

АНАЛИЗ МАТЕМАТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ КОРРОЗИИ ДЛЯ ПРИБОРОВ КОНТРОЛЯ АНТИКОРРОЗИОННОЙ ЗАЩИТЫ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ НАГРЕВАТЕЛЕЙ ВОДЫ

В работе выполнен анализ существующих математических моделей коррозии от простых к более сложным моделям. Установлено, что большинство известных математических моделей коррозии базируются на возникновении двойного электрического слоя, который возникает на границе раздела металл-раствор. Существующие математические модели коррозии используют метод импедансной спектроскопии, а также эквивалентными схемами замещения и их годографами импедансов. Проанализированы преимущества и недостатки существующих математических моделей коррозии с точки зрения использования их в приборах контроля антикоррозионной защиты электрических нагревателей воды.

Ключевые слова: коррозия, антикоррозионная защита, поляризационное напряжение, двойной электрический слой, математическая модель коррозии.

V.V. MARTYNYUK, V.V. KOTENEV

Khmelnitskyi National University

ANALYSIS OF THE CORROSION MATHEMATICAL MODELS FOR THE CONTROL DEVICES OF THE ANTICORROSION PROTECTION OF THE ELECTRIC WATER HEATERS

Abstract – The paper analyzed the existing mathematical models of corrosion from simple to more complex models. It is established that most of the known mathematical models are based on the occurrence of the electrical double layer that occurs at the metal-solution interface. The existing mathematical models of corrosion use the impedance spectroscopy method and equivalent circuits and their impedances spectra. The advantages and disadvantages of the existing mathematical models of corrosion are analyzed in terms of their usage in the devices monitoring corrosion protection of electric water heaters.

Keywords: corrosion, anticorrosion protection, polarization voltage, an electric double layer, the corrosion mathematical model.

Введение

Стали и чугуны, основным компонентом которых является железо, считаются на сегодня самыми распространёнными конструкционным материалами с развитыми технологиями производства и обработки. По подсчётам специалистов безвозвратные потери металла из-за коррозионных повреждений в мировом масштабе составляют, в настоящее время, около 10...15% от объёма производства стали [1, 2].

В ряду металлоконструкций с повышенной трудоёмкостью изготовления находятся технологические и бытовые системы для хранения, нагрева, обработки технической и питьевой воды. Значительная часть продукции изготавливается с использованием низколегированной углеродистой стали с эмалированной поверхностью. Применение легированной нержавеющей стали удорожает продукцию, снижает её рыночные качества. Кроме того, повышенное содержание ионов хлора в воде и водных электролитах снижает коррозионную стойкость и может вызвать локальное или точечное разрушение поверхности легированных сплавов.

Термин «коррозия» (от лат. *corrosio* - разъедать, разрушать) применяется в основном к металлическим материалам. Коррозией называют процесс разрушения металлов при химическом, электрохимическом и биохимическом взаимодействии их с окружающей средой. Коррозия металлов классифицируется по механизму и условиям протекания процесса, а также характеру коррозионного разрушения. По механизму протекания процесса различают химическую, электрохимическую и биохимическую коррозию [3, 4].

Электрические нагреватели воды называют также бойлерами. Их внутренний объём заполняется водой, которая нагревается в процессе их работы. Внутренняя рабочая поверхность электрического нагревателя воды находится в постоянном контакте с электролитом, поскольку в воде находятся ионы разных металлов. Исходя из этого, можно сделать вывод, что внутренняя рабочая поверхность электрического нагревателя воды подвергается воздействию электрохимической коррозии.

Электрохимическая коррозия - это взаимодействие металла с коррозионной средой (раствором электролита), при котором окисление металла и восстановление окисленного компонента коррозионной среды (деполяризатора) протекают не в одном акте. При этом виде коррозии одновременно протекают две реакции - окисления и восстановления, локализованные на определенных участках поверхности корродирующего металла. При электрохимической коррозии процесс растворения металла сопровождается появлением электрического тока, т.е. передвижением электронов по поверхности металла и ионов в растворе электролита от одного участка к другому [3].

Основной задачей науки о коррозии является разработка и повышение эффективности методов защиты металлов и металлических конструкций (машин, аппаратов, сооружений, и т. д.) от коррозии в самых разнообразных условиях их эксплуатации [1].

