НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
“ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ”

Коваленко Юлія Іванівна

УДК 621.357 : 669.721

АНОДНІ ПРОЦЕСИ НА СПЛАВАХ МАГНІЮ З ЦИНКОМ І СВИНЦЕМ В ХІМІЧНИХ ДЖЕРЕЛАХ СТРУМУ І ПРИСТРОЯХ ПРОТИКОРОЗІЙНОГО ЗАХИСТУ

Спеціальність 05.17.03 – технічна електрохімія

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Харків – 2006

Дисертацією є рукопис
Робота виконана на кафедрі технічної електрохімії Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут" Міністерства освіти і науки України, м. Харків.

Науковий керівник : доктор технічних наук, професор
Байрачний Борис Іванович
Національний технічний університет
"Харківський політехнічний інститут",
завідувач кафедри технічної електрохімії

Офіційні опоненти : доктор хімічних наук, професор
Ларін Василь Іванович
Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна,
директор Науково-дослідного інституту хімії

кандидат технічних наук, доцент
Васильченко Олексій Володимирович
Академія цивільного захисту України, м. Харків
доцент кафедри пожежної профілактики в населених пунктах

Провідна установа: Український державний хіміко-технологічний
університет, кафедра технічної електрохімії
м. Дніпропетровськ

Захист відбудеться "22" червня 2006 р. о 12.00 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.050.03 у Національному технічному університеті "Харківський політехнічний інститут" за адресою: 61002, м. Харків-2, вул. Фрунзе, 21.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут".

Автореферат розісланий "_16_" _травня_2006 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Сахненко М.Д.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Магній і його сплави знаходять широке використання як анодний матеріал при електрохімічному захисті від корозії, у хімічних джерелах струму (ХДС), конструкційних деталях авіаційної техніки. Цінні фізико-механічні властивості магнієвих сплавів не завжди поєднуються з достатньою корозійною стійкістю. Магнієві сплави з домішками алюмінію, цинку та мангану мають такі недоліки, як нерівномірність розчинення і високу швидкість саморозчинення за рахунок негативного "диференц-ефекту" (НДЕ). Це явище не дозволяє реалізувати високі енергетичні можливості магнію, як анодного матеріалу. Через НДЕ у хлоридвмісних розчинах магнієві сплави розчинюються струмом лише на 30 – 40 %, а 70 – 60 % маси електроду піддається саморозчиненню та дезинтеграції. З цієї ж причини навіть у самих сприятливих умовах розряду гальванічного елементу коефіцієнт використання магнію не перевищує 65 %. Тому підбір нових анодних матеріалів на основі магнію, що дозволять знизити швидкість саморозчинення при збереженні електрохімічної активності, має велике значення.

Саморозчинення магнію складається з двох спряжених реакцій: розчинення магнію і відновлення гідрогену з води до водню, тому введення до складу магнієвого сплаву свинцю, на якому водень виділяється з великою перенапругою, дозволить суттєво зменшити швидкість саморозчинення. Системні дослідження впливу домішок свинцю на анодну поведінку магнієвих сплавів у літературі відображено недостатньо. За попередніми дослідженнями вміст Pb у кількості 2 – 3 % є достатнім для зменшення НДЕ. У зв'язку з цим дослідження анодної поведінки магнієвого сплаву з домішкою свинцю (МС), запропонованого кафедрою технічної електрохімії НТУ "ХПІ", який завдяки унікальним електрохімічним властивостям дозволить суттєво удосконалити анодні характеристики існуючих електродних матеріалів, є актуальним завданням.

Зв'язок роботи з науковими програмами. Дисертаційна робота виконувалась у межах науково-дослідної тематики кафедри технічної електрохімії НТУ "ХПІ" відповідно до держбюджетних тем Міністерства освіти і науки України: "Дослідження електрохімічних закономірностей в електродних реакціях при отриманні функціональних покрить та речовин, що використовуються в техніці і охороні довкілля" (№ Д.Р. 0100U001662) і "Дослідження кінетичних закономірностей в електрохімічних системах з метою енергозбереження та охорони довкілля" (№ Д.Р. 0103U001527), у яких здобувач був виконавцем окремих розділів.

Мета і задачі дослідження. Мета дослідження – визначити електрохімічні параметри електродів на основі запропонованого магнієвого сплаву, модифікованого свинцем, та

встановити можливість його використання як анодного матеріалу в хімічних джерелах струму та пристроях протикорозійного захисту.

Для досягнення означеної мети необхідно розв'язати наступні задачі:

– встановити вплив складу магнієвих сплавів на процес анодного розчинення у хлоридних і сульфатних розчинах;

– визначити вплив зовнішніх та внутрішніх чинників на особливості реалізації негативного диференц-ефекту сплавів магнію у розчинах хлориду і сульфату натрію;

– визначити кінетичні закономірності анодного розчинення магнієвих сплавів у присутності домішок інгібіторів;

– встановити закономірності анодного розчинення магнієвого сплаву з домішкою свинцю у наливних стаціонарних ХДС та в електрохімічному захисті сталевих споруд.

Об'єктом дослідження є електрохімічні процеси при анодному розчиненні магнію та його сплавів у хлоридних і сульфатних розчинах.

Предмет дослідження – фізико-хімічні властивості нового магнієвого сплаву зі свинцем як електродного матеріалу у ХДС та як анодного матеріалу для електрохімічного захисту від корозії.

Методи дослідження: Дослідження кінетики анодного розчинення магнієвих сплавів проводили з використанням поляризаційних вимірювань: вольтамперометрії, хронопотенціометрії, хроноамперометрії. Визначення швидкості розчинення електродів з магнієвих сплавів здійснювали за допомогою гравіметричного методу. Для виявлення структури сплавів використовували металографічні дослідження.

