

УДК 669.791.5

*А.В. Васильченко, канд. техн. наук, доцент, АПБУ,
Е.К. Севидова, канд. техн. наук, ст. науч. сотр., НТУ"ХПИ"*

О ВЛИЯНИИ ДЕПАССИВАЦИИ НА ТОКИ ГАЛЬВАНОПАР ПРИ КОРРОЗИОННЫХ ПРОЦЕССАХ В МЕХАНИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВАХ

Приведены результаты исследования прогнозирования интенсивности гальванопроцессов, возникающих в механических устройствах при наличии двух и более разнородных металлических деталей

Надежность пожарной техники во многом определяется надежностью входящих в ее состав отдельных механизмов и их деталей, и в частности, их способностью сохранять форму и размеры как при эксплуатации, так и в законсервированном состоянии. В последнее время эксплуатационные службы обращают внимание на усиление коррозионных процессов в металлических деталях. Причинами этого могут являться загрязнение окружающей среды, активное внедрение химических моющих средств [1].

Чаще всего металлические материалы корродируют в водных растворах по электрохимическому механизму [2], поэтому такие электрохимические критерии как потенциалы коррозии ($E_{кор}$), поляризационные зависимости ($i-E$) достаточно корректно используются для прогнозирования их коррозионной стойкости.

Применительно к случаям, когда в механизме имеются детали из различных металлов или другие металлические включения, самостоятельное значение приобретает еще один показатель электрохимической активности – эффективность работы гальванопар, выражающаяся в силе протекающего в цепи тока (или плотности тока).

Гальванопару можно представить как замкнутую электрическую цепь, где в качестве равномерно заряженных электродов выступают металлические детали (включения), а электролитом является слабый водный раствор соли. Эффективность работы гальванопар зависит от множества факторов, в том числе от природы контактирующих материалов, состояния их поверхности и вида обработки, химического состава среды и ее кислотности, дифференциальной аэрации, расстояния между электродами (материалами) и т.д.

В короткозамкнутом состоянии (при непосредственном контакте или через металлический проводник), когда $R_{вн} \rightarrow 0$, ток гальванопары можно определить по формуле [2,3]:

$$I = \frac{E - U}{R_{\text{п}} + R_{\text{ом}}}$$

где E – ЭДС гальванической цепи (разность электродных потенциалов при разомкнутой цепи), В; U – напряжение (разность электродных потенциалов при замкнутой цепи), В; $R_{\text{п}}$ – суммарное поляризационное сопротивление катодного и анодного процессов, Ом; $R_{\text{ом}}$ – омическое сопротивление внутренней цепи гальванопары.

Отрицательное влияние возникающих гальванопар проявляется в двух аспектах. Во-первых, под действием разности потенциалов и возникающей электродвижущей силы (ЭДС) может быть спровоцировано протекание необратимых окислительно-восстановительных реакций, влияющих на функционирование устройства. Другим опасным проявлением гальванопары является усиление коррозионной активности одного из контактирующих металлических материалов (анодного, т.е. имеющего более отрицательный стационарный потенциал, $E_{\text{кор}}$).

С учетом вышеизложенного возникает необходимость сравнительной оценки существующих или потенциальных гальванопар, которые образовались или могут образоваться при использовании разнородных металлических деталей.

В качестве исследуемых материалов использовались образцы сплавов на основе меди, стали 12Х18Н10Т и сплава КХС.

Модельными средами служили слабые водные растворы веществ, присутствующих в химических моющих средствах: 0.9 % хлорида натрия (рН 6.8); 2 % бикарбоната натрия (рН 8.65).

Активность гальванопар оценивалась путем измерения силы тока короткозамкнутых элементов, соответствующих случаю непосредственного контакта металлических материалов друг с другом или через проводник с малым омическим сопротивлением. Измерение силы тока проводилось методом компенсации с помощью высокоомного вольтметра потенциостата ПИ-50-1.1 [1], позволяющим исключить отрицательное влияние контактных сопротивлений в соединениях проводников.

Токи различных видов гальванопар измеряли в стационарных условиях и при механической депассивации поверхности электродов, имитирующей трение деталей. Принципиальная схема установки для механической депассивации поверхности представлена на рисунке.

