

УДК 620.193:621.762

ИМПЕДАНС ЭЛЕКТРОДОВ ИЗ ПОРОШКОВЫХ СТАЛЕЙ, ИНФИЛЬТРИРОВАННЫХ МЕДЬЮ, ПРИ ПОТЕНЦИАЛЕ КОРРОЗИИ В РАСТВОРАХ ХЛОРИДА НАТРИЯ

© И.И. Замалетдинов, В.И. Кичигин, В.Г. Александров

Ключевые слова: спеченная порошковая сталь; инфильтрация; коррозия; нейтральный хлоридный раствор; электрохимический импеданс.

Измерены спектры импеданса ряда инфильтрованных медью порошковых сталей (ЖГр1Д10(15), аналогичных сталей с 4 % Ni, с 3–5 % Cr и 2–4 % Ni), а также железа Армко при потенциале коррозии в 0,1–3 % NaCl (условия естественной аэрации). Различия графиков импеданса порошковых сталей и железа Армко в основном связаны с большей гетерогенностью поверхности порошковых материалов и с наличием в них пористости (до 10 %). Изучено влияние времени выдержки электродов в коррозионной среде на спектры импеданса.

ВВЕДЕНИЕ

Протекание коррозии материалов, получаемых методами порошковой металлургии (ПМ), имеет особенности по сравнению с компактными материалами. При противокоррозионной защите ПМ-материалов важную роль играет сокращение порового пространства и, соответственно, поверхности, доступной для коррозионной среды. Один из способов уменьшения объема пор – инфильтрация металлов, например меди, в ПМ-материалы. В данной статье методом импедансной спектроскопии изучены особенности коррозионного поведения ряда порошковых сталей, инфильтрованных медью, в растворах хлорида натрия. Для сравнения рассматривается поведение железа Армко в тех же условиях.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для получения порошковых сталей использовали порошки железа АНС100.29 и Distaloy AE (производства Höganäs, Швеция), меди ПМС-1 (ГОСТ 4960-75), графита ГК-3 (ГОСТ 4404-78). Образцы получали методом горячего прессования при давлении 800 МПа (при этом плотность заготовок составляла 7,1–7,2 г/см³) и холодного прессования при давлении 600 МПа (плотность заготовок 6,4–6,6 г/см³). Термообработку прессованных заготовок с инфильтрацией медным расплавом проводили в защитной атмосфере диссоциированного аммиака при температуре до 1170 °С.

Для приготовления электродов цилиндрические образцы заливали эпоксидной смолой; рабочая поверхность – диск (основание цилиндра) диаметром 15 мм. Перед опытом поверхность рабочего электрода шлифовали на тонкой наждачной бумаге, очищали этиловым спиртом и промывали в рабочем растворе.

Измерения проведены в трехэлектродной ячейке в неперемешиваемых растворах 0,1; 0,3 и 3 % NaCl в условиях естественной аэрации, температура – комнатная (20–22 °С). Растворы NaCl приготовлены из реактива марки «хч» и деионизованной воды.

После погружения в раствор регистрировалась кривая «потенциал разомкнутой цепи – время» до установления стационарного значения потенциала коррозии E_{cor} . После этого измерялся спектр импеданса при E_{cor} в диапазоне частот f от 10000 до 0,003 Гц при амплитуде переменного сигнала 10 мВ на установке Solartron 1287/1255 (Solartron Analytical). В некоторых случаях импеданс измеряли после длительной (до 70 ч) выдержки электрода в растворе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Графики Найквиста и графики Боде для некоторых изученных материалов приведены на рис. 1. Здесь Z' и Z'' – действительная и мнимая составляющие импеданса соответственно, φ – фазовый угол импеданса. График импеданса для железа Армко наиболее близок к полуокружности. Для порошковых сталей наблюдаются различные отклонения от полуокружностей. Во-первых, неоднородность поверхности приводит к распределению временных констант поверхностных процессов, вследствие чего графики на комплексной плоскости в случае порошковых сталей более прижаты к оси абсцисс, чем в случае железа Армко, а значения фазовых углов для порошковых материалов значительно меньше, чем для Fe-электрода. Во-вторых, для большинства порошковых сталей, в отличие от железа Армко, при высоких частотах наблюдаются короткие почти прямолинейные участки с наклоном около 45°, которые могут быть приписаны влиянию остаточной пористости этих сталей. При пористости менее 10 % в материале присутствуют только закрытые и короткие тупиковые поры. Под действием капиллярных сил тупиковые поры, выходящие на поверхность, частично заполняются раствором и при достаточно высоких частотах дают отклик, характерный для пористых электродов. Спротивление раствора в порах электрода, найденное из начальных участков графиков Найквиста, различается для различных сталей, т. е. размеры и количество пор в поверхностном слое сталей не одинаковы.