Наукова новизна одержаних результатів виконаної роботи полягає в тому, що здобувачем *вперше*:

– визначено характер впливу густини анодного струму і концентрації хлорид-іонів на відносне саморозчинення магнієвого сплаву з домішкою свинцю у хлоридно-нітратному розчині та отримано адекватну математичну та графічну залежності, які можуть бути використані при моделюванні електрохімічного захисту з використанням протекторів у промислових умовах;

– встановлено вплив інгібіторів на кінетичні закономірності анодного розчинення магнієвого сплаву з домішкою свинцю у хлоридних розчинах та проведено їх ранжування за ефективністю захисної дії;

– запропоновано для електрохімічного захисту сталевих споруд використання магнієвого сплаву з домішкою свинцю (2 – 3 %), який має дрібнокристалічну структуру, що забезпечує рівномірне розчинення;

– запропоновано хімічне джерело струму $Mg \mid NaCl,\ NH_4Cl \mid MnO_2$ наливного стаціонарного типу з анодом із нового сплаву магнію зі свинцем, питомі електричні характеристики якого в 1,2 – 1,3 рази вищі у порівнянні з елементами МЦ-системи.

Практичне значення одержаних результатів. Запропоновано перспективний магнієвий сплав з домішкою свинцю як анодний матеріал для електрохімічного захисту сталевих споруд (трубопроводів) і водонагрівальних приладів. Розроблено хімічне джерело струму наливного типу мангано-магнієвої системи з анодом на основі Mg-Pb сплаву. Запропонований сплав магнію, який містить 2 – 3 % свинцю, завдяки дрібнокристалічній структурі більш рівномірно розчиняється, має меншу швидкість саморозчинення, дозволяє поліпшити електричні характеристики гальванічних елементів, а також збільшити коефіцієнт корисної дії (ККД) протектора в середньому на 20 % у порівнянні з магнієвими сплавами, які використовуються. Дослідний сплав МС пройшов промислові випробування в об'єктах електрохімічного захисту від корозії на НВП "Електромонтаж" (м.Харків).

Особистий внесок здобувача. Всі узагальнюючі положення та результати, що виносяться на захист дисертаційної роботи, отримані здобувачем особисто. Серед них: систематизація літературних даних з особливостей анодних процесів на магнії та його сплавах; обґрунтування планів і програм експериментів, їх проведення (визначення електрохімічних властивостей для нового магнієвого сплаву), аналіз та узагальнення отриманих результатів, підготовка публікацій, заявки на патент та матеріалів виступів на з'їздах і конференціях за темою дисертації. Постановка мети і задач досліджень, обговорення отриманих результатів виконані разом з науковим керівником.

Апробація результатів дисертації. Основні результати роботи доповідались на: VI та VII міжнародних конференціях-виставках "Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів" (Львів, 2002, 2004); X та XI міжнародних науково-практичних конференціях "Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я" (Харків, 2002, 2003), IV Українському з'їзді з електрохімії (Харків-Алушта, 2005).

Публікації. За матеріалами дисертаційної роботи надруковано 9 робіт: зокрема 6 статей у наукових фахових виданнях ВАК України, 1 патент України, 2 - у матеріалах конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається з вступу, 5 розділів, висновків, 2 додатків. Повний обсяг дисертації складає 155 сторінок; 56 ілюстрацій по тексту, 6 ілюстрацій на 3 сторінках; 17 таблиць по тексту, 1 таблиця на 1 сторінці; 2 додатки на 4 сторінках. Перелік літературних посилань містить 104 найменування використаних джерел на 9 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми роботи, сформульовано мету дослідження, шляхи її досягнення, наведено наукову новизну та практичну важливість одержаних результатів, представлені відомості про особистий внесок здобувача, а також про апробацію та публікації.

У першому розділі розглянуто особливості анодних процесів на магнії та його сплавах у розчинах хлоридів та сульфатів. Наведено теорію та механізм негативного "диференц-ефекту", гіпотези, які пояснюють механізм НДЕ. Проаналізовано вплив складу електроліту, величини густини струму, складу сплавів, характер впливу домішок-інгібіторів на кінетику та механізм розчинення металу. Проаналізовано анодну поведінку магнієвих сплавів у електрохімічному захисті від корозії та у хімічних джерелах струму.

Аналіз літературних даних показав, що у нейтральних розчинах, які містять хлорид- і сульфат-іони, анодне розчинення магнію відбувається з руйнуванням пасивної оксидної плівки, утворенням активної поверхні, яка взаємодіє з водним електролітом. У даному випадку спостерігається НДЕ, через який 60 – 70 % маси магнієвого електроду піддається саморозчиненню та дезинтеграції. Це явище спричиняє труднощі використання магнієвих анодів при гальванічному катодному захисті споруд та у хімічних джерелах струму. Крім того, для магнієвих сплавів з домішками алюмінію, цинку, мангану, які використовують, характерний такий недолік як нерівномірне розчинення. Все це вказує на необхідність пошуку шляхів зменшення струмів саморозчинення магнію та нерівномірності розчинення.

На підставі аналізу літературних даних обрано напрям досліджень. Сформульовано основні задачі досліджень.

У другому розділі викладено методику підготовки електродів із магнію та його сплавів, обґрунтовано склад досліджуваних електролітів та методи досліджень.

Для проведення експериментальних досліджень використовували електроди з магнію Мг95, магнієвих сплавів МА2-1, Мл5 та магнієвого сплаву МС, в який крім алюмінію, цинку та мангану введено свинець у кількості 2 – 3 %.

