

Окисдування при 650 °С дає найбільш стійку плівку.

Так, на початку електрод веде себе як ідеально поляризуємий. Числові значення вимірюваних параметрів (см. табл.) (опір переносу заряду, ємність ПЕШ) свідчать про пористість плівки.

Це додає в механізм корозії електрохімічну стадію.

Список літератури: 1. *Иванов П.* Исследование гидролиза, комплексообразования и диффузионного поведения ионов циркония и гафния при ультранизких концентрациях методом горизонтального зонного электрофореза в свободном электроде: автореф. дис. на соискание ученой степени канд. хим. наук. / П. Иванов. – М., 2004. 2. *Графов Б.М.* Электрохимические цепи переменного тока / Б.М. Графов, Е.А. Укше. – М.: Наука. – 1973. – 127с. 3. *Стойнов З.Б.* Электрохимический импеданс / З.Б. Стойнов. – М.: Наука, 1991. – 336 с.

Надійшла до редколегії 17.06.10

УДК 541

Е.Э. ЧИГИРИНЕЦ, докт. техн. наук, проф., НМетАУ,
г. Днепропетровск,

Т.В. ЧЕБАН, аспирант, НМетАУ, г. Днепропетровск

Е.В. ЛЯПИНА, канд. хим. наук, доцент, ОНАПТ, г. Одесса

СПОСОБ ОЦЕНКИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ В РАЗВИТИИ ПРОЦЕССА ЛОКАЛЬНОЙ КОРРОЗИИ В ПОРАХ КАТОДНЫХ ПОКРЫТИЙ

Визначено вплив корозійно-електрохімічного чинника на процес розвитку тріщини корозії під напругою. На підставі експериментальних досліджень була запропонована модель роботи гальванічних елементів, що обумовлюють розвиток тріщин в напружено деформованому металі. Використовуючи загальні положення теорії корозії під напругою, нами були експериментально вивчені і теоретично обгрунтовані загальні підходи до аналізу електрохімічного чинника в загальній схемі розвитку корозійних процесів в порах катодних вакуумних покриттів на сталі.

Определено влияние коррозионно-электрохимических факторов на процесс развития трещин коррозии под напряжением. На основании экспериментальных исследований была предложена модель работы гальванических элементов, обуславливающих развитие трещин в напряженно деформированном металле. Используя общие положения теории коррозии под напряжением, нами были экспериментально изучены и теоретически обоснованы общие подходы по анализу электрохимического фактора в общей схеме развития коррозионных процессов в порах катодных вакуумных покрытий на стали.

To estimate influence of corrosive-electrochemical factor on the process of development of crack of corrosion under tension. On the basis of experimental researches the model of work of galvanic elements, stipulating development of cracks in the tensely deformed metal was offered. Using the generals of theory of corrosion under tension, were experimentally studied by us and in theory the general going is grounded near the analysis of electrochemical factor in the general chart of development of corrosive processes in the pores of cathode vacuum coverages on steel.

Целью настоящей работы является оценить влияние коррозионно-электрохимического фактора на процесс развития трещины коррозии под напряжением.

В связи с изложенным, в рамках настоящей работы была поставлена следующая задача: определить общие подходы к анализу электрохимического фактора в общей схеме развития коррозионных процессов в порах катодных вакуумных покрытий на стали.

В качестве объекта исследования мы рассматриваем коррозионный элемент «покрытие – дно поры».

Предметом исследований являлись анализ «покрытие – дно поры», определение уровня внутренних напряжений в покрытии и подложке и потенциодинамические исследования.

Методика эксперимента.

Процесс развития трещины под напряжением представляет собой случай локальной коррозии, активированной механическими напряжениями, адсорбционным понижением прочности и водородным охрупчиванием. Отмечается, что до последнего времени ни один из указанных факторов не исследован в полной мере применительно к напряженно деформированному металлу, и изложенные представления во многом гипотетичны.

В работах [1, 2,] была сделана попытка оценить влияние коррозионно-электрохимического фактора на процесс развития трещины коррозии под напряжением.

