

ВИМІРЮВАННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ РЕЧОВИН

УДК 504.75:681.2.543

МОДЕЛЮВАННЯ КОРОЗІЙНОГО РОЗЧИНЕННЯ СТАЛІ З УРАХУВАННЯМ КАТОДНИХ ТА АНОДНИХ ДІЛЯНОК НА ПОВЕРХНІ КОНСТРУКЦІЇ В ЕЛЕКТРОЛІТІ

Р. М. Джала, В. М. Юзевич

Фізико-механічний інститут ім. Г. Карпенка НАН України, вул. Наукова, 5, м. Львів, 79060, тел. (032)2296709, e-mail: dzhala@ipm.lviv.ua

Розглянуто аспекти моделювання змін фізико-хімічних параметрів у процесі корозійного розчинення сталі з урахуванням катодних і анодних ділянок поверхні конструкції з одною мікротріщиною. Для визначення розмірів області інтенсивного розчинення і оцінки густини корозійного струму в околі вершини тріщини використано систему співвідношень, у які входять критерії міцності для тіл з тріщинами та вирази струмів електрохімічної реакції. Розраховано площу анодної реакції для різних розкриттів тріщини. Отримано густину корозійного струму для сталі Ст. 20 у 3 % розчині NaCl. Запропоновано методику оцінювання параметрів зміни концентрації гідроксидів, що утворюються після взаємодії іонів металу з електролітом.

Ключові слова: корозійне розчинення сталі, мікро тріщина, катодна ділянка поверхні, анодна ділянка поверхні, розчин, концентрація гідроксидів, електроліт, метал.

Рассмотрены аспекты моделирования изменений физико-химических параметров в процессе коррозионного растворения стали с учетом катодных и анодных участков поверхности конструкции с одной микротрещиной. Для определения размеров области интенсивного растворения и оценки плотности коррозионного тока в окрестности вершины трещины использована система соотношений, в которые входят критерии прочности для тел с трещинами и выражения токов электрохимической реакции. Рассчитано площадь анодной реакции для различных раскрытий трещины. Получены плотность коррозионного тока для стали Ст. 20 в 3% растворе NaCl. Предложена методика оценки параметров изменения концентрации гидроксидов, образующихся после взаимодействия ионов металла с электролитом.

Ключевые слова: коррозионное растворение стали, микротрещина, катодный участок поверхности, анодный участок поверхности, концентрация гидроксидов, электролит, металл.

The aspects of modeling of changes in physical and chemical parameters in the process of corrosive dissolution of steel considering cathodic and anodic areas of the surface structure with one microcracks. To determine the size of intensive dissolution and corrosion current density estimates near the crack tip used equations, which include strength criteria for bodies with cracks and expressions current electrochemical reaction. Calculated area of the anode reaction for different crack opening displacement. Try corrosion current density for steel-20 in 3% solution of NaCl. The method of estimation of parameters of concentration changes hydroxides formed after interaction of metal ions from electrolyte.

Key words: corrosive dissolution of steel, microcrack, cathodic area of the surface, anodic area of the surface, concentration of hydroxides, electrolyte, metal.

Нафтогазова галузь характеризується складною структурою а інформація про відповідні зміни стану підземних магістральних трубопроводів (ПМТ) повинна постійно накопичуватись в банках даних і впорядковуватись за допомогою програмного забезпечення (ПЗ). Важливою проблемою в цьому напрямку є створення локальних баз

даних і ПЗ на основі інформаційних масивів пошуково-розвідувальних робіт, які повинні бути систематизовані за результатами аналізу умов корозійного захисту ПМТ [1].

Корозія за участю кисню називається корозією з кисневою деполяризацією, а корозія за участю іонів водню називається корозією з виділенням водню (корозією з водневою

деполяризацією) [2].

Реакція окислення заліза $Fe - 2e = Fe^{2+}$ відбувається на анодних ділянках. На катодних ділянках відновлюється водень $2H^+ + 2e = H_2$. Лімітуючими стадіями процесу корозійного розчинення металу можуть бути або реакції анодного окислення металу (анодний контроль), або реакції катодного відновлення окиснювача (катодний контроль), або ті й інші одночасно (змішаний контроль) [2]. Крім анодних і катодних реакцій при електрохімічній корозії відбувається рух електронів у металі (сталі) та іонів в електроліті. Електролітами можуть бути розчини солей, кислот і основ, морська вода, ґрунтова вода тощо.

