

Висновки. З огляду на (4) можна зробити висновки, що основною причиною нелінійної залежності частоти від відстані є ємність C_{p2} . Чим меншою буде ця ємність, тим лінійнішою буде НСХ. Зменшити її можна, застосувавши діелектрик із меншою відносною діелектричною проникністю між C_{int} та екраном або збільшивши відстань між ними.

Зменшенням усередненого значення відстані між обкладками конденсатора можна розширити діапазон вимірювання перетворювача. За допомогою шліфування та полірування поверхонь обкладок C_{int} можна зменшити мінімальне усереднене значення відстані між ними так, що воно буде вимірюватись десятками мікрон.

За рахунок зближення обкладок C_{int} буде менше спотворюватись електричне поле на краях конденсатора, тобто розшириться і верхня межа вимірювань.

1. Ємнісні сенсори / Р.І. Байцар, С.С. Варшава, Ю.Ю. Радченко – Львів: Видавництво ЛьвЦТТЕІ, 2002 – 63 с. 2. Електричні вимірювання електричних та неелектричних величин / Під ред. Є. С. Поліщука. – К.: Вища школа, 1978. – 351 с. 3. Осадчий Е.П. Проектирование датчиков для измерения механических величин. – М.: Машиностроение, 1979. – 480 с. 4. Андреева Л. Упругие элементы приборов – М.: Машиностроение, 1981. – 392 с. 5. Малов В.В. Пьезорезонансные датчики. – М.: Энергоатомиздат, 1989. – 272 с. 6. Датчики: Справочник / Под ред. З.Ю. Готры, О.И. Чайковского. – Львов: Каменяр: 1996. – 311 с. 7. Изделия электронной техники. Цифровые микросхемы. Микросхемы памяти. Микросхемы ЦАП и АЦП: Справочник / Под ред. А.И. Ладика и А.И. Сташкевича. – М.: Радио и связь, 1994. – 248 с. 8. Хоровиц П. Хилл У. Искусство схемотехники / В двух томах. – М.: Мир, 1983. – Т 2. – 590 с.

УДК 536.532

КОРОЗИЙНА СТІЙКІСТЬ МЕТАЛЕВИХ АМОΡФНИХ СТОПІВ ТА МЕТРОЛОГІЧНА НАДІЙНІСТЬ ТЕРМОПЕРЕТВОРЮВАЧІВ НА ЇХ ОСНОВІ

© Емілія Маньковська, Пилип Скоропад, Арсен Семенистий, 2010

Національний університет “Львівська політехніка”, кафедра інформаційно-вимірювальних технологій,
вул. С. Бандери, 12, 79013, Львів, Україна

Здійснено аналітичний огляд типових видів і методів досліджень та класифікацію основних показників оцінки активності процесу корозії матеріалів. Проаналізовано антикорозійну відірність матеріалів у різних структурних станах. Розвинено методику експериментальних досліджень процесу корозії термометричних матеріалів. Розглянуто основні проблемні аспекти прогнозування метрологічної надійності термоперетворювачів на основі металевих аморфних стопів.

Выполнен аналитический обзор типичных видов и методов исследований и классификация основных показателей оценивания активности процесса коррозии материалов. Проанализирована антикоррозионная стойкость материалов в различных структурных состояниях. Развита методика экспериментальных исследований процесса коррозии термометрических материалов. Рассмотрены основные проблемные аспекты прогнозирования метрологической надежности термопреобразователей на основе металлических аморфных сплавов.

Provided analytical review of typical investigation kinds and methods and classification of main indices of estimate of material corrosion process. Analyzed corrosion resistance of materials in different structural states. Developed methodology of experimental investigation of thermometric materials corrosion process. Considered the main problem aspects of metrological reliability of thermal converters on the base of metallic amorphous alloys.

Вступ. Як уже зазначалося раніше [1], металеві аморфні стопи (МАС) є перспективними матеріалами

для реалізації на їх основі чутливих елементів (ЧЕ) термоперетворювачів для вимірювання температури, а

особливо – в агресивних середовищах, оскільки матеріали ЧЕ зазнають в процесі роботи згубного впливу середовища, в якому вони перебувають. Оскільки стабільність метрологічних характеристик, зокрема термоперетворювачів опору, безпосередньо залежить від стабільності геометричних параметрів матеріалів їх ЧЕ, то актуальним є пошук термоелектродних матеріалів з високими антикорозійними властивостями.

