

УДК 621.791.01

В. Д. МАКАРЕНКО¹, Л. А. ТАРАБОРКІН², В. С. ЛУКАЧ¹, В. І. ВАСИЛЮК¹,
Н. В. КОЗАЧЕНКО¹

¹Ніжинський агротехнічний інститут Національного університету біоресурсів і природокористування України

²Інститут електророзварювання ім.Є.О.Патона НАН України

РОЗРАХУНКОВА МОДЕЛЬ КОРОЗІЙНОГО ПОШКОДЖЕННЯ СТАЛЕВИХ ЗАЛІЗНИЧНИХ ЦИСТЕРН

Установлено, що вирішальний вплив на утворення продуктів корозійних пошкоджень залізничних цистерн, які транспортують хімічно активні продукти, мають сили хімічного зчеплення. Для визначення товщини окисного шару на межі «метал-середовище» створено математичну модель формування окисного прошарку з урахуванням активної взаємодії металу з середовищем. В основу методу математичного моделювання для досліджуваного процесу покладено поняття і рівняння дифузійної кінетики (реакційної дифузії).

Ключові слова: модель, корозія, активність, реакційна зона, дифузія.

Вступ. Як показали результати досліджень утворення продуктів корозійних пошкоджень залізничних цистерн, експлуатованих тривалий час в умовах безпосереднього контакту з агресивними сумішами (кислотами, лугами тощо), вирішальний вплив на зародження і накопичування окисних шарів мають сили хімічного зчеплення. Транспортовані в цистернах хімічно активні продукти є джерелом надходження кисню до реакційної зони. При цьому, чим вищим є окисний потенціал такого середовища, тобто чим більшим є вміст вільного кисню або у вигляді сполук (СО тощо.), тим більш значною мірою (за інших рівних умов) він сприяє утворенню оксидів на поверхні металу.

Аналіз досліджень і публікацій. Відомо [1–7], що в процесі окиснення заліза та його сплавів, окисна плівка на їх поверхні складається переважно з вюститу (FeO) і магнетиту (Fe_3O_4), кристалічні ґратки яких добудовують кубічну ґратку $\alpha\text{-Fe}$. Оскільки в кислотно-лужних середовищах транспортованого в цистернах продукту промислового виготовлення присутні компоненти (іони й аніони), які в процесі протікання корозійних реакцій сприяють утворенню кубічної ґратки, тобто вони зазвичай «добудовують» ґратку вюститу $\gamma\text{-Fe}$ або магнетиту Fe_3O_4 , сприяючи формуванню проміжного шару.

Крім того, у результаті виборчого окиснення, зокрема, аніонами на базі магнію, кальцію, титану, розчинених у металі, установлено утворення сполуки TiO , що кристалізується з кубічної ґратки $\alpha\text{-Fe}$, або $\gamma\text{-Fe}$.

Тому роль аніонів в утворенні епітаксialьного (перехідного) шару в цьому випадку є другорядною, 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 у разі виникнення між ними проміжного шару, структура якого подібна структурі $\alpha\text{-Fe}$ або $\gamma\text{-Fe}$, тобто сприяє епітаксialьному зрощенню оксидів з металом.

Установлено [2–7], що чим більше часу перебуває система «активне середовище – метал» за температури активного протікання окисно-відновних і дифу-

зійних процесів ($T = 30..60$ °C), тим більшу товщину має 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 добудовування ґраток окисної поверхні, а не чистого металу.

Постановка завдання. Зазвичай для визначення товщини окисної плівки застосовують спектральний аналіз, кольори мінливості, петрографічний метод тощо. Проте методика визначення товщини цього шару є складною і трудомісткою. До сих пір відсутні розрахункові методи визначення товщини окисного шару на межі «метал – транспортоване середовище», хоча це питання є актуальним, оскільки безпосередньо пов'язане з проблемою попередження корозійних пошкоджень внутрішніх стінок цистерн і видалення продуктів корозії.

Мета дослідження – розробити метод розрахункової оцінки товщини окисного прошарку на межі «метал – контактуюче середовище» з урахуванням їх активної взаємодії на основі спеціально створеної математичної моделі формування цього прошарку.

Розв'язання поставленої задачі. Щоб виконати розрахункову оцінку кінетики росту окисного прошарку на межі «метал – кисневмісне середовище», урахувавши активну хімічну взаємодію з нею корозійно-активного середовища, застосовуємо методи математичного моделювання для досліджуваного процесу на базі понять і рівнянь дифузійної кінетики (реакційної дифузії).

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

Зокрема, якщо окисний прошарок зростає за рахунок дифузії і наступного окиснення на межі «метал – активне середовище» легуючого елемента, то можна вважати, що таке зростання лімітується, починаючи з деякого моменту часу, лише швидкістю доставляння легуючого елемента до місця реакції окиснення, причому швидкість дифузії є істотно меншою за швидкість реакції окиснення за припущення про достатню кількість вільних іонів кисню в транспортованій суміші.

