

УДК 620.193:622.646

Скачков В. А., Воденникова О. С., д-р техн. наук Воденников С. А.

Национальный университет «Запорізька політехніка», г. Запоріжжє

ОЦЕНКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ МНОГОФАЗНЫХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

Цель работы. Разработка методики расчета скорости окисления отдельных фаз многокомпонентных металлов и экспериментальная оценка ее применения.

Методы исследования. Электрохимическое окисление поверхности, металлографический и микроинтерферометрический анализ неоднородности поверхности многофазных металлов.

Полученные результаты. Разработаны конечные формулы для расчета уноса массы, толщины окисленного слоя и скоростей растворения отдельных фаз в процессе электрохимического окисления многокомпонентных металлов и сплавов. Экспериментально установлено изменение геометрической неоднородности трехфазного серого чугуна в процессе электрохимического окисления, Вычислена толщина окисления каждой фазы серого чугуна в заданных условиях электрохимического окисления. Разработана методика и определено удельное электрическое сопротивление электролита в процессе электрохимического окисления.

Научная новизна. Разработана методика оценки скоростей окисления отдельных фаз в многофазных металлах и сплавах при электрохимическом окислении. Установлены скорости окисления фаз в сером чугуне, которые составляют для графита – 0,991 мкм/мин; для цементита – 1,009 мкм/мин; для перлита – 1,033 мкм/мин.

Практическая ценность. Разработанная методика представляет научный и практический интерес для оценки скоростей окисления различных фаз многофазных сплавов, оценки времени для проведения ускоренных испытаний многофазных сплавов для эквивалентных условий климатической коррозии и разработке сплавов, устойчивых для питтинговой коррозии.

Ключевые слова: скорость электрохимического окисления, многофазные металлы и сплавы, серый чугун, фазы серого чугуна, перлит, цементит, графит.

Актуальность

Коррозия компонентов и отдельных фаз в металлах и сплавах является результатом работы большого количества коррозионных гальванических элементов, возникающих на отдельных участках поверхности вследствие ее гетерогенности [1, 2].

Электрохимическая гетерогенность поверхности металлов и сплавов обуславливается компонентным составом, макро- и микропримесями, анизотропностью кристаллической решетки, наличием оксидных пленок и других загрязнений, неоднородностью внутренних механических напряжений и т. д. [1, 2].

В связи с электрохимической неоднородностью поверхности металлов скорость окисления ее отдельных участков имеет значительно отличающиеся величины [3, 8].

Скорость процесса коррозионного окисления определяется рядом фактов [3, 4, 7]:

- скоростью реакции взаимодействия фаз металла с коррозионной средой;
- концентрации реагентов в коррозионной среде;
- диффузией реагентов коррозионной среды к поверхности металла;
- диффузией продуктов реакции от поверхности металла в объем коррозионной среды [4].

Цель работы: разработка методики расчета скорости окисления отдельных фаз многокомпонентных ме-

© Скачков В. А., Воденникова О. С., Воденников С. А., 2019
DOI 10.15588/1607-6885-2019-1-12

таллов и сплавов, экспериментальная оценка ее применения.

Разработка методики

В процессе анодного окисления металлов и сплавов, имеющих неоднородную структуру, все фазы являются самостоятельными в электрохимическом смысле. При этом в первую очередь под влиянием анодного тока растворяются наиболее электроотрицательные фазы и после их полного удаления растворяются более электроположительные.

Матричные сплавы, представляющие собой химическое соединения или твердый раствор двух различных металлов, ведут себя как единое целое. Активность фазы матрицы в этом случае устанавливается ниже электроотрицательного металла, а потенциал анодного растворения устанавливается между потенциалами основных фаз со смещением в сторону более электроотрицательной фазы.

Рассматривается многокомпонентный металл, состоящий из N фаз. В этом случае каждая фаза занимает поверхность S_i , тогда:

$$P_i = \frac{S_i}{\sum_{i=1}^N S_i}, \quad (1)$$

где P_i – поверхностная доля фазы с номером i .

