

Роман ДЖАЛА, Володимир ЮЗЕВИЧ

МОДЕЛЮВАННЯ КОРОЗІЙНИХ СТРУМІВ МЕТАЛУ З ПОВЕРХНЕВИМ ДЕФЕКТОМ

*Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України
вул. Наукова, 5, м. Львів, 79060. E-mail: dzhala@ipm.lviv.ua*

Roman DZHALA, Volodymyr YUZEVIYCH

MODELING OF CORROSIVE CURRENTS OF METAL WITH SURFACE DEFECT

*Karpenko Physico-Mechanical Institute of the NAS of Ukraine
5, Naukova Str., Lviv, 79060, Ukraine. E-mail: dzhala@ipm.lviv.ua*

ABSTRACT

In the article mathematical correlations were examined, it binds a corrosive current to the geometrical parameters of crack, characteristics of the stress-deformed state, electric potentials and physical characteristics of metal.

As a result of the use of mathematical correlations of equalizations of Frumkin-Volmer and Kaesche which binds the closeness of corrosive current to the geometrical parameters of crack and physical characteristics of metal, the changes of potential differences are appraised between anode and cathode parts near-by the top of the crack. Connection is got between corrosion potentials of E_C and changes of potential in the system "an anode – a cathode". The received results drawn on for determination of closeness of corrosive current taking the mechanical loading that operates on a metal, in particular, in the top of crack into account.

The received mathematical correlations allow to take influence of loading on the corrosion current density in a crack on the external surface of pipe into account.

The calculations of parameters, that characterize corrosive currents in the top of crack on the surface of metal taking specific energy spending on the flowage of interface layer of metal into account during formation in him of new (juvenile) surface, are conducted.

KEYWORDS: *corrosion, metal surface, polarization, current, Tafel constant, aggressive environment, juvenile surface, exchange current density, electrochemistry overpotential.*

АНАЛІЗ ПОПЕРЕДНІХ ДОСЛІДЖЕНЬ

У попередніх дослідженнях [1] для аналізу корозійного руйнування сталі з дефектами використано систему співвідношень, у які входять?, з одного боку, критерії міцності для тіл з тріщинами, з другого – вирази для струмів, які відповідають електрохімічній реакції на границі металу з корозивним середовищем. Запропоновано методику розрахунку площі, на якій протікає анодна реакція у вершині тріщини для зразків сталі. З цієї площі іони заліза виходять у розчин електроліту. Наведено приклади відповідних числових оцінок для різних варіантів розкриття тріщини.

Для струму I електрохімічної реакції відоме співвідношення Батлера-Фольмера [2, 3]:

$$I = S_A \cdot i \cdot \left(\exp \left[-\frac{\alpha n F}{RT} \eta \right] - \exp \left[\frac{(1-\alpha) n F}{RT} \eta \right] \right); \quad (1)$$

де S_A – площа, на якій протікає анодна реакція у вершині тріщини для металу, з якої іони металу виходять у розчин електроліту; i – струм обміну; n – кількість електронів, які беруть участь у електродній реакції; T – температура; R – універсальна газова стала; $F = 96485$ Кл/моль – стала Фарадея; α – коефіцієнт переносу; η – електрохімічне перенапруження.

Урахування подвійного електричного шару на границі "метал – електроліт" приводить (1) до співвідношення Фольмера-Фрумкіна для густин катодного i_K та анодного i_A струмів [2, 3]:

$$i_K = K_1 \cdot C_0 \cdot \exp \left[-\frac{\alpha n F}{RT} (\varphi - \psi_1) \right]; \quad i_A = K_2 \cdot C_R \cdot \exp \left[\frac{(1-\alpha) n F}{RT} (\varphi - \psi_1) \right]; \quad (2)$$

де K_1, K_2 – константи швидкостей прямої (катодної) і оберненої (анодної) реакцій; C_0, C_D – концентрації реагентів; φ – потенціал електрода; ψ_1 – спад потенціалу в дифузному шарі; $\varphi - \psi_1$ – спад потенціалу у подвійному електричному шарі (Гельмгольца).