При цьому

$$V[t, x(t)] = V_{Me}(t)/\alpha \quad (2)$$

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, яка 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 ,

стаючи потім постійною і рівною W_0 , при цьому x_0 і W_0 виступають в якості визначених параметрів моделі.

Початкову умову задаємо природним чином (до початку процесу прошарку немає):

$$x(0) = 0. \quad (3)$$

Задача (1), (2) – є задачею Коші для звичайного диференціального рівняння, складена, своєю чергою, з двох послідовно вирішуваних задач, що відповідають лінійному і константному характеру зміни швидкості розчинення прошарку.

Щоб знайти функцію $V_{Me}(t)$, нехтуємо впливом товщини прошарку на швидкість його зростання в межах точності вимірювань (при малій товщині прошарку коефіцієнти дифузії легуючого елемента в моноокисному прошарку складу TiO і в металі шва мають однаковий порядок: $0,6 \cdot 10^{-4}$ і $1,5 \cdot 10^{-4}$ см²/с відповідно). Отже, вважаємо, що границя реакції постійна і збігається з початком координат. Беремо до уваги те, що окислювальна здатність транспортованої суміші досить велика і, отже, приблизно постійна. Тому граничну умову для дифузійної задачі можна записати у вигляді:

$$D \frac{\partial C(z, t)}{\partial z} = k_0, \quad z = 0, \quad (4)$$

де $C(z = 0, t)$ – концентрація легуючого елемента на межі реакції, k_0 – параметр моделі, що характеризує окиснювальну здатність транспортованої суміші (у даному випадку потребує визначення). Тоді основне рівняння, за припущення сталості коефіцієнта дифузії D легуючого елемента в металі, являє собою рівняння дифузії:

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

Розв'язання дифузійної задачі (4) і (5) потребує додатково задати природну умову відсутності потоку речовини досить далеко від границі реакції та початкову умову у вигляді:

$$\frac{\partial C(z, t)}{\partial z} = 0, \quad z \rightarrow \infty; \quad C(z, 0) = C_0. \quad (6)$$

Тоді розв'язок дифузійної задачі (4–6) можна знайти за допомогою одностроннього перетворення Лапласа:

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

де $\operatorname{erfc}(z)$ – додаткова функція похибок.

З виразу (7) можна знайти значення моменту часу, коли на границі «метал – кисневмісна суміш» установиться нульова концентрація легуючого елемента, тобто коли через виникнення збідненої легуючим елементом зони межі реакції весь дифундуючий до межі елемент відразу окислюється:

$$t_0 = \pi D \left[\frac{C_0}{2k_0} \right]^2.$$

Починаючи з цього моменту часу t_0 гранична умова II-роду (4) у дифузійній задачі (4–6) замінюється на граничну умову I-го роду:

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

Розв'язок задачі (5), (8) має вигляд

$$C^*(z, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi D(t-t_0)}} \int_0^\infty \left[\exp\left(-\frac{(z-\zeta)^2}{4D(t-t_0)}\right) - \exp\left(-\frac{(z+\zeta)^2}{4D(t-t_0)}\right) \right] \times \\ \times C(\zeta, t_0) d\zeta. \quad (9)$$

Наведені формули розв'язків дифузійних задач дають можливість розраховувати товщину збідненої легуючим елементом зони біля межі реакції.

Так, якщо час встановлення постійної швидкості розчинення t_1 є меншим за час t_0 встановлення нульової концентрації дифундуючого елемента на межі реакції, то в проміжку часу від t_1 до t (тобто $t_1 \leq t_0 \leq t$) кінетика зростання прошарку задається виразом

$$x(t) = (t-t_1) \left(\frac{k_0}{\alpha} - W_0 \right) + \\ + \theta(t-t_0) \left[k_0(t-t_0) + C_0 \sqrt{\frac{D(t-t_0)}{\pi}} - \frac{2k_0 t}{\pi} \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{t-t_0}{t_0}} + x_0 \right], \quad (10)$$

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

$$t_1 = -\frac{x_0}{W_0} \ln \left(1 - \alpha \frac{W_0}{k_0} \right).$$

Формула (10) являє собою розв'язок поставленої задачі для даного співвідношення між зазначеними моментами часу і виражає кінетику утворення окисного прошарку залежно від початкової концентрації легуючого елемента в металі та його коефіцієнта дифузії, а також трьох параметрів моделі: k_0 характеризує окиснювальну здатність кисневмісного середовища; x_0 і W_0 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 який-небудь 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.

