

А. Ф. ЛУНЕВ и Г. В. АКИМОВ

ЗАЩИТА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОНСТРУКЦИЙ ОТ КОРРОЗИИ В ПОЧВЕ ПРИ ПОМОЩИ ПРОТЕКТОРОВ

Введение

Вновь строящиеся газопроводы и нефтепроводы, линии водопровода, кабели связи и силовые кабели, а также уже действующие разнообразные подземные сооружения нуждаются в эффективном и экономически доступном методе защиты металла от почвенной коррозии в процессе их эксплуатации. Известны случаи, когда конструкция без достаточной противокоррозионной защиты выходила из строя много ранее положенного срока службы.

Наличие в почве влаги, кислорода, солей, водородных и гидроксильных ионов создает благоприятные условия для возникновения катодных и анодных участков на поверхности металла и для развития коррозии. Если подземная конструкция, особенно трубопровод, проходит через почву различного состава, то обнаженный участок металла в контакте с одним из видов почвы может стать анодом по отношению к другому участку. Разная концентрация кислорода на различных участках сооружения также может служить источником образования коррозионных гальванических пар, даже если почва не меняется по своему составу. Участок трубы в контакте с почвой, которая богата кислородом, становится катодом по отношению к той части, где кислорода содержится меньше.

Места повреждения защитного покрытия также часто являются источником местных разрушений; металл с неповрежденным покрытием станет действовать как катод, и разрушение сконцентрируется на небольшой поверхности поврежденных участков — анодов.

Скорость процесса разрушения будет зависеть от потенциалов катодного и анодного участков, их поляризационных характеристик и от внутреннего омического сопротивления [1]. Чтобы ликвидировать действие анодных и катодных участков в многоэлектродной системе сооружения, необходимо либо создать большое внутреннее сопротивление, либо уничтожить действие анодных участков таким образом, чтобы вся поверхность сооружения стала катодной по отношению к искусственно созданному аноду. Первое достигается путем изоляции металлической поверхности от почвы материалом, обладающим высокими диэлектрическими свойствами (битум, пек и др.); второе — путем наложения отрицательного потенциала на все сооружение от внешнего источника постоянного тока. Это мероприятие носит название катодной защиты. В качестве источника тока для катодной защиты применяются генераторы постоянного тока, различные выпрямители и аккумуляторные батареи. Относительные достоинства различных источников тока зависят от многих обстоятельств.

В настоящее время большое внимание уделяется протекторной защите, сущность которой сводится к тому, что кусок металла с высоким электроотрицательным потенциалом присоединяют к подземному сооружению; тогда искусственно созданный сильный анодный участок прекращает деятельность собственных коррозионных элементов конструкции. В многоэлектродной системе анодные участки превращаются

в катодные участки и единственным анодным участком всей системы становится протектор [2]. Выбор материала протектора для защиты подземных сооружений играет очень важную роль. Во-первых, необходимо, чтобы протектор давал высокий отрицательный потенциал, достаточный для защиты зарытого в почву сооружения; во-вторых, в процессе работы протектор не должен покрываться плотными слоями продуктов коррозии, в результате которых сильный начальный ток системы протектор — сооружение (защитный ток) через некоторое время начнет падать и может снизиться до нуля. От материала протектора также в значительной степени зависит и коэффициент полезного действия протектора.

Если D — коэффициент полезного действия протектора; A — вес металла протектора, израсходованный на поддержание защитного тока; B — вес металла, израсходованный бесполезно за счет деятельности собственных коррозионных пар и на другие потери ($A + P$ — вес всего протектора), тогда

$$D = \frac{A}{A + B} \cdot 100 \text{ в } \%.$$

Практически важным является также то количество электричества, которое может быть получено из единицы веса металла, если считать, что весь металл расходуется на образование тока (электрохимический эквивалент).

