

УДК 621.793.620.172

В.Н. Лопата, доц., канд. техн. наук

Київський національний університет технологій і дизайну

А.В. Татаров, доц., канд. техн. наук, А.В. Шевченко, асп.

Кіровоградський національний технічний університет

Б.А. Ляшенко, проф., д-р техн. наук

Інститут проблем прочності ім. Г.С.Писаренко НАН України

Методика определения коррозионной стойкости стальных теплопередающих поверхностей деталей теплообменного оборудования

Разработана методика определения коррозионной стойкости, которая отвечает рабочим условиям деталей, дает информацию о скорости коррозии и раскрывает механизм коррозионного процесса. Испытание не изменяет ни механизма коррозионного процесса, ни количественного влияния, на его скорость контролирующего фактора, что позволило определить влияние теплопередачи на коррозионные процессы, а также эффективность и работоспособность способов защиты деталей, от коррозии.

коррозионная стойкость, покрытия, напыление, теплопередача, электрохимический потенциал, скорость коррозии

Оценка и учет действительных потерь от коррозии в промышленности является трудной и не до конца технически и организационно решенной задачей.

Диагностирование интенсивности коррозионных процессов можно вести по изменению массы образцов, глубины проникновения коррозии, определению времени до появления первого коррозионного очага, площади прокорродировавшего металла, количеству выделявшегося водорода, поглощенного кислорода или перешедшего в раствор металла, изменению механических свойств, отражательной способности металла, электрохимических характеристик [1] по толщине оксидной пленки, рентгенографически и металлографически, по изменению интенсивности излучения облученного корродирующего участка [2], по уменьшению адгезии покрытий [3] по замыканию электролитом цепи при появлении сквозного разрушения образца, по уменьшению массы, следовательно - погружению поплавка в ротаметре, через который протекает агрессивная жидкость, по изменению емкости, электрического сопротивления или внутреннего трения корродирующего металла.

Причиной усиленного внимания к методикам диагностирования локальной коррозии на образцах, прошедших стендовые испытания является преимущественно язвенный характер коррозии стали в воде. Для контроля размеров питтингов и язв используют интенсивность рассеянного света, анализ снимков на растровом микроскопе, плотность тока при непрерывной развертке потенциал в анодном направлении [4], муаровое изображение, получаемое при движении образца вдоль решетки [5]. Наиболее удобным, однако, является профилометрирование поверхности образца [6, 1].

Во всех случаях является реальным получение информации не о размерах отдельной язвы (как показано выше, её возникновение и рост носят вероятностный характер), а статистического набора сведений о язвах, находящихся на прокорродировавшей поверхности. Это обуславливает необходимость применения методов математической обработки результатов. Наибольшее распространение

получила гипотеза о нормальном распространении язв по размерам, построение и сравнение кривых распределения при различных условиях испытаний [6, 2]. Следует, однако, отметить, что в цитированных исследованиях не выработано единого количественного критерия для оценки интенсивности язвенной коррозии на базе статистического анализа обнаруженных экспериментально язв.

Объекты и методы исследования

Наиболее ценную информацию при решении конкретных задач коррозионной защиты промышленного оборудования дают лабораторные испытания при условии проведения их в правильно смоделированных и тщательно контролируемых условиях. Основные принципы, на которых следует базироваться при таком моделировании [1]:

- метод испытания должен соответствовать рабочим условиям (соблюдение теорем подобия);
- испытания должны не только давать информацию о скорости коррозии, но и вскрывать механизм коррозионного процесса;
- ускорение испытаний не должно менять ни механизма коррозионного процесса, ни количественного влияния на его скорость контролирующего фактора;
- показатель интенсивности процесса должен быть выбран с учетом механизма коррозии и эксплуатационных требований;
- метод испытаний должен позволять проводить проверку различных способов защиты от коррозии, при этом испытания всех вариантов должны вестись параллельно.

При исследовании коррозии в электролитах наибольшее распространение получили электрохимические методы: измерение электродных потенциалов, токов коррозии, снятие поляризационных кривых в потенциостатическом или гальваническом режиме [2].

К сожалению, стандартные методики не охватывают всего многообразия эксплуатационных условий и поэтому в ряде случаев не могут дать точных рекомендаций по выбору способа защиты и прогнозу ресурса работы аппарата. Это приводит к разработке многочисленных оригинальных испытательных устройств.

Постановка задания

Изучение причин усиленной коррозии водоохлаждаемой теплообменной аппаратуры из малоуглеродистой стали является актуальным и важным для развития химической промышленности, повышения эффективности использования и надежности химического оборудования, снижения затрат на ремонт.