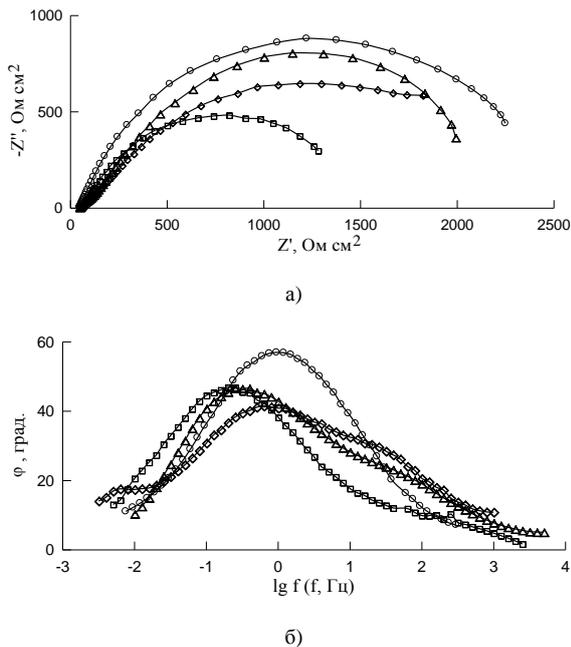


Рис. 1. Графики Найквиста (а) и Боде (б) в 0,3 % NaCl при потенциале коррозии: ○ – железо Армко; △ – ЖГр1Д10; □ – ЖГр0,5Н4Д10; ◇ – ЖГр0,5Х5Н4Д10. Время экспозиции ~1 ч

Для описания спектров импеданса исследуемых материалов в растворах хлорида натрия при коррозионном потенциале были использованы эквивалентные электрические схемы А и Б, приведенные на рис. 2. Эквивалентная схема А предложена в работе [1]; в этой схеме: R_s – сопротивление раствора, CPE – элемент постоянной фазы, моделирующий двойной слой на неоднородной поверхности электрода (адмиттанс CPE равен $Y_{CPE} = Q(j\omega)^p$; $\omega = 2\pi f$ – круговая частота переменного тока, Q и p – независимые от частоты параметры CPE), R_a – сопротивление переноса заряда в анодной реакции, R_c и Z_d – сопротивление переноса заряда и диффузионный импеданс в катодной реакции восстановления кислорода. Для импеданса диффузии принимается выражение

$$Z_d = R_d \frac{th\sqrt{j\omega\tau_d}}{\sqrt{j\omega\tau_d}},$$

где R_d – диффузионное сопротивление; τ_d – характеристическое время диффузии. Эквивалентная схема А предполагает, что анодная парциальная реакция протекает с активационным контролем (и при этом является одностадийной), а катодная реакция – со смешанным диффузионно-кинетическим контролем. Кроме [1], схема А использовалась для описания импеданса электродов из углеродистых сталей в растворах NaCl и других хлоридных нейтральных средах в работах [2–3]. Эквивалентная схема Б (рис. 2) предложена в работе [4]; эта схема отличается от схемы А наличием дополнительных элементов R_1 и C_1 , связанных с анодной парциальной реакцией. Элементы R_a , R_1 и C_1 описывают двухстадийный электродный процесс с адсорбцией промежуточного соединения [5]; анодный процесс такого типа более вероятен на железе и сталях, чем одностадийный процесс, описываемый сопротивлением R_a в эквивалентной схеме А.

Эквивалентная схема Б заметно точнее описывает экспериментальные спектры импеданса для железа Армко, чем схема А. Значения параметров эквивалентной схемы Б для Fe-электрода приведены в табл. 1. Значения R_c были близки к нулю и в таблице не приводятся.

