

редненной скорости потока. В случае мелких частиц можно рассматривать индивидуальное влияние каждого из отмеченных факторов. Эффективность улавливания зависит главным образом от величины концентрации тонкодисперсных частиц и скорости их осаждения в пристенной области. Каждой выбранной конструкции сепаратора соответствует индивидуальный диапазон устойчивой работы, при котором достигается минимальная величина уноса.

Концентрация дисперсной фазы в пристенной зоне определяется целым рядом факторов, в том числе и конструкцией завихрителя осевого центробежного сепаратора. Концентрация частиц дисперсной фазы при расчете эффективности улавливания может быть найдена либо экспериментально, либо путем численного решения задачи о движении закрученного взвесенесушеного турбулентного потока в центробежном осевом сепараторе. В последнем случае могут быть получены теоретические зависимости величины уноса от расхода газа через аппарат и нагрузки по улавливаемой дисперсной фазе.

Таблица 1

Скорость газа в завихрителе, $W_3''$ , м/с	Начальная концентрация капель в газе, $\alpha_n$ , м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>	Диаметр капель на входе в сепаратор, $d_{50}$ , м	Окружная компонента скорости газа, $U_\phi$ , м/с	Начальный поток капель в завихрителе, $I_n$ , м <sup>3</sup> /м <sup>2</sup> с	Поток капель на стенки сепаратора, $I_w$ , м <sup>3</sup> /м <sup>2</sup> с	Поток капель, уносимых из сепаратора, $I_\omega$ , м <sup>3</sup> /м <sup>2</sup> с	Концентрация капель в газе на выходе из сепаратора, $\alpha_\omega$ , м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>
1,53	4,8·10 <sup>-5</sup>	(27÷30)·10 <sup>-6</sup>	5,1	7,3·10 <sup>-5</sup>	7,12·10 <sup>-5</sup>	1,25·10 <sup>-5</sup>	8,2·10 <sup>-6</sup>
2,62			6,97	1,26·10 <sup>-4</sup>	1,11·10 <sup>-4</sup>	1,44·10 <sup>-5</sup>	5,5·10 <sup>-6</sup>
3,92			11,87	1,83·10 <sup>-4</sup>	1,65·10 <sup>-4</sup>	2,1·10 <sup>-5</sup>	5,0·10 <sup>-6</sup>
5,67			16,86	2,7·10 <sup>-4</sup>	2,6·10 <sup>-4</sup>	1,2·10 <sup>-5</sup>	3,7·10 <sup>-6</sup>
7,21			20,1	3,45·10 <sup>-4</sup>	3,22·10 <sup>-4</sup>	2,3·10 <sup>-5</sup>	3,2·10 <sup>-6</sup>

#### Литература

1. В.В.Казаков, А.А. Костомахин, А.С. Жихарев, А.М. Кутепов //Теоретические основы химической технологии, 1993. Т.27.№ 1.С.69
2. В.В. Казаков, С.Н. Поляков, А.А.Костомахин, А.С.Жихарев //Хим.пром. 1994. №8. С.33

### **Роль хрома в коррозионно-электрохимическом поведении углеродистых сталей**

д.х.н. с.н.с. Реформатская И.И., д.х.н. Подобаев А.Н., Шишлов Д.С., Чибышева В.Д.,  
к.х.н. Артамонов О.Ю.

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова,  
Университет машиностроения  
reformir@yandex.ru

*Аннотация.* В нейтральных (рН=7,55) и слабощелочных (рН=8,74) хлоридсодержащих растворах исследовано коррозионно-электрохимическое поведение модельных углеродистых сталей, содержащих до 1,05 % Сг. Показано, что введение хрома в углеродистые стали затрудняет их пассивацию, а микролегирование титаном оказывает благоприятное влияние на их пассивируемость и питтингостойкость. Высказано предположение, что наблюдаемое влияние хрома и титана на пассивируемость и питтингостойкость низколегированных сталей связано с изменением энергетического состояния поверхности металла.