Исходя из этого, анализ математических моделей коррозии и приборов контроля антикоррозионной

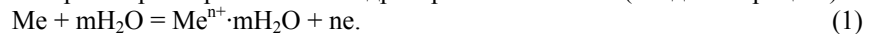
защиты электрических нагревателей воды есть важным в процессе разработки новых приборов и методов контроля антикоррозионной защиты повышенной эффективностью работы. Разработка и внедрение таких устройств позволит продлить срок службы электрических нагревателей воды, увеличить их коэффициент полезного действия, что в конечном итоге позволит уменьшить экономические затраты на эксплуатацию, обслуживание и ремонт электрических нагревателей воды.

Математические модели электрохимической коррозии

Для понимания механизма электрохимической коррозии необходимо установить, какие процессы наблюдаются на границе раздела металл-раствор. На границе двух соприкасающихся фаз при определенных условиях может возникнуть разность потенциалов или, как принято говорить, скачок потенциала, например электродный потенциал на границе раздела металл-раствор [3].

Согласно теории А.Н. Фрумкина [5], при взаимодействии металла и раствора протекают два сопряженных процесса.

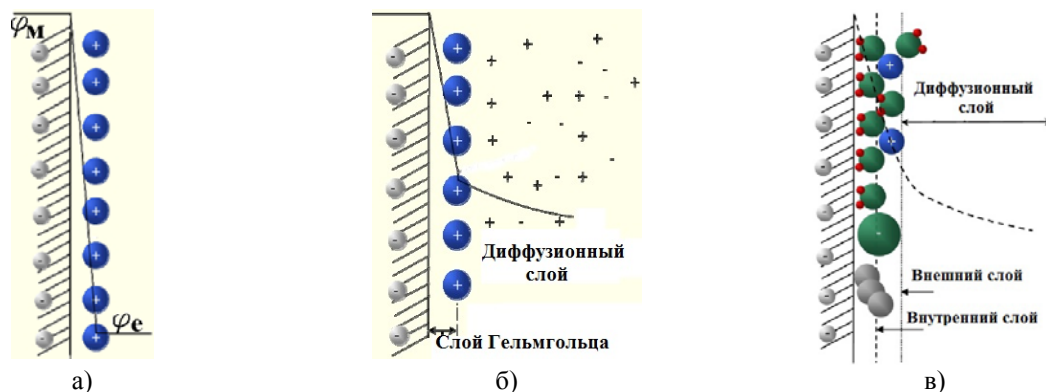
1. Переход ионов из металла в раствор с образованием гидратированных ионов (анодный процесс):



2. Переход ионов из раствора с выделением их на поверхности металла в виде нейтральных атомов, входящих в состав кристаллической решетки металла (катодный процесс):



Вследствие электростатического притяжения катионов и избыточных электронов на поверхности металла ионы металла не могут удалиться вглубь раствора, а находятся у поверхности металла. На границе металл-раствор образуется двойной электрический слой (ДЭС), открытый Г. фон Гельмгольцем на металлических электродах в 1853 [6]. Гельмгольц предложил модель ДЭС, которая состоит из двух плотных рядов противоположных зарядов, разделенных между собой малым расстоянием на уровне атомарных размеров. Противоположные заряды взаимодействуют между собой аналогично зарядам на двух пластинах конденсатора (рис. 1, а).



а) модель Гельмгольца; б) модель Штерна; в) модель Грехам

Рис. 1. Модели ДЭС

Следующий шаг в развитии теории ДЭС сделал немецкий ученый Штерн. Расчеты, сделанные Штерном, показывают, что внутренняя зона ионного распределения определяется процессом абсорбции (рис. 1, б) [7, 8]. В соответствии с моделью Штерна зона в растворе, которая находится за внутренним слоем Гельмгольца, математически описывается условием диффузионного распределения ионов. Обобщил модель ДЭС Грехам, который разделил слой Гельмгольца на два слоя: внутренний и внешний. Эти слои состоят из катионов, анионов и нейтральных молекул электролита (рис. 1, в) [9].

Учитывая, что ионы электролита имеют ограниченные размеры, толщина ДЭС определяется геометрической границей плотной зоны адсорбции ионов на поверхности электродов. Общая емкость ДЭС (рис. 2) состоит из последовательного соединения емкостей слоя Гельмгольца, диффузионного слоя и описывается выражением (3).

