УДК 504.75:681.2.543

МОДЕЛЮВАННЯ ПОЛЯРИЗОВАНОСТІ СТАЛІ У ВЕРШИНІ КАВЕРНИ З УРАХУВАННЯМ ВПЛИВУ СІРКОВОДНЕВОГО СЕРЕДОВИЩА

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

Запропонована процедура оцінювання поляризованості сталі у вершині каверни з урахуванням впливу сірководневого середовища і механічного навантаження (розтягу). Запропоновано математичну модель для оцінювання енергетичних характеристик міжфазних шарів та активаційних процесів, які характеризують метал, середовище і динаміку корозійного (анодного) розчинення поблизу вершини каверни у корозійному середовищі типу морської води з сірководнем.
Ключові слова: сірководень, сталь, каверна, агресивне середовище, електроліт, механічне навантаження.

Предложена процедура оценивания поляризованности стали в вершине каверны с учетом влияния сероводородной среды и механической загрузки (розтяжения). Предложена математическая модель для оценки энергетических характеристик межфазных слоев и активационных процессов, характеризующих металл, среду и динамику коррозионного (анодного) растворения вблизи вершины каверны в коррозионной среде типа морской воды с сероводородом.
Ключевые слова: сероводород, сталь, каверна, агрессивная среда, электролит, механическую нагрузку.

The stages of modelling and evaluation of steel polarized in a top cracks are offered taking into account influence of sulphuretted hydrogen environment and mechanical loading (tension). A mathematical model to assess the energy performance interfacial layers and activation processes that characterize the metal environment and the dynamics of corrosion (anodic) dissolution cavities near the top in corrosive environments such as sea water with hydrogen sulfide.
Keywords: hydrogen sulfide, steel, cavity, aggressive environment, electrolyte, mechanical load.

Вступ

Для контролю корозії металевих конструкцій у морській воді з сірководнем необхідно вивчати особливості впливу на метал фізичних та хімічних процесів, які відбуваються в околі вершини дефекту (каверни). Виходячи з термодинамічних позицій, доцільно провести математичне моделювання ситуації на границі розділу сталь – агресивне середовище з урахуванням енергетичних характеристик міжфазних шарів.

Розглянемо вершину каверни металу, заповненої морською водою, яка містить сірководень (H_2S) та інші агресивні хімічні компоненти. Для встановлення ефективності катодної поляризації потрібно оцінювати поляризованість міжфазної поверхні, корозійні струми, електричні потенціали, механічні напруження, деформації, розміри і швидкості розвитку дефекту.

Метою роботи є оцінка впливу сірководню на параметри, що характеризують корозійне розчинення сталевих конструкцій, платформ у вершині каверни металу, який знаходиться у морському середовищі при механічному навантаженні.

В останніх дослідженнях і публікаціях з даної проблеми розглядали елементи методології оцінювання змін параметрів термодинамічного стану поблизу вершини каверни у деформованому металі, заповненої корозійним середовищем [1]. Запропоновано низку фізико-хімічних параметрів і відповідні співвідношення імітаційної моделі, які

описують розвиток каверни механічно навантаженого металу з позиції механохімії з урахуванням енергетичних характеристик поверхневих шарів. У праці [2] розглядається вплив поляризації на тріщиностійкість сталі 28Х2МФБД, яка знаходиться у 3,5 %-му розчині морської солі і містить 15 мг/л H_2S. Виявлено, що для сталі 28Х2МФБД катодна поляризація в діапазоні потенціалів $E = -(0{,}7 \div 0{,}4)$ В є захисною, а анодна поляризація стимулює розвиток корозійних каверн, активуючи локальне розчинення металу [2]. У [3] проаналізовані і теоретично обґрунтовані підходи до аналізу електрохімічного чинника в загальній схемі розвитку корозійних процесів сталі у порах покривів. На основі деформаційного підходу і положень механіки руйнування побудована розрахункова модель для визначення періоду докритичного росту корозійно-механічної каверни у металі (сталі) [4]. Розглянуто випадок анодного розчинення у вершині каверни, коли при контакті металу з електролітом проходить електрохімічна реакція з водневою деполяризацією.

