



**“Fizika-2005”**  
**Beynəlxalq Konfrans**  
**International Conference**  
**Международная Конференция**



7 - 9 **İyun** **June** **2005** №135 **səhifə** **page** **511-515**  
**Июнь** **стр.**

**Bakı, Azərbaycan**

**Baku, Azerbaijan**

**Баку, Азербайджан**

**ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ  
МЕТАЛЛОВ В УСЛОВИЯХ ТЕПЛОПЕРЕДАЧИ**

**АЛИЕВ А.Ф.**

*Азербайджанский научно-исследовательский институт энергетики и энергетического проектирования*

*Баку AZ- 1602, Азербайджан пр.Зардаби, 94; E-mail: [Aydin.lst@mail.ru](mailto:Aydin.lst@mail.ru)*

Приводятся результаты электрофизических исследований (потенциостатических и спектральных) механизма электрохимической коррозии металлов. Определено влияние скорости движения, параметров теплопередачи и методов предотвращения накипи на общую и питтинговую коррозию. Оже- и атомно-абсорбционной спектроскопиями изучены составы и толщина защитных пленок, образуемых на поверхностях металла в водных растворах.

Данные спектральных исследований согласуются с результатами потенциостатических измерений в тех же условиях.

Теплообменные аппараты, в частности, используемые в системах охлаждения топливно-энергетической промышленности (конденсаторы, масляные охладители, компрессора и др.), эксплуатируются в условиях контакта металл – вода при теплопередаче и различных скоростях движения жидкости. Коррозионно – электрохимическое поведение металлов теплообменных труб изучается, как правило, в статических (при отсутствии движения жидкости) и динамических (при перемешивании жидкости) условиях при тепловом равновесии, т.е. когда температура металла - электрода и раствора – электролита одинаковы. Однако в теплообменниках температура теплопередающей поверхности (металла) отличается от температуры охлаждающей (или нагреваемой) жидкости, т.е. процесс взаимодействия металл – жидкость идет при теплопередаче. Перемешивание жидкости также не может соответствовать скоростям движения, которые наблюдаются в реальности.

Для проведения электрофизических (потенциостатических) исследований в условиях теплопередачи разработана установка с вращающимся теплопередающим дисковым электродом с электронным регулятором скорости и тахогенератором [1]. Согласно лабораторному моделированию внутренней коррозии трубопроводов [2], диффузионные слои на ламинарно-обтекаемом диске, вращающемся со скоростью  $n$  об/мин., и у внутренней стенки трубы (на достаточном удалении от входа) при средней скорости турбулентного потока  $\bar{U}$ , м/с имеют одинаковую толщину, если

$$\bar{U} = 0,26 Pr^{1/2} (\nu n)^{1/2}$$
, где  $\nu$  – кинематическая вязкость в Стоксах;  $Pr = \frac{\nu}{D}$  – критерий Прандтля;  
 $D$  – коэффициент диффузии (см<sup>2</sup>/с).

Например, при 90° С для Каспийской воды  $D \approx 1,0 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с,  $\nu = 3,8 \cdot 10^{-3}$  см<sup>2</sup>/с [3]. В этом случае следует, что угловым скоростям 1000; 2000; 3000 и 4000 об/мин вращения диска соответствуют линейные скорости движения жидкости внутри труб 0,84; 1,19; 1,45 и 1,68 м/с. Аналогичные скорости соответствуют средним скоростям движения в пленочном испарителе воды [4].

Анодные потенциостатические поляризационные кривые в условиях теплопередачи снимали на трех-электродной ячейке из стекла пирекс по методике [5]. Типичная анодная потенциостатическая поляризационная кривая алюминия или его сплава в воде показана на рис.1. Как видно, на этой кривой отсутствует область активного растворения и при потенциале коррозии ( $\Phi_{кор}$ ) металл находится в пассивном состоянии. При достижении определенного потенциала питтингообразования ( $\Phi_{по}$ ) отмечается резкий рост анодного тока, связанный с локальным нарушением пассивности и возникновением питтингов.

По общей теории этого процесса, предложенной Я.М. Колотыркиным [6], у наиболее активных участков поверхности металла происходит миграционное накопление активизирующих анионов.