Из условия (1) следует:

$$\sum_{i=1}^N P_i = 1. \quad (2)$$

Учитывая, что скорости растворения фаз будут индивидуальными, и для их растворения потребуется ток I_i^a . Общий анодный ток может быть определен:

$$I^a = \sum_{i=1}^N I_i^a. \quad (3)$$

Плотность анодного тока с учетом (1) определяется:

$$i^a = \frac{I^a}{\sum_{i=1}^N S_i}. \quad (4)$$

Учитывая (4), (3) и (2) плотность тока по каждой фазе можно определить:

$$i_i^a = i^a \cdot P_i. \quad (5)$$

В анодном процессе происходит образование ионов металла из каждой фазы и их восстановление. В этом случае наблюдаемая плотность тока I_i^a определится:

$$I_i^a = i_i^a - i_i^k, \quad (6)$$

где I_i^a – наблюдаемая плотность тока по поверхности фазы с номером i ;

i_i^a, i_i^k – плотности тока по фазе с номером i , определяющие образование ионов (анодный ток) и их восстановление (катодный ток).

Используя результаты работы [2, 3], можно записать:

$$I_i^a = k_i^1 e^{\frac{+\alpha_i \Delta \varphi_i z_i F}{RT}} - a_i^+ k_i^2 e^{\frac{-\beta_i \Delta \varphi_i z_i F}{RT}}, \quad (7)$$

где z_i – валентность катиона металла i -той фазы;

$\Delta \varphi_i$ – сдвиг потенциала от равновесного значения по i -той фазе;

a_i^+ – активность катионов от равновесного значения по i -той фазе в двойном слое;

α_i, β_i – кинетические коэффициенты по i -той фазе;

F – число Фарадея.

Скорость массопереноса катионов i -той фазы в анодном процессе определяется [2, 4]:

$$V_i^M = \frac{I_i^a}{Z_i F} = \frac{D_i (a_i^+ - a_i^{+0})}{\delta (1 - n_i \frac{\aleph}{\aleph + \aleph_i^0})}, \quad (8)$$

где D_i – коэффициент диффузии катионов i -того типа;

n_i – число переноса катионов i -того типа;

\aleph – удельная электропроводность раствора электролита;

\aleph_i^0 – удельная электропроводность раствора соли i -го катиона;

δ – толщина диффузионного слоя;

a_i^+, a_i^{+0} – активность i -го катиона в приэлектродном слое и в глубине электролита.

При установившейся скорости процесса плотность тока в уравнениях (7) и (8) должна быть одинаковой.

Определяя из уравнения (8) значения тока I_i^a и приравнявая правые части (7) и (8), получим соотношение, из которого определится I_i^a :

$$i_i^a = \frac{i_i^{kn} i_i^0 \left[\exp\left(\frac{\alpha_i \Delta \varphi_i Z_i F}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-\beta_i \Delta \varphi_i Z_i F}{RT}\right) \right]}{i_i^0 \exp\left(\frac{-\beta_i \Delta \varphi_i Z_i F}{RT}\right) + i_i^{kn}}, \quad (9)$$

Уравнение (9) описывает скорость анодного процесса по i -той фазе с учетом предельного значения катодного тока – i_i^{kn} . Такой ток возможен в условиях поляризации электрода катодно, а активность в глубине электролита равна $a_i^+ = a_i^{+0}$.

При малых величинах анодной поляризации величина анодного тока по i -той фазе будет иметь вид:

$$i_i^a = k_i^1 \exp\left(\frac{\alpha_i \Delta \varphi_i Z_i F}{RT}\right). \quad (10)$$

Подставив (10) в уравнение (8), будем иметь:

$$V_i^M = \frac{i_i^a}{Z_i F} = \frac{k_i^1 D_i \left[\exp\left(\frac{(\varphi_i - \varphi_i^0) Z_i F}{RT}\right) - a_i^{+0} \right]}{\delta (1 - n_i \psi_i)}. \quad (11)$$

Уравнение (11) задает скорость анодного процесса по i -той фазе в условиях концентрационной поляризации.

Экспериментальное определение скоростей окисления фаз

В условиях эксперимента средняя скорость окисления V_{cp} определяется по формуле:

$$V_{cp} = k \frac{m - m_0}{f \omega_0 \tau}, \quad (12)$$

где m, m_0 – масса образца до и после окисления, соответственно;

f – фактор шероховатости;

Ω_0 – площа поверхності окислення в плані;
 τ – время окислення;
 $k = \pm 1$ – коэффициент положительности скорости коррозии.

