УДК 541.1

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ БЕСКОНЕЧНОЙ ПЛОСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ В ЛАМИНАРНОМ ПОТОКЕ ЭЛЕКТРОЛИТА

Проф. Ковчур С.Г., ст. преп. Ковчур А.С. (ВГТУ)

Известно [1-2], что подавляющее большинство реализующихся в настоящее время промышленных технологий сопровождается разнообразными побочными явлениями, среди которых ведущую роль часто играет коррозия, зачастую существенно осложняющая протекание основного процесса. Осуществление же таких процессов как химическое фрезерование металлов, подача и прокачка агрессивных жидкостей по трубам и многих других просто невозможно без количественного учета перехода металла с поверхности в раствор, т.е. коррозийных эффектов. В ядерных реакторах, к примеру, состояние замкнутых контуров во многом определяется процессами отложения твердой фазы на его стенках и, как следствие, их коррозией. Так появление продуктов коррозии в дистиллированной воде (теплоноситель некоторых действующих ядерных установок) может привести к радиоактивному заражению как производственных помещений, так и окружающей среды со всеми вытекающими отсюда последствиями.

В этой связи работы, направленные на изучение и установление закономерностей коррозийных процессов, следует считать своевременными и актуальными как с точки зрения промышленной технологии, так и с точки зрения охраны окружающей среды.

Целью настоящей работы, продолжающей цикл исследований в области электрохимической коррозии [3-4], явилось изучение и разработка методов теоретической оценки коррозийного массопереноса в ламинарном потоке электролита по каналу сложной формы в неизотермических условиях.

Из литературных данных [5-6] известно, что в первую очередь существенное влияние на коррозию оказывают такие внешние факторы как состав, температура и скорость движения среды, ее электрическое сопротивление.

Большинство исследователей расчет процесса электрохимической коррозии осуществляют, преимущественно, с помощью графоаналитического способа [7-8]. Сущность его заключается в снятии поляризационных кривых при конкретных внешних условиях и определении точки пересечения катодной кривой с анодной. По полученному значению коррозийного тока вычисляют материальный эффект коррозии, проявляющийся в анодном процессе перехода ион-атомов металла из твердой фазы в раствор. При этом свободные электроны отводятся на катодных участках специальными веществами - деполяризаторами, способными легко восстанавливаться.

Однако описанный способ не применим, если необходимо определить, а затем и учесть, влияние на коррозию изменяющихся внешних условий, в частности, такого фактора как скорость движения жидкости.

Воздействие всех внешних факторов, кроме электрического сопротивления жидкости, напрямую связано с увеличением или уменьшением скорости диффузии к поверхности металла активных веществ - окислителей или деполяризаторов.

Уравнение конвективной диффузии в нестационарном режиме, являющееся частным случаем второго закона Фика, имеет вид:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + v_x \cdot \frac{\partial C}{\partial x} + v_y \cdot \frac{\partial C}{\partial y} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \tag{1}$$

Граничными условиями уравнения (1) являются следующие:

$$y=0;\ -\frac{\partial C}{\partial y} = \rho \cdot \frac{C}{\sqrt{t}} = i(t) \tag{2}$$

$$\left.\begin{aligned} x &= 0; C = C_0 \\ t &= 0; C = C_0 \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

$$t=\infty;\ C=C_0 \tag{4}$$

В уравнениях (1-4) i - ток коррозии, $\beta = I/K_H DnF$.

K_H - константа окисления, учитывающая нестационарность процесса,

D - коэффициент диффузии,

n - заряд ионов металла,

F - число Фарадея.

