с изменением состояния защищаемой поверхности вследствие адсорбции или образования труднорастворимых соединений с катионами металла. Такие соединения уменьшают площадь активной поверхности металла и/или увеличивают энергию активации коррозии, которая в водной среде, как правило, имеет электрохимическую природу.

Ингибиторы, в зависимости от влияния на кинетику электрохимических реакций, условно делят на ингибиторы анодного, катодного и смешанного типа, которые, соответственно, замедляют преимущественно анодную, катодную или обе реакции одновременно.

С точки зрения механизма действия, ингибиторы делятся на окислители, ингибиторы адсорбционного и комплексобразующего типа, а также полимерные ингибиторы. Полимерные ингибиторы не соответствуют основному требованию к ингибиторам коррозии анодного металла, поскольку создают плотную изолирующую пленку на поверхности металла, препятствующую его анодному растворению.

Наиболее известными ингибиторами-окислителями, обладающими защитным действием по отношению ко многим металлам, являются хроматы (CrO_4^{2-}) и молибдаты (MoO_4^{2-}). Важную роль в механизме их действия играет процесс восстановления:



Хромат восстанавливается в начальный момент контакта металла с раствором, а после образования пленки из труднорастворимых гидроксидов хрома и металла реакция практически прекращается и устанавливается своеобразное равновесие между соединениями трехвалентного хрома и адсорбированными хромат-ионами. Если в пленке появляется дефект, хромат мигрирует в него, восстанавливается и «залечивает» пленку. Как правило, хроматы используют для защиты железа, однако на металлах, потенциал коррозии которых отрицательнее, чем у железа, например на алюминии, окислительная способность хроматов в кислых средах реализуется легче. В химических источниках тока системы $\text{Mg} - \text{MnO}_2$ используют ингибитор коррозии магния Li_2CrO_4 , который вводят в раствор электролита.

Молибдаты уступают хроматам по окислительным свойствам, однако являются менее токсичными и способны предотвращать питтинговую коррозию различных сталей. При совместном применении анионы MoO_4^{2-} усиливают действие CrO_4^{2-} .

Эффективными ингибиторами данного типа могут быть и другие окислители, например производные бензойной кислоты, фенола, нафтола и т. д. Увеличивая pH приэлектродного слоя, они способствуют пассивации. Например, бензоат натрия — ингибитор коррозии магниевых сплавов МА-2 в соляно-хроматном растворе — обладает свойством «ползучести».

Если рассматривать ингибиторы-окислители как средство снижения скорости коррозии магния в условиях анодной поляризации, то основным их недостатком является то, что они, как правило, приводят к пассивации и снижают скорость коррозии в основном за счет торможения анодного процесса растворения металла. Кроме того, в случае нарушения создаваемой ими пассивной пленки возможно развитие локальных видов коррозии.

Процесс защиты ингибиторами адсорбционного типа включает в себя адсорбцию катионов, анионов или нейтральных молекул на поверхности металла. Частицы таких ингибиторов, электростатически (физическая адсорбция) или химически (хемосорбция) взаимодействуя с поверхностью металла, закрепляются на ней,

что приводит к торможению коррозионного процесса. В качестве эффективных адсорбционных ингибиторов выступают органические соединения, имеющие в своем составе гетероатомы N, P, S, O, Si, через которые и осуществляется связь с поверхностью металла. К ингибиторам этого типа можно отнести соли ароматических, жирных, оксикарбоновых, фосфорсодержащих и других органических кислот, а также некоторые органические спирты.

Соли ароматических кислот приводят к сильной поляризации анодного процесса и потому эффективны при защите железа. По отношению к цветным металлам бензоаты малоэффективны.

Способны замедлять коррозию магния соли дикарбоновых кислот. Например, каприлат олова (II) является ингибитором магния и его сплавов в контакте с более благородными металлами в солевых растворах и тумане. Одним из самых эффективных ингибиторов можно считать олеат натрия благодаря наличию двойной связи.

Механизм защитного действия фосфорсодержащих ингибиторов в нейтральных средах различен — ортофосфаты замедляют в основном анодный, а полифосфаты — катодный процесс. Соли фосфоновых и полиаминофосфоновых кислот обычно применяют в композиции с другими ингибиторами. Например, медь, алюминий и их контактные пары защищают хроматно-фосфоновой и сульфитно-фосфонатной композициями.

