

ГАЗОПЛАМЕННЫЕ АНТИКОРРОЗИОННЫЕ ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ ЗАЗЕМЛЯЮЩИХ УСТРОЙСТВ ЭЛЕКТРОЭНЕРГЕТИКИ

*Белорусский национальный технический университет
Минск, Беларусь*

Заземляющие устройства являются неотъемлемой частью электрических устройств распределительных и электрических систем. На них возлагаются многочисленные функции по обеспечению надежной и безопасной работы электрических установок в выбранном или заданном для них режиме. Защитное заземление обеспечивает безопасность обслуживающего персонала. Заземление грозозащиты служит для отвода токов молнии в землю для защиты разрядников или молниеотводов (стержневых или тросовых).

Совершенствование способов передачи электрической энергии, ухудшение экологической обстановки ставит новые, зачастую специфические требования к заземляющим устройствам.

Одной из основных проблем заземлителей и их элементов электрических сетей и подстанций является повышение их коррозионной стойкости. Особо остро эта проблема стоит для вертикальных заземлителей. Наибольшей интенсивностью обладает коррозия вертикальных заземлителей на границе раздела „земля–воздух“. Коррозия вертикальных заземлителей приводит к большим потерям металла и может привести к их полному разрушению на незначительной глубине от поверхности грунта. В связи с этим наряду со специальными методами контроля предусмотрен и визуальный контроль степени коррозии путем раскопки грунта на глубину до 30 см.

Нами предпринята попытка раскрыть механизм коррозии заземляющих устройств электрических систем и подстанций в зоне перехода “воздух–земля” и на основании теоретических и экспериментальных исследований разработать технологические методы ее уменьшения.

На поверхности металла, погруженного в почву с определенной степенью влажности и наличием в ней растворимых солей кислот и щелочей, включая деполиризаторы и ангибиторы, обычно идут реакции двух типов. Одна из них – реакция окисления или анодная реакция, в результате которой освобождаются электроны, например, $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{+2} + 2\text{e}^-$, а другая – реакция восстановления или катодная реакция, в результате которой присоединяются электроны, освобожденные в результате реакции окисления:



Вследствие одновременного протекания анодных и катодных реакций на поверхности металла создаются электрохимические элементы. Место протекания анодных и катодных реакций, т.е., анодов и катодов коррозионной ячейки определяется множеством факторов, в том числе, дефектами кристаллической решетки, содержанием кислорода и его флуктуацией на поверхности металла и т.д. Наибольший интерес представляет флуктуация кислорода на поверхности вертикальных заземлителей.

Так как на границе раздела „земля–воздух“ концентрация кислорода в воздухе и приповерхностных слоях грунта с одной стороны и в грунте на некоторой глубине со второй стороны будет различной, то между участком заземлителя, находящимся в воздухе и приповерхностных слоях грунта и участком, лежащим на некоторой глубине от поверхности раздела, будет возникать разность электрических потенциалов E . Величина возможных электрических потенциалов на поверхности заземлителя зависит от концентрации кислорода в воздухе и в грунте, температуры, водородного показателя (ионной активности) pH и др. Наличие в грунте влаги, солей кислот и щелочей, сульфатвосстанавливающих бактерий и т.п. способствует об-

разованию электролитов вокруг заземлителя, таким образом, заземлитель можно рассматривать как гальванический элемент.

В общем случае реакцию в гальваническом элементе можно записать в следующем виде:



где l – моль вещества L ; m – моль вещества M и т.д. реагируют с образованием q молей вещества Q , молей вещества R и т.д.

Соответствующее изменение энергии Гиббса ΔG для этой реакции определяется по разности суммарной молярной энергии продуктов реакции и реагирующих веществ:

$$\Delta G = (q \cdot G_Q + r \cdot G_R + \dots) - (l \cdot G_L + m \cdot G_M + \dots), \quad (5)$$

где G_Q – молярная энергия Гиббса вещества G и т.д.