*Ключевые слова:* сталь, пассивация, питтинг, общая коррозия, химический состав

До последнего времени было принято оценивать эксплуатационные свойства (в том

числе и коррозионную стойкость) углеродистых и низколегированных сталей на основании данных об их общем химическом составе, структурных особенностях (размерах зерен, плотности неметаллических включений и др.) и механических свойствах. Для указанных характеристик предусмотрены стандартизованные значения или системы балльных оценок (ранее коррозионную стойкость, как правило, оценивали по десятибалльной шкале - ГОСТ 3819-68, учитывающей потери от общей коррозии). Однако, нередко, преждевременные коррозионные отказы оборудования происходят и в том случае, когда стандартизованные характеристики соответствуют требованиям, а общие коррозионные потери массы, поделенные на всю экспонируемую поверхность и ошибочно принимаемые за скорость равномерной коррозии, низки.

Считалось, что химический состав углеродистых и низколегированных сталей практически не влияет на скорость их коррозии в нейтральных средах [1], однако эксплуатационные данные [2] свидетельствуют об обратном. Многочисленные примеры эксплуатации трубопроводов, транспонирующих воду или содержащие ее продукты, свидетельствуют о том, что их досрочный выход из строя, как правило, обусловлен коррозией внутренней поверхности, контактирующей с агрессивными средами различных составов.

Например, при транспортировке обводненной нефти наименее коррозионно стойкими оказываются трубы из марганецсодержащих низколегированных сталей типа 09Г2С, 17Г1С и др. Более стойки трубы из Ст20, однако и их стойкость существенно колеблется даже в идентичных условиях эксплуатации. Аналогичная картина наблюдается и в теплосетях, где время до выхода из строя труб, изготовленных из одной и той же марки стали и эксплуатирующихся в одинаковых условиях может различаться в 5-20 раз [3].

Практика показывает, что наиболее опасными коррозионными повреждениями оборудования из углеродистых и низколегированных сталей оказываются локальные – питтинги, язвы и коррозионно-механические разрушения [4]. В отдельных случаях они развиваются столь быстро, что первые порывы происходят уже через 6-8 месяцев после ввода нового трубопровода в эксплуатацию. В настоящее время средний срок службы нефтегазового оборудования не превышает 2-3 лет при нормативном сроке 10 лет [5, 6].

Анализ возможных причин подобных известных отказов оборудования из углеродистых и низколегированных сталей приводит к выводу, что наиболее вероятной причиной нередко наблюдаемого отклонения коррозионного поведения сталей от теоретически ожидаемого связано с обычно не учитываемыми колебаниями содержания легирующих и примесных элементов в пределах стандартов и различиями структурно-фазового состава.

В последние годы разработано большое количество новых марок углеродистых и низколегированных сталей, содержащих микродобавки таких элементов, как W, V, Ti, Nb, N и др., способных, по мнению разработчиков, повысить стойкость металла против локальной коррозии. Большое внимание уделяется и хрому как элементу, способному, по мнению некоторых разработчиков сталей, при незначительных добавках к углеродистым сталям повысить их стойкость против общей и локальной коррозии.

Целью настоящей работы явилось систематическое исследование роли небольших (до ~ 1 масс. %) добавок хрома в коррозионно-электрохимическом поведении сталей типа стали 20.