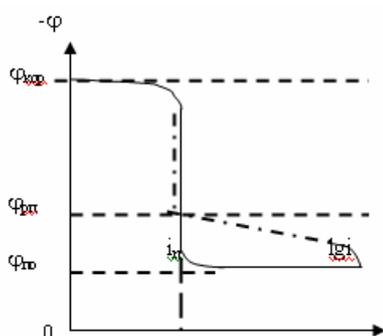


Рис.1. Схематическая анодная потенциостатическая поляризационная кривая прямого (---) и обратного (-.-) хода для алюминия и его сплавов в воде

При  $\phi = \phi_{но}$  на этих местах анионы вытесняют пассивирующий кислород и начинают принимать участие (как катализатор) в процессе локального растворения. Ширина пассивной области при анодной поляризации определяется разностью  $\Delta\phi_n = \phi_{но} - \phi_{кор}$ . Потенциал, при котором наблюдается пересечение анодных кривых прямого и обратного хода, определяется как потенциал репассивации питтингов ( $\phi_{рп}$ ). Плотность анодного тока в пассивной области  $i_n$  соответствует скорости коррозии металла в токовых единицах. В соответствии с работами [7,8], в области  $\phi < \phi_{рп}$  образование питтингов исключается, в области  $\phi_{рп} \leq \phi \leq \phi_{но}$  уже образовавшиеся питтинги могут развиваться и не исключено образование питтингов при достаточном времени экспозиции, в области  $\phi > \phi_{но}$  питтинги возникают практически сразу. Развитие уже возникших питтингов прекратится только в случае, если потенциал станет отрицательнее  $\phi_{рп}$ . Таким образом расположение потенциала  $\phi_{кор}$  по отношению к потенциалам  $\phi_{но}$  и  $\phi_{рп}$ , по существу, определяет устойчивость к питтинговой коррозии. Некоторые результаты опытов в условиях теплопередачи с алюминиевым сплавом АМц (1,0-1,4 % Mn; 0,2–0,5% Mg, остальное Al) в каспийской морской воде приводятся ниже. Параметры анодных поляризационных кривых приведены в табл.1 в сопоставлении с соответствующими характеристиками полученными при тепловом равновесии. В случае отсутствия в воде антинакипинов скорость коррозии и потенциал репассивации

питтингов при теплопередаче через диск не изменяются, потенциал  $\phi_{кор}$  сдвигается на 30 мВ в отрицательную сторону при перепаде температур 120°C / 90°C и затем на 90 мВ в положительную сторону при перепаде температур 140°C / 90°C. Потенциал  $\phi_{но}$  максимально смещается (на 100 мВ) в отрицательную сторону при перепаде температур 140°C / 90°C, однако величины  $\Delta\phi_n$  (0,28 В) и  $\phi_{рп} - \phi_{кор}$  (0,21В) при этом вполне достаточны для исключения питтинговой коррозии. При перепаде температур 140°C / 90°C и скорости вращения электрода 1000 об/мин были сняты также анодные поляризационные кривые в режимах борьбы с накипью подкислением воды серной кислотой ( $5,7 \leq pH \leq 6,3$ ) и введения 100 мг/кг анионного поверхностно-активного вещества – ПАВ – динатриевой соли сульфокрбоновой кислоты. Подкисление сдвигает  $\phi_{кор}$  на 40 мВ в отрицательную, а  $\phi_{но}$  на 30 мВ в положительную сторону при некотором увеличении коррозионного тока в пассивной области (с 28 до 50 мкА/см<sup>2</sup>). Введение ПАВ сдвигает  $\phi_{кор}$  на 80 мВ в отрицательную, а  $\phi_{но}$  на 100 мВ в положительную сторону, значительно увеличивая ширину пассивной области  $\Delta\phi_n$ . При этом скорость коррозии сплава уменьшается в 17,5 раз (от 28 до 1,6 мкА/см<sup>2</sup>).

В указанных режимах борьбы с накипью потенциал репассивации питтингов не изменяется, однако за счет изменения  $\phi_{кор}$  и  $\phi_{но}$  величины  $\phi_{но} - \phi_{кор}$  и  $\phi_{но} - \phi_{рп}$  повышаются соответственно на 70 и 30 мВ в случае подкисления и на 180 и 100 мВ при введении антинакипина – анионного ПАВ.