Аналогичное выражение будет и для каждого вещества в стандартном, произвольно выбранном состоянии, при этом символ G_0 обозначает стандартную молярную энергию Гиббса:

$$\Delta G^0 = (q \cdot G_Q + r \cdot G_R + \dots) - (l \cdot G_L + m \cdot G_M + \dots), \quad (6)$$

Разность энергий Гиббса вещества L в любом заданном и в стандартном состоянии определяется из выражения

$$L(Q_L - Q_L^0) = lRT \cdot \ln a_L = RT \cdot \ln a_L^l \quad (7)$$

где $R = 8,314$ Дж/(К·моль) – газовая постоянная; T – абсолютная температура, °К; a_L – так называемая активность вещества L , представляющая собой скорректированную концентрацию или парциальное давление вещества L .

Вычитая из уравнения (5) уравнение (6) и подставляя соответствующие активности, получаем выражение:

$$\Delta G - \Delta G^0 = RT \cdot \ln \frac{a_Q^q \cdot a_R^r \cdot \dots}{a_L^l \cdot a_M^m \cdot \dots} \quad (8)$$

Если реакция равновесна, $\Delta G=0$ и

$$\frac{a_Q^q \cdot a_R^r \cdot \dots}{a_L^l \cdot a_M^m \cdot \dots} = K, \quad (9)$$

где K – константа равновесия реакции. Тогда

$$\Delta G^0 = -RT \cdot \ln K \quad (10)$$

С другой стороны, когда активность всех реагирующих веществ и продуктов реакции равна единице, логарифм отношения произведений активностей равен нулю

$$\ln 1 = 0 \text{ и } \Delta G = \Delta G^0 \quad (11)$$

Но так как

$$\Delta G = -E \cdot n \cdot F, \quad (12)$$

То

$$\Delta G^0 = -E^0 \cdot n \cdot F, \quad (13)$$

где E^0 – э.д.с. элемента, реагенты и продукты реакции которого находятся в стандартном состоянии (их активности равны единице); n – число электронов или химических эквивалентов, участвующих в реакции; F – число Фарадея (96500 Кл/моль).

Тогда в соответствии с уравнением (8) имеем:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_Q^q \cdot a_R^r \cdot \dots}{a_L^l \cdot a_M^m \cdot \dots} \quad (14)$$

Это уравнение с точки зрения электрохимического механизма коррозии выражает значение э.д.с. элемента в зависимости от активности реагирующих веществ и продуктов реакции этого элемента называется уравнением Нернста.

Активность a_L растворенного вещества L равна его концентрации в молях на 1000 граммов воды (молярности), умноженной на поправочный коэффициент γ , называемый коэффициентом активности. Он зависит от температуры и концентрации вещества. Если вещество находится в газообразном состоянии, то его активность равна его летучести и при обычных давлениях численно равна давлению, выраженному в атмосферах.

Поскольку э.д.с. элемента представляет собой алгебраическую сумму двух электродных потенциалов или, как в нашем случае, двух полуэлементов, легко рассчитать разность потенциалов полуэлементов заземлителей, лежащих на поверхности и на некоторой глубине в грунте в соответствии с формулой (14).

Например, для электродной реакции железа $Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe$, $n = 2$, имеем:

$$E_{Fe} = E_{Fe}^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Fe}}{a_{Fe^{2+}}}, \quad (15)$$

где E_{Fe}^0 – так называемый стандартный потенциал железа (равновесный потенциал железа в контакте с Fe^{2+} при $a_{Fe^{2+}} = 1$); a_{Fe} – активность железа ($a_{Fe} = 1$); $a_{Fe^{2+}}$ – активность ионов железа, равная произведению молярности на коэффициент активности.

Значения стандартных потенциалов приводятся в справочной литературе по химии.