Відомо, що корозія особливо активно проявляється на тих ділянках поверхні матеріалу, де відзначається певна неоднорідність. Враховуючи, що через особливості аморфної структури дефекти, характерні для полікристалічних матеріалів, в МАС не проявляються, можна зробити висновок, що металеві аморфні стопи повинні мати високий ступінь корозійної відпирності.

Однак для широкого використання МАС в електротермометрії необхідно виконати ще низку досліджень з метою вивчення впливу корозії на стабільність метрологічних характеристик ЧЕ на їх основі.

1. Аналітичний огляд типових видів корозії та основних методик їх дослідження. Важливою загальною особливістю локальних корозійних процесів є те, що всі вони проходять на порівняно невеликих ділянках матеріалу (металу чи стопу) і розвиваються з високою швидкістю [2]. До основних видів локальної корозії належить: пітингова, виразкова, щілинна, міжкристалітна, селективне витравлювання і контактна корозія. Пітингова корозія є одним з найнебезпечніших видів корозії.

Для дослідження матеріалів на локальні види корозії головню застосовують дві основні групи методів: хімічні та електрохімічні [2]. В окрему підгрупу можна виділити фізичні методи дослідження поверхні матеріалу, які застосовуються зазвичай у поєднанні з хімічними або електрохімічними (оптична і растрова електронна мікроскопія, рентгеноспектральний мікроаналіз, рентгенівська фотоелектронна спектроскопія тощо).

Для вивчення пітингової корозії існує декілька різних типів хімічних досліджень. Найпоширенішими є дослідження, які полягають у витримуванні металів в агресивних середовищах протягом певного часу за певної температури.

Перевагою електрохімічних методів є те, що вони дають змогу визначати стійкість металевих матеріалів в реальних умовах експлуатації.

Експерименти із вивчення щілинної корозії виконують так [3]: на поверхні досліджуваного матеріалу за допомогою тефлону наносяться штучні щілини. Потім в процесі корозійного розчинення у водному розчині NaCl за високого потенціалу вимірюють електричний струм.

2. Основні показники оцінки активності перебігу процесу корозії. З метою вивчення основних закономірностей перебігу процесів корозії в термометричних металах і стопах [2, 4] під час експериментальних досліджень найширше застосовують такі показники:

1. **Масовий** (K_m^\pm) – характеризує зміну маси зразка матеріалу в результаті корозії (г/м²год):

$$K_m^\pm = \frac{m_1 - m_2}{S \cdot \tau}, \quad (1)$$

де m_1 , m_2 – маса матеріалу, відповідно, до та після корозії, г; S – площа поверхні матеріалу, м²; τ – час тривання корозії, год.

Зв'язок між додатним та від'ємним масовим показником:

$$K_m^- = K_m^+ \frac{n_o \cdot A_M}{n_M \cdot A_o}, \quad (2)$$

де n_o , n_M – валентності окиснювача та металу відповідно; A_o , A_M – атомні маси окиснювача та металу відповідно.

2. **Глибинний** (K_p) – дає змогу оцінити глибину корозійного руйнування металу (мм/год):

$$K_p = 8,76 \frac{m_1 - m_2}{\rho \cdot S \cdot \tau}, \quad (3)$$

де ρ – густина металу, г/см³.

Зв'язок між глибинним і масовим показниками корозії:

$$K_p = 8,76 \cdot \frac{K_m^-}{\rho}. \quad (4)$$

3. **Об'ємний** (K_V) – у разі корозії металу в кислотах швидкість корозії може бути визначена за кількістю виділеного водню (см³/см²год):

$$K_V = \frac{V \cdot 273(P - P_{H_2O})}{S \cdot \tau(273 + t) \cdot 760}, \quad (5)$$

де P , P_{H_2O} – відповідно, атмосферний тиск під час експериментів та тиск насиченої водяної пари при температурі вимірювання, мм рт. ст.; t – температура вимірювання, °C; V – об'єм виділеного водню, см³.

4. **Зміни електричного опору** (K_R), спричиненого дією агресивного середовища протягом певного часу:

$$K_R = \frac{R_K}{R_0}, \quad (6)$$

де R_0 , R_K – відповідно, опір матеріалу до та після корозії, Ом.