Проблемою є оцінювання параметрів, які характеризують інтенсивність корозійного розчинення сталі в умовах зовнішнього навантаження, що приводить до стрес-корозійного розтріскування металу під напруженням (скорочено SCC) [3]. З огляду на не вирішені раніше частини загальної проблеми, необхідно виділити недосконалості методики оцінювання особливостей корозійного розчинення сталі в околі вершини тріщини, оскільки в процесі експлуатації ПМТ зароджуються колонії поверхневих мікротріщин на мікрооб'єктах труби [3]. Відповідні математичні моделі, що описують корозійне розчинення сталі в мікротріщині, недосконалі.

Метою дослідження є розроблення елементів математичної моделі для визначення розмірів області інтенсивного корозійного розчинення і оцінки густини корозійного струму з металу в електроліт в околі вершини мікротріщини.

Аналізуючи останні дослідження і публікації з даної проблеми, відмітимо, що у праці [3] розглядаються стадії, механізми і закономірності руйнування сталі в корозійному середовищі з урахуванням стрес-корозійного розтріскування металу під напруженням. Елементи методології оцінювання змін параметрів термодинамічного стану поблизу вершини тріщини у деформованому металі, заповненої корозійним середовищем, розглядались у праці [4]. Запропоновано низку фізико-хімічних параметрів і відповідні співвідношення імітаційної моделі, які описують розвиток тріщини механічно навантаженого металу з позиції механохімії з урахуванням енергетичних характеристик поверхневих шарів.

Обмежимося розглядом зразків сталі без хімічних домішок, які можуть створювати корозійні пари на поверхні зразків. Дефектами

будемо вважати наявні мікротріщини. Розглянемо поверхню сталі з одною мікротріщиною.

Сформулюємо механічні критерії міцності. Під дією зовнішнього механічного навантаження корозійна мікротріщина буде поширюватись. Її можна описати наступними параметрами [4]: роботою пластичної деформації – P_{PL} , зміною початкового запасу енергії W_{zp} , виділенням енергії в процесі електрохімічної реакції W_{ec} . Тоді

$$P_{PL} = W_{zp} + W_{ec} = \frac{K_1^2(1-v^2)}{E} + z_{si}F\rho\zeta \cdot \frac{\delta}{M}, \quad (1)$$

$$K_{1SCC} = \sqrt{\frac{E}{1-v^2} \cdot \left(P_{PL} - z_{si}F\rho\zeta \frac{\delta}{M} \right)}, \quad (2)$$

де K_1 – коефіцієнт інтенсивності напружень, Па· $\sqrt{м}$; ρ – густина матеріалу (сталі), кг/м³; E – модуль Юнга, Па; v – коефіцієнт Пуассона; z_{si} – формальний заряд сольватованих іонів; $F = 96500$ Кл/моль – постійна Фарадея; δ – висота фронту мікротріщини, що насувається, м; M – молярна маса металу, г/моль; ζ – перенапруження анодної реакції, В; K_{1SCC} – порогове значення коефіцієнта інтенсивності напружень, тобто мінімальне значення K_1 , що відповідає початку поширення корозійної тріщини.

K_{1SCC} – важливий параметр системи матеріал – середовище, який дає можливість розрахувати допустимі напруження в конструкції, що містить тріщиноподібні дефекти певних розмірів і піддається сумісній дії довготривалих статичних навантажень та корозійних середовищ [4]. При значеннях коефіцієнта інтенсивності напружень менших K_{1SCC} докритичний ріст тріщин відсутній.

Енергетична характеристика поверхні P_{PL} входить у критерій міцності Гріфітса–Орована [5]:

$$\sigma_* = \sqrt{\frac{4E \cdot P_{PL}}{\pi \cdot L(1-v^2)}}, \quad (3)$$

$$\sigma_* = \sqrt{\frac{4E \cdot P_{PL}}{\pi \cdot L}}, \quad (4)$$

де (3) – залежність для плоскої деформації; (4) – для плоского напруженого стану; σ_* – критичне напруження ($\sigma_* = \sigma_T$, σ_T – границя текучості; $\sigma_* = \sigma_g$, σ_g – границя міцності зразка); L – довжина тріщини.

Рівноважний стан пружнопластичного тіла з тріщиною на момент досягнення критичного розкриття δ_1 ($\delta_1 \Rightarrow \delta_{1C}$) тріщини характеризується співвідношеннями:

$$\delta_1(L, \sigma_T) = \delta_{1C}, \quad \delta_{1C} = \frac{K_{1C}^2}{E \cdot \sigma_T}. \quad (5)$$

Довжину пластичних зон в околі вершини тріщини подамо аналогічно як у [5]:

$$d = 0,578 \frac{K_{1C}^2}{\pi \cdot \sigma_T^2}, \quad d_* = \frac{\pi \cdot K_{1C}^2}{8 \cdot \sigma_T^2}, \quad (6)$$

де d , d_* – характерні розміри для плоскої деформації і плоского напруженого стану, відповідно.