За відсутності специфічної адсорбції поверхнево-активних речовин у формулі (2) можна знехтувати ψ_1 і маємо рівняння Фольмера [3]:

$$i_K = K_1 \cdot C_0 \cdot \exp\left[-\frac{\alpha n F}{RT} \varphi\right]; \quad i_A = K_2 \cdot C_R \cdot \exp\left[\frac{(1-\alpha) n F}{RT} \varphi\right]. \quad (3)$$

Подаючи потенціал електрода у вигляді [3]:

$$\varphi = \eta - \varphi_R, \quad (4)$$

де φ_R – компромісний (корозійний) потенціал, при якому $|i_A| = |i_K| = i_C$, і, враховуючи вираз для струму обміну i , замість (3) маємо [3]:

$$i_K = i \cdot \exp\left[-\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right]; \quad i_A = i \cdot \exp\left[\frac{(1-\alpha) n F}{RT} \eta\right]. \quad (5)$$

З другої формули (5) у результаті логарифмування маємо рівняння Тафеля для процесу анодного розчинення, яке у працях з електрохімії [2, 3] подають так:

$$\eta = a + b \lg i_A, \quad a = \frac{2,3RT}{(1-\alpha)nF} \lg i, \quad b = \frac{2,3RT}{(1-\alpha)nF}. \quad (6)$$

Для того, щоб під знаком логарифму не стояла розмірна фізична величина (струм), модифікуємо перші два вирази (6):

$$\eta = a + b \lg \frac{i}{i_N}, \quad a = \frac{2,3RT}{(1-\alpha)nF} \lg \frac{i}{i_N}. \quad (7)$$

Тут $i_N = 1 \text{ А/м}^2$ – нормувальний множник, який забезпечує коректні розмірності параметрів, що входять у рівняння Тафеля.

Відповідні співвідношення (1)–(7) електрохімічної кінетики для деформованих металів з дефектами [1, 2] містять великий набір параметрів, які ускладнюють оцінювання потоків речовини у процесі корозійного руйнування металів. Для більш детального аналізу корозійного процесу у дефекті необхідно оцінити різницю потенціалів між катодними та анодними ділянками за наявності тріщини. Адже відомо, що найбільша густина корозійного струму є в околі дефектів.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧІ

Розглядаємо метал (зразок сталі) у розчині електроліту з поверхневим дефектом у вигляді тріщини (рис. 1). Зовнішнє корозивне середовище (за межами тріщини) – водний розчин електроліту. Під дією механічного навантаження на метал (для розтягу в напрямку осі Оу, якому відповідають напруження σ_{yy}) у вершині тріщини відбувається руйнування пасивних плівок і утворюється ювенільна поверхня (ЮП) площею $S_A = \delta \times L$ (шириною δ , довжиною L). При наближенні до вершини тріщини може бути область пластичних деформацій під дією навантаження $\sigma_{yy} = \sigma_T$ (σ_T – границя текучості матеріалу) [5, 6]. Під впливом механічного навантаження і корозивного середовища вершина тріщини і, відповідно, ЮП поширюється у глибину тіла практично перпендикулярно до межі в напрямку осі x [1].

В околі вершини тріщини відбуваються катодні та анодні електрохімічні реакції, які характеризують корозійний процес розчинення металу. Вершину тріщини (ЮП) – трактуємо як анод (A), за її межами на бокових поверхнях – катодна область (K) [6]. Система « $A - K$ » є електрохімічною парою.

Об'єктом дослідження є корозійні струми в поверхневій тріщині металу (сталі).

Предмет дослідження – математичні співвідношення та експериментальні дані, які пов'язують густину корозійного струму з геометричними параметрами тріщини і фізичними характеристиками металу в електроліті.

Мета роботи – розробка математичної моделі для опису зв'язків геометричних параметрів тріщини і фізичних характеристик металу з поверхневою енергією пластичного деформування та ювенільною поверхнею для оцінки зміни потенціалів між анодною і катодною частинами поблизу вершини тріщини та визначення густини корозійного струму (оцінки швидкості корозії).