Исходя из значения электродных потенциалов, возможного коэффициента полезного действия и электрохимического эквивалента, материалами для изготовления протекторов в почве для защиты железных конструкций могут быть цинк, магний, алюминий и их сплавы. Чистота металла протектора улучшает его работу и повышает коэффициент полезного действия. Значения электродных потенциалов выбранных металлов приведены в табл. 1, 2 и 3. Все значения потенциалов в нашей работе пересчитаны по отношению к нормальному водородному электроду (за исключением специально оговоренных случаев).

Таблица 1

Нормальные электродные потенциалы и значение электрохимического эквивалента

Металл	Потенциал в V	Электрохими- ческий эквивалент в А-час на 1 кг
Магний	—2,34	2127
Алюминий	—1,67	2982
Цинк	—0,76	820
Железо	—0,44	961

В табл. 2 Кларк и Акимовым [1] показано влияние образующихся пленок на электродные потенциалы интересующих нас металлов. Начальные значения потенциала измерялись обычным путем без перемешивания и при перемешивании электролита, а затем при непрерывной зачистке поверхности карборундовым штифтом. Зачистка удаляла первичную защитную пленку и возникающую пленку продуктов коррозии. Сравнение электродного потенциала, измеренного обычным образом (поверхность с пленкой), с измеренным во время зачистки (поверхность без пленки) дает представление о влиянии защитной пленки на электродный потен-

циал металла. На магниевых и алюминиевых электродах зачистка изменяет электродные потенциалы на 400—670 мВ.

Мирс и Браун дали значение потенциалов в различных растворах (табл. 3) [3].

Было показано [3, 4], что помещение протектора в специально подобранные смеси может повысить его коэффициент полезного действия, т. е. уменьшить скорость собственной коррозии, изменить соответствующим образом его потенциал и ослабить процесс образования на поверхности плотно пристающих пленок — продуктов коррозии, препятствующих нормальной работе протектора.

Устройство протекторной защиты несложно, часто требует меньших затрат в сравнении с защитой от внешних источников тока и, что особенно важно, может быть применено там, где нет силовой сети (степь, леса, местности, удаленные от промышленных и городских центров). Поэтому разработка метода протекторной защиты для подземных сооружений представляет большой практический интерес.

Экспериментальная часть

В первой серии намеченных нами опытов были использованы протекторы, состав которых указан в табл. 4.

Протектор имел вид цилиндра высотой 30 мм и диаметром 25 мм. В форму, в которой производилась отливка анода, предварительно вставлялась железная спираль. Это необходимо для обеспечения хорошего электрического контакта между частями протектора в случае сильной местной его коррозии. Испытание магниевых протекторов и протекторов, изготовленных из сплава магния с 6 % Al и 3 % Zn, проводилось при непосредственном погружении в почву и при погружении протектора в три различных заполнителя, состоящих из CaSO_4 , смеси 80 % CaSO_4 + 20 % MgSO_4 и смеси 80 % CaSO_4 + 20 % Na_2SO_4 , таким образом, что между почвой и протектором оказывался слой заполнителя. Для алюминиевого протектора, содержащего 5 % Zn, было изготов-

Таблица 2

Потенциалы металлов в типичных электролитах в мВ

Металл	3 % NaCl				0,1 N HCl				0,1 N HNO_3				0,1 N NaOH			
	1 мин.		5 мин.		1 мин.		5 мин.		1 мин.		5 мин.		1 мин.		5 мин.	
	зачистка	перемешивание	зачистка	перемешивание	зачистка	перемешивание	зачистка	перемешивание	зачистка	перемешивание	зачистка	перемешивание	зачистка	перемешивание	зачистка	перемешивание
Магний	-1418	-1401	-1432	-1500	-1622	-1575	-1595	-1596	-1270	-1246	-1237	-1220	-1086	-1137	-1123	-1484
Алюминий	-577	-571	-551	-1221	-493	-497	-478	-916	-320	-383	-380	-804	-1403	-1382	-1371	-1386
Цинк	-772	-782	-750	-818	-769	-756	-747	-752	-688	-684	-650	-643	-1126	-1131	-1120	-1123
Железо	-255	-300	-255	-361	-328	-319	-276	-283	-240	-268	-116	-94	-161	-100	-94	-570

лено два заполнителя, состоящих из $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 5\% \text{NaCl}$. Цинковый протектор погружался непосредственно в почву.