На основании экспериментальных исследований была предложена модель работы гальванических элементов, обуславливающих развитие трещин в напряженно деформированном металле.

В агрессивной среде в системе «основной металл – трещина» функционируют три гальванопары: вершина трещины – поверхность детали, вершина трещины – стенки трещины и стенки трещины – поверхность детали.

Основное влияние на процесс развития трещины оказывает работа двух первых гальванопар, причем ЭДС гальванопары вершина трещины – поверх-

ность детали может достигать 0,32 В, а плотность тока при равенстве площадей катода и анода – 0,7 мА/см².

Поскольку площадь анода (вершина трещины) во много раз меньше площади катода, плотность тока на аноде может достигать очень больших значений, что и определяет высокую скорость избирательного развития трещины [1].

Используя общие положения теории коррозии под напряжением, нами были экспериментально изучены и теоретически обоснованы общие подходы к анализу электрохимического фактора в общей схеме развития коррозионных процессов в порах катодных вакуумных покрытий на стали.

Остановимся на наиболее важных моментах предлагаемой оценки электрохимического фактора.

Систематизация и обсуждение результатов.

Рассмотрим работу коррозионного элемента «покрытие – дно поры». Для упрощений приближенной количественной оценки будем рассматривать пору как капилляр диаметром d и глубиной h (толщина покрытия). Исходя из известного уравнения для тока коррозионного гальванического элемента [3], опишем процесс локальной коррозии стали в нашем случае. Коррозионный ток определяется уравнением

$$I_{\text{корр}} = \frac{\Delta E}{R + P_a / S_a + P_k / S_k} \quad (1)$$

где $\Delta E = \varphi_2 - \varphi_1$ – ЭДС коррозионной гальванопары покрытие – дно поры; R – сопротивление электролита в канале поры, P_a / S_a и P_k / S_k – удельные поляризуемости анодного и катодного процессов (на единицу площади); S_a и S_k – площади анода (дно поры) и катода (покрытие) соответственно.

В общем случае при анализе начального периода локальной коррозии данной системы следует учитывать все величины, входящие в знаменатель уравнения (1). Однако, как отмечают многие авторы, последним членом в случае локальной коррозии можно пренебречь, поскольку $S_k \gg S_a$.

Сопротивление R в начальные моменты времени определяется как природой электролита, так и геометрическими параметрами поры.

В случае развития коррозионных процессов в кислых средах значения R в сравнении со вторым членом знаменателя будут невелики и им также мож-

но пренебречь.

Тогда, с учетом вышеизложенного, выражение для коррозионного тока на дне поры может быть представлено в виде:

$$I_{\text{корр}} \cong \frac{\Delta E \cdot S_a}{R_a} \quad (2)$$

Значения $I_{\text{корр}}$, рассчитанные по уравнению (2), являются предельными значениями анодного тока, которое реализуется на дне поры в период ее максимальной активности, т.е. в начальные моменты после погружения образцов в раствор.

В случае нейтральных сред значение омического сопротивления электролита пренебрегать нельзя.

Однако по мере выдержки образцов в растворе в случае локальной коррозии происходит подкисление электролита за счет гидролиза продуктов коррозии, что снижает R и позволяет использовать уравнение (1).

При исследовании зависимости изменения стационарных потенциалов во времени образцов стали с катодными покрытиями фиксируется необратимый сдвиг потенциалов в отрицательную область из значений.

Учитывая, что факт напряженного состояния практически не влияет на поляризуемость анодных и катодных процессов и на потенциал процесса катодного восстановления кислорода, смещение кривых $\varphi = f(t)$ в область отрицательных значений можно объяснить разблагораживанием потенциала процесса анодного растворения стали на дне поры [4, 5].

В случае тонких покрытий сдвиг потенциалов в отрицательную область связан еще и с возрастанием во времени общего числа очагов коррозионного разрушения, т.е. увеличение площади анода и снижением поляризуемости системы в целом.

Результатом того является приближение компромиссного потенциала системы к потенциалу анодной реакции.

Таким образом, можно внести две поправки в усредненные значения тока коррозии, определяемые по уравнению (2).