У відомих публікаціях не розроблено достатньо обґрунтованих підходів щодо оцінювання інтенсивності корозійних процесів для конструкційних матеріалів (сталей), які знаходяться у морському середовищі з урахуванням механічних напружень. Доцільно застосувати теоретичні засади фізики поверхні для опису явищ, що характеризують корозійну ситуацію на поверхні сталі у кавені, заповненій морською водою із сірководнем. Розлядаємо зв'язок механічних та електрохімічних параметрів.

Теоретична частина

Розглянемо корозійний елемент «поверхня металевого зразка – дно каверни». Область металу (дно каверни) контактує з електролітом. В околі межі розділу середовищ розподілені електричні заряди і механічні напруження [1], які створюють подвійний електричний шар.

У агресивному середовищі в системі "метал – електроліт" функціонують три гальванопари: вершина каверни – поверхня сталі, вершина – стінки каверни, стінки каверни – поверхня метаду [3]. Основний вплив на процес розвитку каверни належить двом першим гальванопарам, причому електрорушійна сила (ЕРС) гальванопари вершина каверни – поверхня зразка може досягати 0,32 В, а густина струму при рівності площ катода й анода – 7 А/м^2 [3].

Застосуємо макроскопічний підхід, якому відповідають співвідношення нерівноважної термодинаміки та фізики поверхні твердого тіла [1]. Для опису змін енергетичних та міжфазних параметрів використаємо інформацію про умови руйнування тіл з кавернами в корозійних середовищах [1, 6]. Метал з каверною піддається розтягу.

Енергетичний баланс у процесі поширення корозійної каверни в умовах навантаження тіла (розтягу) можна представити аналогічно ситуації корозійного розтріскування: робота пластичної деформації – P_{PL}, зміна початкового запасу енергії W_{zp}, виділення енергії в процесі електрохімічної реакції W_{ec} пов'язані такими співвідношеннями [6]:

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

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

де K_1 – коефіцієнт інтенсивності напружень, Па$\cdot\sqrt{м}$; ρ – густина матеріалу (сталі), кг/м3; E – модуль Юнга, Па; ν – коефіцієнт Пуассона; z_{si} – формальний заряд сольватованих іонів; F = 96500 Кл/моль – постійна Фарадея; δ – висота фронту каверни, 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 каверни.

Енергетична характеристика поверхні P_{PL} входить у критерій міцності Гріфітса-Орована:

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

Тут перша формула стосується плоскої деформації, друга – плоского напруженого стану; σ_* – критичне напруження ($\sigma_* = \sigma_T$, σ_T – границя текучості; $\sigma_* = \sigma_в$, $\sigma_в$ – границя міцності зразка); L – довжина каверни.

Рівноважний стан навантаженого пружнопластичного тіла з каверною на момент досягнення критичного розкриття δ_1 ($\delta_1 \Rightarrow \delta_{1C}$) і

довжина пластичних зон d в околі вершини описуються співвідношеннями [6]:

$$\delta_1(L,\sigma_T)=\delta_{1C},\qquad \delta_{1C}=\frac{K_{1C}^2}{E\cdot\sigma_T}, \tag{3}$$

$$d=0,578\frac{K_{1C}^2}{\pi\cdot\sigma_T^2},\qquad d_*=\frac{\pi\cdot K_{1C}^2}{8\cdot\sigma_T^2}, \tag{4}$$

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

З використанням співвідношень (1)÷(4) проведено оцінювання площі анодної області у вершині каверни для зразка сталі 20 і отримано значення S_a = 1,49·10–10 м^2 [6].

