

УДК 620. 193

КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА ТЕПЛООБМЕННОГО ОБОРУДОВАНИЯ В ПРОЦЕССАХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОЛИРОВАНИЯ

© Т.Н. Курбакова, В.И. Вигдорович

Kurbakova T.N., Vighdorovich V.I. Corrosion and Protection of the Heat-Exchange Equipment in Electrochemical Polishing Processes. The electrochemical polishing electrolyte corrosiveness at 80 °C and at T_{boiling} (liquid and gas phases, the liquid/gas interface) with respect to high- and low-alloy steels is studied. The possibility of protection of steels by means of some non-metallic covers is investigated.

Электрохимическое полирование широкого круга металлических материалов проводится в электролитах на основе серной и фосфорной кислот, содержащих оксид хрома (VI) [1]. Процессы электрохимического полирования ГОСТ рекомендует проводить при 80 °C, что однако неприемлемо для оценки коррозионной стойкости теплообменного оборудования, т.к. температура стенки теплообменника может быть значительно выше таковой объема раствора (рис. 1). В связи с этим исследования проводились в двух вариантах:

1. Оценивалась скорость коррозии сталей в электролите электрохимического полирования при 80 °C следующего состава:

H ₂ SO ₄	500 г/л
H ₃ PO ₄	1000 г/л
CrO ₃	80 г/л
H ₂ O	1 л

В этом случае выяснялась скорость коррозии сталей в условиях перемешиваемого электролита в объеме раствора, на границе раздела фаз и в газовой фазе. Использовались образцы размером 30×10×3 мм с соответствующей стандартной подготовкой. Коррозионные испытания проводили в ячейках, изображенных на рис. 2 и 3, что позволяло оценивать коррозионную стойкость сталей, как конструкционных материалов оборудования для подобных процессов вообще.

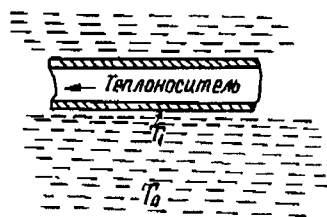


Рис. 1. Схематическое изображение теплообменника в объеме электролита. $T_{\text{кип}} - (1-3)^\circ\text{C} = T_1$ - температура электролита вблизи теплопередающей металлической поверхности. T_0 - технологическая температура электролита в объеме электролитической ванны по [1].

2. Изучалась скорость коррозии сталей в тех же электролитах, но задавалась максимально возможная температура раствора (T), близкая к температуре кипения ($T_{\text{кип}} - T = 1 - 3^\circ\text{C}$). Методика коррозионных испытаний и ячейка в этом случае несколько изменялись (рис. 4). В центре помещался полый стеклянный стержень с держателями для испытуемых образцов, который имел патрубок для ввода внутрь стержня газа (воздуха). В нижнем торце стержня располагается рассекающий для равномерного распределения входящего газа непосредственно в рабочий раствор и его перемешивания. Подача воздуха осуществлялась от специальной воздушной линии и позволяла изучать влияние барботажной подачи воздуха, т.е. перемешивания раствора на скорость коррозии. В линию подачи газа встраивали реометр, позволяющий фиксировать его линейную или объемную скорость. Для предотвращения засасывания рабочего раствора при сбрасывании давления воздуха в систему его подачи введен трехходовой кран, обеспечивающий при необходимости стравливание газа в атмосферу.

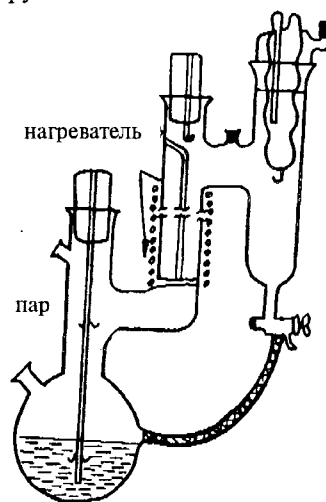


Рис. 2. Схема ячейки для коррозионных испытаний образцов стали в различных фазах.

