

УДК 620.197.3

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ В ВОДНОЙ СРЕДЕ. ВЛИЯНИЕ ПРОДУКТОВ РАСТВОРЕНИЯ ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Н. А. БЕЛОУСОВА, М. И. ДОНЧЕНКО, Ю. С. ГЕРАСИМЕНКО

*Национальный технический университет Украины
“Киевский политехнический институт”*

Методом поляризационного сопротивления получены динамические характеристики коррозии, сопровождающейся формированием защитных слоев на стали 20 в воде с низкой, средней и высокой жесткостью и минерализацией, с использованием анодного растворения Al, Zn и Mg как способа противокоррозионной защиты. Выявлено, что катодная поляризация корродируемой поверхности от протектора или источника постоянного тока изменяет морфологию сформированных пленок и существенно повышает степень защиты.

Ключевые слова: *скорость коррозии, минерализация воды, поляризационное сопротивление, катодная поляризация, степень защиты.*

Использование экологически безопасных методов защиты от коррозии для повышения срока эксплуатации металлического оборудования и трубопроводов, контактирующих с водной средой – актуальная задача многих отраслей промышленности и коммунального хозяйства. Это особенно важно для систем централизованного водоснабжения, закрытых и открытых систем теплоснабжения, где степень изношенности трубопроводов и оборудования довольно высока. Известный способ ингибиторной защиты не всегда здесь применим. Несмотря на широкий спектр ингибиторов коррозии, немногие из них экологически безопасны. Кроме того, для достаточной эффективности торможения коррозии необходимы высокие защитные концентрации. Применение катодной защиты от внутренней коррозии сопряжено с определенными техническими трудностями.

Более перспективна противокоррозионная защита с помощью фазовых слоев, которые целенаправленно формируют непосредственно в коррозионной среде с участием продуктов анодного растворения электроотрицательных металлов (магния, алюминия, цинка или сплавов на их основе). Например, в системах горячего водоснабжения Украины как вариант этого способа применяют магниевую защиту, суть которой в электрохимическом введении катионов Mg^{2+} путем анодного растворения металлического магния, чтобы улучшить защитные свойства образующихся слоев [1]. При использовании магниевого анода в водную среду не поступают дополнительные активирующие анионы, как при введении солей магния как источника катионов Mg^{2+} . В установках магниевой защиты учитывают взаимосвязь между скоростью растворения магниевого анода, фактическим расходом воды, а также достигнутыми значениями скорости коррозии. Определенного уровня противокоррозионной защиты стали от внутренней коррозии достигают регулированием анодного тока растворения магния. Известно, что ионы Mg^{2+} влияют на формирование фазовых слоев карбоната кальция со структурой арагонита с улучшенными защитными свойствами [2].

Однако воздействие минерализации воды на образование защитных пленок и их антикоррозионные свойства изучено не достаточно. Вызывает интерес также роль природы растворяющегося металла, поскольку электрохимические характеристики разных электроотрицательных металлов (потенциал, плотность тока растворения, способность пассивироваться) существенно зависят от минерализации воды. Цель настоящей работы – изучить способы формирования защитных слоев путем модифицирования поверхности корродирующего металла продуктами анодного растворения вспомогательных электродов из электроотрицательных металлов – алюминия, цинка и магния; оценить эффективность защиты от коррозии в воде разной минерализации; определить влияние катодной поляризации корродирующей поверхности на эти процессы.

Методика эксперимента. Исследовали коррозию малоуглеродистой стали Ст20 в воде различной жесткости. Состав модельной воды выбирали с учетом рекомендаций ГОСТ 9.502-82. По содержанию катионов Ca^{2+} , Mg^{2+} использовали воду низкой и высокой жесткости. Мягкая вода (mg/l): 243,0 NaCl; 25,0 MgSO_4 ; 192,0 Na_2SO_4 ; 8,0 NaHCO_3 ; 5,0 CaCl_2 ; общее солесодержание 473; жесткость 0,506 мМ/л. Жесткая вода (mg/l): 914 NaCl; 250 MgSO_4 ; 1954 Na_2SO_4 ; 361 NaHCO_3 ; 237 CaCl_2 ; общее солесодержание 3716; жесткость 8,43 мМ/л. В качестве воды средней жесткостью применяли водопроводную воду Киева (жесткость 4,0...4,5 мМ/л, общее солесодержание 350...430 mg/l).

