

УДК 621.791.01

**МОДЕЛЬ ОЦІНКИ КОРОЗІЙНОГО ПОШКОДЖЕННЯ СТАЛЕВИХ
ОБОЛОНКОВИХ КОНСТРУКЦІЙ ПРИ КОНТАКТІ З ХІМІЧНО
АКТИВНИМИ ПРОДУКТАМИ (НА ПРИКЛАДІ ЗАЛІЗНИЧНИХ
ЦИСТЕРН)**

**MODEL FOR ASSESSMENT OF CORROSION DAMAGE OF STEEL
SHELL STRUCTURES IN CONTACT WITH CHEMICALLY ACTIVE
PRODUCTS (ON THE EXAMPLE OF RAILWAY TANKS)**

Гоц В.І., д.т.н. професор (0000-0001-7702-1609); **Макаренко В.Д.**, д.т.н. професор (0000-0001-6668-3957); **Бердник О.Ю.**, к.т.н. доцент (0000-0001-5321-3518); **Майстренко А.А.**, к.т.н. доцент (0000-0002-1152-995X); **Амеліна Н.О.**, к.т.н. доцент (0000-0002-3076-8120)).

Gots V.I., PhD Professor (0000-0001-7702-1609); **Makarenko V.D.**, PhD Professor ((0000-0001-6668-3957); **Berdnyk O.Y.**, PhD Associate Professor (0000-0001-5321-3518); **Maystrenko A.A.**, PhD Associate Professor (0000-0002-1152-995X); **Amelina N.O.**, PhD Associate Professor (0000-0002-3076-8120)

Наведені результати корозійно-механічних досліджень впливу модифікатора низьколегованої сталі кальцію на корозійні ушкодження і тривалу втомленість дослідної сталі (основа 10ХСНД) Показано що легування сталі 10ХСНД кальцієм сприяє підвищенню корозійної стійкості та тріщиностійкості металу при тривалій експлуатації в агресивних морських (водних) середовищах.

As research has shown, the formation of products of corrosion damage to steel shell structures, for example, railway tanks, operated for a long time in direct contact with aggressive mixtures (acids, alkalis, etc.), the decisive influence on the nucleation and accumulation of oxide layers has the forces of chemical adhesion. Chemically active products transported in tanks or for storage in tanks and various containers are a source of oxygen entering the reaction zone. At the same time, the higher the oxidation potential of such an environment, i.e., the greater the content of free oxygen or in the form of compounds, the more significantly (other things being equal) it contributes to the formation of oxides on the surface metal.

Ключові слова. Модель, корозія, активність, реакційна зона, дифузія.
Model, corrosion, activity, reaction, diffusion.

Вступ. Як показали дослідження, утворення продуктів корозійних пошкоджень сталевих оболонкових конструкцій, наприклад залізничних цистерн, тривалий час експлуатованих при безпосередньому контакті з агресивними сумішами (кислотами, лугами та ін.), вирішальний вплив на зародження і накопичування окисних шарів мають сили хімічного зчеплення. Транспортовані в цистернах або для зберігання в резервуарах та різних ємностях хімічно активні продукти є джерелом надходження кисню в реакційну зону. При цьому, чим вище окисний потенціал такого середовища, тобто чим більше вміст вільного кисню або у вигляді сполук (CO , HCO_3^- тощо.), тим значною мірою (при інших рівних умовах) він сприяє утворенню оксидів на поверхні металу.

Аналіз останніх досліджень. Дослідження тривалості міцності конструкцій трубопроводів, їх властивостей в роботах В. Макаренко, Р. Палія та ін.

Постановка мети і задач досліджень. Метою роботи є створення математичної моделі формування окисного прошарку на межі "метал-контактуєче середовище" з урахуванням їх активної взаємодії.

Методика досліджень. Відомо [1], що в процесі окиснення заліза і його сплавів, окисна плівка на їх поверхні складається, в основному, з вюститу (FeO) і магнетиту (Fe_3O_4), кристалічні ґратки яких добувають кубічну ґратку $\alpha - \text{Fe}$. Так як в кислотно - лужних середовищах транспортованого в цистернах продукту промислового виготовлення присутні компоненти (іони і аніони), які в процесі протікання корозійних реакцій сприяють утворенню кубічної ґратки, тобто вони, як правило, «добудовують» ґратку FeO або магнетиту Fe_3O_4 , сприяючи формуванню проміжного шару.

Періоди кристалічних ґраток основних сполук шлаків наведені нижче (в Å):

$\text{CaF}_2 - 5,46$; $\alpha\text{-Fe} - 2,86$; $\text{FeO} - 4,30$; $\text{Fe}_3\text{O}_4 - 8,39$; $\text{CaO}\cdot 2\text{FeO} - 4,49$; $5\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 - 10,08$; $\text{MgO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - 8,10$; $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O}\cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 - 8,36$; $\text{MnO}\cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 - 8,52$; ; $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 8,52$; $\gamma - \text{Fe} - 3,64$.

