

УДК 620.191.22

КОРОЗИЙНІ СТРУМИ НА КАТОДНИХ ТА АНОДНИХ ДІЛЯНКАХ КРУГОВОГО КОНЦЕНТРАТОРА НАПРУЖЕНЬ

М. Г. СТАЦУК

Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів

Аналітично встановлено кількісний взаємозв'язок поля механічних напружень з локальним розподілом зміщень електродних потенціалів та густин корозійних струмів у металі із круговим концентратором напружень, заповненим корозивним середовищем. Проаналізовано залежність розмірів катодних і анодних ділянок від прикладених зусиль та вмісту іонів Na^+ і Cl^- у середовищі. Визначено межі катодних і анодних ділянок на поверхні кругового отвору.

Ключові слова: *зміщення електричних та електродного потенціалів; подвійний електричний шар; катодні та анодні ділянки; напружено-деформований стан; поляризаційні опори.*

Щоб оцінити роботоздатність та довговічність елементів конструкцій тривалої експлуатації, підданих дії статичних навантажень та робочих середовищ, важливо встановити взаємозв'язок напружено-деформованого стану металу та його електрохімічної взаємодії із середовищем, яке суттєво впливає на міцність, несучу здатність та руйнування виробів. Силоне навантаження і відповідне неоднорідне поле напружень спричиняють просторовий перерозподіл носіїв струму в металевих тілах. Під час розтягу такого тіла зона найбільшої концентрації напружень стає анодом, а вся інша поверхня – катодом. Навіть невелика площа анодної і катодної ділянок зумовлює рух зарядів, а отже, локальну електрохімічну корозію на поверхні контакту металевого тіла з корозивним середовищем. Однак взаємовплив напружено-деформованого стану і електрохімічної взаємодії середовищ з металом вивчений недостатньо. Тому нижче оцінено зміщення електродного потенціалу та густини струму на межі кругового отвору металу під час деформування в корозивному середовищі.

Постава задачі. Розглянемо нескінченне металеве тіло з круговим отвором радіуса R , заповненим середовищем, що знаходиться в умовах плоскої деформації [1] за одновісного розтягу інтенсивності p (рис. 1). Сумістимо центр отвору з початком полярної системи координат (r, θ) . У результаті дії механічних навантажень у тілі виникає напружено-деформований стан, який змінює електричні [2] та електродний [3] потенціали в системі метал–середовище. На контурі кругового отвору електродний потенціал зміщується в катодний чи анодний бік. Необхідно порівняти його зміщення на межі отвору зі середовищем у навантаженому і ненавантаженому твердому тілі.

Під час контакту металевого тіла зі середовищем на лінії їх поділу формується подвійний електричний шар [2]. Вважаємо, що товщина λ шару є стала вдовж контуру контакту. Основні рівняння для оцінки впливу пружних деформацій металу на зміну електричних потенціалів [2–4] запишемо так:

$$\frac{\partial^2 \varphi_m(r, \theta)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \varphi_m(r, \theta)}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \varphi_m(r, \theta)}{\partial \theta^2} = \chi_m^2 \varphi_m(r, \theta) + \frac{\beta K}{\varepsilon_0} \varepsilon_\sigma(r, \theta), \quad R \leq r < \infty;$$

Контактна особа: М. Г. СТАЦУК, e-mail: stashchuk@ipm.lviv.ua

Рис. 1. Схема навантаження нескінченного металевого тіла з наскрізним круговим вирізом, заповненим середовищем: 1 – метал; 2 – подвійний електричний шар; 3 – середовище.

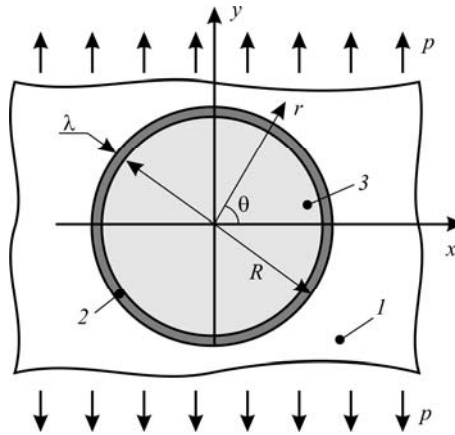


Fig. 1. Chart of loading of an infinite metallic body with a through circular hole, filled with environment: 1 – metal; 2 – double electric layer; 3 – environment.