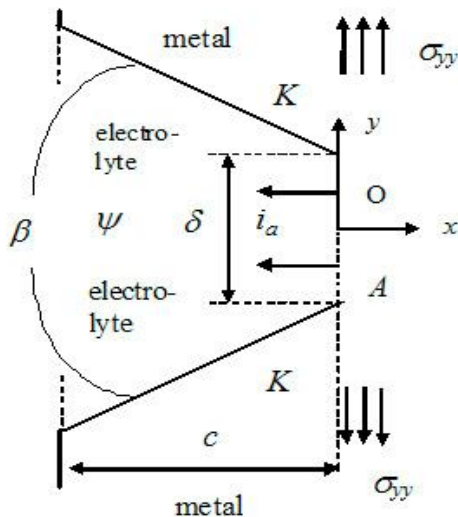


Рис. 1. Тріщина у металі з катодною (K) та анодною (A) ділянками. Глибина дефекту – c ; β і δ – кут і розкриття у вершині тріщини. i_a – густина анодного струму.

Fig. 1. A crack (c) in a metal with cathode (K) and anode (A) areas. Depth of defect – c ; β , δ – the angle and the opening in the top of crack; i_a – the anode current density.

ОСНОВНА ЧАСТИНА

Для густини струму в тріщині використовуємо відоме [6, 7] співвідношення

$$i_c = \frac{\beta \cdot \chi \cdot \Delta\psi}{\delta \cdot \ln(c/\delta)}, \quad (8)$$

де i_c – корозійний струм; β – кут у вершині тріщини; χ – електропровідність електроліту; $\Delta\psi$ – омичний спад потенціалу у тріщині; δ – розкриття тріщини; c – її глибина. У праці [7] наведено числові оцінки $\Delta\psi$ для різних варіантів розкриття тріщини δ .

Приведемо залежності густини корозійного струму i_c і потенціалу E_C від розкриття тріщини δ для сталі 20 з тріщиною у 3 %-му розчині NaCl. Числові значення (табл. 1) наведені за графіками з праці [5]. Дані табл. 1 стосуються тріщини довжиною $L = 0,5$ мм; потенціали корозії E_C приймають від’ємні значення.

Таблиця 1. Залежності потенціалу корозії E_C та густини струму корозії i_c від розкриття тріщини δ для сталі 20, що знаходиться у 3 % розчині NaCl

Table 1. Dependences of corrosion potential E_C and corrosion current density i_c on opening of crack δ for steel 20, that is in 3 % NaCl solution

$\delta, \mu\text{m}$	$i_c, \text{A/m}^2$	E_C, V	$\delta, \mu\text{m}$	$i_c, \text{A/m}^2$	E_C, V
3,5	8,8	1,089	12	7,0	1,097
6	8,4	1,090	25	6,2	1,103
10	8,0	1,091	40	4,1	1,110

Нехай електроліт і тріщина характеризуються [7] параметрами:

$$\chi = 6,7 \text{ Ом}^{-1} \times \text{м}^{-1}; \quad \beta = 5^\circ (\beta = 0,0872 \text{ рад.}); \quad c = 0,5 \text{ мм}. \quad (9)$$

Результати розрахунків різниць потенціалів у системі “A-K” за формулою (8) і даними табл. 1 подано у табл. 2 і на рис. 2. Для зручності проведено нормування числових значень параметрів $dv = \ln(\delta/\delta_N)$ – безрозмірне розкриття тріщини, $\delta_N = 1$ м; $DE = (E_C - 1 \text{ В})/0,1 \text{ В}$ і введено позначення: $DP \equiv \Delta\psi$.