Экспериментальная установка (рис. 1а) состояла из стеклянной емкости объемом 1,2 л с растворяемым анодом, инертным катодом и лопастной мешалкой. Перпендикулярно потоку воды в радиальной плоскости устанавливали три корродирующих датчика со стальными цилиндрическими электродами. Вращение мешалки обеспечивало линейную скорость движения воды относительно датчиков, которая примерно соответствовала ее перемещению в трубопроводах (0,7 м/с). В отдельных экспериментах одновременно с анодным растворением электроотрицательного металла катодно поляризовали поверхность корродирующей стали до значения не менее 0,1 В отрицательнее потенциала коррозии, соединяя либо с отрицательным полюсом источника постоянного тока (ИПТ) (рис. 1б), либо непосредственно с электроотрицательным металлом без внешнего источника тока (протекторная защита).

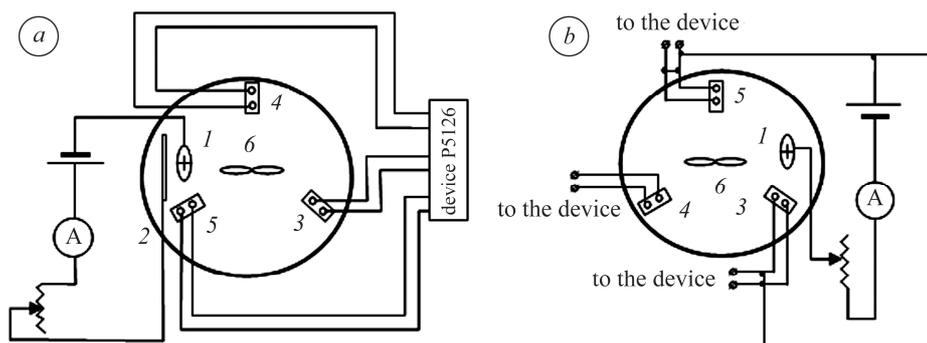


Рис. 1. Схема экспериментальной установки (а: 1 – растворимый анод; 2 – катод из нержавеющей стали; 3–5 – двухэлектродные датчики; б: 1 – растворимый анод; 3, 5 – датчики, подключенные как катоды; 4 – контрольный датчик; 6 – лопастная мешалка).
 Fig. 1. Scheme of the experimental installation (а: 1 – soluble anode; 2 – cathode from stainless steel; 3–5 – two-electrode probe; б: 1 – soluble anode; 3, 5 – corrosion probes are connected as cathodes; 4 – control probe; 6 – blade stirrer).

Для анодного растворения использовали ток 10 и 20 мА, что соответствовало плотности анодного тока 0,18 и 0,37 мА/см². Соотношение рабочей площади

датчиков к объему раствора 41,6 см²/л. Предварительно поверхность электродов датчиков обрабатывали наждачной бумагой средней зернистости (180 WPF), удаляя металлическую пыль фильтровальной бумагой.

Скорость коррозии определяли массометрическим методом, а также методом поляризационного сопротивления (метод R_p). С помощью индикатора поляризационного сопротивления P5126 получали мгновенные значения скорости коррозии I_p , которые обратно пропорциональны сопротивлению R_p (с учетом коэффициента пересчета $B = 100 \text{ } \Omega \cdot \text{mm}/\text{year}$ для нейтральных водных сред [3]). Сопротивление раствора и начальную э.д.с. между электродами прибор компенсирует автоматически. Величину I_p измеряли периодически (2–3 раза в час), далее, интегрируя кривые $I_p - t$ методом трапеций рассчитывали среднеинтегральные значения скорости коррозии и сравнивали их с массометрическими для тех же образцов за один и тот же интервал времени. Испытывали при комнатной температуре, в течение 30...240 h, причем в нерабочие часы отключали растворение анодов и перемешивание воды.

Влияние минерализации воды на коррозионное поведение стали. Известное положение о протекании коррозии в нейтральной среде с кислородной деполаризацией подтвердили анодные и катодные поляризационные кривые стали 20 в воде различной минерализации, снятые в потенциодинамическом режиме [4]. Действительно, на катодной кривой, полученной в неподвижной воде, предельный диффузионный ток восстановления кислорода $i_d \approx 5 \cdot 10^{-5} \text{ A}/\text{cm}^2$. Влияние минерализации воды проявляется в ускорении анодной реакции в жесткой воде, что обусловлено, очевидно, большим содержанием в ней активирующих анионов. Поэтому стационарный потенциал в жесткой воде более отрицательный, чем в мягкой (около $-0,7 \text{ V}$), относительно насыщенного хлорсеребряного электрода сравнения.

