

УДК 620.197.5:629.5

КАТОДНАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ ПРИ ПОТЕНЦИАЛЕ НЕЗАРЯЖЕННОЙ ПОВЕРХНОСТИ КАК СПОСОБ ЗАЩИТЫ СУДОКОРПУСНЫХ КОНСТРУКЦИЙ ОТ КОРРОЗИОННО-МЕХАНИЧЕСКИХ РАЗРУШЕНИЙ В МОРСКОЙ ВОДЕ

*Ожиганов Ю.Г., Родькина А.В., Огородова А.А., Калинина О.И.,
Севастопольский национальный технический университет*

В статье рассматривается катодная поляризация как способ защиты стали в морской воде от коррозионно-механического разрушения, в том числе и его локальных форм. Причем предлагается, как защитный потенциал использовать потенциал незаряженной поверхности. То есть, исключается электростатическая адсорбция, а наблюдается специфическая адсорбция компонентов морской воды.

Ключевые слова: потенциал, катодная поляризация, незаряженная поверхность.

Введение. Решение проблемы защиты от коррозии является важной задачей современной техники. Убытки от коррозии исчисляются миллиардами долларов ежегодно. Причем, потеря металла из-за коррозии не является определяющей. Гораздо большие потери составляет стоимость разрушившейся конструкции, затраты на защиту от коррозии, замена оборудования, его простой во время замены, вышедших из строя узлов. Зачастую большой ущерб наносится экологии.

Потери составляют 30% от годового производства стали. При этом 10% металла теряется безвозвратно, рассеиваясь в виде продуктов окисления [1]. Не учитываются все остальные затраты, связанные с выходом из строя агрегатов и металлических конструкций.

Цель. Исследование процесса катодной поляризации при потенциале незаряженной поверхности. И обоснование необходимости применения потенциала незаряженной поверхности как защитного потенциала в системах защиты от локальных коррозионно-механических разрушений судокорпусных конструкций в морской воде.

Задачи исследования. Рассмотрим коррозионно-механические разрушения стали в морской воде, их локальные проявления.

Незащищенная сталь подвержена коррозии в большинстве сред, но степень коррозионного разрушения зависит от ряда факторов, наиболее важными из которых являются состав и состояние поверхности металла, свойства самой коррозионной среды и локальные условия.

Состояние поверхности стали при погружении в морскую воду, как в электролит, имеет очень большое значение. Например, при наличии на поверхности вторичной окалины образуется гальваническая пара «окалина – чистая сталь», что приводит к дальнейшему питтингообразованию.

Присутствие в морской воде неорганических солей, особенно хлоридов, увеличивает проводимость воды, адсорбционную активность и тем самым усиливает процесс электрохимической коррозии [2].

Скорость коррозии металлических изделий в агрессивных средах при одновременном механическом воздействии на конструкцию значительно выше, чем при отсутствии этого воздействия. По своему происхождению механические напряжения могут быть внутренними, возникающими в результате деформации или термообработки металла, или внешними, вызванными приложенными извне нагрузками (постоянными или переменными). В зависимости от характера механического воздействия различают следующие типы коррозии: коррозионная усталость – разрушение при одновременном воздействии на металл агрессивной среды и знакопеременных напряжений; коррозионное растрескивание – местное разрушение металла при одновременном воздействии на металл растягивающих напряжений и коррозионной среды.

В условиях коррозионной усталости участки поверхности металла испытывают неодинаковые нагрузки. Имеются отдельные участки, испытывающие максимальные напряжения. Под действием этих напряжений легче разрушается металлическая связь между ион-атомами металла и электронами, легче разрушается поверхностная пленка. В этих участках поверхности локализуется коррозионный процесс и инициируется образование микродефекта и возможное развитие его в микротрещину. Локализация коррозионного процесса вызывает образование микродефектов, которые путем накопления пластической деформации, анодного растворения превращаются в трещины [3].

Коррозионное растрескивание (коррозия при статическом нагружении) представляет собой хрупкое разрушение металлов под одновременным воздействием коррозионно-активной среды и статических (как правило, растягивающих) напряжений [4].

Коррозионный локальный процесс приводит к появлению сравнительно узких трещин коррозионной усталости.

Поверхностные дефекты, развивающиеся в усталостные трещины на раннем этапе очень малы и трудно определяемы, однако они уменьшают сечение образца и являются эффективными концентраторами.