Таблиця 2. Залежність відхилень потенціалу корозії DE і потенціалу $\Delta\psi$ у тріщині від розкриття тріщини dv для сталі 20 у 3 % розчині NaCl

Table 2. Dependence of the changes of corrosion potential DE and potential $\Delta\psi$ in crack from opening of crack dv for steel 20 in 3% NaCl solution

$dv = \ln(\delta/\delta_N) $	$DP = \Delta\psi, \text{mV}$	DE	$dv = \ln(\delta/\delta_N) $	$DP = \Delta\psi, \text{mV}$	DE
12,56	0,239	0,89	11,33	0,617	0,97
12,024	0,364	0,9	10,60	1,042	1,03
11,513	0,538	0,91	10,13	1,426	1,10

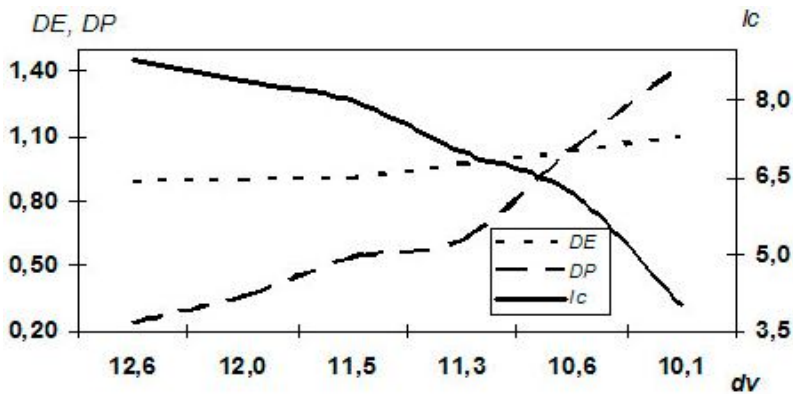


Рис. 2. Залежності $DE = DE(dv)$, $\Delta\psi = DP(dv)$ і $i_c = i_c(dv)$ для сталі 20, що знаходиться у 3 % розчині NaCl ($dv = \ln(\delta/\delta_N)$).

Fig. 2. Dependences of $DE = DE(dv)$, $\Delta\psi = DP(dv)$ and $i_c = i_c(dv)$ for steel 20, that is in 3 % NaCl solution ($dv = \ln(\delta/\delta_N)$).

За відомими співвідношеннями [1, 4, 6] коефіцієнт інтенсивності напружень (КІН) K_{1SCC} зв'язаний з розкриттям тріщини δ та електрохімічним перенапруженням η реакції анодного розчинення металу наступними формулами:

$$K_{1SCC} = \sqrt{\frac{E}{1-\nu^2} \cdot \left(WPL - z_{si} F \rho \delta \frac{\eta}{M} \right)}, \quad K_{1SCC} = \sqrt{E \cdot \sigma_T \cdot \delta}, \quad (10)$$

де z_{si} – формальний заряд сольватованих іонів; M – молекулярна маса металу, кг/моль; K_{1SCC} – порогове значення КІН, тобто мінімальне значення, що відповідає початку поширення корозійної тріщини; WPL – питома енергія, затрачена на пластичне деформування приповерхневого шару тіла під час утворення в ньому нової (ювенільної) поверхні; E , ν – модуль поздовжньої пружності матеріалу та коефіцієнт Пуассона відповідно; σ_T – межа текучості матеріалу.

У праці [8] за результатами досліджень твердості контактного деформування різних марок сталі (17ГС, 17ГС-У, 06Г2НАБ, 10Г2ФБ, 10Г2ФБ-У, 10ЧГНМАЮ) встановлено емпіричне співвідношення, яке пов'язує КІН з WPL :

$$K_{1SCC} = c_1 \cdot \sqrt{WPL} - c_2; \quad c_1 = 2,26 \cdot 10^8 \frac{\sqrt{H}}{M}; \quad c_2 = 6,98 \text{ МПа} \cdot \sqrt{M}. \quad (11)$$

У співвідношенні (11) якщо числові значення констант $c_1=226$, $c_2=6,98$ і розмірність K_1 $\text{МПа} \cdot \sqrt{M}$, розмірність WPL – МДж/м^2 .