Методом поляризационного сопротивления зафиксировали существенные отличия в формировании защитных слоев на корродирующей стали при различной минерализации воды. Построены (рис. 2а–с) кривые изменения скорости коррозии во времени в воде разной минерализации при периодической смене гидравлического режима движения воды и растворения анодов из электроотрицательных металлов (Al, Zn, Mg) с инертным катодом (рис. 1а). Мгновенные значения скорости коррозии в нерабочие часы (от 6 до 20 h) измеряли, отключая перемешивание и растворение анодов. Выявили, что коррозионные характеристики значительно отличаются в зависимости и от минерализации воды, и от природы растворяемого анода.

В частности, в мягкой модельной воде скорость коррозии I_p на свежезачищенной стали 1,0...1,2 mm/year (рис. 2а, кривая 1) и не снижалась со временем, как это наблюдалось в жесткой (рис. 2б, кривая 1). На поверхности образуются рыхлые слои продуктов коррозии без защитных свойств. После выключения перемешивания воды (после 7 h эксперимента) значения I_p закономерно значительно уменьшаются, а при его возобновлении на вторые сутки испытаний резко возрастают и затем продолжают незначительно снижаться, достигая значений до выключения, что свидетельствует о недостаточном защитном действии сформировавшейся на стали пленки.

В перемешиваемой жесткой воде (рис. 2б, кривая 1) скорость коррозии несколько снижается во времени: приблизительно с 1,0 до 0,6 mm/year в первый день испытаний. Это согласуется с мнением о постепенном формировании на поверхности защитных пленок, источником которых являются соли жесткости и продукты коррозии стали [4].

В водопроводной воде (рис. 2с) начальные значения I_p во всех системах были значительно ниже, чем в модельных водах, что обусловлено, по-видимому, более низким содержанием активирующих хлорид-анионов (16...18 mg/l). Оче-

видно, что рыхлые слои продуктов коррозии в мягкой и водопроводной воде средней жесткости не обладают защитными свойствами, поскольку не содержат большого количества карбонатов.

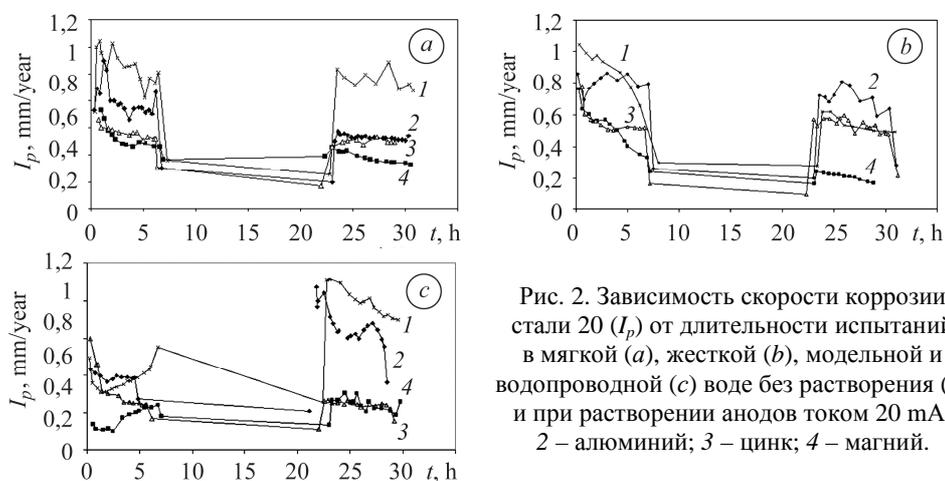


Fig. 2. Corrosion rate of steel 20 (I_p) vs. testing time in model soft (a), hard (b), tap (c) water without dissolution (1) and with dissolution of anodes (current 20 mA): 2 – aluminum; 3 – zinc; 4 – magnesium.

Анодное растворение электроотрицательных металлов по-разному влияет на коррозионное поведение стали в зависимости от минерализации воды. Накопление катионов растворяющихся металлов может способствовать образованию более плотных осадков с защитными свойствами, о чем свидетельствует снижение во времени мгновенных значений I_p и существенное уменьшение их колебаний. Так, при растворении алюминия и цинка в мягкой воде (рис. 2a, кривые 2, 3) значения I_p стабилизируются на уровне 0,5 mm/year, а при растворении магния постепенно падают ниже 0,4 mm/year.