Если в металле происходит развитие местного коррозионного разрушения в виде очень узких углублений, то растягивающие напряжения, перпендикулярные к направлению этих углублений, способствуют возникновению концентрации напряжений на дне их, причем, чем больше углубления и меньше радиус дна углублений, тем больше будет концентрация напряжений. При таком состоянии металла создаются все условия для разрушения его вдоль этих более или менее протяженных локальных коррозионных разрушений, и поэтому при достаточной концентрации напряжений металл может начать разрушаться за счет механического воздействия. В результате механического разрушения будет локально обнажаться свежая, незащищенная окисной пленкой поверхность металла, которая, будучи более анодной, подвергается интенсивному воздействию коррозионной среды, что приведет к увеличению тока между

дном углублений и неповрежденной поверхностью металла, а, следовательно, и к ускорению коррозии. Ускорение коррозионного процесса вызовет дальнейшее механическое разрушение, и, как результат, увеличится скорость развития трещин благодаря совместному действию коррозионной среды и растягивающих напряжений (рис. 1) [5]. Подобные особенности приводят к хрупкому разрушению стали в области предела прочности, а на пластичную – в область текучести.

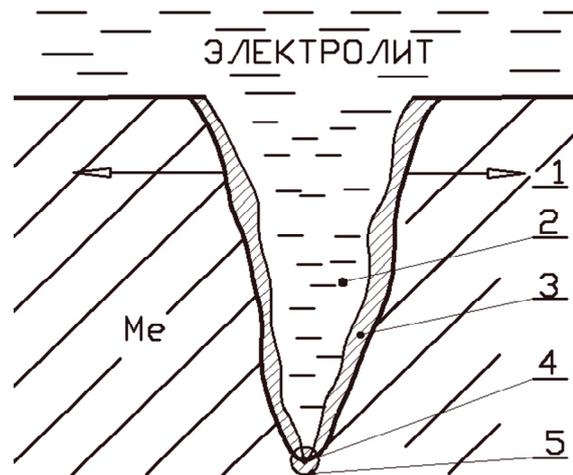


Рисунок 1 – Схема коррозионной трещины:

1 – направления растягивающих напряжений; 2 – трещина, заполненная электролитом; 3 – оксидная пленка (катод коррозионной пары); 4 – непрерывно обновляемое острие трещины (анод коррозионной пары); 5 – максимально напряженная зона металла.

Из вышесказанного следует необходимость защиты сталей от коррозионно-механического разрушения, причем, защита должна быть экономически обоснованной и максимально увеличить срок службы металлических изделий.

Продлить срок службы можно, в основном, тремя способами, используемыми в промышленной практике [6]:

1) изоляция поверхности металла от агрессивной среды:

– нанесение на поверхность слоя химически инертного относительно металла и агрессивной среды вещества неметаллического характера (лакокрасочные покрытия);

– образование на поверхности металла слоя малорастворимых продуктов коррозии, возникающих в результате обработки изделий специальными окислителями (фосфатирование);

– нанесение на изделия из малостойкого металла тонкого слоя другого металла, обладающего меньшей скоростью коррозии в данной среде;

– пассивация;

2) дезактивирующая обработка среды, снижающая ее агрессивность:

– дезактивирующая обработка агрессивной среды, приводящая к снижению концентрации окислителя;

– введение в агрессивную среду ингибиторов коррозии;

3) поддержание такого энергетического состояния металла, при котором окисление его термодинамически невозможно или сильно заторможено:

– постоянная катодная поляризация изделия, используемого в растворе электролита с достаточно большой электропроводностью;

– катодная поляризация, вызванная контактом изделия с металлом, обладающим электродным потенциалом (протекторная защита);

– анодная поляризация.

Однако все эти способы не всегда могут применяться для корпусов в море и не обеспечивают полноценную защиту от коррозии, в особенности не обеспечивается защита от локальных форм коррозии и коррозионного растрескивания.

Лакокрасочные покрытия защищают только от общей коррозии, и их защита не действует в местах разрушения покрытия, там и начинают образовываться локальные разрушения. А пористость малорастворимых продуктов коррозии снижает защитные свойства такого слоя.

Деактивирующая обработка среды и ингибиторы коррозии хорошо проявляют себя в замкнутых пространствах, но их применение проблематично в не закрытых объемах.

Протекторная защита конструктивно проста и имеет низкую первоначальную стоимость, но она не предотвращает распространение трещин.

Большинство способов защиты металлов от коррозионно-усталостных разрушений является по своей природе пассивными. Их защитное действие основано на изоляции металлической поверхности от морской воды. При разрушении, отслоении или нарушении сплошности покрытия металл со временем оказывается в соприкосновении с водой, где и протекает коррозионный процесс. Его неизбежная локализация в этом случае приводит к образованию концентраторов напряжения и снижению коррозионно-усталостной прочности.