Средняя толщина окисленного слоя t_{cp} может быть вычислена:

$$t_{cp} = \frac{m - m_0}{f \omega_0 q}, \quad (13)$$

где q – удельный вес образца.

Среднюю толщину окисленного слоя можно определить соотношением:

$$t_{cp} = t_0 + h_{cp}, \quad (14)$$

где t_0 – расчетная величина окисленного слоя, общая для всех фаз.

Экспериментально измеренная неоднородность окисленной поверхности представляется величинами $h_i (i = \overline{1, N})$. Тогда средняя величина глубины неоднородностей определится:

$$h_{cp} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N h_i. \quad (15)$$

Величина t_0 определится:

$$t_0 = t_{cp} - h_{cp}, \quad (16)$$

Толщина окисления i -той фазы определится:

$$t_i = t_0 + h_i - h_{cp}. \quad (17)$$

Массу окисленной части фазы с номером i можно вычислить по формуле:

$$m_i = t_i \cdot f \cdot \omega_0 \cdot P_i \cdot q_i. \quad (18)$$

Скорость окисления i -той фазы определится:

$$V_i = k \frac{m_i}{f \cdot \omega_0 \cdot \tau \cdot P_i}. \quad (19)$$

Экспериментальная оценка скоростей электрохимического окисления проведена на образцах серого чугуна, в котором имеется 3 фазы. До проведения эксперимента по окислению образцов трехфазного чугуна поверхность полируется, проводится температурная обработка в среде аргона и электрополировка рабочей поверхности образца [6].

Таблица 1 – Режимы процессов окисления образцов

| № опыта | Величина тока I, A | Величина напряжения U, B | Время окисления $\Delta t, c$ | Расход электричества в процессе окисления $\Delta q = I \cdot \Delta t, Кл$ |
|---------|-------------------------|-------------------------------|----------------------------------|--|
| 1 | 14±0,1 | 6 | 9900 | 138600 |
| 2 | 16±0,1 | 6 | 8688 | 139008 |
| 3 | 11±0,1 | 5 | 10520 | 115720 |

Измерение начальной шероховатости поверхности реализуется с применением бесконтактного микроинтерферометра МИИ-4. По измеренным значениям параметров шероховатости определяется фактор шероховатости поверхности. Подготовительный образец взвешивается – m_0 и определяется площадь его рабочей поверхности – $S_{общ}$.

Затем проводится электрохимическое окисление рабочей поверхности образца.

Процесс электрохимического окисления реализован в соответствии со схемой, представленной на рис. 1.

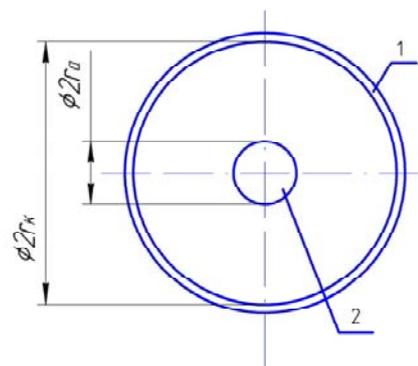


Рис. 1. Схема электрохимического окисления (r_k, r_a – радиусы катода и анода соответственно)

В качестве катода (1) используется цилиндрический графитовый тигель, анода (2) – образец из металла в виде цилиндрического прутка.

Электролит представляет собой водный раствор серной кислоты с концентрацией 200 гр H_2SO_4 в 1000 мл дистиллированной воды.

Режимы электрохимического окисления поверхности образца представлены в таблице 1.

Характеристики опытных образцов и унос их массы в процессе окисления представлен в таблице 2.

После проведения режима окисления рабочая поверхность очищается и на приборе МИИ-4 определяют профиль поверхности окисления путем измерения величин h_i – высоты выступов или углублений поверхности.

Фазовый состав и его количественные характеристики определялись методами микроскопии [5, 6] (табл. 3).

Профиллограмма окисленной поверхности представлена на рис. 2.

Опытные и расчетные параметры процесса окисления представлены в таблице 4.

