# Явление устойчивой электрохимической защиты металлов от коррозии.

Ревашин Борис Геннадьевич

Устойчивая электрохимическая защита от коррозии, железный столб Минарета Кутуб – Минар в Дели, Индия.

В индии, в городе Дели железный столб стоит без видимых устройств антикоррозионной электрохимической защиты более тысячи лет без образования коррозии. В двадцатом веке исследователи отпилили кусочек железа от столба для определения его химического состава. Привезли образец в лабораторию и обнаружили его коррозионное поражение [Л6, стр. 122]. Следовательно, противокоррозионная устойчивость железного столба Минарета Кутуб – Минар обусловлена свойствами материалов под столбом (фигура 1).

Известно, что энергия, необходимая для выхода электрона из твёрдого тела в вакуум в состояние с кинетической энергией, равной нулю, называется эмиссионной постоянной, или работой выхода [Л3, стр. 107, Л4, стр. 129]. Эмиссионные постоянные, относящиеся к чистым образцам, имеются в справочниках по физике [Л4, стр. 160, 161].

ТАБЛИЦА 1. Эмиссионные постоянные железа Fe, кремния Si, алюминия Al, бария Ba, цезия Cs и катодных материалов Ba-W, BaO-SrO, BaO-W, Ba-WO:

| Fe | Si | Al | Ba | Ba-W | BaO-SrO | Cs | Ba-O-W | Ba-WO |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 4,36 эВ | 4,10 эВ | 3,74 Эв | 2,29 эВ | 1,56 эВ | 1,37 эВ | 1,36 эВ | 1,34 эВ | 1,10 эВ |

Различные металлы, полупроводниковые материалы и химические соединения имеют разную величину эмиссионной постоянной А. Комбинации металлических плёнок и оксидных слоёв используются в электронной технике в качестве катодов для эмиссии электронных пучков в вакуум или газовые среды. Плёночные и оксидные катоды имеют малую величину эмиссионной постоянной в пределах 1,1–2,5 электрон – Вольт.

При соединении двух твёрдых тел с разными величинами эмиссионной постоянной возникает контактная разность потенциалов на границе твёрдых тел за счет перехода электронов из твёрдого тела с меньшей величиной эмиссионной постоянной в твёрдое тело с большей величиной эмиссионной постоянной (фигуры 2, 3). Твёрдые тела – это металлы, полупроводники, диэлектрики, химические соединения, например оксидные плёнки [Л3, стр. 111–118]. В зависимости от конфигурации, электрической и тепловой ёмкости, температуры соприкасающихся твёрдых тел заряды могут перетекать из места контакта твёрдых тел в точки с наименьшей потенциальной энергией, занимая более или менее равновесное положение.

Теория и техника процессов на границах материалов с различными величинами эмиссионной постоянной и контактная разность потенциалов позволяют сделать вывод, что антикоррозионная устойчивость железного столба минарета Кутуб – Минар обусловлена дрейфом электронов из почвенных слоёв под столбом (геологических каменистых пород или мела, песка, глин, либо их смесей) в столб за счёт разницы величин работы выхода электронов из железа и материалов под столбом как показано на фигуре 1. Материал каждого слоя имеет величину эмиссионной постоянной A1, A2, A3. Величина эмиссионной постоянной железа AFe = 4,36 эВ. Соотношение величин эмиссионной постоянной AFe > A1 > A2 > A3 или AFe > A1 > A2 = A3 материалов под

столбом обеспечивает дрейф электронов в столб из находящихся под ним слоёв ”фундамента” и позволяет воспроизводить техническими средствами эффект противокоррозионной устойчивости железного столба минарета Кутуб – Минар.

Поверхностные заряды и контактная разность потенциалов (фигуры 2, 3) образуют двойной электрический слой зарядов. Внутри этого слоя существует электрическое поле, уравновешивающее силу притяжения электронов в тело с большей величиной эмиссионной постоянной и устанавливающее состояние равновесия зарядов. Контактная разность потенциалов, определяемая разностью величин эмиссионной постоянной электронов, составляет для металлов от 0,1В до 3,0В [Л3, стр. 112]. В железном столбе минарета Кутуб – Минар электроны накапливаются в основании столба и за счёт взаимного отталкивания, электрической и тепловой ёмкости столба дрейфуют в верхнюю его часть, делая на поверхности избыточный электронный заряд, необходимый для создания защитного электрохимического потенциала, при котором осуществляется полная электрохимическая защита железа при испарении отдельных капель атмосферной влаги. В материале под основанием столба положительные заряды дрейфуют вглубь земли за счет сил отталкивания одноименных зарядов до границы материалов А1–А2. Здесь в свою очередь существует двойной электрический слой (фигура 1) за счет разницы величин эмиссионной постоянной материалов А1 и А2, к колонне обращены отрицательные заряды, вглубь земли – положительные, они расходятся за счет сил взаимного отталкивания до границы материалов А2–А3. Отрицательные заряды на границе А1–А2 реагируют с пришедшими от границы AFe –А1 положительными зарядами, взаимно компенсируя, таким образом с границы А1–А2 растекаются заряды и продолжается реакция разделения зарядов по схемам на фигурах 2 и 3. Аналогичный процесс разделения зарядов и реакция их компенсации происходит на границе материалов А2–А3.

