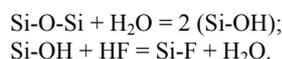


Несмотря на то, что в действительности возможно замыкание разорванных связей с образованием мостиков Si-O-Si [8], энергия разрыва поверхностных силоксановых мостиков Si-O-Si при соприкосновении с водой невелика и составляет всего 20 кДж/моль [9].

Таким образом, для механизма растворения пленки диоксида кремния на поверхности FeSi-электрода в присутствии HF можно предложить следующую схему:



В транспассивной области (от 1,90 до 2,20 В) происходит постепенное вырождение наклонной прямой вплоть до ее исчезновения (рис. 2В), что, по-видимому, связано с переходом оксидов Fe в растворимую форму.

### ВЫВОДЫ

1. Выполнено исследование анодного поведения FeSi-электрода в растворах 0,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + (0,005–0,05) М NaF. Показано, что с увеличением в растворе концентрации NaF пассивирующее влияние кремния, связанное с формированием на поверхности FeSi-электрода барьерной пленки диоксида кремния, постепенно устраняется, чем обусловлены высокие значения плотности тока в анодной области и сдвиг потенциала коррозии в катодную область.

2. Установлено, что порядок реакции растворения FeSi по NaF в области пассивного состояния равен ~1. Для объяснения растворения пленки SiO<sub>2</sub> на поверхности FeSi-электрода в присутствии NaF предложен механизм замещения фтороводородной кислотой поверхностных гидроксильных групп, входящих в состав Si-OH.

3. Вид спектров импеданса FeSi-электрода в растворах 0,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + (0,005–0,05) М NaF указывает на заметную роль поверхностных пассивационных процессов даже в присутствии NaF. Только в присутствии

(0,02–0,05) М NaF при *E* первой области активного анодного растворения отмечается ионизация металлической составляющей сплава.

### ЛИТЕРАТУРА

1. *Пантелеева В.В., Шейн А.Б.* Импеданс CoSi-электрода в растворе серной кислоты // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. № 7. С. 35–40.
2. *Кичигин В.И., Шейн А.Б.* Электрохимическая импедансная спектроскопия анодных процессов на дисилициде кобальта в растворах серной кислоты // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2011. Т. 47. № 2. С. 218–224.
3. *Шейн А.Б.* Электрохимия силицидов и германидов переходных металлов. Пермь: Перм. гос. ун-т, 2009. 269 с.
4. *Батенков В.А.* Электрохимия полупроводников: учеб. пособие. 2-е изд., дополн. Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2002. 162 с.
5. *Ремь Г.* Курс неорганической химии. М.: Мир, 1972. Т. 1. 824 с.
6. *Keddam M., Lizee J.-F., Pallotta C., Takenouti H.* Electrochemical behavior of passive iron in acid medium. I. Impedance approach // J. Electrochem. Soc. 1984. V. 131. № 9. P. 2016–2024.
7. *Новосельский И.М.* К кинетической теории пассивации анодно растворяющихся металлов. X. Импедансметрия. Фарадеевская проводимость и приближенные эквивалентные схемы замещения // Электрохимия. 1973. Т. 9. № 3. С. 334–340.
8. *Одынец Л.Л., Орлов В.М.* Анодные оксидные пленки. Л.: Наука, 1990. 200 с.
9. *Киселев В.Ф.* Поверхностные явления в полупроводниках и диэлектриках. М.: Наука, 1970. 399 с.

Поступила в редакцию 15 мая 2013 г.

Panteleyeva V.V., Shein A.B. ANODIC DISSOLUTION OF IRON SILICIDE IN SULFURIC ACID SOLUTION, CONTAINING SODIUM FLUORIDE

Anodic dissolution of FeSi-electrode in sulfuric acid solution, containing different concentrations of NaF, is investigated. With the help of polarization and impedance measurements the mechanisms of electrode processes are estimated and approximation of theoretical views with experimental data is done. Reaction order of FeSi dissolution was calculated and the mechanism of SiO<sub>2</sub> interaction with HF on FeSi surface is suggested.

*Key words:* iron silicide; acidic electrolyte; sodium fluoride; impedance.