Таблица 2 – Параметры электрохимического окисления опытных образцов

| № процесса | Начальная масса образца $m_o, \text{г}$ | Диаметр образца $d, \text{мм}$ | Длина образца $L, \text{мм}$ | Конечная масса образца $m_k, \text{г}$ | Опытный унос массы $\Delta m_{\text{он}}^{\text{унос}}, \text{г}$ | Время окисления $\Delta t, \text{с}$ |
|------------|---|--------------------------------|------------------------------|--|---|--------------------------------------|
| 1 | 40,00 | 19,8 | 18,6 | 37,80 | 2,20 | 9900 |
| 2 | 35,10 | 15,6 | 23,9 | 33,20 | 1,90 | 8688 |
| 3 | 42,50 | 20,1 | 19,6 | 40,20 | 2,30 | 10520 |

Таблица 3 – Фазовый состав и их характеристики

| № фаз | Наименование | Объемное содержание, δ/p | Удельный вес, г/см^3 | Площадь фаз, см^2 | Потеря массы, г |
|-------|--------------|---------------------------------|-------------------------------|----------------------------|-----------------|
| 1 | Углерод | 0,03 | 2,26 | 0,532 | 0,019 |
| 2 | Цементит | 0,09 | 7,40 | 1,596 | 0,197 |
| 3 | Перлит | 0,88 | 7,72 | 15,602 | 2,054 |

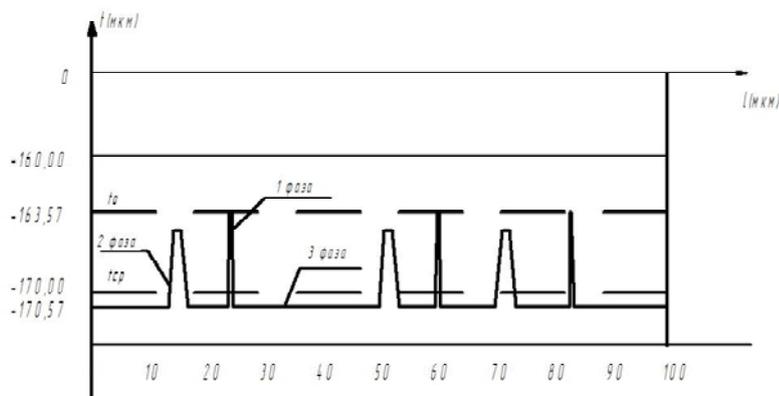


Рис. 2. Профиллограмма поверхности окисленного чугуна, содержащего три фазы (1 – углерод; 2 – Fe_3C ; 3 – перлит)

Таблица 4 – Расчетно-экспериментальные данные процесса окисления

| № фазы | Объемное содержание P_i | Значения высот окисленной поверхности $h_i, \text{мкм}$ | Общая величина окисленного слоя $t_o, \text{мкм}$ | Толщина окисленной фазы $t_i, \text{мкм}$ | Скорость окисления фазы $V_i, \text{мкм/с}$ |
|--------|---------------------------|---|---|---|---|
| 1 | 0,03 | 0 | 163,57 | 157,14 | 0,0158 |
| 2 | 0,09 | 3 | 163,57 | 160,14 | 0,0162 |
| 3 | 0,88 | 7 | 163,57 | 164,14 | 0,0166 |

Средняя толщина окисленного слоя $t_{\text{ср}}$ может быть вычислена:

$$t_{\text{ср}} = \frac{m_o - m_k}{S_{\text{общ}} \cdot \rho_{\text{общ}}} = \frac{2,2}{17,73 \cdot 7,36} = 0,017 \text{ см} = 0,17 \text{ мм} = 170,0 \text{ мкм}.$$

Среднее значение высот окисленной поверхности определится:

$$h_{\text{ср}} = P_1 \cdot t_1 + P_2 \cdot t_2 + P_3 \cdot t_3 = 0,03 \cdot 0 + 0,09 \cdot 3 + 0,88 \cdot 7 = 6,43 \text{ мкм}.$$

Расчетная величина окисленного слоя определится по формуле (16) и составит:

$$t_0 = 170,00 - 6,43 = 163,57 \text{ мкм}.$$

Тогда толщина окисленного слоя, вычисленная по формуле (17), составит: для углерода $h_1 = 163,57$ мкм; для цементита $h_2 = 166,57$ мкм; для перлита $h_3 = 170,57$ мкм.

