

УДК 620.193.27.004.5

К.Р. ТАРАНЦЕВА, канд. техн. наук;
В.С. ПАХОМОВ, д-р техн. наук

Применение системы двух дисков для исследования питтинговой коррозии сталей в движущихся хлоридсодержащих средах

При питтинговой коррозии интенсивность массопереноса из объема среды в питтинг и обратно прежде всего определяется гидродинамической обстановкой около устья и непосредственно внутри питтинга. Поэтому для изучения питтинговой коррозии в движущихся средах необходимо создать контролируе-

мые, хорошо воспроизводимые условия течения жидкости над поверхностью образцов, исключающие принудительный вынос продуктов коррозии из питтинга за счет центробежных и гравитационных сил. Обеспечить такие условия можно при использовании системы двух соосных дисков [1], один из которых с установленным образцом неподвижен, а второй вращается. Данная система обеспечивает постоянство толщины гидродинамического слоя и скорости движения жидкости по всей поверхности неподвижного диска [2,3], для нее решена задача конвективной диффузии (при $1 \ll Re$ и $Re \gg 1$) [2]. Для исследования влияния движения среды на условия массопереноса в питтинге выбрана указанная система в сочетании с цилиндрической каверной, имеющей полностью активированное дно и инертные стенки и расположенной в нижнем неподвижном диске (рис. 1).

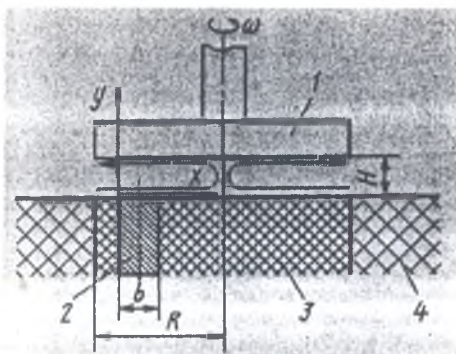


Рис. 1. Схема движения среды в системе двух дисков:
1 — верхний диск;
2 — рабочий электрод;
3 — оправка;
4 — основание

Известно, что закономерности, получаемые при использовании полностью активированных электродов, отражают основные явления, присущие процессу растворения металла в питтингах, что позволяет исследовать кинетику развития питтинга. Однако для этой системы дисков не изучена картина течения жидкости в модельном питтинге в зависимости от скорости вращения контрдиска и геометрических параметров питтинга. В технической литературе отсутствуют результаты исследования движения жидкости в модельном цилиндрическом питтинге с полностью активированным дном и инертными стенками в контролируемых (по гидро- и массопереносу) условиях при полном исключении выноса продуктов растворения из питтинга. В связи с этим потребовалась экспериментальная проверка работоспособности предложенной установки и границ ее применимости по гидродинамическим параметрам, т.е. необходимо было установить предельный режим, обеспечивающий ламинарное течение у поверхности неподвижного диска и оптимальное по массопереносу расстояние между вращающимися и неподвижными дисками, количественно оценить скорость движения жидкости у неподвижного дискового электрода.

Гидродинамические границы применимости установки определяли сопоставлением экспериментальных данных и теоретических зависимостей по конвективному массопереносу к неподвижному диску [2]. При этом следует учитывать влияние изолированной части неподвижного диска и наличие цилиндрического устья модельного питтинга на его поверхности.

Согласно работе [4] дифференциальное уравнение, описывающее массоперенос к точечному электроду на поверхности неподвижного инертного диска, на который жидкость натекает со стороны внешнего края, имеет вид

$$v_r \frac{dC}{dr} + v_z \frac{dC}{dz} = D \frac{d^2 C}{dz^2} \quad (1)$$

(граничные условия: $C = C_0$ при $r = R$; $C = 0$ при $z = 0$; $C \rightarrow C_0$ при $z \rightarrow \infty$; $dC/dz = 0$ при $z = 0$ и $r < R - b$), где r — текущий радиус нижнего диска; z — текущая координата по нормали к торцовой поверхности электрода; C — локальная концентрация вещества в растворе; C_0 — объемная концентрация вещества раствора; v_r , v_z — соответственно радиальная и осевая составляющие скорости течения жидкости; D — коэффициент диффузии; R , b — соответственно наружный радиус и диаметр точечного электрода.

