УДК 620.193.46: 196.9

DOI: 10.37816/2713-0789-2021-1-2-55-61

Формирование защитных покрытий в некоторых температурногидродинамических условиях

$$A. B. Чеховский1,*, $B. A. Mypob$$$

 1 Московский политехнический университет (МИХМ-МГУИЭ), Москва, Россия

Аннотация

Изучено электрохимическое поведения меди в растворах сульфата меди в изотермических условиях и при теплопередаче в различных гидродинамических режимах. Выявлено нарушение Нернстовской зависимости потенциала металла от активности его ионов в растворе в некоторых условиях движения среды и теплопередачи. Обнаружено влияние на потенциал металла освещенности поверхности электрода. Эффекты связаны с образованием в данных температурно-гидродинамических условиях оксидной плёнки на поверхности металла. Показано, что пленка обладает защитными свойствами, тормозит анодное растворение металла.

Ключевые слова

Медь, потенциал, гидродинамика, теплопередача, освещенность, защитная пленка

Введение

Коррозия теплообменного оборудования является большой проблемой для химической промышленности [1, 2]. В Московском институте химического машиностроения (МИХМ-МГУИЭ) на кафедре «Химическое сопротивление материалов и защита от коррозии» разрабатывалось, под руководством академика Я. М. Колотыркина и д.т.н., профессора В. С. Пахомова, научно-техническое направление «Коррозия и защита теплообменного оборудования» [3–7]. В одной из этих работ, в диссертационной работе А. В. Чеховского «Активное растворение металлов в условиях теплопередачи», были получены достаточно интересные в научном и прикладном плане результаты, имеющие актуальность на настоящий момент.

Материалы и методы решения задачи, принятые допущения.

В работе исследовалось электрохимическое поведение меди в деаэрированном растворе соли меди (Cu / CuSO₄) в различных условиях движения среды и теплопередачи. Использовалась установка «Вращающийся теплопередающий цилиндрический электрод». Предложенное авторами изобретение позволяет проводить электрохимические измерения и коррозионные испытания в агрессивных средах при различных температурных условиях и в различных гидродинамических режимах (ламинарном, турбулентном) движения среды.

55 Email address: vitalich46@mail.ru

Для переписки

Расшифровка условных обозначений

 Φ_{Me} — Потенциал металла, мВ

Аме — Активность металла, моль/кг

 t_w — Температура металла, 0 С

 t_f — Температура раствора, 0 С

& — угловая скорость вращения электрода, c^{-1}

Re — Критерий Рейнольдса

Результаты и обсуждение

В данной системе (Cu / CuSO₄) реализуется обратимый электродный процесс: Cu⁰ ≒Cu²⁺+2e⁻, и устанавливается равновесный электродный потенциал. Известна линейная зависимость электродного потенциала металла от логарифма активности его ионов в растворе — иллюстрация уравнения Нернста.

В изотермических условиях на всех исследованных температурных уровнях наблюдается линейная (Нернстовская) зависимость потенциала от активности ионов металла в растворе, то есть устанавливаются равновесные потенциалы, величина которых определяется концентрацией и температурой раствора (рисунок 1). Результаты измерений имели статистическую обработку.

Наличие температурного перепада между металлом и раствором оказывает существенное влияние на потенциал медного электрода. Обнаружилось, что в некоторых условиях движения среды и теплопередачи Нернстовская зависимость нарушается: меняется угол наклона прямой, т. е. меняются константы в уравнении Нернста (рисунок 1). Это совершенно противоречит теории.

Кроме того, стандартная, известная зависимость $\Phi_{Me} = {^RT}/{_{nF} \cdot \ln A_{Me}}$ — менялась в зависимости от освещенности лабораторного стола и электрохимической ячейки с электродами. При зашторенном окне — одна зависимость, при ярком

освещении (окно без штор) – другая зависимость (рисунок 2). Более детальная зависимость равновесного потенциала металла от освещенности электрода представлена на рисунке 3. Видно, что потенциал неподвижного электрода в изотермических условиях не зависит от освещенности, а потенциал вращающегося цилиндрического электрода (турбулентный режим течения жидкости) при теплоотдаче от металла к раствору сильно изменяется с изменением освещенности.

