

УДК 620.191.22

ВРАХУВАННЯ ВПЛИВУ СЕРЕДОВИЩ В ОЦІНЮВАННІ ЕКСПЛУАТАЦІЙНОЇ ЗДАТНОСТІ МЕТАЛЕВИХ ВИРОБІВ

М. Г. СТАЩУК

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

Наведено результати аналітичних досліджень взаємодії навантаженого матеріалу з робочим середовищем у порах та щілинах. Встановлено, що механічні та фізико-хімічні ефекти, які виникають під час взаємодії із зовнішнім електропровідним середовищем, викликають перерозподіл електричних зарядів, що може призвести до похибок у результатах діагностування експлуатаційної здатності металевих виробів. Щоб уникнути цього, запропоновано спосіб, який враховує реальні робочі умови.

Ключові слова: *діагностування конструкційних матеріалів, навантажене металеве тіло з дефектом; зміщення електричних та електродного потенціалів; подвійний електричний шар, анодний та катодний струми.*

Електрохімічна корозія – один із найсуттєвіших і найпоширеніших чинників, що впливають на ефективність використання конструкційних матеріалів та їх довговічність у заданих умовах експлуатації. Вона виникає внаслідок порушення термодинамічної тривкості металу в корозивному середовищі і є гетерогенною електрохімічною реакцією електролізу (води, водних розчинів солей, кислот, лугів тощо) з металом. Електрохімічна взаємодія середовища з металом посилюється, якщо підвищується енергетичний рівень частинок середовища або кристалічної ґратки металу, наприклад, в результаті дії механічного напруження. Крім того, середовище, проникаючи у поверхневі дефекти (тріщини, раковини, порожнини, пітинги тощо), змінює статичну і втомну міцність матеріалу.

Це все спотворює результати діагностування інженерних конструкцій. Оскільки діагностують за умов одночасної дії електромагнетного та температурного полів, агресивних чинників робочого середовища, механічних навантажень тощо, то виникає потреба у таких засобах, які б враховували вплив зовнішніх факторів як на об'єкт діагностування, так і на сам засіб.

Щоб отримати адекватні результати, слід оперувати відповідним математичним апаратом, який би якнайповніше і якнайточніше враховував вплив робочих умов експлуатації під час діагностування інженерних конструкцій.

Математична модель. Запропоновано [1–11] математичну модель та відповідну методику, які дають можливість оцінювати результати діагностування фізико-механічних властивостей металу з урахуванням фізико-хімічних характеристик зовнішнього середовища.

У математичних моделях аналітичного дослідження корозійних процесів на поверхнях використовують формулу Батлера–Фольмера [12], за якою визначають густину результуючого струму у нерівноважному електродному процесі. Під час обчислення струмів корозії можна застосувати закони Фарадея для визначення швидкості електрохімічної корозії, а також маси кородованого металу, що є основою для оцінювання й прогнозування довговічності та несучої здатності металевих виробів, конструкцій тощо (рис. 1).

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



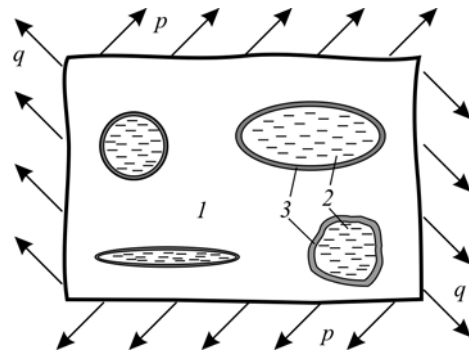
Рис. 1. Оцінювання та прогнозування міцності, несучої здатності та довговічності металевих конструкцій під час експлуатації.

Fig. 1. Estimations and prediction of strength, carrying ability and durability of metal structures in operation conditions.

Такий підхід дає можливість врахувати дію механічного навантаження, а також різноманітні неоднорідності та дефекти (порожнини, раковини, пітинги, щілини тощо) на поверхні та в об'ємі матеріалу, які є концентраторами напружень та місцями найбільш імовірного руйнування деталей машин та конструкцій (рис. 2).

Рис. 2. Навантажене металеве тіло (1) з дефектами, заповненими середовищем (2) (3 – подвійний електричний шар).

Fig. 2. A loaded metal body (1) with defects filled with environment (2) (3 – double electric layer).



