



УДК 620.193.27

К.Р. Таранцева, канд. техн. наук (Пензенский технологический институт);
В.С. Пахомов, д-р техн. наук (МГУИЭ)

Инженерная методика оценки питтингостойкости сталей в движущихся средах по потенциалу образования солевой пленки

В ряде отраслей промышленности, особенно в химической и нефтехимической, широко распространены движущиеся хлоридсодержащие среды, вызывающие питтинговую коррозию нержавеющих сталей. В связи с этим возникает опасность попадания продуктов коррозии в технологическую среду, что снижает качество конечного продукта.

Для обеспечения безопасности производства и получения высококачественного продукта важно уже на стадии разработки промышленных регламентов определять условия, при которых поверхность реакционного и вспомогательного оборудования будет находиться в состоянии стабильной пассивности; оценивать максимальные размеры коррозионных повреждений. Это позволит правильно выбирать конструкционный материал и рассчитывать оптимальные параметры проведения процессов.

Исследования показывают [1], что в области $E_{\text{кор}} < E_{\text{пл}}$ (где $E_{\text{кор}}$ — потенциал коррозии; $E_{\text{пл}}$ — потенциал образования солевой пленки) переход от оксидной пленки к солевой кинетически затруднен, и в данной области наступает повторная пассивация обнажившихся участков поверхности, т.е. область стабильной пассивности. При $E_{\text{кор}} < E_{\text{пл}}$ пассивная пленка не стабильна и имеет тенденцию к замещению ее солевой пленкой, вследствие чего возможно образование питтингов.

Обнажившиеся участки поверхности могут растворяться с высокими (порядка 10^3 А/см²) скоростями и в течение 10^{-4} с после инициации питтинга может выпадать солевая пленка [2]. С появлением солевой пленки вероятность самопроизвольной пассивации питтинга резко уменьшается, поскольку для репассивации такого питтинга необходимо уменьшить потенциал на величину, по крайней мере, равную омическому падению потенциала в солевой пленке.

Исследованиями установлено [3–6], что движение среды может двояким образом влиять на стабилизацию процесса растворения металла в питтинге.

При скорости движения среды, большей критической, на поверхности металла создаются такие условия, при которых выпадение солевой пленки не будет происходить как угодно долго, т.е. сохранится возможность самопроизвольной пассивации обнажившихся участков поверхности.

Для практики характерны ситуации, когда скорость движения среды меньше критической и сохраняются условия для образования солевой пленки на поверхности металла. В этом случае возможность пассивации питтингов будет определяться интенсивностью вторичных течений жидкости в них, способствующих вымыванию продуктов коррозии из питтинга и растворению солевой пленки. Эффект разбавления внутрипиттингового электролита достигается лишь при определен-

ных критических размерах питтинга (диаметре $d_{\text{кр}}$ и глубине $h_{\text{кр}}$). На ранних стадиях развитие питтингов не зависит от скорости течения жидкости, поскольку малый размер питтингов препятствует циркуляции жидкости в них и интенсивному выносу продуктов растворения. С увеличением размера питтинга влияние движения внешней среды становится все более ощутимым и при определенных условиях может способствовать его репассивации.

Критическое число Рейнольдса $Re_{\text{кр}}$, когда сохраняются условия для образования солевой пленки, определяли решением уравнения Тафеля

$$\eta(x) = \frac{RT}{\alpha n F} \ln \frac{i(x)}{i_0}; \quad (1)$$

уравнения конвективного массопереноса для реакций, идущих с кинетическим контролем,

$$u \nabla C = \frac{1}{Pe} \nabla^2 C; \quad (2)$$

уравнения Лапласа

$$\frac{\partial^2 E}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 E}{\partial y^2} = 0 \quad (3)$$

и уравнения конвективного массопереноса (2) для реакций, идущих с омическим контролем. Здесь η — перенапряжение; R — газовая постоянная; T — температура; α — коэффициент перехода; n — число электронов электродной реакции; F — число Фарадея; i — плотность тока; i_0 —

плотность тока обмена; u — скорость движения жидкости; C — концентрация; Re — критерий Пекле; E — потенциал; x, y — координаты.

