

Обоснование требований к точностным характеристикам камер соляного тумана и методам их определения

А.О. Дробышева^{1,2}, А.А. Воложанина², Л.Ф. Моисеев²

¹Московский физико-технический институт (государственный университет)

²ФГУП «Государственный научно-технический институт авиационных систем»

Одним из основных требований к номенклатуре точностных характеристик испытательного оборудования, в общем, и камер соляного тумана, в частности, является требование обеспечения прецизионности (повторяемости и воспроизводимости) условий испытаний.

Анализ моделей воздействия соляного тумана на различные испытываемые изделия показал, что скорость коррозии зависит от относительной влажности воздуха, температуры образца и скорости подачи раствора соли на поверхность образца. Рассмотрим влияние соляного тумана на испытываемые изделия.

Основными причинами, вызывающими потерю работоспособности изделий при их функционировании в тумане, являются:

- изменения, по сравнению с нормальными условиями эксплуатации, электрических свойств (электрической прочности, электропроводимости и др.) окружающей изделие среды, обусловленные присутствием в ней капель электропроводящей жидкости и насыщенного водяного пара;

- изменение электрических и механических свойств элементов изделий в результате осаждения на их поверхности капель тумана и конденсации пара. Например, высокая электропроводность водного раствора хлоридов, содержащегося в осажденных на поверхность диэлектрика каплях, приводит к ухудшению его электроизоляционных свойств; окисление и коррозия металлов являются причинами ухудшения прочностных свойств металлических частей изделий и увеличения сопротивления контактов электрических элементов изделия.

Однако основным влияющим фактором воздействия соляного тумана на испытываемые изделия считается [1-2] электрохимическая и электролитическая контактная коррозия металлов. Скорость коррозии металлов и их сплавов характеризуется потерей массы (g_k , г/м².ч) или глубинным показателем коррозии (h_k , мм/год), между которыми существует зависимость, определяемая формулой:

$$h_k = 8760g_k \cdot \rho^{-1} \quad (1)$$

где ρ - плотность металла или сплава (кг/м³).

Коррозия обусловлена как внутренними, так и внешними факторами. К первым относятся факторы, связанные с природой материала (состав, структура, внутренние напряжения, состояние поверхности). Внешние факторы определяются составом коррозионной среды и условиями коррозии (температурой, давлением, скоростью движения материала относительно среды и др.).

Критерием возможности протекания коррозионного процесса в газах является [3-5] изобарно-изотермический потенциал или энергия Гиббса (ΔG)равная

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2)$$

где ΔH - энтальпия, определяемая тепловым эффектом коррозионного процесса;

ΔS -изменение энтропии системы.

Условием самопроизвольного протекания процесса (в частности, коррозии) является неравенство $\Delta G < 0$. При положительном значении ΔG процесс будет самопроизвольно протекать в обратную сторону и металл будет восстанавливаться из продуктов коррозии. Зависимость ΔG от температуры в достаточно хорошем приближении может быть описана уравнением

$$\Delta G = \Delta H_0 - T\Delta S_0 \quad (3)$$

где ΔH_0 и ΔS_0 - стандартные величины изменения энтальпии и энтропии реакции при температуре 298°К.

При газовой коррозии металла (М) в окислительной среде (Х), если образуется чистое

соединение MX , то исходя из общих положений термодинамики, можно записать [3]

$$\Delta G = -RT \ln P_x - RT \ln P_x^0 \quad (4)$$

где P_x - парциальное давление газа;

P_x^0 - равновесное значение давления газа;

R - универсальная газовая постоянная.

Например, для наиболее распространенного случая газовой коррозии, когда окислителем является кислород, то

$$\Delta G = RTP_{O_2} - RTP_{O_2}^0 \quad (5)$$

где $P_{O_2}^0$ - давление кислорода, находящегося в равновесии с окислом металла.

Если $P_{O_2}^0 < P_{O_2}$, то $\Delta G < 0$ и происходит окисление металла.