К азотсодержащим ингибиторам этого типа можно отнести амины и некоторые их производные. Адсорбируясь на поверхности металла, они затрудняют выход иона в раствор. Высшие амины являются ингибиторами коррозии цинка и алюминия и могут гидрофобизировать поверхность, тем самым служа барьером для агрессивных компонентов среды. Низшие амины способны ускорять коррозию многих цветных металлов из-за образования растворимых комплексных соединений. Для снижения скорости коррозии сплавов алюминия с магнием в соляной кислоте применяют бутиламин, являющийся ингибитором катодного действия.

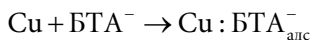
Этилендиаминтетраацетат натрия (ЭДТА) относится к азотсодержащим ингибиторам типа аминов. Его адсорбция на металле

обусловлена несвязанной парой электронов на атоме азота, которая принимает участие в образовании донорно-акцепторной связи с поверхностью металла. Наличие в диамине двух аминогрупп, способных к одновременной адсорбции и упрочнению связи ингибитора с металлической поверхностью, приводит к возрастанию защитных свойств.

Эффективность комплексообразующих ингибиторов зависит от стабильности комплекса, его растворимости, адгезионной способности и проницаемости сформированной пленки. Чувствительность ингибиторов данного типа по отношению к агрессивным анионам почти не изучена, хотя известно, что хлориды заметно снижают ингибирующее действие комплексообразователей, например по отношению к цинку и кадмию. Кроме того, комплексообразующие ингибиторы оказывают защитное действие только в определенной области концентраций.

Ингибиторы комплексообразующего типа образуют с ионами защищаемого металла комплексные соединения, формируя устойчивые защитные пленки. Наиболее известными ингибиторами комплексообразующего типа являются азолы: имидазолы, триазолы и тиазолы. Например, бензотриазол (БТА) применяют для защиты медных сплавов от коррозии в морской воде, а также для торможения коррозии железа, цинка, кадмия и олова.

Провести границу между ингибиторами адсорбционного и комплексообразующего типа непросто, так как механизм защиты одними и теми же соединениями может быть разным в зависимости от природы защищаемого металла и pH среды. Например, БТА способен адсорбироваться на поверхности меди:



и образовывать комплекс с Cu^+ :

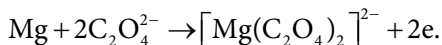


Комплексообразование протекает быстрее, чем адсорбция, при повышении pH, сдвиге потенциала меди в анодную область и увели-

чении концентрации БТА. Комплексная пленка оказывается толще в присутствии ионов Cl^- и действует как ингибитор катодного типа.

В большинстве случаев эффективность ингибиторов коррозии магния изучена в условиях отсутствия внешнего тока. При анодной поляризации исследованы оксалат-ионы, нитрилтриацетат натрия, глицин, ацетат натрия и тартрат калия.

Введение 0,05 моль/л оксалат-иона ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) в раствор 0,1 моль/л NaCl ($\text{pH} = 10,5$) предотвращает образование гидроксида на поверхности металла, переводит питтинговую коррозию в равномерную и уменьшает скорость саморастворения магния в условиях анодной поляризации в 8 раз. Оксалат-ион является лигандом в устойчивом нерастворимом комплексе двухвалентного магния:

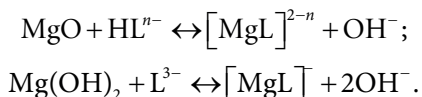


При концентрациях лиганда 0,4 моль/л и выше скорость коррозии увеличивается. Возможной причиной предотвращения питтинговой коррозии при введении оксалат-ионов в раствор является сдвиг потенциала анода до значений, отрицательнее потенциала питтингообразования.

Такие комплексообразователи, как нитрилтриацетат натрия (NTA), глицин (Gl), ацетат натрия (Ac) и тартрат калия (TA), существенно подавляют локальную активацию пассивной пленки магния и образование питтингов в растворе 0,1 моль/л NaCl , вызываемых депассивирующим действием хлорид-ионов. Это действие ингибиторов объясняют образованием комплексных соединений, устойчивых против гидролиза и не изменяющих pH приэлектродного слоя, что облегчает самопассивацию магния. Эффективность ингибитора определяется устойчивостью комплекса и увеличивается в ряду анионов: ацетат (Ac) < тартрат (TA) < нитрилтриацетат (NTA) < глицин (Gl) = оксалат (Ox). В процессе потенциостатического растворения магния интенсивность коррозионных процессов и скорость анодного растворения в зависимости от концентрации ингибиторов меняется по кривой с минимумом (или с двумя минимумами — в случае TA и NTA). В присутствии анионов NTA, Gl и Ox

при этих «критических» концентрациях происходит подавление локального растворения магния, интенсивность гидридообразования становится близка к нулю и не изменяется при дальнейшем увеличении концентрации добавки.

