



**UNIVERSITATEA NAȚIONALĂ DE ȘTIINȚĂ ȘI TEHNOLOGIE
POLITEHNICA BUCUREȘTI
ȘCOALA DOCTORALĂ: INGINERIE CHIMICĂ ȘI BIOTEHNOLOGII**

Nr. Decizie..... din

REZUMAT TEZĂ DE DOCTORAT

***Transfer de masă la coroziunea terminalelor de
produse petroliere***

Mass transfer in the corrosion of oil terminals

Conducător de doctorat: Prof.dr.ing. Tănase DOBRE

Autor: Ing. Marius Ciprian ILIE

COMISIA DE DOCTORAT

Președinte	Prof.dr.ing. Pârvulescu Oana	de la	UNST Politehnica București
Conducător de doctorat	Prof.dr.ing. Dobre Tănase	de la	UNST Politehnica București
Referent	Prof.dr.ing. Lisa Gabriela	de la	UST Gh. Asachi Iași
Referent	Prof.dr.ing. Chiș Timur	de la	UPG Ploiești
Referent	Prof.dr.ing. Văireanu Dănuț	de la	UNST Politehnica București

BUCUREȘTI

2023

Cuprinsul rezumatului tezei de doctorat

1. Introducere	3
2. Cuprinsul tezei de doctorat	4
3. Structura tezei de doctorat	5
Bibliografie selectivă:.....	6
CAPITOLUL 1	7
Bibliografie selectivă:.....	7
CAPITOLUL 2.....	7
Bibliografie selectivă:.....	8
CAPITOLUL 3	8
Bibliografie selectivă:.....	8
CAPITOLUL 4	9
Bibliografie selectivă:.....	12
CAPITOLUL 5	12
Bibliografie selectivă:.....	31
CAPITOLUL 6.....	31
Bibliografie selectivă:.....	45
ANEXE - Materiale suplimentare pentru observarea derulării procesului de coroziune în picături.....	45
4 Concluziile tezei	49

1. Introducere

Combustibilii fosili reprezintă o parte determinantă în orice economie, cu influențe ce-i afectează practic toate domeniile de activitate. Nici o prognoză un reușește să convingă că această tendință de a utiliza majoritar, în continuare, acești combustibili, ar varia în intensitate, deși schimbările climatice nu doar că bat la ușă, ci au trecut deja pragul. Economii globale mari (emergente sau dezvoltate) pun interesul propriu înaintea interesului uman global, iar consumul de combustibili fosili este uriaș, ceea ce necesită producții uriașe, iar tot acest tăvălug nu pare să găsească frână. Dacă pe domeniul energetic combustibilii alternativi mai refac din decalaj [1], nu același lucru se întâmplă însă și în cazul combustibililor din petrol. Iar la acest complex petrol/politică/economie/interes național, cu greu se poate umbla, indiferent din ce parte ai încerca. Se poate încerca însă o conștientizare și mai amplă a consecințelor neaderării la chimia verde și se poate încerca un management al resurselor mai eficient, ambele în paralel cu migrarea către soluțiile verzi în completare, de ani de zile puse, științific, pe masă de către cercetătorii din domeniu.

În zona aceasta de management al combustibililor s-a dorit a intra cu prezenta lucrare, respectiv în domeniul de siguranță și securitate în *oil terminal industry*, unde studii ale unor fenomene cu consecințe directe asupra infrastructurii terminalelor, ar duce la strategii pe partea de prevenție. Coroziunea sau eroziunea [2] pot fi studiate încă, iar studiile la rândul lor pot asigura soluții aplicabile.

Efectele coroziunii în timp pot avea consecințe caracterizate de un grad mic de pericol sau, din contra, pot fi asociate cu apariția de scurgeri, contaminări, atât ale produselor cât și ale mediului, sau reacții cu materiile stocate în aceste tancuri și rezervoare.

În acest context prezentăm în această lucrare o investigație extinsă, la scară de laborator, a coroziunii în condiții atmosferice, printr-un studiu al transferului de masă la coroziunea în film și de asemenea al transferului de masă la coroziunea în picături, succedate de crearea unor modele matematice, care să descrie corespunzător fenomenele, astfel încât aceste modele să fie utilizate pentru predicția comportării structurilor de tipul menționat, pe durate de timp îndelungate.

Familiarizarea cu multiplele procese și fenomene caracteristice domeniului coroziunii, printr-un studiu intensiv al literaturii specifice, a fost un prim obiectiv al tezei.