Начальная стадия окисления определяется абсорбцией и химическим взаимодействием газов с атомами на поверхности металла. На начальной стадии взаимодействие металла с окислителем контролируется скоростью химической реакции. Затем идет образование зародышей пленки, которая сопровождается диффузией атомов поверхности и ростом кристаллов пленки. Одним из условий снижения скорости коррозии является появление сплошности пленок.

При коррозии металлических материалов в водных средах возможность протекания коррозионного процесса определяется также знаком изменения его изобарно-изотермического потенциала или соотношением величины равновесного потенциала металла и окислительно-восстановительного потенциала среды. На рис. 1 приведена зависимость скорости коррозии от температуры окружающей среды [4].

Зависимость скорости коррозии железа и алюминия от концентрации водородных ионов pH приведена на рис. 2 и 3 [6].

Из рис. 2 видно, что при $\text{pH} > 1$ (щелочная область) коррозии идет медленно и ее скорость зависит от pH. При $\text{pH} = 4,3 \div 10$ (нейтральная область) скорость коррозии относительно постоянна. При $\text{pH} < 4,3$ (кислотная область) скорость коррозии резко возрастает.

Морская вода (туман) содержит большое количество солей, главным образом хлоридов и имеет высокую электропроводность. Поэтому одним из важных факторов, влияющим на коррозию металла, является концентрация хлорид-ионов. С ростом концентрации хлорид-ионов потенциал пробоя смещается в области более отрицательных значений, и металл подвергается коррозии.

При протекании коррозии с кислородной деполяризацией, очень часто, скорость катодного процесса определяется диффузией кислорода к поверхности металла. В таких случаях движение среды или перемещение поверхности металла относительно среды является важным фактором, оказывающим существенное влияние на протекание процесса коррозии.