Допущения в этом случае будут следующие.

Во-первых, будем полагать, что R_a во времени не меняется.

Во-вторых, потенциал катодного процесса остается неизменным в течение всего времени наблюдения ($\varphi = \text{const}$).

Тогда выражение (2) с учетом временной зависимости $S_a(t)$ и $\Delta E(t)$ может быть записано в виде:

$$I_{\text{корр}} = \frac{\Delta E(t)}{P_a} \cdot S_a(t) \quad (3)$$

Анализ временных зависимостей $\varphi_{\text{ст}} = f(t)$ для различных видов покрытий в начальные моменты после погружения в раствор показывает, что с достаточно высокой точностью эти зависимости можно представить общим выражением

$$\varphi_{\text{ст}} = -|\varphi_0| \cdot e^{kt} \quad (4)$$

где φ_0 – потенциал погружения, k – параметр, характеризующий процесс анодного растворения стали в порах покрытия.

Достоверных сведений о временной зависимости $S_a(t)$ в случае коррозии стали с катодными покрытиями нет.

На основании визуального наблюдения за появлением очагов коррозионного разрушения при испытании металлизированных образцов в различных средах можно лишь качественно предположить, что на тонких покрытиях значительная часть пор начинает функционировать практически мгновенно (около 90 %), а на более толстых покрытиях промежутки времени включения отдельных очагов коррозионных разрушений в общую работу коррозионных элементов довольно значительный.

Для пористых покрытий закон нарастания площади анодных участков в первом приближении можно представить линейной зависимостью $S_a = S_0(1 + at)$ и тогда окончательное выражение для тока коррозионного элемента на дне поры можно записать в виде:

$$I_{\text{корр}} = \frac{\varphi_1 - \varphi_{\text{ст}}(t)}{P_a} \cdot S_a(t) = \frac{\varphi_1 + |\varphi_0|e^{kt}}{P_a} \cdot S_0(1 + at) \quad (5)$$

Отметим, что токи коррозии, рассчитанные по уравнению (5), всегда меньше рассчитанных по уравнению (2), поскольку значения $\varphi_{\text{ст}}$ всегда положительнее φ_2 в случае катодных покрытий [6 – 8].

Формула (5) является феноменологической и не учитывает такие факто-

ры, как закупорку пор продуктами коррозии, затруднение отвода продуктов коррозии из зоны реакции, предполагает равномерное распределение токов катодной реакции по всей поверхности катода и т.д.

В реальных условиях всегда имеют место побочные процессы, снижающие эффективность работы пор в покрытиях и тормозящие дальнейшее развитие процесса. Выражается это в снижении токового показателя скорости коррозии и, как результат, в торможении глубинных коррозионных процессов. Записать влияние всех факторов не представляется возможным.

Если перейти к массовому и глубинному показателю скорости коррозии, то с использованием уравнения (5) можно оценить продвижение очага коррозии вглубь подложки. Полагая S_a постоянной (погрешность в определении коррозионных потерь от этого допущения невелика) и используя законы Фарадея можно записать

$$\Delta \ell_{\text{корр1}} = \frac{\mathcal{E}_{\text{Fe}}}{\rho \cdot P_a} \int_0^{t_1} E(t) \cdot dt = \frac{\mathcal{E}_{\text{Fe}}}{\rho \cdot P_a} \left[\varphi_1 \cdot t + \int_0^{t_1} \varphi_0 e^{kt} \cdot dt \right]. \quad (6)$$

Здесь ρ – плотность стали, $\mathcal{E}_{\text{Fe}}$ – электрохимический эквивалент железа. Формула (6) описывает процесс коррозионного разрушения за промежуток времени от начала погружения до достижения стационарного состояния, которое наступает в момент времени t_1 . Дальнейшее продвижение очага вглубь подложки от t_1 до t_k (t_k – конец испытаний) происходит во времени по линейному закону

$$\Delta \ell_{\text{корр2}} = \frac{\mathcal{E}_{\text{Fe}}}{\rho \cdot P_a} (\varphi_1 - \varphi_{\text{ст}}) \cdot t. \quad (7)$$