Таблица 3

Потенциалы металлов в 1 М водных растворах

Металл	NaCl	Na ₂ SO ₄	Na ₂ Cr ₂ O ₇	HCl	HNO ₃	NaOH	HN ₃ OH	Ca(OH) ₂ насыщ.	Ba(OH) ₂ насыщ.
Магний	-1,38	-1,41	-0,62	-1,34	-1,15	-1,13	-1,09	-0,61	-0,54
Алюминий	-0,52	-0,16	-0,37	-0,46	-0,15	-1,16	-0,46	-1,20	-1,19
Цинк	-0,89	-0,85	-0,33	-0,80	-0,72	-1,17	-1,16	-1,06	-1,15
Железо	-0,38	-0,42	+0,18	-0,32	-0,24	+0,12	+0,16	+0,04	+0,09

Таблица 4

Состав протекторов

Материал протектора	Марка	Состав протектора в %				
		Al	Zn	Mg	Fe	Сумма загрязн.
Магний	МГ1	0,05	—	Остальное	0,04	0,10
Магниевый сплав	МАЦ	5—7	2—4	Остальное	0,12	0,60
Алюминиевый сплав	АП5	Остальное	4—6	—	0,7	2,00
Цинк	Ц1	—	Остальное	—	0,015	0,06

Заполнитель готовился путем смешивания соответствующего количества соли (или смеси солей) с водой до тестообразного состояния, затем густая масса переносилась в мешочки, внутри которых помещался протектор. Размеры мешочков употреблялись стандартные для всех видов заполнителей. К выходящему из середины протектора концу спирали припаивался провод для присоединения к защищаемой конструкции. Верхняя часть протектора и обнаженная проволока покрывались защитным слоем замазки, состоящей из 50 % битума + 50 % парафина. Спираль, протектор и готовый мешочек изображены на фиг. 1.

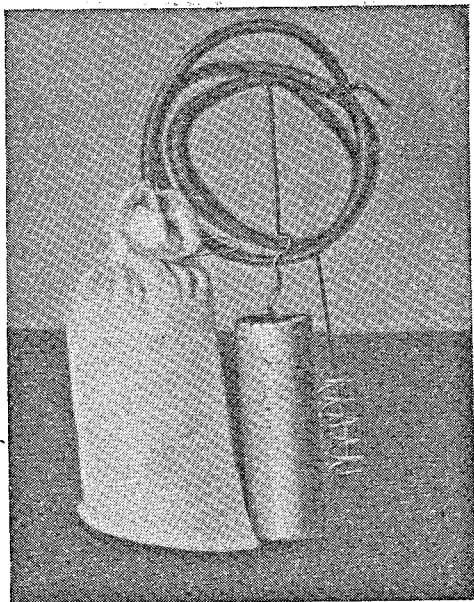
В качестве защищаемой конструкции в опытах применялась железная труба диаметром 37 мм, длиной 0,75 м, тщательно очищенная от ржавчины. Отверстия трубы закрывались пробками и вся поверхность дважды покрывалась защитным слоем смеси битума с парафином. Затем на различных участках трубы делались искусственные повреждения покрытия в виде продольных царапин. Обнаженная площадь составляла около 2 % от всей поверхности трубы. К одному из концов трубы припаивался провод для контакта с протектором. Протектор и труба помещались в почву на глубине 1,7 м; расстояние между ними равнялось 0,55 м.

Почва на глубине укладки конструкции песчаная с большим содержанием влаги. Все испытания проводились в естественных условиях на территории коррозионной станции. Перед замыканием пары протектор — труба измерялись их начальные потенциалы.

Потенциал измерялся при помощи потенциометра П-4; электродом сравнения во всех случаях служил насыщенный медносulfатный электрод.