Граничные и начальные условия зависят от свойств конкретных систем. Решение уравнений (1) и (2) или (2) и (3) представляют в виде критических чисел Рейнольдса.

Для случая, когда влияние движения внешней среды становится осязаемым, условия пассивации питтинга можно определить, решив уравнения Навье–Стокса и конвективного массопереноса

$$\nabla^2 u = Re \nabla p; \quad (4)$$

$$u \nabla C = \frac{1}{Pe} \nabla^2 C. \quad (5)$$

с двумя граничными условиями: поверхность каверны растворяется с определенной скоростью, т.е.

$$\frac{\partial C}{\partial n} = -Sh, \quad C < C_{нас}$$

поверхность каверны покрыта металлической солью, т.е. $C > C_{кр}$.

Решение системы уравнений (4) и (5) можно представить в виде критических чисел Рейнольдса Re , Пекле Pe , Шервуда Sh , при которых возможна пассивация питтинга:

$$Re_{кр} > A Sc^b Sh^c, \quad (6)$$

где $Re = uL/2\nu$; A — коэффициент массопереноса; $Sc = \nu/D$ — число Шмидта; $Sh = iL/nFC_{нас}$; D — число Шервуда, характеризующее локальную скорость растворения вдоль стенок каверны; b, c — коэффициенты, зависящие от свойств конкретной системы; L — размер каверны; ν — коэффициент кинематической вязкости раствора; D — коэффициент диффузии; $C_{нас}$ — концентрация насыщения.

На практике удобнее пользоваться диаграммами $d_{кр} = f(Re, Sh)$ или $h_{кр} = f(Re, Sh)$ в зависимости от того, какой размер питтинга является определяющим.

Авторами на базе имеющихся представлений о механизме пит-

тинговой коррозии [2] предлагается инженерная методика оценки питтингостойкости коррозионно-стойких сталей в движущихся средах по потенциалу образования солевой пленки.

Как известно, потенциал образования солевой пленки стабилен и в отличие от используемых в настоящее время критериев питтингостойкости имеет термодинамический смысл [1, 7] и четко разграничивает область потенциалов, в которой сталь находится в состоянии устойчивой пассивности, и область потенциалов, в которой вероятность образования питтингов не исключена [8]. Влияние на этот потенциал внешних и внутренних факторов коррозионной системы достаточно хорошо исследовано [8]; определены температурно-гидродинамические границы применимости системы двух дисков для исследования питтинговой коррозии в движущихся средах [9]; предложена и подтверждена на модельной системе *сталь 12Х18Н10Т — нейтральные растворы NaCl* математическая модель, на основе которой (с использованием предлагаемого критерия питтингостойкости) определены условия пассивации и предельные размеры питтингов [10].

Рассмотрим возможность применения предлагаемой математической модели для прогнозирования питтинговой коррозии коррозионно-стойких сталей в гидродинамических системах, отличных от исследованной.

Согласно модели, основными условиями пассивации питтинга являются отсутствие солевой пленки на поверхности металла в питтинге и наличие в нем безотрывного невозмущенного течения жидкости.

За главные характеристики, определяющие скорость растворения питтинга, приняты распределение потенциала у поверхности металла и скорость конвективной диффузии в условиях ламинарного потока. Принято также, что при потенциалах дна питтин-

га, превышающих потенциал образования солевой пленки, растворение металла в питтинге идет с диффузионно-омическим контролем.

В работе [6] на основе расчетов градиентов концентрации, возникающих у растворяющейся поверхности каверн различной конфигурации, определены критические условия пассивации питтингов за счет вторичных движений в кавернах. Показано, что питтинг пассивируется при условиях

$$1 < Pe < 200; \quad (7)$$

$$0,1 < Sh < 1, \quad (8)$$

где $Pe = ReSc$ — число Пекле, характеризующее долю конвективного переноса от диффузионного.