Prin cercetarea experimentală proprie ne-am propus un al doilea obiectiv al tezei, respectiv construcția a două instalații de laborator, simultan cu elaborarea metodologiei de lucru, astfel încât dinamica coroziunii la suprafața a oțelului să poată fi caracterizată atunci când un mediu coroziv se află în film de curgere, respectiv rămâne pe suprafață.

Un al treilea obiectiv al tezei l-a reprezentat dezvoltarea a două modele matematice, respectiv transpunerea lor numerică, în scopul identificării parametrilor de proces, anume: a *constantei aparente a vitezei de coroziune la suprafață*, a *randamentului de oxidare superficială a Fe^{+2} la Fe^{+3}* , a *coeficientului de difuziune a oxigenului prin stratul superficial de rugină*, ca funcții dependente de factorii cu influență asupra procesului.

Ultimul obiectiv propus a fost abordarea coroziunii prin *evaporare - picături cu conținut de NaCl*, unde este cunoscută implicarea ionilor de *Cl* în procesul anodic al coroziunii, respectiv de a verifica că putem utiliza *modelul evaporare-coroziune* cu suprafața de transfer interfazic variabilă în timp și cu transfer și reacție chimică de suprafață, unde *Cl* face să crească puternic constanta vitezei de reacție de suprafață și coeficientul de difuzie a oxigenului, prin stratul de rugină.

Rezumatul de față face o succintă prezentare a capitolelor tezei, detaliind suficient de mult aspecte din capitolele 4, 5 și 6, care conțin elemente proprii aduse problemei transferului de masă cu reacție chimică la suprafața solidului.

2. Cuprinsul tezei de doctorat

CAPITOLUL 1	8
GENERALITĂȚI/MOTIVAȚIE/OBIECTIVE	8
1.1. CONTEXTUL MOTIVAȚIONAL	8
1.2. OBIECTIVELE TEZEI DE DOCTORAT	9
1.3. STRUCTURA TEZEI DE DOCTORAT	9
BIBLIOGRAFIE	11
CAPITOLUL 2	12
TERMINALUL DE PRODUSE PETROLIERE - SISTEM DE STOCARE - DISTRIBUȚIE MATERII PRIME ȘI PRODUSE PETROLIERE	12
2.1. TERMINALUL DE PRODUSE PETROLIERE - GENERALITĂȚI	12
2.2. TERMINALE PETROLIERE ÎN ROMÂNIA - PROCESE ȘI ECHIPAMENTE ÎN EXPLOATAREA TERMINALELOR PETROLIERE	15
2.3. COROZIUNEA INTERNĂ ȘI EXTERNĂ A ECHIPAMENTELOR UNUI TERMINAL PETROLIER	17
2.4. CONCLUZII	19
BIBLIOGRAFIE	20
CAPITOLUL 3	21
COROZIUNEA ATMOSFERICĂ A SUPRAFEȚELOR METALICE	21
3.1. INTRODUCERE ÎN COROZIUNEA ATMOSFERICĂ	21
3.2. MODELE MATEMATICE LA COROZIUNEA ATMOSFERICĂ	22
3.2.1. Modele matematice pentru coroziunea atmosferică	23
3.2.1.1. Modele statistice	24
3.2.1.1.a. Funcții de deteriorare prin coroziune	24
3.2.1.1.b. ISO Corrag	24
3.2.1.1.c. Proiectul ICP Materials	25
3.2.1.1.d. Proiectul MICAT	25
3.2.1.1.e. Influențe topografice asupra vitezei vântului	26
3.2.1.2. Modele fenomenologice ale factorilor de corozivitate	27
3.2.1.2.a. Transferul de masă al poluanților pentru o suprafață (metalică)	27
3.2.1.2.b. Transport maritim de aerosoli	27
3.2.1.2.c. Coroziune sub o picătură	28
3.2.1.2.d. Factorul viteza vântului	29
3.2.1.3. Hărți ale corozivității atmosferice	29
3.3 CONCLUZII	30
BIBLIOGRAFIE	30
CAPITOLUL 4	33
COROZIUNE, DECAPARE ȘI CORODARE SUPRAFEȚE METALICE	33
4.1. SIMILITUDINE ȘI DIFERENȚIERE ÎNTRE COROZIUNE, DECAPARE ȘI CORODARE	33
4.2. METODE DE DECAPARE	34
4.3. INTRODUCERE ÎN COROZIUNE CA PROCES CHIMIC DE SUPRAFAȚĂ. MODELE SIMPLE	35
4.4. MODELE SIMPLE PENTRU DECAPARE. INFLUENȚA FACTORILOR ASUPRA CINETICII PROCESULUI	38
4.4.1. Modele matematice în cazurile de decapare a metalelor	38
4.4.1.1. Introducere	38
4.4.1.2. Modul de lucru și investigație experimentală	39
4.4.1.3. Rezultate și discuții	42
4.4.1.4. Concluzii	44
BIBLIOGRAFIE	44