Электрод был устроен следующим образом: пористый сосуд заполнялся насыщенным раствором сульфата меди, в раствор опускалась медная пластинка; сверху сосуд закрывался крышкой. Такой полуэлемент имел потенциал, близкий к потенциалу 0,1 N каломельного электрода, и относительно водородного электрода составлял величину, равную около 0,31 V. В момент измерения полуэлемент помещался на поверхности почвы, на небольшом расстоянии от трубы. Контакт между почвой и раствором получался через пористые стенки сосуда. Расположение трубы, протектора, вспомогательного электрода и схема электрического измерения представлены на фиг. 2.

Величины начальных потенциалов приведены в табл. 5. Работа пары протектор — труба контролировалась путем измерения потенциала отдельных электродов работающей пары и силы тока, протекающего через систему. Поскольку измерение тока производилось при помощи миллиамперметра с внутренним сопротивлением, равным 3 Ω , то и работающая пара в перерывах между измерениями замыкалась на внешнее сопротивление, равное этой величине. Изменение потенциала защищенной трубы во



Фиг. 1. Вид спирали, протектора и мешочка с протектором, помещенных в заполнитель

Таблица 5

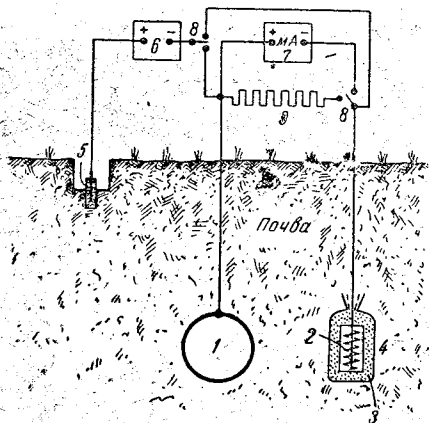
Начальные потенциалы пары труба — протектор до замыкания цепи

№ протектора	Материал протектора и состав заполнителя	Потенциал протектора в V*	Начальный потенциал трубы в V*
10	Магний непосредственно в почве	-1,665	-0,468
12	Магний в CaSO_4	-1,608	-0,469
16	Магний в $\text{CaSO}_4 + \text{MgSO}_4$	-1,653	-0,501
14	Магний в $\text{CaSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$	-1,688	-0,464
2	Магний в CaSO_4 непосредственно в почве	-1,347	-0,462
4	Магний в CaSO_4	-1,496	-0,479
8	Магний в $\text{CaSO}_4 + \text{MgSO}_4$	-1,539	-0,498
6	Магний в $\text{CaSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$	-1,519	-0,478
18	Алюминиевый сплав непосредственно в почве	-0,729	-0,512
20	Алюминиевый сплав в $\text{Ca}(\text{OH})_2$	-1,396	-0,507
22	Алюминиевый сплав в $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{NaCl}$	-1,451	-0,486
24	Цинк непосредственно в почве	-1,012	-0,519

* Все потенциалы измерены по отношению к насыщенному медносulfатному электроду, потенциал которого по отношению к водородному равен 0,31 V.

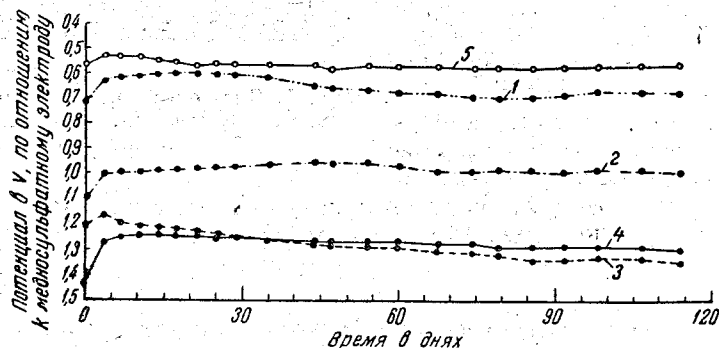
времени представлено на фиг. 3, 4, 5 и 6, где по оси ординат отложены значения потенциала трубы, а по оси абсцисс — время в днях.