Учитывая уравнения неразрывности, которому должны удовлетворять составляющие скорости V_x и V_y потока в уравнении (1) и выражая их через функцию тока ψ, приходим к уравнениям (5) и (6).

$$\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} = 0 \tag{5}$$

$$v_x = \frac{\partial\psi}{\partial y}; \qquad v_y = \frac{\partial\psi}{\partial x} \tag{6}$$

С учетом выражений (5) и (6) уравнение (1) принимает вид:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \left[\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_\psi - v_y \cdot \frac{\partial C}{\partial \psi}\right] \cdot v_x + v_x \cdot \frac{\partial C}{\partial \psi} \cdot v_y = D \cdot v_x \cdot \frac{\partial}{\partial \psi}\left(v_x \cdot \frac{\partial C}{\partial \psi}\right) \text{ или}$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} + v_x \cdot \left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_\psi = D \cdot v_x \cdot \frac{\partial}{\partial \psi} \cdot \left(v_x \cdot \frac{\partial C}{\partial \psi}\right) \tag{7}$$

Положим, что $t=at'$, $x=bx'$, $\psi=C\psi'$ и $C=\sqrt{b}$, тогда $\partial t=a\partial t'$, $\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{1}{b} \cdot \frac{\partial C}{\partial x'}$, $v_x=bv'_x/a$. Разложив v_x в ряд, имеем:

$$v_x \approx \gamma \cdot \frac{y}{\sqrt{x}},$$

$$\psi \approx \frac{y^2}{\sqrt{x}}, \text{ где } \gamma = 0.332\frac{Uo^{3/2}}{\nu^{1/2}}, \text{ т.е. } v_x \approx \gamma \cdot \frac{\psi^{1/2}}{x^{1/4}}$$

$$\text{или } v_x \approx \frac{C^{1/2}}{b^{1/4}}. \tag{8}$$

Подставив полученные выражения в уравнение (7), получаем:

$$\frac{1}{a} \cdot \frac{\partial C}{\partial \cdot t'} + \frac{C^{1/2}}{b^{1/4}} \cdot \frac{1}{b} \cdot \frac{\partial C}{\partial x'} = \frac{C^{1/2}}{b^{1/4}} \cdot \frac{\partial}{C\partial\psi'} \cdot \left(\frac{C^{1/2}}{b^{1/4}} \cdot \frac{\partial C}{C\partial\psi'}\right) \text{ или}$$

$$\frac{1}{a} \cdot \frac{\partial C}{\partial t'} + \frac{C^{1/2}}{b^{5/4}} \cdot \frac{\partial C}{\partial x'} = \frac{1}{C^{1/2} \cdot b^{1/2}} \cdot \frac{\partial}{\partial \psi'} \cdot \left(\frac{\partial C}{\partial \psi'}\right), \text{ откуда}$$

$$\frac{1}{a} = \frac{C^{1/2}}{b^{5/4}} = \frac{1}{C \cdot b^{1/2}}.$$

$\sqrt{a} = C \cdot \sqrt[4]{b}$, $a = C\sqrt{b}$, $a = \frac{b^{5/4}}{\sqrt{C}}$

$C \cdot \sqrt{b} = \frac{5/4}{\sqrt{C}}$, $\quad C^{3/2} = b^{3/4}$, $C^{1/2}=b^{1/4}$.

Полученные соотношения доказывают, что уравнение (7) имеет автомодельное решение.

С учетом выражения (8) уравнение (7) и граничное условие (2) принимают следующий вид:

$$\frac{\partial C}{\partial t}+\gamma\cdot\frac{\psi^{1/2}}{x^{1/4}}\cdot\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{\psi}=D\cdot\gamma\cdot\frac{\psi^{1/2}}{x^{1/4}}\cdot\frac{\partial}{\partial\psi}\cdot\left(\gamma\cdot\frac{\psi^{1/2}}{x^{1/4}}\cdot\frac{\partial C}{\partial\psi}\right) \qquad (9)$$

$$-\gamma\cdot\frac{\psi^{1/2}}{x^{1/4}}\cdot\left.\frac{\partial C}{\partial\psi}\right|_{\psi=0}=\beta\cdot\frac{C}{\sqrt{t}}=i(t), \qquad (10)$$

при этом остальные граничные условия, выражаемые равенствами (3) и (4), остаются без изменений.