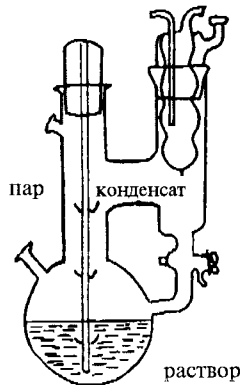


Рис. 3. Схема ячейки для коррозионных испытаний образцов стали в различных фазах.

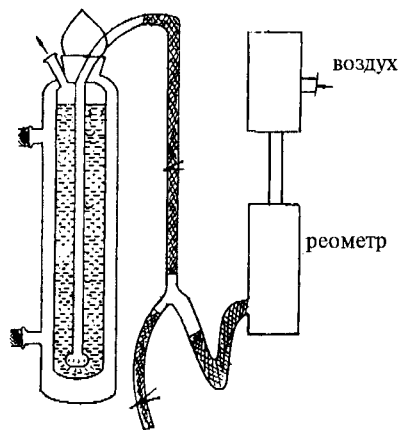


Рис. 4. Схема установки для проведения коррозионных испытаний в объеме перемешиваемой воздухом жидкой фазы (электролита).

Чтобы можно было интегрально оценивать влияние компонентов электролита, исследования проводились в интервале их концентраций:

H ₂ SO ₄	250 – 550 г/л
H ₃ PO ₄	500 – 1100 г/л
CrO ₃	80 г/л

Электролит А1 содержал минимальные концентрации всех компонентов и характеризовался $T_{кип} = 115$ °С. Соответственно температура коррозионных испытаний в нем составляла 112 - 114 °С. Электролит А2 содержал макси-

Таблица 1.

Коррозионная* стойкость изученных сталей (К, мм/год) в электролите электрохимического полирования состава H₂SO₄ – 500 г/л, H₃PO₄ – 1000 г/л, CrO₃ – 80 г/л (80 °С)

Материал	Жидкая фаза	Раздел фаз	Газовая фаза
10X17H13M2T	0,46	0,17	0,03
12X18H10T	0,11	0,06	0,04
08X22H5M2T	0,95	0,53	1,3·10 ⁻³
08X21H6T	0,13	0,13	4,0·10 ⁻³
XГВ	143	106	1,5
38X2H2MA	95	93	0,76
30XГТ	438	348	47
08X15H4ГЗ	0,10	0,03	0,01
08X17H6T	0,23	0,06	0,02
10X14Г14H4T	0,30	0,01	0,04
06X23H28МДТ	0,05	0,02	0,01

* Морфология поверхности сталей не рассматривается.

мальные концентрации всех компонентов и имел $T_{кип} = 140$ °С. Соответственно температура коррозионных испытаний рабочего раствора составляла 138 – 139 °С. Точность термостатирования ± 1 °С. В табл. 1 приведены результаты коррозионных испытаний сталей в различных фазах при температуре 80 °С.

Максимальной коррозионной стойкостью характеризуются стали не содержащие молибдена – 12X18H10T, 08X21H6T, 08X15H4ГЗ, которые, в целом, равноценны по коррозионному поведению (стали 12X18H10T и 08X15H4ГЗ – 5-й балл (стойкие) по десяти-балльной шкале), 08X21H6T – 6-й балл (пониженно стойкие). В газовой фазе коррозия указанных сталей много меньше (4-й балл коррозионной стойкости).

В табл. 2 приведены данные, характеризующие коррозионную стойкость сталей при температуре кипения электролита А1. В этих условиях сталь Ст3 подвергается катастрофическому разрушению, сталь марки 10X14Г14H4T совершенно нестойка.

Таблица 2.