Для прикладу розглянемо фізичні та механічні характеристики сталі 17ГС [3, 9, 10]:

$$z_{si} = 2; \quad E = 213 \text{ ГПа}; \quad \sigma_T = 275 \text{ МПа}; \quad \nu = 0,3; \quad \rho = 7860 \text{ кг/м}^3; \quad M = 0,0558 \text{ кг/моль}; \\ n = 2; \quad T = 293 \text{ К}; \quad R = 8,314 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}; \quad \alpha \approx 0,5; \quad \rho = 7860 \text{ кг/м}^3. \quad (12)$$

З урахуванням (5), (8)–(12) отримано залежності електрохімічної перенапруги $\eta = Per(dv)$, струму обміну $i = i(dv)$, а також коефіцієнта у рівнянні Тафеля $a = a(dv)$ для сталі 20, що знаходиться у 3 % розчині NaCl (табл. 3). При цьому числові значення a – від'ємні.

Таблиця 3. Залежності електрохімічного перенапруження $\eta = Per(dv)$, $i = i(dv)$ і $|va| = a(dv)$ для сталі 20, що знаходиться у 3 % розчині NaCl

Table 3. Dependences of electrochemistry overpotential $\eta = Per(dv)$, $i = i(dv)$ and $|va| = a(dv)$ for steel 20, that is in 3 % NaCl solution

dv	$i, \text{A/m}^2$	a, V	η, V	dv	$i, \text{A/v}^2$	a, V	η, V
12,56	0,145	-0,0483	0,1030	11,33	0,441	-0,0206	0,0690
12,024	0,258	-0,0340	0,0875	10,60	0,478	-0,0185	0,0644
11,513	0,363	-0,0248	0,0770	10,13	0,362	-0,0248	0,0605

На рис. 3 $a_N=0,483$ В і тому значення va нормовані (безрозмірні). Значення параметра va перетворені в безрозмірні для того, щоб їх можна було зобразити на фоні електрохімічної перенапруги η (рис. 3).

Отримано нову залежність (табл. 4) відношення омичного спаду потенціалу у тріщині $\Delta\psi$ до електрохімічної перенапруги η від розкриття тріщини. Розрахунками показано, що таке відношення зростає у 10 разів під час збільшення розкриття щілини від 3,5 до 40 мкм. Це може бути використано для аналізу механізмів корозії під напруженням.

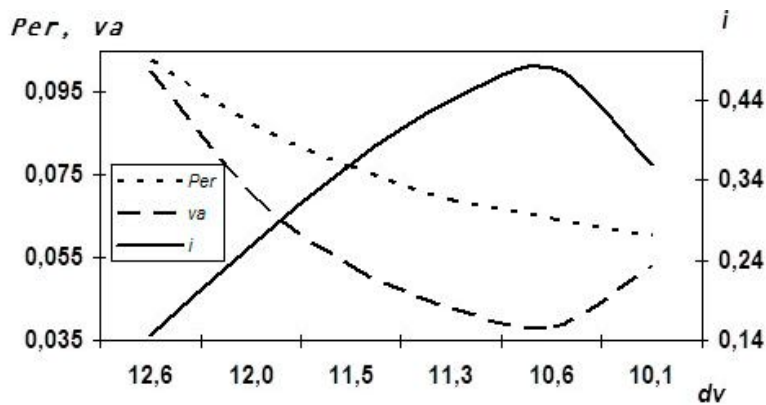


Рис. 3. Залежності перенапруження $\eta = Per(dv)$, густини струму обміну $i = i(dv)$ і $va = |a(dv)|/a_N$ для сталі 20, що знаходиться у 3 % розчині NaCl.

Fig. 3. Dependences of overpotential $\eta = Per(dv)$, exchange current density $i = i(dv)$ and $va = |a(dv)|/a_N$ for steel 20, that is in 3 % NaCl solution.