С целью уменьшения числа независимых переменных произведем замену t, x, ψ на ξ, η, где ζ=t/x и $\eta=\frac{\psi}{x^{1/2}}$, так что $C=f(\xi,\eta)=f\left(\frac{t}{x},\frac{\psi}{x^{1/2}}\right)$.

Тогда $f_{\xi}-f_{\xi}\cdot\xi\cdot\sqrt{\eta}\cdot\gamma-\frac{1}{2}\cdot\eta^{3/2}\cdot\gamma=D\cdot\gamma^{2}\cdot\sqrt{\eta}\cdot f_{\eta\eta}\cdot\sqrt{\eta}+D\cdot\gamma^{2}\cdot\sqrt{\eta}\cdot f_{\eta}\cdot\frac{1}{2\sqrt{\eta}}$

При этом уравнения (9) и (10) принимают вид:

$$\left(1-\xi\cdot\sqrt{\eta}\cdot\gamma\right)\cdot\frac{\partial f}{\partial\xi}-\frac{1}{2}\cdot\gamma\cdot\left(D\cdot\gamma+\eta^{3/2}\right)\cdot\frac{\partial f}{\partial\eta}=D\cdot\gamma^{2}\cdot\eta\cdot\frac{\partial^{2}f}{\partial\eta^{2}} \qquad (11)$$

и

$$-\gamma\cdot\left(\sqrt{\xi\cdot\eta}\cdot\frac{\partial f}{\partial\eta}\right)=\beta\cdot f \qquad (12)$$

При $\xi\to0$ и $\eta\to0$ уравнение (11) сводится к уравнению (13).

$$\frac{\partial f}{\partial\xi}-\frac{1}{2}\cdot D\cdot\gamma^{2}\cdot\frac{\partial f}{\partial\eta}=D\cdot\gamma^{2}\cdot\eta\cdot\frac{\partial^{2}f}{\partial\eta^{2}} \qquad (13)$$

Нетрудно установить, что уравнение (13), так же как и уравнение (1), имеет автомодельное решение.

Вводя единую переменную z = ξ/η, вместо уравнений (13) и (12) получаем уравнения (14) и (15).

$$\left(1-\frac{3}{2}\cdot D\cdot\gamma^{2}\cdot z\right)\cdot\frac{\partial f}{\partial z}=D\cdot\gamma^{2}\cdot z^{2}\frac{\partial^{2}f}{\partial z^{2}} \qquad (14)$$

$$\gamma\cdot z^{3/2}\cdot\frac{\partial f}{\partial z}=\beta\cdot f \qquad (15)$$

Обозначая $\partial f/\partial z$ через U, учитывая, что $\frac{\partial^{2}f}{\partial z^{2}}=\frac{dU}{dz}$ приходим к выражению:

$$\left(1-\frac{3}{2}\cdot D\cdot\gamma^{2}\cdot z\right)\cdot U=D\cdot\gamma^{2}\cdot z^{2}\cdot\frac{dU}{dz}.$$

Тогда уравнение (14) при записи его в полных производных сводится к уравнению с разделяющимися переменными:

$$\left(1-\frac{3}{2}\cdot D\cdot\gamma^2\cdot z\right)\cdot U\cdot dz = D\cdot\gamma^2\cdot z^2\cdot dU$$

или

$$\frac{\left(1-\frac{3}{2}\cdot D\cdot\gamma^2\cdot z\right)\cdot dz}{z^2}=\frac{D\cdot\gamma^2\cdot z^2\cdot dU}{U} \qquad (17)$$