CAPITOLUL 5	46
CURGEREA ÎN FILM ȘI COROZIUNEA TERMINALELOR PETROLIERE	46
5.1. ELEMENTE DESCRIPTIVE, PLOAIA - INTENSITATEA ȘI FRECVENȚA ACESTEIA	46
5.2. INSTALAȚIA EXPERIMENTALĂ, OBIECTIVE, DATE EXPERIMENTALE LA INVESTIGAREA COROZIUNII PRIN CURGERE ÎN FILM	49
5.2.1. Date experimentale și stadii de cercetare	52
5.3. MODEL MATEMATIC PENTRU CUPLAREA TRANSFERULUI DE MASĂ ȘI A REACȚIEI DE SUPRAFAȚĂ LA COROZIUNEA PRIN CURGERE ÎN FILM	60
5.3.1. Introducere	60
5.3.2. Materii prime și materiale. Modul de lucru	64
5.3.2.1. Instalația experimentală și modul de lucru	64
5.3.2.2. Modelare matematică	67
5.3.2.3 Rezultate	75
5.3.2.4. Discuții	81
5. Concluzii	85
BIBLIOGRAFIE	85
CAPITOLUL 6	88
COROZIUNEA ÎN PICĂTURI LA TERMINALELE DE PRODUSE PETROLIERE	88
6.1. AERUL UMED ȘI FORMAREA PICĂTURILOR DE ROUĂ	88
6.2. CONSIDERAȚII PRIVIND TRANSFERUL DE MASĂ ȘI CĂLDURĂ LA FORMAREA PICĂTURII	91
6.3. INVESTIGARE EXPERIMENTALĂ PRIVIND COROZIUNEA ÎN PICĂTURI MULTIPLE PE PLACĂ	95
6.3.1. Introducere	95
6.3.2. Modul de lucru și instalația experimentală	97
6.3.3. Modelare matematică	100
6.3.4. Rezultate	106
6.3.5. Discuții	110
6.3.6. Concluzii	116
BIBLIOGRAFIE	117
ANEXE - Materiale suplimentare privind derularea procesului de coroziune în picături	121
CAPITOLUL 7	126
CONCLUZII GENERALE	126

3. Structura tezei de doctorat

Pentru prezenta lucrare s-a optat ca structura capitolelor să fie similară cu cea din revistele în care s-au diseminat rezultatele cercetării experimentale, din două motive: i) deoarece această organizare permite o urmărire facilă a atingerii obiectivelor propuse, a tehnicii experimentale utilizate, a ipotezelor modelelor și ulterior a parcursului lor, a descrierii rezultatelor obținute și a discuțiilor asociate; ii) deoarece arătăm că cercetarea experimentală, sau mai degrabă rezultatele cercetării au fost prezentate exact pe modelul publicării lor după acceptare în jurnalele de specialitate.

Ar fi de așteptat ca volumul de date existent în literatură despre coroziune să permită a afirma că toate sunt la locul lor și că totul este sub control. Domeniul coroziunii este caracterizat însă de o mare complexitate și de situații actuale care demonstrează, regulat, că prezența exprimată prin *controlul coroziunii* nu poate fi totuși lipită în zona în care tocmai s-a întâmplat un incident (ca să nu spunem dezastru), tocmai din aceasta cauză. Tipurile multiple de coroziune, factorii și parametrii care trebuie luați în calcul când au loc aceste fenomene de coroziune, tipul de transfer (de proprietate), mecanismele prin care au loc, posibila combinație a două fenomene în același proces, toate acestea sunt, pe lângă provocări, și spațiul în care, nefiind total sub control, putem să *abordăm* coroziunea cu soluții asociate modelelor matematice.

Astfel teza de doctorat începe cu prezentarea în CAP. 1, pe scurt, a contextului motivațional și a obiectivelor propuse pentru cercetarea doctorală, respectiv cu sumarizarea tezei pe capitole.