В работе была поставлена задача разработки методики определения коррозионной стойкости с целью выявления физико-химических особенностей коррозии стальных теплопередающих поверхностей с напыленными покрытиями в воде.

Результаты и их обсуждение

При изучении коррозии в условиях теплообмена с движущейся агрессивной средой к испытательному стенду предъявляются дополнительные требования:

- рабочая поверхность образца должна быть равнодоступной для коррозионных агентов, изотермичной, эквипотенциальной и равновероятной в коррозионном отношении;
- необходимо регулировать и контролировать одновременно и независимо гидродинамические параметры, температуру образца и тепловой поток через него;
- информация о параметрах, необходимых для аналитических расчетов тепло- и массообмена, должна быть получена с учетом конструкции стенда.

Очевидно, что в таких стендах воспроизведение рабочих условий является неполным.

Для уверенной разработки практических рекомендаций по защите теплообменников от коррозии во многих случаях предпочитая модели, более полно геометрически воспроизводящие реальный аппарат.

Самый простой вариант - создание стенда, конструктивно повторяющего кожухотрубный теплообменник - образцы - трубки защемлены в трубной доске. Такой стенд может испытываться в рабочей линии параллельно со штатным аппаратом или при лабораторном моделировании. Недостатки такого подхода - трудность получения количественных показателей (часто ограничиваются визуальными оценками), неравномерность условий коррозии по длине образца - трубки и по объему стенда (степень неравномерности возрастает при уменьшении размеров установки).

В ряде случаев ограничиваются только электрохимическими измерениями, что в некоторой степени оправдывает себя при оценке эффективности защиты теплообменника.

Таким образом, методы коррозионных испытаний в условиях, моделирующих реальный режим эксплуатации теплообменника, а также способы диагностирования образцов после испытаний нуждаются в совершенствовании.

Причиной повышенной интенсивности коррозии стали в начальной стадии является большое количество мест с повышенной энергией на свежей поверхности стального образца (микродефекты, выходы дислокаций, границ зерен и т.п.). На этих участках растворение металла проходит с повышенной скоростью. Фактически - это места анодного растворения железа, т.е. места роста коррозионных язв. При прохождении коррозии большинство этих активных участков растворяется, микрогетерогенность стальной поверхности уменьшается, коррозия приобретает более равномерный характер, а общий ток коррозии уменьшается. Отдельные места возможного роста язв, конечно, сохраняются на поверхности стали, но диффузионные ограничения (в основном, по подводу кислорода-деполяризатора) не позволяют развиваться коррозионным язвам с наибольшей возможной скоростью.

Таким образом, можно считать, что при коррозии стали в воде возможна одновременная реализация двух вариантов процесса, существенно отличающихся по скорости:

- равномерной коррозии с кинетическим контролем, скорость такого процесса определяется i_{∞} ,

- язвенной коррозии с диффузионным контролем, за меру наибольшей скорости этого процесса можно с некоторым приближением принять i_l , т.е. ток коррозии, получаемой после 1 ч выдержки в воде.

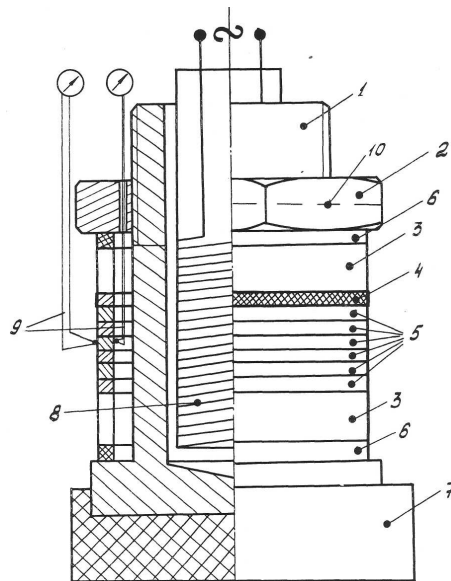
Близость результатов, полученных при небольших экспозициях гравиметрическим и электрохимическим методом, позволила использовать последний для сравнительной экспресс-оценки коррозионной стойкости перспективных для защиты стали 20 покрытий.