Скорость окисления графита V_1 , цементита V_2 и перлита V_3 определится:

$$V_1 = \frac{h_1}{\tau} = \frac{163,57}{165} = 0,991 \text{ мкм/мин};$$

$$V_2 = \frac{h_2}{\tau} = \frac{166,57}{165} = 1,009 \text{ мкм/мин};$$

$$V_3 = \frac{h_3}{\tau} = \frac{170,57}{165} = 1,033 \text{ мкм/мин},$$

где τ – время окисления.

Параметры электротехнических характеристик электролизной ячейки представляет научно-практический интерес. Наиболее важным параметром является удель-

ное электрическое сопротивление электролита.

Общее электрическое сопротивление R электрохимической ячейки определяется законом Ома:

$$R = \frac{U}{I}, \quad (20)$$

где U, I – напряжение и ток в электролизной ячейке.

Общее сопротивление электролита определится по соотношению:

$$R = \frac{\rho}{2\pi l} \ln \frac{r_k}{r_a}, \quad (21)$$

где ρ – удельное электрическое сопротивление электролита;

l – длина анода;

r_k – радиус катода;

r_a – радиус анода.

Удельное электрическое сопротивление электролита определится из (21) с учетом (20):

$$\rho = \frac{2\pi Ul}{\ln(r_k / r_a)}. \quad (22)$$

В процессе электрохимического окисления металла в виде цилиндрического анода диаметром r_a и длиной l достаточно измерить величину общего тока, протекающего через ячейку, и величину проложенного напряжения U .

Расчетные значения удельного сопротивления электролита в процессе окисления по опытным данным таблиц 1 и 2 представлены в таблице 5.

Из таблицы № 5 следует, что электросопротивление изменяется в пределах 15,9...17,9 Ом×мм. Такое изменение составляет около 15 % и зависит от температуры электролита в процессе электролитического окисления.

Таблица 5 – Удельное электрическое сопротивление электролита

| № опыта | Величина тока I, A | Величина напряжения U, B | Радиус анода $r_a, мм$ | Радиус катода $r_k, мм$ | Длина анода $l, мм$ | Удельное сопротивление $\rho, Ом \cdot мм$ |
|---------|----------------------|----------------------------|------------------------|-------------------------|---------------------|--|
| 1 | 14±0,1 | 6 | 9,9 | 230,0 | 18,6 | 15,91 |
| 2 | 16±0,1 | 6 | 7,8 | 230,0 | 23,9 | 16,63 |
| 3 | 11±0,1 | 5 | 10,1 | 230,0 | 19,6 | 17,90 |

Выводы

Рассмотрен процесс электрохимического окисления отдельных фаз в многофазных металлах и сплавах. Получены конечные формулы по вычислению скоростей электрохимического окисления каждой фазы.

Проведена экспериментальная оценка скоростей окисления перлита, феррита и углерода в трехфазном сером чугуна. Скорость окисления перлита составила 1,033 мкм/мин, цементита – 1,009 мкм/мин, углерода – 0,991 мкм/мин.

Список литературы

1. Влияние структурно-фазовых неоднородностей углеродистых и низколегированных трубных сталей на развитие локальных коррозионных процессов / И. И. Реформатская, В. В. Завьялов, А. Н. Подобаев [и др.] // Защита металлов. – 1999. – Т. 35. – № 5. – С. 472–480.
2. Экилик Н. Д. Теория коррозии и защиты металлов / Экилик В. В. – Ростов-на Дону : РГУ, 2004. – 67 с.
3. Томашов Н. Д. Коррозия и коррозионно-стойкие сплавы / Н. Д. Томашов, Г. П. Чернова. – М. : Металлургия, 1973. – 232 с.