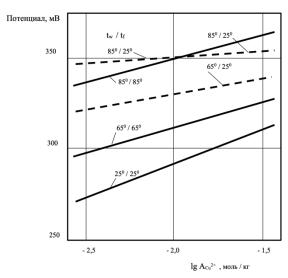


Рисунок 1 — Зависимость потенциала меди от активности ионов Cu2+ в растворе CuSO4 в изотермических условиях и при теплопередаче.

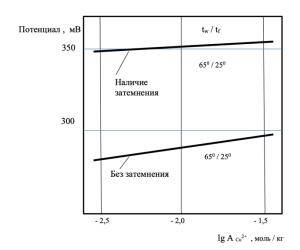


Рисунок 2 — Зависимость потенциала меди от активности ионов Cu^2 в растворе CuSO_4 при различной освещенности.

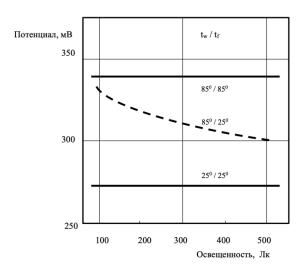


Рисунок 3 — Зависимость потенциала меди в растворе 0,01 н CuSO4 от освещенности в изотермических условиях и при теплопередаче.

Полученные данные и анализ литературы позволили предположить, что в этих температурных И гидродинамических условиях — турбулентный режим течения, теплоотдача от металла к раствору $(t_{\rm w} > t_{\rm f})$ — на поверхности металла образуется тонкая плёнка оксида меди, и система выходит из состояния стандартного Этот равновесия. полупроводниковый слой оксида меди обладает свойством фото-чувствительности [8]. Поэтому поверхность электрода реагирует на степень освещенности. Реализуются совершенно другие электродные реакции:

$$Cu_2O+H_2O\leftrightarrows 2Cu+2OH$$

и величина потенциала металла не зависит от активности ионов $\mathrm{Cu}^{2+}\,$ в растворе.

Об образовании поверхностной пленки оксида меди свидетельствует изменение потенциала электрода во времени — сдвиг в положительную сторону — при длительных выдержках в условиях теплоотдачи от металла к раствору, по сравнению с изотермическими условиями (рисунок 4). При этом ток обмена при установившемся потенциале и скорость анодного растворения металла резко уменьшается (таблица 1, рисунок 5). В изотермических условиях и

при теплоотдаче от раствора к металлу $(t_w < t_f)$ потенциал металла во времени не менялся. Таким образом, при наличии температурного перепада между металлом и раствором, когда горячий металл контактирует с холодной жидкостью, растворение меди может протекать с меньшей скоростью, чем в изотермических условиях, соответствующих температуре металла, и даже с меньшей скоростью, чем при температуре раствора.

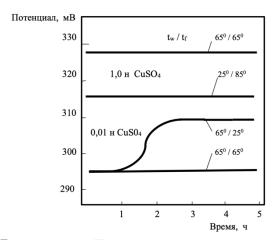


Рисунок 4 — Потенциалы меди в растворах CuSO₄ в изотермических условиях и при теплопередаче.

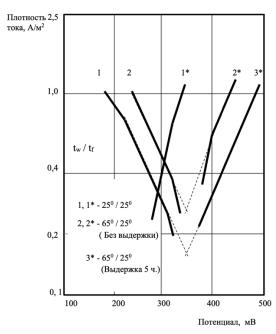


Рисунок 5 — Катодная (1, 2) и анодная $(1^*, 2^*, 3^*)$ поляризация меди в 0,01н CuSO₄ в изотермических условиях и при теплоотдаче.

Таблица 1 — Ток обмена (A/m^2) на меди в $0{,}01$ н $CuSO_4$ в изотермических условия	X
и при теплопередаче.	

M	Температура металла, °С / Температура раствора, °С			
Метод определения	$25 \ / \ 25$	85 / 85	25 / 85	85 / 25
Измерение поляризацион-	0.24	0.52	0.33	0.28 (0.19*)
ного сопротивления				
Экстраполяция линейных				
участков поляризацион-	0.10	0.50	0.36	0.28 (0.17*)
ных кривых				

^{*}После выдержки 6 часов.

