

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОЙ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ КОРРОЗИОННОГО ПРОЦЕССА

Б.Н. Михайлов, О.В. Немыкина

Определены значения эффективной энергии активации процесса растворения стали, свидетельствующие о диффузионном контроле процесса. Показано, что во всех исследуемых растворах коррозия малоуглеродистой стали протекает с кислородной деполяризацией и лимитируется стадией диффузии растворенного кислорода.

ВВЕДЕНИЕ

В ряде случаев природа электродной поляризации может быть выявлена в результате изучения влияния температуры на скорость электродного процесса.

В основу температурно-кинетического метода, предложенного С. В. Горбачевым [1], положена зависимость скорости электрохимической реакции от температуры.

Скорость электрохимического процесса характеризуется плотностью тока, поэтому определение влияния температуры на скорость коррозионного процесса сводится к исследованию зависимости плотности тока коррозии от температуры.

При концентрационной поляризации или замедленной скорости разряда влияние температуры на плотность тока описывается уравнением, аналогичным по форме уравнению Аррениуса:

$$\lg i = B - A_{\text{эфф.}}/2,3 RT$$

Таким образом, между $\lg i$ и $1/T$ существует линейная зависимость, которая сохраняется в широком интервале температур [2].

Энергия активации электрохимической реакции находится из величины углового коэффициента прямой, равного $A/2,3 RT$.

По данным гравиметрических исследований определяются значения эффективной энергии активации процесса анодного растворения стали в электролитах различного количественного и качественного состава. По этим данным в программе Microsoft Excel строятся диаграммы. На них проводятся линии тренда с уравнениями регрессии, описывающими эти линии (вида $\lg i = B - A/T$). По графикам, зная $\lg i$ и тангенс угла наклона (угловой коэффициент) прямой ($\text{tg } \alpha$), находят величину эффективной энергии активации:

$$A_{\text{эфф.}} = 2,3 RT \text{tg } \alpha$$

В зависимости от характера электродной поляризации величина энергии активации различна. В случае концентрационной или диффузионной поляризации она составляет 8000 – 25000 Дж/моль, при замедленном разряде 40000 – 120000 Дж/моль [3].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для изучения механизма растворения стали в растворах NaOH и NaCl были определены значения энергии активации $A_{\text{эфф.}}$. Исследования проводились при температурах 293, 303, 313, 333 и 363 K в электролитах различного количественного и качественного состава в условиях термостатирования с использованием гравиметрического метода. Продолжительность эксперимента составляла двое суток.

По результатам предварительных исследований было показано, что стабилизация скорости коррозии в результате образования на поверхности образца нерастворимых продуктов коррозии наступала через пять суток. Данные гравиметрические испытаний снимались до момента появления защитного слоя, через двое суток. Таким образом, исключалась возможность искажения результатов эксперимента вследствие снижения скорости коррозии с течением времени. При увеличении времени испытаний (трое, четверо суток) конечные результаты определения эффективной энергии активации не отличались от данных, полученных при времени выдержки двое суток [4].

Массовый показатель скорости коррозии рассчитывали по формуле:

$$K_m = \frac{\Delta m}{tS},$$

где Δm – убыль массы образца через двое суток, г; t – время выдержки, сут.; S – площадь образца, м^2 .

Глубинный показатель скорости коррозии рассчитывали по формуле:

$$K_{\text{гн.}} = K_m \frac{24 \cdot 365}{\rho \cdot 1000},$$

где ρ – плотность металла, г/см^3 .