Розглянемо дані щодо залежності параметрів K_{1SCC} і K_{1C} (критичного значення коефіцієнта інтенсивності напружень (КІН) для нормального відриву) від границі текучості σ_T сталі Ст. 40 при випробуваннях в морській воді [5]: $K_{1C} = 90 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$; $K_{1SCC} = 60 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$; $\sigma_T = 1000 \text{ МПа}$. Вершина тріщини є анодною областю [5], а для анодної області при густині корозійного струму 500 А/м^2 перенапруження анодної реакції розчинення заліза становить $\zeta = 0,275 \text{ В}$ [6].

Підставимо у співвідношення (1)÷(2) вище приведені значення параметрів, а також відомі значення констант: $z_{si} = 1$; $M = 0,0558 \text{ Кл/моль}$; $\rho = 7834 \text{ кг/м}^3$; $E = 215 \text{ ГПа}$ [7]. У результаті отримуємо: $P_{PL1} = 34,8 \text{ кДж/м}^2$; $\delta_{1C} = \delta_{1C1} = 37,7 \text{ мкм}$ (для зразків сталі Ст. 40 у повітрі).

Для зразків сталі Ст. 40 в розчині морської солі: $P_{PL2} = 15,5 \text{ кДж/м}^2$; $\Delta P_{PL} = P_{PL1} - P_{PL2} = 19,3 \text{ кДж/м}^2$; $\delta_{1C} = \delta_{1C2} = 16,7 \text{ мкм}$; $\delta = 5,2 \text{ мкм}$; $\Delta \delta = \delta_{1C1} - \delta_{1C2} = 20,9 \text{ мкм}$; $z_\delta = \delta / \delta_{1C2} = 0,31$; $L = L_1 = 4,24 \text{ мм}$.

Тут критична довжина тріщини $L_1 = 4,24 \text{ мм}$ встановлена на основі співвідношення (4) для плоского напруженого стану з урахуванням границі текучості. Для $\delta_{1C} = \delta_{1C2}$ записано критерій критичного розкриття тріщини аналогічно як для δ_{1C} (5):

$$\delta_1(L, \sigma_T) = \delta_{1C2}, \quad \delta_{1C2} = \frac{K_{1SCC}^2}{E \cdot \sigma_T}. \quad (7)$$

Оскільки $z_\delta = \delta / \delta_{1C2} = 0,31$ – відносна висота (порівняно з розкриттям) фронту мікротріщини, що поширюється, то можна стверджувати, що тільки смуга розміром δ є анодною областю [5].

Катодною областю вважаємо область металу, яку покриває пасивна плівка [8]. В даному випадку це частина розкриття $0,69 \cdot \delta_{1C2} = 11,5 \text{ мкм}$, береги тріщини і частина зразка за межами тріщини.

Якщо відомо значення густини анодного струму, то можна визначити загальну площу поверхні (в розрахунку на одиницю площі), з якої цей струм поширюється. Наступним кроком може бути оцінка загальної довжини мікротріщин, які знаходяться на площадці.

З позицій електрохімії для густини корозійного струму, яка відповідає гальванічній парі катод – анод і використовується для тіл з тріщинами, запишемо співвідношення [9]:

$$i_k(t) = \frac{\Phi_K - \Phi_A}{S_A \left(R_0 + k_1 \cdot I_{A, \max} \left(1 - \exp(\xi m t F^{-1}) \right) \right)}, \quad (8)$$

де Φ_K, Φ_A – потенціали катода й анода; R_0 – омичний опір; S_A – площа анодної ділянки; k_1 – експериментальний коефіцієнт пропорційності кожної пари метал – електролітний розчин; m – грам-еквівалент металу; $I_{A, \max}$ – густина анодного струму на поверхні S_A ; $I_{A, \max}$ – значення анодного струму I_A у початковий момент, коли поверхня S_A (анодна ділянка) ще чиста; F – число Фарадея; t – час; ξ – коефіцієнт пропорційності.

На основі співвідношення (8) отримано співвідношення для електричного поля у клиноподібному розрізі, з допомогою якого можна моделювати розподіл струмів у корозійній тріщині [9].

