

Обмен опытом

Exchange of Experience

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-8-43-46>**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ НА ЛОКАЛЬНЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ МЕТАЛЛОВ И СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

© Андрей Вячеславович Лупачев*, Сергей Кириллович Павлюк

ООО «СМИТ-Ярцево»; Россия, 215801, Смоленская обл., г. Ярцево, ул. Кузнецова 56; *e-mail: lupachev_av@mail.ru

*Статья поступила 27 августа 2018 г. Поступила после доработки 23 мая 2019 г.
Принята к публикации 27 мая 2019 г.*

Разработаны методика и установка для определения электродных потенциалов на локальных участках поверхностей металлов и сварных соединений. Особенность методики и конструкции установки — подвод электролита к металлической поверхности за счет капиллярного эффекта фитиля из волоконного материала (электрод сравнения — проволока из золота). Сочетание капиллярного подвода электролита с электродом малого диаметра позволяет измерять электродные потенциалы на малых (вплоть до структурных составляющих) площадях. При этом значения потенциалов фиксируются локально и в непрерывном временном режиме. Для наблюдения за расположением электрода и измерением электродных потенциалов установка снабжена видеокамерой, что дает возможность рассматривать изображение на мониторе в увеличенном масштабе. С помощью предлагаемых методики и установки электродные потенциалы можно определять на поверхностях металлических материалов, обладающих электрохимической неоднородностью, а также решать производственные и научные задачи: оценивать коррозионную стойкость материалов и электрохимическую неоднородность структурных составляющих, прогнозировать сроки службы металлических конструкций, моделировать технологии сварки и пайки сталей с металлическими антикоррозионными покрытиями, определять коррозионные свойства изделий, бывших в эксплуатации, для прогнозирования остаточного ресурса и др.

Ключевые слова: металлы; сварные соединения; коррозия; электродные потенциалы; измерение электродных потенциалов; локальность измерения; коррозионная стойкость; экспериментальные исследования.

DETERMINATION OF ELECTRODE POTENTIALS ON LOCAL METALS SURFACES AND WELDED JOINTS

© Andrei V. Lupachev*, Sergei K. Pavlyuk

SMIT-Yartsevo, ul. Kuznetsova 56, Yartsevo, Smolensk obl., 215801, Russia; *e-mail: lupachev_av@mail.ru

Received August 27, 2018. Revised May 23, 2019. Accepted May 27, 2019.

A method and installation for measuring electrode potentials on the local areas of metal surfaces and welded joints are developed. The special of the method and design of the installation is the supply of electrolyte to the metal surface due to the capillary effect of the wick made of fiber material. A gold wire was chosen as a reference electrode. Combination of the capillary supply of the electrolyte and electrode of small diameter provides measuring of the electrode potentials on rather small (up to structural components) surface areas. Change in the electrode position and electrode potential recorded in continuous mode can be visualized and scaled-up on a computer display. The developed procedure provides determination of the electrode potentials on the surfaces of metal materials with electrochemical heterogeneity and can be used to assess the corrosion resistance of materials; electrochemical heterogeneity of the structural components; forecast the service life of the metal structures; simulate the technologies of welding and soldering steel with metal corrosion coatings with a minimal damage to the protective coating and determine the corrosion properties of the products in service to predict their residual life.

Keywords: metals; welded joints; corrosion; electrode potentials; measurement of electrode potentials; locality of measurement; corrosion resistance; experimental studies.

Введение

Электродный потенциал металла в жидкой электропроводящей среде — одна из характеристик его коррозионной стойкости, он зависит от состава металла и его структуры.

Электродный и стандартный электродный потенциалы относительно легко определяются, если площадь измерения достаточно большая. Однако при измерении на отдельных локальных участках металла или структурных составляющих появляются трудности, связанные как с соотношением размеров площади измерения и электродов сравнения, так и подводом коррозионно-активной жидкости к участкам металлической поверхности (например, к участкам зоны термического влияния сварного или паяного соединения).

Сварные соединения обладают химической, структурной, механической и геометрической неоднородностями, которые интенсифицируют процессы коррозии. Коррозионную стойкость соединений оценивают, определяя электродные потенциалы на шве и участках зоны термического влияния. Полученная таким образом топография потенциалов характеризует стойкость сварного соединения к электрохимической коррозии и позволяет прогнозировать поведение металлических конструкций при эксплуатации.

Цель работы — разработка методики и установки для измерения электродных потенциалов на отдельных локальных участках или структурных составляющих металла.