4. Шляфирнер А. М. О классификации агрессивных сред и методах коррозионных испытаний / А. М. Шляфирнер, А. И. Голубев // Защита металлов. – 1987. – № 5. – С. 832–840.
5. Лахтин Ю. М. Материаловедение / Ю. М. Лахтин, В. П. Леонтьева // М. : Машиностроение, 1990. – 527 с.
6. Богачев И. Н. Металлография чугуна / И. Н. Богачев. – Свердловск : Государственное научно-техническое издательство, 1982. – 389 с.
7. Реформатская И. И. Влияние структурообразующих факторов на коррозионно-электрохимическое поведение железа и нержавеющей сталей / И. И. Реформатская // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). – 2008. – Т. LII. – № 5. – С. 16–24.
8. Яровчук А. В. Влияние мартенсита деформации на стойкость к питтинговой коррозии нержавеющей стали 12X18H10T / А. В. Яровчук, Т. А. Доронина, О. В. Тиванова // Ползуновский альманах. – 2007. – № 1–2. – С. 190–196.

Одержано 04.07.2019

Скачков В.А., Воденникова О.С., Воденников С.А. Оцінка електрохімічного окислення багатофазних металів та сплавів

Мета роботи. Розробка методики розрахунку швидкості окислення окремих фаз багатокомпонентних металів і експериментальна оцінка її застосування.

Методи дослідження. Електрохімічне окислення поверхні, металографічний і мікроінтерферометричний аналіз неоднорідності поверхні багатофазних металів.

Отримані результати. Розроблено кінцеві формули для розрахунку віднесення маси, товщини окисленого шару і швидкостей розчинення окремих фаз в процесі електрохімічного окислення багатокомпонентних металів і сплавів. Експериментально встановлено зміну геометричної неоднорідності трифазного сірого чавуну в процесі електрохімічного окислення. Обчислена товщина окислення кожної фази сірого чавуну в заданих умовах електрохімічного окислення. Розроблено методику та визначено питомий електричний опір електроліту в процесі електрохімічного окислення.

Наукова новизна. Розроблено методику оцінки швидкостей окислення окремих фаз в багатофазних металах і сплавах при електрохімічному окисленні. Встановлено швидкості окислення фаз в сірому чавуні, які становлять для графіту – 0,991 мкм / хв; для цементиту – 1,009 мкм / хв; для перліту – 1,033 мкм / хв.

Практична цінність. Розроблена методика являє науковий і практичний інтерес для оцінки швидкостей окислення різних фаз багатофазних сплавів, оцінки часу для проведення прискорених випробувань багатофазних сплавів для еквівалентних умов кліматичної корозії і розробці сплавів, стійких для виразкової корозії.

Ключові слова: швидкість електрохімічного окислення, багатофазні метали і сплави, сірий чавун, фази сірого чавуну, перліт, цементит, графіт.

Skachkov V., Vodennikova O., Vodennikov S. Expert electrochemical oxide multi-phase metals and sands

Purpose. The development of calculating methods for the rate of some oxidation phases of multicomponent metals and experimental evaluation of its application is presented.

Research methods. The electrochemical surface oxidation of metallographic and micro interferometric analysis of the heterogeneity of the multiphase metal surfaces were used.

Obtained results. The final formula for calculating the ablation of the mass, thickness of oxidized layer, and the levels of dissolution of individual phases in the process of electrochemical oxidation of multi-component metals and alloys have been developed. A change in the geometric heterogeneity of three-phase gray iron applying electrochemical oxidation was experimentally established. The oxidation thickness of each phase of gray iron was calculated under conditions of electrochemical oxidation. A technique has been developed and the specific electrical resistance of the electrolyte in the process of electrochemical oxidation has been determined.

Scientific novelty. A technique for estimating the oxidation rates of individual phases in multiphase metals and alloys during electrochemical oxidation has been developed. The oxidation rates of the phases in gray iron, where it is 0,991 $\mu\text{m} / \text{min}$ for graphite, where it is 1,009 micron / min for cementite; where it is 1,033 microns / min for perlite, have been established.

Practical value. The developed technique is of scientific and practical interest for the oxidation rate estimation of various phases of multiphase alloys, time estimation for conducting accelerated tests of multiphase alloys for equivalent conditions of climatic corrosion, and developing alloys that are resistant to pitting corrosion.

Key words: the speed of electrochemical oxidation, multiphase metals and alloys, gray cast iron, gray cast iron phases, pearlite, cementite, graphite.