Предполагается, что при концентрациях выше критической лиганды (L) способны взаимодействовать с пассивной поверхностью металла, что увеличивает коррозионный ток:



Увеличение скоростей анодного растворения и электрохимической коррозии с ростом концентрации GI в растворе при концентрации ингибитора меньше 0,07 моль/л происходит гораздо менее интенсивно, чем с добавкой NTA. Это может быть вызвано образованием твердого поверхностного слоя $[\text{MgGI}_2]$, который менее растворим, чем $[\text{MgNTA}]^-$.

Устойчивость комплекса определяется расположением активных функциональных групп в молекуле и зависит от pH раствора. Уменьшение pH раствора позволяет снизить концентрацию лиганда, при которой показатель скорости электрохимической коррозии достигает своего минимального значения. Так, для раствора NaCl с pH = 11,5 скорость электрохимической коррозии магния достигает своего минимального значения при содержании оксалат-иона 0,25 моль/л и не изменяется при дальнейшем увеличении концентрации ингибитора. В растворе с pH = 3 минимум наблюдается при содержании оксалат-иона 0,02 моль/л, после чего интенсивность коррозии начинает резко возрастать по мере роста концентрации. При этом в условиях ОРЭ (pH = 11,5) присутствие добавки приводит к снижению количества гидрида магния на поверхности металла и подавлению питтинговой коррозии, а в условиях ПРЭ (pH = 3) гидрид на поверхности металла отсутствует независимо от наличия ингибитора и его концентрации в растворе.

Сложность при выборе ингибитора коррозии анодного материала заключается в том, что он не должен оказывать существенного

влияния на процесс ионизации металла, поэтому необходим ингибитор катодного типа. При этом торможение коррозии будет достигаться либо за счет сокращения площади электрода, на которой может протекать катодный процесс, либо вследствие торможения одной из стадий катодного процесса.

В разд. 3.3 показано, что непроизводительные потери сплавов магния при анодной поляризации связаны с электрохимической коррозией и дезинтеграцией частиц металла в раствор. Выкрашивание вызвано неравномерным характером растворения магния, покрытого пассивными пленками. Кроме того, уменьшение механической прочности металла, вызванное наводораживанием поверхности, способствует дезинтеграции. Поэтому для повышения коррозионной стойкости магния необходимы ингибиторы, которые не только уменьшают скорость коррозионных процессов, но также способствуют равномерному растворению металла. С точки зрения механизма действия, наиболее эффективные ингибиторы коррозии магния относятся к ингибиторам адсорбционного и комплексобразующего типа.

3.6. Исследование влияния ингибиторов на процессы саморастворения магния

Влияние ингибиторов на скорость коррозии сплавов магния можно оценить на основании результатов коррозионных испытаний или с помощью электрохимических методов, описанных в разд. 1.3.

Для оценки эффективности действия ингибитора определяют значение *защитного эффекта* ($Z_{\text{эф}}$):

$$Z_{\text{эф}} = \frac{K_{(m)} - K_{(m)}^{\text{инг}}}{K_{(m)}} \cdot 100 \% = \frac{i_{\text{кор}} - i'_{\text{кор}}}{i_{\text{кор}}} \cdot 100 \%,$$

где $K_{(m)}$, $K_{(m)}^{\text{инг}}$ — скорости коррозии, соответственно, в растворе без ингибитора и в присутствии ингибитора; $i_{\text{кор}}$ и $i'_{\text{кор}}$ — токи корро-

зии, соответственно, в растворе без ингибитора и в присутствии ингибитора. Чем выше значение $Z_{\text{эф}}$, тем эффективнее защитное действие ингибитора.

Еще одним критерием, характеризующим защитное действие ингибиторов, является *коэффициент торможения коррозионного процесса*:

$$\gamma = \frac{i_{\text{кор}}}{i'_{\text{кор}}}.$$

Плотности коррозионного тока ($i_{\text{кор}}$ и $i'_{\text{кор}}$), как правило, определяют методом поляризационного сопротивления (разд. 1.3.2) путем анализа поляризационных кривых, полученных в растворах с ингибитором и без него.