În CAP. 2 se intră pe zona de terminale, cu generalități în prima parte și cu o prezentare în subcapitolul 2.2 a terminalelor de produse petroliere deținute de companii în România, precum și cu descrierea de echipamente specifice desfășurării activităților în aceste terminale de produse petroliere. Subcapitolul 2.3. ne introduce în domeniul coroziunii și, în particular, al coroziunii interne și externe, specifice terminalelor de produse petroliere, tot cu generalități, pe scurt.

Cu CAP. 3 intrăm pe zona de studiu de literatură a coroziunii atmosferice, cu *Introducere* și cu câteva definiții, după care prezentăm în subcapitolul 3.2 *Modelele matematice la coroziunea atmosferică*. Fiind un domeniu extrem de complex, am reușit să găsim date de literatură care ne-au ajutat la rândul lor să arătăm ordonat, cumva cronologic, cum trebuie abordată coroziunea atmosferică a suprafețelor metalice, factorii de risc, câteva variabile pe care nu le luasem în calcul și, evident, câteva soluții, nu neaparat pentru prevenție, cât mai ales pentru viitoare abordări în cercetarea experimentală. Însă, atât subcapitolul 3.2.1, cât și subcapitolul 3.2.2., duc studiul și către o concluzie în ce privește cerința principală, aceea de a beneficia de o *corrosion map*, adică ori să o ai, ori să o contruiești și fără de care nu poți aborda un număr minim de pași în investigarea coroziunii.

În CAP. 4 s-au abordat coroziunea, decaparea și corodarea, ca fenomene de transport și reacție chimică la o suprafață metalică, cu o paralelă între ele și câteva dintre caracteristicile acestor procese, în termeni de cauze și etape. La subcapitolul 4.2. s-au descris modele ce caracterizează marea majoritate a proceselor de coroziune care au loc la suprafața metalică (a echipamentelor din industria petrolieră în cazul nostru), astfel că am putut enunța că, în aceste cazuri, coroziunea este un *proces chimic* de suprafață.

Cu subcapitolul 4.3 intrăm deja în partea experimentală a lucrării, unde s-a prezentat studiul experimental despre procesul de decapare a suprafețelor metalice, cu cinetica de proces și cu dezvoltarea unui model matematic.

CAP. 5 prezintă studiul *coroziunii în film*, extrem de prezentă în cazul terminalelor de produse petroliere și în *fermele de tancuri*, dar nu numai. Noțiuni teoretice despre coroziunea în film găsim în subcapitolul 5.1, iar la subcapitolul 5.2 s-a prezentat investigația experimentală și s-a insistat pe prezentarea modului de lucru (ulterior abordat și în subcapitolul 5.3), cu descrierea detaliată a construcției instalației experimentale, cu strategia propusă pentru colectarea datelor (ce tip de date, modul de obținere, metoda de prelucrare), precum și cu prezentarea progreselor caracteristice stadiilor de cercetare experimentală. Fiind un volum relativ mare de date și informații, s-a preferat prezentarea acestora în acest subcapitol, pentru a putea fi posibil ca la subcapitolul 5.3 să fie prezentate rezultatele și discuțiile investigației pe modelul diseminării acestora în jurnalul de specialitate în care a fost publicat.

CAP. 6 este aproape identic ca structură cu CAP. 5, dar aici este investigată *coroziunea în picături*. S-a introdus un studiu despre condensarea vaporilor și formarea picăturilor la subcapitolul 6.1, pentru a facilita parcurgerea investigației experimentale ulterior prezentată. La subcapitolul 6.2 s-a procedat similar ca la subcapitolul 5.2, respectiv cu evidențierea modului de lucru, a strategiilor propuse și a progreselor din timpul cercetării, pentru ca la subcapitolul 6.3 să fie prezentate rezultatele și discuțiile investigației la fel, pe modelul diseminării acestora în jurnalul de specialitate în care a fost publicat.

CAP. 7 a fost dedicat concluziilor generale, reluate ca o recapitulare a celor parțiale, deoarece fiecare capitol a avut propria bibliografie și propriile concluzii.