$$\frac{\partial^2 \varphi_{mc}(r, \theta)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \varphi_{mc}(r, \theta)}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \varphi_{mc}(r, \theta)}{\partial \theta^2} = \chi_{mc}^2 \varphi_{mc}(r, \theta), \quad R - \lambda < r < R; \quad (1)$$

$$\frac{\partial^2 \varphi_c(r, \theta)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \varphi_c(r, \theta)}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \varphi_c(r, \theta)}{\partial \theta^2} = \chi_c^2 \varphi_c(r, \theta), \quad 0 < r \leq R - \lambda.$$

Тут $\varphi_m(r, \theta)$, $\varphi_c(r, \theta)$ та $\varphi_{mc}(r, \theta)$ – електричні потенціали у металі, середовищі та подвійному електричному шарі; (r, θ) – полярні координати; $\chi_m^2 = \rho_m C_m \varepsilon_0^{-1}$; $\chi_{mc}^2 = \rho_{mc} C_{mc} \varepsilon_0^{-1}$; $\chi_c^2 = \rho_c C_c \varepsilon_0^{-1}$, а ρ_m , ρ_{mc} , ρ_c , C_m , C_{mc} , C_c – відповідно густини та електроємності металу, подвійного електричного шару та середовища; ε_0 – діелектрична стала; β – електрострикційний коефіцієнт об'ємного розширення; K – модуль всебічного стиску; $\varepsilon_\sigma(r, \theta)$ – відносне об'ємне розширення [1].

Умови спряження для системи диференціальних рівнянь (1)

$$\begin{aligned} \varphi_m(R, \theta) = \varphi_{mc}(R, \theta), \quad \sigma_m \left. \frac{\partial \varphi_m(r, \theta)}{\partial r} \right|_{r=R} = \sigma_{mc} \left. \frac{\partial \varphi_{mc}(r, \theta)}{\partial r} \right|_{r=R}; \\ \varphi_{mc}(R - \lambda, \theta) = \varphi_c(R - \lambda, \theta), \quad \sigma_{mc} \left. \frac{\partial \varphi_{mc}(r, \theta)}{\partial r} \right|_{r=R-\lambda} = \sigma_c \left. \frac{\partial \varphi_c(r, \theta)}{\partial r} \right|_{r=R-\lambda}, \end{aligned} \quad (2)$$

де σ_m , σ_{mc} та σ_c – провідності металу, подвійного електричного шару та середовища, забезпечують неперервність електричних потенціалів та нормальних складників струмів на межі поділу відповідних електропровідних фаз.

Скориставшись відомими результатами [1], запишемо компоненти тензора напружень для металу:

$$\begin{aligned} \sigma_{rr} = \frac{p}{2} \left(1 - \frac{R^2}{r^2} \right) - \frac{p}{2} \left(1 - \frac{4R^2}{r^2} + \frac{3R^4}{r^4} \right) \cos 2\theta; \\ \sigma_{\theta\theta} = \frac{p}{2} \left(1 + \frac{R^2}{r^2} \right) + \frac{p}{2} \left(1 + \frac{3R^4}{r^4} \right) \cos 2\theta; \quad \sigma_{r\theta} = -\frac{p}{2} \left(1 + \frac{2R^2}{r^2} - \frac{3R^4}{r^4} \right). \end{aligned} \quad (3)$$

Враховуючи вирази (3), відносну об'ємну деформацію (дилатацію) знаходимо за формулою

$$\varepsilon_\sigma = \frac{(1 + \nu)(1 - 2\nu)}{E} (\sigma_{rr} + \sigma_{\theta\theta}) = \frac{(1 + \nu)p}{3K} \left(1 + \frac{2R^2}{r^2} \cos 2\theta \right), \quad (4)$$

де ν – коефіцієнт Пуассона; E – модуль Юнга металу.