Поляризаційні виміри (потенціодинамічні, потенціостатичні, гальванодинамічні та гальваностатичні) здійснювали за допомогою імпульсного потенціостата ПИ 50-1.1 і програматора ПР-8. Зміну струму або напруги фіксували самописним приладом ПДА1. Електричний струм при цьому відносили до геометричної поверхні зразка. Всі виміри проводили у термостатованій комірці ЯСЭ-2 за трьохелектродною схемою при температурі 20-25°С. Допоміжним електродом був титан, електродом порівняння хлоридсрібний напівелемент ЭВЛ-1М1. Всі значення потенціалів перераховували за водневою шкалою.

Виявлення природи лімітуючої стадії процесу здійснювали за допомогою метода хроноамперометрії, який використовується у випадках, коли під час розчинення на поверхні металу утворюється окисний (або сольовий) шар.

Швидкість розчинення магнію то його сплавів визначали гравіметричним методом після видалення продуктів корозії у розчині 20% CrO_3. Масу зразків до та після експерименту вимірювали за допомогою ваг ВЛП – 200г, похибка яких складала $\pm 2 \cdot 10^{-5}$ г. Вимір напруги під час розряду гальванічного елементу та потенціалу при корозійних випробуваннях здійснювали вольтметром В3 – 37. Швидкість хімічного розчинення визначали розрахунком показників диференц-ефекту.

Металографічні дослідження структури сплавів проводили за допомогою мікроскопу МИМ 7 зі збільшенням 15 Ч 13,9 після попередньої підготовки у розчинах 10 % нітратної кислоти і 25 % амонію хлориду.

У третьому розділі наведені результати вивчення анодних процесів на магнієвих електродах, характеру прояву негативного диференц-ефекту у розчинах NaCl і Na_2SO_4 та результати металографічних досліджень структури магнієвих сплавів.

Закономірності анодного розчинення магнієвих сплавів вивчали шляхом поляризації від зовнішніх джерел у статичних та динамічних режимах.

Анодні поляризаційні залежності для магнію та його сплавів у розчинах 0,17 моль/дм^3 NaCl (1 % розчин) та 1,41 моль/дм^3 Na_2SO_4 (20 % розчин) свідчать про те, що збільшення поляризації на 1,2 ч 1,4 В викликає зростання швидкості анодних реакцій при відсутності пасивного стану. Виявлено, що для магнієвого сплаву МС швидкість анодного розчинення у наведених розчинах менша у порівнянні зі сплавом МА2-1.

Анодні гальванодинамічні залежності у хлоридному і сульфатному розчинах в інтервалі густин струму поляризації від 0 до 0,05 А/см^2 свідчать про більший зсув потенціалу аноду в позитивну область для експериментального сплаву (МС) у порівнянні зі сплавом МА2-1.

Хронопотенціограми вказують, що потенціали анодних реакцій сплаву МС, у порівнянні зі сплавом МА2-1, мають більш позитивні значення у хлоридному (на 70 – 120 мВ) і сульфатному (на 90 – 200 мВ) розчинах.

Визначено, що для сплаву магнію з домішкою свинцю величини струмів корозії нижчі у порівнянні з чистим магнієм та сплавом МА2-1. Зниження швидкості корозії сплаву МС можна пояснити присутністю в ньому свинцю, на якому перенапруга виділення водню більша, ніж на інших компонентах сплаву, а оскільки корозія магнію перебігає з водневою деполяризацією і залежить від перенапруги виділення водню, то гальмування катодної реакції зумовлює і гальмування спряженої анодної.

Особливістю процесів на магнії та його сплавах є активне хімічне розчинення при анодній поляризації за рахунок негативного диференц-ефекту, тому нагальною потребою було визначення характеру його прояву для нового сплаву.

Аналіз швидкості хімічного розчинення за рахунок НДЕ в умовах анодної поляризації в 0,17 моль/дм^3 розчині NaCl (рис. 1) свідчить, що з ростом густини струму швидкість хімічного розчинення збільшується, причому характер її зміни для чистого магнію і сплаву МА2-1 є практично лінійним. Для досліджуваного сплаву при густинах струму більших за 15 мА/см^2 саморозчинення уповільнюється. При збільшенні концентрації хлорид-іонів швидкість саморозчинення обох сплавів збільшується, причому сплав МС виявляє меншу схильність до хімічного розчинення. Аналогічна поведінка сплавів спостерігається і в розчині натрію сульфату.

Рисунок 1 – Залежність швидкості хімічного розчинення від густини струму у розчині 0.17 моль/дм^3 NaCl для електродів:
1 – сплав МА2-1; 2 – Мг95; 3 – сплав МС

Для виявлення особливостей реалізації НДЕ в залежності від густини струму і складу магнієвих сплавів був розрахований коефіцієнт диференц-ефекту f, який відбиває хімічну складову розчинення електроду при анодній поляризації. Чим більша величина f, тим менша частка хімічного розчинення при анодній поляризації. Залежності коефіцієнта f від густини струму (рис. 2) мають тенденцію до зменшення, що свідчить про збільшення частки хімічного розчинення при анодній поляризації, що знаходиться у відповідності до загальних уявлень про негативний диференц-ефект. Встановлено, що при збільшенні концентрації хлорид-іонів частка хімічного розчинення зростає для обох сплавів.

Рисунок 2 – Залежність коефіцієнта диференц-ефекта від густини струму у розчині 0,17 моль/дм^3 NaCl для електродів:
1 – сплав МА2-1; 2 – Мг95; 3 – сплав МС

Розраховані коефіцієнти диференц-ефекту у розчинах хлориду і сульфату натрію вказують на зменшення долі хімічного розчинення при анодній поляризації для сплаву магнію з свинцем у порівнянні з магнієм Мг95 та сплавом МА2-1. Крім того, сплав МС розчиняється більш рівномірно, що слід розглядати як чинник, який свідчить про поліпшення експлуатаційних властивостей цього сплаву.