Коррозионные испытания материалов проводили при полном погружении образцов в модельные среды на месячный срок.

Коррозионная стойкость оценивалась визуально (по изменению состояния поверхности) и гравиметрически по формуле:

$$v_c = \frac{\Delta m}{S \cdot \tau},$$

где v_c – скорость коррозии, $\text{г} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{час}^{-1}$; Δm – убыль массы, г; S – площадь корродирующей поверхности, см^2 ; τ – время коррозионных испытаний, час.

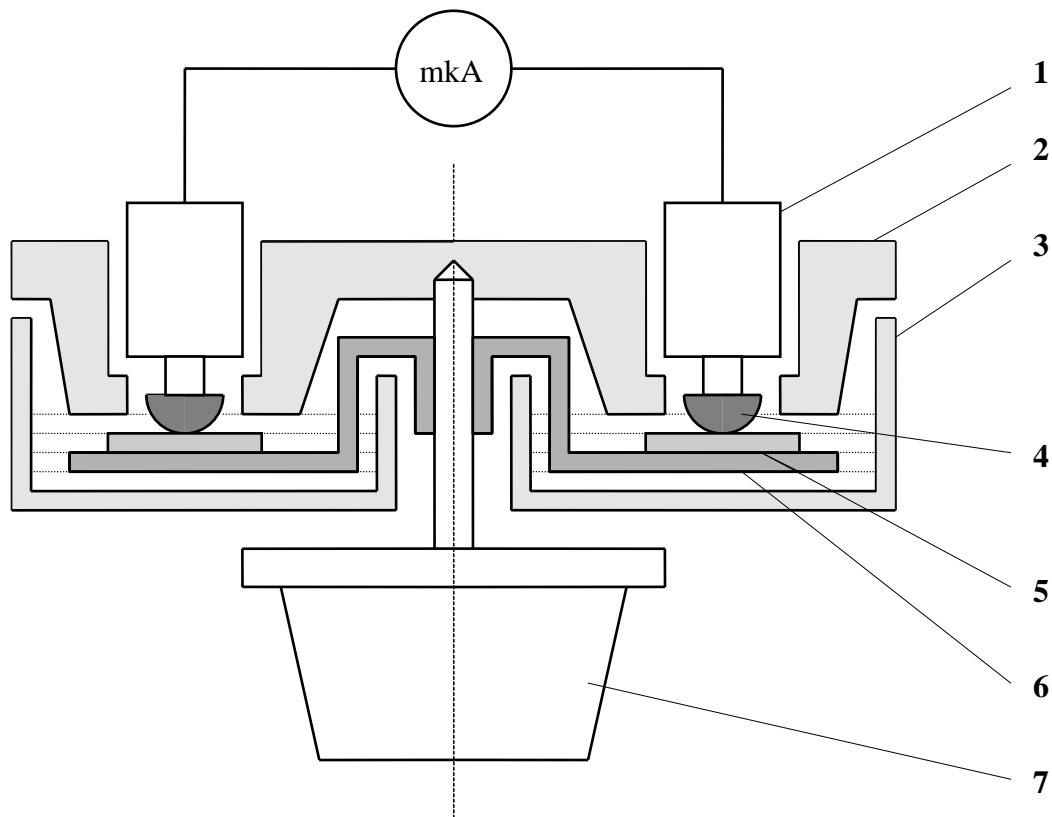


Рисунок – Принципиальная схема установки для депассивации поверхности: 1 – груз-токоподвод; 2 – крышка; 3 – корпус-ванна с электролитом; 4 – образец; 5 – абразивный круг - депассиватор; 6 – опорный диск; 7 – электродвигатель

Представленные в табл. 1 результаты коррозионных испытаний показывают, что медный сплав 2 является абсолютно стойким в модельных растворах. В то же время сопоставление величин ЭДС и токов различных гальванопар показывает (см. табл. 2), что они не всегда коррелируют, т.е. большему значению ЭДС не всегда (во всех случаях) соответствует большее значение тока.