Таблиця 4. Залежність відношення омичного спаду потенціалу $\Delta\psi$ у тріщині до перенапруження η від розкриття тріщини $\Delta\psi/\eta = vp(dv)$ для сталі 20, що знаходиться у 3 % розчині NaCl

Table 4. Dependence of potential change relation in a crack $\Delta\psi$ to the overpotential η from opening of crack dv ($\Delta\psi/\eta = vp(dv)$) for steel 20, that is in 3 % solution of NaCl

dv	vp	dv	vp	dv	vp
12,56	0,0024	11,513	0,0070	10,60	0,0162
12,024	0,0042	11,33	0,0089	10,13	0,0236

ВИСНОВКИ

Проведено дослідження корозійних струмів у вершині тріщини на поверхні металу з урахуванням питомої енергії, затраченої на пластичне деформування приповерхневого шару металу під час утворення у ньому нової (ювенільної) поверхні. Встановлено, що потенціал $\Delta\psi$ між анодною і катодною частинами у вершині тріщини (для сталі 17 ГС) зі збільшенням розкриття у діапазоні $\delta = 3,5 \times 10^{-6} \div 4 \times 10^{-5}$ м зростає від 0,238 мВ до 1,426 мВ. При цьому електрохімічне перенапруження η анодного розчинення металу зменшується від 0,103 В до 0,0605 В. Струм обміну зростає в діапазоні $\delta_{1c} = 3,5 \div 25$ мкм і зменшується при $\delta_{1c} = 25 \div 40$ мкм. Константа a у рівнянні Тафеля, навпаки, зменшується у діапазоні $\delta_{1c} = 3,5 \div 25$ мкм і зростає при $\delta_{1c} = 25 \div 40$ мкм. Для діапазону розкриття тріщини $\delta_{1c} = 3,5 \div 40$ мкм екстремальні значення параметрів наступні: $\max(i) = 0,478$ А/м²; $\min(|a|) = 0,0185$ В.

ЛІТЕРАТУРА

1. Джала Р. М., Юзевич В.М. Модування корозійного розчинення сталі з урахуванням катодних та анодних ділянок на поверхні конструкції в електроліті // *Методи та прилади контролю якості*. – 2012. – № 1 (28). – С. 79-83.
2. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. Учеб. для хим.-технолог. спец. вузов / Л.И. Антропов, 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1984. – 519 с.
3. Физическая химия. Часть III. Электрохимия: лабораторный практикум / К.В. Егорова, С.В. Курбатова. – Самара: Изд-во «Универс-групп», 2006. – 108 с.
4. Новый справочник химика и технолога. Электродные процессы. Химическая кинетика и диффузия. Коллоидная химия // Редактор С. А. Симанова – Санкт-Петербург: АНО НПО "Профессионал", 2004. – 838 с.
5. Дмитрах І. М., Панасюк В.В. Вплив корозійних середовищ на локальне руйнування металів біля концентраторів напружень. – Львів: Ред. журн. «Фізико-хімічна механіка матеріалів», 1999. – 342 с.
6. Панасюк В.В. Механика квазіхрупкого розрушення матеріалів / Отв. ред. А.Е. Андрейкив. – Киев: Наук. думка, 1991. – 416 с.
7. Kaeshe H. Die Korrosion der Metalle. Physikalisch-chemische Prinzipien und aktuelle Probleme. – 1979. – Berlin-Heidenberg-New York: Springer-Verlag. – 400 p.
8. Бахрачева Ю.С. Оценка вязкости разрушения сталей по результатам контактного деформирования // *Вестник Волгоградского государственного университета. Серия 10: Инновационная деятельность*. – 2012. – Выпуск № 7. – С. 53-56.
9. Влияние длительной эксплуатации на вязкость трубной стали 17ГС / С.А. Котречко, А.Я. Красовский, Ю.Я. Мешков, Г.С. Меттус, Ю.А. Полушкин, В.М. Тороп // *Проблемы прочности*. – 2002. – № 6. – С. 21-30.
10. Таблицы физических величин. Справочник / Под ред. И. К. Кикоина. – М.: Атомиздат, 1976. – 1008 с.