Коли у вершині тріщини проходить струм, потенціали Φ_K, Φ_A , концентрація іонів біля анодної і катодної ділянок поверхні металу, а також концентрація гідроксидів, що утворюються після взаємодії іонів металу з електролітом, змінюються. Внаслідок цього омичний опір R_0 змінюється на R_1 . Припускають, що ця зміна пропорційна об'єму гідроксидів біля поверхні металу [10]:

$$R_1 = R_0 + k_1 M_H / S_A,$$

$$M_H = mQ / F, \quad Q = S_A \int_0^t I_A d\tau, \quad (9)$$

де M – маса гідроксидів; Q – електричний заряд (який проходить через поверхню S_A в процесі корозійного розчинення сталі); τ – час ($0 \leq \tau \leq t$).

У вираз (8) входять дві невідомі константи – k_1 , ξ . Їх можна визначити на основі експериментальних даних, отриманих,

наприклад, у роботі [10].

Приведемо дані щодо залежності густини струму корозії від розкриття тріщини для зразка сталі Ст. 20, поміщеного в трипроцентний розчин NaCl. Густина струмів корозії [10]:

$$\begin{aligned} i_{k1} &= 5,5 \text{ А/м}^2 \Rightarrow \delta_{1a} = 10^{-7} \text{ м}, \\ i_{k2} &= 6,0 \text{ А/м}^2 \Rightarrow \delta_{1b} = 10^{-6} \text{ м}, \end{aligned} \quad (10)$$

де δ_{1a} , δ_{1b} – розкриття тріщини, довжина якої $L_T = 0,48$ мм.

Струм корозії, при якому руйнуються пасивні плівки на плоскій поверхні зразка, $i_{kp} = 1,54 \text{ А/м}^2$ [10].

При $z_\delta = 0,31$ згідно (5) площі анодних ділянок для тріщин (9) отримуємо, що

$$S_{A1} = z_\delta \cdot \delta_{1a} \cdot L = 1,49 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2,$$

$$S_{A2} = z_\delta \cdot \delta_{1b} \cdot L = 1,49 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2.$$

З використанням i_{kp} і виразів (10) на основі розрахунків отримано густину корозійного струму $i_{kz} = 6,06 \text{ А/м}^2$ на ювенільній поверхні, розміри якої $\delta \times L$. Ювенільна поверхня – це частина поверхні, що не покрита пасивною плівкою, в околі вершини тріщини. Вона відповідає фронту поширення тріщини. Ширина цієї поверхні δ , а довжина – L . На цій поверхні і проходить електрохімічна реакція переходу іонів заліза у водний розчин NaCl, тому її можна вважати анодною областю. За межами анодної ділянки майже миттєво утворюється пасивна плівка [5], тому відповідну область можна вважати катодною. За відсутності тріщини відбувався пробій пасивної плівки і можна вважати, що катодна і анодна реакція проходила одночасно в кожній точці на поверхні ідеалізованого бездефектного зразка, в якому відсутня тріщина [11].

З використанням обчисленого i_{kz} для більшого розкриття тріщини $\delta_{1c} = 10^{-5}$ м екстраполяція експериментальних даних [10] дає $i_{k3} = 6,3 \text{ А/м}^2$. Це значення густини струму відрізняється від експериментального $i_{k3\text{exp}} = 8,3 \text{ А/м}^2$ для цього розкриття. Відмінність між експериментальним і розрахованим значеннями $i_{k3\text{exp}}$ і i_{k3} можна пояснити тим, що в проведеній екстраполяції не враховано зміну перенапруження $\Delta\zeta$ у вершині тріщини на ювенільній поверхні ($\delta \times L$) (на анодній ділянці).

Зміну перенапруження $\Delta\zeta$ на анодній ділянці ($\delta \times L$) можна оцінити за допомогою формули Батлера-Фольмера [12] для струму I :

$$I = S_A \cdot i_0 \cdot \left(\exp \left[\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \zeta \right] - \exp \left[-\frac{\alpha nF}{RT} \zeta \right] \right), \quad (11)$$

де n – кількість електронів, які беруть участь в електродній реакції; T – температура; i_0 – струм обміну; R – універсальна газова постійна; α – коефіцієнт переносу.

Для оцінювання параметрів α , i_0 , $\Delta\zeta$ в (11) необхідні експериментальні дані.

Порівняння співвідношень (8) і (11) дасть можливість оцінити константи – k_1 , ξ і поглибити інформацію щодо розуміння суті корозійних процесів поблизу вершини тріщини.