УДК 620.197.5

## МЕТОД ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ АНОДНЫХ ЗАЕМЛИТЕЛЕЙ В СИСТЕМЕ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ

© А.В. Попов, В.А. Желобецкий, В.М. Рудой, Н.И. Останин, О.А. Неволина

*Ключевые слова:* электрохимическая защита; стальные анодные заземлители; анодное растворение; влияние переменного тока; активация поверхности.

В натуральных и лабораторных условиях изучена возможность активации анодов системы катодной защиты с помощью переменного тока. Определена зависимость эффективности активации анода от длительности воздействия переменного тока. Экспериментально опробованы схемы одновременной и раздельной подачи защитного постоянного тока и активирующего переменного тока.

Эффективность работы системы электрохимзащиты (ЭХЗ) подземных сооружений и продуктопроводов в т. ч. зависит от токоотдачи анодного заземления (АЗ) [1]. Большая часть действующих анодов установок катодной защиты (УКЗ) единой газотранспортной сис-

темы изготовлена из бывших в употреблении стальных изделий (труб, рельсов, балок и т. п.) [2]. В ходе эксплуатации УКЗ со временем повышается расход электроэнергии из-за увеличения сопротивления растекания тока АЗ, это связано, в первую очередь, с пассива-

цией рабочей поверхности анодов, т. к. она покрывается слоем плохо растворимых соединений железа. Фактически образующийся слой приводит к фазовой пассивности анодов. В гальванотехнике и гидрометаллургии с пассивностью нередко борются с помощью наложения переменного тока [3].

Предметом настоящего исследования явилось изучение влияния переменного тока на токоотдачу стальных анодов, поляризуемых постоянным током в системах ЭХЗ.

Ранее нами были проведены исследования процессов анодного растворения трубной стали в условиях, имитирующих подземную коррозию и длительную анодную поляризацию постоянным током при кратковременном воздействии переменного тока [4].

Обнаружено активирующее действие переменного тока в условиях, моделирующих состояние анода при электрохимической защите, выразившееся в уменьшении поляризуемости и смещении бестокового потенциала в электроотрицательную область [5].

Как следует из общего вида поляризационных кривых (рис. 1), на них наблюдаются два линейных участка.

По-видимому, изменение наклона линейных участков связано со сменой механизма растворения при высоких значениях поляризации. Кинетические параметры оценивались по участкам в интервале рабочих плотностей тока анодов при эксплуатации их в условиях катодной защиты ( $\sim 10 \div 100 \text{ A/m}^2$ ).

Наиболее сильно эффект влияния переменного тока сказывается при растворении анодов после длительной выдержки в грунте. Установлено, что при наложении переменного тока на постоянный поляризуемость стального анода в электролите, моделирующем грунтовые воды, снижается.

Как следует из данных, приведенных на рис. 2, в этом случае и величины анодного потенциала, и угловые коэффициенты (0,362 – без наложения переменного тока и 0,244 – при наложении переменного тока) указывают на снижение поляризуемости стали при активации анодов переменным током.

Уменьшение анодного потенциала позволяет снизить напряжение катодной защиты без снижения катодного потенциала и уменьшения защитного тока [6].

Итак, имеет место влияние наложения переменного тока на поляризуемость стального анода при его растворении постоянным током, а также было подтверждено активирующее действие переменного тока. Зафиксировано смещение анодной поляризационной кривой стали в электроотрицательную область после воздействия переменного тока. Установлено, что при наложении переменного тока на постоянный поляризуемость стального анода в электролите, моделирующем грунтовые воды, снижается.

В настоящей работе процесс активации растворения анодных заземлителей изучался в условиях, приближенных к условиям реальной эксплуатации ЭХЗ подземного сооружения.

В качестве анодного заземления использовалась комбинация из пяти стальных винтовых электродов (из стандартного комплекта ПЭЛ ЭХЗ) с общей площадью боковой поверхности  $S = 0,46 \text{ m}^2$ . Аноды заглублялись в грунт на 1,2 м вертикально. В цепь катодной защиты все пять анодов включали параллельно, а в цепи переменного тока их делили на две группы из двух и трех анодов, на которые периодически подавали переменное напряжение. В качестве защищаемого сооружения ис-

пользовались стальные трубы с общей площадью боковой поверхности  $S = 4,2 \text{ m}^2$ , заглубленных вертикально в грунт на 1,5 м. Расстояние между соседними анодами составляло 1,5 м, также как и между катодами и цепью анодов. Для реализации режима катодной защиты постоянным током применялась катодная станция типа ПНКЗ-ППЧ-М10-32-У2-А. Оценку эффективности активации проводили по характеру изменения тока, потребляемого нагрузкой станции катодной защиты, после подачи между отдельными группами анодов переменного тока промышленной частоты.