Как следует из табл. 1, параметр p увеличивается с концентрацией NaCl, но имеет невысокие значения, что говорит о значительной неоднородности поверхности Fe-электрода, на котором образовались нерастворимые продукты коррозии. Оба параметра диффузионного импеданса – R_d и τ_d – уменьшаются при увеличении концентрации раствора, причем τ_d уменьшается быстрее, чем R_d . Такие изменения могут быть обусловлены уменьшением толщины диффузионного слоя при увеличении концентрации раствора хлорида натрия. Временная константа $\tau_d = R_1C_1$ закономерно уменьшается с концентрацией NaCl, что, вероятно, обусловлено увеличением константы скорости образования адсорбированного интермедиата при увеличении концентрации хлорида.

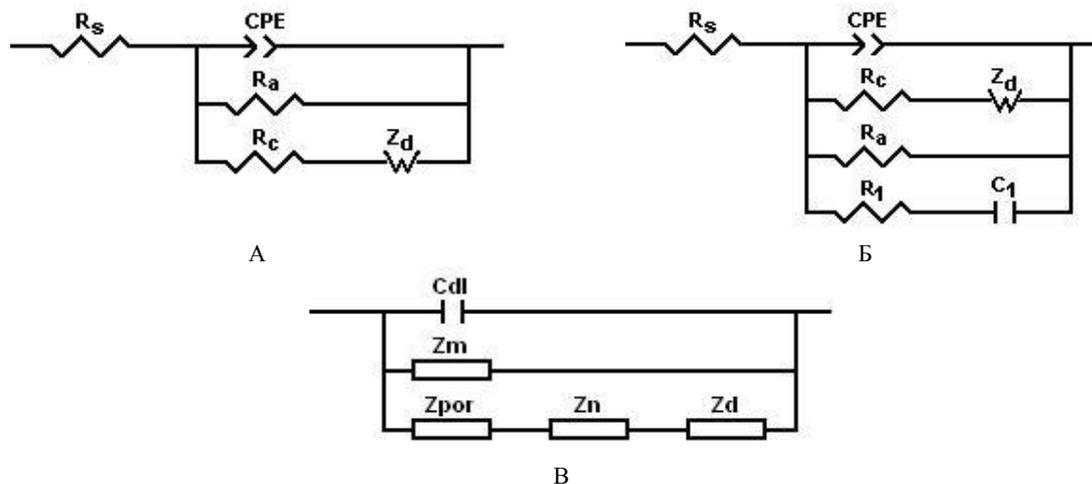


Рис. 2. Эквивалентные электрические схемы для электродов в нейтральном растворе при потенциале коррозии

Таблица 1

Значения параметров эквивалентной схемы Б для железа Армко при E_{cor} в растворах хлорида натрия при времени экспозиции ~1 ч

Параметр	Значения параметров при концентрации NaCl		
	0,1 %	0,3 %	3,0 %
Q , мкФ·см ⁻² ·с ^{p-1}	710	570	700
p	0,718	0,735	0,758
R_d , Ом·см ²	4730	3460	3030
τ_d , с	1,0	0,53	0,40
R_a , Ом·см ²	9640	9400	12200
$\tau_a = R_1 C_1$, мс	9,4	4,5	1,3

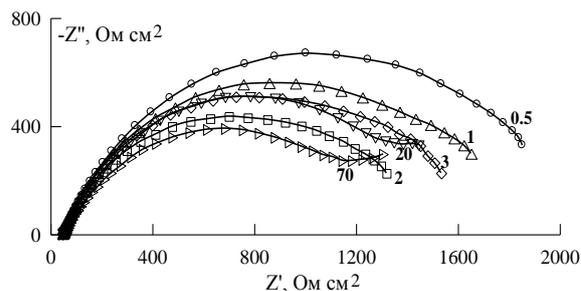
Таблица 2

Значения параметров эквивалентной схемы Б для некоторых порошковых сталей при E_{cor} в 0,3 % NaCl при времени экспозиции ~1 ч