Формула Батлера–Фольмера передбачає обчислення зміщення електродного потенціалу $\Delta\varphi$ залежно від електричних потенціалів металу φ_m та розчину φ_c на межі їх контакту. Вихідною для побудови відповідних крайових задач є система рівнянь Максвелла для електромагнетного поля. Визначаючи розподіл електричного потенціалу φ_m у напруженому електропровідному неферромагнетному тілі, використовують модель бездомішкового електропровідного твердого тіла, в якій домінують процеси деформації та перерозподілу електричних зарядів [13]:

$$\nabla^2\varphi_m = \chi_m^2\varphi_m + \beta K \varepsilon_\sigma / \varepsilon_0 \quad (\chi_m^2 = \rho_m C_m / \varepsilon_0), \quad (1)$$

де ∇^2 – оператор Лапласа; C_m , ρ_m – питома електроємність та густина металу; ε_0 – діелектрична стала; β і K – електрострикційний коефіцієнт і модуль об'ємного розширення; ε_σ – дилатація (відносне об'ємне розширення) елемента тіла [14].

Розподіл електричного потенціалу φ_c в електроліті розраховували за рівнянням Дебая і Гюккеля [12]:

$$\nabla^2\varphi_c = \chi_c^2\varphi_c \quad (\chi_c^2 = e^2 \sum z_i^2 n_i / (kT \varepsilon \varepsilon_0)), \quad (2)$$

де ε – відносна діелектрична проникливість середовища; ez_i – заряд i -го сорту іонів; n – кількість зарядів; k – стала Больцмана; T – абсолютна температура.

У момент контакту між металом і електролітом обмін іонами відбувається переважно в якомусь одному напрямку. В результаті з'являється надлишок частинок одного знака з одного боку від межі контакту та їх брак – з іншого, що призводить до виникнення подвійного електричного шару, а отже, появи різниці потенціалів. Електричний потенціал φ_{mc} у подвійному електричному шарі визначають, розв'язуючи рівняння Пуассона–Больцмана [12]:

$$\nabla^2 \varphi_{mc} = \chi_{mc}^2 \varphi_{mc} \quad (\chi_{mc}^2 = 2F^2 I / (\varepsilon_{mc} RT)), \quad (3)$$

де F – число Фарадея; I – іонна сила розчину, виражена за теорією розчинів Дебая–Гюккеля; ε_{mc} – відносна діелектрична проникливість подвійного електричного шару; $R = kN_A$ (N_A – число Авогадро).

Граничні умови крайової задачі для визначення розподілів електричних потенціалів φ_m , φ_{mc} , φ_c впливають з рівнянь електродинаміки, згідно з якими на лінії контакту електропровідних фаз повинна виконуватись умова неперервності нормальних складників струмів та самих електричних потенціалів у цих фазах [15]. Тобто на межі контакту метал–подвійний електричний шар мають виконуватись умови

$$\sigma_m \partial \varphi_m / \partial n = \sigma_{mc} \partial \varphi_{mc} / \partial n, \quad \varphi_m = \varphi_{mc}, \quad (4)$$

а на межі контакту подвійний електричний шар–середовище –

$$\sigma_{mc} \partial \varphi_{mc} / \partial n = \sigma_c \partial \varphi_c / \partial n, \quad \varphi_{mc} = \varphi_c \quad (5)$$

($\partial/\partial n$ – похідна по нормалі до межі; σ_m , σ_{mc} , σ_c – електропровідності металу, подвійного електричного шару та приведена електропровідність середовища). Співвідношення (1)–(3) з умовами (4), (5) складають повну систему рівнянь крайової задачі для визначення електричних потенціалів у металі, подвійному електричному шарі та середовищі.

Результати аналізу та обчислень. Отримано [1–7, 11] співвідношення для кількісного оцінювання електричних потенціалів у металевих тілах, середовищі, що контактує з ними, а також уздовж плоских поверхонь поділу тіл і середовища та в околі концентраторів напружень кругової форми залежно від рівня прикладеного навантаження. Зокрема, зміщення електродного потенціалу на межі плоскої поверхні взаємодії металу й середовища (рис. 3), викликане однобічними статичними навантаженнями інтенсивності p , обчислюють за формулою

$$\Delta\varphi - \Delta\varphi_0 = \gamma_h p, \quad (6)$$

а на межі кругової поверхні (рис. 4) – за виразом

$$\Delta\varphi - \Delta\varphi_0 = \gamma_h p (1 + \cos 2\theta), \quad (7)$$

де $\Delta\varphi_0$ – електродний потенціал, зумовлений електрохімічною взаємодією тіла і середовища;