В граните, некоторых других каменистых породах при суточных колебаниях температуры и давления возникает концентрация электронов в определённых частях объёма. Если столб установлен на гранитном основании (фигура 1, вариант), то оно играет роль эмиттера электронов в столб.

Без защиты железо ржавеет в воде (фигура 4). Электрохимическая защита металлов от коррозии основана на катодной поляризации металла до потенциала, при котором прекращается процесс ионизации молекул металла. Источником поляризующего тока может быть гальванический элемент. Защищаемая железная конструкция является катодом. Электрод с положительным потенциалом – протектор разрушается в процессе защиты (фигура 5). Существует вариант электрохимической защиты с внешним источником постоянного тока без разрушения анода – протектора (фигура 6). Металл при этом практически не коррозирует, то есть находится под полной катодной защитой. Потенциал, при котором осуществляется полная защита металла, называется защитным потенциалом, а ток – защитным током. Обязательное условие использования протекторной катодной защиты – присутствие токопроводящей коррозионно – активной среды (вода, влажная почва и тому подобные среды) для замыкания защитного тока, причем необходима максимальная равномерность распределения тока по всей поверхности защищаемой конструкции. Критериями протекторной и катодной защиты являются электрические величины: защитный потенциал и защитная плотность тока. Потенциал стали в природных коррозионно – активных средах в среднем составляет – 0,55 В относительно медносульфатного электрода. Поляризация стальных конструкций до защитного потенциала – 0,85 Вольта относительно того же электрода и его поддержание обеспечивают полную катодную защиту. Этот параметр установлен в 1928 году, подтвержден в дальнейшем многолетней практикой и в настоящее время является принятым критерием катодной защиты стали. Правильно спроектированная и исправная система электрохимической защиты обеспечивает 100% замедление коррозионных процессов [Л5 стр. 139 – 143].

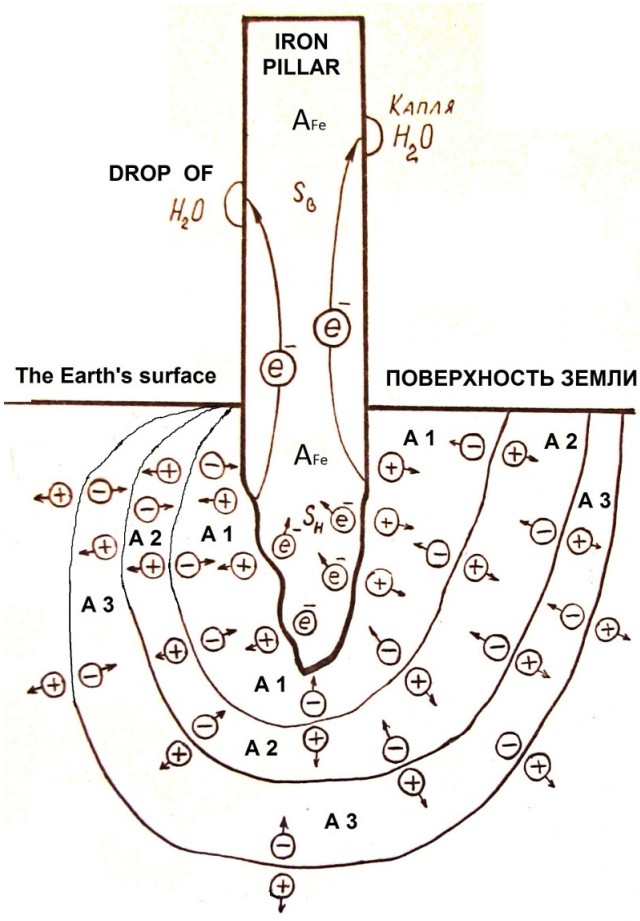
Для осуществления защиты требуется выполнения условий:

А) конструкция не должна иметь слишком сложную форму;
Б) на всем протяжении конструкции не должно быть разрывов электрической цепи.