За допомогою рентгеноспектроскопії і мас-спектрального методу нами вивчалася структура окисних прошарків. Виявлено, що вуглецеві сталі, які мають структуру з кристалічною ґраткою $\alpha - \text{Fe}$, при контакті з активним середовищем утворюють окисний прошарок, кристалічна ґратка якої полягає, в основному, з FeO . У разі легованої сталі зі структурної $\alpha - \text{Fe}$, (період ґратки $\alpha - 3,645$ Å), прошарок складається з $\text{FeO}\cdot \text{Fe}_3\text{O}_4$ і шпінелі $\text{CaO}\cdot 2\text{FeO}$.

Крім того, в результаті виборчого окиснення, зокрема, аніонами на базі магнію, кальцію, титану, розчинених у металі, встановлено утворення

сполуки TiO_2 , що кристалізується з кубічної ґратки ($\alpha - Fe_2O_3$) і $\alpha - Fe_2O_3$, або $\gamma - Fe_2O_3$.

Тому роль аніонів в утворенні епітаксiального (перехідного) шару в цьому випадку другорядна, тобто наявність сполук у вигляді карбоніту не є обов'язковою умовою формування окисного шару на поверхні кородованого металу. Окисна кірка зчіплюється з поверхнею металу лише при виникненні між ними проміжного шару, структура якого подібна структурі $\alpha - Fe_2O_3$, або $\gamma - Fe_2O_3$, тобто сприяє епітаксiальному зрощенню оксидів з металом.

Встановлено [2-3], чим більше часу перебуває система «активне середовище-метал» при температурі активного протікання окисно-відновних і дифузійних процесів ($t = 30...60$ °C), тим товще окисна плівка, тобто прискорюється корозійний процес руйнування стінки сталеві цистерни.

Окисні умови, що впливають на формування окисного прошарку, вказують на те, що іонно-аніонний склад транспортованої суміші сприятливо впливає на добудову ґраток окисної поверхні, а не чистого металу.

Окисна плівка складається з двох шарів: нижнього (примикає до металу) - скловидного і верхнього - структурно неповністю сформованого.

Зазвичай для визначення товщини окисної плівки застосовують спектральний аналіз, кольори мінливості, петрографічний метод і ін. Як правило, методика визначення товщини цього шару складна і трудомістка. До сих пір відсутні розрахункові методи визначення товщини окисного шару на межі "метал – транспортоване середовище", хоча це питання представляє великий інтерес, оскільки безпосередньо пов'язане з проблемою попередження корозійних пошкоджень внутрішніх стінок цистерн і видалення продуктів корозії.

Результати досліджень. Для виконання розрахункової оцінки кінетики росту окисного прошарку на межі «метал – кисневмісне середовище» з урахуванням активної хімічної взаємодії на ній корозійно-активного середовища застосовуємо методи математичного моделювання для досліджуваного процесу на базі понять і рівнянь дифузійної кінетики (реакційної дифузії) [4].

Позначимо через $x(t)$ товщину окисного прошарку в момент часу t . Тоді в загальному випадку рівняння кінетики росту окисного прошарку, з урахуванням його можливості розчинення в результаті взаємодії з кисневмісним середовищем.

$$dx(t)dt = V[t.x(t)] - W[t.x(t)] \quad (1)$$

де через $V[t.x(t)]$ і $W[t.x(t)]$ позначені, відповідно, швидкості взаємодії і розчинення прошарку, вираз для яких залежить від досліджуваного механізму процесу в цілому.

Так, якщо окисний прошарок зростає за рахунок дифузії і наступного окиснення на межі "метал –активне середовище" легуючого елемента, то можна вважати, що дане зростання лімітується, починаючи з деякого моменту часу, лише швидкістю доставки легуючого елемента до місця реакції окиснення, причому швидкість дифузії істотно менше швидкості реакції окиснення в припущенні достатньої кількості вільних іонів кисню в транспортованій суміші.

При цьому

$$V[x(t)] - V_{Me}(t) / \alpha \tag{2}$$

де $V_{Me}(t)$ - швидкість надходження легуючого елемента, що визначається з розв'язку крайової задачі для другого рівняння Фіка; α - кількість легуючого елемента, необхідного для утворення одиничного об'єму прошарку, який залежить від хімічної формули прошарку (її кристалграфічної ґратки).