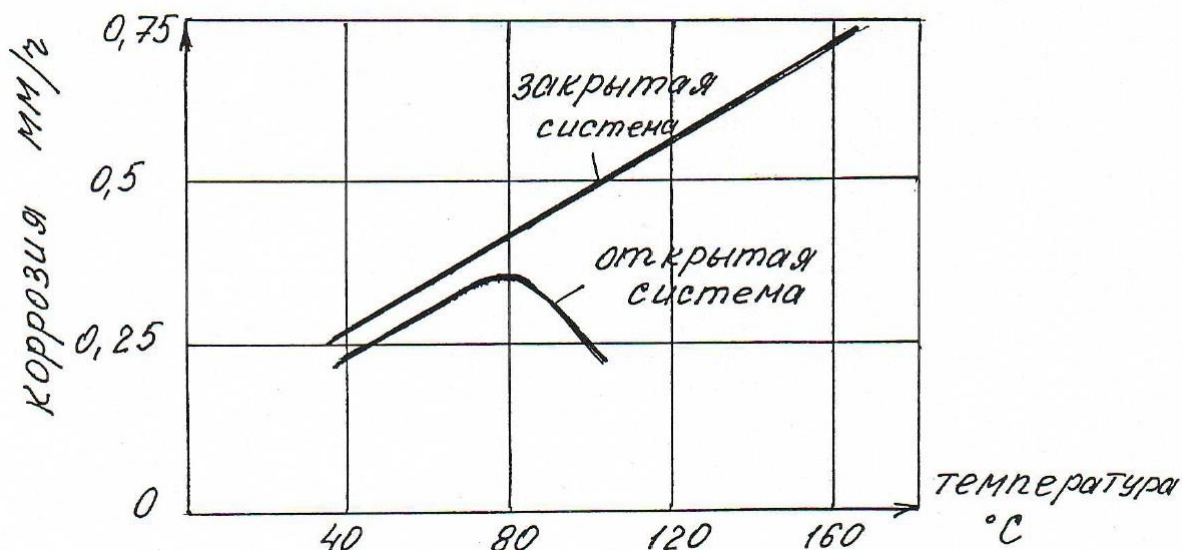


Рис. 1 Зависимость скорости коррозии от температуры

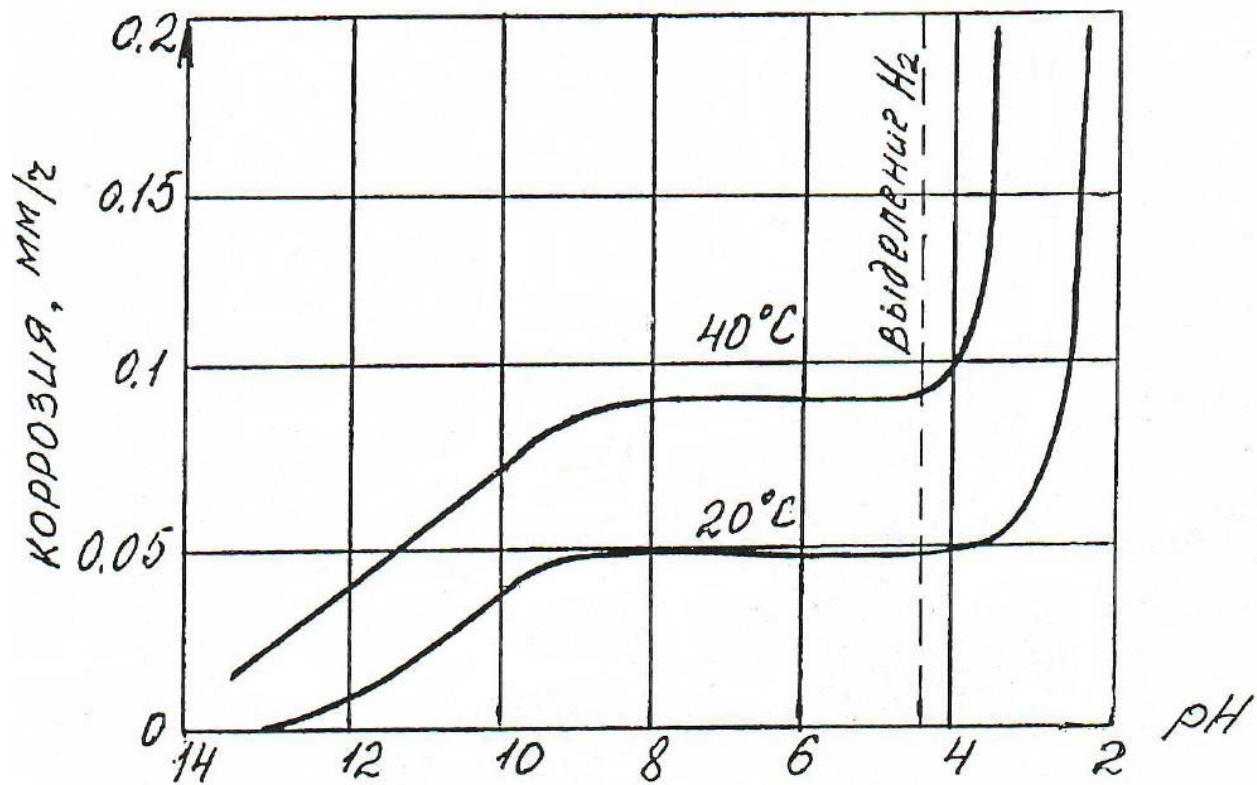


Рис. 2 Зависимость скорости коррозии железа от показателя pH

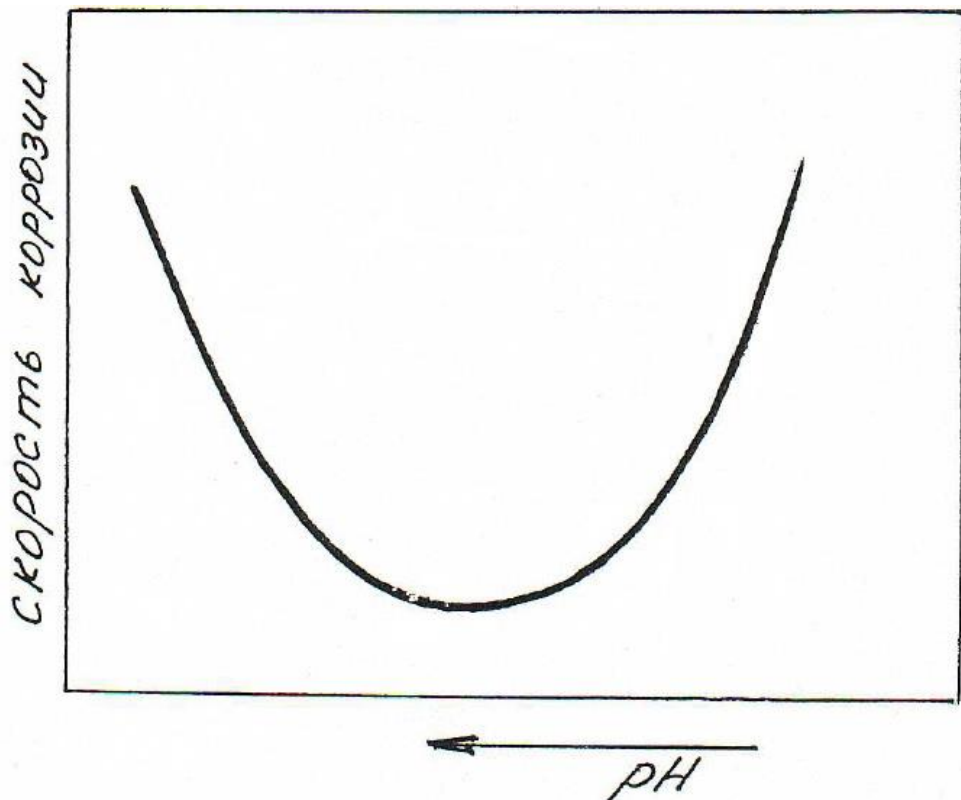


Рис. 3 Зависимость скорости коррозии алюминия от показателя pH

Приведенный выше краткий обзор факторов, влияющих на процесс протекания коррозии, позволяет сделать следующий вывод: для обеспечения воспроизводимости и достоверности результатов испытаний на воздействие соляного тумана необходимо в процессе испытаний контролировать характеристики дисперсной среды (температура, давление, относительная влажность, скорость движения среды) и характеристики совокупности осаждаемых на

поверхность частиц дисперсной фазы (дисперсность, массу, показатель pH и др.) и цикличность изменения режимов.

Рассмотрим модели осаждения дисперсной фазы (ДФ) с целью обоснования номенклатуры точностных характеристик камер.

Туманом называются гетерогенные системы, состоящие из окруженных газовой средой жидких частиц (капель), образованных в результате конденсации пара или диспергирования жидкости. В тумане, как в любой аэродисперсной системе, можно выделить две, отличающиеся друг от друга агрегатными состояниями, части - жидкую ДФ, то есть совокупность капель, и газовую дисперсную среду (ДС). Очевидно, что физическое состояние тумана как системы, состоящей из двух частей, может быть описано многомерной величиной \bar{R} , компонентами которой являются характеристики $\{\alpha_j\}_{j=1}^n$ состояния ДФ и характеристики $\{\beta_j\}_{j=1}^m$ состояния ДС