В жесткой воде растворение цинкового или алюминиевого анодов (с инертным катодом) мало меняет характер зависимости скорость коррозии I_p –время (рис. 2b). Продукты растворения цинка тормозят коррозию только в первый день, а алюминия – в первые несколько часов испытаний. На вторые сутки растворение алюминия ускоряет коррозию. Растворение магния существенно ее тормозит. В водопроводной воде с растворением анодов магния и цинка скорость коррозии снижается более существенно – до 0,2 mm/year, тогда как с растворением алюминиевого повышается. Таким образом, и степень минерализации воды, и природа растворяемого анода влияют на образование и модификацию фазовых защитных слоев. Воздействие минерализации воды на противокоррозионную защиту стали путем модификации ее поверхности можно объяснить так.

Подщелачивание приэлектродного слоя во время коррозии стали в воде с кислородной деполяризацией приводит к осаждению гидроксидов и других основных солей железа и электроотрицательных металлов (Al, Mg, Zn). Наряду с соединениями растворяющихся металлов и железа осаждается карбонат кальция, который может иметь различную структуру. Стабильность образованных соединений зависит от углекислотного равновесия среды.

В высокоминерализованной воде продукты растворения Al и Zn конкурируют с карбонатами кальция при формировании поверхностных пленок, поскольку образуют многоядерные аквагидрокомплексы и мицеллы [5, 6]. Это, возможно, объясняет отсутствие торможения коррозии карбонатами кальция при растворении алюминиевых и цинковых анодов.

В мягкой воде защитные пленки состоят в основном из продуктов коррозии и растворения анодов электроотрицательных металлов. Этот факт подтверждает характер травления поверхности прокорродовавшей стали в растворе серной кислоты (для удаления продуктов коррозии). Если в жесткой воде при растворении карбонатных отложений выделялся газ, то в мягкой этого не наблюдали.

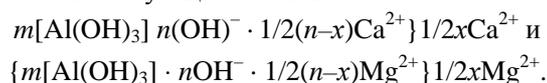
Итак, в зависимости от катионно-анионного содержания воды изменяется состав и структура защитного слоя. В мягкой, где карбонаты практически не включаются в поверхностные слои, защитные пленки содержат, в основном, слабо растворимые соединения электроотрицательных металлов – гидроксидов, основных и двойных солей, а в жесткой – карбонат кальция. В то же время защитное действие образовавшихся поверхностных слоев существенно зависит от природы металла анода.

Зависимость антикоррозионной защиты стали от природы металла-анода. При анодном растворении электроотрицательных металлов в воде различной минерализации образуются растворимые и нерастворимые соединения соответствующих катионов. Основные слабо растворимые соединения формируются, в первую очередь, на поверхности корродирующей стали из-за подщелачивания приэлектродного слоя. На их основе образуются защитные пленки смешанного состава. Возникновение и устойчивость гидроксидов металлов существенно зависят от их структуры и pH воды. Гидроксиды алюминия и цинка могут иметь как аморфную, так и кристаллическую структуру нескольких модификаций, а гидроксид магния – кристаллическую [7].

Произведения растворимости (ПР) $Mg(OH)_2$ (ПР $5,5 \cdot 10^{-12}$, pH гидратообразования 10,4...12,4) и $MgCO_3$ (ПР $2 \cdot 10^{-4}$) имеют наибольшие значения по сравнению с таковыми гидроксидов и карбонатов с катионами Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} [7, 8]. Несмотря на это, ионы магния, накапливаясь в воде, со временем максимально тормозят коррозию (рис. 2), что особенно заметно в жесткой воде. Это может быть обусловлено несколькими причинами.

Во-первых, при анодном растворении магния быстро подщелачивается среда (pH в объеме раствора достигал 9,5...11,0); после 30 h испытаний подщелачивание воды было наибольшим именно при растворении магния. Во-вторых, ионы магния способствуют модифицированию поверхностных карбонатных слоев [10–13]. Известно [10, 11], что в морской воде они изменяют кристаллографическую структуру осадка карбоната кальция с кальцита на арагонит с более плотным защитным слоем. Исследования, проведенные при анодном растворении магния в пресной воде, также подтвердили преимущественное формирование более плотного осадка карбоната кальция со структурой арагонита [12, 13]. Этим, по-видимому, можно объяснить тот факт, что при анодном растворении магния поверхностные слои обладают наилучшими противокоррозионными свойствами (табл. 1).