Для установки начального значения постоянного тока в цепи нагрузки катодной станции номинальное выходное напряжение 100 В между катодом и анодами выдерживали в течение 240 ч. Таким образом, состояние поверхности анодов было приближено к стационарному состоянию анодов, эксплуатируемых в реальных условиях.

Далее, между анодами подавали переменное напряжение. Было проведено две серии опытов с разными значениями переменного напряжения частотой 50 Гц: 33 и 67 В. Внутри каждой серии варьировалась длительность процесса активации (мин.): 60; 40; 30; 20; 10; 5; 2. После этого переменное напряжение отключали, а в цепи станции катодной защиты (в режиме стабилизации выходного напряжения  $U = 100 \text{ В}$ ) измеряли защитный ток.

Параметры регистрировались с помощью долговременных регистраторов РАД-256 и универсального

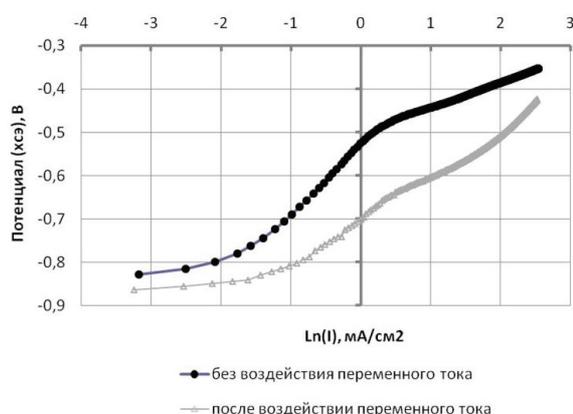


Рис. 1. Поляризационные кривые: 1 – до наложения переменного тока; 2 – после наложения переменного тока ( $3 \text{ мА/см}^2$ , частота 50 Гц)

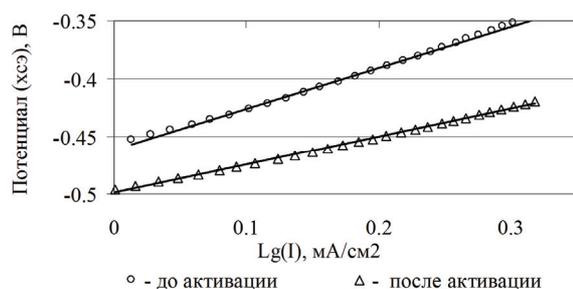


Рис. 2. Поляризационные зависимости в полулогарифмических координатах стального электрода после выдержки в грунте