Скорость коррозии (г/(м²ч)) сталей в различных фазах при использовании электролита электрохимического полирования А1

Гидродинамические условия	T, °С в объеме жидкой фазы	Сталь	Жидкая фаза	Раздел фаз	Газовая фаза
Без перемешивания	112 ± 1	ЭИ-943	0,12	—*	0,20
		ЭИ-432	0,12	0,03	0,15
		ЭИ-54	0,10	0,08	0,34
		ЭИ-53	0,21	0,14	0,14
		12X18H10T	0,13	0,08	0,10
Перемешивание воздухом с его объемной скоростью 10 л/мин	114 ± 1	ЭИ-943	0,06	0,05	0 ^x
		ЭИ-432	0,10	0,03	0,12
		ЭИ-54	0,21	0,15	0,45
		ЭИ-53	1,7	0,26	0,46
		12X18H10T	0,37	0,16	0,58

* В пределах чувствительности весов

Подобные данные, полученные в более концентрированном электролите электрохимического полирования и соответственно характеризующемся более высокой температурой кипения, приведены в табл. 3.

Для учета вклада за счет функционирования эффекта биполярности, суть которого отражена на рис. 5 и из которого видно, что анодно поляризуемая сторона теплообменника может дополнительно корродировать за счет фарадеевского растворения и воздействия выделяющегося на аноде кислорода, проведены дополнительные электрохимические измерения в потенциостатическом режиме. Шаг потенциала – 0,02 В. Частично эксперименты проведены в перемешиваемом электролите (барботаж воздуха с объемной скоростью 10 л/мин).

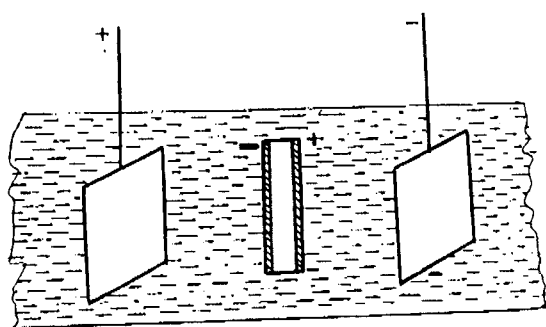


Рис. 5. Схема возникновения биполярности на теплообменнике.

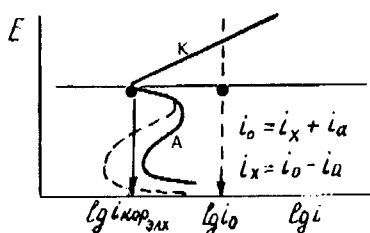


Рис. 6. Катодный (К) и анодный (А) участки поляризационной кривой стали. $i_{кор,элх}$ - ток коррозии, полученный из поляризационных измерений. i_0 - ток коррозии из данных весовых испытаний. i_x - скорость химического растворения стали в токовых единицах.

По данным поляризационных измерений, скорость коррозии всех сталей на один-два порядка ниже, чем полученная из результатов коррозионных испытаний (рис. 6). При наложении анодного тока скорость процесса $i_a > i_{кор}$, но и в этом случае не достигает величины $i_{кор}$ из весовых данных при 138-139 °С. Это указывает, что основной вклад в коррозию сталей вносит растворение по химическому механизму со скоростью i_x , а не по электрохимическому.

Следовательно, эффект биполярности не может играть существенной роли. Одновременно следует отметить, что в достаточно жестких условиях в электролитах состава А нестойки все изученные конструкционные материалы. Такая ситуация вызвала необходимость изучить возможность их антикоррозионной защиты в подобных условиях. С этой целью изучена защитная способность неметаллических покрытий:

- а) на базе хлорсульфированного полиэтилена и стирольно-инденевои смолы;
- б) эпоксидной смолы;
- в) фторопластового покрытия ФЗМ, наносимого из суспензии.