Средняя плотность диффузионного тока на неподвижном точечном электроде в системе двух дисков

$$i = \frac{1}{S} \int_{R-b}^R j_r 2\pi r = \frac{1}{S} \iint j_r dS, \quad (2)$$

где j_r — диффузионный поток; $dS = 2\pi r dr$ — площадь точечного электрода, принятого за сегмент в полярной системе координат; φ — полярный угол.

Учитывая, что $S = \pi [R^2 - (R - b)^2] \Delta\varphi/2$, получим

$$i = \frac{1}{S} \iint j_r r d\varphi dr = \frac{\Delta\varphi}{S} \int j_r r dr - [R^3 - (R - b)^3]^{2/3} / [R^2 - (R - b)^2] i_R. \quad (3)$$

В уравнение (3) входит значение i_R , определяющее среднюю плотность диффузионного тока на сплошном неподвижном дисковом электроде. Как видно из уравнения (3), средняя плотность диффузионного тока на неподвижном точечном электроде отличается от средней плотности диффузионного тока на неподвижном сплошном диске лишь численным коэффициентом, зависящим от геометрии системы.

Экспериментальная проверка зависимости (3) была проведена при катодном восстановлении кислорода на амальгамированном медном электроде в 0,025 М растворе H_2SO_4 при температуре $T = 293$ К. В этой же экспериментальной системе изучили массоперенос к неподвижному микроэлектроду.

За плотность предельного диффузионного тока согласно методике работы [3] принимали плотность тока, соответствующую точке перегиба на катодной поляризационной кривой. Сравнение экспериментальных данных, полученных на сплошном электроде (в области малых чисел Re) с теоретическими зависимостями, приведенной в работе [2], показало, что они удовлетворительно совпадают. Таким образом, используемая установка позволяет получать достоверную информацию о гидродинамических условиях на поверхности диска.

Поскольку применение установки в области $Re \ll 1$ и $Re \gg 1$ затруднительно из-за сильной зависимости гидродинамики и массопереноса от расстояния между дисками, целесообразно использовать ее в условиях автомодельности, при которых, как известно [2], плотность диффузионного тока не зависит от расстояния между дисками и может быть рассчитана на основании экспериментальных данных:

$$i = A n F C D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2}, \quad (4)$$

где A — коэффициент пропорциональности, определяемый экспериментально для конкретной установки; n — число электронов, участвующих в реакции восстановления кислорода до перекиси; F — число Фарадея; ν — кинематическая вязкость раствора; ω — частота вращения диска.

Требуется установить границы автомодельности и определить коэффициент A в уравнении (4). Для этого использовали экспериментальную зависимость плотности предельного диффузионного тока от расстояния между дисками при различной частоте вращения верхнего диска (рис. 2). Видно, что область независимости диффузионного тока от расстояния между дисками при исследованных частотах вращения контрдиска, т.е. автомодельность на данной установке достигается при расстоянии 5 мм (это значение использовалось во всех дальнейших экспериментах).

Исследования, проведенные в системе контрдиска для соосного сплошного электрода радиусом $R = 10$ мм и несоосного микроэлектрода диаметром

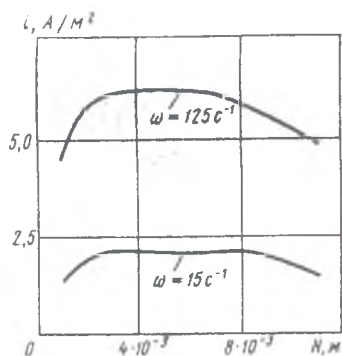


Рис. 2. Зависимость плотности i предельного диффузионного тока при восстановлении кислорода на неподвижном амальгамированном микроэлектроде в 0,025 М растворе H_2SO_4 при $T = 293$ К от расстояния H между дисками при различной частоте вращения ω верхнего диска

$b = 2$ мм, находящегося от оси вращения верхнего диска на расстоянии $R = 5$ мм, показали (рис. 3, а), что для различных частот вращения при ламинарном режиме течения жидкости выполняется соотношение

$$i = 1,68 i_R \quad (5)$$

Следует отметить, что расчетное значение коэффициента $\frac{[R^3 - (R - b)^3]^{2/3}}{[R^3 - (R - b)^3]}$ в уравнении (3) для указанных параметров составляет 1,72. Экспериментальные данные для несоосного микроэлектрода удовлетворительно описываются уравнением

$$i = 0,6 \omega^{1/2}, \quad (6)$$

где 0,6 — эмпирический коэффициент пропорциональности.

