

***ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ВОЗНИКНОВЕНИЯ МЕЖКРИСТАЛЛИТНОЙ
КОРРОЗИИ, СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОЙ СТАЛИ 08X18N10T В
СЛАБООКИСЛИТЕЛЬНОЙ СРЕДЕ***

Петровнина И. Н.

к.т.н., доцент,

Пензенский государственный университет архитектуры и строительства,

Пенза, Россия

Романенко И. И.

к.т.н., доцент,

Пензенский государственный университет архитектуры и строительства,

Пенза, Россия

Аннотация

В результате проведенных исследований было установлено, что метод потенциодинамической реактивации пригоден для изучения влияния условий эксплуатации на межкристаллитную коррозию (МКК) теплообменного оборудования. Были получены калибровочные графики для определения глубины МКК по величине тока реактивации, которые позволяют установить безопасные условия эксплуатации теплообменников. В холодильнике жидкости, вызывающей МКК, целесообразно использовать все возможности приближения температуры металлической стенки к температуре хладагента, а в нагревателе - к температуре нагреваемой среды, т.е. в холодильниках повышать коэффициент теплоотдачи со стороны хладагента, минимизируя вынужденное движение агрессивной жидкости, а в нагревателях наоборот, интенсифицировать теплоотдачу к среде и минимизировать движение горячего теплоносителя. Прогнозирование коррозионного поведения металла по результатам изотермических испытаний существенно сужает область допустимых условий эксплуатации теплообменной аппаратуры.

Ключевые слова: межкристаллитная коррозия, коррозионностойкие стали, температурно-гидродинамические условия, теплообменное оборудование.

EVALUATION OF THE POSSIBILITY OF THE RISE OF INTER-CRYSTALLITE CORROSION, SENSIBILIZED STEEL 08X18N10T IN THE LOW-BIO-EFFECTIVE ENVIRONMENT

Petrovna I.N.

*candidate of technical sciences, associate professor,
Penza State University of Architecture and Construction,
Penza, Russia*

Romanenko I.I.

*candidate of technical sciences, associate professor,
Penza State University of Architecture and Construction,
Penza, Russia*

Annotation

As a result of the conducted studies, it was found that the potentiodynamic reactivation method is suitable for studying the effect of operating conditions on intercrystalline corrosion (MCC) heat exchange equipment. Calibration schedules were obtained to determine the depth of the MCC from the value of the reactivation current, which make it possible to establish safe operating conditions for heat exchangers. In the cooler of the liquid causing the MCC, it is advisable to use all the possibilities of approaching the temperature of the metal wall to the temperature of the coolant, and in the heater to the temperature of the heated medium, i.e. in refrigerators to increase the heat transfer coefficient from the refrigerant side, minimizing the forced motion of the aggressive fluid, and in the heaters on the contrary, to intensify heat transfer to the medium and minimize the movement of the hot coolant. The prediction of corrosion behavior of a metal based on the results of

isothermal tests significantly narrows the range of permissible operating conditions for heat exchange equipment.

Key words: intergranular corrosion, corrosion-resistant steels, temperature-hydrodynamic conditions, heat-exchange equipment.

Определение склонности сталей к МКК обычно проводят химическими методами, в основном при кипячении образцов в различных агрессивных средах. Сталь, проявившая стойкость к МКК после испытания стандартным методом, считается устойчивой и в реальной среде с аналогичной окислительной способностью. В действительности степень развития МКК сенсibilизированного металла определяется не только свойствами агрессивной среды, но и условиями его эксплуатации. Ужесточение эксплуатационных условий может интенсифицировать межкристаллитное разрушение настолько, что глубина проникновения коррозии превысит допустимое ее значение, установленное по результатам химических испытаний. Значительная часть оборудования химической промышленности эксплуатируется при повышенной температуре, наличии температурных перепадов между металлом и средой и при ее движении. Поэтому прогнозирование глубины МКК с учетом изменения температурно-гидродинамических условий эксплуатации металла или определение области безопасных эксплуатационных условий может обеспечить сохранение работоспособности технологического оборудования. Из-за фиксированности условий испытаний стандартные химические методы не позволяют установить влияние температурно-гидродинамических условий на степень МКК металла. Для этой цели пригоден метод электрохимической потенциодинамической реактивации (ПДР), а в качестве критерия интенсивности МКК - ток реактивации I_p [1].

Раствор 0.5 М H_2SO_4 + 0.01 М $KCNs$, используемый в методе ПДР, способствующий возникновению МКК в области потенциалов активно-пассивного перехода, позволяет выявлять и количественно оценивать степень

МКК аустенитных хромоникелевых и хромоникельмолибденовых сталей [2]. Поэтому результаты, полученные в указанном растворе, ориентировочно можно распространить на другие слабоокислительные среды, близкие к нему по окислительно-восстановительным свойствам. Учитывая общепринятую допустимую глубину МКК, равную 30 мкм [3], на образцах после их испытаний химическим методом АМУФ и электрохимическим ПДР была определена предельно допустимая глубина коррозионного разрушения стали после ее испытаний методом ПДР, равная 10 мм [1].