Враховуючи специфіку виконуваних досліджень та структурного стану самих матеріалів ЧЕ, решта використовуваних сьогодні методів та методик дослідження корозійної стійкості матеріалів таких, зокрема, як струмовий, механічний тощо під час цих досліджень широко не використовують з огляду на недостатню, отримувану за їх допомогою, інформативність результатів досліджень, що, своєю чергою, спонукало нас до розвитку методики дослідження і прогнозування корозійної стійкості МАС в функції часу, температури та концентрації агресивного середовища на основі аналізу електрорезистивного балансу матеріалів ЧЕ з використанням створеної комп'ютеризованої системи збирання та опрацювання отриманої інформації в режимі реального часу.

3. Аналіз корозійної стійкості металевих аморфних стопів. На корозійну стійкість металевих аморфних стопів, безумовно, окрім специфіки їх структурного стану, істотний вплив має ще й їх хімічний склад.

На рис. 1 наведено результати досліджень корозійної стійкості стопів системи *Fe-Cr* в аморфному і кристалічному станах в середовищі 1 н. водного розчину *NaCl* [3]. З наведених результатів видно, що легування стопів цієї системи хромом призводить до того, що їх корозійна стійкість зростає.

В аморфних стопах на основі кобальту і нікелю, де пітингова корозія виникає у тих самих умовах, що і в МАС на основі заліза, при легуванні їх хромом швидкість корозії теж значно зменшується.

Аморфні стопи метал-металоїд, які не мають, крім основного металу, інших металічних елементів, як правило, мають вищу швидкість корозії порівняно з чистим кристалічним металом, який використовується у відповідних аморфних стопах як матриця. Легування аморфного стопу типу метал-металоїд другим металевим компонентом знижує швидкість корозії МАС. Рівень цього зниження залежить від того, яким металом легують. Наприклад, в аморфний стоп системи *Fe-M-13P-7C*, де *M* – легуючий елемент, можна ввести *Cr*, *Ti*,

Co, *Ni*, *V* (0,1 н. водний розчин *HCl* при 30°C); *Mo*, *Zr*, *Pd*, *W*, *Ru*, *Pt*, *Rh* (0,1 н. водний розчин *H₂SO₄* при 30°C). Додавання другого металевого елемента підвищує корозійну стійкість у водних розчинах сірчаної, соляної, азотної кислот. Підвищується стійкість у разі додавання металевих елементів і до аморфних стопів на нікелевій та кобальтовій основах.

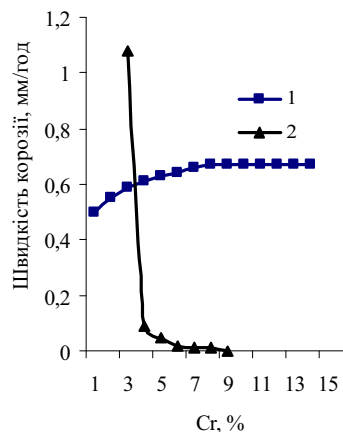


Рис. 1. Вплив хрому на швидкість корозії кристалічних стопів *Fe-Cr* (1) і аморфних стопів *Fe-Cr-13P-7C* (2) в 1 н. водному розчині *NaCl*

Високою корозійною стійкістю відзначаються стопи системи *Fe-Cr-Mo-M*. Стопи, леговані хромом і молібденом, навіть в 1 н. *HCl* майже не кородують.

Стопи типу метал-метал в аморфному стані також мають вищу корозійну стійкість, ніж у кристалічному. Приклад для стопу *Zr-50Cu* подано на рис. 2 [3].

Із порівняння швидкості корозії цього стопу в кристалічному та аморфному станах в 1 н. водному розчині *HCl* видно, що в першому випадку швидкість корозії приблизно вдвічі, ніж у другому.

Високою корозійною стійкістю відзначаються і металеві аморфні стопи системи *Fe-Si* та *Pd-Si*.

Корозійна поведінка МАС типу метал-метал змінюється у разі додавання навіть невеликої кількості металоїдів. При введенні в аморфний стоп системи *Ti-Cu* лише 5% фосфору в 1 н. розчині *HCl* корозійна стійкість стопу підвищується.