$$\bar{R} = \{\alpha_j, \beta_i\}_{j=1, i=1}^{j=n, i=m} \quad (6)$$

Следует отметить, что значения характеристик ДФ и ДС являются статистическими. Давление и температура газа, их градиенты, парциальные давления пара, скорость и направление движения ДС, проще говоря, характеристики ДС случайным образом изменяются во времени. Изменяется во времени и состояние ДФ, частицы которой находятся в непрерывном движении, коагулируют и обмениваются массой с окружающей ДС. Таким образом, состояние тумана можно представить как многомерный случайный процесс

$$R(t) = \{\alpha_j(t), \beta_i(t)\}_{j=1, i=1}^n, m \quad (7)$$

Возможным свойством этого процесса является отсутствие "последствия", то есть в каждый момент времени дальнейший характер изменения состояния тумана определяется только мгновенными значениями $\alpha(t), \beta(t)$ характеристик ДФ и ДС и не зависит от того, каким путем будет достигнуто настоящее состояние тумана. Это свойство имеет принципиальное значение при исследовании процессов с участием туманов, так как позволяет проводить построения математических моделей с любого момента времени, а значит, позволяет достаточно произвольно выбирать наиболее удобное время для определения эмпирическим путем характеристик ДФ и ДС, предназначенных для использования в математических моделях в качестве исходных (начальных) условий.