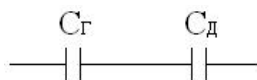


Рис. 2. Эквивалентная схема замещения общей емкости ДЭС

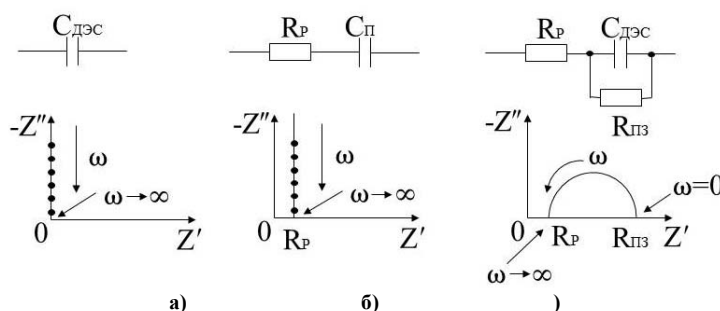
$$\frac{1}{C_{\text{ДЭС}}} = \frac{1}{C_{\text{Г}}} + \frac{1}{C_{\text{Д}}}. \quad (3)$$

В настоящее время одним из основных методов изучения электрохимических и коррозионных процессов является импедансная спектроскопия [10]. Исследование импеданса электрохимических систем позволяет получать информацию о процессах, протекающих на границе раздела металл-раствор. Измерение

электрохимического импеданса дает возможность, не нарушая характера течения процессов, изучать кинетику и механизм коррозионных процессов, процессов пассивации и формирования защитных пленок на металлах, а также адсорбционного поведения ингибиторов [11].

Для интерпретации данных электрохимической импедансной спектроскопии используют эквивалентные схемы замещения, отражающие основные свойства исследуемого объекта и служащие для предсказания его поведения. Количественный анализ частотной зависимости импеданса, на основе выбранной эквивалентной схемы замещения, позволяет интерпретировать ее элементы в соответствии с физико-химической природой процессов, протекающих на электродах [11].

Учитывая, что коррозионный процесс базируется на явлении образования ДЭС на границе раздела металл-раствор, простейшей математической моделью коррозионного процесса выступает идеальная емкость $C_{ДЭС}$. Годограф импеданса идеальной емкости $C_{ДЭС}$ имеет вид вертикальной линии, которая совпадает с мнимой осью $-Z''$ (рис.3, а).



а) эквивалентная схема замещения идеальной емкости ДЭС; б) эквивалентная схема замещения металла, который покрыт неповрежденным покрытием и помещен в раствор; в) упрощенная эквивалентная схема замещения электрохимической ячейки (схема Рэндлса)

Рис. 3. Простые эквивалентные схемы замещения коррозионного процесса и их годографы импеданса

Более сложной является математическая модель коррозии для металла, который покрыт неповрежденным покрытием и помещен в раствор. Эквивалентная схема замещения для такого случая и ее годограф импеданса показаны на рис. 3, б. Эквивалентная схема замещения состоит из резистора, характеризующего сопротивление раствора R_p , а также последовательно соединенной емкости C_p , которая характеризует покрытие [11].

Упрощенная эквивалентная схема замещения электрохимической ячейки (схема Рэндлса рис. 3, в) является одной из наиболее распространенных моделей коррозии. Она состоит из сопротивления раствора R_p , конденсатора $C_{ДЭС}$ (емкости ДЭС) и сопротивления переноса заряда $R_{ПЗ}$ (поляризационного сопротивления коррозионного процесса) [11]. Годограф импеданса для схемы Рэндлса показан на рис. 3, в.

Простым эквивалентным схемам замещения коррозионного процесса, которые показаны на рис. 3, соответствуют функции комплексного сопротивления (импеданса), соответственно выражения (4) - (6).

$$Z(j\omega) = \frac{1}{j\omega C_{ДЭС}}. \quad (4)$$

$$Z(j\omega) = R_p + \frac{1}{j\omega C_p}. \quad (5)$$

$$Z(j\omega) = R_p + \frac{\frac{R_{ПЗ}}{j\omega C_{ДЭС}}}{R_{ПЗ} + \frac{1}{j\omega C_{ДЭС}}}. \quad (6)$$

Большинство защитных покрытий со временем деградируют, и их моделирование становится более сложным. Через определенное время вода проникает в защитное покрытие и формирует новую границу металл-раствор под покрытием, на которой развиваются коррозионные процессы. Эквивалентная схема замещения для металла с поврежденным покрытием, который погружен в раствор, показана на рис. 4. Такая схема замещения состоит из емкости неповрежденного покрытия C_p , значение которой намного меньше, чем значение типичной емкости двойного электрического слоя $C_{ДЭС}$. Также в состав схемы входит сопротивление раствора в порах покрытия $R_{ПП}$ [11].