Используя экспериментальные данные о зависимости $\varphi_{\text{ст}} = f(t)$ и $n = f(h)$ (n – пористость покрытий, h – их толщина), а также данные о влиянии режимов осаждения на пористость и зная их размеры, нетрудно оценить коррозионные потери стали в порах покрытий по любому показателю скорости коррозии. Заметим, что определяющий вклад в общие коррозионные потери $\Delta \ell_{\text{корр}} = \Delta \ell_{\text{корр1}} + \Delta \ell_{\text{корр2}}$ вносит второе слагаемое. Необходимые для численного решения уравнения (6) данные – φ_0 , k , t и P_a определяются экспериментально.

Как следует из уравнения (7), коррозионные процессы определяются

значениями $\varphi_{\text{ст}}$. Анализ экспериментальных данных по влиянию толщины покрытий на значения $\varphi_{\text{ст}}$ сдвигаются в область положительных значений; при этом наиболее характерными являются следующие зависимости $\varphi_{\text{ст}} = f(h)$:

$$\varphi_{\text{ст}} = A \cdot e^{-\beta h}; \quad \varphi_{\text{ст}} = B \cdot h^{-\alpha} (\alpha > 0); \quad \varphi_{\text{ст}} = C(1 - \gamma \cdot h) \quad (8)$$

Постоянные $A, B, C, \alpha, \beta, \gamma$, входящие в уравнения (8), могут быть определены путем решения соответствующего уравнения для двух значений h .

Вид зависимости определяется режимом нанесения покрытий, материалом покрытия, физико-химическими свойствами электролита и устанавливается только экспериментально.

Нетрудно показать, что развитие глубинных коррозионных процессов резко тормозится с ростом толщины покрытия ($\Delta E = \varphi_2 - \varphi_{\text{ст}}$ с ростом h уменьшается, а P_a возрастает).

Это находится в хорошем соответствии с экспериментальными данными.

Выводы.

В результате нами были экспериментально изучены и теоретически обоснованы общие подходы к анализу электрохимического фактора в общей схеме развития коррозионных процессов в порах катодных вакуумных покрытий на стали

Список литературы: 1. Петров Л.Н. О коррозионно-электрохимическом факторе при развитии трещин коррозии под напряжением / Л.Н. Петров, В.Н. Тищенко, А.С. Чистов. // Физико-химическая механика материалов. – 1979. – № 4. – С. 20 – 25. 2. Петров Л.Н. Коррозия под напряжением / Л.Н. Петров. – К.: «Вища школа», 1986. – 193 с. 3. Томашов Н.Д. Коррозия и коррозионно-стойкие сплавы / Н.Д. Томашов, Г.П. Чернова. – М.: Металлургия, 1973. – 232 с. 4. Маричев В.А. Современное состояние исследования в области коррозионного растрескивания. – В кн.: Коррозия и защита от коррозии / В.А. Маричев, И.Л. Розенфельд. – М.: 1978. – С. 3 – 41. 5. Влияние деформационного старения на коррозионную активность стали 40Х. / Р.Г. Моисеев, Л.Н. Петров, Н.С. Сопрунк и др. // Физико-химическая механика материалов. – 1972. – № 2. – С. 77 – 79. 6. Розенфельд И.Л. Определение токов коррозионных элементов на поверхности металлов с гальваническими покрытиями / И.Л. Розенфельд, Л.В. Фролов // Защита металлов. – 1968. – Т. 4, № 6. – С. 680 – 685. 7. Розенфельд И.Л. О механизме действия коррозионных элементов в катодных гальванических покрытиях / И.Л. Розенфельд, Л.В. Фролов. // В сб.: «Коррозия и защита металлов». – М.: «Наука», 1970. – С. 97 – 101. 8. Розенфельд И.Л. Электрохимический метод определения защитных свойств гальванических покрытий / И.Л. Розенфельд, Л.В. Фролов. // В сб.: «Новые методы исследования коррозии металлов», М.: «Наука», 1973. – С. 103 – 108.