Катодная поляризация как способ защиты. В основе катодной защиты лежит уменьшение скорости электрохимической коррозии путем катодной поляризации. Защищаемая конструкция подвергается катодной поляризации, которая смещает ее потенциал в отрицательное направление [6]. Катодная поляризация – это активный способ защиты металла от разрушений. Она позволяет использовать в самых широких интервалах потенциал и ток защиты, в ней заложены возможности регулирования параметров защиты, в том числе и автоматического. Эффективность катодной поляризации, в отличие от покрытий, не зависит от времени эксплуатации. При снижении потенциала на достаточную величину прекратятся токи между анодами и катодами коррозионных пар на поверхности металла, и коррозия прекратится. В условиях действия катодной защиты такое состояние поддерживается постоянно. При недостаточной силе

защитного тока коррозия будет продолжаться, но с меньшей интенсивностью, чем вообще без катодной защиты [8].

Катодная защита является единственно эффективным средством против наиболее локальных видов коррозии металлов (питтинговой, язвенной, щелевой, контактной, межкристаллитной, коррозионного растрескивания) и при этом предотвращает дальнейшее развитие уже имеющихся коррозионных разрушений, т. е. она одинаково эффективна как для строящихся, так и для находящихся в эксплуатации судов.

Однако в агрессивных средах для достижения защитного катодного потенциала необходимо прилагать высокую плотность тока, при которой на защищаемой поверхности происходит интенсивное выделение водорода, что может вызвать явление водородного охрупчивания [7].

Параметры поляризации электрическим током судостроительных металлов при катодной защите описаны во многих руководящих материалах и литературе: сдвиг потенциала стали от стационарного в морской воде на 0,05 - 0,1 В является условием предотвращения коррозии в морской воде. Однако, наличие на поверхности металла в воде лакокрасочного покрытия, продуктов коррозии или катодных солевых осадков не позволяет создать указанный сдвиг потенциала в микронеровностях, трещинах и других дефектах и обеспечить эффективную защиту. Поэтому в практике использования нестойкой поляризации явно видны случаи растрескивания сталей при эксплуатации в морской воде.

В последние годы все более широкое использование в исследовательской практике находит потенциостатическая поляризация. При потенциостатической поляризации, когда на поверхности металла поддерживается постоянный потенциал, характер электродного процесса в течение опыта не меняется. Имеется возможность осуществить катодную поляризацию с ионизацией кислорода или с выделением водорода. Это имеет принципиальное значение при изучении коррозионно-усталостного процесса в морской воде, когда наводороживание является фактором, понижающим коррозионно-усталостную прочность. Если произвести поляризацию образцов при постоянной плотности тока, то в морской воде происходит накопление продуктов коррозии или катодного осадка на поверхности, следовательно изменяется сопротивление поверхности. Соответственно потенциал смещается в отрицательном направлении, в результате чего электродный процесс может во время опыта изменить свой механизм: при невысоких потенциалах происходит ионизация кислорода, а когда потенциал смещается, еще отрицательнее начинается выделение водорода, что ведет к наводороживанию металла и дальнейшему охрупчиванию.

В результате получаем, что катодная поляризация восстанавливает предел усталости сталей разной прочности и дефектности в морской воде. Повышение предела коррозионной усталости при поляризации принято оценивать по степени защиты (1):

$$C = \frac{\sigma_{-13}^{\kappa} - \sigma_{-1}^{\kappa}}{\sigma_{-1}^{\kappa} - \sigma_{-1}^{\kappa}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где C – степень защиты, %;

σ_{-13}^{κ} – предел усталости в среде с защитой, МПа;

σ_{-1}^{κ} – предел усталости в среде, МПа;

σ_{-1} – предел усталости в атмосфере, МПа.

Полученные путем исследования различных сталей значения степени защиты сталей показывают, что максимальное повышение предела усталости составляет 77 - 134 % при потенциалах минус 0,9 ÷ минус 1,25 В. Возможно, что такой разброс степени защиты объясняется в какой-то мере различием в состоянии поверхности сталей после обработки. В зависимости от особенностей структуры, технологического наследия могут иметь место неодинаковые для разных сталей концентраторы напряжения, субмикродфекты в виде поверхностных трещин, в глубине которых потенциал ниже, чем на поверхности. Это, в свою очередь, определяет неполную защиту локальных дефектов.

