

Influence of corrosion on percolation of current and mechanical integrity of anodes in oxygen sensors

Buket O.I., Vashchenko O.M.

*National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute",
Peremogy pr.,37,03056, Kyiv, Ukraine*

The technical realization of scientific research always comes up against the problem of corrosion. This problem often has the following two general technical aspects: the effect of corrosion on the mechanical integrity of an object and the effect of corrosion on the transfer of electric current in the object's body [1]. These aspects acquire some independent significance under the condition of polyphase composite electrodes. Then consider the phenomenon of current percolation through a conductive matrix [2], which prevents the reduction of the cross section of the network of conductors due to their corrosion. In this case, the mechanical integrity and percolation of current do not correlate with each other absolutely exactly. Therefore, such a case, characteristic of porous lead anodes of amperometric sensors [3], requires detailed study. The relevance of the study is substantiated by the importance of the problem of reliability of technical means of monitoring the suitability of air for human breathing, an important component of which are amperometric sensors [4]. The results obtained showed that the magnitude of the corrosion conversion of the mass of the electrode affects the current and strength of the electrodes in full accordance with the geometric parameters of the structural components of the porous electrode. The main parameters are the grain size, the area (or average diameter) of the contact patch of the grains and the relative porosity of the electrode. Therefore, the deep corrosion indicator, as meaningfully closest to the geometry, should adequately assess the effect of corrosion on the reliability of electrodes, taking into account their mechanical integrity and current percolation by their conductive matrix. It is shown that an inversion of the action of crevice corrosion is observed, which results in the preferential oxidation of the metal not in the gap, but opposite the free pore due to current shielding in the electrolyte solution volume, which substantiates the technical possibility and feasibility of using porous pressed electrodes. Without such an inversion, the use of porous pressed electrodes would be fundamentally inexpedient due to the loss of current percolation and mechanical integrity at the slightest anodic oxidation of the electrode material.

Keywords: amperometric oxygen sensor, porous lead anode, corrosion, resource, mechanical integrity, current percolation.

Вплив корозії на перколяцію струму і механічну цілісність анодів сенсорів кисню

Букет О.І., Ващенко О.М.

Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського", пр-т Перемоги, 37, 03056 м. Київ, Україна

Технічна реалізація наукових розробок завжди наштовхується на проблему корозії. Ця проблема часто має наступні два загально технічні аспекти: вплив корозії на механічну цілісність об'єкту та вплив корозії на перенос електричного струму в тілі об'єкту [1], що особливо характерно для технічної електрохімії. Найчастіше ці аспекти є жорстко взаємопов'язаними. Лише за умови поліфазних композиційних електродів вони набувають деякого самостійного значення. Тоді розглядають явище перколяції струму через електропровідну матрицю [2], якому перешкоджає скорочення перетину мережі провідників внаслідок їх корозії. У цьому випадку механічна цілісність і перколяція струму не корелюють між собою абсолютно точно. Тому такий випадок, характерний для пористих свинцевих анодів амперометричних сенсорів [3], вимагає детальнішого вивчення. Актуальність дослідження обґрунтовується важливістю проблеми надійності технічних засобів моніторингу придатності повітря для дихання людини, важливою складовою яких є амперометричні сенсори [4].

Попередні дослідження підтвердили надійність системи свинець-лужний електроліт в умовах природних концентрацій вуглекислого газу у повітрі як з теоретичної точки зору (за термодинамікою електрохімічних процесів), так і експериментально [5]. Назріла потреба визначити надійність її технічної реалізації.

1. Методика експерименту

Експерименти проводили на електродах розміром $\varnothing 18 \times 8$ мм пресованих з гранул свинцю середнім діаметром 1 мм, аналогічних електродам, дослідженим раніше [5]. Вимірювання проводили за звичайною триелектродною схемою в стандартній комірці з комплекту потенціостата ПИ-50-1.1. Дослідні електроди піддавали анодній поляризації у лужному розчині 30% КОН. Випробування проводили при струмовому навантаженні на електроді від 0,1 до 100 мА. Після пропускання 10 % від теоретичного ресурсу електрода, його виймали з розчину, промивали, сушили фільтрувальним папером. Зазвичай зусилля на стиснення при експлуатації сенсорів кисню не переважають 5 кг. Тому випробування на міцність промитих і висушених електродів проводили між двома пласкими керамічними плитками, верхню з яких навантажували ємністю з 5 л води. Випробували партії однотипних електродів кількістю від 7 штук.