Из фиг. 3 ясно видна роль заполнителя. При прочих равных условиях потенциал трубы, защищенной магниевым протектором, погруженным в заполнитель CaSO_4 , является на 0,32 V более отрицательным по сравне-



Фиг. 2. Схема расположения трубы, протектора, вспомогательного электрода и измерительных приборов: 1 — труба; 2 — протектор с заливной спиралью; 3 — заполнитель; 4 — мешочек; 5 — вспомогательный электрод; 6 — потенциометр; 7 — миллиамперметр; 8 — ключ; 9 — внешнее сопротивление

нию с потенциалом трубы, защищенной таким же протектором, но погруженным непосредственно в почву. Особенно велика эта разница для трубы, защищенной протектором, погруженным непосредственно в почву, и про-



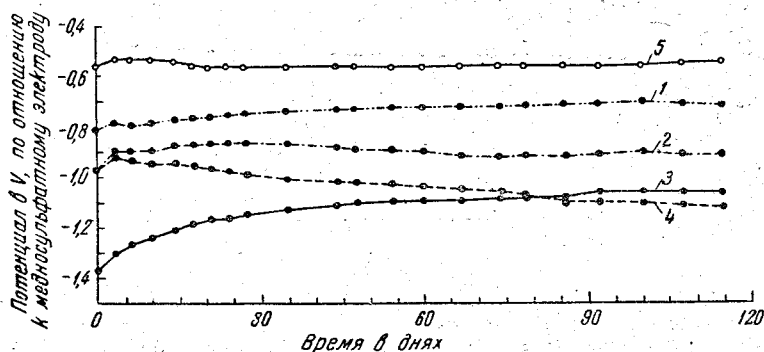
Фиг. 3. Потенциал трубы, защищенной магниевым протектором: 1 — протектор непосредственно в почве; 2 — протектор в CaSO_4 ; 3 — протектор в $\text{CaSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$; 4 — протектор в $\text{CaSO}_4 + \text{MgSO}_4$; 5 — незащищенная труба

тектором, погруженным в заполнитель из смеси $\text{CaSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$; здесь разница достигает 0,7 V.

Величина потенциала, искусственно накладываемого на металлическую конструкцию при помощи протекторов или какого-либо другого внешнего источника постоянного тока, должна быть достаточной, чтобы полностью ликвидировать действие анодных участков конструкции. Если эта величина принята ниже требуемой, то конструкция недостаточно защищена и будет корродировать. Завышенный потенциал увеличит расход тока и повысит стоимость защитного устройства. Кроме того, избыточный отрицательный потенциал вреден, так как вызовет выделение водорода, который может служить причиной отделения защитного слоя покрытия от трубы. Минимальный потенциал, обеспечивающий полную защиту конструкции, называется защитным потенциалом.

Если считать что защитный потенциал трубы, выраженный относительно насыщенного медносульфатного электрода сравнения, равен $-0,94$ В [5], то применение магниевого анода с одним из указанных заполнителей для защиты подземных сооружений не только обеспечивает получение этого значения потенциала, но даже несколько его перекрывает.

На фиг. 4 показаны кривые потенциала для протектора из магниевого сплава, содержащего 6% Al и 3% Zn. Величина потенциала для трубы, защищенной протектором, погруженным в CaSO_4 , через 115 дней оказалась равной $-0,9$ В. Эти значения также обеспечивают защиту железной конструкции в почве.



Фиг. 4. Потенциал трубы, защищенной магнелиевым сплавом ($\text{Mg} + 6\% \text{Al} + 3\% \text{Zn}$): 1 — протектор непосредственно в почве; 2 — протектор в CaSO_4 ; 3 — протектор в $\text{CaSO}_4 + \text{MgSO}_4$; 4 — протектор в $\text{CaSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$; 5 — незащищенная труба