Підтвердженням меншої швидкості хімічного розчинення досліджуваного сплаву є кількість використаного металу (Р). Для сплаву МС у розчині 0,17 моль/дм^3 NaCl при j > 15 мА/см^2 значення Р більші у порівнянні як з чистим магнієм, так і сплавом МА2-1. У 0,51 моль/дм^3 NaCl (3 % розчин) та 1,41 моль/дм^3 розчині Na_2SO_4 значення Р для сплаву МС перевищують відповідні значення сплаву МА2-1 і магнію Мг95 при всіх досліджених густинах струму (5 – 35 мА/см^2).

Оскільки негативний диференц-ефект супроводжується аномально високою швидкістю розчинення металу (у порівнянні з розрахованою за законом Фарадея для звичайного заряду катіона, який переходить у розчин), однією з його характеристик є величина “ефективного заряду”. Значення цього показника (табл. 1) для сплаву МС у розчинах 0,51 моль/дм^3 NaCl і 1,41 моль/дм^3 Na_2SO_4 вищі, ніж для Мг95 та сплаву МА2-1 при всіх досліджених густинах струму, отже величина диференц-ефекту (або швидкість хімічного розчинення) для сплаву МС менша у порівнянні з чистим магнієм та сплавом МА2-1. У розчині 0,17 моль/дм^3 NaCl сплав магнію з свинцем найбільш ефективно працює при j > 15 мА/см^2.

Таблиця 1

Значення ефективного заряду магнію та його сплавів

Сплав	Розчин	Густина струму, мА/см^2			
		5	15	25	35
Мг95	0,17 моль/дм^3 NaCl	1,09	0,97	0,94	0,99
МА2-1		0,84	0,91	0,88	0,98
МС		0,71	0,86	1,13	1,32
МА2-1	0,51 моль/дм^3 NaCl	0,64	0,74	0,87	0,95
МС		0,69	0,77	0,99	1,22
МА2-1	1,41 моль/дм^3 Na_2SO_4	1,23	1,28	1,25	1,22
МС		1,41	1,4	1,34	1,3

Металографічні дослідження, проведені для визначення якісної оцінки стану поверхні магнієвих електродів, свідчать про відмінності у структурі сплавів магнію. Сплав без домішки

свинцю характеризується наявністю ділянок локалізованих включень, які являють собою не розподілені в об'ємі магнію домішки легуючих компонентів (алюмінію, цинку). Ці включення, очевидно, є причиною нерівномірного розчинення сплаву. Введення свинцю до складу магнієвого сплаву змінює його структуру. Металографічні дослідження свідчать про відсутність локальних включень у сплаві МС, чим і пояснюється його більш рівномірне розчинення у порівнянні зі сплавом МА2-1.

У четвертому розділі наведені результати дослідження особливостей анодної поведінки сплавів магнію у хлоридно-сульфатно-нітратних розчинах, впливу інгібіторів на анодне розчинення сплаву МС у хлоридному розчині та анодної поведінки сплавів магнію у хлоридамонійних розчинах.

Особливості анодної поведінки магнієвих сплавів у хлоридно-сульфатно-нітратних розчинах було досліджено за допомогою анодних поляризаційних залежностей. Виявлено, що присутність NO_3^-- іонів сповільнює швидкість розчинення і робить його більш рівномірним. Потенціо- та гальванодинамічні криві свідчать про меншу швидкість розчинення сплаву МС, у порівнянні зі сплавом МА2-1. Хронопотенціограми вказують на те, що для сплаву магнію з свинцем перебіг анодних реакцій відбувається з більшою перенапругою у порівнянні зі сплавом МА2-1 в діапазоні густин струму від 5 до 45 мА/см^2.

З метою покращення рівномірності розчинення та зменшення швидкості розчинення магнієвого сплаву с домішкою свинцю у розчин натрію хлориду вводили інгібітори. На поляризаційних кривих у присутності інгібіторів (натрію гідрофосфату, оксалату, нітрату, фториду, бензоату, калію біхромату) область пасивації відсутня. Для уточнення кінетичних закономірностей електрохімічного розчинення металу і виявлення природи лімітуючої стадії у широкому інтервалі потенціалів для хлоридного розчину та розчинів з домішками інгібіторів був використаний метод хроноамперометрії. Встановлено, що у розчині 0,51 моль/дм^3 NaCl реалізується змішаний контроль (рис. 3). Переходу до чисто дифузійних обмежень не відбувається. При введенні у хлоридний розчин інгібіторів при анодному розчиненні магнієвого сплаву природа контролю не змінюється. Виключення складають деякі розчини (зокрема з додаванням калію біхромату), в яких при збільшенні часу поляризації контроль змінюється на дифузійний через виникнення у присутності біхроматів на поверхні електроду оксидної плівки, яка перешкоджає переходу іонів магнію у розчин.

При анодному розчиненні магнію його поверхня переходить у активний стан і реалізується короткозамкнений гальванічний елемент магній-вода при різниці стандартних електродних потенціалів більше 1,5 В. Внаслідок цього відбувається саморозчинення поверхні магнію, яке складається з двох спряжених реакцій: анодного розчинення магнію і катодного відновлення протонів до водню за реакціями:

$Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e, \qquad E^{0}_{Mg^{2+}/Mg} = -2{,}37$ В; (1)

$2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$; (2)

$Mg + 2H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 + H_2$. (3)

У результаті саморозчинення pH зростає до величини 9,6 – 10. Оскільки концентрація вільних OH^-- іонів незначна (через малий добуток розчинності гідроксиду магнію) вона не може суттєво вплинути на анодний процес у цілому. Таким чином, на поверхні магнію утворюється плівка з сполук $Mg(OH)_2$, MgO, а у присутності інгібіторів – пасивуюча плівка або труднорозчинний продукт .