С увеличением скорости вращения диска потенциалы коррозии и репассивации изменяются мало, как и коррозионный ток в пассивной области, ширина пассивной области  $\phi_{но} - \phi_{кор}$  превышает 200 мВ во всем интервале исследованных скоростей жидкости. Потенциал  $\phi_{но}$  при увеличении скорости вращения до 2000 об/мин смещается в положительную сторону на 110 мВ; дальнейшее увеличение скорости вращения электрода смещает  $\phi_{но}$  в сторону более отрицательных значений, однако и при  $n = 4000$  об/мин этот потенциал более положителен, чем в статических условиях (рис.2).

Таблица 1 Потенциалы коррозии и параметры анодных поляризационных кривых дисковых электродов из сплава АМц в морской воде в условиях теплового равновесия и теплопередачи ( $n = 1000$  об/мин;  $\bar{U} = 0,84$  м/с)

Условия измерений	$-\phi_{кор}$ , В	$-\phi_{но}$ , В	$-\phi_{рп}$ , В	$i_n \cdot 10^5$ , А/см <sup>2</sup>	$\Delta\phi_n$ , В	$\phi_{рп} - \phi_{кор}$ , В	$\phi_{но} - \phi_{рп}$ , В
Тепловое равновесие, 90°C	0,79	0,35	0,52	3,0	0,44	0,27	0,17
Теплопередача, 120°C/90°C	0,82	0,43	0,52	3,2	0,30	0,30	0,09
Теплопередача, 140°C/90°C	0,73	0,45	0,52	2,8	0,28	0,21	0,07
То же в подкисленной ( $5,7 \leq pH \leq 6,3$ ) морской воде	0,77	0,42	0,52	5,0	0,35	0,25	0,10
То же в морской воде с добавкой 100 мг/кг анионного ПАВ	0,81	0,35	0,52	0,16	0,46	0,29	0,17

Примечание: Значения потенциала приводятся в Вольтах (В) по нормальному водородному электроду -н.в.э. ; в числителе дроби (напр. 120°C / 90°C) указана температура металла(диска), в знаменателе – температуры воды.

Таким образом, установлено, что с точки зрения устойчивости к питтинговой коррозии сплава АМц благоприятным является движение воды, за счет которой облегчается отвод продуктов растворения металла от его поверхности. В результате потенциал  $\Phi_{no}$  более положителен в динамических условиях, чем в статических. Теплопередача через поверхность также не приводит к опасному сужению пассивной области, особенно в присутствии антинакипина – анионного ПАВ [9].

Коррозионная стойкость металлов, находящихся в пассивном состоянии, предопределяется образованием на их поверхности защитной окисной пленки. Это подтверждается данными Оже-спектроскопического и атомно-абсорбционного исследования сплава АМгЗМ (3,2-3,8% Mg; 0,3-0,6% Mn; 0,5-0,8% Si, остальное Al), экспонированного в горячей (85±5)°С искусственной морской воде (NaCl+Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Cl<sup>-</sup>=5204 мг/кг, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>=3035 мг/кг), исключающей накипеобразование [10].

В Оже-спектрах поверхности экспонированных в искусственной морской воде образцов имеются только линии алюминия и кислорода, отвечающие энергиям Оже-переходов 35 и 51 эВ (окисленный алюминий) и 510 эВ (кислород). Данные ионного травления (Аг) показывают, что пленка, образующаяся в горячей искусственной морской воде, намного толще, чем обычная воздушно-окисная. Состав пленок, образующихся в естественной каспийской воде при (19±2) °С значительно сложнее: в них входят магний и кальций, а при достаточно длительной экспозиции образцов – и углерод. Эти элементы, как видно из данных послойного анализа пленок (рис.3), обнаруживаются по всей толщине пленки. Однако, во внешних слоях пленки интенсивность их линий намного выше, чем