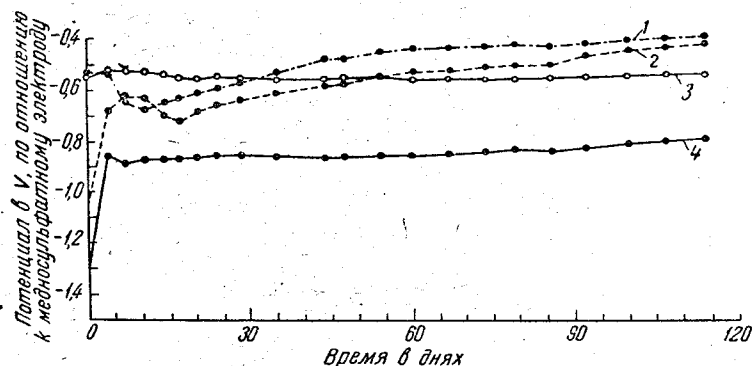
Из кривых на фиг. 3 и 4 видно, что при добавлении к заполнителю сернокислого магния потенциал трубы в начале имеет высокое отрицательное значение, а затем несколько повышается; в то же время при добавлении сернокислого натрия начальное значение потенциала не только сохраняется, но и со временем становится еще более отрицательным.

Алюминий легко образует на поверхности окисные пленки; протектор из сплава Al—Zn имеет значительные преимущества в сравнении с протектором из чистого цинка или чистого алюминия [6]. В работе Хоксенга, Веринка и Брауна [7] было показано, что заполнитель, содержащий щелочной материал и хлористый натрий, повышает эффективность алюминийного протектора. Так, известь повышает pH заполнителя, вследствие чего потенциал протектора становится более анодным, а продукты, образующиеся около анода, более растворимыми и менее плотными. Введение в заполнитель хлор-иона снижает сопротивление и уменьшает поляризацию алюминийного анода. Однако алюминийный протектор, даже помещенный в заполнитель из смеси $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{NaCl}$ или в $\text{Ca}(\text{OH})_2$, все же изменяется. Если потенциал трубы вначале равен $-1,3$ и $-1,05$ В, то через короткое время он принимает значение, равное $-0,9$ и $-0,7$ В (фиг. 5). Труба, защищенная протектором из алюминийного сплава, помещенным непосредственно в почву или с заполнителем $\text{Ca}(\text{OH})_2$, может даже принимать со временем потенциал более положительный, чем потенциал контрольной незащищенной трубы, как это видно из фиг. 5. Цинковый электрод, погруженный в почву без заполнителя, оказывает лишь слабое защитное действие. Защищенная цинком труба хотя и становится несколько отрицательнее контрольного образца, все же ее потенциал не достигает величины необходимого защитного потенциала на $0,25$ В (фиг. 6).

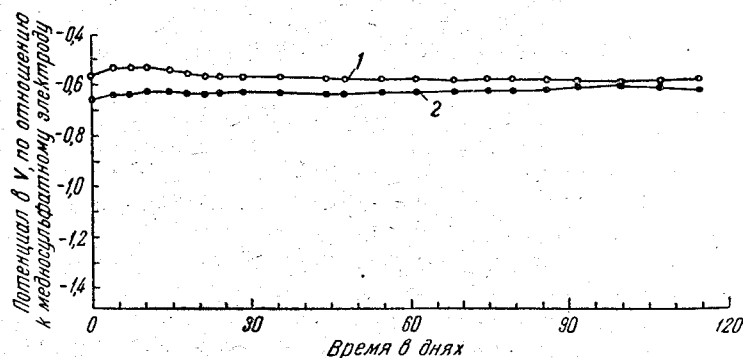
Сравнивая полученные результаты защитного действия испытанных нами протекторов, видим, что протектор, изготовленный из магния, создает наибольший отрицательный потенциал на трубе. Из фиг. 7, где

по оси ординат отложена плотность катодного тока, выраженная в микроамперах на квадратный сантиметр обнаженной поверхности трубы, а по оси абсцисс время в днях, — видно, что протектор из магния и магниевого сплава дает наибольшую плотность защитного тока.

Плотность тока на 115-й день испытания оказалась равной для магниевого протектора $1,6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$; для магниевого сплава $1,46 \mu\text{A}/\text{cm}^2$; для алюминиевого сплава $0,87 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ и для цинка $0,29 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.