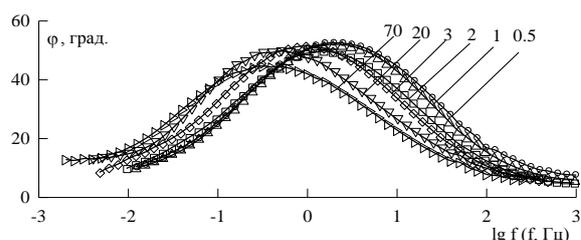
Параметр	Значения параметров для железа и порошковых сталей	
	ЖГр1Д10	ЖГр0,5Н4Д10
Q , мкФ·см ⁻² ·с ^{p-1}	580	1790
p	0,718	0,646
R_d , Ом·см ²	4820	2890
τ_d , с	5,2	3,8
R_a , Ом·см ²	4020	3300
$\tau_a = R_1 C_1$, мс	108	70

Для нелегированных и низколегированных инфильтрированных порошковых сталей в растворах хлорида натрия, в отличие от железа Армко, не всегда удавалось получить удовлетворительные результаты при использовании эквивалентной схемы Б (рис. 2), что связано в первую очередь с влиянием остаточной пористости материалов. При обработке полных спектров импеданса получали очень низкие значения параметра $p \sim 0,5$ в СРЕ. Для некоторых порошковых сталей обработку импедансных данных можно было провести (табл. 2), если рассматривать только область $f < 5-8$ Гц, где порошковый электрод проявляет отклик плоского электрода (с площадью поверхности, включающей внутреннюю поверхность пор). По сравнению с железом Армко, для порошковых сталей характерны более высокие значения Q и более низкие p (что отражает более высокую неоднородность поверхности порошковых материалов), а также значительно более высокие значения временных констант τ_d и τ_a (табл. 2). Более высокие τ_d могут быть связаны с наличием поверхностных пор. Более высокие τ_a , вероятно, обусловлены значительными различиями кинетики анодной реакции на порошковых сталях и железе Армко.

Графики импеданса корродирующих электродов из железа Армко и порошковой стали ЖГр1Д10 в 0,3 % NaCl при различных временах выдержки электродов в растворе приведены на рис. 3, 4. В случае железа Армко импеданс уменьшается до времени экспозиции 2 ч, а при дальнейшем увеличении времени экспозиции импеданс увеличивается. При $t = 20$ и 70 ч на графиках

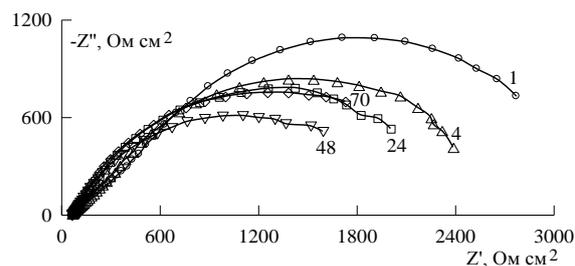


а)

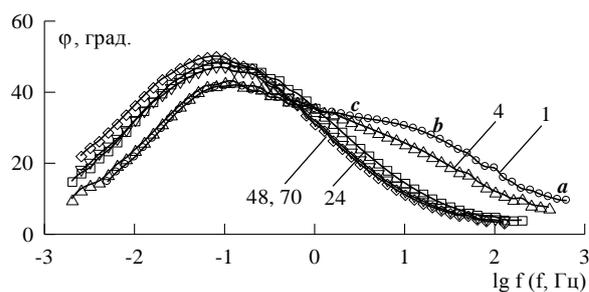


б)

Рис. 3. Графики импеданса железа Армко при E_{cor} в зависимости от времени выдержки электрода в 0,3 % NaCl. Числа у кривых – время экспозиции, ч



а)



б)

Рис. 4. Графики импеданса стали ЖГр1Д10 при E_{cor} в зависимости от времени выдержки электрода в 0,3 % NaCl. Числа у кривых – время экспозиции, ч

Найквиста при наиболее низких частотах ($f < 0,01$ Гц) начинает появляться вторая дуга. Графики Боде для Fe-электрода при различных t являются однотипными, и наблюдается закономерное смещение спектров импеданса в низкочастотную область при возрастании t (рис. 3б).