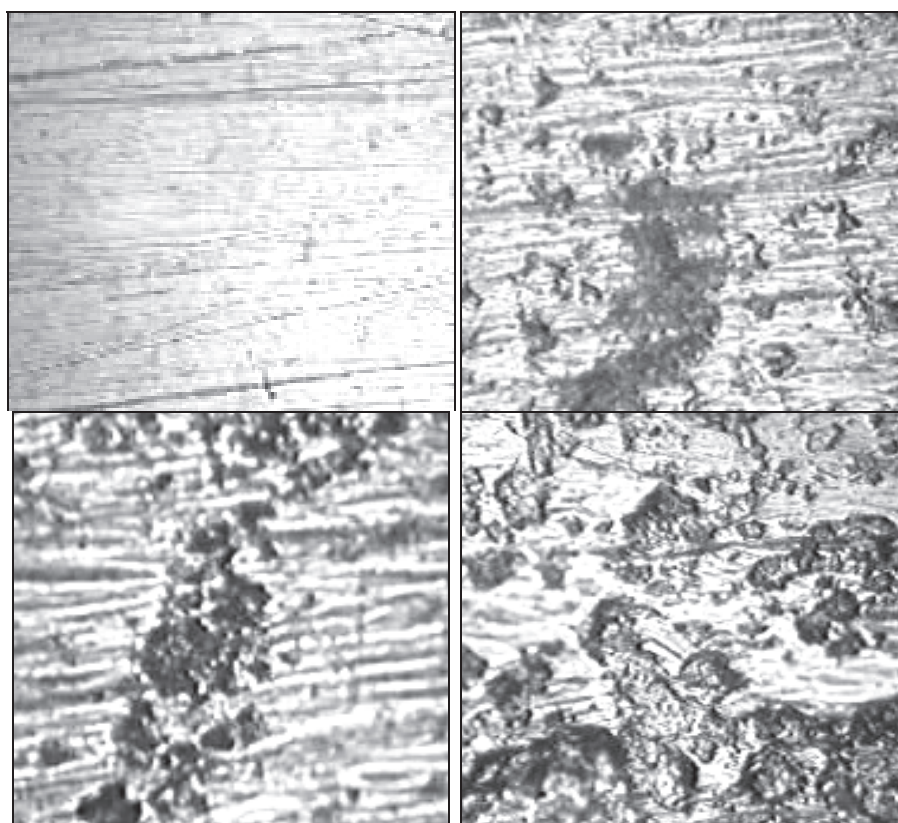
**Методика эксперимента**

Исследовали опытные образцы низкоуглеродистой стали, аналогичной стали 20, но содержащей повышенное количество Cr (таблица 1). Химический состав металла определяли методом эмиссионного спектрального анализа при помощи вакуумного многоканального спектрометра SPECTRO-LAB-S. Стали изготовлены в ЦНИИЧЕРМЕТ им. И.П. Бардина. Для сравнения исследовали сталь, микролегированную азотом и титаном. Все исследованные стали имели ферритно-перлитную структуру (таблица 2).

Таблица 1

**Химический состав исследованных сталей**

№ плавки	C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	Cu	Al	N	Ti	Nb
1	0,049	0,25	0,84	0,007	0,004	0,75	0,05	0,26	0,05	-	-	0,049
2	0,078	0,22	0,8	0,005	0,004	0,54	0,05	0,024	0,009	-	-	0,029
3	0,065	0,23	0,83	0,005	0,004	1,05	0,05	0,024	0,012	-	-	0,03
4	0,06	0,22	0,74	0,0014	0,005	0,73	0,1	0,018	0,022	0,0076	0,003	0,026



**Рисунок 1. Микрофотографии( $\times 500$ ) поверхности образцов после длительных коррозионных испытаний (2085 часов). 0,17M NaCl + 0,13M KCl + 0,0008M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,008M NaHCO<sub>3</sub> pH 8,5: а) до испытания; б) неподвижный раствор; в) перемешиваемый раствор; г) перемешиваемый с абразивом**

Коррозионные испытания ( $\sim 100 - 3100$  часов) проводили в естественно аэрированном неподвижном и перемешиваемом растворе состава 0,17 М NaCl + 0,13 М KCl +  $8 \cdot 10^{-4}$  М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> +  $8 \cdot 10^{-3}$  М NaHCO<sub>3</sub> (pH 8,5), имитирующем пластовые воды средней агрессивности. В ходе коррозионных испытаний в неподвижной среде периодически контролировали  $E_{кор}$  образцов металла. При испытаниях в движущейся среде контроль потенциала осуществляли только один раз – по их завершении.

## Структурно-фазовый состав исследованных сталей

№ плавки	Микроструктура стали (соотношение фаз)	№ зерна феррита по ГОСТ 5639	Полосчатость по ГОСТ 5640
1	Ф+П (65/35)	9	1
2	Ф+П (70/30)	9	1
3	Ф+П (20/80)	10	-