линий алюминия, который, можно сказать, фактически отсутствует в этой зоне и начинает обнаруживаться лишь после 1,5-3,0 мин ионного травления. Следовательно, внешние слои пленки даже при 20 °С образованы соединениями Mg и Ca (по-видимому, окисями или гидроксидами); при достаточно длительной выдержке (рис.3, б) в пленку, возможно, входят и карбонаты кальция и магния. В горячей (85±5) °С естественной морской воде соединения Ca и Mg входят в пленку также в безнакипных режимах-при подкислении воды (5,5 ≤ рН ≤ 6,5) (рис.4) или добавлении к ней поверхностно-активного вещества. И в этих случаях алюминий во внешних слоях пленки не обнаруживается, т.е. они имеют осадочное происхождение. Отсюда, в частности, следует, что безнакипные режимы предотвращают лишь образование толстых слоев накипи, существенно ухудшающих теплопередачу; тончайшие невидимые осадки соединений магния и кальция из морской воды присутствуют на поверхности Al-сплавов практически всегда. Толщина таких осадков, по меньшей мере, соизмерима с толщиной пленки окисла алюминия (рис.3). Определение толщины пленки проводилось на основе уравнения:

$$\Delta m = m_k - m_{me},$$

где:  $\Delta m$  – изменение массы образца в результате коррозии, определяемое гравиметрически;  $m_k$  – масса кислорода в окисной пленке;  $m_{me}$  – масса растворившегося металла (Al<sup>3+</sup> + Mg<sup>2+</sup>), найденная анализом раствора. Масса кислорода  $m_k$  пересчитывалась на AlOОН и соответствующую толщину пленки на видимой поверхности, причем плотность AlOОН принимали равной 3,01 г/см<sup>3</sup>.

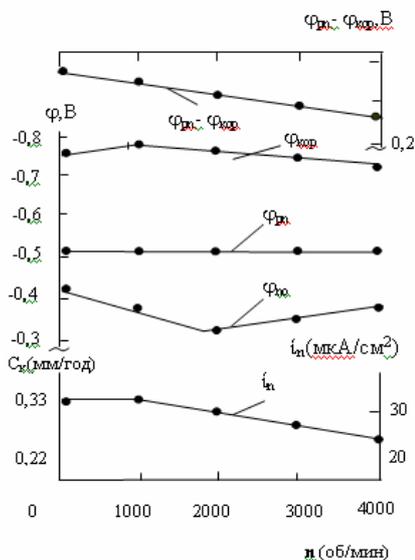


Рис.2. Зависимости  $\Phi_{рп} - \Phi_{кор}$ , потенциалов коррозии, репассивации, питтингообразования и коррозионного тока сплава АМц в морской воде при 90°C от скорости вращения дискового электрода

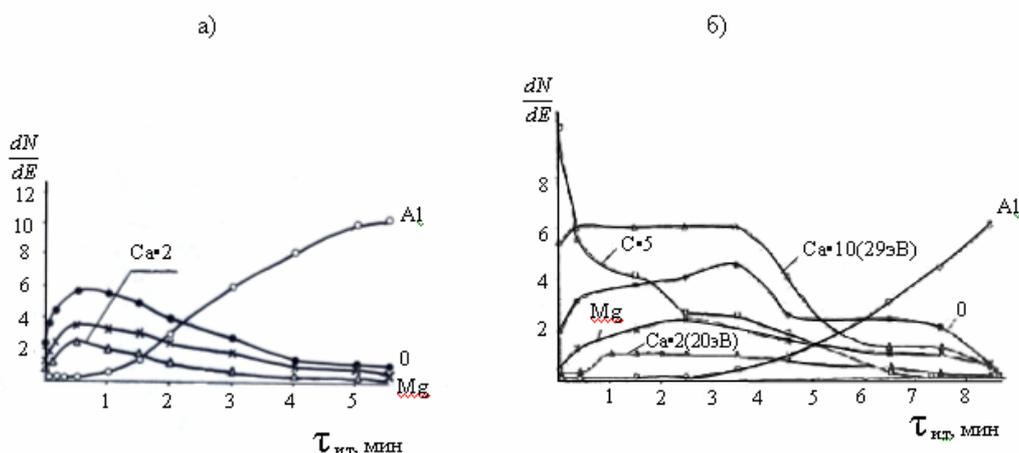


Рис.3. Зависимость амплитуды Оже-сигнала от длительности ионного травления поверхности образца для сплава АМгЗМ в морской воде при 20<sup>0</sup>С после: а) 25-часовой экспозиции; б) 120 – часовой экспозиции.