Таблица 1

Результаты гравиметрических испытаний коррозионной стойкости стали Ст 3 в зависимости от температуры и концентрации NaOH и NaCl

Концентрация NaOH, моль/л	Концентрация NaCl, моль/л	Температура, К	Скорость коррозии	
			г/(м ² ч)	мм/год
1,31	0,017	293	0,53	0,59
1,31	0,017	323	0,97	1,09
1,31	0,017	343	1,12	1,26
1,31	0,05	293	0,50	0,56
1,31	0,05	323	1,04	1,17
1,31	0,05	343	1,26	1,42
1,31	0,09	293	0,39	0,44
1,31	0,09	323	1,24	1,28
1,31	0,09	343	1,44	1,50
2,75	0,017	293	0,54	0,61
2,75	0,017	323	0,81	0,91
2,75	0,05	293	0,68	0,76
2,75	0,05	323	0,90	1,01
2,75	0,05	343	1,55	1,74
2,75	0,09	293	0,80	0,90
2,75	0,09	323	1,47	1,65
2,75	0,09	343	1,81	2,03
6,2	0,017	293	1,22	1,37
6,2	0,017	323	1,29	1,45
6,2	0,017	343	2,50	2,80
6,2	0,05	293	1,31	1,61
6,2	0,05	323	1,78	1,99
6,2	0,05	343	2,67	2,99
6,2	0,09	293	1,66	1,85
6,2	0,09	323	2,39	2,68
6,2	0,09	343	3,02	3,39
14,3	0,17	323	2,77	3,11
14,3	0,17	343	3,52	3,95
14,3	0,17	363	4,39	4,93
14,3	0,35	323	2,87	3,22
14,3	0,35	343	3,61	4,05
14,3	0,35	363	4,49	5,04
14,3	0,5	323	2,94	3,30
14,3	0,5	343	3,71	4,17

Для построения графиков зависимости $lg i - 1/T$ пользовались формулой пересчета массового показателя скорости коррозии в токовый показатель:

$$i_{корр} = K_m / \Delta_{э/х},$$

где $\Delta_{э/х}$ – электрохимический эквивалент.

Для расчета энергии активации строили графики зависимости $lg i - 1/T$. По графику определяли тангенс угла наклона прямой и рассчитывали значения эффективной энергии активации.

Диаграммы строились в Microsoft Excel. На них проводились линии тренда с уравнениями регрессии, описывающими эти линии (вида $a = B - A/T$).

По графикам (рисунок 1), зная $lg i$ и тангенс угла наклона $tg \alpha$ (угловой коэффициент) прямой, находили эффективную энергию активации $A_{эфф}$.

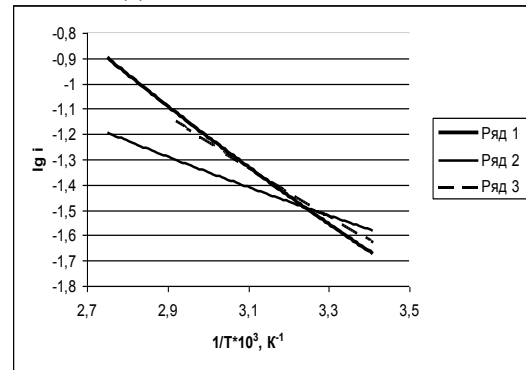


Рисунок 1 – Зависимость $lg i - 1/T$:

- 1 – 1,31 моль/л NaOH + 0,017 моль/л NaCl;
- 2 – 1,31 моль/л NaOH + 0,05 моль/л NaCl;
- 3 – 1,31 моль/л NaOH + 0,09 моль/л NaCl

Таблица 2

Зависимость значений $A_{эфф}$ и стационарного потенциала стали Ст3 от температуры и состава раствора

Состав раствора, моль/л		Стационарный потенциал, -E, В при T, К					$E_{эфф}$ Дж/моль
NaOH	NaCl	293	303	323	343	363	
1,31	0,02	0,95	0,96	0,98	0,99	1,00	2580
1,31	0,05	0,92	0,94	0,96	0,97	1,01	2915
1,31	0,09	0,93	0,94	0,98	0,99	1,02	4349
2,75	0,02	0,99	1,00	1,02	1,05	1,06	3830
2,75	0,05	0,98	0,98	1,03	1,05	1,04	5220
2,75	0,09	0,92	0,97	1,03	1,04	1,05	6380
6,20	0,02	1,02	1,02	1,04	1,09	1,12	7050
6,20	0,05	1,01	1,04	1,06	1,10	1,12	6840
6,20	0,09	1,04	1,06	1,07	1,08	1,12	6380
14,3	0,17	1,05	1,06	1,10	1,14	1,15	10870
14,3	0,35	1,05	1,07	1,14	1,16	1,16	13560

Аналогично строили графики зависимости $lg i - 1/T$ для электролитов состава 2,75, 6,2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОЙ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ КОРРОЗИОННОГО ПРОЦЕССА

и 14,3 моль/л NaOH с теми же добавками NaCl.