Визуальные наблюдения показали, что в условиях теплопередачи на поверхности вращающегося цилиндрического электрода образуется тонкая непрозрачная пленка тёмно-красного цвета, трудноудаляемая механически (наждачной бумагой). В изотермических условиях при высокой температуре на поверхности металла образовывался рыхлый, легкоудаляемый налет более темного цвета, не обладающий защитными свойствами, а при низкой температуре поверхность оставалась гладкой и блестящей при достаточно длительных (5 час) испытаниях.

Образование на меди в условиях теплоотдачи от металла к раствору пленки закиси меди, обладающей защитными свойствами и уменьшающей скорость анодного растворения, наблюдали также в работе [9].

Требуется более широкое и глубокое исследование этого вопроса. Необходимо выявить наиболее рациональные режимы гидродинамики (число Re) и температурные условия, формирующие защитную пленку на поверхности металла.

Заключение

1. Экспериментально установлено, что линейная Нернстовская зависимость потенциала металла от активности ионов металла в растворе нарушается в некоторых условиях движения среды и теплопередачи.

- 2. Выявлена зависимость электродного потенциала металла в растворе его ионов от освещенности поверхности электрода.
- 3. Парциальные электродные процессы на металле в растворе своей соли в условиях теплоотдачи к раствору затрудняются по сравнению с изотермическими условиями при той же температуре металла.
- 4. Показана возможность формирования на поверхности металла в растворе электролита оксидных защитных пленок при турбулентном режиме движения среды и теплоотдаче от металла к жидкости.
- 5. Обнаруженные эффекты могут явиться основой для разработки способа защиты оборудования от коррозии формирования пассивирующих пленок путем создания специальных гидродинамических и температурных режимов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1]. Обухов А. С. Конструкционные материалы и методы расчета на прочность химических аппаратов. – В кн. Итоги науки и техники. Сер. Химическое, нефтеперерабатывающее и полимерное машиностроение. М., 1979, т. 3, с. 157–302.

- [2]. Кагава Н., Сато К. Случаи коррозионного разрушения теплообменников и противокоррозионные мероприятия. − Кэмикару Эндзиниярин, Chem. Eng., 1980, vol. 25, № 3, р. 202–206.
- [3]. Паршин А. Г. Влияние теплопередачи на коррозию нержавеющих сталей в концентрированной фосфорной кислоте: Дисс... канд. техн. Наук. М., 1980. 203 с.
- [4]. Чеховский А.В. Влияние теплопередачи на коррозию металлов в активном состоянии: Дисс... канд. техн. Наук. М., 1983. 258 с.
- [5]. Макарцев В.В. Питтинговая коррозия нержавеющей стали I2XI8HIOТ в условиях движения среды и теплопередачи: Дисс... канд. техн. Наук. М., 1984. 201 с.

- [6]. Виденбек Р.И. Щелевая коррозия нержавеющей стали 12Х18Н10Т при теплопередаче: Дисс... канд. техн. Наук. М., 1986. 201 с.
- [7]. Абрамов А.С. Коррозия чугуна в концентрированной серной кислоте при теплопередаче: Дисс... канд. техн. Наук. М., 1989. 208 с.
- [8]. Грушевская С. Н., Елисеев Д. С., Ганжа С. В., Введенский А. В. Свойства полупроводниковых оксидов меди, сформированных на сплавах Си–Аи. Конденсированные среды и межфазные границы. 2013 Том 15. № 3. С. 253—265.
- [9]. Склярова Э. В. Термогальваническая коррозия в условиях теплопереноса: Дисс... канд. техн. Наук. Воронеж, 1974. 130 с

Чеховский Андрей Витальевич — канд. техн. наук, ст. научн. сотрудник кафедры «Химическое сопротивление материалов и защита от коррозии» Московского института химического машиностроения (МИХМ-МГУИЭ) Московского политехнического университета, в настоящее время — пенсионер.