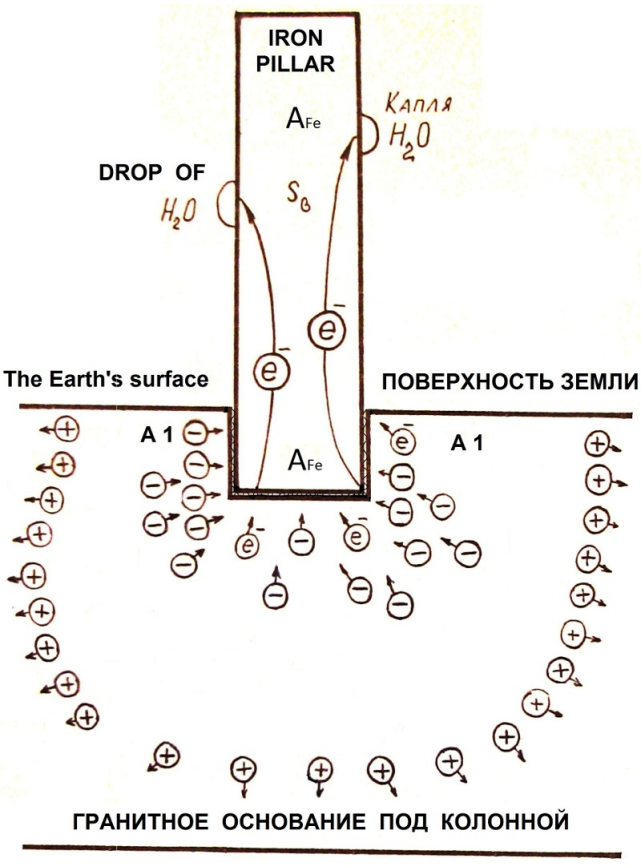
Традиционные системы электрохимической защиты металлов от коррозии нецелесообразно применять в случаях воздействия атмосферной влаги из – за их низкой эффективности [Л5, стр. 141], так как капли атмосферной влаги изолированы от электрической цепи. Одновременно существует пример противокоррозионной устойчивости железного столба Кутуб – Минар, который является индуцированным катодом без традиционного анода – протектора. Борис Ревашин, 22 сентября 2015г.

Л И Т Е Р А Т У Р А :

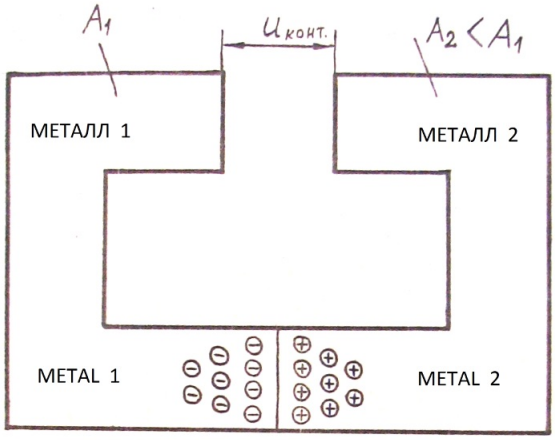

1. Жуков А.П., Малахов А.И. ”Основы металловедения и теории коррозии” М., 1991 г.
2. Бэкман В., Швенк В. “Катодная защита от коррозии” М., 1984 г.
3. Тэнэсэску Ф., Крамарюк Р. “Электростатика в технике” М., “Энергия”, 1980 г.
4. Кошкин Н. и др.,“Справочник по элементарной физике” М., “Наука”, 1988г.
5. Юхневич Р. и др., “Техника борьбы с коррозией ” Л., “Химия”, 1980г.
6. Воронков Г.Я. “Электричество в мире химии” М., 1987 г.


ФИГУРА 1




ФИГУРА 1 ВАРИАНТ

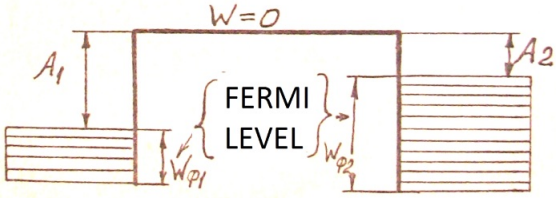



contact difference of potential

ДВОЙНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ СЛОЙ И КОНТАКТНАЯ РАЗНОСТЬ ПОТЕНЦИАЛОВ ПРИ УСЛОВИИ $A_2 < A_1$