Для получения информации о характеристиках напыляемых покрытий использовался образец (рис.1), собранный из стальных колец. Крайним устанавливали кольцо с покрытием. Герметичность сборной "трубы" обеспечивали шлифовкой торцов колец и фторопластовыми прокладками (при стягивании гайкой всей конструкции, одетой на болт-теплорассеиватель с введенным внутрь его нагревателем). При контроле температуры на наружной и внутренней поверхности "трубы" использовали термометры Х. Образец после сборки погружали в ванну, через которую циркулировала вода с постоянной температурой, поддерживаемой с помощью термостата СЖМД. Поток воды в ванне (скорость 0,08 м/с) был направлен перпендикулярно оси образца при ламинарном характере течения. Провода от образцов подключали к многоканальным самопишущим потенциометрам КСП-4. Один из приборов регистрировал ток пары протекторное покрытие - стальная труба, а другой с помощью встроенного в его схему высокоомного потенциометра (входное сопротивление 109

Ом) - значение потенциала протекторного покрытия и распределение потенциала трубопровода по длине.

Потенциал стальной поверхности сборной трубы измеряли с использованием первого хлор-серебряного электрода сравнения, вынесенного в ячейку электролитических мостов и капилляров Лuggина. Мосты и ячейку заполняли 0,1 - нормальным водным раствором КС1.

Передвигая с помощью резьбовой каретки капилляры вдоль поверхности образцов, замеряли распределение потенциала по длине образца. После экспозиции образец разбирали, ржавчину с непокрытых колец стравливали 5-нормальным раствором HCl с добавкой 1 г/л полиэтиленполиамида и вновь взвешивали. Перепад температуры по толщине стенки стальной трубы составлял 3...5 К, что соответствует реальной ситуации в водоохлаждаемых теплообменниках с толщиной стенки теплообменной трубы 3 мм.



1 - болт-теплорассеиватель, 2 - гайка, 3 - удлинители, 4 - кольцо с напыленным протектором, 5 - кольца из стали 20, 6 - уплотнительные прокладки, 7 - теплоизоляционный колпак, 8 - нагреватель, 9 - провода термопар, 10 - уровень погружения в воду

Рисунок 1 - Образец для коррозионных испытаний

Потенциал напыленного цинкового покрытия устанавливается на уровне, близком к справочным данным для цинка после 3 ч экспозиции в воде (рис.2). Ход кривой $\varphi=f(r)$ и разброс экспериментальных точек в начальный период, связан с подтравливанием поверхности покрытия, содержащего окислы и другие соединения цинка. Уменьшение силы защитного тока в начальные 30 ч экспозиции объясняется уменьшением ЭДС короткозамкнутого элемента Fe-Zn вследствие установления компромиссного потенциала (в первые часы - резкое падение тока) и стабилизацией оксидных пленок на поверхности образца. На основании данных, приведенных на рис. 2 была выбрана экспозиция 24 ч перед замером распределения потенциала по длине образца и гравиметрическим диагностированием скорости коррозии. С удалением от напыленного покрытия (рис. 3) потенциал стальной поверхности становится более положительным, приближаясь к значению стационарного потенциала для Fe в воде, а скорость коррозии увеличивается. Если принять, что достаточно эффективная защита от коррозии - это снижение её скорости на порядок (90%-ная эффективность), то при температуре 293 К радиус дальнего действия (r_g) изученного протектора в пресной воде \approx 3 мм (пунктирная линия на рис. 3), а поляризация стальной поверхности в этой зоне 0,16 В, что соответствует литературным данным по защитным потенциалам для Fe.

Используя данные о силе тока в паре покрытие - стальная труба $I_{пз}$ и убыли массы " покрытия Δm_n , можно рассчитать показатели работоспособности покрытия. Коэффициент полезного действия оценивали по формуле:

$$\eta = \frac{\Delta m_n}{I_{n.з} \cdot r \cdot K_э} \cdot \quad (1)$$

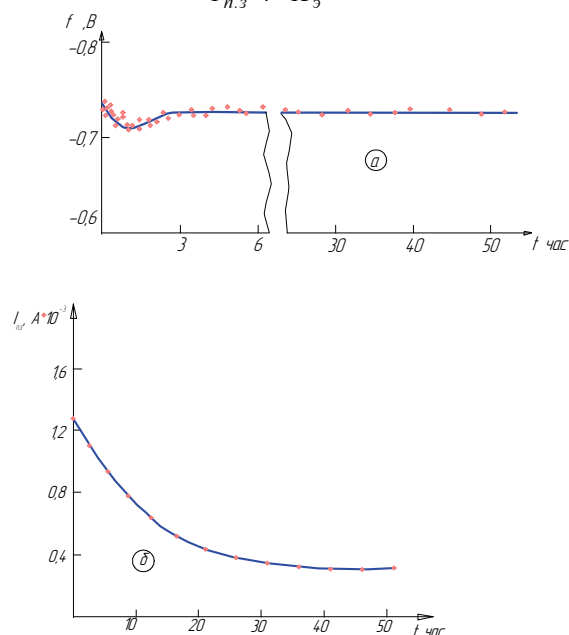
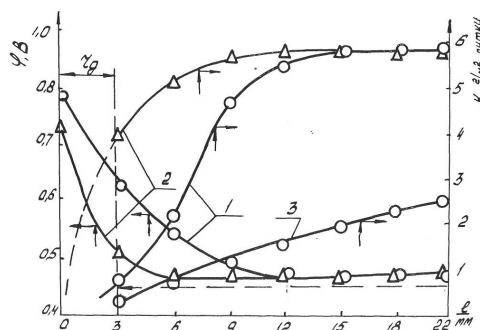