$$\gamma_h = \frac{2\beta(1+\nu)}{3(1+4\nu)\varepsilon_0\chi_m^2} \times \frac{\sigma_m\chi_m\sigma_{mc}\chi_{mc}(1-ch\chi_{mc}h) - \sigma_c\chi_c\sigma_m\chi_msh\chi_{mc}h}{(\sigma_{mc}^2\chi_{mc}^2 + \sigma_c\chi_c\sigma_m\chi_m)sh\chi_{mc}h + \sigma_{mc}\chi_{mc}(\sigma_c\chi_c + \sigma_m\chi_m)ch\chi_{mc}h}. \quad (8)$$

Тут ν – коефіцієнт Пуассона металу; h – товщина подвійного електричного шару; θ – центральний кут розташування точки на круговій поверхні, який відраховують від напрямку, перпендикулярного до напрямку дії навантажень.

Встановлено складну залежність зміни електродного потенціалу від фізико-механічних характеристик металу та фізико-хімічних середовища. З виразу (6),

зокрема, впливає, що його зміна прямо пропорційно залежить від рівня й характеру дії (розтяг, стиск) прикладеного навантаження, а складник $\cos 2\theta$ у виразі (7) свідчить про те, що вздовж колової поверхні контакту електродний потенціал змінює знак з “+” на “-”, спричиняючи появу тут анодних і катодних ділянок. Густина анодного й катодного струмів, викликаних механічними напруженнями, можна обчислити за формулами

$$j_a(\theta) = \frac{\gamma_h P}{b_a} (1 + 2 \cos 2\theta), \quad j_k(\theta) = \frac{\gamma_h P}{b_c} (1 + 2 \cos 2\theta),$$

де b_a, b_c – питомі поляризаційні опори анодного та катодного процесів відповідно (для плоскої поверхні $\theta = 0$). Отже, механічні навантаження, викликаючи появу анодних і катодних ділянок вздовж поверхні контакту металу й середовища, спотворюють результати вимірювання (діагностики). Іншими словами, форма уявної поверхні контакту, отримувана за допомогою виміральної чи діагностичної системи, може не відповідати дійсній.

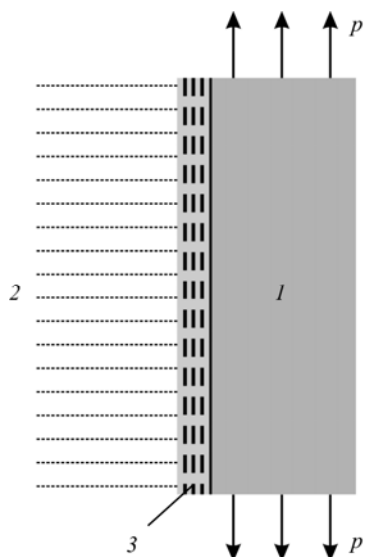


Рис. 3. Fig. 3.

Рис. 3. Металеve тіло (1) у робочому середовищі (2), навантажене зусиллями інтенсивності p (3 – подвійний електричний шар).

Fig. 3. A metal body (1) in working environment (2) loaded with forces p (3 – double electric layer).

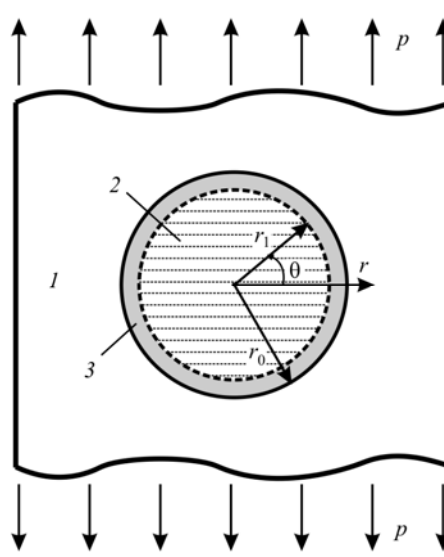


Рис. 4. Fig. 4.

Рис. 4. Металеve тіло із круговим отвором, заповненим середовищем, під дією навантаження p : 1 – метал; 2 – зовнішнє електропровідне середовище; 3 – подвійний електричний шар.

Fig. 4. A metal body with a circular hole filled with environment under action of load p : 1 – metal; 2 – external electric conducting environment; 3 – double electric layer.