Из-за недостаточной апробации метода ПДР и ограниченности статистического материала мы в данном случае при прогнозировании опасности межкристаллитного разрушения по результатам электрохимических исследований в качестве предельно допустимой глубины МКК приняли 20 мкм, что соответствует току реактивации, равному 25 мА. Тогда, используя калибровочные графики для определения глубины межкристаллитного поражения по току реактивации, можно установить безопасные условия эксплуатации технологического оборудования, в том числе предельные температурно-гидродинамические условия, не вызывающие МКК металла.

На рис. 1 представлены данные, позволяющие установить возможную глубину МКК стали 08X18H10T различной степени сенсibilизации с учетом эксплуатационной температуры агрессивной среды или определить безопасную температурную область эксплуатации стали в зависимости от допустимой глубины МКК и длительности провоцирующей термообработки.

Данные получены путем обобщения экспериментальных результатов по влиянию температуры агрессивной среды на ток реактивации стали 08X18H10T при различной степени ее сенсibilизации и связи стационарного тока реактивации с глубиной МКК. На рис. 1 область температур, в которой сталь 08X18H10T не проявляет склонности к МКК, ограничена допустимой глубиной межкристаллитного разрушения, равной 20 мкм.

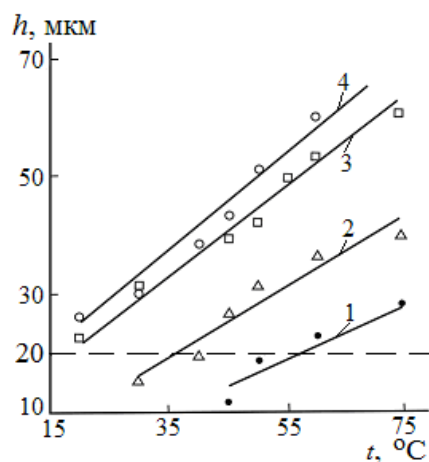


Рис. 1 – Зависимость глубины МКК образцов стали 08X18N10Т от температуры раствора 0,5 М H₂SO₄ + 0,01 М КСНС: после сенсбилизации в течение (ч): 1 – 1; 2 – 10; 3 – 50; 4 – 100.

При этом различной продолжительности отпуска соответствуют и разные температурные границы эксплуатации. Так, сталь после 1 ч отпуска может применяться в слабо-окислительных агрессивных средах до температуры 60°C, тогда как для той же стали после отпуска продолжительностью 50 ч максимальная температура эксплуатации составляет 20°C.

Поверхность стали, используемой для изготовления теплообменного оборудования, как правило, работает в качестве теплопередающей, поэтому целесообразно установить безопасные условия эксплуатации стали с учетом параметров теплопереноса (температура металлической поверхности, температура жидкости, величина теплового потока и т.д.). Обработка экспериментальных данных о влиянии температуры металла при постоянной температуре жидкости, а также температуры среды при постоянной температуре металла на ток реактивации позволила при использовании калибровочных графиков установить зависимость глубины МКК стали 08X18N10Т от температуры металлической поверхности и температуры среды в изотермических условиях и при теплопередаче (рис. 2).

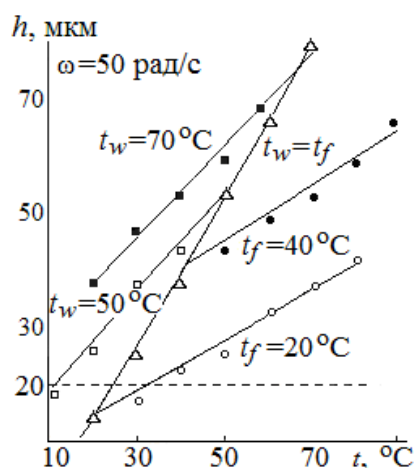


Рис. 2 – Зависимость глубины МКК стали 08X18H10T (сенсбилизация 50 ч) от температуры среды (t_f) и металла (t_w)

Это дает возможность определить область допустимых эксплуатационных условий, ограниченную температурами, при которых коррозионное проникновение в металл по границам зерен не превышает 20 мкм. Следует отметить, что в условиях теплопередачи безопасная температурная область эксплуатации стали сравнительно невелика. Так максимальная температура металлической стенки из стали 08X18H10T с продолжительностью отпуска 50 ч не должна превышать 35°C при температуре жидкости 20°C . Для расширения температурного диапазона применения стали в реальных условиях следует тем или иным образом изменить режим эксплуатации теплообменного аппарата, что позволит снизить интенсивность межзеренного разрушения металла, восприимчивого к МКК.

