



MD 2503 F1 2004.07.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Protecția Proprietății Industriale

(11) 2503 (13) F1
(51) Int. Cl.⁷: C 23 F 13/02

(12) BREVET DE INVENȚIE

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată în termen de 6 luni de la data publicării	
(21) Nr. depozit: a 2003 0100 (22) Data depozit: 2003.04.04	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2004.07.31, BOPI nr. 7/2004
(71) Solicitant: COSOV Vilghelm, MD (72) Inventator: COSOV Vilghelm, MD (73) Titular: COSOV Vilghelm, MD	

(54) **Procedeu de protecție electrochimică a metalelor construcționale contra
coroziunii**

(57) **Rezumat:**

1
Invenția se referă la un procedeu de protecție a
metalelor construcționale contra coroziunii și poate
fi aplicată în construcția navală, construcția de
poduri, construcțiile hidrotehnice, în ramurile
5 industriei energetice și în industria de prelucrare a
cărnilor și a laptelui.

Procedeu, conform invenției, include măsura-
rarea potențialului staționar al metalului în mediu
agresiv, stabilirea valorii potențialului de protecție
egal cu potențialul de inversare a sarcinii suprafeței
10 metalului, aplicarea pe metal și menținerea poten-
țialului de protecție stabilit de la sursa exterioară de
curent continuu, totodată valoarea potențialului de
protecție se stabilește prin polarizarea sistemului
15

2
metal-mediu agresiv cu curent periodic cu impuls
retur, întreruperea rapidă a circuitului exterior
polarizator în timpul trecerii impulsurilor tur și
retur de curent, obținerea curbilor variației în timp
a potențialelor și fixarea valorii potențialului în
punctul de întâlnire a curbilor, corespunzător
scăderii spontane a potențialelor de la impulsurile
tur și retur ale curentului.

Rezultatul constă în sporirea gradului de pro-
tecție a metalelor construcționale contra coroziunii.

Revendicări: 1

Figuri: 2

MD 2503 F1 2004.07.31

MD 2503 F1 2004.07.31

3

Descriere:

Invenția se referă la un procedeu de protecție a metalelor construcționale contra coroziunii în construcția navală, construcția de poduri, construcțiile hidrotehnice, în ramurile industriei energetice și în industriile de prelucrare a cărnii și a laptelui.

5 Este cunoscut procedeu de protecție electrochimică a metalelor de construcții bazat pe schimbarea direcției de trecere a curentului prin sistemul soluție-mediu agresiv ca rezultat al suprapunerii curentului exterior, care apare la crearea elementului galvanic în urma alierii la metalul care necesită protecție a unui alt metal (a protectorului), cu o valoare mai mică a potențialului în raport cu potențialul staționar al metalului care necesită protecție; conform acestui procedeu metalul tranzițional (zincul, magneziul, aluminiul și aliajele lui) execută rolul de anod și trebuie să se dizolve cu viteză suficientă pentru crearea în rețea a curentului electric invers cu intensitatea necesară [1].

10 La utilizarea acestui procedeu de protecție contra coroziunii nu se ia în considerație compoziția chimică a metalului de construcții, tratamentul termic al acestuia, proprietățile mediului agresiv, deoarece la stabilirea regimurilor se folosesc diagramele potențial-indice ale activității ionilor de hidrogen și ecuațiile reacțiilor electrozilor, se determină valorile teoretice ale potențialelor de protecție (φ_p^T) atât pentru mediile naturale, cât și pentru electroliții cu activitate diferită a ionilor, antrenaji în procesul redox.

20 Potențialul de protecție în acest caz are o valoare constantă, care nu se schimbă o dată cu schimbarea compoziției și a proprietăților mediului agresiv la schimbarea condițiilor de corodare a construcțiilor metalice, de aceea potențialul real se deosebește substanțial de valorile calculate pe cale teoretică și efectul acestui procedeu de protecție, din cauza dezavantajelor menționate, este scăzut.

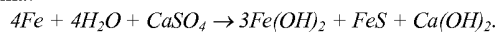
25 Mai este cunoscut procedeu de protecție contra coroziunii, care după esență și rezultatul obținut este cel mai apropiat de procedeu propus, conform căruia se măsoară potențialul staționar al metalului în mediul agresiv, se stabilește valoarea potențialului de protecție, de la sursa exterioară de curent metalului i se transmite potențial de protecție și valoarea lui se menține în intervalul stabilit [2].