Крім того, як відомо [1–11], значення електродного потенціалу суттєво залежать від геометричної форми поверхні контакту металу й середовища. Вздовж плоскої за одних і тих самих умов вони відповідають середньому арифметичному значенню алгебричної суми його зміни в анодній (при $\theta = 0$) і катодній (при $\theta = \pi/2$) ділянках поверхні колового отвору. Водночас для еліптичного отвору за співвідношення півосей $a/b = 7$ електродний потенціал у зоні концентрації напружень (тобто у вершині еліпса) змінюється швидше в 5 разів, ніж в околі анодної ділянки колового отвору. Аналітичними дослідженнями також виявлено [4, 10],

що зі збільшенням відношення електропровідностей середовища і металу електродний потенціал зростає (табл. 1–3).

Таблиця 1. Зміщення електродного потенціалу на межі плоскої поверхні взаємодії металу й середовища під дією на метал статичного розтягального навантаження p

Електропровідність середовища σ_c, S	$\Delta\phi$	
	мідь, $p = 23,5 \text{ МПа}$	сталь, $p = 68,6 \text{ МПа}$
$\sigma_m \cdot 10^{-8}$	$4,326 \cdot 10^{-4} \text{ V}$	$1,261 \cdot 10^{-3} \text{ V}$
$\sigma_m \cdot 10^{-6}$	$4,326 \cdot 10^{-4} \text{ V}$	$1,261 \cdot 10^{-3} \text{ V}$
$\sigma_m \cdot 10^{-4}$	$4,327 \cdot 10^{-4} \text{ V}$	$1,262 \cdot 10^{-3} \text{ V}$
$\sigma_m \cdot 10^{-2}$	$4,447 \cdot 10^{-4} \text{ V}$	$1,300 \cdot 10^{-3} \text{ V}$

Таблиця 2. Зміщення електродного потенціалу в околі колового отвору в навантаженому мідному тілі, $p = 23,5 \text{ МПа}$

$\theta, \text{ grad}$	$\Delta\phi$			
	$\sigma_c = \sigma_m \cdot 10^{-8}, S$	$\sigma_c = \sigma_m \cdot 10^{-6}, S$	$\sigma_c = \sigma_m \cdot 10^{-4}, S$	$\sigma_c = \sigma_m \cdot 10^{-2}, S$
0	$1,305 \cdot 10^{-3} \text{ V}$	$1,305 \cdot 10^{-3} \text{ V}$	$1,305 \cdot 10^{-3} \text{ V}$	$1,347 \cdot 10^{-3} \text{ V}$
30	$8,702 \cdot 10^{-4} \text{ V}$	$8,702 \cdot 10^{-4} \text{ V}$	$8,704 \cdot 10^{-4} \text{ V}$	$8,981 \cdot 10^{-4} \text{ V}$
60	$-1,484 \cdot 10^{-11} \text{ V}$	$-1,484 \cdot 10^{-11} \text{ V}$	$-1,484 \cdot 10^{-11} \text{ V}$	$-1,532 \cdot 10^{-11} \text{ V}$
90	$-4,351 \cdot 10^{-4} \text{ V}$	$-4,351 \cdot 10^{-4} \text{ V}$	$-4,352 \cdot 10^{-4} \text{ V}$	$-4,490 \cdot 10^{-4} \text{ V}$

Таблиця 3. Зміщення електродного потенціалу в околі колового отвору в навантаженому сталевому тілі, $p = 68,6 \text{ МПа}$

$\theta, \text{ grad}$	$\Delta\phi$			
	$\sigma_c = \sigma_m \cdot 10^{-8}, S$	$\sigma_c = \sigma_m \cdot 10^{-6}, S$	$\sigma_c = \sigma_m \cdot 10^{-4}, S$	$\sigma_c = \sigma_m \cdot 10^{-2}, S$
0	$3,784 \cdot 10^{-3} \text{ V}$	$3,784 \cdot 10^{-3} \text{ V}$	$3,786 \cdot 10^{-3} \text{ V}$	$3,911 \cdot 10^{-3} \text{ V}$
30	$2,523 \cdot 10^{-3} \text{ V}$	$2,523 \cdot 10^{-3} \text{ V}$	$2,524 \cdot 10^{-3} \text{ V}$	$2,607 \cdot 10^{-3} \text{ V}$
60	$-5,408 \cdot 10^{-11} \text{ V}$	$-5,408 \cdot 10^{-11} \text{ V}$	$-5,410 \cdot 10^{-11} \text{ V}$	$-5,590 \cdot 10^{-11} \text{ V}$
90	$-1,261 \cdot 10^{-3} \text{ V}$	$-1,261 \cdot 10^{-3} \text{ V}$	$-1,620 \cdot 10^{-3} \text{ V}$	$-1,303 \cdot 10^{-3} \text{ V}$