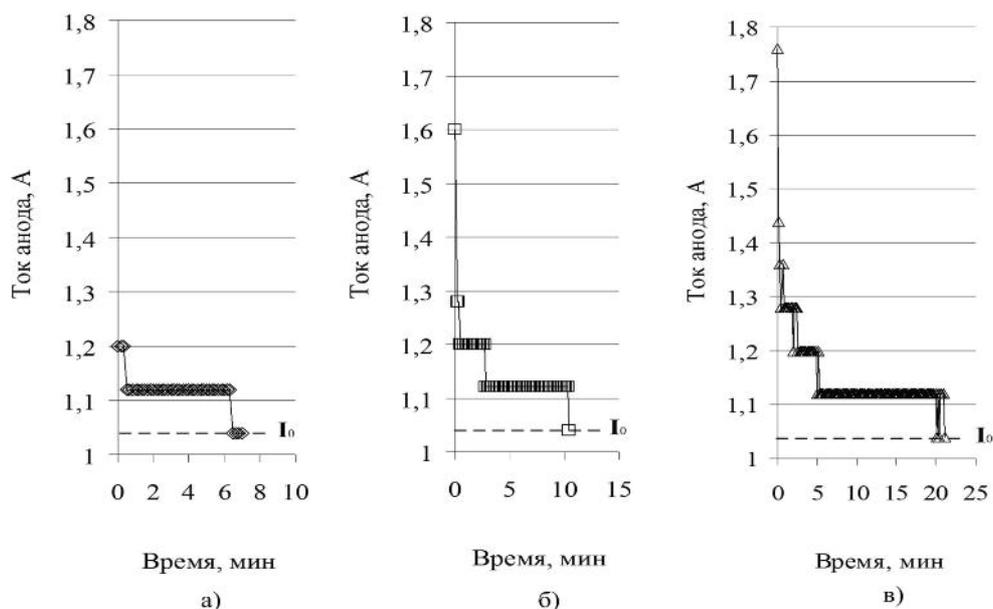


Рис. 3. Фрагмент диаграмм изменения постоянного тока анодов после активации их переменным током ( $U_{пер} = 33$  В) в течение: а) 10 мин.; б) 20 мин. и в) 30 мин. Линия  $I_0$  показывает уровень постоянного тока до активации

амперметра. Влажности грунта и воздуха при проведении эксперимента менялись незначительно.

В процессе работы получены данные о зависимости от времени воздействия переменного тока таких величин как постоянный ток анодов при работе в схеме ЭХЗ и длительность сохранения эффекта последствия (рис. 3).

При проведении опыта было зафиксировано, что большее возрастание токоотдачи после воздействия переменного тока наблюдается при максимальном времени активации (рис. 4 и 5). Наложение переменного тока должно проводиться с такой периодичностью, чтобы сохранялся эффект последствия. Поэтому сравнивать надо затраты энергии переменного тока с выигрышем энергии постоянного тока за время последствия.

Далее были рассчитаны затраты энергии переменного тока с учетом длительности активации и силы тока. Затем был выполнен расчет выигрыша энергии

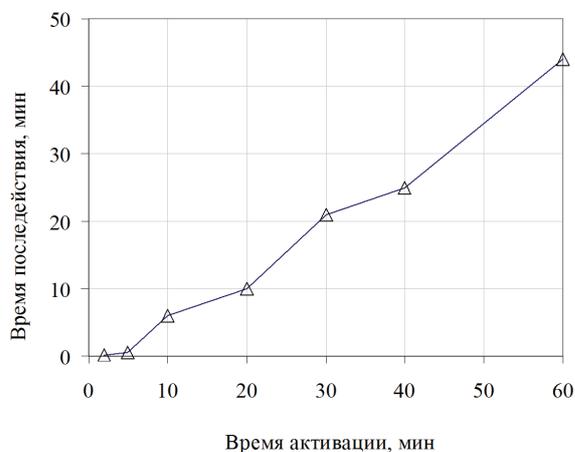


Рис. 4. Зависимость времени последствия от длительности поляризации анодов переменным напряжением 33 В

постоянного тока за счет повышения токоотдачи в период активации. Разность этих величин и представляет меру эффективности в расчете на одну УКЗ.

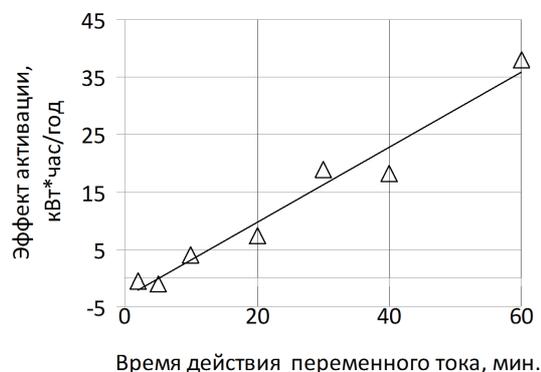


Рис. 5. Зависимость снижения энергозатрат от длительности активации переменным током при напряжении 33 В

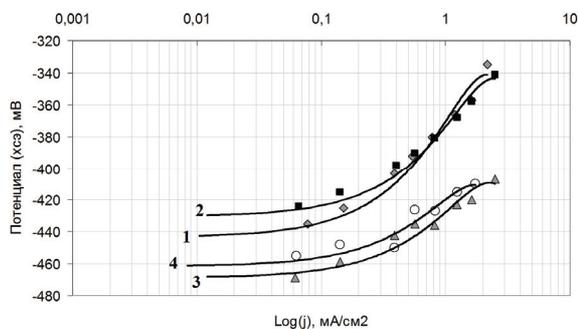


Рис. 6. Поляризационные кривые стального анода: 1 – под воздействием только постоянного тока; 2, 3, 4 – при включении на анод переменного тока плотностью 1, 2 и 3  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , соответственно