Известно [1], что критическая концентрация катионов металла не достигается при потенциалах отрицательнее потенциала образования солевой пленки, поскольку в этой области потенциалов имеются кинетические ограничения процесса растворения металла в питтинге. В области потенциалов положительнее потенциала образования солевой пленки растворение металла в питтинге происходит с диффузионно-омическим контролем.

В таком случае, условно приняв за потенциал дна питтинга потенциал образования солевой пленки $E_{пл}$ и зная омические характеристики системы, можно рассчитать область потенциалов $\Delta E = E_{кор} - E_{пл}$, в которой возможна пассивация питтингов.

На практике [5] падение потенциала на омическом сопротивлении в большинстве систем удовлетворительно описывается уравнением

$$\Delta E = \pi \frac{\pi d i}{k \alpha} \quad (9)$$

где d — характеристический размер растворяющейся поверхности; α — электропроводность; k — коэффициент пропорциональности, составляющий для систем с различной геометрией от 4 до 8 [2].

С учетом выражений (8) и (9) запишем одно из условий пассивации:

$$0,1 < \frac{k \alpha \Delta E \delta}{\pi d n F C D} < 1, \quad (10)$$

где δ — толщина диффузионного слоя [11]:

$$\delta = \frac{D^{1/3} \nu^{1/6} d^{1/2}}{A u^{1/2}}. \quad (11)$$

С учетом условия (11) неравенство (10) запишем следующим образом:

$$0,1 < \frac{k \alpha \Delta E \nu^{1/6}}{\pi d^{1/2} A n F C D^{2/3} u^{1/2}} < 1. \quad (12)$$

Далее определяем условие создания безотрывного невозмущенного течения жидкости в питтинге.

Согласно работе [12] в пограничном слое жидкости скорость изменяется линейно (с удалением от стенки) и пропорционально касательному напряжению:

$$u_y = \frac{6u}{L} y \quad (13)$$

(здесь y — расстояние от поверхности). С учетом формулы (13) второе условие пассивации питтингов можно записать в следующем виде:

$$1 < \frac{3(uAh)^2}{Re \nu D} < 200. \quad (14)$$

Решив систему неравенств (12) и (14) можно оценить размеры питтингов, которые могут репассивироваться в движущихся средах.

Поскольку движение среды начинается существенным образом сказываться на динамике роста питтинга лишь после достижения им некоторого критического размера, сопоставимого с толщиной диффузионного слоя, из выражений (11) и (12) можно определить область потенциалов $\Delta E = E_{кор} - E_{пл}$, в которой питтинги репассивировываются в движущихся средах:

$$\Delta E < \frac{\pi n F C D}{k \alpha}. \quad (15)$$

Таким образом, условия пассивации питтингов в движущихся средах и их предельные размеры для систем с различной геометрией могут быть определены из системы неравенств (12), (14), (15).

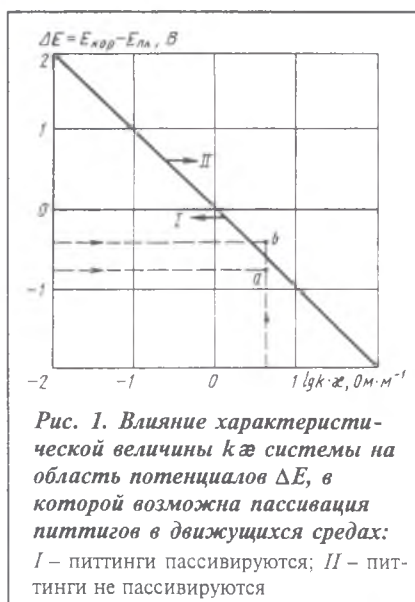


Рис. 1. Влияние характеристической величины $k\alpha$ системы на область потенциалов ΔE , в которой возможна пассивация питтингов в движущихся средах: I — питтинги пассивируются; II — питтинги не пассивируются



Рис. 2. Влияние характеристической величины $Re^{1/2}/uA$ системы на предельную глубину h питтингов, репассивированных движущимся потоком