С помощью методики, предложенной Л. И. Антроповым, можно рассчитать *долю поверхности*, на которой адсорбируется ингибитор адсорбционного типа в исследуемом растворе. Смещение потенциала в присутствии ингибитора адсорбционного типа связано с изменением скачка потенциала в диффузной части двойного электрического слоя ($\Delta\zeta$):

$$\Delta E_{\text{ст}} = E'_{\text{ст}} - E_{\text{ст}} = \left(1 - \frac{b_a \cdot b_k}{b_0 \cdot (b_a + b_k)} \right) \cdot \Delta\zeta, \quad (3.24)$$

где $E'_{\text{ст}}$ и $E_{\text{ст}}$ — стационарные потенциалы металла в присутствии ингибитора в растворе и без него.

При этом изменение коррозионного тока зависит от доли поверхности металла, на которой адсорбируется ингибитор (θ_a):

$$\lg \gamma = \lg \frac{i_{\text{кор}}}{i'_{\text{кор}}} = \frac{b_k}{b_0 \cdot (b_a + b_k)} \cdot \Delta\zeta - \lg (1 - \theta_a). \quad (3.25)$$

Совместное решение уравнений (3.24) и (3.25) позволяет получить выражение для расчета доли поверхности металла, на которой адсорбировался ингибитор:

$$\lg(1 - \theta_a) = \frac{b_k (E'_{\text{ст}} - E_{\text{ст}})}{b_0 \cdot (b_a + b_k) - b_a \cdot b_k} - \lg \frac{i_{\text{кор}}}{i'_{\text{кор}}}. \quad (3.26)$$

Для расчета по формуле (3.26) используют плотности тока коррозии $i'_{\text{кор}}$ и $i_{\text{кор}}$, определенные по поляризационным диаграммам.

На основе исследований, проведенных сотрудниками кафедры ТЭХП, было установлено, что эффективными ингибиторами процессов саморастворения магния при его анодном растворении внешним током являются этилендиаминтетраацетат натрия (ЭДТА) и бензотриазол (БТА).

С увеличением концентрации добавок БТА и ЭДТА ингибирующий эффект изменялся по кривой с максимумом (рис. 3.6). Пред-

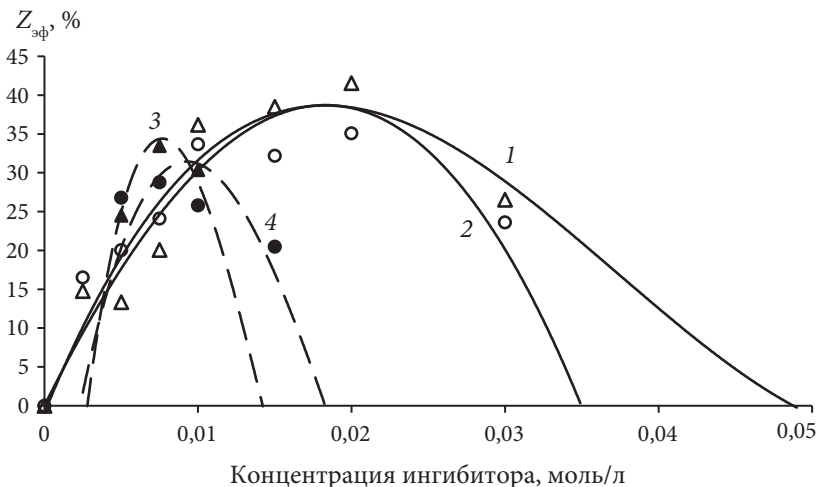


Рис. 3.6. Влияние концентрации ингибитора БТА (1, 3) и ЭДТА (2, 4) на ингибирующий эффект сплава магния М1 на фоне анодной поляризации. Коррозионная среда: 1, 2 — раствор хлорида натрия; 3, 4 — раствор сульфата натрия

ставленные на рисунке графики были построены с учетом опытов при высоких концентрациях ингибиторов (0,05 моль/л), когда саморастворение магния усиливалось, что приводило к отрицательному защитному эффекту. Эти точки на рисунке не показаны.

Максимальное выкрашивание магния наблюдали при анодной поляризации образцов в растворах без ингибиторов. С ростом концентрации ингибиторов количество диспергированного металла уменьшалось практически до нуля (рис. 3.7, кривая 1).