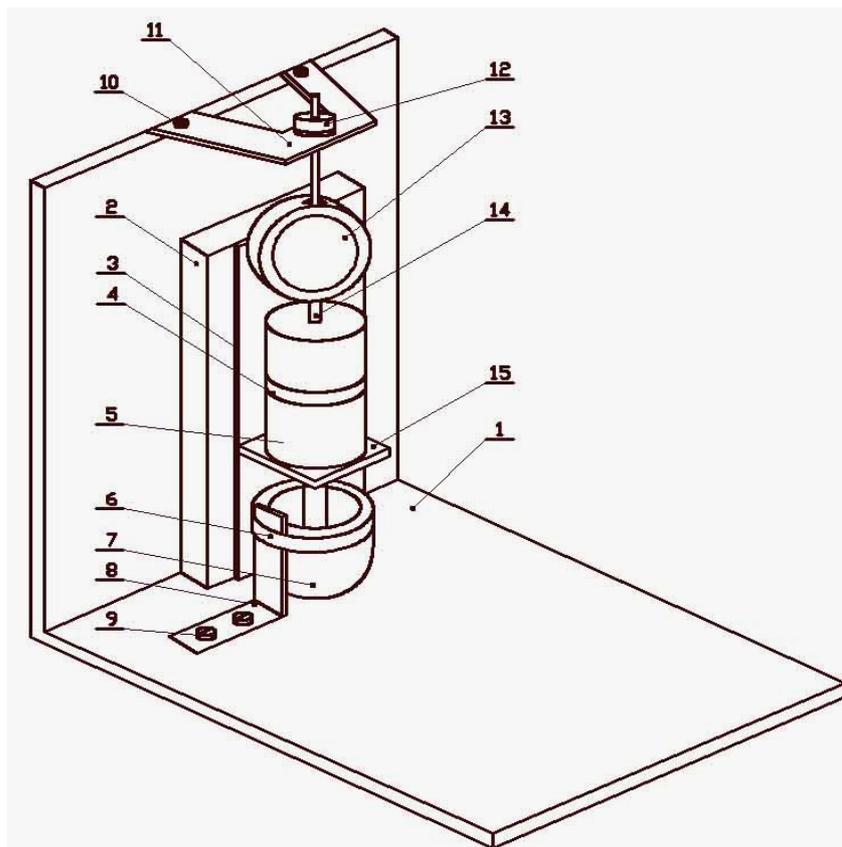


Рисунок 2 – Установка для непрерывной зачистки поверхности образца:
 1 – основание; 2 – стальная станина; 3 – стальные полозья; 4 – хомут; 5 – двигатель Д-25-1; 6 – кольцо-держатель; 7 – стакан; 8 – крепежный уголок; 9 – болт М10; 10 – болт М6; 11 – кронштейн; 12 – крепежная шайба; 13 – индикатор нагрузки часового типа; 14 – шпилька.

При потенциале поляризации минус 0,9 В степень защиты находится в пределах 77-114%. В условиях интенсивного выделения водорода при потенциале минус 1,4 В степень защиты, хотя и ниже, но находится в пределах 86-107%. Другими словами, поляризация, сопровождающаяся выделением водорода, также приводит к существенному повышению предела коррозионной усталости сталей разной прочности.

Но в практических целях эти режимы поляризации вряд ли могут быть рекомендованы в связи с имеющейся опасностью водородного охрупчивания сталей при длительной эксплуатации. Причем увеличение потенциала поляризации в отрицательном направлении от минус 1,0 ÷ минус 1,25 В для углеродистой и низколегированной и от минус 0,95 В для коррозионностойкой стали влечет за собой снижение предела усталости.

Учитывая сказанное, спроектирована и изготовлена установка для определения параметров защиты стали с помощью катодной поляризации при непрерывной зачистке поверхности (рис. 2) и разных потенциалах.

Практическое применение. Применение результатов исследования на практике осуществляется регулированием и уточнением параметров катодной поляризации в системах защиты от коррозионно-механических разрушений морских судов и сооружений различных типов для обеспечения наиболее эффективной и долгосрочной защиты.

Выводы. Исходя из вышесказанного, следует рассмотреть принципиально новый способ защиты от локальных форм коррозионного разрушения при потенциале незаряженной поверхности металла. В данном состоянии металла определяющую роль играет специфическая адсорбция, при которой минимально сказывается воздействие анионов и катионов. В процессе коррозии металла в морской воде определяющим фактором является адсорбция на поверхности металла, которая меняется – анодные и катодные процессы, но есть одна точка незаряженной поверхности, где адсорбция анионов и катионов ограничена.

Металл оказывается незаряженным, и электростатическая адсорбция (анионов и катионов) не происходит, а происходит специфическая адсорбция, которая не вызывает коррозии, усталости, возникновения растрескивания, эффекта Ребиндера.