Для якісного аналізу перебігу процесу в дифузійній області припустимо, що швидкість розчинення окисного прошарку залежить тільки від товщини окисного прошарку лінійним чином аж до досягнення прошарком деякої величини x_0 , що потім стає постійною і рівною W_0 , при цьому x_0 і W_0 виступають в якості визначених параметрів моделі.

Початкова умова задається природним чином:

$$X(0) = 0 \tag{3}$$

Задача (1), (2) - є задача Коші для звичайного диференціального рівняння, що складається з двох послідовно вирішуваних завдань, що відповідають лінійному і константному характеру зміни швидкості розчинення прошарку.

Для знаходження функції $V_{Me}(t)$, нехтуємо впливом товщини прошарку на швидкість її росту в межах точності вимірювань (значення товщини моноокисного прошарку складу Ti в металі шва в 2,5 рази менше, ніж в TiO : $0,6 \cdot 10^{-4}$ і $1,5 \cdot 10^{-4}$ cm^2/c відповідно. Таким чином, вважаємо, що границя реакції постійна і збігається з початком координат. Беремо до уваги те, що окиснювальна здатність транспортованої суміші досить велика і, отже, приблизно постійна. Тому граничну умову для дифузійної задачі можна записати у вигляді:

$$D^*[\partial C(z, t) / \partial z] = k_0, z = 0. \tag{4}$$

де $C(z=0, t)$ - концентрація легуючого елемента на границі реакції, k_0 - параметр моделі, що характеризує окиснювальну здатність транспортованої суміші (в даному випадку потребує визначення). Тоді основне рівняння, в припущенні сталості коефіцієнта дифузії D легуючого елемента в металі, адекватно рівнянню дифузії:

$$\frac{\partial^2 C(z,t)}{\partial z^2} - \frac{1}{D} \cdot \frac{\partial C(z,t)}{\partial t} = 0 \quad (5)$$

Рішення дифузійної задачі (4) і (5) полягає в завданні умови відсутності потоку речовини досить далеко від границі реакції та початкової умови:

$$C(z,0) = C_0 \quad (6)$$

Тоді рішення дифузійної задачі (4) і (6) можна знайти за допомогою одностороннього перетворення Лапласа:

$$C(z,t) = - (2k_0 \sqrt{t} / \sqrt{\pi D}) * \exp\left(-\frac{z^2}{4Dt}\right) + \left(\frac{k_0 z}{D}\right) * \operatorname{erfc}\left(\frac{z}{2\sqrt{Dt}}\right) + C_0 \quad (7)$$

де $\operatorname{erfc}(z)$ - додаткова функція помилок.

З виразу (7) не важко знайти значення моменту часу, коли на границі "метал – кисневмісна суміш" встановиться нульова концентрація легуючого елемента, тобто коли через виникнення обідненої легуючим елементом зона границі реакції весь дифундуючий до границі елемент відразу окислюється:

$$t_0 = \pi D [C_0 / 2k_0]^2 \quad (7)$$

Починаючи з цього моменту часу t_0 , гранична умова (4) в дифузійній задачі (4) і (6) замінюється на умову Діріхле:

$$C(z,t) = 0, Z=0, t \geq t_0 \quad (8)$$

Таким чином, починаючи з моменту часу t_0 , слід вирішувати другу дифузійну задачу для рівняння (5) - з граничною умовою (8) і початковою умовою

$$C^*(z, t) = C(z, t_0) \quad (9)$$

де $C^*(z, t) = C(z, t)$ при $t \geq t_0$

Рішення задач (5), (8) і (9) має вигляд

$$C^*(z, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi} \cdot t_0} \int_0^\infty \left[\exp\left(-\frac{(z-\zeta)^2}{4D(t-t_0)}\right) - \exp\left(-\frac{(z+\zeta)^2}{4D(t-t_0)}\right) \right] \frac{d\zeta}{\sqrt{D(t-t_0)} \cdot C(\zeta(t_0))} \quad (10)$$

Наведені формули вирішення дифузійних задач дають можливість розраховувати величину збідненої легуючим елементом зони у границі реакції.

Визначивши шляхом інтегрування за просторовою змінною різниці між початковою і поточною концентраціями, за допомогою цих формул кількість легуючого елемента, що дифундує з металу до границі реакції, можна знайти потім в явному вигляді швидкість надходження легуючого елемента до границі реакції як похідну від поточної кількості елемента за тимчасовою змінною t , підставивши її в задачу (1) і (2), отримати формальний вираз кінетики росту окисного прошарку на границі "метал - кисневмісна суміш" з урахуванням можливого розчинення.