Таблица 1 – Результаты коррозионных испытаний пломбировочных амальгам

| Раствор | Медный сплав 1 | | Медный сплав 2 | |
|----------------------|--|--|--|--|
| | Скорость коррозии, г·см ⁻² ·ч ⁻¹ | Состояние поверхности | Скорость коррозии, г·см ⁻² ·ч ⁻¹ | Состояние поверхности |
| 0.9% NaCl | 8.1·10 ⁻⁶ | Темно-коричневая окисленная поверхность со следами зеленых солей | Привес | Слегка потускневшая со следами продуктов реакции |
| 2% бикарбонат натрия | 1.9·10 ⁻⁶ | Тусклая пожелтевшая | * | Светлая без видимых изменений |

Таблица 2 – Результаты измерений электрохимических параметров гальванопар в модельных средах

| № | Контактные материалы | | 0.9% хлорид натрия | | | | 2% бикарбонат натрия | | | |
|---|----------------------|----------------|--------------------|----------|---------------|-------------|----------------------|----------|---------------|-------------|
| | Катод | Анод | ЭДС, В | Ток, мкА | | | ЭДС, В | Ток, мкА | | |
| | | | | Начал. | Через 20 мин. | При депасс. | | Начал. | Через 20 мин. | При депасс. |
| 6 | Сталь 12X18H10T ↔ | Медный сплав 1 | 0.064 | 4 | 1 | 290 | 0.198 | 8 | 3 | 140 |
| 7 | Сплав КХС | Медный сплав 1 | 0.048 | 5 | 2 | | 0.058 | 5 | 1 | 50 |
| 8 | Сталь 12X18H10T | Медный сплав 2 | 0.065 | 7 | 1 | 76 | 0.038 | 2 | 0 | 58 |
| 9 | Сплав КХС ↔ | Медный сплав 2 | 0.042 | 6 | 1 | | 0.025 | 1 | 0 | 14 |

↔ – изменение поляризации при депассивации

Независимо от вида контактирующих материалов и сред-электролитов эффективность гальванопар с течением времени существенно уменьшается (см. табл. 2). Это связано с несколькими причинами, с том числе, с изменением состояния поверхности электродов за счет их пассивации нерастворимыми продуктами электрохимических реакций, уменьшением концентрации реагирующих веществ, увеличением количества конечных продуктов и т.д. В общем случае увеличиваются сопротивления R_p и $R_{ом}$, и, как следствие, уменьшается сила тока.

Обобщая полученные результаты электрохимических исследований, можно сделать ряд заключений.

1. В стационарных условиях (без депассивации поверхности) активность гальванопар с течением времени уменьшается и в растворах с нейтральной и щелочной средой может снизиться, практически, до безопасных значений 1-3 мкА, ввиду пассивации анодных поверхностей нерастворимыми продуктами реакции – окисными или солевыми пленками.

2. Механическая депассивация поверхности деталей, как и следовало ожидать, приводит к усилению гальванических процессов, проявляющихся в существенном росте значения силы гальванотоков. Наиболее эффективно это проявляется в нейтральных (0.9 % NaCl) и щелочных (2 % NaHCO₃) средах – там, где анодные материалы (имеющие более отрицательные электродные потенциалы) пассивируются, т.е. покрываются нерастворимыми продуктами реакции.

Приведенные результаты исследований показывают, что при прогнозировании интенсивности гальванопроцессов, возникающих при наличии двух и более разнородных металлических включений, разность потенциалов между ними является необходимым, но недостаточным критерием. Сила тока гальванопар существенно зависит от pH среды, природы металлических включений и состояния их поверхности. Поэтому, при решении вопроса совместимости деталей необходимо также учитывать интенсивность их трения.

ЛИТЕРАТУРА

1 Белоус В.Я., Гурвич Л.Я. и др. Контактная коррозия высокопрочных нержавеющей сталей // Защита металлов, 1998. – Т.34. – №3. – С.266-272.

2 Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. М.: Металлургия, 1976. - 476 с.

3 Горбунов Е.В., Воеводский В.С., Павлов Ю.К. Основы материаловедения. – М.: Высшая школа, 1988. – 216 с.