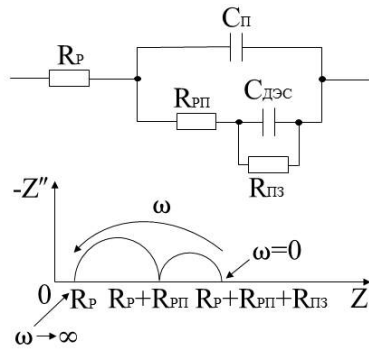


Рис. 4. Эквивалентная схема замещения для металла с поврежденным покрытием, который погружен в раствор, и ее годограф импеданса

Предполагается, что часть покрытия отслоилась и образовались карманы, наполненные раствором, состав которого может сильно отличаться от состава раствора вне покрытия. Поверхность между раствором и голым металлом моделируется как конденсатор, образованный двойным слоем, с параллельной кинетической реакцией переноса заряда, которая моделируется сопротивлением переноса заряда $R_{пз}$ (поляризационным сопротивлением коррозионного процесса) [11].

Анализ годографа импеданса эквивалентной схемы замещения для металла с поврежденным покрытием, который погружен в раствор (рис. 4), показывает, что годограф состоит из двух полуокружностей. Первая полуокружность соответствует участку цепи $R_p C_{п}$. Она пересекает ось действительной составляющей импеданса Z' с левой стороны в точке R_p . Эта точки соответствуют стремлению круговой частоты сигнала к бесконечности.

Вторая полуокружность соответствует цепи $R_p R_{пп} R_{пз} C_{дэс}$. Она пересекает ось действительной составляющей импеданса Z' с правой стороны в точке $R_p + R_{пп} + R_{пз}$, которая соответствует стремлению круговой частоты сигнала к нулю. Две полуокружности соприкасаются друг с другом и пересекают ось действительной составляющей импеданса Z' в точке $R_p + R_{пп}$.

Недостатком математических моделей коррозии, которые описываются эквивалентными схемами замещения рис. 3 и рис. 4, есть отсутствие в них элемента, который моделирует процесс диффузии ионов. Таким элементом является импеданс Варбурга, комплексное сопротивление которого имеет вид выражения (7).

$$Z_W = (R_{D0} / l_e) (2\omega / D)^{-1/2} (1 - j), \quad (7)$$

где R_{D0} - диффузионное сопротивление;

l_e - толщина зоны диффузии;

D - коэффициент диффузии.

Исходя из этого, эквивалентная схема замещения коррозии с учетом диффузии ионов электролита состоит из сопротивления раствора R_p , сопротивления переноса заряда $R_{пз}$, последовательно с которым включен импеданс Варбурга $W = f(\omega)$, а также емкости двойного электрического слоя $C_{дэс}$ (рис. 5).

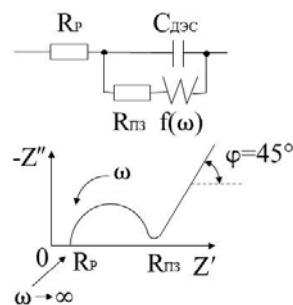


Рис. 5. Эквивалентная схема замещения коррозии с учетом диффузионного процесса и ее годограф импеданса

Характерной особенностью импеданса Варбурга является наличие прямой линии на годографе импеданса с углом наклона $\varphi=45^\circ$ по отношению к оси действительной составляющей импеданса Z' , который возникает вследствие смешанного характера импеданса Варбурга, а именно в нем одновременно присутствует емкостная и активная составляющая.

Выводы

Проведенный анализ математических моделей коррозии для приборов контроля антикоррозионной защиты электрических нагревателей воды позволяет сделать следующие выводы:

1. В процессе работы электрических нагревателей воды существует контакт металла корпуса нагревателя и нагреваемой воды, которая является токопроводящим раствором (электролитом), вследствие растворенных в ней солей и примесей. Поэтому в процессе работы электрических нагревателей воды возникает электрохимическая коррозия.

2. Для продления срока службы электрических нагревателей воды, а также уменьшения экономических потерь в процессе их работы и ремонта, такие устройства должны быть обеспечены прибором контроля антикоррозионной защиты.

3. С целью повышения эффективности работы прибора контроля антикоррозионной защиты необходимо разработать более удобную для применения математическую модель коррозии, поскольку существующие математические модели коррозии не отражают нелинейного характера процесса коррозии. Другим недостатком существующих математических моделей коррозии есть сложное аналитическое выражения импеданса Варбурга, с помощью которого описывается диффузионный характер процесса коррозии.