Отже, сформульована математична модель адекватно відображає основні закономірності процесу утворення окисного прошарку на кордоні «метал – кисневмісне середовище» з урахуванням взаємодії з цим середовищем і, як наслідок, з урахуванням конкуренції процесів дифузії і розчинення, що в кінцевому підсумку визначає екстремальний (з максимумом) характер кінетики росту прошарку, і дозволяє задовільно пояснювати наявний експериментальний матеріал, а також з достатньою надійністю прогнозувати процес взаємодії металу з корозійно-активним середовищем.

Висновок

Для розрахункової оцінки зростання монооксидного переходу між металом і кисневмісним середовищем запропоновано математичну модель, що враховує активний вплив середовища на перехідний прошарок.

Список літератури

1. Бойкова О.С. Роль поверхностных явлений при перемешивании стали с синтетическими шлаками / Бойкова О.С., Петухов В.С. // Поверхностные явления в расплавах и процессах порошковой металлургии. – Киев: УССР, 1963. – С.68–74.
2. Малиновский Е.П., Воронов В.Л. Влияние поверхностных свойств на механизм удаления неметаллических включений / Малиновский Е.П., Воронов В.Л. // Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. – Нальчик, 1965. – С.89–96.
3. Самсонов Г.В. Некоторые вопросы поверхностной активности металлов и неметаллических сплавов в связи с их электронным строением / Самсонов Г.В. // Поверхностные явления в расплавах и процессах порошковой металлургии. – Киев: УССР, 1963. – С.46–53.
4. Шпис Х.И. Поведение неметаллических включений в стали при кристаллизации и деформации / Шпис Х.И. – М.: Металлургия, 1971. – 123 с.
5. Ленинский Б.М. Физическая химия оксидных и оксифторидных расплавов / Ленинский Б.М., Манаков Л.И. – М.: Наука, 1977. – 190 с.
6. Делимарский Ю.К. Электрохимия ионных расплавов / Делимарский Ю.К. – М.: Металлургия. – 1978. – 248 с.
7. Сотников А.И. Строение границы «металл – оксидный расплав» и особенности электрохимических методов в металлургических системах / Сотников А.И. // Физико-химические исследования металлургических процессов. – Свердловск: УПИ им. С.М. Кирова, – 1974. – С.40–53.

Стаття надійшла до редакції 29.10.2015

*V. D. MAKARENKO, L. A. TARABORKIN, V. S. LUKATCH, V.I. VASYLYUK,
N.V. KOZACHENKO*

A COMPUTATIONAL MODEL OF THE CORROSIVE DAMAGE OF STEEL RAIL TANKS

It was established that the force of chemical cohesion has decisive influence on the formation of the products of corrosive damages and on the origin and accumulation of oxide layers on the surfaces of railroad tank cars, which transport reactivity. Reactive products transported in the tanks are a source of the oxygen entering to the reaction zone. Ionic-anionic composition of the transported mixture favorably influences on the completion of just a lattice of oxidizing surface, but not pure metal. Thus, the higher the oxidative capacity of the environment, that is, the higher the content of free oxygen or in the form of compounds, then the more it contributes greatly to the formation of oxides on the metal surface. To determine the thickness of the oxide layer at the "metal-environment" boundary, a mathematical model of forming the oxide layer, taking into account the active interaction of metal with the environment, was created. The basis of the method of mathematical modeling for the studied process was conceptions and equations of diffusion kinetics (reaction diffusion).

Keywords: model, corrosion, activity, reaction zone, diffusion.

Макаренко Валерій Дмитрович – док. техн. наук, професор; професор кафедри природничі дисципліни факультету механізації Ніжинського агротехнічного Інституту Національного університету біоресурсів і природокористування України (НУБіПУ). E-mail: lytvynov-oleq@ukr.net. Службовий телефон: 04631 252 70; моб. тел.: (099)1375242.

Лукач Василь Степанович – канд. пед. наук, доцент кафедри природничих дисциплін, директор Ніжинського агротехнічного Інституту НУБіПУ. E-mail: lytvynov-oleq@ukr.net. Службовий телефон: 04631 252 70.

Василюк Володимир Іванович – канд. техн. наук, декан факультету механізації Ніжинського агротехнічного Інституту НУБіПУ. E-mail: lytvynov-oleq@ukr.net. Службовий телефон: 04631 252 70.

Козаченко Наталія Віталіївна – асистент кафедри природничих дисциплін Ніжинського агротехнічного Інституту НУБіПУ. E-mail: lytvynov-oleq@ukr.net. Службовий телефон: 04631 252 70; моб. тел.: (097)7584025.

Тараборкін Леонід Анатолійович – канд. фіз.-мат. наук, доцент; старший науковий співробітник Інституту електрозварювання ім.С.О.Патона НАНУ. E-mail: leotar@ukr.net. Службовий телефон: 205 2158; моб. тел.: 066 979 36 72.