Рисунок 3 – Залежність $j_a - \phi^{1/2}$ анодного розчинення сплаву МС у 0.51 моль/дм^3 розчині NaCl при E = const:
1 – -1,25 В; 2 – -1,2 В; 3 – -1,15 В; 4 – -1,1

Результати досліджень впливу інгібіторів на швидкість хімічного розчинення внаслідок негативного диференц-ефекту свідчать, що в інтервалі густин струму 5 – 35 мА/см^2 для розчинів хлориду натрію у присутності інгібіторів саморозчинення зменшується на 20 – 65 % у порівнянні з чистим NaCl. Підтвердженням цьому є розраховані коефіцієнти диференц-ефекту і кількість використаного металу, які вказують на менші непродуктивні втрати маси магнієвих анодів у розчинах з інгібіторами.

За одержаними даними (швидкості хімічного розчинення за рахунок НДЕ та коефіцієнту корисного використання металу) встановлено, що серед використаних інгібіторів найбільш ефективним для сплаву МС є біхромат калію.

Вивчено одночасний вплив двох факторів (густини струму (j) і концентрації (C) хлорид-іонів) на величину відносного саморозчинення сплаву МС у хлоридних розчинах з домішкою натрію нітрату у кількості 0,59 моль/дм^3. На підставі цих досліджень отримано емпіричну (4) та графічну (рис.4) залежності відносного саморозчинення (*Z*) при одночасному впливі густини струму (2 ч 10 мА/см^2) і концентрації хлоридів (0,085 – 0,51 моль/дм^{3}NaCl):

$$Z = 36 \cdot [1 - \exp(-4{,}75 C_{NaCl})] + 1{,}25 \cdot [j + 6{,}0 \cdot (1 - \exp(-0{,}9\, j))]. \qquad (4)$$

Залежність (4) дозволяє розрахувати величину відносного саморозчинення з похибкою до 1 % і може бути використана при моделюванні електрохімічного захисту з використанням протекторів у промислових умовах.

Для встановлення можливості використання сплаву МС в сольових ХДС було досліджено анодну поведінку магнієвих сплавів у розчині NaCl з додаванням амонію хлориду. У присутності NH_4Cl розчинення магнієвих сплавів стає більш рівномірним. Це можна пояснити тим, що іони NH_4^+ і Cl^- перешкоджають блокуванню окремих ділянок поверхні магнієвого сплаву малорозчинним $Mg(OH)_2$.

Рисунок 4 – Залежність відносного саморозчинення сплаву МС від концентрації хлорид-іонів та густини струму.

Для запобігання біопроцесів у органічних загущувачах (КМЦ, крохмаль) до складу електроліту ХДС додається хлорамін Б. Виявлено, що введення його у хлоридамонійний розчин призводить до зменшення швидкості розчинення магнієвих сплавів.

Для сплаву МС у інтервалі густин струму 5 – 35 мА/см^2 швидкість хімічного розчинення [г/см^2·год.] менша у середньому на 25 % у хлоридамонійному розчині і на 45 % з додаванням хлораміну Б у порівнянні зі сплавом МА2-1 (табл. 2).

Таблиця 2

Швидкість хімічного розчинення магнієвих сплавів за рахунок НДЕ

Сплав	Розчин	Густина струму, мА/см^2			
		5	15	25	35
МС МА2-1	Хлоридамонійний	0,0113 0,0143	0,0122 0,0165	0,0161 0,0240	0,0211 0,0281
МС МА2-1	Хлоридамонійний з додаванням хлораміну Б	0,0052 0,0141	0,0105 0,0163	0,015 0,02	0,0147 0,0252

Значення коефіцієнтів диференц-ефекту свідчать про меншу частку хімічного розчинення сплаву МС під час анодної поляризації, а також про менші непродуктивні втрати магній-свинцевих анодів у порівнянні зі сплавом МА2-1.

У п'ятому розділі наведено результати досліджень поведінки магнієвих сплавів у макеті елементу наливного резервного ХДС, наведено вплив складу сплавів магнію та режиму розряду на його електричні параметри; досліджено і запропоновано хімічне джерело струму $Mg \mid NaCl, NH_4Cl \mid MnO_2$ наливного стаціонарного типу; вивчено поведінку магнієвих сплавів як протекторів електрохімічного захисту сталей у хлоридних і сульфатних розчинах, у воді промислового та побутового споживання.

Вивчення розрядних характеристик елементів системи $Mg \mid NaCl \mid AgCl$ показало, що використання сплаву МС дозволяє підвищити питомі характеристики таких гальванічних елементів. Для випадку розряду постійним струмом ($j = 7$ мА/см^2) гальванічного елементу з анодом зі сплаву магнію з свинцем статистичною обробкою визначено залежність розрядної напруги (U, В) від кількості електрики (ємності, Q (Кл)):

$$U_p = 1{,}2 + 0{,}271\,[1 - \exp(0{,}1(Q - 93{,}24))] - 0{,}03\exp(-0{,}35(Q - 0{,}84)). \qquad (5)$$

Криві зміни напруги від кількості відданої електрики при розряді елементу $Mg - MnO_2$ свідчать, що при використанні сплаву МС як анодного матеріалу гальванічний елемент має більшу розрядну напругу та ємність у порівнянні з елементом, анод якого виготовлено зі сплаву МА2-1.