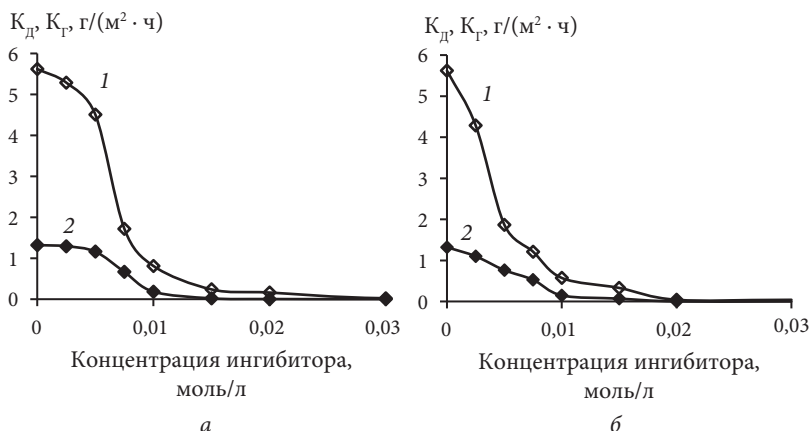


Рис. 3.7. Влияние концентрации ингибиторов БТА (а) и ЭДТА (б) на интенсивность выкрашивания магния K_d (1) и скорость образования гидроксида магния K_T (2) сплава М1 в растворе 0,5 моль/л NaCl (рН = 8)

Анализ образцов сплавов магния после гальваностатического электролиза показал, что одновременно с уменьшением диспергирования снижалась скорость образования гидроксида магния на поверхности (рис. 3.7, кривая 2). Показатель выкрашивания и количество гидроксида магния на поверхности становились близки к нулю при концентрации, обеспечивающей максимальный защитный эффект по электрохимическому механизму, и при дальнейшем увеличении концентрации ингибитора не менялись.

Для оценки влияния ингибиторов на показатели сплавов магния как материала протектора (токоотдача, коэффициент полезного

действия и др.) были проведены исследования работы гальванопары сплав магния М1 — сталь в растворе 0,17 моль/л сульфата натрия + 0,017 моль/л хлорида натрия ($\text{pH} = 8$).

Цилиндрические образцы сплава магния и стали, а также капилляр Гебера — Лутгина закрепляли в капроновой крышке, которой накрывали стеклянный стакан во избежание испарения раствора. Потенциалы измеряли относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода сравнения и пересчитывали относительно нормального водородного электрода. В ходе эксперимента, продолжавшегося в течение суток, проводили измерения тока гальванопары и потенциала стального образца, а также определяли убыль массы магниевового анода.

После замыкания цепи между образцами потенциал стали сдвигался в отрицательную область. При этом присутствие добавок практически не влияло на величину потенциала стали. При этом в присутствии БТА и ЭДТА увеличивается ЭДС гальванопары М1 — сталь.

Ток гальванопары сплав магния — сталь возрастал первые два часа, после чего его величина уменьшалась и достигала постоянного значения. По-видимому, изменение тока связано с активным растворением магния в начальный период и с последующим накоплением продуктов коррозии на поверхности образцов. При введении в раствор ингибиторов БТА и ЭДТА ток гальванопары практически не изменялся.

С ростом концентрации ингибиторов БТА и ЭДТА величина практической токоотдачи и коэффициент полезного действия протектора η сплава М1 изменяются по кривой с максимумом (табл. 3.6). Увеличение коэффициента полезного действия позволит увеличить срок действия анодного материала как минимум в 1,5 раза.

Ингибиторы БТА и ЭДТА можно отнести к ингибиторам комплексобразующего типа. В определенном диапазоне концентраций БТА и ЭДТА снижают скорость процессов саморастворения магния в условиях анодной поляризации, способствуют снижению наводороживания поверхности и уменьшают относительный ОРЭ.