У МАС системи *Fe-10Cr-13B-7M* і *Fe-10Cr-13P-7M* швидкість корозії стопу, який містить фосфор як основний металоїд, більш ніж на 2 порядки нижча, ніж швидкість корозії стопу, який містить як основний металоїд бор. У цих стопах швидкість корозії послідовно зменшується, якщо другим металоїдом (*M*) є *Si*, *B*, *C*, *P*.

Отже, підбираючи відповідно склад МАС, можна у широких межах керувати їх корозійною стійкістю.

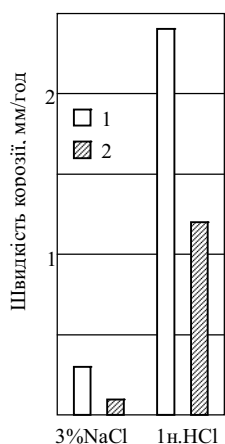


Рис. 2. Швидкість корозії кристалічного (1) й аморфного (2) ступу Zr-50Cu в різних агресивних середовищах

4. Методика експериментальних досліджень.

Для досліджень, враховуючи результати виконаного вище аналізу, вибираємо зразки МАС системи Ti-Cu, легованих Co, Ni, Si та системи Fe-Ni, легованих, зокрема, P, B, які, апріорі, відзначаються високими антикорозійними властивостями. Як агресивні сере-

довища, на підставі аналізу їх широкого застосування в технологічних процесах, використовуємо кислоти: сірчану, соляну, азотну; луги: їдкий калій, їдкий натрій тощо (див. таблицю).

Ця методика ґрунтується на таких основних засадах:

1. Як відомо, електричний опір, зокрема, залежить від геометричних параметрів провідника:

$$R = \rho \frac{l}{S}, \quad (7)$$

де R – електричний опір провідника; ρ – питомий електричний опір провідника; l – довжина провідника; S – площа його поперечного перерізу.


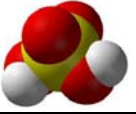
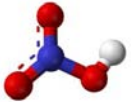
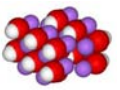
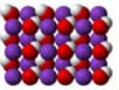
2. Якщо внаслідок впливу агресивного середовища відбулася корозія матеріалу, то змінились геометричні параметри провідника, а відповідно – і його електричний опір.

3. Своєю чергою, якщо матеріал призначений для виготовлення ЧЕ термоперетворювача, то зміна опору ΔR спричиняє додаткову похибку, яка в температурному еквіваленті Δt визначається із залежності:

$$\Delta t = \frac{1}{R_0} \frac{\Delta R}{\alpha}, \quad (8)$$

де α – температурний коефіцієнт опору цього матеріалу (ТКО).

Основні характеристики найпоширеніших в технологічних процесах агресивних середовищ

Назва	Емпірична формула, вид молекули	Температура топлення, °C	Температура кипіння, °C	Властивості	Застосування
Соляна (хлоридна) кислота	HCl 	-26 (38% конц.)	108 (20% конц.), 48 (38% конц.)	безбарвна рідина з різким запахом	одержання водню, хлоридів металів, виготовлення «нашатиру», у шкіряній, харчовій промисловості
Сірчана (сульфатна) кислота	H_2SO_4 	10,38	279,6	важка безбарвна масляниста рідина без запаху	у виробництві мінеральних добрив, барвників, пластмас, вибухових речовин для очищення нафтопродуктів, у легкій, харчовій промисловості, кольоровій металургії
Азотна (нітратна) кислота	HNO_3 	-42	83	безбарвна легка рідина з різким запахом	виробництво нітратних добрив, лікарських препаратів, штучного шовку, як реактив у хімічних лабораторіях
Їдкий натрій (гідроксид натрію)	$NaOH$ 	323	1403	безбарвна кристалічна маса	виготовлення штучних волокон, мила, синтетичних барвників, а також у текстильній і металургійній промисловостях
Їдкий калій (гідроксид калію)	KOH 	380	1327	безбарвні кристали	у харчовій промисловості, для отримання метану, поглинання кислотних газів, у цирконієвому виробництві

Отже, для виготовлення ЧЕ, особливо термо-резистивних термоперетворювачів, що працюють в умовах агресивних середовищ, слід вибирати матеріали з мінімальним значенням ΔR за фіксованих значень (для цього типу термоперетворювача) таких параметрів, як R_0 та α .