Так, якщо час встановлення постійної швидкості розчинення t_1 менше часу t_0 встановлення нульової концентрації дифундуючого елемента на границі реакції, то в проміжку часу від t_1 до t кінетика росту прошарку задається виразом

$$x(t) = (t - t_1) \left(\frac{k_0}{a} - W_0 \right) + \frac{\theta(t - t_0)}{a} [k_0(t - t_0) + C_0 \sqrt{\frac{D(t - t_0)}{\pi}} - \frac{2k_0 t}{\pi} \arctan \sqrt{\frac{t - t_0}{t_0}}] + x_0 \quad (11)$$

$$t_1 \leq t_0 \leq t$$

де $\theta(x)$ - функція Хевісайда, а величина

$$t_1 = -(x_0/W_0) \ln(1 - W_0/k_0)$$

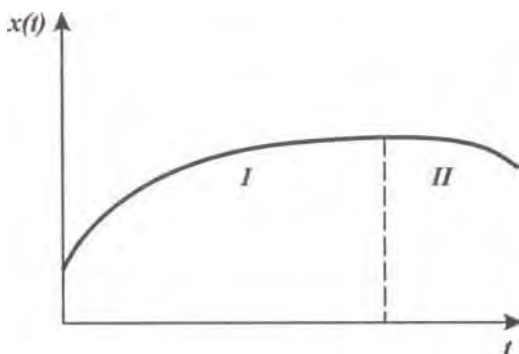
Формула (11) являє собою рішення поставленої задачі для даного співвідношення між зазначеними моментами часу і виражає кінетику утворення окисного прошарку в залежності від початкової концентрації легуючого елемента в металі і його коефіцієнта дифузії, а також трьох параметрів моделі: k_0 , характеризує окиснювальну здатність кисневмісного середовища, а також x_0 і W_0 , що характеризують здатність до розчинності.

Для визначення вказаних трьох параметрів моделі слід побудувати градувальні графіки, виходячи з експериментальних даних за величиною

окисного прошарку в різні моменти часу, а потім застосувати метод апроксимації (наприклад, метод найменших квадратів).

Попередні розрахунки показали, що розчинну здатність кисневмісного середовища в проведених експериментах можна вважати практично постійною. Тоді аналіз побудованої математичної моделі показує, що кінетика росту прошарку при досить великому проміжку часу має екстремальний (з максимумом) характер, що видно з рисунка.

Таким чином, сформульована математична модель адекватно відображає основні закономірності процесу утворення окисного прошарку на кордоні "метал - кисневмісна середовище" з урахуванням взаємодії з цим середовищем і, як наслідок, з урахуванням конкуренції процесів дифузії і розчинення, що визначає екстремальний (з максимумом) характер кінетики росту прошарку, і дозволяє задовільно пояснювати наявний експериментальний матеріал і з великою надійністю прогнозувати процес взаємодії металу з корозійно-активним середовищем.



Висновки та рекомендації. Виявлено, що хімічні зчеплення окисної плівки з поверхнею металу обумовлені утворенням не тільки оксиду FeO, а й TiO, параметри кристалічних решіток яких близькі. Для розрахункової оцінки зростання монооксидного переходу між металом і кисневмісним середовищем запропоновано математичну модель, що враховує активний вплив середовища на перехідний прошарок. Запропонована модель сформульована в термінах реакційної дифузії, що дозволяє задовільно пояснювати експериментальний матеріал і з більшою надійністю прогнозувати процес взаємодії металу з кисневмісним середовищем.

1. P.Chindaprasrt, T.Cao Setting, segregation and bleeding of alkali-activated cement, mortar and concrete binders / Handbook of Alkali-activated Cements, Mortars and Concretes, WP, 2015, p.p.113-131.

2. Krivenko P., Petropavlovskii O., Vozniuk H., Lakusta S. The development of alkali-activated cement mixtures for fast rehabilitation and strengthening of concrete structures / Procedia Engineering 195 (2017), p.p. 142-146.

3. ДСТУБВ.2.7-185:2009 "Цементи. Методи визначення нормальної густоти, строків тужавлення та рівномірності зміни об'єму".DSTU В V.2.7-185:2009 "Tsementy. Metody vyznachennia normalnoi hustoty, strokiv tuzhavlennia ta rivnomirnosti zminy ob'iemu.

DSTUBV.2.7-185:2009 "Tsementy. Metody vyznachennia normalnoi hustoty, strokiv tuzhavlennia ta rivnomirnosti zminy ob'iemu".DSTU В V.2.7-185:2009 "Tsementy. Metody vyznachennia normalnoi hustoty, strokiv tuzhavlennia ta rivnomirnosti zminy ob'iemu.

4. Berdnyk O Yu, Lastivka O V, Maystrenko A A, Amelina N O. Processes of structure formation and neof ormation of basalt fiber in an alkaline environment. – IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – Innovative Technology in Architecture and Design (ITAD 020). – Vol. 907. – 012036. (Scopus) <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/907/1/012036/pdf>.