Проведены работы, которые показали, что основные процессы разрушения происходят под поверхностной пленкой, а общепринятая катодная поляризация не оказывает существенного влияния на защиту локальных дефектов под пленкой. В нашем случае потенциал незаряженной поверхности, уменьшая электростатическую адсорбцию, создает защитные условия в дефектах стальной поверхности и обеспечивает предотвращение коррозионно-механических разрушений.

Из приведенного материала можно сделать весьма важный вывод: потенциал поляризации стали для защиты от локальных разрушений следует определять по свежесформированной поверхности, которая выступает в

качестве коррозионно-активного агента в локальных микроразрушениях и будущих микротрещинах.

Разработана новая теоретическая схема защиты стали в морской воде не только от коррозии, но и от коррозионно-механических разрушений (растрескивания, усталости), отвечающая следующим требованиям: подавление процесса адсорбции анионов; подавление процесса адсорбции катионов; предотвращение процесса растрескивания сталей из-за наводороживания; стабилизация процесса катодной поляризации при потенциале незаряженной поверхности, когда на поверхности стали не возникает заряда по отношению к морской воде и заторможена электростатическая адсорбция; создаются условия для специфической адсорбции (при потенциале минус 0,9В для стали), при которой нет эффекта Ребиндера, восстанавливается поверхностная прочность, предотвращается растрескивание, усталость, кавитация.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Томашов Н. Д. Теория коррозии и защиты металлов / Н. Д. Томашов // Изд. АН СССР, 1959. – С.10.
2. Коррозия : Справ. изд. / [Под ред. Л. Л. Шрайера и др.]. – М. : Металлургия, 1981. – 632 с.
3. Коррозия и защита судов : Справочник / [Под ред. Е. Я. Люблинского, В. Д. Пирогова]. – Л. : Судостроение, 1987. – 376 с.
4. Ожиганов Ю. Г. Усталостная прочность стали ЮЗ с поверхностными дефектами в морской воде / Ю. Г. Ожиганов, Ю. С. Горячко, О. Ф. Шевченко // Повышение надежности защиты судов от коррозии и обрастания. – К. : Знание, 1977. – С. 10-11.
5. Ожиганов Ю. Г. Предотвращение коррозионного растрескивания судостроительных сталей на морских судах и сооружениях / Ю. Г. Ожиганов, А. В. Родькина // Совершенствование проектирования и эксплуатации морских судов и сооружений : материалы IV Всеукраинской студенческой науч.-техн. конф., 2-5 декабря 2009 г. – Севастополь : Изд-во СевНТУ, 2009.
6. Скорчеллетти В. В. Теоретические основы коррозии металлов / В. В. Скорчеллетти. – Л. : Химия, 1973. – 264 с.
7. Рачев Х. Справочник по коррозии / Х. Рачев, С. Стефанова – М. : Мир, 1982. – 520 с.
8. Чендлер К. А. Коррозия судов и морских сооружений / К. А. Чендлер. – Л. : Судостроение, 1988. – 320 с.

Ожиганов Ю.Г., Родькіна Г.В., Огородова О.А., Калініна О.І. КАТОДНА ПОЛЯРИЗАЦІЯ ПРИ ПОТЕНЦІАЛІ НЕЗАРЯДЖЕНОЇ ПОВЕРХНІ ЯК СПОСІБ ЗАХИСТУ ВІД КОРОЗІЙНО-МЕХАНІЧНОГО РУЙНУВАННЯ В МОРСЬКІЙ ВОДІ

У статті розглядається катодна поляризація як спосіб захисту сталі у морській воді від корозійно-механічного руйнування, в тому числі і його локальних форм. Причому пропонується, як захисний потенціал, використовувати потенціал незарядженої поверхні. Тобто виключається електростатична адсорбція, а спостерігається специфічна адсорбція.

Ключові слова: потенціал, катодна поляризація, незаряджена поверхня.

Ozhiganov J.G., Rod'kina A.V., Ogorodova A.A., Kalinina O.I. CATHODIC POLARIZATION AT UNCHARGED SURFACE POTENTIAL AS A WAY OF PROTECTION FROM CORROSIVE-MECHANICAL DESTRUCTION IN SEA WATER

Cathodic polarization as a way of steel protection in sea water from corrosive-mechanical destruction including its local forms is considered. Uncharged surface potential is proposed to be used as protective potential. That is, electrostatic adsorption is excluded, and specific adsorption is observed.

Keywords: potential, cathodic polarization, uncharged surface.