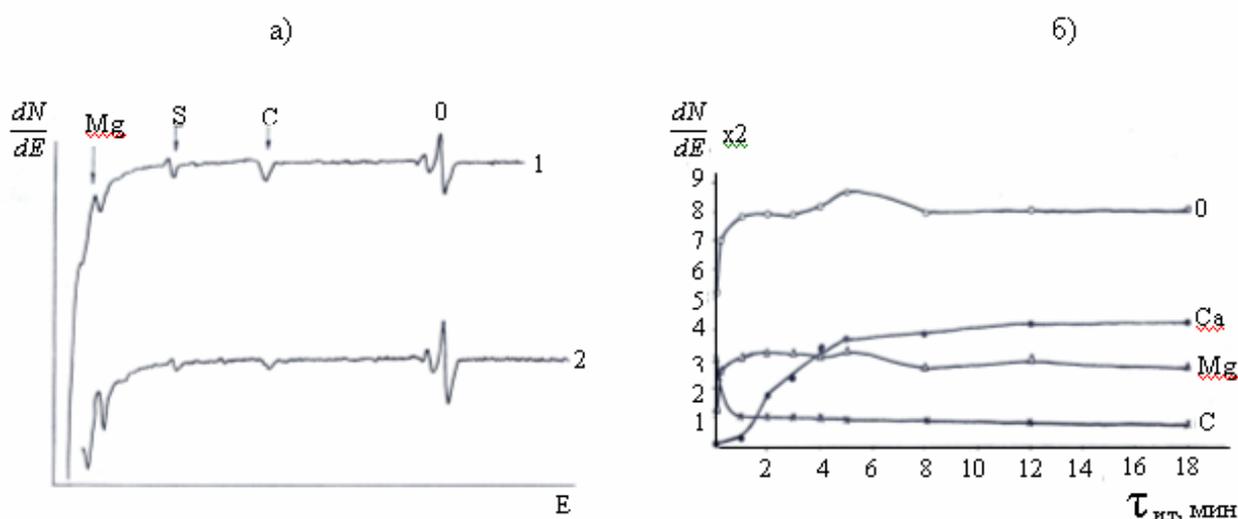


Рис.4. Оже-спектры (а) и зависимость амплитуды Оже-сигнала от длительности ионного травления (б) сплава АМгЗМ после 50-часовой экспозиции в подкисленной ( $5,5 \leq \text{pH} \leq 6,5$ ) и упариваемой ( $K_y \leq 2,5$ ) морской воде при  $85 \pm 5^\circ\text{C}$  ( $K_y$  – коэф.упаривания)

Как видно из полученных данных (табл.2 и 3), в искусственной морской воде в условиях опытов ( $t = (90 \pm 5)^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} \sim 6,5$ ) часть окисленного металла в процессе коррозии переходит в раствор, часть входит в состав окисной пленки; существенного различия между этими количествами нет. Однако, этот вывод относится только к суммарному количеству окислившегося металла. Фактически в раствор переходит, в основном, магний, а алюминий, в основном, остается в окисной пленке. Коэффициент селективности для магния (отношение содержания его в растворенных продуктах коррозии к содержанию в сплаве составляет  $\sim 200$ ).

Коррозия сплава замедляется во времени (средняя скорость перехода металла в раствор за первые 26 часов составляет  $10^{-6} \text{ г/см}^2 \cdot \text{ч}$ , а за последние 50 часов -  $5 \cdot 10^{-7} \text{ г/см}^2 \cdot \text{ч}$ ).

При увеличении длительности экспозиции от 26 до 100 часов толщина пленки возрастает более, чем в 2 раза, чем и можно объяснить замедление коррозии во времени.

Приведенные данные согласуются с результатами потенциостатических измерений в тех же условиях [11].

Таким образом, в условиях эксплуатации алюминиевого сплава АМгЗМ в каспийской воде сохраняется пассивное состояние, которое обеспечивается защитной окисной пленкой, гораздо более толстой и плотной, чем на воздухе, причем дополнительное защитное действие против депассивации оказывает осаждающийся на пленке слой соединений Ca и Mg из морской воды. Изменение пленки с температурой и временем приводит к тому, что по сравнению с комнатной температурой некоторые электрохимические характеристики существенно не изменяются, а некоторые значительно улучшаются. Это и является причиной наблюдаемой в коррозионных испытаниях [12] высокой устойчивости ряда Al – сплавов (в частности АМгЗМ и АМц) к общей и питтинговой коррозии.