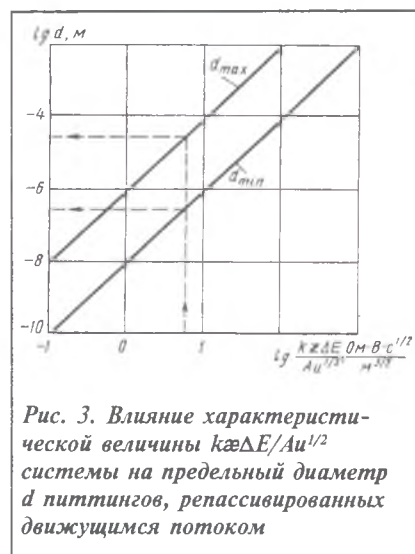


Рис. 3. Влияние характеристической величины $k\alpha\Delta E/Au^{1/2}$ системы на предельный диаметр d питтингов, репассивированных движущимся потоком

В связи с тем, что не всегда известны коэффициенты массопереноса в системе A , пропорциональности k и разность потенциалов $\Delta E = E_{кор} - E_{пл}$, можно использовать их усредненные значения.

Обзор литературы показывает, что для различных гидродинамических систем коэффициент массопереноса $A = 0,1 \div 0,7$ [13], разность потенциала коррозии и потенциала образования солевой пленки для коррозионно-стойких сталей в нейтральных растворах хлоридов, по нашим оценкам, $\Delta E = 0 \div 0,5$ В.

С целью облегчения инженерных расчетов авторы предлагают следующий алгоритм расчета и номограммы (рис. 1–3).

Исходные данные для расчета: u , Re , A , k , α , ΔE .

Порядок проведения расчетов с использованием предлагаемых номограмм:

1. Определяем возможность репассивации питтингов в заданных условиях. Для этого рассчитываем первую характеристическую величину системы $k\alpha$ и по номограмме (рис. 1) находим точку, соответствующую координате $\Delta E - k\alpha$. Питтинг репассивирован, если эта точка находится ниже линии, отвечающей критическим условиям пассивации в питтинге и, наоборот, питтинг не репассивирован, если точка находится на этой линии или выше.

Пример: условию питтингообразования на одной стали соответствует точка a , на другой — точка b . Поскольку питтинги будут пассивироваться только на первой стали, дальнейший расчет продолжаем для нее.

2. Определяем предельную глубину питтинга. Рассчитываем вторую характеристическую величину системы $Re^{1/2}/u$ и по номограмме (рис. 2) находим минимальную и максимальную глубину репассивированных питтингов.

3. Определяем предельный диаметр питтинга. Рассчитываем третью характеристическую величину $k\alpha\Delta E/Au^{1/2}$ по номограмме (рис. 3) находим максимальный и минимальный диаметры питтингов.

Предлагаемая методика была апробирована в промышленных условиях для оценки питтингостойкости коррозионно-стойких сталей на участке осаждения ампициллина. Образцы из сталей 08X18Г18Н2Т, 12X18Н10Т, 08X22Н6Т и 08X21Н6М2Т находились в течение 6 месяцев в хлоридсодержащей среде, при $Re \approx 5000$, $u = 0,2$ м/с, $k = 4$, $\varpi = 1$ Ом/м, $A = 0,3$. С учетом того, что потенциалы коррозии исследуемых сталей в указанных условиях расположены в области значений 0–250 мВ, с использованием ранее полученных значений потенциалов образования солевой пленки исследуемых сталей определяли условия пассивации и предельные размеры (h_{\max} и d_{\max}) питтингов (см. таблицу).

Результаты обследования поверхности образцов после эксплуатации показали, что наибольшие размеры питтингов были меньше расчетных значений, при этом максимальная погрешность расчетов не превышала 60 %, что является вполне допустимым с учетом возможного отклонения технологических параметров в рабочем процессе и ориентировочно принятых значений коэффициента массопереноса A и коэффициента пропорциональности k .