После подстановки параметров использованной гидрохимической системы ($n = 2$; $C_0 = 2,63 \cdot 10^{-4}$ моль $^{-3}$ при давлении 10^5 Па; $D = 1,98 \cdot 10^{-9}$ м 2 /с; $\nu = 1 \cdot 10^{-6}$ м 2 /с) для микроэлектрода получаем коэффициент, равный 0,72, и уравнение (6) принимает следующий вид:

$$i = 0,72 n F C_0 D^{2/3} \nu^{-1/3} \omega^{1/2} \quad (7)$$

С учетом коэффициента 1,72, полученного в уравнении (3), для использованных значений b и R , коэффициент k в уравнении (4) составит 0,42, что согласуется со значением коэффициента, полученным в работе [1] для той же системы при определении плотности предельного диффузионного тока на неподвижном сплошном диске. Таким образом, уравнение (7) справедливо в области автомодельности, что свидетельствует о работоспособности установки в этих гидродинамических условиях.

Границы температурно-гидродинамических условий, при которых реализуется ламинарный режим обтекания неподвижного диска, определяли экспериментально по изменению вида зависимости $i = f(\omega)$.

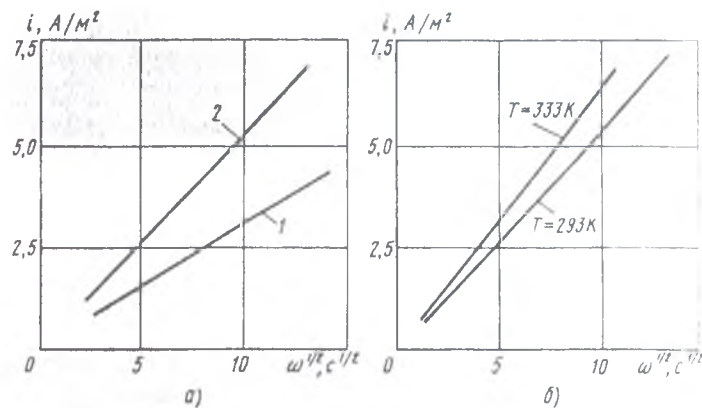


Рис. 3. Зависимость плотности i предельного тока диффузии кислорода от частоты вращения ω верхнего диска в 0,025 М растворе H_2SO_4 : а — на неподвижных амальгамированных дисковом электроде (1) и микроэлектроде (2) при $T = 293$ К, б — на неподвижном амальгамированном микроэлектроде при различных температурах

Известно [4, 5], что плотность предельного диффузионного тока при ламинарном течении пропорциональна частоте вращения диска в степени 0,5, а при турбулентном — в степени 0,5–0,9 [3]. Результаты проведенных исследований показали, что при различных температурах экспериментальные точки удовлетворительно аппроксимируются прямыми линиями, проходящими через начало координат с сохранением зависимости $i = \omega^{1/2}$, что свидетельствует о ламинарном режиме течения при частоте вращения диска до 150 с $^{-1}$ и температуре жидкости до 360 К.

Таким образом, проведенные исследования позволили установить, что система двух соосных горизонтальных вращающегося и неподвижного дисков в сочетании с цилиндрической камерой, имеющей полностью активированное дно и инертные стенки и расположенной в нижнем неподвижном диске, дает возможность осуществлять надежный контроль гидродинамических условий у поверхности металла при ламинарном режиме течения жидкости и корректно моделировать питтинговую коррозию в движущихся агрессивных средах.

Список литературы

1. Макариев В.В. Питтинговая коррозия нержавеющей стали // канд. техн. наук М., 1984. 171 с. 2. Бувачин Ю.А., Минькович В.С., Пахомов В.С. Конвективная диффузия в системе вращающегося и неподвижного дисков // АН СССР. 1986. Т. 289. № 6. С. 1401–1404. 3. Сивер Ю.Е., Каганов Б.И. О величине предельного тока на вращающемся электроде // Журнал физической химии. 1948. Т. 22. № 5. С. 5300–57. 4. Левин В.Г. Физико-химическая гидродинамика. М.: Металлиздат, 1959. 699 с. 5. Шварцман Г. Теория пограничного слоя // Наука. 1974. 712 с.