Таблица 3

## Результаты коррозионных испытаний сталей в неподвижном растворе

№ плавки	Содержание легирующих компонентов	$V_{\text{общ}}$ , мм/год	$V_{\text{лок}}$ , мм/год	$I_{\text{max}}$ , мкА	%S	$\Delta\%S$
2 недели						
1	0,75 %Cr	0,047	0,258	12	14,86	1,17
2	0,54 %Cr	0,046	0,237	11	13,90	0,78
3	1,05 %Cr	0,042	0,506	22	11,98	0,99
4	0,73 %Cr+ 0,0076 %Ti	0,048	0,368	15	11,94	0,95
1 месяц						
1	0,75 %Cr	0,027	0,248	19	14,07	0,92
2	0,54 %Cr	0,036	0,314	24	13,76	0,75
3	1,05 %Cr	0,038	0,209	16	15,12	1,13
4	0,73 %Cr+ 0,0076 %Ti	0,038	0,209	19	15,19	1,19
3 месяца						
1	0,75 %Cr	0,030	0,033	8	20,88	1,64
2	0,54 %Cr	0,033	0,091	22,5	23,49	1,69
3	1,05 %Cr	0,031	0,029	7	28,11	3,45
4	0,73 %Cr+ 0,0076 %Ti	0,028	0,132	32	25,69	2,65

Для проведения электрохимических исследований использовали деаэрированные аргонном боратные буферные растворы состава 0,2 М  $\text{H}_3\text{BO}_3$  + 0,005 М  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (pH=7,55) и 0,01М  $\text{H}_3\text{BO}_3$  + 0,003М  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (pH=8,74), содержащие 0,2 г/л NaCl. Все эксперименты проводили при комнатной температуре ( $20 \pm 2^\circ\text{C}$ ). Значения потенциалов пересчитывали на шкалу стандартного водородного электрода (с.в.э.). Электрохимические исследования проводили на катодно восстановленных образцах ( $-6,6 \cdot 10^{-3}$  А/см<sup>2</sup>, 200 с). От установившегося после завершения катодного восстановления потенциала свободной коррозии  $E_{\text{кор}}$  снимали анодные потенциодинамические поляризационные кривые (0,2 мВ/с) прямого и обратного хода. Опыт прекращали при достижении потенциала репассивации.

В зависимости от характера эксперимента площадь рабочей поверхности образцов колебалась в пределах  $\sim 80 - 2520$  мм<sup>2</sup>. Непосредственно перед проведением всех видов экспериментов образцы металла механически зачищали абразивной бумагой с различным размером зерна абразива. Перед переходом к абразивной бумаге с меньшим размером зерна образцы промывали холодной водопроводной водой и высушивали фильтровальной бумагой во избежание возможного попадания более крупных зерен абразива на поверхность металла. Зачистку проводили до появления зеркального блеска поверхности образца. Готовые к эксперименту образцы промывали струей холодной водопроводной воды, высушивали фильтровальной бумагой, обезжировали этиловым спиртом и промывали дважды дистиллированной водой. При повторном использовании образцов почти полностью повторяли процедуру подготовки их поверхности.

Для проведения коррозионно-электрохимических измерений применяли импульсный потенциостат ПИ-50-1 с программатором ПР-8. В качестве регистрирующего прибора использовали универсальный вольтметр В-7-34А. Для определения pH рабочих растворов использовали pH-метр-милливольтметр pH-673.М. Перемешивание растворов осуществляли при помощи магнитных мешалок.

Таблица 4

**Результаты коррозионных испытаний сталей в перемешиваемом растворе**

2 недели						
№ плавки	Содержание легирующих компонентов	$V_{\text{общ}}$ , мм/год	$V_{\text{лок}}$ , мм/год	$I_{\text{max}}$ , мкМ	%S	$\Delta\%S$
1	2	3	4	5	6	7
1	0,75 %Cr	0,066	0,315	10,2	12,44	1,56
2	0,54 %Cr	н.д.*	н.д.*	н.д.*	н.д.*	н.д.*
3	1,05 %Cr	0,064	0,263	11	15,24	2,56
4	0,73 %Cr+ 0,0076 %Ti	0,015	0,274	10,5	10,25	1,45
1 месяц						
1	0,75 %Cr	0,045	0,233	19	21,63	1,54
2	0,54 %Cr	0,105	0,135	11	24,14	2,41
3	1,05 %Cr	0,038	0,258	21	15,96	1,29
4	0,73 %Cr+ 0,0076 %Ti	0,046	0,111	28	23,49	1,74
3 месяца						
1	0,75 %Cr	0,058	0,049	15,5	22,21	1,10
2	0,54 %Cr	0,049	0,047	11	19,60	1,17
3	1,05 %Cr	0,050	0,076	20	18,02	1,27
1	2	3	4	5	6	7
4	0,73 %Cr+ 0,0076 %Ti	0,033	0,067	15,5	20,13	2,49

\*н.д.- нет данных.