Методика и оборудование

В измерительных установках электролит к поверхности измерения электродного потенциала может подаваться различными способами [1] (рис. 1). Поскольку образец помещается в коррозионно-активную жид-

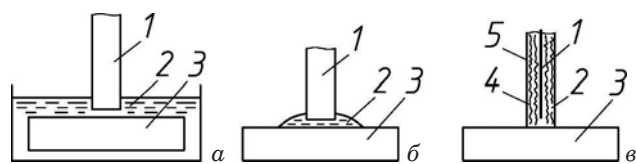


Рис. 1. Схема подачи электролита к поверхности измерения электродного потенциала: а — погружением образца в расплав; б — нанесением на поверхность металла капли электролита; в — капиллярным способом через торец фитиля; 1 — электрод сравнения; 2 — электролит; 3 — исследуемый металл; 4 — волокнистый материал; 5 — трубка

Fig. 1. Methods of electrolyte supply to the surface of the electrode potential measurement: а — immersion of the sample into the melt; б — application of the electrolyte droplet to the metal surface; в — capillary electrolyte supply through the surface of the wick end (1 — reference electrode; 2 — electrolyte; 3 — metal under study; 4 — fiber material; 5 — tube)

кость, поэтому определить электродный потенциал на малой площади затруднительно, используют капельный способ подвода электролита.

Топографию гальванических полей с использованием капельной подачи электролита исследуют, измеряя электрохимические потенциалы в поперечном сечении сварного соединения [2]. При нанесении капли электролита на образец жидкость может растекаться по поверхности, стекать со смоченных криволинейных участков. При этом возникают определенные трудности в обеспечении нужных размеров капли, что сказывается на точности проводимых определений.

Электродные потенциалы измеряли с помощью установки, предусматривающей подвод электролита капиллярным способом через фитиль и имеющей особую конструкцию электродного узла [3]. Предлагаемый подход предполагал использование микрокапиллярной измерительной ячейки, состоящей из электрода сравнения и фитиля, помещенных в пластмассовую прозрачную трубку из диэлектрического полимерного материала. Ее внутренний диаметр находился в пределах 2 – 6 мм (в зависимости от площади измерения электродного потенциала).

Основные показатели, учитываемые при выборе материала электрода: минимальное взаимодействие электрода с агрессивной средой и величина разности потенциалов в паре электрод — исследуемый металл. Учитывали также возможность его многократного использования без специальной подготовки и необходимость сохранения прочности при уменьшении площади поперечного сечения. Из золота, платины, серебра и меди максимальной разностью потенциалов с исследуемыми стальными изделиями обладает золото. Далее в ряду электродных потенциалов находятся платина, серебро, медь. Поэтому предпочтение отдали электроду из золота.

Диаметр электрода согласуется с площадью места измерения электродного потенциала на металлической поверхности. Уменьшения площади измерения можно добиться, используя электроды меньшего диаметра. Так, диаметр $d_{\min} = 0,002$ мм сопоставим с размерами зерна стали [4].

Подвод электролита в зону измерения основан на капиллярном эффекте смачивания фитиля жидкостью. Для фитиля подходят материалы, нейтральные по отношению к коррозионно-активным жидкостям: стекловолно, пропилен, лавсан или полиэстер. Использовали фитиль, выполненный из пучка нитей стекловолно.

Электродвижущая сила, которая измеряется с помощью электродной ячейки, образованной поверхностью металла и электродом из золота, равна сумме абсолютных значений электродных потенциалов исследуемой поверхности и электрода

сравнения. Разница между этой величиной и стандартным электродным потенциалом золота (+1,69 В) дает значение искомого электродного потенциала.

В качестве электролита в установке использовали жидкость, в которой будет эксплуатироваться изделие, или стандартный электролит (3 %-й раствор NaCl и дистиллированная вода). Схема и общий вид установки для измерения электродных потенциалов на поверхностях металлов и сварных соединений с геометрической, структурной и химической неоднородностями показаны на рис. 2.