Так как $I_{gi} = B - A_{эфф.}/2,3RT$, то $A_{эфф.} = 2,3RT \times \text{tg}\alpha$.

Результаты расчета энергии активации приведены в таблице 2. Здесь же указаны значения стационарного потенциала стали Ст 3 в растворах различного количественного и качественного состава.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Значения эффективной энергии активации находятся в интервале от 2580,97 до 13560,0 Дж/моль. Сопоставление энергии активации исследуемого коррозионного процесса с энергией активации вязкого течения позволило установить диффузионную кинетику коррозионного процесса.

Во всех исследуемых растворах коррозия малоуглеродистой стали протекает с кислородной деполяризацией и лимитируется стадией диффузии растворенного кислорода,

что подтверждается низкими значениями рассчитанной энергии активации анодного процесса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горбачев С. В. Влияние температуры на электролиз, как кинетический метод исследования природы электрохимических процессов // Четвертое совещания по электрохимии. Сб. научных трудов – М.: АН СССР, 1959. – С. 61-71.
2. Кеше Г. Коррозия металлов. Физико-химические принципы и актуальные проблемы / Г. Кеше. – М. : Metallurgia, 2004. 400 с.
3. В. В. Экилик, Е. Н. Балакшина // Коррозия: материалы, защита. – 2008. № 2. – С. 2-6.
4. ГОСТ 9.908-85. Методы коррозионных испытаний. Общие требования – Введ. 1986-10-05. – М. : Госстандарт России : Изд-во стандартов, 1986. – 19 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ МАТРИЦЫ ИЗ СМЕСИ ПОЛИМЕРОВ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА И ПОЛИАМИДБЕНЗИМИДАЗОЛА

А.Ю. Данилов, П.М. Пахомов, О.В. Малышкина, И.В. Платонова

Получен новый композиционный материал на основе матрицы из смеси поливинилиденфторид (ПВДФ) / полиамидбензимидазол (ПАБИ) и пьезокерамики НЦТС-1 в качестве наполнителя. Исследованы диэлектрические свойства композиционных материалов со связанностью 0 – 3 типа. Обнаружено высокое значение диэлектрической проницаемости композиционного материала в электрических полях при низких частотах.

ВВЕДЕНИЕ

Среди новых материалов, способных эффективно преобразовывать механическое воздействие в электрический заряд, всё большее внимание привлекают электроактивные полимеры [1]. В 60-х годах XX века был открыт пьезоэффект в электретах из поливинилиденфторида (ПВДФ). У первых образцов величина пьезомодуля была относительно невелика, однако после ориентационной вытяжки пленок из ПВДФ [2] или же их поляризации пьезомодуль возрастал в несколько раз. Другим преимуществом ПВДФ являлось то, что из него легко получать тонкие пленки [1].

При кристаллизации ПВДФ возможно

образование разных модификаций: α , β , γ и α_p . Особый интерес представляет кристаллическая β -фаза, которая построена из транс-конформаций молекулярной цепи. Наличие высоко электроотрицательных атомов фтора и соответственно больших дипольных моментов обуславливает электроактивное поведение полимера [3]. Получить пленку из ПВДФ возможно двумя путями: кристаллизацией из раствора и кристаллизацией из расплава. В первом случае, как правило, в полимере преобладает слабополярная α -фаза, которая не представляет особого интереса. Во втором случае кристаллизация проходит с преобладанием полярной β -фазы. Одним из способов увеличения содержания полярной