Таблица 1 – Значения стандартных потенциалов для некоторых металлов

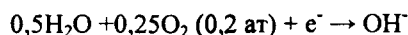
Электродная реакция	Стандартный потенциал E^0 при 25°C, В
$Fe^{2+} + 2e^- = Fe$	-0,440
$Cu^+ + e^- = Cu$	0,521
$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$	0,337
$Zn^{2+} + 2e^- = Zn$	-0,763
$Al^{3+} + 3e^- = Al$	-1,660

Величина э.д.с. в значительной степени зависит от ионной активности. Как показали исследования [1], при $pH = 4 \dots 10$ скорость коррозии зависит от скорости диффузии кислорода к доступным катодным поверхностям. Величина э.д.с., возникающая за счет флуктуации кислорода по длине заземлителя может достигать достаточно больших значений.

Так, например, при довольно близких к реальным условиям окисления (парциальное давление кислорода, как и в воздухе, принято равным 0,2 атмосферы; активность железа как

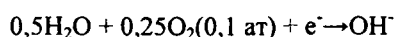
твердого вещества $a_{Fe} = 1$; активность ионов железа $a_{Fe^{2+}} = 0.1$; ионная активность грунта $pH = 7$ (среднее между 4 и 10); $R = 8,314 \text{ Дж/(К·моль)}$; $T = 298,2 \text{ °K}$ (25 °C); $F = 95500 \text{ Кн/моль}$ и при переходе от натуральных логарифмов к десятичным расчет коэффициента $RT/2F$ дает значение последнего, равное 0,0592 В. Этот коэффициент часто используют при расчете электрических потенциалов гальванического элемента.

Первая часть железного полуэлемента находится в воздухе и приповерхностном влажном грунте с давлением кислорода 0,2 атмосферы (как и на воздухе), вторая часть – на некоторой глубине, где давление кислорода незначительное, близкое к нулю. Для примера возьмем 0,01 атмосферы. Тогда потенциал первой части электрода:



$$E_1 = -0,440 \lg \frac{a_{OH^-}}{0,2^{0,25}};$$

Потенциал второй части:



$$E_2 = -0,440 - 0,0592 \lg \frac{a_{OH^-}}{0,1^{0,25}}$$

Тогда разность потенциалов между верхней и нижней частями заземлителя за счет флуктуации кислорода составит:

$$E_{Fe} = E_2 - E_1 = -0,0592 \lg \frac{0,2^{0,25}}{0,1^{0,25}} = -\frac{0,0592}{4} (\lg 0,2 - \lg 0,1) = -0,00368 \text{ В}$$

При парциальном давлении кислорода 0,01 атмосферы разность потенциалов уже составит -0,0193 В, т.е., почти на порядок выше.

Отрицательное значение э.д.с. указывает на то, что в любом элементе дифференциальной аэрации электрод, контактирующий с кислородом при низком давлении последнего стремится быть анодом, а при более высоком – катодом. На поверхности катода образуется электропроводящий оксид железа, который в контакте с азированными растворами в грунте, действует как кислородный электрод. На поверхности анода образуется Fe^{2+} и он действует как железный электрод. Следовательно, при протекании электрического тока между анодным и катодным участками заземлителя на анодной части происходит интенсивный процесс коррозии с образованием пittingов, что, в конечном итоге приводит к разрушению анодной части заземлителя.

Исходя из основоположений электрохимической модели коррозии анодной части вертикальных заземлителей можно рекомендовать следующие основные методы повышения коррозионной стойкости заземлителей:

1. **Изоляцию приповерхностной части заземлителя на глубину порядка 0,3...0,35 м битумным покрытием, уменьшающим флуктуацию кислорода на заземлителе по глубине.** Однако, следует отметить, что этот метод значительно снижает электрическое сопротивление заземляющего устройства и требуется увеличивать глубину его погружения в грунт.