ВИСНОВКИ

Для аналізу корозійного руйнування сталі з дефектами використано систему співвідношень, до якої входять з одного боку критерії міцності для тіл з тріщинами, з другого – вирази для струмів, що відповідають електрохімічній реакції на границі металу з корозійним середовищем.

Запропоновано методику розрахунку площі, на якій проходить анодна реакція у вершині тріщини для зразків сталі. З цієї площі ($\delta \times L$) виходять іони заліза у розчин електроліту. Наведено приклади відповідних числових оцінок для різних варіантів розкриття тріщини.

У результаті розрахунків для ювенільної поверхні (анодної ділянки $\delta \times L$, яка не покрита пасивною плівкою), отримано значення густини корозійного струму $i_{kz} = 6,06 \text{ А/м}^2$ (для зразків сталі Ст. 20 в 3 % розчині NaCl). На основі виразів (8) і (11) запропоновано методику оцінювання параметрів k_1 і ξ , які характеризують зміни концентрації гідроксидів, що утворюються після взаємодії іонів металу з електролітом у процесі корозійного розчинення металу у вершині тріщини.

У перспективі з використанням накопичених на основі експериментальних досліджень даних можна буде оцінити зміни параметрів, які входять до критерію міцності для металів з урахуванням фізичних характеристик поблизу вершини корозійної тріщини в електрохімічній реакції на границі металу з ґрунтовим електролітом для трубопроводів, резервуарів та інших металевих конструкцій.

1. Юрчишин В. М. Оцінка якості інформації для опису нафтогазовидобувної предметної області // Методи та прилади контролю якості. – 2000. – № 5. – С. 39-42. 2. Бэкман В. Катодная защита от коррозии: Справ. изд. / В. Бэкман, В. Швенк; под ред. И. В.

- Стрижевского: пер. с. нем. – М.: Металлургия, 1984. – 496 с. 3. Диагностирование и мониторинг стресс-коррозионных повреждений магистральных трубопроводов / А. Я. Красовский, И. В. Лохман, И. В. Орыняк, М. В. Бородий: Сборник докладов семинара «Неразрушающий контроль в трубопроводе транспорте», Киев, 18.04.2012. – Киев: Патон ЭКСПО, 2012. – С. 3-18. 4. Джала Р. Система збалансованих показників для дослідження корозійних дефектів / Р. Джала, В. Юзевич, М. Мельник, О. Семенюк // Вимірювальна техніка та метрологія. – 2011. – № 72. – С. 130-134. 5. Панасюк В. В. Основы механики разрушения / В. В. Панасюк, А. Е. Андрейкив, В. З. Пардон. – К.: Наук. думка, 1988. – 488 с. 6. Зарецкий С. А. Электрохимическая технология неорганических веществ и химические источники тока / С. А. Зарецкий, В. Н. Сучков, П. Б. Животинский. – М.: Высшая школа, 1980. – С. 16. 7. Юзевич В. М. Диагностика матеріалів і середовищ. Енергетичні характеристики поверхневих шарів / В. М. Юзевич, П. М. Сопрунюк. – Львів: ФМІ ім. Г. В. Карпенка НАН України, вид-во “СПОЛОМ”, 2005. – 292 с. 8. Сакара А. Математичне моделювання процесів руйнування металевих матеріалів за механічного навантаження і дії водневих і корозійних середовищ / А. Сакара, Ю. Банахевич, І. Лохман // Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів: в 2-х т. // Спецвипуск журналу «Фізико-хімічна механіка матеріалів», 2010. – № 8, Т. 1. – С. 120-124. 9. Гембара О. В. Визначення електричних полів у системі електроліт-метал / О. В. Гембара, З. О. Терлецька, О. Я. Чепіль // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2007. – № 2. – С. 71-76. 10. Дмитрах І. М. Вплив корозійних середовищ на локальне руйнування металів біля концентраторів напружень / І. М. Дмитрах, В. В. Панасюк. – Львів: Ред. журналу «Фізико-хімічна механіка матеріалів», 1999. – 342 с. 11. Скоромний В. И. Разработка методов и средств повышения безопасности эксплуатации нефтесборных трубопроводов: автореф. дисс. на соискание науч. степени канд. техн. наук: спец. 05.26.03 “Пожарная и промышленная безопасность (нефтегазовая отрасль)” / В. И. Скоромный. – Уфа, 2004. – 24 с. 12. Графов Б. М. Электрохимические цепи переменного тока / Б. М. Графов, Е. А. Укше. – М.: Наука, 1973. – 128 с.

Поступила в редакцію 06.04.2012 р.

Рекомендував до друку докт. техн. наук,
проф. Кісіль І. С.