Электродные потенциалы определяли следующим образом. Исследуемый металлический образец 22 через изолирующую прокладку 21 размещали на координатном столике 18, расположенном на платформе 17, и подключали к контактному проводу милливольтметра 16. Электродный узел перемещали к образцу, грузом 6 нагружали площадку 5. Электрод сравнения 1 посредством устройства 14 для вертикального перемещения по штативу 11 электродного узла перемещали к поверхности образца и фиксировали на расстоянии $h = 1,2 \pm 0,2$ мм от места контакта электролита с образцом, что позволяло избежать коротких замыканий в измерительной электрической цепи. Из расположенной на устройстве 12 емкости 10 для электролита по трубке 8 через кран 7 электролит 9 по волокнистому материалу 3, помещенному в гибкую трубку 2, попадал в зону контакта электрода сравнения с образцом. Электродный потенциал между местом контакта на образце и электродом сравнения измеряли цифровым милливольтметром 16 с высоким сопротивлением (более 10 МОм). С помощью видеокамеры 15 с разрешающей способностью 920×1020 точек и регулируемым объективом на монитор 13 компьютера выводили положение электродного узла и его перемещения по отметкам на образце. Величины электродных потенциалов в режиме реального времени фиксировали не только локально, но и непрерывно путем перемещения образца на координатном столике микрометрическими лимбами 19 и 20. Точность позиционирования электрода составляла ± 1 мкм.

Электродные потенциалы измеряли на локальных поверхностях металлов и различных участках зоны термического влияния (ЗТВ) сварного или паяного соединения. При сварке тонколистового металла ЗТВ имеет ширину 0,4 – 0,6 мм, поэтому потенциалы определяли при относительно малой площади контакта электрода с неоднородной поверхностью сварного соединения, используя электрод сравнения диаметром не более 0,002 мм.

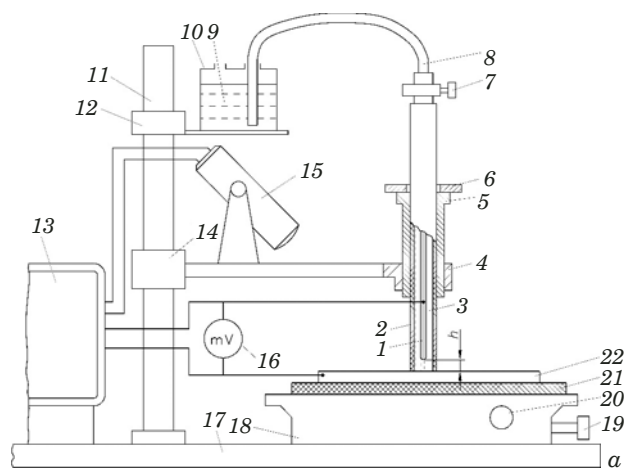


Рис. 2. Схема (а) и общий вид (б) установки для измерения электродных потенциалов

Fig. 2. Scheme (а) and general view (b) of the installation for measuring electrode potentials

Растекание электролита по поверхности образца ограничено площадью касания волокнистого материала, находящегося внутри полимерной трубки. Это обеспечивает измерение электродного потенциала на площадях, соизмеримых с размерами структурных составляющих металлических материалов. Степень прижатия трубки подвода электролита с фитилем регулировали с помощью грузика или микрометрического винта.

Используя цифровой милливольтметр с памятью, видеокамеру и компьютер, автоматически фиксировали величины электродных потенциалов. При этом результаты измерений представляли на бумажном или цифровом носителе. При компьютерной обработке полученные данные совмещали с координатами точек измерений и соответствующими значениями величин электродных потенциалов.

С помощью установки (см. рис. 2) электродные потенциалы можно определять не только локально, но и непрерывно путем перемещения образца по заданной траектории на координатном столике и синхронной записи электрических сигналов.

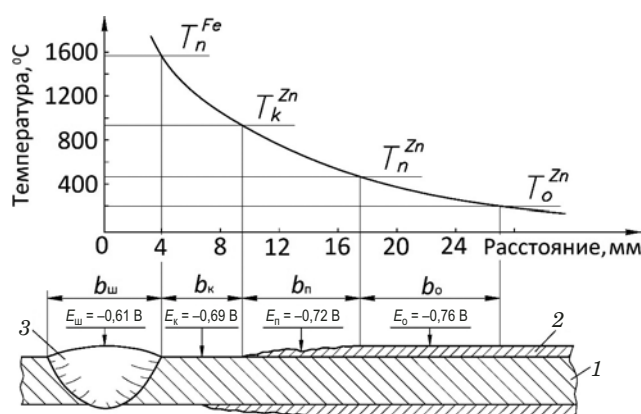


Рис. 3. Электродные потенциалы участков зоны повреждения сварных соединений оцинкованных сталей от сварочного нагрева: 1 — основной металл; 2 — цинковое покрытие; 3 — шов (T_n^{Fe} , T_k^{Zn} , T_n^{Zn} , T_o^{Zn} — температуры плавления железа и кипения, плавления и окисления цинка; b_{sh} , b_k , b_n , b_o — ширины шва и участков кипения, плавления и окисления; E_{sh} , E_k , E_n , E_o — электродные потенциалы шва и участков кипения, плавления и окисления)