2. Результати та їх обговорення

Як і було показано раніше [5], за умови наявності свинцю і його самовільної корозії або примусового анодного окиснення повна карбонізація лужних розчинів не відбувається. Попередні експерименти [3] також показали, що оптимальною пористістю свинцевих анодів є 16 %. Цій пористості відповідає максимально можлива площа контакту зерен при можливості акумулювати у порах електрода максимальну кількість продуктів анодного окиснення металу [3]. За цієї умови вдається досягти ступеню використання маси свинцю до 25% і навіть 30 %.

Максимально можливий ресурс електрода визначали як такий, що відповідає повній втраті перколяції струму. В описаних умовах експлуатації випробовувані аноди втрачали перколяцію струму при використанні близько 25 % маси електрода, яка у даних дослідях становила 16,0 г. Витрачений у досліді відносний ресурс p_a визначали у відсотках від максимально можливого за законом Фарадея відповідно до рівняння

$$P_a = \frac{I \cdot \tau \cdot M}{0.25 \cdot m \cdot z \cdot F} \cdot 100 \%, \quad (1)$$

де M і z – молярна маса і число еквівалентів досліджуваного металу, F – число Фарадея,

m – маса електрода,

0,15 – максимально можливий ступінь використання маси електрода,

I – сила струму випробувань,

τ – тривалість випробувань.

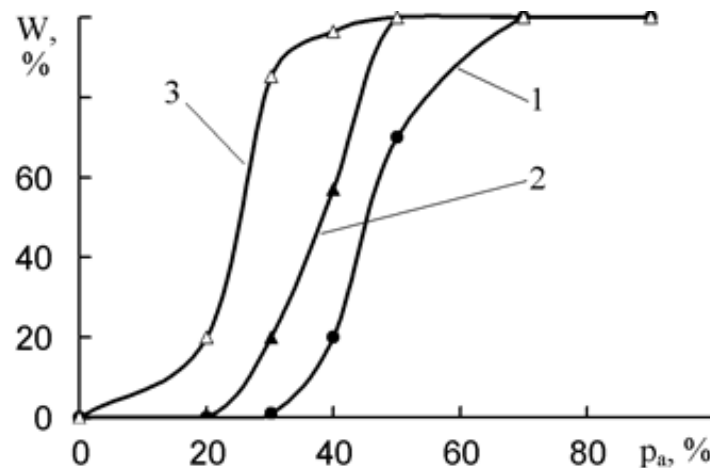
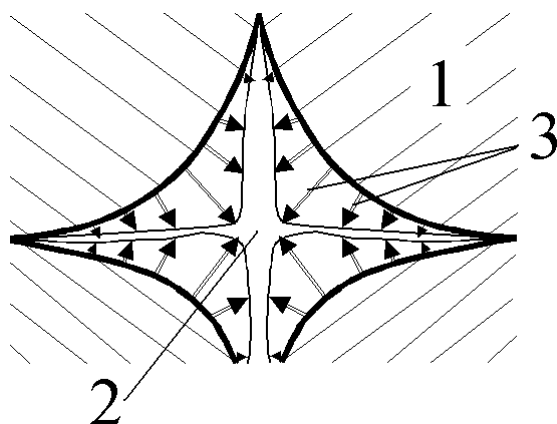


Рис. 1. Залежність вірогідності W втрати міцності пористого свинцевого анода від відносного використання його ресурсу за рівнянням (1), сила анодного струму, мкА: 1 – 10; 2 – 100; 3 – 1000.

Вірогідність втрати форми електрода під зусиллям 5 кг за одержаними результатами наведена рис. 1, з якого видно, що випробовування електродів струмами до 10 мкА мало впливає на відмінності у міцності – практично всі електроди руйнуються під дією зусилля 5 кг при використанні 50 % від максимально можливого ресурсу. Збільшення сили струму веде до переважного окиснення електродів по зовнішній, видимій циліндричній поверхні й призводить до передчасного руйнування. Причина полягала у тому, що зусилля стиснення прикладалося до саме до дисковидних торців електродів, один з яких

у дослідях був повернений до допоміжного електрода дослідної комірки аналогічно тому, як подібні електроди повернені до протилежного електрода у сенсорних системах. Зерна свинцю у названому торці циліндричного анода



піддавалися найбільш інтенсивному окисненню, наслідком чого була швидка втрата міцності.