Таблица 2 Данные определения потерь массы и количества металлов в растворе (АМгЗМ, искусственная морская вода)

Время экспозиции, τ, ч	Суммарная поверхность параллельных образцов, S, см <sup>2</sup>	Δm, г	m <sub>Al</sub> , г	m <sub>Mg</sub> , г	$m_{Me} = m_{Al^{++}} + m_{Mg^{++}}$ , г	m <sub>k</sub> , г
26	43,86	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,56 \cdot 10^{-4}$	$1,12 \cdot 10^{-3}$	$1,28 \cdot 10^{-3}$	$2,38 \cdot 10^{-3}$
50	43,98	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$2,16 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$1,51 \cdot 10^{-3}$	$4,71 \cdot 10^{-3}$
100	42,51	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$2,25 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$2,65 \cdot 10^{-3}$	$4,55 \cdot 10^{-3}$

Таблица 3 Расчетные данные о количестве поверхностного окисла (АМгЗМ, искусственная морская вода)

τ, ч	Масса кислорода на 1 см <sup>2</sup> , г/см <sup>2</sup>	Масса AlOОН на 1 см <sup>2</sup> , г/см <sup>2</sup>	Толщина пленки, А°
26	$5,4 \cdot 10^{-5}$	$1,01 \cdot 10^{-4}$	3300
50	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$2,06 \cdot 10^{-4}$	6800
100	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$2,06 \cdot 10^{-4}$	6800

- 
- [1]. A.F. Aliyev, Plant with the rotating heat transmitting disk electrode for electrophysical investigations of the corrosive and electrochemical behavior of metals, Fizika, 2004, V, X, № 3, p. 65-66.
- [2]. В.М.Новиковский, Лабораторное моделирование внутренней коррозии трубопроводов, М. «Защита металлов», -1965,-№ 2,-с. 224-228.
- [3]. А.Ф.Алиев, Некоторые вопросы влияния гидродинамических параметров пленочного движения морской воды на теплообмен, Доклады 1-го Всесоюзного научно-технического совещания по теме «Теплообменные и теплофизические свойства морских и солоноватых вод при их использовании в парогенераторах и опреснителях», Баку 1973, -с.152-160.
- [4]. А.Ф.Алиев Исследование теплопередачи на пленочном испарителе морской воды, Труды ВНИИ «ВОДГЕО», М.,-1970,-вып. 25,-с. 41-47
- [5]. Л.И. Фрейман В.А.Макаров. И.Е.Брыксин. Потенциостатические методы в коррозионных исследованиях и электрохимической защите, «Химия», Л.,-1972, 240с.
- [6]. Я.М.Колотыркин, Питтинговая коррозия металлов, «Химическая промышленность», М.,-1963,-№9,-с.678-686.
- [7]. R.A.Bonewits, «Corrosion» (USA), -1973, -29, № 6, -215.
- [8]. R.A.Bonewits. The Intern. Corrosion Forum Devoted Exclusively to the Protection and Performance of Materials (March 19-23, 1973, -Anaheim, Calif. -Paper № 66.
- [9]. A.F.Aliyev, Investigation of the Al – Mn alloy electrochemical behaviour in the Caspian sea water under different movement speeds and heat transfer conditions, Fizika, 2004, V, X, № 3, p.70-73.
- [10]. А.Ф.Алиев, Спектральные исследования механизма коррозии алюминиевых сплавов, Известия НАНА, серия физико-математических и технических наук, физика и астрономия, 2004, № 5, с. 150-154.
- [11]. А.Ф.Алиев, Л.И.Фрейман, Исследование электрохимического поведения алюминиевых сплавов применительно к условиям работы установок термического опреснения каспийской морской воды, Ж-л «Защита металлов», Москва, 1976, №4, с. 387-392.
- [12]. А.Ф.Алиев, С.М.Джафаров, Промышленные испытания опытных теплообменников из алюминиевых сплавов в условиях работы термических опреснительных установок, Ж-л «За технический прогресс», Баку, 1975, №6, с. 49-53, 64