Поверхность образцов после коррозионных и электрохимических испытаний исследовали при помощи оптического микроскопа НЕОРНОТ-32, оснащенного цифровой видеокамерой (x200-500). Определяли состояние поверхности металла, характер ее коррозионного поражения, размеры, максимальную глубину и плотность очагов локальной коррозии.

**Экспериментальные результаты и их анализ**

Результаты коррозионных испытаний свидетельствуют о том, что на поверхности всех образцов возникли локальные повреждения различных размеров и глубины (рисунок 1). На основании результатов испытаний была определена максимальная для каждой стали глубина локальных повреждений, доля поврежденной поверхности %S, рассчитана скорость (мм/год) локальной  $V_{\text{лок}}$  и общей  $V_{\text{общ}}$  коррозии. Соответствующие результаты приведены в таблицах 3-5.

## Результаты коррозионных испытаний сталей в перемешиваемом растворе с абразивом

2 недели						
№ плавки	Содержание легирующих компонентов	$V_{\text{общ}};$ мм/год	$V_{\text{лок}};$ мм/год	$I_{\text{max}};$ мкА	%S	$\Delta\%S$
1	0,75 %Cr	н.д.*	н.д.*	н.д.*	н.д.*	н.д.*
2	0,54 %Cr	0,116	0,287	19	18,66	1,85
3	1,05 %Cr	н.д.*	н.д.*	н.д.*	н.д.*	н.д.*
4	0,73 %Cr+ 0,0076 %Ti	0,146	0,552	30	25,34	3,40
1 месяца						
1	0,75 %Cr	0,150	0,283	24	20,81	1,84
2	0,54 %Cr	0,248	0,723	65	37,74	5,32
3	1,05 %Cr	0,169	0,300	13	30,11	2,33
4	0,73 %Cr+ 0,0076 %Ti	0,112	0,172	15,5	25,25	1,66
3 месяца						
1	0,75 %Cr	0,224	0,310	56	27,67	2,85
2	0,54 %Cr	0,061	0,133	25	19,32	2,66
3	1,05 %Cr	0,059	0,371	65	30,21	4,73
4	0,73 %Cr+ 0,0076 %Ti	0,097	0,243	43	33,08	3,89

\*н.д. – нет данных.