Зокрема, зміщення електродного потенціалу на межі кругової поверхні (рис. 1) визначаємо так [5]:

$$\Delta\varphi - \Delta\varphi_0 = \gamma_\lambda p(1 + 2 \cos 2\theta), \quad (5)$$

де $\Delta\varphi_0$ – електродний потенціал, викликаний тільки електрохімічною взаємодією ненавантаженого тіла і середовища;

$$\gamma_\lambda = \frac{2\beta(1+\nu)}{3(1+4\nu)\varepsilon_0\chi_m^2} \times \frac{\sigma_m\chi_m\sigma_{mc}\chi_{mc}(1 - \operatorname{ch}\chi_{mc}\lambda) - \sigma_c\chi_c\sigma_m\chi_m\operatorname{sh}\chi_{mc}\lambda}{(\sigma_{mc}^2\chi_{mc}^2 + \sigma_c\chi_c\sigma_m\chi_m)\operatorname{sh}\chi_{mc}\lambda + \sigma_{mc}\chi_{mc}(\sigma_c\chi_c + \sigma_m\chi_m)\operatorname{ch}\chi_{mc}\lambda}. \quad (6)$$

Зауважимо, що формули (5), (6) описують складну залежність зміни електродного потенціалу від фізико-механічних та фізико-хімічних характеристик металу і середовища. Зокрема, звідси випливає, що зміна електродного потенціалу прямо пропорційно залежить від рівня й характеру дії (розтяг, стиск) прикладеного навантаження, а складник $2\cos 2\theta$ у виразі (5) свідчить про те, що вздовж кругової поверхні контакту зміщення електродного потенціалу стає від’ємним, що підтверджує появу тут анодних і катодних ділянок. Отже, якщо поверхня взаємодії металевого тіла зі середовищем не плоска, а кругова, то електродний потенціал і його розподіл уздовж поверхні змінюються.

Числові результати. На основі аналітичних розв’язків рівнянь (1), (2), (4)–(6) визначено зміщення електричних та електродного потенціалів за таких вхідних даних: $\sigma_m/\sigma_{mc} = 10^3$, $\sigma_{mc}/\sigma_c = 10^2$; $\lambda = 10^{-9}$ м; $\beta = -2 \cdot 10^{-3}$ В⁻¹; $K = E/(3(1-2\nu))$, $E = 2 \cdot 10^{11}$ МПа, $\nu = 0,3$; $R = 10$ мм; $\chi_m = 0,939 \cdot 10^9$ м⁻¹; для 1% NaCl – $\chi_{mc} = 0,826 \times 10^9$ м⁻¹, $\chi_c = 0,584 \cdot 10^7$ м⁻¹; для 0,3 – $\chi_{mc} = 0,547 \cdot 10^9$ м⁻¹, $\chi_c = 0,387 \cdot 10^7$ м⁻¹; для 0,03% – $\chi_{mc} = 0,212 \cdot 10^9$ м⁻¹, $\chi_c = 0,149 \cdot 10^7$ м⁻¹. Вважали, що інтенсивність зовнішнього навантаження $p = 120$ МПа.

Зміщення електродного потенціалу. Для його визначення використовували вихідні дані, наведені на рис. 2.

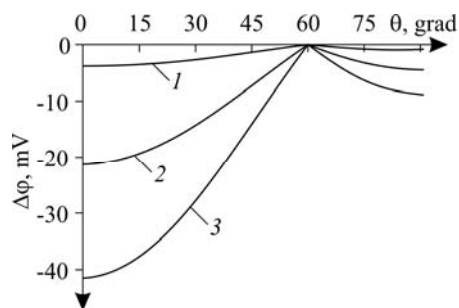


Рис. 2. Зміщення електродного потенціалу на ділянці кругового отвору від 0 до 90 grad, заповненого середовищем: 1 – 0,03% NaCl; 2 – 0,3%; 3 – 1%.

Fig. 2. Displacement of electrode potential on the circular hole area from 0 to a 90 grad filled with environment: 1 – 0.03% NaCl; 2 – 0.3%; 3 – 1%.

Виявили, що зі збільшенням вмісту іонів Na^+ та Cl^- у розчині від 0,03 до 1% розмах зміщення електродного потенціалу зростає від 3 до 42 mV. Слід також зауважити, що для довільного зусилля p напруження $\sigma_{\theta\theta}$ і зміщення електродного потенціалу рівні нулю при 60 grad (рис. 2 і 3). Це підтверджують також відомі результати [6, 7]. Через таке неоднорідне зміщення електродного потенціалу зі змінною поля деформацій уздовж контуру кругового в плані концентратора напружень виникають катодні та анодні ділянки (рис. 3), кут поділу яких відмінний від кута поділу ділянок дії напружень стиску та розтягу.