Изменение плотности теплового потока через металлическую стенку может быть достигнуто либо путем варьирования скорости движения среды, либо путем изменения температурного напора при постоянной скорости движения. Используя представленные данные (рис. 3), можно выбрать более рациональный способ, в меньшей степени интенсифицирующий МКК.

Из наклона прямых зависимости глубины МКК от плотности теплового потока $h = f(q)$ видно, что увеличение плотности теплового потока путем изменения скорости течения жидкости при неизменной температуре стенки меньше стимулирует МКК, чем такое же увеличение его путем повышения

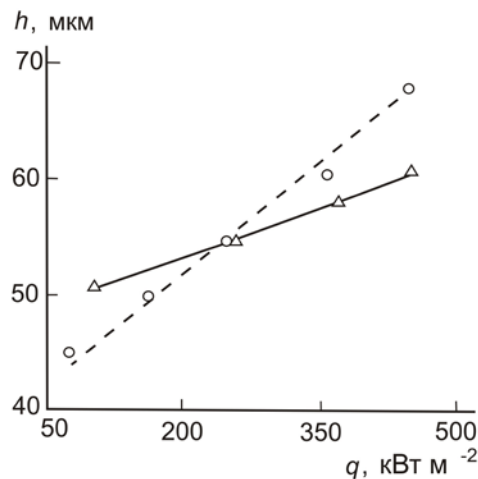


Рис. 3. Влияние теплового потока на глубину МКК стали 08X18H10T
(сенсбилизация

50 ч) в растворе 0,5 М H_2SO_4 + 0,01 М KCNS . Температура раствора 40°C .

Сплошная кривая: $\omega - \text{var}$, $t_w = 70^\circ\text{C}$; штриховая кривая: $\omega = 50$ рад/с, $t_w - \text{var}$

температуры стенки при постоянной скорости течения среды. Например, при увеличении теплового потока от 90 до 440 кВт/м² путем изменения скорости течения жидкости глубина МКК выросла на 22%, а такое же увеличение путем повышения температуры металла привело к возрастанию глубины коррозии на 51%. Поэтому в случае возможного возникновения МКК наиболее рациональным способом интенсификации теплообмена является повышение коэффициента теплоотдачи, а не увеличение температурного напора. Для удобства использования обобщенные данные о МКК стали 08X18H10T в различных условиях теплопередачи при базовой температуре среды 40°C представлены графически на рис. 4.

На основе имеющихся данных можно прогнозировать глубину МКК в различных условиях эксплуатации теплообменных аппаратов. Так, например, согласно теплотехническому расчету аппарата температура металлической стенки равна 70°C при скорости потока среды 1.35 м/с. Пересечение линий, соответствующих постоянным значениям температуры металла (70°C) и скорости движения среды (1.4 м/с), дает ток реактивации, равный 85 мА, что соответствует глубине МКК 60 мкм.

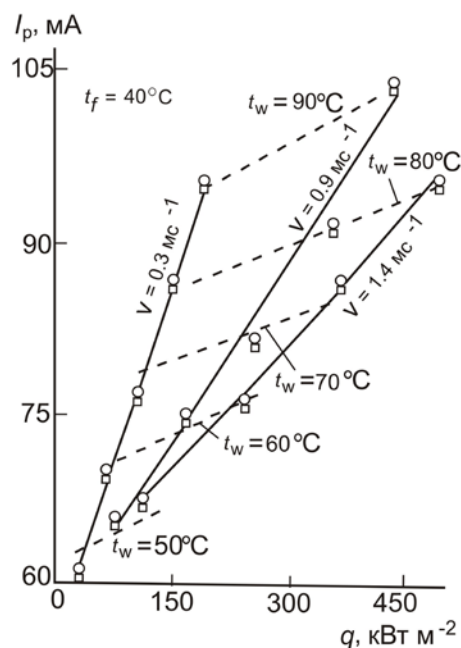


Рис. 4. Зависимость тока реактивации стали 08X18H10T (сенсбилизация 50 ч) от теплового потока при различных температурах металла (t_w) и частотах вращения диска (ω).

Сплошные кривые: $\omega - \text{const}$, $t_w - \text{var}$, штриховые кривые: $\omega - \text{var}$, $t_w - \text{const}$

Если эта глубина велика для данного аппарата, то изменением условий теплопередачи при эксплуатации теплообменника можно снизить его межкристаллитное разрушение.

Используя метод ПДР для определения склонности коррозионностойких сталей к МКК, можно облегчить подбор конструкционных материалов для теплообменных аппаратов. Сравнение реаквационного тока, зарегистрированного на образцах различных сталей, позволяет подобрать наиболее стойкий в данных эксплуатационных условиях материал. Зная токи реактивации, т.е. фактически имея данные о глубине МКК различных сталей при одинаковых температурно-гидродинамических условиях, можно прогнозировать интенсивность межкристаллитного поражения этих сталей при данных условиях.