Bibliografie selectivă:

1. <https://economedia.ro/productia-europei-de-energie-electrica-din-eoliene-si-solar-a-depasit-o-pentru-primadata-pe-cea-din-gaz.html>
2. Frayne, C. Environmental Modification for Cooling, Heating and Potable Water Systems. *Shreir s Corrosion*, 2010, 2930–2970, doi:10.1016/b978-044452787-5.00161-x

4. Rezumatul tezei de doctorat

CAPITOLUL 1

Capitolul 1 cuprinde prezentarea, pe scurt, a contextului motivational, unde se subliniază că efectele coroziunii în timp, ce pot avea consecințe caracterizate de un grad important de pericol sau de apariția de scurgeri, contaminări, atât ale produselor cât și ale mediului pot constitui un impuls motivant pentru studiul experimental al acestui proces complex, ce ar duce la elaborarea de strategii pe partea de prevenție, siguranță și securitate în *oil terminal industry*. Se continuă ulterior astfel cu obiectivele propuse în această cercetare experimentală de doctorat, pentru ca la finalul capitolului să regăsim sumarizarea tezei (structura pe capitole).

Bibliografie selectivă:

3. <https://economedia.ro/productia-europei-de-energie-electrica-din-eoliene-si-solar-a-depasit-o-pentru-primadata-pe-cea-din-gaz.html>
4. Frayne, C. Environmental Modification for Cooling, Heating and Potable Water Systems. *Shreir s Corrosion*, **2010**, 2930–2970, doi:10.1016/b978-044452787-5.00161-x

CAPITOLUL 2

În Capitolul 2 s-a intrat pe zona de terminale, cu generalități și prezentarea terminalelor în România și o introducere în domeniul coroziunii. Vedem astfel, la nivelul anului 2023, o distribuție, între patru companii, a infrastructurii de tip terminal/pre-tratament și stocare produse petroliere, indiferent că au acces maritim sau doar auto/feroviar. Au fost de asemenea enumerate sectoare de infrastructură cu echipamentele asociate, cu potențial de expunere la fenomenul de eroziune-coroziune, pentru a înțelege dimensiunea domeniului în care se poate intra cu studiul. Deși coroziunea este relativ dificil de clasificat într-o simplificare reușită, s-a prezentat la finalul capitolului gruparea acesteia în *coroziune internă* (Tabel 2.2. în teză), *coroziune externă* (cu o definiție generală prezentată), respectiv *coroziunea galvanică*, ce este o combinație a primelor două.

Tabel 2. 1 Tipuri de coroziune la care pot fi expuse echipamentele unui terminal de produse petroliere [11]

Nr.crt.	Denumire	Factori cauzatori	Caracteristici
1	Coroziunea-eroziune	Viteza fluidului, curgerea turbulentă, căderea bruscă de presiune	Combinație a celor două fenomene
2	Coroziunea la oboseală (fatigue)	Frecvențe în aplicarea unor presiuni sau forțe mecanice	Poate fi: de inițiere, de propagare și finală
3	Coroziunea de frecare	Frecare/alunecare metal pe metal	Prevenția poate include utilizarea de materiale mai dure, sau lubrifieri
4	Biocoroziunea	Microorganisme, agenți biologici	Are loc prin formarea biologică de hidrogen sulfurat
5	Coroziunea CO ₂	CO ₂ , produs secundar din țitei și gaze	Proprietăți acide la contactul cu apa
6	Coroziunea H ₂ S	H ₂ S produs secundar din țitei și gaze	Proprietăți acide la contactul cu apa.
7	Coroziunea în crăpături	Contact metal/metal, zone de etanșare cu imperfecțiuni	Are loc în zona crăpăturilor
8	Coroziunea în cavități	Apa de mare, Cl	Greu de prognozat
9	Coroziune prin fisurare sub tensiune	Combinație de stres și compuși corozivi	Creare și extindere de fisuri
10	Coroziune sub izolație	Acces fluid între izolație și metal	Atenție la realizarea izolației

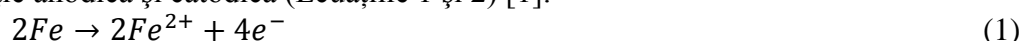
Bibliografie selectivă:

1. <https://energyindustryreview.com/oil-gas/omv-petrom-completed-the-modernization-of-the-fuels-terminal-in-arad/>
2. <https://www.oiltanking.com/en/news-info/glossary/tank-storage-tank-terminals.html>
3. Al-Moubaraki, A.H.; Obot, I.B. Corrosion challenges in petroleum refinery operations: Sources, mechanisms, mitigation, and outlook, *Journal of Saudi Chemical Society*, **2021**, *25*, 101370.
4. Speight, J.G. High acid crudes. *Gulf Professional Publishing*, **2014**, <https://doi.org/10.1016/C2013-018868-X>
5. <https://www.rompetrol.com/ro/proiecte-si-investitii-majore/midia-marine-terminal>
6. <https://lukoil.ro/ro/ForBusiness/SalesofPetroleumProducts>
7. Sotoodeh, K. Subsea Valves and Actuators for the Oil and Gas Industry. *Gulf Professional Publishing*, **2021** <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-90605-0.00006-2>, ISBN: 978-0-323-90605-0
8. Roberge P.R. Handbook of Corrosion Engineering, Th. Edition, *McGraw-Hill*, **2019**, ISBN: 978-1-26-011696-0