Отримано залежність напруги елементу від розрядної ємності, яка дозволяє розраховувати напругу гальванічного елементу в залежності від сили струму або часу розряду з похибкою 5 %.

Встановлено, що середня розрядна напруга для мангано-магнієвих елементів перевищує приблизно на 0,2 – 0,3 В середню напругу мангано-цинкових елементів, причому для елементу з магнієвим анодом характерна розрядна крива з меншим нахилом.

Дослідження поведінки магнієвих сплавів як протекторів показало, що потенціал сплаву МС є більш стабільним протягом часу у порівнянні зі сплавами МА2-1 та Мл5. Негативні показники зміни маси анодного матеріалу вказують на меншу швидкість розчинення магнієвого сплаву з домішкою свинцю. Порівняльні випробування властивостей магнієвих сплавів, які визначали шляхом аналізу характеристик матеріалу анодного протектору (практичного виходу струму та ККД протектору) та показників ефективності електрохімічного захисту, довели безумовну перевагу сплаву МС у порівнянні зі сплавами МА2-1 та Мл5 як у хлоридних і сульфатних розчинах, так і у воді промислового та побутового споживання.

У додатках наведено акт промислових випробувань сплаву МС у об'єктах електрохімічного захисту від корозії на НВП "Електромонтаж" (м. Харків) та копію

деклараційного патенту України на винахід (корисну модель) “Гальванічний елемент мангано-магнієвої системи” (№ 20040705638).

ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі запропоновано новий перспективний магнієвий сплав, модифікований свинцем. Доведено ефективність використання сплаву МС як анодного матеріалу в ХДС та пристроях протикорозійного захисту. Проведені дослідження дозволили сформулювати наступні висновки:

1. На підставі дослідження анодної поведінки магнієвих сплавів у хлоридних і сульфатних розчинах та комплексного вивчення диференц-ефекту встановлено, що домішка свинцю у кількості 2-3 % гальмує швидкість розчинення та робить його більш рівномірним.

2. Встановлено, що величина негативного диференц-ефекту для сплаву МС менша у розчинах хлориду і сульфату натрію у порівнянні зі сплавом МА2-1. Виявлено, що у хлоридних розчинах хімічне розчинення за рахунок негативного диференц-ефекту для сплаву магнію з свинцем гальмується при густинах струму більших за 15 мА/см^2 внаслідок дії свинцю, який забезпечує високу перенапругу виділення водню.

3. Виявлено, що для сплаву МС введення інгібіторів у хлоридний розчин зменшує величину негативного диференц-ефекту на 20 – 65 %, найбільш ефективним інгібітором в хлоридному розчині для сплаву МС з ряду неорганічних (гідрофосфат, оксалат, нітрат, фторид натрію) і органічних (бензоат натрію) сполук є біхромат калію (0,01 – 0,012 моль/дм^3).

4. На основі експериментальних досліджень розчинення магнієвого сплаву МС у хлоридно-нітратних розчинах отримано емпіричну залежність відносного саморозчинення від концентрації хлориду натрію та густини струму, яка може бути використана при моделюванні електрохімічного захисту з використанням протекторів у промислових умовах.

5. У хлоридамонійних розчинах при густинах струму від 5 до 35 мА/см^2 швидкість хімічного розчинення сплаву МС менша у середньому на 25 % ніж сплаву МА2-1. Коефіцієнт диференц-ефекту свідчить про менші непродуктивні втрати магній-свинцевих анодів.

6. Запропоновано хімічне джерело струму мангано-магнієвої системи наливного типу для роботи в стаціонарних умовах у габаритах існуючих мангано-цинкових елементів. Встановлено, що електричні характеристики розробленого елементу за розрядною напругою і коефіцієнтом використання у порівнянні з елементами МЦ-системи в 1,2 – 1,3 рази вищі.

7. Встановлено, що показники ефективності електрохімічного захисту і характеристики протектору (практичний вихід струму та ККД) для сплаву магнію з свинцем у

хлоридних, сульфатних розчинах та у воді промислового й побутового споживання вищі у порівнянні з магнієвими сплавами, які використовуються.

8. Позитивні результати дослідно-промислових випробувань сплаву МС у об'єктах електрохімічного захисту від корозії (НВП "Електромонтаж") довели, що вони мають більш високі експлуатаційні показники у порівнянні зі сплавами магнію, які використовуються.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Байрачний Б.І., Разладов В.Г., Забара В.Ф., Коваленко Ю.І. Модифікований магнієвий протектор протикорозійного захисту підземних споруд. // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – Львів: ФМІ НАН України, 2002. – Спецвипуск № 3. – Т. 1. – С.395-397.

Здобувачем запропоновано магнієвий сплав з домішкою свинцю для використання для захисту різноманітних сталевих споруд від корозії. Встановлено, що пропонований магнієвий сплав має меншу швидкість саморозчинення у порівнянні зі сплавами, які використовуються.

2. Коваленко Ю.И., Харламов Ю.В., Байрачный Б.И. Анодное поведение сплавов Mg-Pb и Pb-Ca в сульфатных растворах. // Вісник Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут". – Харків: НТУ "ХПІ", 2002. – Т.2, № 9. – С. 61-64.

Здобувачем проведено дослідження кінетики анодного розчинення магнієвих сплавів Мл4 та експериментального сплаву з модифікатором у розчинах сульфату, хлориду та нітрату натрію. Наведено порівняльні дослідження основних параметрів анодного розчинення сплаву з домішкою свинцю та магнієвого сплаву, який використовується в електрохімічному захисті сталевих споруд.

3. Коваленко Ю.И., Байрачный Б.И., Лымарь Е.А. Анодное поведение магния в гальванических элементах Mg │ NaCl │ AgCl. // Вісник Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут". – Харків: НТУ "ХПІ", 2003. – Т. 1, № 11. – С.65-68.