30 Procedeu dat se bazează pe estimarea posibilității termodinamice a manifestării protecției electrochimice a metalului, stabilite ca rezultat al analizei diagramei potențial-indice a activității ionilor de hidrogen ai mediului (Φ_{-pH}), admițând că fiecărei valori pH a mediului valoarea potențialului de protecție a metalului obținută pe cale teoretică (φ_p^T) corespunde potențialului graniței care desparte domeniul de stabilitate de domeniul de coroziune, cu toate acestea, potențialul electrodului prin care trece curent nu este egal cu potențialul de echilibru și nu poate fi calculat prin metoda termodinamică.

35 Din lipsa de procedee sigure de estimare practică a sistemului se determină valoarea teoretică a potențialului de protecție (φ_p^T) pentru mediul natural și pentru electrolit după valoarea activității ionilor care pot participa la procesul redox. În mediile acide se presupune că valoarea (φ_p) nu depinde de pH-ul mediului, ci de activitatea cationilor metalului.

40 Cu toate acestea, valorile potențialelor de protecție obținute în practică (φ_p^P) deseori nu coincid cu valorile teoretice (φ_p^T) și în multe cazuri procesul de coroziune la (φ_p^T) nu poate fi prevenit, dimpotrivă, se acutizează. Pentru a explica mecanismul de inhibare a coroziunii prin polarizarea catodică a metalului se analizează diagrama curent-potențial, se ia în considerație situația că, din punct de vedere teoretic, protecția catodică este asigurată, dacă în urma polarizării cu curent exterior se obține deplasarea potențialului metalului de la valoarea staționară (φ_s) până la valoarea (φ_p), când potențialul de protecție devine reversibil, iar viteza procesului de coroziune în mediul natural este determinată de intensitatea curentului de schimb.

45 Mecanismul reacției de distrugere prin coroziune, de exemplu, a fierului, poate fi reprezentat în forma:



50 Gradul de protecție contra distrugerii prin coroziune (Z) se calculează conform formulei:

MD 2503 F1 2004.07.31

4

$$Z = \frac{i_c - i_p}{i_c} \cdot 100, \%$$

unde:

i_c este densitatea curentului de coroziune când potențialul este staționar, A/m^2 ;

i_p - densitatea curentului de protecție la polarizarea metalului, A/m^2 .

5 Viteza de distrugere prin coroziune se determină prin proiect, luând în considerație oportunitatea economică și fiabilitatea de exploatare a obiectului în decursul timpului dat. Întrucât valorile reale ale potențialelor de protecție se deosebesc substanțial de valorile teoretice, în mediile naturale de protecție, de exemplu, a fierului, se recomandă intervalul oscilației potențialului de protecție sau deplasarea de protecție a potențialului ($\Delta\varphi_p = \varphi_p - \varphi_i$), care se încadrează în intervalul de la 100 până la 300 mV, ceea ce conduce la cheltuieli suplimentare neîntemeiate de energie electrică; menținerea în acest interval a deplasării potențialului de protecție este cauzată de faptul că în prezent nu există date care ar confirma prezența echilibrului electrocinetic și dinamic al sistemelor fizico-chimice complicate metal-mediu agresiv, cineticii proceselor electrozilor, care decurg în dublu strat electric la polarizarea metalului în mediu natural.

15 Problema pe care o rezolvă invenția dată constă în mărirea gradului de protecție a metalului contra coroziunii la polarizarea cunoscută a sistemului metal-mediu agresiv cu curent electric continuu exterior.

Procedeul, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate prin aceea că mai întâi se efectuează analiza electrică a sistemului metal-mediu agresiv complicat cu exactitatea măsurării potențialului până la ± 1 mV și se determină valoarea potențialului de protecție în condițiile reale de decurgere a procesului de coroziune, care pentru toate metalele este egală cu valoarea potențialului inversării sarcinii suprafeței lor în mediul dat.

Procedeul include măsurarea potențialului staționar al metalului în mediu agresiv, stabilirea valorii potențialului de protecție egal cu potențialul de inversare a sarcinii suprafeței metalului, aplicarea pe metal și menținerea potențialului de protecție stabilit de la sursa exterioară de curent continuu, totodată valoarea potențialului de protecție se stabilește prin polarizarea sistemului metal-mediu agresiv cu curent periodic cu impuls retur, întreruperea rapidă a circuitului exterior polarizator în timpul trecerii impulsurilor tur și retur de curent, obținerea curbelor variației în timp a potențialelor și fixarea valorii potențialului în punctul de întâlnire a curbelor, corespunzător scăderii spontane a potențialelor de la impulsurile tur și retur ale curentului.

Rezultatul constă în sporirea gradului de protecție a metalelor construcționale contra coroziunii.