Муров Владимир Александрович — д–р техн. наук, профессор кафедры «Химическое сопротивление материалов и защита от коррозии» Московского института химического машиностроения (МИХМ-МГУИЭ) Московского политехнического университета, скончался в июле 2021 г.

Formation of protective coatings in some temperature and hydrodynamic conditions

A. V. Chekhovsky^{1,*}, V. A. Murov

¹Moscow Polytechnic University, Moscow, Russia

Abstract

The electrochemical behavior of copper in copper sulfate solutions is studied under isothermal conditions and during heat transfer in various hydrodynamic regimes. The violation of the Nernst dependence of the metal potential on the activity of its ions in solution under certain conditions of medium motion and heat transfer was revealed. The effect of the illumination of the electrode surface on the metal potential is found. The effects are associated with the formation of an oxide film on the metal surface under the given temperature and hydrodynamic conditions. It is shown that the film has protective properties and inhibits the anodic dissolution of the metal.

Keywords

Copper, potential, hydrodynamics, heat transfer, illumination, protective film.

REFERENCES

- [1]. Obukhov A.S. Structural materials and methods for calculating the strength of chemical devices. In the book. Results of Science and Technology. Ser. Chemical, oil refining and polymer engineering. M., 1979, t. 3, p. 157-302. (In Russ.)
- [2]. Kagawa N., Sato K. Cases of corrosion destruction of heat exchangers and anti-corrosion measures. Kamikaru Endziniarin, Chem. Eng., 1980, vol. 25, no. 3, p. 202–206. (In Russ.)
- [3]. Parshin A.G. Influence of heat transfer on corrosion of stainless steels in concentrated phosphoric acid: Diss ... cand. Tech. sciences. M., 1980.– 203 p. (In Russ.)
- [4]. Chekhovsky A.V. Influence of heat transfer on corrosion of metals in an active

- state: Diss ... cand. Tech. sciences. M., 1983.– 258 p. (In Russ.)
- [5]. V.V. Makartsev Pitting corrosion of stainless steel I2XI8HIOT in conditions of fluid movement and heat transfer: Diss ... cand. Tech. sciences. M., 1984. 201 p. (In Russ.)
- [6]. Videnbek R.I. Crevice corrosion of stainless steel 12X18H10T during heat transfer: Diss ... cand. Tech. sciences. M., 1986 .– 201 p. (In Russ.)
- [7]. Abramov A.S. Corrosion of cast iron in concentrated sulfuric acid during heat transfer: Diss ... cand. Tech. sciences. M., 1989. 208 p. (In Russ.)

- [8]. Grushevskaya S. N., Eliseev D. S., Ganzha S. V., Vvedenskiy A. V. Properties of semiconductor copper oxides formed on Cu-Au alloys. Condensed media and interphase boundaries, Vol. 15, No. 3, pp. 253-265. Voronezh, 2013. (In Russ.)
- [9]. E. V. Sklyarova Thermal galvanic corrosion under heat transfer conditions: Diss ... cand. Tech. sciences. Voronezh, 1974.–130 p. (In Russ.)

Chekhovsky A. V. — Cand. Sc. (Eng.), Senior Researcher of the Department of Chemical Resistance of Materials and Protection against Corrosion of the Moscow Institute of Chemical Engineering, Moscow Polytechnic University (B. Semenovskaya st., 38, Moscow, 107023, Russian Federation), currently a retired person.

Murov V. A. — Dr. Sc. (Eng.), Professor of the Department of Chemical Resistance of Materials and Protection against Corrosion of the Moscow Institute of Chemical Engineering, Moscow Polytechnic University passed away in July 2021.

Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:

Формирование защитных покрытий в некоторых температурно-гидродинамических условиях / А. В. Чеховский, В. А. Муров // Промышленные процессы и технологии. 2021. N_2 2. С. 55 – 61.

DOI: 10.37816/2713-0789-2021-1-2-55-61

Please cite this article as:

Chekhovsky A. V., Murov V. A. Formation of protective coatings in some temperature and hydrodynamic conditions. Industrial processes ang Technologies, 2021, no. 2, pp. 55-61 DOI: 10.37816/2713-0789-2021-1-2-55-61