Во многих случаях, например, при исследовании процессов осаждения капель тумана или перемещения их газовыми потоками, для установившегося процесса, туман удобно описать не временным процессом $\bar{R}(t)$, а многомерной функцией $\bar{\theta}(Z_1)$ одной из координат Z занимаемого туманом пространства X, Y, Z . Как правило, в качестве аргумента функции $\theta(Z)$ выбирают координату Z , совпадающую по направлению с исследуемым потоком капель тумана

$$\bar{\theta}(Z) = \{\alpha_j(Z_1), \beta_j(Z_1)\}_{j=1, i=1}^n, m \quad (8)$$

где $\{\alpha_j(Z_1)\}_{j=1}^n$ - характеристики потока ДФ через плоскость,

$\{\beta_j(Z_1)\}_{j=1}^m$ - совокупность характеристик ДС в данном сечении.

Проведенный выше анализ воздействия тумана на диэлектрики и металлы показал, что одним из основных влияющих факторов является количество осажденной ДФ и ее химический состав.

Количество осажденной ДФ характеризуется совокупностью осажденных на поверхности капель, которая может быть описана следующими характеристиками:

- численной концентрацией G_N капель на поверхности, то есть числом капель, осажденных на единицу поверхности;

- поверхностной плотностью G_V объема вещества ДФ, то есть суммарным объемом капель, осажденных на единицу площади

$$G_V = \frac{\pi}{6} Ma_3 G_N \quad (9)$$

где Ma_3 - начальный момент третьего порядка распределения значений диаметров осажденных капель;

- математическим ожиданием Ma значений диаметров осажденных капель;
- дисперсией σ_a^2 значений диаметров осажденных капель

$$\sigma_a^2 = Ma_z - Ma^2 \quad (10)$$

где Ma_z - начальный момент порядка r распределения значений осажденных капель;

- математическим ожиданием M_K значений концентрации хлорида в осажденных каплях.

Механизм осаждения капель на изделия сложен и мало изучен. Известно, что характер протекания процесса осаждения зависит не только от состояния ДФ тумана и конструктивных особенностей изделия, но и от температуры и давления воздуха, их градиентов (термическое и диффузное осаждение), скорости и направления ветра (инерционное осаждение), а также других характеристик ДС.

Тем не менее, для общего представления о взаимосвязи между характеристиками состояния ДФ тумана и характеристиками совокупности капель, осажденных на поверхность изделия, рассмотрим наиболее простой случай седиментационного осаждения капель на плоскую горизонтальную поверхность.

В соответствии с законом Стокса для частиц, размеры которых велики по сравнению с длиной свободного пробега, но меньше, чтобы могли проявиться эффекты, связанные с инерцией газообразной среды (число Рейнольдса $Re = aV\rho$ ($\mu < 0,05$)), скорость седиментации будет определяться формулой

$$U(a) \approx \frac{\rho g a^2}{18\mu} = k \cdot a^2 \quad (11)$$

где ρ - плотность вещества ДФ;

μ - вязкость ДС;

a - диаметр частицы;

g - ускорение свободного падения.

Эта формула верна для частиц диаметром от 1 до 29 мкм.

Для частиц диаметром менее 1 мкм, для которых газовую среду нельзя рассматривать как непрерывную и где она скользит по поверхности частицы, в формулу (6.35) необходимо ввести поправку

$$B = (1 + 2\lambda d^{-1}) \quad (12)$$

где λ - средняя длина свободного пробега газовой молекулы.

График зависимости скорости седиментации от диаметра частиц воды при осаждении в воздушной среде с давлением 100 кПа и $T=293^\circ\text{K}$ приведен на рис. 4

Помимо сил тяжести и седиментации частицы подвержены броуновскому движению и смещению по оси перпендикулярной направлению силы тяжести. Согласно уравнению, выведенному Эйнштейном, средний квадрат смещения частицы $\overline{\Delta_x^2}$ за промежуток времени t вдоль оси X равен, с учетом закона Стокса

$$\overline{\Delta_x^2} = \frac{2}{3} \frac{kTt}{2\pi\mu a} \quad (13)$$

где k - постоянная Больцмана.