Традиционно при проектировании теплообменной аппаратуры выбор теплоносителя или хладагента (т.е. их свойств), параметров, схем и скоростей движения потоков и др., а также теплотехнический расчет, как правило,

предшествуют выбору конструкционных материалов. При подборе материалов обычно применяется упрощенный подход, при котором используют данные о коррозионной стойкости металлов в термодинамических условиях, в лучшем случае при разных температурах. Тогда выбор материала для холодильников агрессивной среды, в первом приближении, можно проводить по коррозионной стойкости при начальной (максимальной) температуре среды, а для её подогревателей – при максимальной температуре металлической стенки согласно теплотехническому расчёту. В этом случае требования к коррозионной стойкости материала могут оказаться несколько завышенными для реальных условий эксплуатации, и ассортимент применяемых материалов может сузиться, но некоторый запас коррозионной стойкости будет обеспечен.

Наиболее важными параметрами теплопередачи, влияющими на МКК стали, являются температура металла и температурный перепад между металлом и агрессивной средой. Чем ниже температура металла или больше температурный перепад между ним и средой при одинаковой температуре металлической поверхности, тем меньше МКК в условиях теплоотдачи от металла к раствору. Как и в какой мере можно этим воспользоваться, сохраняя общую заданную интенсивность теплопередачи, зависит от индивидуальных особенностей аппарата и технологической схемы, в которую он включен. В любом случае нужно стремиться обеспечить минимальную температуру поверхности металла или увеличить температурный перепад между ним и средой для понижения ее температуры.

Средством достижения этой цели является согласованное изменение параметров теплоотдачи и со стороны хладагента (или теплоносителя), и со стороны агрессивной среды. При этом, как правило, нужно стремиться к увеличению коэффициента теплоотдачи со стороны холодной жидкости, а теплоотдачу со стороны горячей максимально приближать к условиям естественной конвекции, чтобы в итоге поддерживать возможно более низкую температуру теплопередающей поверхности. Иначе говоря, в холодильнике жидкости, вызывающей МКК, целесообразно использовать все возможности

приближения температуры металлической стенки к температуре хладагента, а в нагревателе - к температуре нагреваемой среды, т.е. в холодильниках повышать коэффициент теплоотдачи со стороны хладагента, минимизируя вынужденное движение агрессивной жидкости, а в нагревателях наоборот, интенсифицировать теплоотдачу к среде и минимизировать движение горячего теплоносителя. Нужно стремиться использовать теплоноситель с невысокой, а хладагент с возможно более низкой начальной температурой.

Осуществление таких мероприятий позволяет вести технологический процесс при значительных температурных перепадах и минимально возможной температуре металлической стенки, что снижает вероятность МКК теплообменного оборудования. К реакторам, экстракторам и другим технологическим аппаратам с встроенными нагревателями или холодильниками сказанное относится лишь в той мере, в какой движение среды у теплопередающей поверхности не задано независимыми технологическими параметрами основного процесса. Движение жидкости, вызывающей МКК, при повышенной температуре изменяет характер травления металла по границам зерен. Поэтому высокие скорости ее течения не только повышают температуру металлической стенки, но и ускоряют МКК как непосредственно действующий самостоятельный фактор.

В противоточных теплообменниках распределение температуры теплопередающей поверхности вдоль аппарата более неравномерно, чем в прямоточных, так что в зоне входа горячей жидкости температура металла (а значит, и риск МКК) оказывается значительно выше, чем в зоне выхода из аппарата. Поэтому для нагрева и охлаждения жидкости, вызывающей МКК, использование прямоточных теплообменников более целесообразно.

Рассмотренный инженерный подход к оценке межкристаллитной коррозионной стойкости стали можно использовать и для других коррозионностойких металлических материалов, получив необходимые исходные данные посредством соответствующих коррозионных испытаний.

Библиографический список:

1. Пахомов В.С., Лозовацкая Л.П., Петровнина И.Н. Количественная оценка влияния температурно-гидродинамических условий на склонность сталей к межкристаллитной коррозии. Защита металлов. – 1989. Т. 25. - № 6. – с. 924-930.

2. Majidi A.P., Streicher M.A. Potentiodynamic reactivation method for detecting sensitization in AISI 304 and 304 L stainless steels. Corrosion. 1984. V. 40. №8. P. 393; №11. P. 584.

3. ГОСТ 6032-89. Стали и сплавы. Методы испытания на межкристаллитную коррозию ферритных, аустенито-мартенситных, аустенито-ферритных и аустенитных коррозионностойких сталей и сплавов на железоникелевой основе.