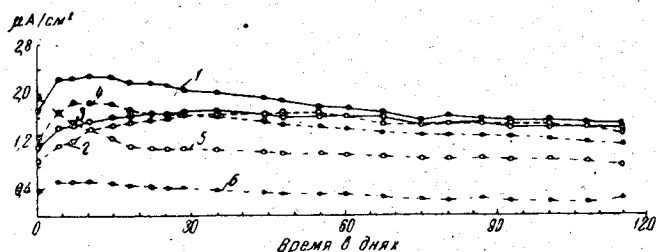
Фиг. 5. Потенциал трубы, защищенной сплавом алюминий + 5% Zn: 1 — протектор непосредственно в почве; 2 — протектор в $\text{Ca}(\text{OH})_2$; 3 — протектор в $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{NaCl}$; 4 — незащищенная труба



Фиг. 6. Потенциал трубы, защищенной цинковым протектором: 1 — незащищенная труба; 2 — защищенная труба

Магниевого протектора отличается небольшими преимуществами в сравнении с протектором из магниевого сплава; в то же время протектор из магния подвергается наиболее сильной местной коррозии. Поэтому для проведения опыта на большой модели нами был использован протектор из магниевого сплава высотой 70 мм и диаметром 25 мм. Катодом служила железная труба диаметром 37 мм и длиной 25 м. Труба была покрыта битумом, а искусственные обнажения составляли около 1% от общей поверхности трубы. Подготовленная модель закладывалась в почву на глубину 1,7 м. Расстояние трубы от протектора, погруженного в смесь $\text{CaSO}_4 + \text{MgSO}_4$, равнялось 1,0 м. Измерение потенциала и силы тока производилось ранее описанным способом. За время работы, равное 92 дням, труба имела следующие показатели: потенциал равнялся $-1,185 \text{ В}$; плотность катодного тока $3,09 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ обнаженной поверхности; максимальное значение падения потенциала на концах трубы доходило до 14 мВ. Коэффициенты полезного действия протекторов будут установлены в дальнейших опытах.

Авторы выражают глубокую благодарность А. А. Новикову, принимавшему активное участие в постановке и проведении опытов.



Фиг. 7. Изменение плотности катодного тока, создаваемого парой труба—протектор: 1 — магний в $\text{CaSO}_4 + \text{MgSO}_4$; 2 — магний в $\text{CaSO}_4 + \text{MgSO}_4$; 3 — магний в $\text{CaSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$; 4 — магниевый сплав в $\text{CaSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$; 5 — алюминиевый сплав в $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{NaCl}$; 6 — цинк непосредственно в почве

Выводы

1. Проведено сравнение защитного действия четырех протекторов (магний, сплав МАЦ, сплав АЦ5, цинк) в условиях подземной коррозии железной конструкции.

2. Показано, что наиболее эффективным протектором для железной конструкции в условиях подземной коррозии является магниевый сплав МАЦ и магний.

3. Установлено, что применение заполнителей (CaSO_4 , $\text{CaSO}_4 + \text{MgSO}_4$, $\text{CaSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ для магниевых сплавов; $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{NaCl}$ для алюминиевых сплавов) создает более благоприятные условия для работы протекторов.

Институт физической химии
Академии Наук СССР

Поступило
24.III.1950

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Акимов, Теория и методы исследования коррозии металлов, изд. АН СССР, М., 1945 г., стр. 140.
2. Г. В. Акимов, Коррозия металлов в нейтральных электролитах с кислородной деполяризацией; Труды ВИАМ, в. 56, 83 (1938).
3. Light Metals 11, 131, 677 (1948).
4. Light Metals 12, 132, 43 (1949).
5. И. Н. Францевич, Т. Ф. Францевич-Заблудовская, ЖПХ 22, 8, 793 (1949).
6. Н. Д. Томашов, Защита металлических конструкций от коррозии протекторами, Труды ВИАМ, в. 53, 38 (1940).
7. R. B. Hoehng, E. D. Verinka, R. H. Brown, Corrosion, 3, 6, 263 (1947).