Рис. 7. Изменение вида поверхности металлических образцов без воздействия переменного тока (а) и после активации поверхности переменным током (б)

Второй этап эксперимента был проведен на схеме, собранной в лабораторных условиях и включающей в себя пару зонд-модульных датчиков, используемых в электрометрической диагностике [7]. Каждый датчик имеет вспомогательный стальной электрод  $S = 6,25 \text{ см}^2$  с подведенным к его поверхности носиком медносульфатного электрода сравнения. В эксперименте, с целью получения поляризационной кривой, пара датчиков ступенчато поляризовалась как катод и анод, при помощи стабилизированного источника питания В1-13. При этом между анодом и дополнительным электродом такой же площади подавалось переменное напряжение при помощи ЛАТР.

В результате опыта получаемая при разных значениях плотности переменного тока поляризационная кривая сравнивалась с первоначальным видом кривой, снятой до включения воздействия переменного тока (рис. 6). Видно, что происходит смещение анодной поляризационной кривой стали в электроотрицательную область после воздействия переменного тока.

Эффективность действия переменного тока наглядно иллюстрируется изменением вида поверхности испытуемых металлических образцов (рис. 7). Видно, что происходит уменьшение площади коррозионной пленки и проявляется эффект электрокоррозии (зачастую в виде электрополирования), поверхность становится более однородной и растворяется равномерно.

Таким образом, опробована схема одновременной подачи постоянного защитного тока и активации анода переменным током.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Метод активации анодов системы катодной защиты с помощью переменного тока является эффективным средством энергосбережения.
2. Длительность эффекта активации поверхности АЗ линейно зависит от времени действия переменного тока.
3. Необходимо определение оптимального режима и схемы подачи к анодам переменного тока.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бэкман В., Швенк В. Катодная защита от коррозии: справ. изд. / пер.с нем. М.: Металлургия, 1984. 496 с.
2. Защита трубопроводов от коррозии: учеб. пособие. Т. 2 / Ф.М. Мустафин, А.И. Быков, А.Г. Гумеров и др. СПб.: ООО «Недра», 2007. 708 с.
3. Баймаков Ю.В., Журин А.И. Электролиз в гидрометаллургии. М.: Металлургиздат, 1962. 616 с.
4. Попов А.В. Влияние переменного тока на поляризационные характеристики стальных анодов // Коррозия, старение и биоповреждение материалов во всеклиматических условиях как основной фактор надёжности и ресурса сложных технических систем: сборник тез. и ст. науч. школы для молодежи, г. Новочеркасск, 9–10 нояб. 2011 г. / Юж.-Рос. гос. техн. ун-т (НПИ). Новочеркасск: ЛИК, 2011. С. 59-62.
5. Попов А.В. Повышение эффективности работы анодных заземлителей // Энерго- и ресурсосбережение. Энергообеспечение. Традиционные и возобновляемые источники энергии: сборник материалов Всерос. науч.-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых с междунар. участием. г. Екатеринбург, 13–16 дек. 2011 г. / УрФУ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина. Екатеринбург: УрФУ, 2011. С. 189-192.
6. Попов А.В., Рудой В.М., Желобецкий В.А., Останин Н.И., Алимтеев П.В. Эффект последствия переменного тока на растворение стальных анодных заземлителей // Коррозия: материалы, защита. 2013. № 3. С. 16-20.
7. Попов А.В., Желобецкий В.А., Баусов С.В., Попов В.А. Диагностика коррозионного состояния магистральных газопроводов с применением зонд-модульной технологии // Дефектоскопия. 2009. № 11. С. 79-83.

Поступила в редакцию 15 мая 2013 г.

Popov A.V., Zhelobetsky V.A., Rudoi V.M., Ostanin N.I., Nevolina O.A. METHOD OF INCREASE OF EFFICIENCY OF ANODE IN SYSTEM OF PROTECTION AGAINST CORROSION

In field and laboratory conditions the activating effect of AC to anodes of cathodic protection system was studied. Dependence of the efficiency of activation of the anode on the duration of action of the alternating current was determined. Electric circuit with simultaneous and separate supply of protection with DC and activating with the alternating current were experimentally tested.

*Key words:* electrochemical protection; steel anode grounding electrode; anodal dissolution; influence of alternating current; activation of surface.