Растворение алюминиевого анода в водопроводной, как и в жесткой модельной воде (рис. 2с, кривая 2; рис. 2б, кривая 2), в начальный момент способствует снижению скорости коррозии, однако впоследствии – ее повышению. В водных растворах может существовать целый ряд соединений алюминия. Дисперсные или коллоидные частицы гидроксида алюминия не только взаимодействуют между собой, но и могут адсорбировать катионы кальция и магния [6]. При этом образуются мицеллы соответствующего состава:



Чем больше таких мицелл, тем меньше ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} остается в растворе, что снижает его общую жесткость. Соответственно, меньшее количество этих катионов способно образовывать поверхностные защитные слои, вследствие чего

скорость коррозии возрастает. Сами по себе такие мицеллы формируют, наиболее вероятно, рыхлые слои, не экранирующие поверхность стали.

Таблица 1. Эффективность противокоррозионной защиты малоуглеродистой стали по результатам лабораторных испытаний (по среднеинтегральному значению I_p за 30 h) в воде разной минерализации при растворении анодов из электроотрицательных металлов

Коррозионная среда	Материал анода	Анодный ток растворения, mA	Коэффициент торможения коррозии, γ		
			без катодной поляризации поверхности	с катодной поляризацией от контакта с электроотрицательным металлом	с катодной поляризацией поверхности от ИПТ
Мягкая модельная вода	Алюминий	10	1,7	1,4	2,2
		20	1,5	–	3,9
	Цинк	10	1,2	5,6	6,9
		20	1,8	–	7,5
Магний	20	2,6	4,5	7,6	
Жесткая модельная вода	Алюминий	10	< 1	< 1	5,0
		20	< 1	–	6,4
	Цинк	10	< 1	1,3	2,6
	Магний	20	2,9	7,4	5,1
Вода средней жесткости (водопроводная)	Алюминий	20	1,3	–	5,1
	Цинк	20	2,7	–	28,0
	Магний	20	3,5	35,0	8,1*

* скорость коррозии за 6 h.

При растворении алюминиевого анода в водопроводной воде, где общая минерализация наименьшая, pH растворения гидроксидов алюминия достигает 7,8 [8]. Это активизирует коррозию при длительных испытаниях. Что касается цинка, то действие его в жесткой воде сходно с воздействием алюминия, а в мягкой и водопроводной – ближе к действию магния.

Таким образом, анодное растворение электроотрицательных металлов тормозит коррозию в 1,5–3 раза сильнее (табл. 1). Наиболее эффективный магниевый анод, независимо от жесткости воды. Цинк и алюминий не защищают сталь в жесткой воде, но тормозят коррозию в 1,5–2 раза интенсивнее в мягкой воде и воде средней жесткости. Очевидно, наличие карбонатов в воде и модификация поверхностной структуры и состава осадка имеют здесь определяющее значение.

Как видно из табл. 1, коэффициент торможения γ закономерно возрастает с повышением тока анодного растворения электроотрицательных металлов, однако, степень защиты стали недостаточно высока. Чтобы ее повысить, предлагают комбинировать анодное растворение электроотрицательных металлов с катодной поляризацией поверхности корродирующей стали.

Влияние катодной поляризации стали на защитное действие продуктов растворения электроотрицательных металлов. Катодную поляризацию осуществляли двумя путями: присоединением электродов к отрицательному полюсу

источника тока при анодном растворении электроотрицательного металла и путем контакта электродов с протектором из соответствующего электроотрицательного металла.

Установили, что в обоих случаях степень защиты стали существенно зависит от природы металла-анода и минерализации воды, как это наблюдалось и без принудительной поляризации. При контакте стали с электроотрицательным металлом его потенциал смещается в отрицательную сторону и его значения зависят от поляризуемости металлов, соотношения их площадей и расстояния между ними в растворе [14]. При контакте с алюминием в жесткой воде потенциал электрода практически не смещается в отрицательную сторону (рис. 3), т.е. в паре сталь-алюминий именно сталь навязывает системе свой потенциал, а следовательно, алюминий не проявляет себя как протектор. Это может быть связано с его пассивацией. Действительно, анодная поляризационная кривая алюминия имеет участок пассивации положительнее $-0,7$ V. На поляризационных кривых видно, что в области потенциалов коррозии стали (около $-0,55...-0,65$ V) скорость растворения алюминия менее 1 mA/cm^2 , тогда как цинка – до 10 mA/cm^2 , а магния – до 100 mA/cm^2 . Поэтому, в отличие от пары сталь-алюминий, при контакте стали с цинком или магнием во всех водах именно электроотрицательный металл навязывает паре свой потенциал (рис. 3), который является катодным для стали. Причем после контакта он вновь смещается к потенциалу стали, но не до начального значения. Это свидетельствует о формировании на поверхности слоев из слабо растворимых соединений, включающих компоненты раствора.