2. **Катодную защиту.** В этом случае на поверхность заземлителя наносят покрытие из другого металла с более отрицательным потенциалом, или поверхность обрабатывают таким образом, чтобы ее потенциал достиг более отрицательной величины, чем у поверхности, не подвергнутой обработке. Примерами давно известной обработки такого рода может служить горячее гальванирование – нанесение на сталь цинкового покрытия путем погружения в расплавленный цинк, а также электроосаждение, при котором покрытие наносят непосредственно на сталь (никелирование, хромирование и т.п.). Однако, как показала практика, цинковые покрытия относительно стойки в условиях сельской местности. В грунтах с осадками промышленной зоны средний срок их службы снижается почти в два раза. Кроме того, цинковые по-

крытия весьма чувствительны к воздействию серной кислоты, содержащейся в загрязненном воздухе и грунте. Никелевые, хромовые и оловянные покрытия не корродируют в нейтральных или близких к нейтральным средам, но менее устойчивы в кислых и щелочных средах, т.е., они также взаимодействуют с кислотами и щелочами, подвергаясь разрушению.

3. Создание и обеспечение развития на металлической поверхности заземляющих устройств защитных (пассивирующих) пленок. Пассивирующие пленки на металлической поверхности снижают скорость коррозии за счет уменьшения величины гальванического тока. В работе [2] отмечается, что получение на металлической поверхности некристаллической (аморфной) структуры значительно снижает скорость коррозии металла. Другим примером того, что аморфные пленки обеспечивают высокую коррозионную стойкость, является применение в промышленности аморфного сплава системы Ni-Cr-B-C. Исследованиями [3] установлено, что величина тока пассивации для этого сплава почти на два порядка меньше, чем для аналогичного по составу сплава с кристаллической решеткой. Такая способность аморфных покрытий снижать ток пассивации является следствием уменьшения потоков ионов с анодной части.

4. Аморфные слои на металлической поверхности можно получать имплантацией ионов, например хрома, лазерной закалкой и лазерным легированием, электроосаждением сплава-покрытия, содержащего компоненты, способствующие образованию аморфных пленок и т.д. Путем нанесения покрытий аморфной структуры можно изменить и потенциал металлической поверхности до величины, характерной для иммунной области коррозии. Этот метод защиты заземляющих устройств от коррозии представляется весьма перспективным, однако их применение в настоящее время сдерживается сложностью оборудования, большой трудоемкостью и высокой стоимостью.

5. Газотермическое напыление порошковых сплавов системы Ni-Cr-B-Si на часть поверхности заземлителя, наиболее подверженному коррозии. В НИЛ упрочняющих технологий Белорусского национального технического университета разработан способ повышения коррозионной стойкости вертикальных заземлителей в стационарных условиях путем газотермического напыления порошковых материалов системы Ni-Cr-B-Si с последующей термической обработкой напыленных слоев. В соответствии с разработанной технологией сначала нижняя часть заземляющего устройства на длине до 0,5 м подвергается дробеструйной обработке для очистки от загрязнений и создания на поверхности шероховатой поверхности. После подготовки поверхности на нее наносится тонкий (0,1 ... 0,5 мм) слой порошкового материала типа ПГ-12Н-0,1, содержащего (8...14)%Cr, (1,7...2,5)%B, (1,2...3,2)%Si, (0,3...0,6)%C, (1,2...3,2)%Fe, остальное – никель. Напыление производится на бутан-пропановой смеси с кислородом. Так как пористость напыленных покрытий составляет обычно до 20%, что может привести к возникновению локальной коррозии и отслаиванию покрытия, для получения сплошного беспористого покрытия применяется его термическая обработка (оплавление). При этом изделие вместе с покрытием нагревается до температуры, близкой к температуре плавления покрытия (1050...1100°C). Оплавление можно производить с нагревом ТВЧ, в соляных ваннах, газопламенными кольцевыми горелками, в пламенных печах и т.д. Наиболее распространенным и универсальным способом оплавления покрытий является газопламенное оплавление.

6. Покрытия порошковыми материалами системы Ni-Cr-B-Si позволяют уменьшить электрохимический потенциал, возникающий на погруженной в землю части заземляющего устройства за счет флуктуации кислорода по длине заземлителя, и способствует образованию защитных пленок, снижающих величину тока пассивации.