Щоб встановити координати поділу цих ділянок, розглянемо схему, подану на рис. 4. Як бачимо, за деякого, наперед невідомого кута α , поверхня кругового отвору ділиться на анодну й катодну ділянки, причому так, що анодна розташована в зоні дії максимальних напружень розтягу.

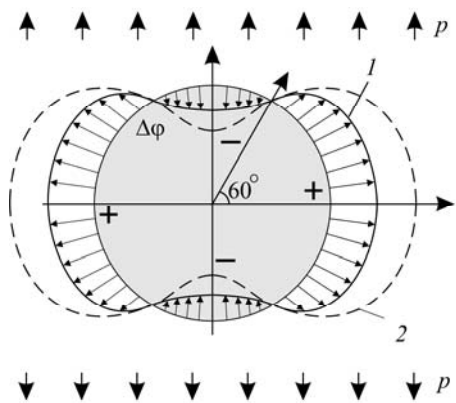


Рис. 3. Fig. 3.

Рис. 3. Характер зміщення електродного потенціалу (I) та зміни напружень (2) $\sigma_{\theta\theta}$.
 Fig. 3. Character of displacement of electrode potential (I) and change of stresses (2) $\sigma_{\theta\theta}$.

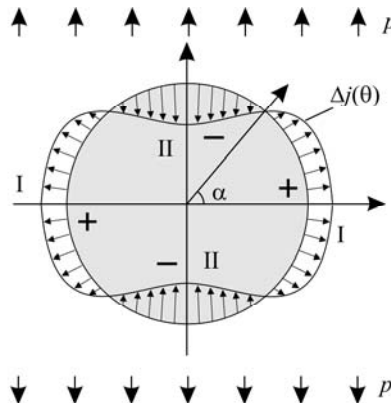


Рис. 4. Fig. 4.

Рис. 4. Зміна густини струму вздовж кругового вирізу в металевому тілі:
 I – анодна ділянка; II – катодна.

Fig. 4. Change of current density along a circular hole in a metal body:
 I – anode area; II – cathode.

Виходячи з позицій електродинаміки та вважаючи, що склад середовища в круговій у плані порожнині незмінний, запишемо співвідношення для визначення площі анодних та катодних ділянок, зумовлених напруженнями. Нехай L – серединний контур проміжкового подвійного шару. Катодні та анодні ділянки розділяє кут α . Відповідно умовою поділу на ділянки катодного й анодного впливів буде рівність

$$\Delta j(\Delta\varphi(\alpha)) = 0, \quad (7)$$

де $\Delta j(\Delta\varphi(\theta))$ – густина струму крізь поверхню подвійного шару, обумовлена механічними напруженнями [1]. Звідси

$$\Delta j(\Delta\varphi(\theta)) = \begin{cases} \frac{1}{b_a}(\Delta\varphi(\theta) - \Delta\varphi(\alpha)), & \theta \in [0, \alpha), \\ \frac{1}{b_c}(\Delta\varphi(\theta) - \Delta\varphi(\alpha)), & \theta \in (\alpha, \pi/2], \end{cases} \quad (8)$$

де b_a і b_c – відповідно анодний та катодний питомі поляризаційні опори [8].

Зауважимо, що умову (8) слід розглядати лише на ділянці від 0 до 90 grad, оскільки маємо дві осі симетрії. Тоді кут α для кругового отвору радіуса R у полярних координатах визначаємо з умови балансу виходу і входу анодних і катодних струмів [7]:

$$\int_0^\alpha \frac{\Delta\varphi(\theta) - \Delta\varphi(\alpha)}{b_a} R d\theta + \int_\alpha^{\pi/2} \frac{\Delta\varphi(\theta) - \Delta\varphi(\alpha)}{b_c} R d\theta = 0. \quad (9)$$

Рівняння (9) визначальне для встановлення точки поділу контуру на анодні та катодні ділянки, які ініціюють катодні й анодні струми, викликані, зокрема, механічними напруженнями, напруженнями від ударів, вм'ятин та інших пошкод. Його розв'язуємо числовим методом.

Встановлення кутової координати поділу анодних та катодних ділянок.