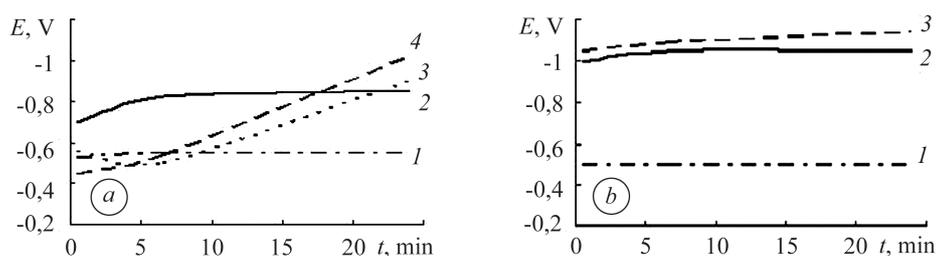


Рис. 3. Изменение потенциала пары сталь-электроотрицательный металл во времени при протекторной защите в мягкой (а) и жесткой (б) воде: 1 – сталь-Al; 2 – сталь-Zn; 3, 4 – сталь-Mg. Значения потенциалов приведены относительно насыщенного хлорсеребряного электрода.

Fig. 3. Change of steel potential of the couple steel-electric negative metal vs. time in contact with a sacrificial anode in the soft (a) and hard (b) water. Sacrificial anode material: 1 – steel-Al; 2 – steel-Zn; 3, 4 – steel-Mg. The potentials values are given relative to the saturated silver chloride electrode.

При протекторной защите в слабоминерализованной воде потенциал стали смещается к отрицательным значениям медленнее, чем в минерализованной. Это согласуется с большей поляризацией процесса растворения этих металлов в мягкой воде по сравнению с жесткой.

Результаты коррозионных испытаний подтверждают, что защитное действие цинкового и магниевого протекторов в сравнении с алюминиевым более ощутимо (табл. 1). Алюминий незначительно тормозит коррозию только в мягкой воде, как и при растворении с инертным катодом. Коэффициент торможения для магния и цинка, определенный методом R_p , достигает 4...7. Магниева защита наиболее эффективна практически во всех случаях.

При использовании массометрического метода показатели защитного действия протекторов превышают полученные методом R_p . Причина, вероятно, в том, что в последнем случае сопротивление R_p измеряли при отключении датчиков от

протектора, при этом сказывалась дополнительная погрешность, связанная с компенсацией начальной э.д.с. между электродами. Массомерметрические измерения скорости коррозии в неподвижном растворе при протекторной защите стали цинком свидетельствуют о возрастании степени защиты во времени (табл. 2). Это подтверждает предположение, что действие протектора проявляется не только в смещении потенциала стали в отрицательную сторону и реализации катодной ее защиты, но и в образовании со временем модифицированных защитных пленок с участием соединений цинка [14] или магния. Наиболее интенсивное защитное действие цинкового протектора проявляется в жесткой воде при длительности испытаний более трех суток.

Таблица 2. Массомерметрические показатели коррозии стали в неподвижной воде без и с протекторной ее защитой цинком

Минерализация воды	Длительность испытаний	Скорость коррозии без защиты, mm/h	Скорость коррозии при протекторной защите цинком, $K \cdot 10^2$, mm/year	Коэффициент торможения, γ	Степень защиты Z, %
Мягкая	6 h	0,124	2,76	4,5	77,77
	1 day	0,079	0,552	14,4	93
	3 days	0,057	0,23	24,9	96
	6 days	0,058	0,104	56	98,22
Жесткая	6 h	0,164	4,54	3,6	72,35
	1 day	0,071	1,242	5,7	82,5
	3 days	0,046	0,069	67	98,5
	6 days	0,041	0,012	355	99,7

Таким образом, при контакте цинка или магния со сталью сочетаются два метода защиты от коррозии: катодная из-за поляризующего действия протектора и защита пленкой, модифицированной соединениями электроотрицательного металла. Светло-серая плотная пленка, содержащая соединения цинка, не стравливалась с поверхности стали в растворе серной кислоты с ингибитором, рекомендованным для удаления продуктов коррозии.

Следует отметить, что потенциал катодной защиты стали в промышленности ($-1,2$ V) не достигается при протекторной защите. Поэтому можно предположить, что еще более эффективной защиты от коррозии можно достичь при катодной поляризации стали от внешнего источника тока с применением “жертвенного” анода из электроотрицательного металла.