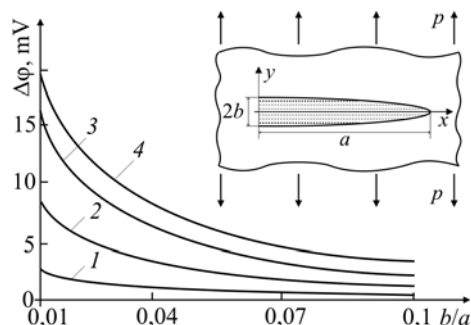


Рис. 5. Зміщення електродного потенціалу у вершині витягнутого еліпса залежно від співвідношення його півосей b/a та концентрації NaCl: 1 – 0,03%; 2 – 0,3; 3 – 1; 4 – 3.

Fig. 5. Displacement of electrode potential at the elongated ellipse apex depending on an axes ratio b/a and NaCl concentration: 1 – 0.03% NaCl; 2 – 0.3; 3 – 1; 4 – 3.

Підтверджують висновок про залежність результатів оцінювання експлуатаційної здатності інженерних конструкцій від фізико-хімічних характеристик середовища та металу також дані досліджень зміни електродного потенціалу, коли

межею контакту є поверхня, поперечний розріз якої має вигляд “витагнутого” еліпса [6, 11]. Побудовано (рис. 5) графіки залежності зміщення електродного потенціалу у вершині такого еліпса від співвідношення півосей b/a та концентрації середовища C_{NaCl} ($a = 7 \cdot 10^{-3}$ м, $p = 1,8$ МПа, $\varepsilon_{\sigma} = 0,2\%$).

Отже, під час взаємодії поверхні навантаженого металевого тіла з середовищем різної активності електродний потенціал більше змінюється за меншого співвідношення півосей еліпса і може становити до ≈ 20 mV.

ВИСНОВКИ

Наведені результати досліджень та обчислень свідчать про таке:

– засоби діагностування, в яких використовують металеві елементи пристроїв, що взаємодіють з зовнішнім середовищем, в одних і тих самих робочих умовах, і в одному й тому ж середовищі можуть генерувати різні електричні сигнали, якщо ці елементи виготовлені з різних металів;

– один і той самий засіб діагностування в одному й тому ж середовищі, але під дією різних робочих умов (наприклад, різних механічних навантажень) може генерувати різні електричні сигнали;

– засоби діагностування, де використовують виготовлені з металу елементи, що взаємодіють з зовнішнім середовищем, в одних і тих самих робочих умовах і в одному й тому ж середовищі можуть генерувати різні електричні сигнали, якщо робочі поверхні цих елементів мають різну геометричну форму;

– засоби діагностування в різних робочих умовах і середовищах можуть генерувати однаковий електричний сигнал.

Оскільки сучасні засоби діагностування зазвичай містять обчислювальні блоки, то у програмному забезпеченні, яке реалізує математичну модель окремого засобу, потрібно передбачити можливість обчислення та врахування зміни електродного потенціалу, спричиненої електрохімічною взаємодією робочої поверхні складників засобу зі середовищем.

Встановлено, що фізико-механічні та фізико-хімічні ефекти, яким відповідають зміни параметрів під час взаємодії металу з зовнішнім електропровідним середовищем і які викликають перерозподіл носіїв електричних зарядів, можуть впливати на результати діагностування експлуатаційної здатності металевих виробів. Тому доцільно у програмному забезпеченні засобів діагностування враховувати взаємодію поверхні металевих виробів з зовнішнім електропровідним середовищем.

РЕЗЮМЕ. Приведены результаты аналитических исследований взаимодействия нагруженного материала с рабочей средой в порах и щелях. Установлено, что механические и физико-химические эффекты, возникающие при взаимодействии с внешней электропроводной средой, вызывают перераспределение электрических зарядов, что может сказаться на результатах диагностики эксплуатационной способности металлических изделий. Для избежания этого предложен способ, учитывающий реальные рабочие условия.