ФИГУРА 2

FIGURE 2

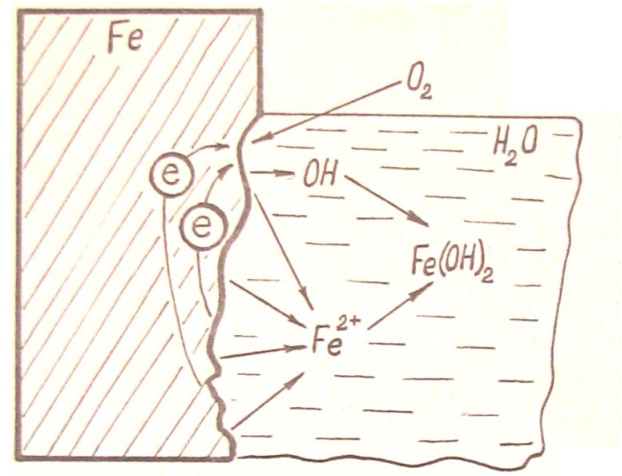



УРОВНИ ФЕРМИ И ЭМИССИОННЫЕ ПОСТОЯННЫЕ

FERMI LEVEL AND EMISSION CONSTANT

ФИГУРА 3

FIGURE 3




Анодная реакция ионизации железа $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$

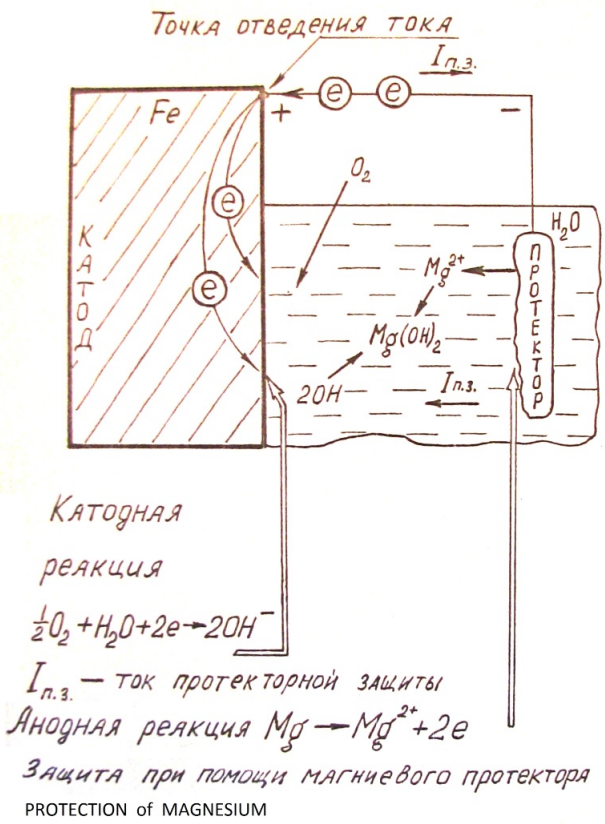
Iron rusts without protection

$\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e \rightarrow 2OH^-$

Отсутствие защиты приводит к образованию коррозии

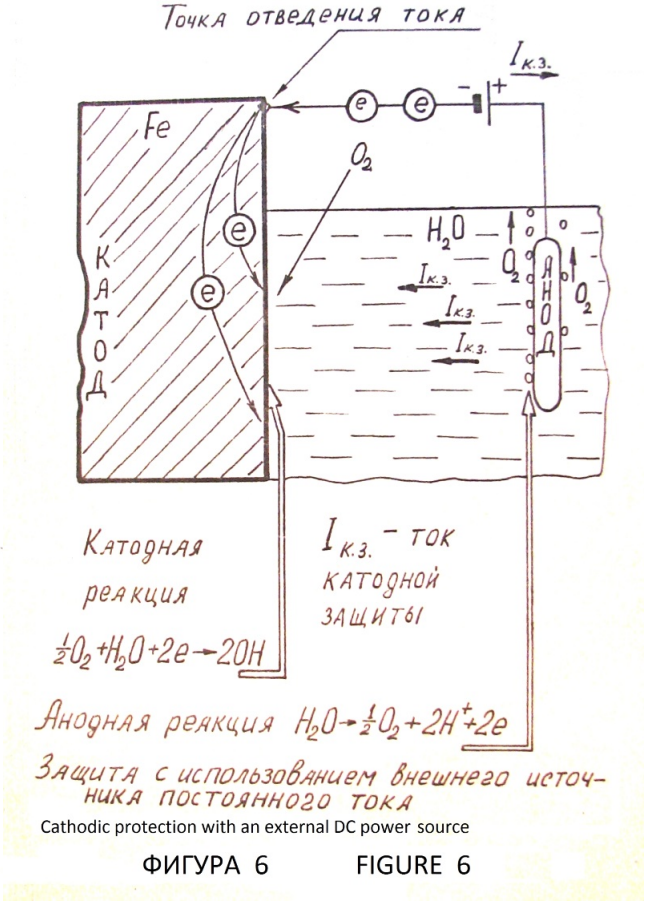
ФИГУРА 4

FIGURE 4




PROTECTION of MAGNESIUM

ФИГУРА 5 FIGURE 5




Cathodic protection with an external DC power source

ФИГУРА 6 FIGURE 6