На основі експериментальних даних [2] для розкриття каверни $\delta_{1c}=10^{-5}$ м отримано густину струму корозії $i_1=6,3$ А/м^2. Розраховане для цього розкриття [6] значення густини струму $i_2=8,3$ А/м^2 (сталь 20) відрізняється від експериментального. Аналогічний результат отримано у [3] $i_3=7$ А/м^2. Таким чином, можна вважати, що діапазон зміни густини струму становить $(6,3\div8,3)$ А/м^2. Відмінності між отриманими даними можуть бути зумовлені непевністю експерименту, маркою сталі, різними формами каверни, поляризаційними характеристиками електродних реакцій і опором диффузійних потоків.

Для оцінки анодного розчинення у вершині каверни на ювенільній поверхні використаємо співвідношення [3]:

$$I=\frac{\Delta E}{R+P_a/S_a+P_k/S_k}, \tag{5}$$

де I – струм корозійного розчинення: ΔE = φ_2 – φ_1 – ЕРС корозійної гальванопари (ΔE=0,32 В); R – опір електроліту в каналі каверни; P_a/S_a і P_k/S_k – питомі поляризаційні опори анода і катода (у [3] P_a і P_k – поляризованості анодного і катодного процесів); S_a і S_k – площі анода (дна каверни) і катода, відповідно. Вважається $S_a << S_k$. Оскільки $I \approx i\cdot S_a$, то

$$i=\frac{\Delta E}{R\cdot S_a+P_a}. \tag{6}$$

Для визначення P_a і S_a використовуємо оцінки площі ювенільної поверхні, отримані у праці [6], та наведені вище значення густин струмів. Отримуємо P_a=0,0386 Ом·м2 і P_a/S_a=259 МОм.

Під дією сірководню змінюються характеристики поляризованості ювенільної поверхні P_a і P_a/S_a у вершині каверни, що не покрита пасивною плівкою. На цій поверхні (анодній області) відбувається електрохімічна реакція переходу іонів заліза у водний розчин електроліту. За межами анодної ділянки майже миттєво утворюється пасивна плівка [7]. За даними, наведеними у працях [2, 8], збільшення концентрації сірководню призводить до зростання швидкості (струму) корозії у ns = 3÷5 разів. З використанням співвідношення (6) визначаємо залежність P_a і P_a/S_a від відношення ns. Результати розрахунку подано на рис. 1.

При розрахунках враховано, що наявність сірководню призводить до зростання розкриття і, відповідно, площі ювенільної поверхні у вершині каверни орієнтовно в 2,2 рази [9]. Збільшення цієї площі призводить до зростання струму корозії.

Таким чином, за допомогою (1)÷(6) маємо процедуру оцінювання параметрів стану і корозійних процесів для елементів конструкцій із сталі у морському середовищі з сірководнем. Модель дає можливість, зокрема, визначати коефіцієнт гальмування корозії, ступінь захисту металевих конструкцій [1, 9].

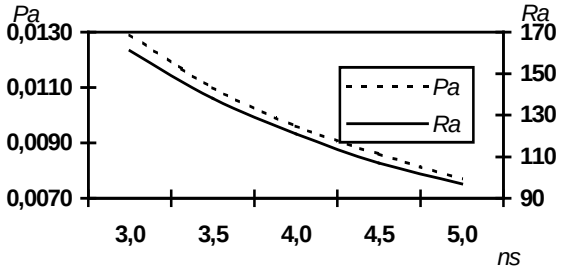


Рисунок 1 – Залежність питомої поляризованості і поляризаційного опору P_a =P_a і R_a = P_a/S_a від відношення ns, яке відповідає зростанню швидкості корозії під дією сірководню ([P_a]=1 Ом·м^2; [R_a]=1 МОм)

З використанням описаної моделі теоретично проведено оцінювання можливого діапазону змін питомої поляризованості P_a і поляризаційного опору P_a/S_a для сталі 20 під впливом сірководню в околі вершини каверни

та отримано їх значення: P_a= (0,0077÷0,0129) Ом·м^2 і P_a/S_a=(97÷ 161) МОм.