Зависимость скорости смещения частиц от диаметра приведена на рис. 4.

Если вектор начальной частицы скорости $V(V_x, V_y, V_z)$, то с течением времени, частицы без учета броуновского движения приобретают скорость

$$U_y(a) = V_y; U_x(a) = V_x; U_z^x(a) = V_z - \frac{\rho g a^2}{18\mu} \quad (14)$$

Таким образом, траектория движения частицы в сильной степени зависит от вектора скорости движения ДС, который в свою очередь зависит от распылительного устройства, градиента температуры ДС по объему камеры и т.п.

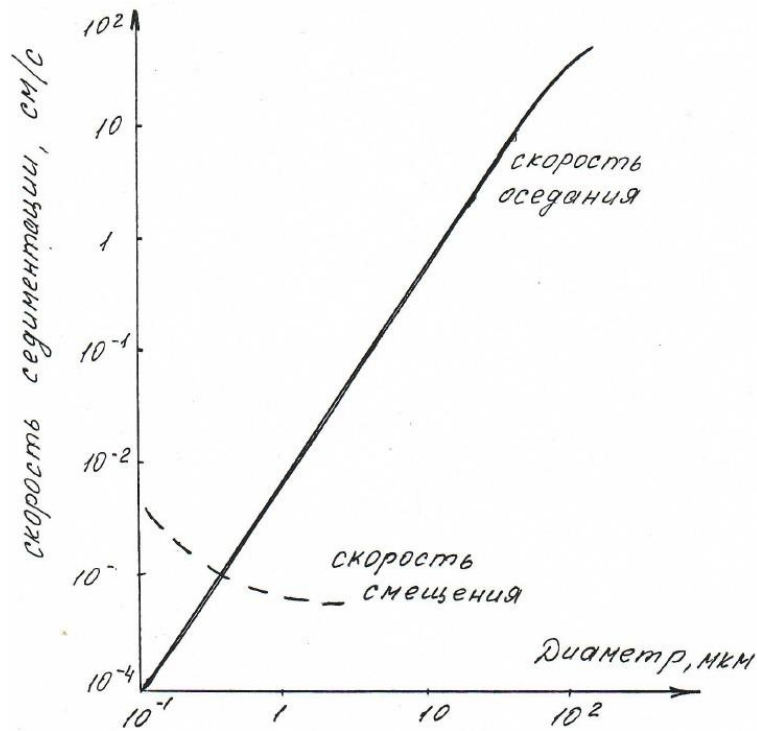


Рис. 4 Зависимость скоростей движения от диаметра частиц (капель) воды

Подводя итог рассмотрению движения части в ДС, можно сделать вывод, что траектория их движения зависит как от характеристик ДС вектора скорости движения, вязкости газовой среды, так и от диаметра частиц, который меняется в процессе движения. Кроме того могут иметь место случаи, когда некоторые частицы вообще не осядут на горизонтальную поверхность.

Рассмотрим зависимость количества (массы) осевшей на единицу поверхности ДФ в зависимости от водности тумана и его дисперсности.

Масса осевшей на единицу поверхности ДФ за время t будет равна

$$G_m = \frac{\pi}{6} a_3 \cdot G_N \cdot \rho \quad (15)$$

где G_N - численная концентрация капель на поверхности;

a_3 - начальный момент порядка 3 распределений значений диаметров "a" осевших капель;

ρ - удельный вес ДФ.

Удельная масса ДФ, находящаяся в единичном объеме аэрозоли будет равна

$$C_m = \frac{\pi}{6} \alpha_3 C_n \rho = \frac{C_n a_3 \alpha_2^2 \rho g t}{18 \mu \alpha_3} \quad (16)$$

где C_n - численная концентрация капель в единице объема ДС;

α_3 - начальный момент порядка 3 распределений значений диаметров "a" капель ДФ в аэрозоли. Учитывая скорость седиментации частиц (11) и принимая предположение, что все частицы, находящиеся в ДС достигают поверхности, можно записать

$$G_n = C_n U(\alpha) t = C_n \frac{\rho g \alpha_2}{18 \mu} \cdot t = C_n k \alpha_2 t$$