Для получения лака на основе хлорсульфированного полиэтилена готовился его 18 %-ный раствор (по массе) в толуоле. С этой целью навеска хлорсульфированного полиэтилена (ХСПЭ-20м) в виде мелких кусочков с поперечником порядка 4-5 мм вводилась в рассчитанное количество толуола и набухала в течение суток. Затем 2 - 3 часа систему перемешивали до образования гомогенного состава. Для приготовления рабочей формы в готовый лак вводилась стирольно-инденевои смола из расчета 20 % массы хлорсульфированного полиэтилена. Растворение смолы при перемешивании продолжалось 2 - 3 часа. На образцы покрытие наносили окунанием, распылением или кистью. Наносили до 5 слоев. Сушка каждого слоя на воздухе (комнатная температура) производилась в течение суток с окончательной сушкой после нанесения последнего слоя в течение 10 суток. Толщина одного слоя - 35 - 40 мкм.

Таблица 3.

Скорость коррозии (г/(м²ч)) сталей в различных фазах при использовании электролита электрохимического полирования А2

Гидродинамические условия	T, °С в объеме жидкой фазы	Сталь	Жидкая фаза	Раздел фаз	Газовая фаза
Без перемешивания	138 ± 1	ЭИ-943	32	0,07	17
		ЭИ-432	22	0,05	12
		ЭИ-54	30	0,02	14
		ЭИ-53	30	0,17	14
		12Х18Н10Т	21	0,07	12
Перемешивание воздухом с его объемной скоростью 10 л/мин	139 ± 1	ЭИ-943	0,6	0,30	0,6
		ЭИ-432	5,5	0,20	5,6
		ЭИ-54	28	4,1	25
		ЭИ-53	28	5,0	20
		12Х18Н10Т	18	2,1	15

Для нанесения эпоксидного покрытия использовалась модифицированная эпоксидная смола, растворитель толуол. Рабочий раствор готовился смешением основы с отвердителем (полиэтиленполиамин) в соотношении по массе 100:3. Наносился методами, обычными для нанесения лакокрасочных покрытий: кистью, окунанием, распылением. Сушка проводилась при комнатной температуре. Оптимально для получения защитного покрытия наносилось два слоя. Первый сушился 3 часа, второй - 7 суток. Максимальное нанесение до 3 слоев, тогда первые два сушились по 3 часа, третий - 7 суток. Если перед нанесением второго слоя состав увеличивал свою вязкость, его доводили до рабочей вязкости введением толуола. Оптимальная исходная вязкость 25 - 30 с по вискозиметру ВЗ-4. Покрытие выдерживает длительное воздействие температуры до 150 °С, стойко в агрессивных, особенно кислых, средах.

Фторопластовое покрытие марки ФЗМ наносили из суспензии полимера (20 мас.%) в этиловом спирте. Состав наносился окунанием, кистью, распылением. После стекания избыточной массы с вертикально подвешенных образцов проводилось спекание покрытия при температуре 255 - 265 °С в течение 15 - 20 минут. Использовалось многослойное покрытие оптимально до 12 слоев с целью снижения пористости. Толщина одного слоя 15 - 20 мкм.

Покрытие на основе хлорсульфированного полиэтилена и стирольно-инденной смолы при 112 - 114 °С в присутствии в растворе серной кислоты набухает в первые 6 часов испытаний, а при 138 °С за этот период полностью снимается. Покрытие на основе эпоксидной смолы также полностью снимается уже при 112 °С. Таким образом, ни первое, ни второе не могут быть использованы для защиты сталей в изучаемых условиях.

Фторопластовое покрытие характеризуется высокой адгезией ко всем изученным сталям, а также к стали Ст3 и исключительно высокой химической стойкостью в исследуемых условиях как в электролите А1 (112 - 114 °С), так и в электролите А2 (138 - 139 °С). Все стали, защищенные этими покрытиями, в том числе и Ст3, характеризуются практически нулевой скоростью коррозии как при 138 - 139 °С, так и при периодическом нагревании и охлаждении растворов в интервале температур 20 - 139 °С.

ЛИТЕРАТУРА

1. ГОСТ 9.305-84. Покрытия металлические и неметаллические неорганические (операции технологических процессов получения покрытий). М.: Госкомитет СССР по стандартам, 1988.

Поступила в редакцию 6 декабря 1996 г.