Значення параметрів b_a і b_c розраховували за відомими експериментальними результатами [9], визначаючи опір одиничної площі поверхні металу, що контактує зі середовищем. Значення поляризаційних опорів [10] під час контакту сталі X18H10T

Питомі поляризаційні опори для сталі X18H10T

Вміст іонів NaCl, mass.%	0,03	0,3	1,0
$b_c, \Omega \cdot m^2$	3,279	1,976	1,721
$b_a, \Omega \cdot m^2$	4,566	2,232	1,592

діють на металеве тіло, та вмісту іонів Na^+ та Cl^- у розчині. Побудували (рис. 5) залежність кута α від інтенсивності навантаження p для середовищ з різним вмістом іонів Na^+ та Cl^- .

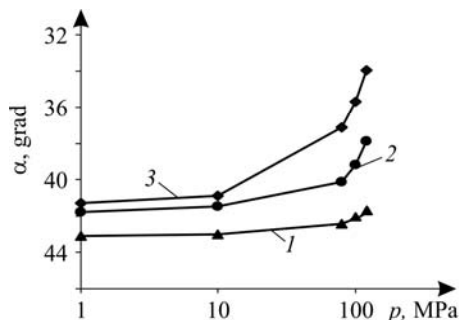


Рис. 5. Fig. 5.

Рис. 5. Зміна кута поділу катодних та анодних ділянок залежно від навантаження:
1 – 0,03% NaCl; 2 – 0,3%; 3 – 1%.

Fig. 5. Changes of the distribution angle of cathode and anode areas depending on loading:
1 – 0.03% NaCl; 2 – 0.3%; 3 – 1%.

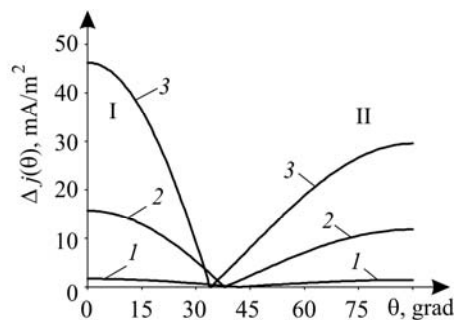


Рис. 6. Fig. 6.

Рис. 6. Характер зміни анодного та катодного струмів вздовж кругового отвору, заповненого середовищем: 1 – 0,03% NaCl, $\alpha \approx 42^\circ$; 2 – 0,3% NaCl, $\alpha \approx 39^\circ$; 3 – 1% NaCl, $\alpha \approx 33^\circ$; I – анодна ділянка; II – катодна.

Fig. 6. Character of change of anode and cathode currents along the circular hole filled with environment: 1 – 0.03% NaCl, $\alpha \approx 42^\circ$; 2 – 0.3% NaCl, $\alpha \approx 39^\circ$; 3 – 1% NaCl, $\alpha \approx 33^\circ$; I – anode area; II – cathode.

Виявили, що зі збільшенням інтенсивності навантажень анодна ділянка локалізується в зоні дії максимальних напружень розтягу, а катодна збільшується й охоплює не лише зону дії стискальних напружень, а й частину розтягнутої області кругового отвору, що пояснюють активнішим анодним процесом.

Анодні та катодні струми (рис. 6). Після підвищення електропровідності середовища додаванням до нього від 0,03 до 1% солі NaCl ділянка корозійної тривкості на круговому отворі локалізується в межах від 40 до 35 grad, причому інтенсивність розчинення зростає більш ніж на порядок.

Отже, анодні й катодні ділянки можна охарактеризувати як корозійно уражені і неурражені. Вони не збігаються зі зонами розтягу та стиску, а їх розташування залежить від інтенсивності прикладених зусиль та електропровідності середовища. Цей факт можна пояснити відмінністю електрохімічних процесів у невантаженому твердому тілі проти таких самих за сумісного впливу деформації та середовищ.

ВИСНОВКИ

Запропонований метод визначення зміщення електродного потенціалу під впливом напружено-деформованого стану дає можливість виявити кількісний взаємозв'язок поля механічних напружень із локальним розподілом зміщень електродних потенціалів та густин корозійних струмів у металі з концентратора-

із середовищем з різними вмістами NaCl наведено у таблиці.

