

Контактная и щелевая коррозия конструкционных материалов в условиях работы высокотемпературного генератора абсорбционных бромистолитиевых холодильных машин¹.

Степанов К.И.

stepanov_ki@mail.ru

*Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе
Сибирского отделения Российской академии наук*

Волкова О.В.

v-olga.v@mail.ru

*Санкт-Петербургский национальный исследовательский
университет информационных технологий, механики и оптики.
Институт холода и биотехнологий*

Исследованы контактная и щелевая коррозия нержавеющей стали ферритного класса и углеродистых сталей и эффективность действия различных ингибиторов коррозии в условиях работы высокотемпературного генератора абсорбционной бромистолитиевой холодильной машины.

Ключевые слова: Абсорбционная бромистолитиевая холодильная машина, нержавеющая сталь, ингибитор.

В отечественных и зарубежных абсорбционных холодильных машинах (АБХМ) с двухступенчатой регенерацией раствора, в высокотемпературном генераторе, как правило, применяют медно-никелевые теплообменные трубы. Это обусловлено значительной коррозионной активностью водного раствора бромида лития, высокой температурой (140 – 160 °С) и концентрацией (62 – 64 % мас.) рабочего раствора. Существенное влияние на коррозию теплообменных труб в генераторе оказывают высокие значения плотности теплового потока.

Использование различных конструкционных материалов при изготовлении генератора приводит к возникновению контактной и щелевой коррозии. Так при контакте углеродистой стали с медно-никелевыми сплавами скорость коррозии углеродистой стали увеличивается в несколько раз в паровой фазе и на границе раздела фаз при равномерном характере коррозионных разрушений. Скорость коррозии медно-никелевых сплавов при этом значительно уменьшается во всех фазах рабочего раствора [1].

Опасным видом для конструкционных материалов является щелевая коррозия, которая может возникнуть в случае некачественной развальцовки теплообменных труб. В этом случае увеличивается скорость коррозии как углеродистой стали, так и медно-никелевого сплава [2].

¹ Данная работа проведена в рамках реализации Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг. Мероприятие 1.2.1., лот 4, соглашение №8081 от 20 Июля 2012 г.

Повышение стоимости медно-никелевых сплавов в последние годы и существующие на некоторых предприятиях ограничения на наличие ионов меди в паро-конденсатном тракте ограничивают использование медно-никелевых труб в ряде моделей АБХМ. Поэтому поиск и использование новых, более дешевых, коррозионно-устойчивых конструкционных материалов для АБХМ является актуальной задачей.

На основании анализа особенностей коррозионных разрушений металлов в АБХМ, литературных данных и результатов экспериментальных исследований коррозионной стойкости различных конструкционных материалов в условиях работы АБХМ [3], в качестве объекта исследования была выбрана нержавеющая сталь ферритного класса марки AISI 439. Указанная сталь коррозионноустойчива в агрессивных средах, имеет повышенную прочность и незначительную склонность к хрупкому разрушению.

Теплообменные трубки из нержавеющей стали аустенитного класса марки 12X18H10T и 08X18H10 в водном растворе бромид лития подвержены коррозионному растрескиванию и не могут применяться в АБХМ [4].

Для защиты конструкционных материалов от коррозии в АБХМ используют ингибиторы коррозии.

Наиболее распространенным ингибитором, применяемым в отечественных и зарубежных АБПТ является хромат лития в сочетании с гидроксидом лития.

Хромат лития эффективно защищает от коррозии почти все металлы, тормозя скорость как анодного, так и катодного процессов. Однако при высоких температурах защитное действие хромата снижается. Кроме того, в процессе работы АБХМ концентрация хромата лития в растворе уменьшается, что требует постоянного контроля его концентрации и частой дозаправки в рабочий раствор.

Исходя из повышенных требований к экологической безопасности современного оборудования, многие производители используют менее токсичный ингибитор коррозии – молибдат лития в сочетании с гидроксидом лития. Эффективность молибдата лития несколько ниже, чем хромата лития, однако он позволяет обеспечить нормативные сроки эксплуатации АБХМ.

Целью настоящей работы является исследование коррозионной стойкости нержавеющей стали марки AISI 439 в условиях работы генератора второй ступени АБХМ и оценка эффективности применяемых в промышленности ингибиторов коррозии.

Коррозионные испытания проводили на экспериментальном стенде спроектированном в Институте Теплофизики СО РАН, моделирующем генератор затопленного типа и конденсатор АБХМ. Принципиальная схема стенда приведена в работе [4].

Исследуемые растворы готовили из солей марки «ХЧ» и «Ч». Концентрацию бромида лития определяли прямым титрованием ионов Br^- по известной методике [5]. В водный раствор бромида лития добавляли ингибиторы коррозии – хромат лития (0,17 % масс.), молибдат лития (0,02 % масс.) в сочетании с гидроксидом лития (0,25 % масс.).

Время коррозионных испытаний составляло 1000 часов и отсчитывалось с момента выхода установки на заданный температурный режим.

Температуру раствора в стенде поддерживали в интервале температур 152 – 157 °С, измеряли лабораторными термометрами с ценой деления 0,1 °С и контролировали хромель-конелевыми термопарами, откалиброванными по образцовому термометру.

Удельный тепловой поток составлял 17 кВт/м², воздух и неконденсирующиеся газы в стенде отсутствовали. Давление в стенде измеряли мановакууметром МВПЗ-У (класс точности 1,5).

Образцы для испытаний изготавливали из нержавеющей стали марки AISI 439 в виде пластин размером 50x15x3 мм; пластин, изогнутых в виде петель; трубок размером 40x16x1мм. Для исследования контактной коррозии на трубки из нержавеющей стали надевали кольца из углеродистой стали марки Ст. 20 и Ст. 3сп, применяемой в АБХМ для изготовления трубной решетки.