7. Газопорошковая наплавка на часть поверхности заземляющего устройства. В лаборатории разработана мобильная технология нанесения покрытий газопорошковой наплавкой непосредственно в реальных условиях эксплуатации. Суть применения газопорошковой наплавки самофлюсующимися сплавами на основе никеля в полевых условиях заключается в следующем: в зоне перехода “земля-воздух” заземляющего стержня производится очистка его поверхности от грунта и продуктов коррозии и на очищенную поверхность производится наплавка с оплавлением защитного коррозионностойкого покрытия. Наплавка осуществляется на пропан-бутановой смеси с кислородом.

8. Лабораторные и эксплуатационные испытания показали, что вертикальные заземлители с напыленным и оплавленным покрытием порошковыми материалами системы Ni-Cr-B-Si практически не корродируют.

Заключение

В настоящей работе впервые предпринята попытка с использованием термодинамического подхода объяснить причины интенсивного разрушения вертикальных заземлителей в зоне „земля-воздух“. Вместе с тем, следует отметить, что такой подход обычно характеризует склонность к коррозии за счет флуктуации кислорода в среде, окружающей заземлитель, но не скорость коррозии. В тоже время, как показывает практика, склонность к коррозии может быть значительной, а скорость коррозии может оказаться достаточно низкой. Для определения скорости коррозии необходимо привлечение кинематического подхода, т.е., необходимо рассматривать соотношение между э.д.с. (склонностью к коррозии) и плотностью тока (скоростью коррозии), процессы пассивации поверхности и химические реакции, заживающие пассивирующие пленки, что требует дальнейших исследований. Предложены и апробированы технологические (стационарная и мобильная) нанесения защитных коррозионностойких покрытий на разрушаемые поверхности вертикальных стержней в зоне перехода “земля-воздух”.

ЛИТЕРАТУРА

1. Whitman W., Russell R., Ind End Chem, 1924. V/ 16, P265.
2. Revesz A.L., Kruger I., Pas-of Metals, Frankenthal R. P., End., Electrochem. Soc., Princeton, №1., 1979, P. 137...155.
3. Hashimoto K., Osaka K., Masumoto T., Shimodaira S., Corrosion Sci., 16- 71 (1976)

УДК 621.793

Адаменко Д.В. (студент гр. 103415), Сокоров И.О.

К ВОПРОСУ ОБ ИССЛЕДОВАНИИ ИЗНАШИВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ФРЕТТИНГ-КОРРОЗИИ

*Белорусский национальный технический университет
Минск, Республика Беларусь*

Термин *фреттинг* используется для обозначения малого колебательного скольжения между поверхностями двух контактирующих тел. Амплитуда такого движения обычно составляет 1 – 100 мкм. Изнашивание, возникающее при таком движении, называют *фреттинг-изнашиванием* [1].

Различают два вида фреттинг-изнашивания в зависимости от механических факторов и факторов, связанных с окружающей средой. Если повреждение при фреттинге вызвано циклическим нагружением, стимулирующим появление поверхностных усталостных трещин, в конечном итоге приводящим к катастрофическому разрушению, то используют термин *фреттинг-усталость*. Вид фреттинга, при котором преобладают химические реакции, получил название *фреттинг-коррозии*. Как правило, оба типа фреттинга протекают одновременно. Циклическое микроперемещение вызывает разрушение защитной (например, оксидной) пленки, покрывающей поверхность металла. Обнажившийся металл легко окисляется, а продукты окисления могут действовать как абразив, приводя к повреждению поверхности.

Относительное скольжение является необходимым условием образования фреттинг-коррозии. При постоянной частоте колебаний изменение амплитуды относительного скольжения приводит к изменению скорости относительного перемещения поверхностей, что может сказываться на условиях трения. Это, в свою очередь, может привести к изменению интенсивности развития фреттинг-коррозии [2].

Некоторые экспериментальные данные показывают, что фреттинг-коррозия начинается