Задовольнивши інтегральну умову (9), встановили залежності кута α від зусиль інтенсивності p , що

ми напружень, заповненими середовищем. На поверхнях неоднорідно здеформованого металевого тіла, що контактує зі середовищем, виявлено анодні та катодні ділянки, що важливо для прогнозування розташування потенційно небезпечних для корозійного ураження ділянок, оскільки анодні процеси, на відміну від катодних, руйнуватимуть поверхню металу шляхом електрохімічного розчинення. Тому можемо класифікувати поверхню анода як корозійно уражену, а катода – як неуряжену. Але це не відповідає їх поділу на поверхні розтягу та стиску, а залежить від прикладених зусиль та електропровідності середовища. З підвищенням електропровідності середовища додаванням до нього від 0,03 до 1% солі NaCl ділянка корозійного руйнування локалізується в межах від 40 до 35 grad.

РЕЗЮМЕ. Аналітично встановлено кількісний зв'язок між механічними напруженнями та локальним розподілом зміщених електродних потенціалів і густоти корозійних токів в металі з круговим концентратором напружень, заповненому середовищем. Проаналізовано залежність розміру катодних і анодних ділянок від прикладених зусиль і концентрації іонів Na^+ і Cl^- в середовищі. Визначено межі катодних і анодних ділянок на поверхні кругового отвору.

SUMMARY. Quantitative relationship between mechanical stress field with local distribution of displacements of electrode potentials and corrosion currents density in the metal with the circular stress concentrator, filled with corrosive environment, is analytically determined. Dependence of cathode and anodic areas dimensions on the applied forces and content of Na^+ and Cl^- ions in the environment is analysed. The boundaries of cathode and anodic areas are determined on the circular hole surface.

1. Мухоморов Н. И. Некоторые основные задачи математической теории упругости. – М.: Наука, 1966. – 707 с.
2. Бурак Я. Й., Галапац Б. П., Гнідець Б. М. Фізико-механічні процеси в електропровідних тілах. – К.: Наук. думка, 1978. – 232 с.
3. Стацук М. Г. Оцінка впливу пружної деформації на електродний потенціал металевого циліндра в середовищі // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2000. – 36, № 1. – С. 47–50. (Stashchuk M. H. Analysis of the Influence of Elastic Deformation on the Electrode Potential of a Metal Cylinder in a Medium // Materials Science. – 2000. – 36, № 1. – P. 54–59.)
4. Стацук М. Г. Визначення електродного потенціалу та струмів корозії уздовж поверхонь концентраторів напружень // Механіка руйнування і міцність конструкцій: у 3-х т. / За заг. ред. В. В. Панасюка. – Львів: Каменяр, 1999. – Т. 2. – С. 213–219.
5. Стацук М. Г. Врахування впливу середовища в оцінюванні експлуатаційної здатності металевих виробів // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2012. – 48, № 6. – С. 60–66.
6. Горюпацький В. Г., Стацук М. Г., Коваленко Р. В. Залежність зміни електродного потенціалу на контурі заповненого корозійним середовищем кругового дефекту металічної пластини від навантаження // Машинознавство. – 2000. – № 3. – С. 33–37.
7. Стацук М. Г. Катодні та анодні ділянки, зінційовані напруженнями на межі еліптичного отвору зі середовищем // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2010. – 46, № 4. – С. 60–68. (Stashchuk M. H. Stress-Induced Cathodic and Anodic Regions on the Boundary between an Elliptic Hole and a Medium // Materials Science. – 2010. – 46, № 4. – P. 493–504.)
8. Дмитрах І. М., Панасюк В. В. Вплив корозійних середовищ на локальне руйнування металів біля концентраторів напружень. – Львів: Фіз.-мех. ін-т ім. Г. В. Карпенка НАН України, 1999. – 341 с.
9. Оцінка розвитку локалізованих корозійних пошкоджень зварених труб елементів пароводяного тракту ТЕС / І. М. Дмитрах, О. Л. Білий, Б. І. Колодій, Р. Л. Лещак // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2006. – 42, № 4. – С. 17–25. (Dmytrakh I. M., Bilyi O. L., Kolodii B. I., and Leshchak R. L. Investigation of the Development of Localized Corrosion-Induced Defects of Welded Pipes of Elements of the Water–Steam Channels of Thermal Electric Power Plants // Materials Science. – 2006. – 42, № 4. – P. 440–450.)
10. Стацук М. Г., Малик О. М. Розрахунок електродного потенціалу біля зварного шва в розчині NaCl // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2006. – 42, № 5. – С. 35–40. (Stashchuk M. H. and Malyk O. M. Evaluation of the electrode potential near the weld in NaCl solutions // Materials Science. – 2006. – 42, № 5. – P. 607–614.)

Одержано 28.01.2013