Здобувачем вивчено вплив складу магнієвих сплавів, складу електроліту та режиму розряду на електричні параметри макету срібно-магнієвого елементу, що активується водою. Доведено, що використання сплаву магнію з свинцем дозволяє підвищити питомі характеристики магнієвих гальванічних елементів.

4. Забара В.Ф., Байрачний Б.І., Коваленко Ю.І. Магнієвий сплав протекторного захисту від корозії підземних металічних споруд. // Нафтова і газова промисловість – Київ: Логос, 2004. – № 3. – С. 39-40.

Здобувачем вивчено параметри анодного розчинення магнієвих сплавів протекторів ПМ та модифікованого сплаву у розчинах сульфату та нітрату натрію. Показано більш

рівномірне розчинення модифікованого сплаву магнію, що забезпечується присутністю домішки свинцю, а також за рахунок удосконаленого активатору.

5. Байрачний Б.І., Забара В.Ф., Гофман О.Л., Коваленко Ю.І. Динаміка зміни параметрів корозійного процесу підземних споруд. // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – Львів: ФМІ НАН України. – 2004. – Спецвипуск № 4. – Т. 1. – С.450-452.

Здобувачем досліджено особливості розподілу потенціалів по поверхні сталевого трубопроводу при електрохімічному захисті від корозії.

6. Коваленко Ю.И., Гофман О.Л., Забара В.Ф., Байрачный Б.И. Электродные процессы и равновесия на магнии и меди в хлоридных и сульфатных растворах // Вісник Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут". – Харків: НТУ "ХПІ", 2005. – № 15. – С.75-78.

Здобувачем проведено дослідження анодної поведінки чистого магнію та сплаву магнію з свинцем у розчинах сульфату та хлориду натрію. Досліджено зміну швидкості хімічного розчинення магнію та його сплаву в 1% NaCl. Показано, що для сплаву магнію з свинцем при $j > 15$ мА/см^2 швидкість саморозчинення гальмується.

7. Деклараційний патент 5572 Україна МПК 7 H01M6/00. Гальванічний елемент мангано-магнієвої системи. Байрачний Б.І., Коваленко Ю.І. № 20040705638. Заявл. 12.07.2004, Опубл. 15.03.2005, Бюл. № 3.

Здобувачем запропоновано гальванічний елемент мангано-магнієвої системи наливного типу для роботи в стаціонарних умовах. Експериментально доведено зниження саморозряду магнієвого сплаву у запропонованому елементі та підвищення ємності елементу.

8. Байрачный Б.И., Коваленко Ю.И., Харламов Ю.В. Анодное поведение сплавов Mg-Pb и Pb-Ca в сульфатных растворах // Доповіді X міжнародної науково-практичної конференції (анотації): "Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я", Харків: НТУ "ХПІ", 2002. – С. 271-272.

Здобувачем показано, що пропонований магнієвий сплав з домішкою свинцю для використання як протектора протикорозійного захисту підземних трубопроводів характеризується зниженням швидкості саморозчинення та збільшенням ККД на 20% порівняно з існуючими протекторами ПМ.

9. Коваленко Ю.И., Байрачный Б.И., Лымарь Е.А. Анодное поведение магния в хлоридных растворах // Доповіді XI міжнародної науково-практичної конференції (анотації): "Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я", Харків: НТУ "ХПІ", 2003. – С. 354.

Здобувачем вивчено анодну поведінку магнію в хлоридних розчинах (3 % NaCl), де об'єктом дослідження була система Mg │ NaCl │ AgCl. Показано, що використання магнієвого

сплаву з домішкою свинцю збільшує ємність елементу на 20 % у порівнянні з елементами, анод в яких виготовлено зі сплавів МА2-1 та Мл5.

АНОТАЦІЇ

Коваленко Ю.І. Анодні процеси на сплавах магнію з цинком і свинцем в хімічних джерелах струму та пристроях протикорозійного захисту. Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.03 – технічна електрохімія. Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут", Харків, 2006 р.

Дисертаційну роботу присвячено дослідженню анодної поведінки магнієвого сплаву з домішкою свинцю (МС), запропонованого кафедрою технічної електрохімії НТУ "ХПІ", який завдяки унікальним електрохімічним властивостям дозволить суттєво удосконалити анодні характеристики існуючих електродних матеріалів. На підставі дослідження анодної поведінки магнієвих сплавів у розчинах хлориду і сульфату натрію та комплексного вивчення диференц-ефекту встановлено, що досліджуваний магнієвий сплав з свинцем більш рівномірно розчиняється, має меншу швидкість розчинення у порівнянні з магнієвими сплавами, які використовують.

Досліджено особливості анодної поведінки сплавів магнію в хлоридно-сульфатно-нітратних розчинах, вплив інгібіторів на анодне розчинення сплаву МС у хлоридному розчині та анодної поведінки сплавів магнію в хлоридамонійних розчинах.

Запропоновано хімічне джерело струму мангано-магнієвої системи наливного типу для роботи в стаціонарних умовах аналогічної існуючим мангано-цинковим елементам, електричні характеристики якого у 1,2 – 1,3 рази вищі за розрядною напругою і коефіцієнтом використання у порівнянні з елементами МЦ-системи.

Порівняльні випробування властивостей магнієвих сплавів довели безумовну перевагу сплаву МС у хлоридних, сульфатних розчинах і у воді промислового та побутового споживання у порівнянні з магнієвими сплавами, які використовують.

Ключові слова: магнієві сплави, анодне розчинення, негативний "диференц-ефект", саморозчинення, анодні процеси, хімічне джерело струму, протектор.