Reversibilitatea potențialului se confirmă paralel printr-o metodă independentă, de exemplu, prin schimbarea corespunzătoare a unghiului limită al bulei de gaz aproape de mărirea maximă o dată cu schimbarea curentului exterior polarizator, care confirmă în plus stabilirea potențialului de inversare a sarcinii suprafeței metalului în mediul dat. Obținerea cu potențialele catodic și anodic a uneia și aceleiași valori (φ_i), ce corespunde echilibrului instantaneu al sistemului, denotă lipsa în aceste condiții a reacțiilor redox, iar valoarea ce corespunde echilibrului potențialului constituie granița care desparte domeniul coroziunii de domeniul stabilității, care poate fi determinată cu exactitatea de ± 1 mV și mai mare, în funcție de perfecțiunea aparatelor de măsură folosite.

40 Invenția se explică prin desenele din fig. 1 și 2, care reprezintă, respectiv, oscilogramele schimbării potențialelor electrozilor din fier după întreruperea circuitului polarizator în timpul trecerii impulsurilor tur și retur de curent prin soluție uninormală de $FeSO_4$ la $T=293$ K și la valori de amplitudine egale ale intensității impulsurilor tur și retur de curent polarizator (la $D_m^t = D_m^r = 100$ A/m^2),

45 unde φ_m^t - valoarea maximă a potențialului electrozilor din fier în timpul trecerii impulsului tur de curent;

φ_p - valoarea potențialului de protecție corespunzătoare punctului de întâlnire a curbelor la scăderea instantanee a potențialelor de la impulsurile tur și retur de curent după întreruperea rapidă a circuitului electric;

50 φ_{st} - valoarea potențialului staționar al electrozilor;

φ_m^r - valoarea maximă a potențialului electrozilor din fier în timpul trecerii impulsului retur de curent;

D_m^t - intensitatea de amplitudine a impulsului tur de curent;

D_m^r - intensitatea de amplitudine a impulsului retur de curent.

55 Prin polarizarea sistemului metal-mediu agresiv (electrolit) cu curent continuu exterior potențialul metalului se deplasează în raport cu valoarea staționară (sau cu potențialul electrozilor de comparație) până la valoarea potențialului de inversare a sarcinii sau a potențialului suprafeței fără sarcină

MD 2503 F1 2004.07.31

5

(φ_0) și se menține la acest nivel cu exactitatea obținută pe calea tehnică; se determină intensitatea de protecție a curentului (i_p), menținând potențialul metalului aproape de valoarea $\varphi_p \approx \varphi_0$, se estimează gradul real de protecție a metalului contra distrugerii prin coroziune conform intensității stabilite a curentului de coroziune (i_c).

5 În calitate de materiale pentru experiment au servit metalele de construcții folosite pe larg în practică, și anume fierul, aluminiul, cuprul, titanul, care au fost plasate consecutiv în soluție uninormală de acid sulfuric și în apă din Marea Neagră cu $T = 293K$; în calitate de anod a fost folosit titanul; măsurările s-au efectuat în raport cu electrozidul de comparație clor-argint.

10 Procedul de protecție electrochimică a metalelor de construcții contra coroziunii se realizează astfel: se măsoară valoarea potențialului staționar al metalului, prin sistemul metal-mediul agresiv se lasă să treacă curent periodic cu impuls retur timp de 40...45 s, se întrerupe rapid circuitul de polarizare la trecerea impulsurilor de curent tur și retur, se stabilește punctul de întâlnire a curbelor (P.Î.C.), corespunzătoare scăderii potențialelor, și la scara stabilită se determină valoarea potențialului de inversare a sarcinii suprafeței metalului în raport cu anodul de comparație ales; se conectează
15 borna pozitivă a sursei exterioare de curent continuu la anod, iar cea negativă – la metalul experimentat; potențialul acestuia se deplasează de la valoarea staționară până la valoarea (φ_p), se determină intensitatea de protecție a curentului și se estimează gradul real de protecție a metalului contra coroziunii în mediul dat.