После интегрирования уравнения (17) в неопределенных интегралах и после некоторых преобразований получаем следующие выражения:

$$-\frac{1}{z}-\frac{3}{2}\cdot D\cdot\gamma^2\cdot\ln z+\ln A = D\cdot\gamma^2\cdot\ln U$$

$$\frac{df}{dz}=\frac{\sqrt[D\gamma^2]{A\cdot e^{-1/z}}}{\sqrt{z^3}}=\frac{A^{1/D\gamma^2}\cdot e^{-1/zD\gamma^2}}{\sqrt{z^3}} \qquad (18)$$

Обозначая $1/z=\varphi^2$ и подставляя в уравнение (18), после интегрирования получаем выражение для f:

$$f=-A^{1/D\gamma^2}\cdot D\cdot\gamma\cdot\frac{2}{\sqrt{\pi}}\cdot\int_0^z e^{-1/D\gamma^2\varphi^2}\cdot d\varphi+B \qquad (19)$$

Известно, что функция Φ(z), называемая интегралом вероятности ошибок или интегралом вероятности и описываемая выражением:

$$\Phi(z)=\frac{2}{\sqrt{\pi}}\cdot\int_0^z e^{-\varphi^2}\cdot d\varphi \qquad (20)$$

подробно затабулирована [3].

В этой связи последним этапом настоящей работы явилось вычисление с использованием вышеприведенных граничных условий констант интегрирования A и B в уравнении (19). Очевидно, что $B=C_0$, а

$$A^{1/D\gamma^2}=\frac{\beta\cdot C_0}{\gamma\cdot\left(1+\sqrt{\pi}\cdot D\right)}.$$

Подстановка полученных значений констант интегрирования в уравнение (19) приводит к следующему выражению:

$$f=C_0\cdot\left[1-\frac{\beta}{\left(1+\sqrt{\pi}\cdot D\right)}\cdot\frac{2}{\sqrt{\pi}}\cdot\int_0^z e^{-1/D\gamma^2\varphi^2}\cdot d\varphi\right], \qquad (21)$$

которое с учетом уравнения (20), приводит к окончательному результату:

$$f = C_0 \cdot \left[1 - \frac{\beta}{\left(1 + \sqrt{\pi \cdot D}\right)} \cdot e^{1/D\gamma^2} \cdot \Phi(z) \right]. \tag{22}$$

Полученное уравнение (22) позволяет без дополнительных экспериментов определить коррозийный ток, а следовательно и материальный эффект коррозии плоской поверхности в ламинарном потоке со всеми вытекающими отсюда следствиями и практическими рекомендациями. Таким образом, полученные результаты позволяют количественно учесть влияние на электрохимическую коррозию основных внешних факторов, а также учесть нестационарность процесса, что имеет место при осуществлении большинства технологических процессов.

Выводы:

Разработана математическая модель процесса коррозии бесконечной плоской поверхности в ламинарном потоке электролита.

Выведено уравнение, позволяющее без проведения эксперимента определить коррозийный ток и материальный эффект процесса с учетом его нестационарности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Акимов Г.В. Основы учения о коррозии и защите металлов.-М.: Металлургиздат, 1956, 386 с.

2. Томашев Н.П. Теория коррозии и защиты металлов.-М.: Изд-во АН СССР, 1969, 427 с.

3. Кузьминов С.С., Ковчур С.Г., Лапин А.М. Химическое фрезерование.-Мн.: Вышэйшая школа, 1973, 169 с.

4. Кузьминов С.С., Ковчур С.Г., Лапин А.М. Основы технологии химического фрезерования.-Мн.: Вышэйшая школа, 1979, 183 с.

5. Справочник по коррозии и износу в ядерных реакторах с водяным охлаждением.-М.: Атомиздат, 1960, 586 с.

6. Акользин П.А., Герасимов В.В. Коррозия конструкционных материалов ядерных и тепловых энергетических установок.-М.: Высшая школа, 1963, 417 с.

7. Жук Н.П. Коррозия и защита металлов. Расчеты.-М.: Госмашиздат, 1957, 437 с.