Fig. 3. Electrode potential of the damaged zone of welded joints of galvanized steel resulted from welding heat: 1 — base metal; 2 — zinc coating; 3 — joint (T_n^{Fe} — melting point of iron; T_k^{Zn} , T_n^{Zn} , T_o^{Zn} — zinc boiling point, and temperatures of zinc melting and oxidation; b_{sh} — the width of the seam; b_k , b_p , b_o — width of boiling, melting, oxidation areas; E_{sh} , E_k , E_p , E_o — electrode potentials of the seam and areas of boiling, melting and oxidation)

Результаты и их обсуждение

На рис. 3 показаны электродные потенциалы участков зоны повреждения сварных соединений из оцинкованных сталей от сварочного нагрева (точки измерений указаны стрелками). Видно, что на участке полного выгорания цинка электродный потенциал поверхности металла близок к электродному потенциалу стали, а по мере удаления от шва он снижается до уровня электродного потенциала цинка.

Полученные результаты использовали при выборе сварочных материалов и для оптимизации технологических процессов дуговой сварки фасонных узлов трубопроводов из оцинкованного металла, к сварным соединениям которых предъявляют повышенные требования коррозионной стойкости при эксплуатации в условиях влажности в течение длительного периода.

Заключение

Предложенные методика измерения электродных потенциалов на локальных поверх-

ностях металлов и сварных соединений и установка позволяют оценивать коррозионную стойкость материалов и электрохимическую неоднородность их структурных составляющих, прогнозировать срок службы металлических конструкций, разрабатывать новые металлические коррозионно-стойкие материалы, технологии сварки (пайки), в том числе и разнородных материалов, выявлять микро- и макроскопические несплошности в покрытиях, определять коррозионные свойства изделий, бывших в эксплуатации, для прогнозирования остаточного ресурса [5].

Проведенные исследования показали, что сочетание капиллярного подвода электролита с электродом малого диаметра дает возможность более точного измерения электродных потенциалов на малых площадях поверхности металла и сварных соединений (вплоть до определения электродного потенциала структурных составляющих).

ЛИТЕРАТУРА

1. Кац Н. Г., Стариков В. П., Парфенова С. Н. Химическое сопротивление материалов и защита оборудования нефтегазопереработки от коррозии. — М.: Машиностроение, 2011. — 436 с.
2. Никитин В. М., Резниченко Б. М. Исследование электрохимической неоднородности металла сварного соединения / Сварочное производство. 2009. № 6. С. 19 – 20.
3. Пат. 2661548 РФ, МКИ G 01 N 27/26. Устройство для измерения электродных потенциалов на металлической поверхности / Лупачев А. В., Павлюк Е. С.; заявитель и патентообладатель ЗАО «СМИТ-ГРУПП» (RU). — № 2017128895; заявл. 14.08.17; опубл. 17.07.18.
4. Кузнецов В. Г., Гарифуллин Ф. А., Дьяконов Ф. С. Обработка металлов давлением. — Казань: КНИТУ, 2012. — 196 с.
5. Стеклов О. И., Павлюк С. К., Лупачев А. В. Поведение сварных и паяных соединений в коррозионной среде / Сварочное производство. 2012, № 4. С. 3 – 11.

REFERENCES

1. Kats N. G., Starikov V. P., Parfenova S. N. Chemical resistance of materials and corrosion protection of oil and gas processing equipment. — Moscow: Mashinostroenie, 2011. — 436 p. [in Russian].
2. Nikitin V. M., Reznichenko V. M. Investigation of electrochemical heterogeneity of metal of welded joint / Svaroch. Proizv. 2009. N 6. P. 19 – 20 [in Russian].
3. RF Pat. 2661548, MKI G 01 N 27/26. The device for measuring the electrode potentials at metal surfaces / Lupachev A. V., Pavlyuk E. S.; applicant and patentee JSC SMIT GROUP (EN). — N 2017128895; appl. 14.08.17; publ. 17.07.18 [in Russian].
4. Kuznetsov V. G., Garifullin F. A., D'yakonov F. S. Processing of metals by pressure. — Kazan: KNITU, 2012. — 196 p. [in Russian].
5. Steklov O. I., Pavlyuk S. K., Lupachev A. V. Behavior of welded and brazed joints in corrosive environment / Svaroch. Proizv. 2012. N 4. P. 3 – 11 [in Russian].