Таблица 3.6

Влияние концентрации БТА на значения удельной практической токоотдачи и коэффициент полезного действия для сплава М1

Раствор	Концентрация БТА, моль/л	$T_{\text{прак}}, \text{А} \cdot \text{ч} / \text{кг}$	η
0,17 моль/л Na_2SO_4 + + 0,017 моль/л NaCl (pH = 8)	0	1 242	0,564
	0,0025	1 250	0,568
	0,005	1 444	0,656
	0,0075	1 575	0,715
	0,01	1 581	0,718
	0,015	1 384	0,628
	0,02	1 242	0,564

Вопросы и задания для самоконтроля

1. Какие реакции могут протекать при химической и электрохимической коррозии магния?
2. Что такое саморастворение магния?
3. Что такое отрицательный разностный эффект? Какие теории его объясняют?
4. Назовите основные способы защиты магния от коррозии.
5. Опишите методы, с помощью которых исследуют коррозию магния в отсутствие внешнего тока.
6. Как экспериментально определить скорость коррозии магния в условиях анодной поляризации?
7. Назовите факторы, влияющие на ток коррозии и величину стационарного потенциала магния.
8. Как оценивают эффективность действия ингибиторов?
9. В чем заключается главная трудность при выборе ингибитора коррозии магния?
10. Каким образом можно рассчитать массу образовавшегося гидроксида магния?

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Жук Н. П. Курс теории коррозии и защиты металлов : учеб. пособие / Н. П. Жук. — Москва : Металлургия, 1976. — 472 с. — ISBN 978-5-91872-071-4.

Колотыркин Я. М. Металл и коррозия / Я. М. Колотыркин. — Москва : Металлургия, 1985. — 88 с.

Коррозия и защита металлов : учеб.-метод. пособие / О. В. Ярославцева, Т. Н. Останина, В. М. Рудой, И. Б. Мурашова ; под ред. А. Б. Даринцевой. — Екатеринбург : Изд-во Уральского ун-та, 2015. — 90 с. — ISBN 978-5-7996-1415-7.

Лабораторный практикум по коррозии и защите металлов : учеб. пособие / В. А. Козырин, В. В. Рогожин, А. А. Бачаев, М. Г. Михаленко. — Нижний Новгород : НГТУ им. Р. Е. Алексеева, 2019. — 136 с. — ISBN 978-5-502-01253-9.

Методы исследования кинетики электродных процессов : учеб.-метод. пособие / В. М. Рудой, Т. Н. Останина, И. Б. Мурашова, А. Б. Даринцева. — Екатеринбург : Изд-во Уральского ун-та, 2013. — 112 с. — ISBN 978-5-7996-0915-3.

Ротинян А. Л. Теоретическая электрохимия / А. Л. Ротинян, К. И. Тихонов, И. А. Шошина, А. М. Тимонов. — Москва : Студент, 2013. — 496 с. — ISBN 978-5-4363-0047-4.

Семенова И. В. Коррозия и защита металлов / И. В. Семенова, Г. М. Флорианович, А. В. Хорошилов ; под ред. И. В. Семеновой. — Москва : Физматлит, 2010. — 416 с. — ISBN 978-5-9221-1234-5.

Технология защиты металлов от коррозии : учеб. пособие / О. В. Ярославцева, Т. Н. Останина, В. М. Рудой [и др.]. — Екатеринбург : УрФУ, 2011. — 104 с. — ISBN 978-5-321-01880-4.

Улиг Г. Г. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику : пер. с англ. / Г. Г. Улиг, Р. У. Реви ; под ред. А. М. Сухотина. — Ленинград : Химия, 1989. — 456 с.

Учебное издание

Останина Татьяна Николаевна
Никитин Вячеслав Сергеевич
Ярославцева Оксана Владимировна
Трофимова Тина-Тини Саулис Асули

МЕТОДЫ ОЦЕНКИ КОРРОЗИОННОЙ УСТОЙЧИВОСТИ МАТЕРИАЛОВ

Учебное пособие

Заведующий редакцией	<i>М. А. Овечкина</i>
Редактор	<i>С. Г. Галинова</i>
Корректор	<i>С. Г. Галинова</i>
Компьютерная верстка	<i>В. К. Матвеев</i>

Подписано в печать 03.04.2025 г. Формат 60 × 84 1/16.
Бумага офсетная. Цифровая печать. Усл. печ. л. 7,67.
Уч.-изд. л. 6,4. Тираж 30 экз. Заказ 28

Издательство Уральского университета
Редакционно-издательский отдел ИПЦ УрФУ ЦСД
620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4
Тел.: +7 (343) 389-94-79, 350-43-28
E-mail: rio@urfu.ru

Отпечатано в Издательско-полиграфическом центре УрФУ ЦСД
620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4
Тел.: +7 (343) 358-93-06, 350-58-20, 350-90-13
<http://print.urfu.ru>