Під час розрахунків враховано, що наявність сірководню приводить до зростання розкриття і, відповідно, площі ювенільної поверхні у вершині каверни орієнтовно у 2,2 рази [9]. Збільшення цієї площі приводить до зростання струму корозії.

Таким чином, на основі співвідношень (1) ÷ (6) маємо процедуру оцінювання параметрів стану і корозійних процесів для елементів конструкцій із сталі в морському середовищі із сірководнем. Модель дає можливість, зокрема, визначати коефіцієнт гальмування корозії, ступінь захисту металевих конструкцій [1, 9] та інші параметри, що входять у вирази (1) ÷ (4).

ВИСНОВКИ.

На основі співвідношень фізики поверхні запропоновано математичну модель для оцінювання енергетичних характеристик міжфазних шарів та активаційних процесів, які характеризують метал, середовище і динаміку корозійного (анодного) розчинення поблизу вершини каверни у корозійному середовищі типу морської води з сірководнем. Для аналізу корозійного руйнування сталі з дефектами використано систему співвідношень, у які входять з одної сторони критерії міцності для тіл з кавернами, з іншої – вирази для струмів, які відповідають електрохімічній реакції на границі металу з корозивним середовищем. Для ювенільної поверхні у вершині каверни металу (сталь 20), який піддається розтягу, вперше проведено теоретичне оцінювання питомої поляризованості P_a та поляризаційного опору P_a/S_a і отримано значення P_a=0,0386 Ом·м^2 та P_a/S_a=259 МОм. На основі розробленої моделі з використанням експериментальних даних можна оцінювати діапазони змін параметрів, які характеризують вплив сірководню на стрес-корозійне руйнування металевих платформ та інших конструкцій у морській воді.

1. Джала Р. Система збалансованих показників для дослідження корозійних дефектів / Р. Джала, В. Юзевич, М. Мельник, О. Семенюк // Вимірювальна техніка та метрологія. – 2011. – № 72. – Р. 130-134. 2. Чучман М. Корозійна та корозійно-механічна тривкість низьколегованої трубної сталі підвищеної міцності в морській воді / М. Чучман, Г. Круцан, М. Хома, А. Дячук // Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів: У 2-х т. / Спецвипуск журналу "Фізико-хімічна механіка матеріалів". – № 7. – Львів: ФМІ НАНУ, 2008. – Т. 2. – С. 819-823. 3. Чигиринец Е. Э. Способ оценки электрохимических факторов в развитии процесса локальной коррозии в порах катодных покритий / Е. Э. Чигиринец, Т. В. Чебан, Е. В. Ляпина // Вісник Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут". Тематичний випуск "Хімія, хімічна технологія та екологія". – Харків: НТУ "ХПІ". – 2010. – № 30. – С. 182–188. 4. 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». – Львів: Фізико-механічний інститут НАН України, 2010. – № 8, Т. 1. – С. 120-124. 5. Юзевич В. Моделювання корозійних процесів у системі «метал-електроліт» з урахуванням дифузійного імпедансу / В. Юзевич, І. Огірко, Р. Джала // Фізико-математичне моделювання та інформаційні технології. – 2011. – Вип. № 13. – С. 173-181. 6. Джала Р. М. Моделювання корозійного розчинення сталі з урахуванням катодних та анодних ділянок на поверхні конструкції в електроліті / Р. М. Джала, В. М. Юзевич // Методи та прилади контролю якості. – 2012. – № 1 (28). – С. 79-83. 7. 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. 8. Шаров В.Н. Гусев В.И. Оператор по химической обработке скважин. – М. Недра . 1983. – 142 с. 9. Джала Р. Параметри та критерії для дослідження руйнування сталі в сірководневих середовищах / Р. Джала, В. Юзевич // Вимірювальна техніка та метрологія. – 2012. – № 73. – Р. 148-151.

Поступила в редакцію 11.06.2013р.

Рекомендував до друку докт. фіз.–мат. наук, проф. Галущак М. О.