SUMMARY. Results of analytical investigations of the interaction of the loaded material with working environment in pores and flaws are presented. It is established that mechanical and physicochemical effect, arising during interaction with outer electric conducting environment, cause redistribution of electric charges, which may have effect on the diagnostic results of operation ability of metal products. The method for preventing this with the account of real working conditions is proposed.

1. Стацук М. Г. Визначення електродного потенціалу та струмів корозії уздовж поверхонь концентраторів напружень // Механіка руйнування матеріалів і міцність конструкцій: у 3-х т. / Під заг. ред. В. В. Панасюка. – Львів: Каменяр, 1999. – Т. 2. – С. 213–219.
2. 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.*)
3. *Стащук М. Г.* Електродний потенціал на межі “напружений метал–середовище” // Проблеми корозії та корозійного захисту матеріалів. – 2000. – № 1. – С. 222–225.
 4. *Горопацький В. Г., Стащук М. Г.* Зміна електродного потенціалу вздовж поверхні взаємодії деформованого металевого тіла з електролітом // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2005. – 41, № 3. – С. 41–50.
(*Horopats'kyi V. H. and Stashchuk M. H. Variation of the Electrode Potential along the Surface of Interaction of Deformed Metallic Body with Electrolyte // Materials Science. – 2005. – 41, № 3. – P. 324–336.*)
 5. Аналітичне визначення впливу пружних деформацій на електродні потенціали біля плоских поверхонь металевих тіл / В. Г. Горопацький, І. М. Дмитрах, М. Г. Стащук, Р. В. Коваленко // Діагностика, довговічність та реконструкція мостів і будівельних конструкцій. – 2001. – № 3. – С. 61–76.
 6. *Стащук М. Г., Горопацький В. Г., Малик О. М.* Моделювання заповненої середовищем тріщиноподібної порожнини витягнутим еліпсом // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2006. – 42, № 6. – С. 81–85.
(*Stashchuk M. H., Horopats'kyi V. H., and Malyk O. M. Modeling of a Cracklike Hollow Filled with Medium by an Elongated Ellipse // Materials Science. – 2006. – 42, № 6. – P. 808–813.*)
 7. *Горопацький В. Г., Кричевець О. М., Стащук М. Г.* Математична модель для визначення впливу робочих умов на достовірність результатів вимірювання // Укр. метрологічний журн. – 2006. – № 3. – С. 20–24.
 8. *Стащук М. Г., Малик О. М.* Розрахунок залишкового ресурсу трубного елемента з концентратором напружень, що розвивається шляхом електрохімічного розчинення // Машинознавство. – 2007. – № 8. – С. 3–7.
 9. *Визначення розподілу струмів корозії в околі комбінованого зварного з'єднання за умови контакту із середовищем / Я. Д. Онищак, І. В. Ріпей, М. Г. Стащук, О. М. Малик // Энергетика и электрификация. – 2008. – № 3. – С. 13–17.*
 10. *Стащук М. Г.* Оцінка зміщення електродного потенціалу металу за чистого згину балкового зразка в середовищі / М. Г. Стащук, І. М. Дмитрах, М. І. Дорош, Р. Л. Лещак // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2008. – 44, № 5. – С. 85–92.
(*Evaluation of the shift of the electrode potential for the metal of a beam specimen subjected to pure bending in a medium / M. H. Stashchuk, I. M. Dmytrakh, M. I. Dorosh, R. L. Leshchak // Materials Science. – 2008. – 44, № 5. – P. 683–692.*)
 11. *Стащук М. Г.* Розрахунок катодних та анодних ділянок, зініційованих полем напружень на межі еліптичного отвору із середовищем // Там же. – 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.*)
 12. *Антропов Л. І.* Теоретична електрохімія. – К.: Либідь, 1993. – 544 с.
 13. *Бурак Я. Й., Галапац Б. П., Гнідець Б. М.* Фізико-механічні процеси в електропровідних тілах. – К.: Наук. думка, 1978. – 232 с.
 14. *Мухелишвили Н. И.* Некоторые основные задачи математической теории упругости. – М.: Наука, 1966. – 707 с.
 15. *Иосель Ю. Я., Кленов Г. Э.* Математические методы расчета электрохимической коррозии и защиты металлов: Справ. изд. – М.: Металлургия, 1984. – 272 с.

Одержано 06.11.2012