или, подставляя значения G_n и C_m найденные из (15) и (16), получим

$$G_m = C_m \frac{a_3}{\alpha_3} \alpha_2 k t \quad (17)$$

Даже такой упрощенный подход показывает, что задание только водности тумана C_m и диапазона дисперсности частиц не обеспечивает воспроизводимость режимов испытаний, так как

при одном и том же значении водности тумана C_m в зависимости от диаметра капель тумана количество осевшей на единицу поверхности ДФ будет меняться более чем в 100 раз (при изменении диаметра от 1 до 10 мкм). При этом предполагалось, что все капли, независимо от диаметра, осаждаются. Однако, как показано выше, при восходящем потоке ДС с вертикальной скоростью V_z больше чем $U(a)$ частицы диаметром меньше "а" вообще не достигнут поверхности изделия.

Кроме того при рассмотрении модели осаждения частиц не было принято во внимание изменение диаметра (массы) частиц, находящихся в ДС, которое обусловлено процессами испарения, конденсации и коагуляции частиц. При этом, например, скорость испарения частицы при прочих равных условиях пропорциональна радиусу частицы, а время испарения капель пропорционально квадрату радиуса [7]. Кроме того скорость испарения зависит от коэффициента испарения жидкости, разности давлений пара у поверхности частицы и насыщенного пара при данной температуре. В большинстве случаев жидкие аэрозольные частицы полностью не испаряются из-за присутствия нелетучих посторонних примесей (например, солей).

Одновременно с испарением может идти процесс конденсации, который может протекать при большом пересыщении пара или в присутствии ядер конденсации.

Не менее важно влияние на размеры частиц оказывает процесс коагуляции, зависящий от целого ряда параметров как частиц, так и ДС: электрического заряда частиц, температуры, влажности, вязкости газообразной среды, перемещения частиц и т.п.

Таким образом, изменение диаметра частиц в процессе их осаждения еще более нарушает зависимость G_m от C_m и делает бесполезным нормирование водности тумана при проведении испытаний. Одновременно для обеспечения стабильности режимов необходимо контролировать влажность ДС в камере и ее температуру, так как от их значений зависит изменение диаметра капель, а также скорости коррозии.

Следовательно, единственно обоснованным при проведении испытания является нормирование массы ДФ, осажденной на поверхность, скорости ее осаждения и влажность ДС, так как от этого зависит твердость и гигроскопичность солевой пленки на поверхности, а также характеристик дисперсности частиц, так как от их размера зависит проникающая способность тумана и показатель рН осажденной ДФ.

Из рассмотренного выше можно определить оптимальную номенклатуру нормируемых точностных характеристик камер морского тумана:

1. Дисперсность осажденных на поверхность частиц.
2. Удельная масса осевших частиц, скорость их осаждения и показатель рН.
3. Характеристики дисперсной среды: температура и влажность, скорость движения, давление воздуха.

Наибольшую сложность представляет определение дисперсности осажденных частиц.

Литература

1. СТ МЭК 68-2-52-85. Испытание Кв : соляной туман циклическое (раствор хлорида натрия).
2. СТ МЭК 68-2-11-87. Испытание Ка. Соляной туман.
3. *Батраков В.П., Пивоварова Л.Н. и др* Коррозия конструкционных материалов. Газы и неорганические кислоты. Справочное издание. В двух книгах. Кн. 1//. -М. Металлургия 1990. 344с.
4. *Синявский В.С., Вольнов В.Д. и др.* Коррозия и защита алюминиевых сплавов. //М. Металлургия. 1979. 224с.
5. *Суханов А.М., Богачев А.Ф* Коррозия под действием теплоносителей, хладогентов и рабочих тел.Справочное издание // М.Химия. 1988. 360с.
6. *Акимов Г.В.* Защита легких алюминиевых сплавов от коррозии при помощи цинка.// Труды ЦАГИ. М. 1959. с 35-40.
7. *Фукс Н.Д.* Испарение и рост капель в газообразной среде.//М. Издательство АН СССР.1958.362с.