Литература

1. Азаренков Н.А. Коррозия и защита металлов. Часть 1. Химическая коррозия металлов. Учебное пособие / Н.А. Азаренков, С.В. Литовченко, И.М. Неклюдов, П.И. Стоев. – Харьков: ХНУ, 2007, 187 с.
2. Замалетдинов И.И. Электрохимическая коррозия и защита металлов: учеб. пособие / И.И. Замалетдинов. – Пермь: Изд-во Перм. гос. техн. ун-та, 2010. – 152 с.
3. Мальцева Г.Н. Коррозия и защита оборудования от коррозии: Учеб. пособие. / Под редакцией С.Н. Виноградова. – Пенза: Изд-во Пенз. гос. ун-та, 2000. – 211 с.
4. Авдеенко А.П. Коррозия и защита металлов: Справочное пособие. / А.П. Авдеенко, А.Е. Поляков, А.Л. Юсина, С.А. Гончарова. – Краматорск: ДГМА, 2004. – 112 с.
5. Фрумкин А.Н. Кинетика электродных процессов. / А.Н. Фрумкин, В.С. Багоцкий, З.А. Иофе, Б.Н. Кабанов. – М: МГУ, 1952. – 253 с.
6. Von Helmholtz H. Analytical Physics / H. Von Helmholtz. – Leipzig, 1853. – № 89. – P. 211.
7. Gouy G. Analytical Physics / G. Gouy. – Paris, 1917. – № 7. – P. 129.
8. Stern O. Zeit. Electrochemistry / O. Stern. – Berlin, 1924. – № 30. – P. 508.
9. Parsons R. Modern Aspects of Electrochemistry / R. Parsons. – London : Butterworths, 1954. – P. 472.
10. Macdonald J. R. Impedance Spectroscopy. Emphasizing Solid Materials and Systems / J. R. Macdonald. – New York : John Wiley & Sons, 1987. – 351 p.
11. Виноградова С.С. Метод импедансной спектроскопии в коррозионных исследованиях: учебное пособие / С.С. Виноградова, И.О. Исхакова, Р.А. Кайдриков, Б.Л. Журавлев. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2012. – 96 с.

References

1. Azarenkov N.A. Korrozija i zashita metallov. Chast 1. Khimicheskaja korrozija metallov. Uchebnoe posobie. / N.A. Azarenkov, S.V. Litovchenko, I.M. Nekljudov, P.I. Stoev. - Kharkov: KNU, 2007, 187 s..
2. Zamaletdinov I.I. Elektrokhimicheskaja korrozija i zashita metallov: Uchebnoe posobie. / I.I. Zamaletdinov. - Perm: Izd-vo Perm. gos. tekhn. un-ta, 2010. – 152 s.
3. Malceva G.N. Korrozija i zashchita oborudovaniya ot korrozii: Uchebnoe posobie. / Pod redakciey S.N. Vinogradova. – Penza: Izd-vo Penz. gos. un-ta, 2000. – 211 s.
4. Avdeenko A.P. Korrozija i zashchita metallov: Spravochnoe posobie. / A.P. Avdeenko, A.E. Poljakov, A.L. Jucina, S.A. Goncharova. – Kramatorsk: DGMA, 2004. – 112 s.
5. Frumkin A.N. Kinetika electroodnyh processov. / A.N. Frumkin, V.S. Bagockiy, Z.A. Iofe, B.N. Kabanov. – M: MGU, 1952. – 253 s.
6. Von Helmholtz H. Analytical Physics / H. Von Helmholtz. – Leipzig, 1853. – № 89. – P. 211.
7. Gouy G. Analytical Physics / G. Gouy. – Paris, 1917. – № 7. – P. 129.
8. Stern O. Zeit. Electrochemistry / O. Stern. – Berlin, 1924. – № 30. – P. 508.
9. Parsons R. Modern Aspects of Electrochemistry / R. Parsons. – London : Butterworths, 1954. – P. 472.
10. Macdonald J. R. Impedance Spectroscopy. Emphasizing Solid Materials and Systems / J. R. Macdonald. – New York : John Wiley & Sons, 1987. – 351 p.
11. Vinogradova S.S. Metod impedansnoy spektroskopii v korrosionnyh isledovanijah: Uchebnoe posobie / S.S. Vinogradova, I.O. Ishakova, R.A. Kaydrikov, B.L. Zhuravlev.

Рецензія/Peer review : 18.12.2014 р.

Надрукована/Printed : 29.12.2014 р.