Рис. 2. Нерівномірна поляризація поверхні пористого електрода внаслідок взаємного екранування струму в об'ємі розчину електроліту у порі, 1 – метал; 2 – електроліт; 3 – розподіл векторів струмового навантаження

Одержані результати вказують на цілковиту інверсію дії корозії у щілині. Так відомо, що щілинна самовільна корозія з кисневою і навіть водневою деполяризацією сприяє анодному окисненню металевому виробу перш за все в малодоступних місцях внаслідок нерівномірної поляризації уповільненим транспортом деполяризатора. Проте в амперометричному сенсорі деполяризатор відновлюється переважно на робочому електроді, внаслідок чого струм у щілині взаємно екранується, як показано на рис. 2. Тому, окиснення зерен свинцю йде переважно навпроти пори, яка є каналом переносу струму по провіднику другого роду. Така інверсія принципово уможливілює експлуатацію пористих пресованих електродів. Інакше всі електроди подібної конструкції виходили б з ладу при використанні першого ж відсотка від теоретичного ресурсу.

З цих причин збільшення плями контакту між зернами свинцю внаслідок підвищення зусилля пресування має сприяти збільшенню максимально можливого ресурсу електрода за струмом. Додаткові експерименти показали пропорційне зростання ресурсу міцності – руйнування електродів спостерігається при використанні 70 % від максимального ресурсу за струмом. Проте одночасно було показано, що при цьому знижується надійність електродів по мірі зменшення їх пористості. Для електродів з пористістю менше 20 % іноді виявляється особливий вид руйнування під дією корозії – розрив електродів під дією внутрішньопорового тиску продуктів корозії. Випробовування свинцевих електродів, аналогічних описаним до рис. 1, у розчині 30 % КОН при струмі анодного окиснення 500 мкА показало, що при зниженні пористості електрода від 20 % і нижче росте вірогідність розриву електрода під дією тиску, який створює більший об'єм PbO, утворюваний на місці окисненого свинцю. Тому, як було показано раніше [3], оптимальною пористістю свинцевого електрода є 16 %, оскільки при вищій пористості максимально можливий ресурс знижується внаслідок зменшення площі плями контакту зерен, а при нижчій пористості максимально можливий ресурс значно переважає здатність пор приймати у себе об'ємні продукти корозії без значної деформації, що викликає передчасний розрив електрода як струмопровідної матриці.

3. Висновки

З одержаних результатів можна зробити висновок, що величини корозійного перетворення маси електрода впливають на ресурс електродів за струмом та за міцністю у повній відповідності до геометричних параметрів структурних складових пористого електрода. Визначальними параметрами є розмір зерна, площа (або середній діаметр) плями контакту зерен та відносна пористість електрода. Тому глибинний показник корозії, як змістовно найбільш близький до геометрії, має дозволяти адекватно оцінювати вплив корозії на надійність

електродів з огляду на їх механічну цілісність та перколяцію струму по їх електропровідній матриці. Показано, що спостерігається інверсія дії щілинної корозії, наслідком чого є переважне окиснення металу не в щілині, а навпроти вільної пори внаслідок екранування струму в об'ємі розчину електроліту, що обґрунтовує технічну можливість і доцільність застосування пористих пресованих електродів. Без такої інверсії застосування пористих пресованих електродів було б принципово недоцільним внаслідок втрати перколяції струму й механічної цілісності при найменшому анодному окисненні матеріалу електрода.

Література

[1] Talbot, D., Talbot, J. (2018). Corrosion Science and Technology. Boca Raton: CRC Press.

[2]SB Aziz, Study of electrical percolation phenomenon from the dielectric and electric modulus analysis, Bulletin of Materials Science, 2015 - Springer.

[3] Амперометричний сенсор для визначення кисню у повітрі; Патент України на корисну модель; № 84847 дата 11.11.2013.

[4]P.Kumar, A.N. Skouloudis, M.Bell, M.Viana, M.C.Carotta, G.Biskos, L.Morawska, Real-time sensors for indoor air monitoring and challenges a head in deploying them to urban buildings, Science of The Total Environment, Volumes 560–561, 2016, Pages 150-159.

[6]O.Vashchenko, O.Buket, Prevention of carbonization in the alkaline electrolyte of oxygen sensor, Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry: Monograph. Kyiv.: KNUTD,2017. – Pages 157-163.