В случае порошковой стали ЖГр1Д10 при увеличении времени выдержки в растворе 0,3 % NaCl происходят следующие изменения (рис. 4). Сначала импеданс корродирующего электрода уменьшается, и только при времени более 2 суток импеданс начинает возрастать. До времени экспозиции 4 ч на графиках импеданса в области высоких частот сохраняется участок, соответствующий отклику пор в поверхностном слое электрода (прямолинейный участок с наклоном около 45° на графике Найквиста и участок abc на графике Боде (рис. 4б)), а при больших временах экспозиции он исчезает. Это может быть связано с тем, что при $t > 4$ ч происходит заполнение тупиковых пор нерастворимыми продуктами коррозии, в результате чего переменный ток практически перестает проникать в поры, и отклик системы пор исчезает. В отличие от железа Армко, для порошковой стали в меньшей степени выражено низкочастотное смещение спектров импеданса при увеличении времени выдержки в коррозионной среде.

При длительной выдержке электродов в растворе NaCl практически вся поверхность покрывается нерастворимыми продуктами коррозии (рыхлый внешний слой и более плотный внутренний слой). Эквивалентные схемы А и Б в явном виде не учитывают образование на поверхности железа и сталей нерастворимых продуктов коррозии; оно может быть учтено лишь косвенно через изменение параметров эквивалентных схем. В работе [6] была предложена модель В (рис. 2), которая непосредственно рассматривает диффузию O_2 в растворе (элементы Z_d и Z_n) и в пористом слое продуктов коррозии (элемент Z_{por}). Для объяснения дополнительной низкочастотной дуги при больших временах выдержки Fe-электрода в растворе (рис. 3) в рамках модели Б (рис. 2) следует принять, что резко возрастает емкость C_1 . В то же время при использовании эквивалентной схемы В дополнительной дуге при низких частотах может быть дано более простое объяснение – она обусловлена увеличением вклада Z_{por} при значительном различии характеристических времен диффузии в импедансах Z_{por} и Z_d .

Как видно из рис. 1, поляризационное сопротивление R_p и, соответственно, скорость коррозии $i_{cor} = B/R_p$ для инфильтрированных порошковых сталей и железа Армко различаются не очень значительно. С величинами i_{cor} , определенными путем экстраполяции анодного тафелевского участка на E_{cor} , согласуются величины

плотности тока коррозии, рассчитанные при B , найденном по соотношению $B = b_a/2,303$, которое справедливо, когда катодный процесс протекает на предельном диффузионном токе (b_a – анодный тафелевский наклон).

ВЫВОДЫ

1. Отличия графиков импеданса нелегированных и низколегированных инфильтрированных медью порошковых сталей при потенциале коррозии в растворах хлорида натрия от графиков импеданса железа Армко связаны в основном с большей неоднородностью поверхности порошковых материалов и наличием в них небольшой остаточной пористости (до 10 %).

2. Несмотря на гетерогенность инфильтрированных медью порошковых сталей скорость коррозии их в растворах NaCl близка к скорости коррозии железа Армко.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bonnel A., Dabosi F., Deslouis C. et al. // J. Electrochem. Soc. 1983. V. 130. № 4. P. 753.
2. Duprat M., Shiri A., Derbali Y., Pebere N. // Mater. Sci. Forum. 1986. V. 8. P. 267-280.
3. Pech-Canul M.A., Chi-Canul L.P. // Corrosion. 1999. V. 55. № 10. P. 948-956.
4. Ким Я.Р., Цыганкова Л.Е., Кичигин В.И. // Коррозия: материалы, защита. 2005. № 8. С. 30-37.
5. Новосельский И.М., Гудина Н.Н. // Электрохимия. 1969. Т. 5. № 6. С. 670.
6. Jüttner K., Lorenz W.J., Kendig M.W., Mansfeld F. // J. Electrochem. Soc. 1988. V. 135. № 2. P. 332-339.

Поступила в редакцию 15 мая 2013 г.

Zamaletdinov I.I., Kichigin V.I., Aleksandrov V.G. IMPEDANCE OF POWDER METALLURGY STEELS INFILTRATED WITH COPPER AT CORROSION POTENTIAL IN SODIUM CHLORIDE SOLUTIONS

Impedance spectra of some powder metallurgy (PM) steels infiltrated with copper and same iron in aerated solutions 0.1–3 % NaCl are obtained. The main differences between impedance plots for PM steels and for Fe electrode are related with surface heterogeneity of PM materials and with small porosity (< 10 %) of these materials. The effect of exposure time on impedance spectra is studied.

Key words: powder steel; infiltration; corrosion; neutral chloride solution; electro-chemical impedance.