Для исследования щелевой коррозии трубки из нержавеющей стали были развальцованы во втулки из углеродистой стали марки Ст.20.

Скорость коррозии определяли гравиметрическим методом.

Результаты коррозионных испытаний, представленные в таблице, показали, что в условиях работы генератора второй ступени плоские образцы из стали марки AISI в растворе, ингибированном хроматом лития, в сочетании с гидроксидом лития подвержены незначительной равномерной коррозии (до 0,013 мм/год). На внутренней поверхности петлевидных образцов, в местах сжатых слоев металла, имеются язвенные коррозионные разрушения. Коррозионное растрескивание металла отсутствует.

На трубках из нержавеющей стали имеются язвы на фоне незначительной равномерной коррозии. Глубина язв в жидкой фазе рабочего раствора менее 0,25 мм, а на границе раздела фаз – менее 0,5 мм.

При контакте стали марки AISI 439 с углеродистой сталью марки Ст. 20, скорость общей коррозии нержавеющей стали незначительно увеличивается (до 0,1 мм/год), однако уменьшается местная коррозия. На поверхности теплообменных трубок имеются только пятна.

Хромат лития не защищает исследуемые конструкционные материалы от щелевой коррозии. В щели на поверхности теплообменных трубок имеются язвенные коррозионные разрушения. Втулки из углеродистой стали подвержены значительной местной коррозии.

При ингибировании рабочего раствора молибдатом лития в сочетании с гидроксидом лития, теплообменные трубки из нержавеющей стали подвержены незначительной равномерной коррозии (до 0,025 мм/год). Следов местной коррозии не обнаружено.

Результаты испытаний подтвердили устойчивость стали марки AISI 439 к коррозионному растрескиванию.

При контакте нержавеющей стали марки AISI 439 и углеродистой стали марки Ст. 3сп, на трубках из нержавеющей стали следов местной коррозии не обнаружено. При этом углеродистая сталь подвержена незначительной равномерной коррозии (0,36 мм/год).

Таким образом, проведенные коррозионные испытания нержавеющей стали марки AISI в 60% - ном водном растворе бромида лития, ингибированном хроматом лития (0,17 %), молибдатом лития (0,02 %) в сочетании с гидроксидом лития (0,25 %) при температуре 152-157 °С показали, что нержавеющая сталь подвержена незначительной равномерной коррозии при контакте с углеродистыми сталями марки Ст. 20 и Ст. 3сп и устойчива к коррозионному растрескиванию. Однако, хромат лития не защищает теплообменные трубки из нержавеющей стали от местной и щелевой коррозии. Это обусловлено снижением защитного действия хромата лития при высоких температурах и уменьшением его концентрации во время работы машины.

Молибдат лития обеспечивает эффективную защиту от местной коррозии исследуемые конструкционные материалы. Поэтому теплообменные трубки из стали марки AISI 439 могут применяться в генераторах промышленных АБХМ при ингибировании рабочего раствора молибдатом лития в сочетании с гидроксидом лития. Для изготовления трубной решетки при этом предпочтительно использовать углеродистую сталь марки Ст.20.

Таблица 1.

Коррозионная стойкость конструкционных материалов в водном растворе бромида лития с ингибиторами коррозии

Ингибитор коррозии	Материал образца	Скорость коррозии, мм/год	
		жидкая фаза	граница раздела фаз
Хромат лития, (0,17%) гидроксид лития (0,25 %)	AISI 439 (плоский образец)	0,031	-

	AISI 439 (греющая трубка)	язвы глубиной < 0,25 мм	Язвы глубиной < 0,5 мм
	AISI 439 (полукруглый образец)	0,0065	0,008
	Контакт AISI 439 трубка Ст.20 кольцо	0,010 0,25	0,011 0,58
	Щелевая коррозия AISI 439 трубка Ст.20 кольцо	0,01 я 0,26 я	
Молибдат лития, (0,02 %) гидроксид лития(0,25%)	AISI 439 (греющая трубка)	0,025	-
	AISI 439 (полукруглый образец)	0,026	-
	Контакт AISI 439 трубка Ст.3сп кольцо	0,011 0,360	-

Список литературы

1. Волкова О.В. Повышение надежности абсорбционных бромистолитиевых преобразователей теплоты путем применения ингибиторов коррозии // Холодильная техника. 2001. №8.
2. Волкова О.В., Бараненко А.В., Тимофеевский Л.С. Исследование контактной и щелевой коррозии конструкционных материалов в водном растворе бромида лития // Холодильная техника. 2001. №5.
3. Волкова О.В. Основные направления создания абсорбционных бромистолитиевых преобразователей теплоты нового поколения: Дис. д-ра техн. наук. 05.04.03. СПб., 2005.
4. Степанов К.И., Волкова О.В., Цимбалист А.О. Исследование коррозионной стойкости нержавеющей сталей в ингибированном водном растворе бромида лития // Вестник МАХ. 2012. №2.
5. Крешков А.П. Основы аналитической химии. – М.: Госхимиздат, 1965.

Contact and crevice corrosion of construction materials under conditions of high temperature generator of lithium bromide absorption chillers

Stepanov K.I.

stepanov_ki@mail.ru

Institute of Thermophysics Siberian Branch of Russian Academy of Sciences

O.V. Volkova

v-olga.v@mail.ru

*National research university of information technologies, mechanics and optics
Institute of Refrigeration and Biotechnologies*

Contact and crevice corrosion of stainless steel of ferritic classes and carbon steels and the efficiency of various corrosion inhibitors under conditions of high temperature generator of lithium bromide absorption chiller has been researched.

Keywords: lithium bromide absorption chiller, stainless steel, an inhibitor.