Алгоритм реалізації досліджень полягає у виконанні таких кроків:

1. Вимірювання базового значення R_0 (опір при 0°C) кожного із досліджуваних зразків.

2. Витримка досліджуваних зразків протягом певного часу в певних агресивних середовищах, відповідно, різної концентрації і за різних температур.

3. Після кожного виду випробування – вимірювання значення R_0 кожного із досліджуваних зразків та порівняння його з базовим.

4. Визначення відносної зміни опору за отриманими результатами досліджень.

Основні засади та особливості моделювання процесів корозії. Під час моделювання процесів корозії слід керуватися таким:

1. Прискорення корозійного процесу не повинно бути викликано зміною його механізму.

2. Моделюючи умови досліджень, необхідно враховувати особливості складу реального агресивного середовища.

3. Для найефективнішого прискорення корозійного процесу необхідно виявити основний контролюючий фактор і впливати саме на нього.

4. Методи досліджень повинні розроблятися з урахуванням особливостей хімічного складу досліджуваного матеріалу.

5. Прогнозування метрологічної надійності термоперетворювачів, що працюють в агресивних середовищах. Основним завданням при цьому є прогнозування відхилення від номінальної статичної характеристики (НСХ) перетворення ЧЕ термоперетворювача залежно від температури, швидкості перебігу процесу та часу дії корозії в певних агресивних середовищах.

Якщо взяти до уваги, що переважна більшість матеріалів ЧЕ термоперетворювачів – це дроти певного діаметра, то площу поперечного перерізу такого дроту після процесу корозії можна подати так:

$$S_K = \pi \frac{(d_0 - \Delta d_0 \cdot \tau)^2}{4}, \quad (9)$$

де d_0 – початковий діаметр провідника, Δd_0 – зменшення діаметра провідника, або ж швидкість корозії (мм/год); τ – час тривання процесу корозії.

Враховуючи залежності (7) та (8), остаточно отримуємо, в загальному вигляді, залежність для прогнозування відхилення від НСХ для ЧЕ термоперетворювача у функції швидкості перебігу процесу корозії та часу його експлуатації в агресивному середовищі:

$$\Delta t = \frac{2 \cdot \Delta d_0 \cdot d_0 \cdot \tau - (\Delta d_0 \cdot \tau)^2}{d_0^2 - 2 \Delta d_0 \cdot d_0 \cdot \tau + (\Delta d_0 \cdot \tau)^2} \cdot \frac{1}{\alpha}. \quad (10)$$

Отже, використовуючи результати виконаних в роботі досліджень, можна прогнозувати метрологічну надійність термоперетворювача у функції швидкості перебігу процесу корозії та часу його експлуатації в агресивному середовищі, що дає змогу продовжити інтервал між його перевірками та підвищити рівень техногенної чи екологічної безпеки під час його застосування.

Висновки. Здійснено аналітичний огляд типових видів та методів досліджень, а також класифікацію основних показників оцінки активності перебігу процесу корозії термометричних матеріалів.

Проаналізовано антикорозійну відпирність термометричних матеріалів у кристалічному та аморфному структурних станах. Аналіз перебігу процесу корозії показав, що МАС є стійкими у різноманітних агресивних середовищах.

Розвинуто методику експериментальних досліджень процесу перебігу корозії з урахуванням конструкторних та структурних особливостей ЧЕ термоперетворювачів з МАС.

Розглянуто основні проблемні аспекти моделювання процесу корозії та прогнозування пов'язаної з нею метрологічної надійності термоперетворювачів на основі МАС.

1. Адамюк Е.Й. *Проблеми прецизійного вимірювання температури в агресивних середовищах* / Е.Й. Адамюк // *Вісник Нац. ун-ту "Львівська політехніка" Автоматика, вимірювання та керування.* – 2009. – № 639. – С. 218–223. 2. Семенова И.В. *Коррозия и защита от коррозии* / Семенова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилов А. В.; под ред. И. В. Семеновой. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002. – 336 с. 3. Судзуки К. *Аморфные металлы.* Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото К.; под ред. Масумото Ц. / Пер. с япон. – М.: Металлургия, 1987. – 328 с. 4. Мальцева Г.Н. *Коррозия и защита оборудования от коррозии: Учеб. пособие* / Мальцева Г. Н.; под ред. Виноградова С.Н. – Пенза: Изд-во Пенз. гос. ун-та 2000. – 211 с.