20 *Exemplu.* Electrozii pentru experiment confecționat din fier, aluminiu, cupru și titan au fost plasați consecutiv în soluție uninormală de acid sulfuric și în apă din Marea Neagră, tot acolo fiind plasat anodul de titan și un capăt al punții din agar-agar, capătul al doilea al punții de legătură a fost scufundat în alt vas cu soluție de clorură de potasiu, unde se află electrozidul pentru comparație din clor-argint, s-a măsurat valoarea potențialului staționar și printr-o celulă a fost lăsat să treacă curent periodic cu impuls retur, amplitudinea intensității curentului cu impulsuri tur și retur fiind egală cu
25 1/1, timp de 40...45 s, s-a efectuat întreruperea rapidă a circuitului exterior de polarizare la trecerea impulsurilor tur și retur și au fost fotografiate curbele variației în timp a potențialelor de pe ecranul oscilografului electronic C1-19B; a fost determinat punctul de întâlnire a curbelor (P.Î.C.) al scăderii potențialelor la impulsurile tur și retur și s-a stabilit valoarea potențialului, în raport cu P.Î.C. găsit, care corespundea cu valoarea potențialului de protecție (φ_p), și prin polarizarea sistemului cu curent
30 exterior potențialul metalului care necesită protecție a atins valoarea egală cu (φ_p), totodată a fost determinată intensitatea curentului de protecție (i_p) și estimat gradul de protecție electrochimică a metalului contra coroziunii (vezi rezultatele în tabel).

Tabel

35 Rezultatele experimentelor procedurii de protecție electrochimică a metalelor contra distrugerii prin coroziune la 293K

Mediul agresiv	Mediul pH	Metalul	Potențialul staționar	Potențialul de protecție	Intensitatea curentului de coroziune	Intensitate a curentului de protecție	Gradul de protecție a metalului, %
Soluție uninormală	2,2	Fe	-0,344	-0,387	1,281780	0,015000	98,82
		Al	-0,401	-0,518	6,440400	0,007000	99,88
		Cu	-0,226	-0,260	0,481500	0,002300	99,52
		Ti	-0,358	-0,402	0,046017	0,000200	99,56
Apă din Marea Neagră	7,6...7,7	Fe	-0,380	-0,425	0,512712	0,003125	99,39
		Al	-0,357	-0,576	0,230040	0,001944	98,15
		Cu	-0,104	-0,162	0,102218	0,000450	99,56
		Ti	-0,405	-0,458	0,003630	0,000001	99,82

40 Rezultatele experimentelor efectuate conform procedurii propus demonstrează că gradul de protecție a metalelor constructive în mediu acid poate fi mărit până la 98,5...99,5%, în mediu natural – până la 99,15...99,82%, volumul protecției în practică se determină prin exactitatea menținerii potențialului de protecție.

45

MD 2503 F1 2004.07.31

6

(57) Revendicare:

5 Procedeu de protecție a metalelor construcționale contra coroziunii, care include măsurarea
potențialului staționar al metalului în mediu agresiv, stabilirea valorii potențialului de protecție egal
cu potențialul de inversare a sarcinii suprafeței metalului, aplicarea pe metal și menținerea
potențialului de protecție stabilit de la sursa exterioară de curent continuu, **caracterizat prin aceea că**
10 valoarea potențialului de protecție se stabilește prin polarizarea sistemului metal-mediu agresiv cu
curent periodic cu impuls retur, întreruperea rapidă a circuitului exterior polarizator în timpul trecerii
impulsurilor tur și retur de curent, obținerea curbelor variației în timp a potențialelor și fixarea valorii
potențialului în punctul de întâlnire a curbelor, corespunzător scăderii spontane a potențialelor de la
impulsurile tur și retur ale curentului.

15

(56) Referințe bibliografice:

1. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. Высшая школа, М., 1975, p. 271...278
2. Люблинский Е.Я. Электрохимическая защита металлов от коррозии. М., Металлургия, 1987, p. 40...47, 52...60

Director Departament:

CRECETOV Veaceslav

Examinator:

GUȘAN Ala

Redactor:

LOZOVANU Maria

MD 2503 F1 2004.07.31

7

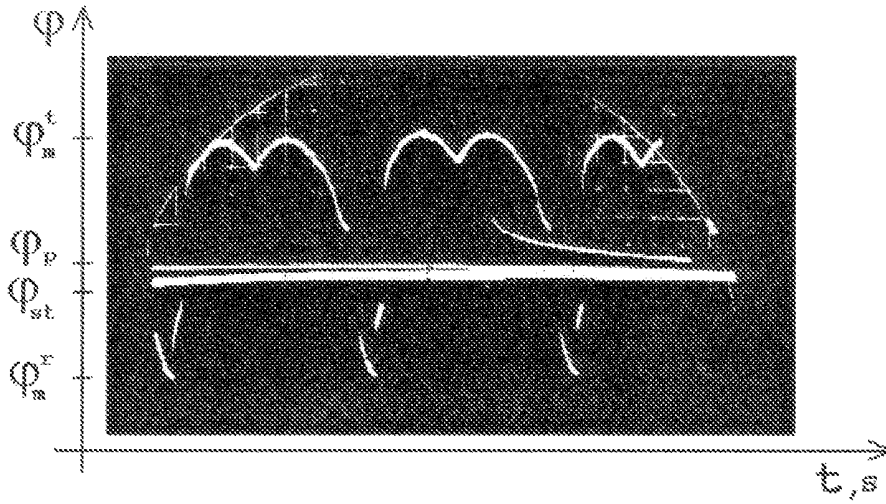


Fig. 1

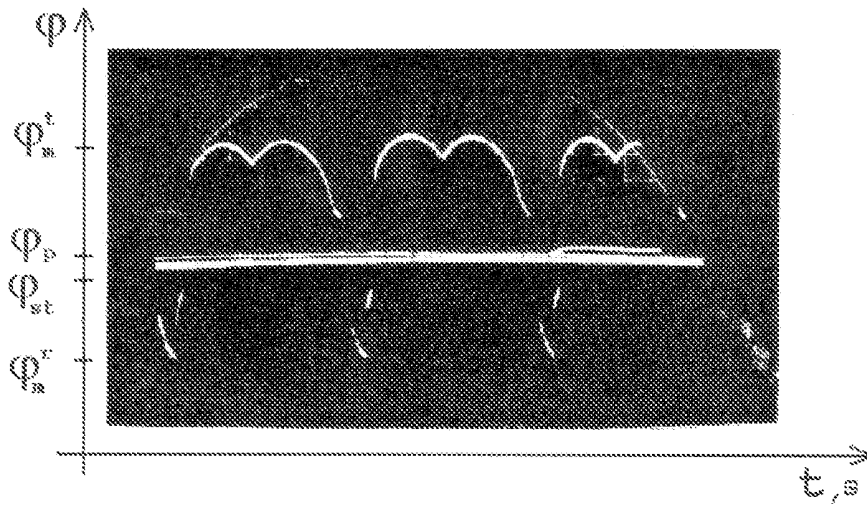


Fig. 2

RAPORT DE DOCUMENTARE

(21) Nr. depozit: a 2003 0100		(85) Data fazei naționale PCT:
(22) Data depozit: 2003.04.04		(86) Cerere internațională PCT:
Prioritatea invocată : (31) nr.: 32) data : 33) țara : (51) ⁷ : C 23 F 13/02 Alți indici de clasificare: Titlul : Procedeu de protecție electrochimică a metalelor construcționale contra coroziunii (71) Solicitantul : COSOV Vilghelm, MD Termeni caracteristici : protecție electrochimică, metale, coroziune		
I. Minimul de documente consultate (sistema clasificării și indici de clasificare Int. Cl. (7))		
MD 1993-2003, EA 1996-2003, SU 1970-1994 Int. Cl. ⁷ C 23 F 13/02		
II. Documente considerate ca relevante		
Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate și indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
A	Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. Высшая школа, М., 1975, р. 271...278	1
A	Люблинский Е.Я. Электрохимическая защита металлов от коррозии. М., Металлургия, 1987, р. 40...47, 52...60	1
<input type="checkbox"/> Documentele următoare sunt indicate în continuare a rubricii II		<input type="checkbox"/> Informația referitoare la brevete paralele se anexează
* categoriile speciale ale documentelor consultate:		P - document publicat înainte de data de depozit dar după data priorității invocate
A - document care definește stadiul anterior general		T - document publicat după data de depozit sau a priorității invocate, care nu aparține stadiului pertinent al tehnicii, dar care este citat pentru a pune în evidența principiul sau teoria care conține baza invenției
E - document anterior dar publicat la data de depozit național reglementar sau după aceasta data		X - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată nouă sau implicând activitate inventivă
L - document care poate pune în discuție data priorității invocate, poate contribui la determinarea datei publicării altor divulgări sau pentru un motiv expres (se va indica motivul)		Y - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată ca implicând activitate inventivă cand documentul este asociat cu unul sau mai multe alte documente de aceeași natură, aceasta combinație fiind evidentă pentru o persoană de specialitate
O - document referitor la o divulgare orală, un act de folosire, la o expunere sau orice altă		& - document care face parte din aceeași familie de documente
Data finalizării documentării 22.04.2004		
Examinatorul		Ala Gușan

RAPORT DE DOCUMENTARE

Informația referitoare la brevete paralele		(21) Nr deposit:	
Date de identificare ale documentelor citate in raport	Data publicării	Brevete paralele	Data publicării
1	2	3	4