Коваленко Ю.И. Анодные процессы на сплавах магния с цинком и свинцом в химических источниках тока и устройствах противокоррозионной защиты. Рукопись.

Диссертация на соискание научной степени кандидата технических наук по специальности 05.17.03 – техническая электрохимия, Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”, Харьков, 2006 г.

Диссертационная работа посвящена изучению анодного поведения магниевого сплава с добавкой свинца (МС), предложенного кафедрой технической электрохимии НТУ “ХПИ”, который благодаря своим уникальным электрохимическим свойствам позволит усовершенствовать анодные характеристики используемых электродных материалов. Исследования проводились в хлоридных и сульфатных растворах. Установлено, что исследуемый магниевый сплав растворяется с меньшей скоростью и более равномерно по сравнению с используемыми магниевыми сплавами. Величина отрицательного дифференц-эффекта (или скорость саморастворения) для сплава МС меньше.

Исследованы особенности анодного растворения магниевых сплавов в многокомпонентных хлоридно-сульфатно-нитратных растворах. Определено, что присутствие NO_3^- - иона уменьшает скорость растворения и делает его более равномерным. Скорость анодного процесса для сплава МС меньше по сравнению со сплавом МА2-1 в данных растворах.

Изучено влияние ингибиторов на анодное растворение сплава МС в хлоридном растворе. Определено, что введение ингибиторов может снизить скорость саморастворения на 20 – 65 %. Установлено, что наиболее эффективным ингибитором в хлоридном растворе для сплава МС из ряда неорганических (гидрофосфат, оксалат, нитрат, фторид натрия) и органических (бензоат натрия) соединений является бихромат калия.

Методом хроноамперометрии определена природа лимитирующей стадии процесса анодного растворения магниевого сплава МС. Установлено, что в растворе 0,51 моль/дм^3 NaCl реализуется смешанный контроль. Перехода к чисто диффузионным ограничениям не происходит. При введении в хлоридный раствор ингибиторов природа контроля не изменяется, за исключением некоторых растворов (с добавлением бихромата калия), в которых при увеличении времени поляризации контроль сменяется на диффузионный.

Изучены особенности анодного растворения магниевых сплавов в растворах хлоридов с добавлением NH_4Cl и хлорамина Б. При введении аммония хлорида в раствор NaCl растворение магниевых сплавов происходит более равномерно. Установлено, что значения коэффициентов дифференц-эффекта свидетельствуют о меньшей доле химического растворения сплава МС при наложении поляризации, а также о более низких непроизводительных потерях магний-свинцовых анодов.

Предложен химический источник тока марганцево-магниевой системы наливного типа для работы в стационарных условиях в габаритах существующих марганцево-цинковых элементов. Электрические характеристики разработанного элемента в 1,2 – 1,3 выше по разрядному напряжению и коэффициенту использования по сравнению с элементами МЦ-системы.

Сравнительные испытания свойств магниевых сплавов, которые определялись путем анализа характеристик материала анодного протектора (практического выхода тока и КПД протектора) и показателей эффективности электрохимической защиты, доказали безусловное преимущество сплава МС по сравнению с используемыми магниевыми сплавами в хлоридных, сульфатных растворах и в воде промышленного и бытового потребления.

Проведены опытно-промышленные испытания сплава МС в объектах электрохимической защиты стальных сооружений, которые доказали более высокие эксплуатационные показатели исследуемого сплава по сравнению с используемыми магниевыми сплавами.

Ключевые слова: магниевые сплавы, анодное растворение, отрицательный “дифференц-эффект”, саморастворение, анодные процессы, химический источник тока, протектор.

Kovalenko Yu.I. The anode processes on magnesium alloys with zinc and lead in chemical cells and anticorrosive protection devices. Manuscript.

Thesis for scientific degree of Technical sciences Candidate of the speciality 05.17.03 – technical electrochemistry. - National Technical University "Kharkiv Polytechnical Institute", Kharkiv, 2006.

The thesis is devoted to research of anode behaviour magnesium alloy with the lead additive (MS), offered by the faculty of technical electrochemistry NTU "“KhPI", which due to unique electrochemical properties will allow essentially to improve the anode characteristics of existing electrode materials. On the basis of research of magnesium alloys anodic behaviour in chloride and sulphate solutions and complex studying defferens-effect is established, that researched magnesium alloy with lead is dissolved more evenly, has smaller speed of dissolution in comparison with used magnesium alloys.

The particularity of magnesium alloys anode behaviour in chloride-sulphate-nitrate solutions, influence inhibitors on the anode dissolution of MS alloy in chloride solution and the anode behaviour of magnesium alloys in chlorideammonium solutions are investigated.

The chemical cell of manganese-magnesium system for work in stationary conditions of a bulk type similar of existing manganese-zinc elements is offered, which electrical characteristics at

1.2-1.3 of time are more on a discharge voltage and utilization ratio in comparison with elements of MZ-system.

The comparative tests of properties magnesium alloys have proved unconditional advantage of MS alloy in chloride, sulphate solutions and in the water the production and domestic consumption in comparison with used magnesium alloys.

Key words: magnesium alloys, anode dissolution, negative “defferens-effect”, self-dissolution, anode processes, chemical cell, protector.

Відповідальний за випуск к.т.н., доц. Артеменко В.М.

Підп. до друку 11.05.2006 р. Формат видання 60×90/16
Папір офсетний. Друк – різографічний. Ум. друк. арк. 0,9
Гарнітура Times New Roman. Наклад 100 прим. Зам. № 695948

Надруковано у СПДФЛ Ізрайлев Є.М.
Свідоцтво № 04058841Ф0050331 від 21.03.2001 р.
61024, м. Харків, вул. Гуданова, 4/10