Действительно, метод R_p выявил, что в условиях внешней катодной поляризации от ИПТ при анодном растворении электроотрицательных металлов коэффициент γ существенно выше, чем при протекторной защите (табл. 1). Это результат проявления одновременного действия нескольких факторов: смещения потенциала стали к отрицательным значениям, образования большего количества ионов OH^- вследствие достижения потенциала выделения водорода из воды ($\text{H}_2\text{O} + \bar{e} = \frac{1}{2} \text{H}_2 + \text{OH}^-$) и более высокого, чем при протекторной защите, тока анодного растворения, что соответственно ведет к образованию большего количества нерастворимых соединений, блокирующих поверхность. Морфология и состав поверхностных слоев, вероятно, также изменяются в зависимости от потенциала стали. Поверхность корродирующего электрода после 100 h экспозиции в водопроводной воде имеет четкие границы катодных и анодных участков

(рис. 4а). При анодном растворении цинка (рис. 4b) и магния (рис. 4c) формируются участки с модифицированной поверхностью, причем при растворении магния образуется более плотный мелкокристаллический осадок серого цвета. Установлено, что катодная поляризация поверхности от ИПТ обуславливает большую поверхностную дифференциацию коррозионных катодных и анодных гальванопар (рис. 4d).

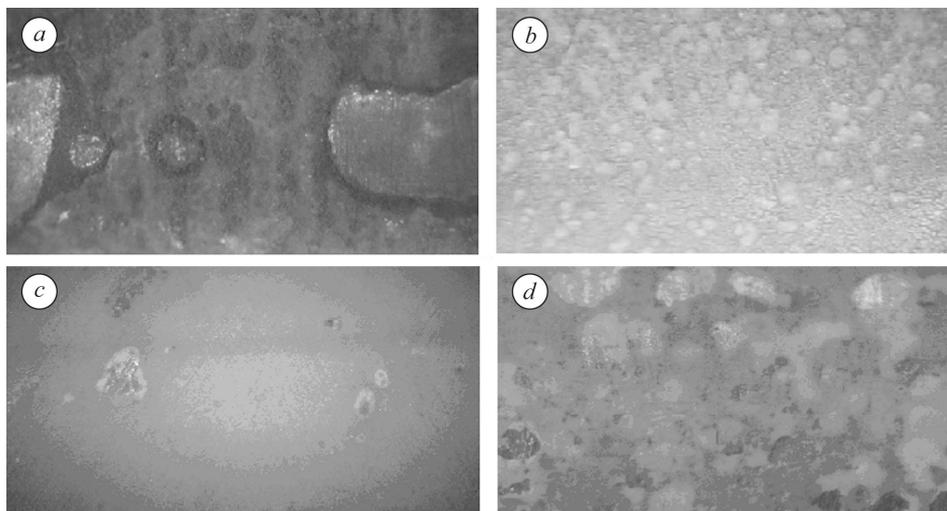


Рис. 4. Поверхность стальных образцов (увеличение 7×14) после коррозионных испытаний в водопроводной воде: *a* – контрольный датчик; *b, c* – поверхность, модифицированная при растворении Zn (*b*) и Mg (*c*) анодов; *d* – поверхность, модифицированная при катодной поляризации от ИПТ и растворении магниевого анода.

Fig. 4. The surface of steel samples (magnification 7×14) after testing in tap water: *a* – control probe; *b, c* – surface modified in dissolving Zn (*b*) and Mg (*c*) anodes; *d* – surface modified with cathodic polarization DC and dissolving Mg anode.

Таким образом, при анодном растворении электроотрицательных металлов и катодной поляризации корродирующей поверхности можно управлять процессами формирования и модификации защитных слоев при условии надежного коррозионного контроля, и существенно снизить скорость коррозии.

ВЫВОДЫ

Изучены процессы формирования поверхностных слоев с повышенными защитными характеристиками с участием компонентов коррозионной среды и ионов электроотрицательных металлов при постоянном мониторинге мгновенной скорости коррозии. Выявлено, что скорость коррозии в жесткой воде ниже, чем в мягкой, из-за образования защитных поверхностных слоев с участием природных компонентов воды – в основном, карбонатов кальция.

При анодном растворении электроотрицательных металлов Al, Zn, Mg вследствие образования малорастворимых гидроксидов и основных солей модифицируется корродирующая поверхность. При этом эффективность защиты в слабоминерализованной воде выше, чем в жесткой. При растворении магниевого анода снижение скорости коррозии стали наибольшее независимо от минерализации воды.