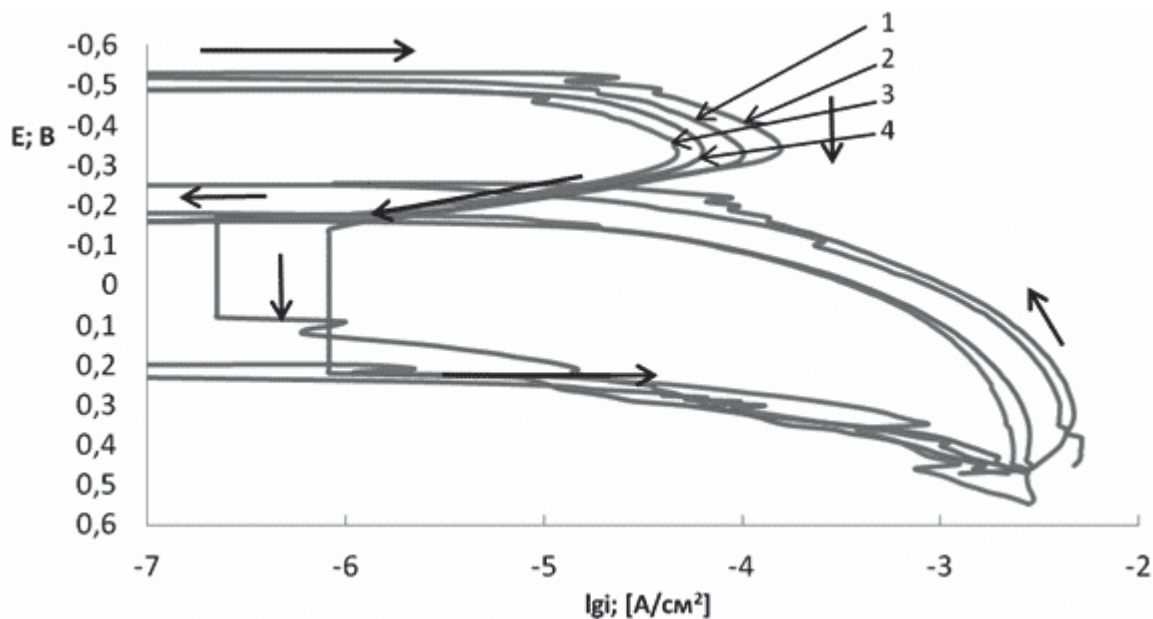


Рисунок 2. Анодные потенциодинамические поляризационные кривые (0,2 мВ/с) исследованных сталей в нейтральном (рН 7,55) деаэрированном растворе. Нумерация кривых соответствует нумерации сталей по таблице 1

Результаты коррозионных испытаний показали, что, несмотря на схожий химический состав исследуемых сталей, даже такая грубая характеристика как скорость общей коррозии различается, причем, как правило, наиболее высокая скорость коррозии соответствует стали с максимальным содержанием хрома. В неподвижном и перемешиваемом растворах рост длительности испытаний приводит к снижению скорости коррозии соответственно в 10 и 5 раз, тогда как при введении в движущийся раствор абразива скорость коррозии практически

не изменяется с увеличением времени экспозиции.

В нейтральном (рН 7,55) растворе при Екор все исследуемые плавки низколегированных сталей находятся в активном состоянии, при более положительных потенциалах пассивируются, после чего пассивность подвергается локальному нарушению с развитием питтингов, репассивация которых происходит положительнее критического потенциала пассивации (рисунок 2).

В отличие от стали 20 [7, 8], и в слабощелочном растворе все рассматриваемые стали при Екор находятся в активном состоянии, а последующая пассивация нарушается процессом питтингообразования. Это свидетельствует о возникающих затруднениях пассивации сталей при введении в них хрома в количестве, незначительно превышающем требования ГОСТ. Прямой корреляции характеристических потенциалов питтинговой коррозии - потенциалов питтингообразования Епо и репассивации Ерп, от содержания хрома не наблюдается (таблица 6). Микродобавки титана положительно влияют на коррозионно-электрохимические характеристики сталей.

Полученные результаты позволяют предположить, что, увеличение содержания хрома в стали от 0,3 до 1 масс. % влияет на электрохимическое состояние поверхности, облегчая ее активацию. Микродобавки титана, напротив, затрудняют указанный процесс. Можно предположить, что присутствующие на поверхности атомы рассматриваемых элементов создают локальные искажения поверхностной электронной структуры металла и тем самым оказывают влияние на количество активных центров поверхности, отвечающих за преимущественное протекание процессов растворения.

Таблица 6

#### Характеристические электрохимические параметры исследованных сталей

рН р-ра	№ плавки по табл. 1	Содержание легирующих компонентов	Потенциалы, В (с.в.э)				$i_{\text{пас.}}$ А/см <sup>2</sup>
			$E_{\text{Кор}}$	$E_{\text{пас}}$	$E_{\text{р.п}}$	$E_{\text{п.о.}}$	
рН=7,55	1	0,75 %Cr	-0,482	-0,340	-0,198	0,231	-1,46E-06
	2	0,54 %Cr	-0,474	-0,335	-0,190	0,215	-3,10E-07
	3	1,05 %Cr	-0,462	-0,340	-0,163	0,238	-1,05E-06
	4	0,73 %Cr + 0,0076 %Ti	-0,482	-0,330	-0,172	0,220	8,20E-07
рН=8,75	1	0,75 %Cr	-0,450	-0,373	-0,253	1,090	-6,68E-07
	2	0,54 %Cr	-0,469	-0,400	-0,223	1,137	-1,48E-06
	3	1,05 %Cr	-0,484	-0,390	-0,247	1,190	-2,09E-06
	4	0,73 %Cr+ 0,0076 %Ti	-0,471	-0,393	-0,193	0,983	-1,12E-06

#### Выводы

1. В нейтральных и слабощелочных средах исследовано коррозионно-электрохимическое поведение модельных углеродистых сталей, содержащих до 1,05 % Cr.
2. Введение хрома в углеродистые стали затрудняет их пассивацию.
3. Микролегирование стали, содержащей 0,73 %Cr, титаном оказывает благоприятное влияние на пассивируемость и питтингостойкость сталей.
4. Высказано предположение, что наблюдаемое влияние хрома и титана на пассивируемость и питтингостойкость низколегированных сталей связано с изменением энергетического состояния поверхности металла.

**Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 11-03-00521-а.**

### Литература

1. Улиг Г.Г., Ревя Р.У. / Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику. // -Л.: Химия. Ленингр. отд-ние. 1989.455 с.
2. Родионова И.Г., Бакланова О.Н., Зайцев А.И и др. / Факторы, контролируемые коррозионную стойкость и эксплуатационную надежность металлопродукции различного назначения из углеродистых и низколегированных сталей.// Проблемы черной металлургии и материаловедения. 2009. №4. С. 43-47.
3. Королев А.А., Сизая О.И., Игнатенко П.Л., Черединков О.Н. Особенности коррозии малоуглеродистой стали в потоке воды отопительной системы.// Коррозия: материалы, защита. 2009. №4. С.1-13.
4. Кузнецова Е.Г. Противокоррозионная защита городских трубопроводов // Международная школа повышения квалификации "Инженерно-химическая наука для передовых технологий". Труды Пятой сессии. Под ред. В.А.Махлина. Москва. 1999. Т. 2. С.115-132.
5. Завьялов В.В. Проблемы антикоррозионной защиты в нефтеперерабатывающей промышленности // Международная школа повышения квалификации "Инженерно-химическая наука для передовых технологий". Труды Пятой сессии. Под ред. В.А. Махлина. Москва. 1999. Т. 2. С.48-70.
6. Реформатская И.И., Завьялов В.В., Подобаев А.Н. и др. Влияние структурно-фазовых неоднородностей углеродистых и низколегированных трубных сталей на развитие локальных коррозионных процессов. // Защита металлов.1999. Т.35. № 5. С.472-480.
7. Артамонов О.Ю., Реформатская И.И., Ащеулова И.И., Подобаев А.Н. Электрохимический отклик на фазовые выделения черных сталей. // Всероссийская конференция «Физико-химические аспекты технологии наноматериалов, их свойства и применение», Всероссийская научная школа для молодежи «Актуальные проблемы современной физической химии», Всероссийская научная школа для молодежи «Современные аспекты твердотельной электрохимии». Москва. Октябрь-ноябрь 2009. с. 128.
8. Артамонов О.Ю., Ащеулова И.И., Реформатская И.И. Роль микродобавок ванадия в коррозионно-электрохимическом поведении углеродистых и низколегированных сталей// Всероссийская конференция «Современные проблемы коррозионно-электрохимической науки», посвященная 100-летию со дня рождения академика Я.М. Колотыркина (мемориал Я.М. Колотыркина. Пятая сессия.) Москва. ФГУП НИФХИ им. Л.Я. Карпова. 8-22 октября 2010 г. С. 305.

### **Моделирование кинетики кристаллизации и сопряженного теплопереноса в гелевой среде**

Чл.-корр. РАН, д.х.н. проф. Мелихов И.В., к.ф.-м.н. с.н.с. Горбачевский А.Я.,  
к.х.н. с.н.с. Николаев А.Л., к.х.н. с.н.с. Гопин А.В.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова*

*Аннотация.* В работе рассмотрены особенности зонарной кристаллизации при больших скоростях процесса. Учитываются процессы тепловыделения и изменения состояния реагентов в растворе, связанные с их высокой концентрацией. Исследована кинетика роста кристаллов в гелевой среде и выявлен алгоритм управления проницаемостью слоя выпадающей твердой фазы. Рассмотрены параметры, определяющие локализацию области роста кристаллов, показана возможность образования непроницаемой пробки заданной локализации. Полученные результаты представляют интерес для решения некоторых проблем медицины, связанных с управляемым транспортом лекарственных веществ.