Предлагаемая инженерная методика с определенными допущениями может быть использована для ориентировочной оценки

Сталь	ΔE	h_{\max}	d_{\max}	Примечание
08X18Г18Н2Т	0,35	–	–	Не пассивируется образцы разрушились
12X18Н10Т	0,2	$\frac{158}{80}$	$\frac{40}{20}$	Пассивируется Возникают питтинги
08X22Н6Т	0,15	$\frac{158}{60}$	$\frac{25}{20}$	Пассивируется Возникают питтинги
08X21Н6М2Т	0	–	–	Питтинги не возникают Пассивируется
Примечание. В числителе – расчетные данные, в знаменателе – экспериментальные.				

питтингостойкости коррозионно-стойких сталей в движущихся средах и для выбора безопасных (с точки зрения питтинговой коррозии) температурно-гидродинамических условий эксплуатации технологического оборудования в нейтральных растворах хлоридов.

Список литературы

1. *Hunkeler F., Frankel G.S., Bohni H.* On the mechanism of localized corrosion // *Corrosion (NACE)*. 1987. V. 43, № 3. P. 189–191.
2. *Beck T.R.* Formation of salt films during passivation of iron // *J. Electrochem. Soc.* 1982. V. 129, № 11. P. 2412.
3. *Колотыркин Я.М., Попов Ю.М., Алексеев Ю.В.* Основы теории развития питтингов // *Итоги науки и техники. Сер. Коррозия и защита от коррозии*. М.: ВИНТИ. 1982. Т.9. С. 88.
4. *Alkire R., Gangellari A.* Formation of salt films during anodic metal dissolution in the presence of fluid flow // *J. Electrochem. Soc.* 1983. V. 130, № 6. P. 1252–1259.
5. *Beck T.R., Chan S.G.* Experimental observations and analysis of hydrodynamic effects in growth of small pits // *Corrosion (NACE)*. 1981. V. 37, № 11. P. 665–671.
6. *Alkire R.C., Reiser D.B., Sani R.L.* Effect of fluid flow on removal of dissolution products from small cavities // *J. Electrochem. Soc.* 1984. V. 131, № 12. P. 2795–2800.
7. *Таранцева К.Р., Пахомов В.С.* Прогнозирование питтинговой коррозии по потенциалу образования солевой пленки // *Защита металлов* 1994. Т. 30, № 4. С. 377–380.
8. *Таранцева К.Р., Пахомов В.С.* Влияние движения среды и температуры на потенциал образования солевой пленки // *Защита металлов*. 1999. Т. 35, № 2. С. 162–168.
9. *Таранцева К.Р., Пахомов В.С.* Применение системы двух дисков для исследования питтинговой коррозии сталей в движущихся хлоридсодержащих средах // *Химическое и нефтегазовое машиностроение*. 1997. № 4. С. 74.
10. *Таранцева К.Р.* Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Москва: МИХМ, 1994. 16 с.
11. *Левич В.Г.* Физико-химическая гидродинамика. М.: Физматгиз, 1959. 699 с.
12. *Шлихтинг Г.* Теория пограничного слоя. М.: Наука, 1974. 712 с.
13. *Abdulaleem F.A., Habdan F.M., Dahshan M.E.* Mass transfer aspects of electrochemical corrosion // *10th Int. Congr. on Metallic Corrosion*. Madras. 1987. V. 4. P. 383–396.

Вниманию руководителей!

30 мая–1 июня 2001 г. в Санкт-Петербурге
состоится седьмой Международный симпозиум

«Потребители – производители компрессоров и компрессорного оборудования».

Место проведения – Санкт-Петербургский государственный технический университет (СПбГТУ)

Генеральный спонсор симпозиума – ОАО «Газпром»

По вопросам участия и представления докладов обращаться в Оргкомитет Симпозиума-2001 по адресу:

Россия, 195251, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29, СПбГТУ, кафедра КВХТ

Телефоны для справок:

(812) 552-65-86; 552-65-80; 534-33-02