Рисунок 2 - Изменение во времени потенциала напыленного покрытия (а) и защитного тока в паре покрытие - сталь 20 (б), экспозиция в воде, температура 293 К



1,3 - Zn ; 2 - Al; температура 293 (1,2) и 313 (3) К, жесткость воды - 2,7 г. экв/м³

Рисунок 3 - Влияние удаления от покрытия на скорость коррозии стали и потенциал её поверхности, материал покрытия
а удельную длительность службы покрытия по формуле:

$$T = \frac{m_n}{\frac{\Delta m_n}{r} \cdot h} \quad (2)$$

где $K_э$ - электрохимический эквивалент (для цинка $K_э = 1,22$ г/А·ч);
 h - толщина слоя покрытия.

Выводы

На основании изложенного можно сделать выводы о том, что созданная при выполнении работы методика испытаний позволяет с достаточной точностью и надежностью:

- определять влияние теплопередачи на коррозионные процессы (оценка лимитирующего звена коррозионного процесса, интенсивности подвода кислорода, скорости коррозии);
- определять эффективность и работоспособность средств защиты (стендовые испытания при имитации эксплуатационных условий и учете язвенного характера коррозии при теплопередаче);
- методика позволяет одновременно с определением эксплуатационных характеристик покрытия оценить скорость коррозии незащищенной стали в данных условиях.

Список литературы

1. Фокин М.Н., Жигалова К.А. Методы коррозионных испытаний металлов. – М.: Metallurgy, 1986. – 80с.
2. Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. – М.: Metallurgy, 1976. – 472с.
3. Тераю Т. Ускоренный метод оценки срока службы антикоррозионного покрытия в морской воде // Тецу то хаганэ, 1984, №5, С. 448-450 (Яп).
4. Linder O., Nisancioglu K., Hunderi O. In-situ measurement of pitted area by diffuse light scattering // Int. Congr. Met. Corros., Toronto, 1984, v.1, P. 481-485.
5. Williams D.E., Westcott C., Fleischman M, A stochastic approach to the study of localized corrosion // Int. Congr. Met. Corros., Toronto, 1984, v.2, P. 173-179.
6. Тадаши Ш., Пуеши М., Шигеро Т. Определение глубины поражений для стали с неравномерной коррозией с использованием микрокомпьютерной системы // Босеку Гиндзюцу, 1984, №7, С. 387-394 (Яп).
7. Стрижевский И.В., Сурис М.А. Защита подземных теплопроводов от коррозии. – М.: Энергоатомиздат, 1983. – 344с.
8. Техника борьбы с коррозией в 2-х томах. Р. Юхневич, В. Богданович, Е. Валашковский, А. Дидуковский.: Пер. с польск. под ред. Сухотина А.М. – Л.: Химия, 1978-1980. – 532с.

V. Lopata, A. Tatarov, A. Shevchenko, B. Liaychenko

Методика визначення корозійної стійкості сталених теплопередаючих поверхонь деталей теплообмінного обладнання

Розроблена методика визначення корозійної стійкості відповідає робочим умовам деталей, дає інформацію про швидкість корозії і розкриває механізм корозійного процесу. Випробування не змінює ні механізму корозійного процесу, ні кількісного впливу на його швидкість контролюючого фактору що дозволило визначити вплив теплопередачі на корозійні процеси, а також ефективність і працездатність засобів захисту деталей від корозії.

V. Lopata, A. Tatarov, A. Shevchenko, B. Liaychenko

Method of determination of corrosive firmness of steel warmlytransmission surfaces of details of heat-exchange equipment

The developed method of determination of corrosive firmness answers the workings terms of details, gives information about speed of corrosion and exposes the mechanism of corrosive process. A test changes neither the mechanism of corrosive process nor quantitative influencing, on his speed of supervisory factor, that allowed to define influence of warmlytransmission on corrosive processes, and also efficiency and capacity of methods of defence of details, from corrosion.

Одержано 28.03.11