Катодная поляризация корродирующей поверхности при анодном растворении металлов не только реализует катодную защиту стали, но и изменяет состав и структуру образованных пленок, поскольку изменяются потенциал и pH при-электродного слоя.

РЕЗЮМЕ. Методом поляризаційного опору отримано динамічні характеристики корозії, що супроводжується формуванням захисних шарів на сталі 20 у воді з низькою, середньою і високою жорсткістю і мінералізацією, з використанням анодного розчинення Al, Zn і Mg як способу протикорозійного захисту. Виявлено, що катодна поляризація кородувальної поверхні від протектора або джерела постійного струму змінює морфологію сформованих плівок та суттєво підвищує ступінь захисту.

SUMMARY. The dynamic characteristics of the corrosion process was obtained by polarization resistance method, accompanied by the formation of protective layers of steel 20 in water with low, medium and high hardness and salinity using anodic dissolution of Al, Zn and Mg as a method of corrosion protection. It was shown that cathodic polarization of corroding surface from the protector or DC power source changes the morphology of the formed films and significantly increases the degree of protection.

Выражаем благодарность сотрудникам химико-технологического факультета НТУУ “КПИ” Р. М. Редько и к. т. н. О. Г. Срибной за участие в экспериментах.

1. Герасименко Ю. С., Васильев Г. С. Магнієвий захист від корозії систем гарячого водопостачання // Фіз.-хім. механіка матеріалів. Електрохімічний захист і корозійний контроль. – 2007. – Спец. вип. № 6. – С. 10–17.
2. Васильев Г. С., Герасименко Ю. С. Захист від корозії трубопроводів тепловодопостачання продуктами анодного розчинення магнію // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2010. – Спец. вип. № 8. – С. 675–684.
3. Оценка точности измерения скорости коррозии методом поляризационного сопротивления / Ю. С. Герасименко М. В. Нечай, Н. А. Белоусова, Е. А. Шлокова // Физ.-хим. механика материалов. – 1995. – **31**, № 3. – С. 22–27.
4. Экологически безопасные способы защиты стали от коррозии в воде. 1. Влияние минерализации воды на коррозию малоуглеродистой стали / Н. А. Белоусова, М. И. Донченко, Р. М. Редько, Ю. С. Герасименко // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2010. – № 4. – С. 33–37.
5. Гомеля М.Д., Красильникова Т.Н., Яцюк Л.А. Получение и оценка эффективности новых алюминиевых коагулянтов в процессах обесцвечивания воды // Экологические и ресурсосбережение. – 2006. – №3. – С. 51 – 55.
6. Клявлин М. С., Бобков О. В., Кузнецов Л. К. Нефтегазовое дело, 2005. Применение электрохимических процессов для водоподготовки. – Уфа: Уфимск. гос. нефт. техн. ун-т. <http://www.ogbus.ru>.
7. Химическая энциклопедия. – М.: Сов. энциклопедия, 1988. – Т. 1. – 624 с.
8. Краткий справочник по химии / Под ред. О. Д. Куриленко. – К.: Наук. думка, 1974. – 992 с.
9. Виноградов С. С. Экологически безопасное гальваническое производство / Под ред. В. Н. Кудрявцева. – М.: Глобус, 2002. – 352 с.
10. Chong T. H. and Sheikholeslami R. Thermodynamics and kinetics for mixed calcium carbonate and calcium sulfate precipitation // Chemical Eng. Sci. – 2001. – **56**, № 18. – P. 5391–5400.
11. Möller H. The influence of Mg²⁺ on the formation of calcareous deposits on a freely corroding low carbon steel in seawater // Cor. Sci. – 2007. – **49**, № 4. – P. 1992–2001.
12. Васильев Г. С., Герасименко Ю. С. Вплив катіонів солей жорсткості на корозію сталі та значення іонів магнію в протикорозійному захисті // Вопросы химии и хим. технологии. – 2011. – **4**, № 1. – С. 101–103.
13. A study of the anticorrosion properties of carbonate deposits to protect low-carbon steel from the action of tap water / G. S. Vasyliiev, Yu. S. Gerasimenko, S. K. Poznyak, I. S. Tsybul'skaya // Russian J. Appl. Chem. – 2014. – **87**, № 4. – P. 450–455.
14. Фролкова А. С., Донченко М. І., Срібна О. Г. Вплив жорсткості води на катодний та протекторний захист сталі від корозії // Тез. доп. V Міжнар. наук.-техн. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених “Хімія та сучасні технології”. – Дніпропетровськ, 2011. – **I**. – С. 155.

Получено 19.01.2015