CAPITOLUL 3

Capitolul 3 prezintă studiul teoretic al unor aspecte din coroziunea atmosferică, care, pe lângă construcția instalațiilor de laborator (obiectivul 2), introduce al treilea obiectiv al cercetării, respectiv dezvoltarea unui nou tip de modele matematice asociate coroziunii. Studiul teoretic arătat necesitatea identificării factorilor și proceselor elementare care determină coroziunea atmosferică, inclusiv a modelelor matematice dezvoltate pentru această categorie de coroziune. Trebuie reținut că, în mod concret, coroziunea atmosferică se referă în mod specific la situația de expunere a unei suprafețe (metalice în cazul nostru) condițiilor de mediu cu apă și oxigen ca reactant limitativ, fără o referire expresă la o formă sau tip anume de coroziune.

Retinem astfel că factorii cu cea mai mare influență în coroziunea atmosferică sunt, de departe, umiditatea, în toate formele ei (ploaie, rouă, condens) [1] împreună cu oxigenul. În absența umidității, majoritatea contaminanților ar avea un efect coroziv redus sau inexistent. O condiție fundamentală pentru procesele de coroziune atmosferică este prezența unui film electrolitic cu peliculă subțire, care să se poate forma pe suprafața metalică, atunci când aceste suprafețe sunt expuse la un nivel critic de umiditate. Chiar dacă acest film este aproape invizibil, contaminanții corozivi din interiorul acestui film pot atinge concentrații relativ mari, în condiții de umezire și uscare alternativă. Coroziunea atmosferică se inițiază astfel, în prezența acestui film, printr-o reacție anodică și catodică (Ecuatiile 1 și 2) [1].



Un număr mare de factori influențează viteza de coroziune, menționând, extrem de important, frecvența și intensitatea ploilor și condensarea și evaporarea apei pe suprafața de coroziune. Un număr de zece modele matematice au fost prezentate în acest capitol și s-au detaliat aspecte privind metodele fenomenologice caracteristice, cu punerea în evidență a rolului factorilor asupra transportului și transferului la suprafața de coroziune, a componentelor active (O_2) și activante (Cl^{-} , SO_4^{2-} etc.) în proces.

Bibliografie selectivă:

1. Winston, R. R. Uhlig's Corrosion Handbook, Third Edition, John Wiley & Sons, **2011**, ISBN 978-0-470-08032-0
2. Knotkova, D. 2005 F. N. Speller Award Lecture: Atmospheric Corrosion—Research, Testing, and Standardization, *Corrosion*, **2005**, *61*, 723–738.
3. Leygraf, C.; Graedel, T.E. Atmospheric Corrosion, Wiley, New York, **2000**
4. Steinmayer, R.F. Land Vehicle Management. AGARD Lecture Series No. 141, NATO, Neuilly-sur-Seine, France, **1985**.
5. Hou, W.; Liang, C. Eight-Year Atmospheric Corrosion Exposure of Steels in China. *Corrosion*, **1999**, *55*, 65–73.
6. Morcillo, M.; Almeida, E.; Marrocos, M.; Rosales, B. Atmospheric Corrosion of Copper in Ibero-America. *Corrosion* **2001**, *57*, 967–980.
7. The Zinc Millennium Map Provides Potential Cost Savings, *Anti-Corros. Methods Mater.*, **2001**, *48*, 388–394.

CAPITOLUL 4

La capitolul 4 s-au abordat corozivitatea, decajarea și corodarea, ca fenomene de transport și reacție chimică la o suprafață metalică, inițial introductiv, la subcapitolele 4.1 - 4.3. În ce privește similitudinea și diferențierea între corozivitate, decajare și corodare, găsim că prima caracteristică comună a celor trei fenomene este că au loc prin acțiunea aplicată asupra suprafeței materialelor (în cazul nostru metalice), mai precis ca rezultat al unei reacții de suprafață. Corozivitatea (internă și externă) a fost explicată la capitolul 2 și reținem că este un fenomen nedorit (dar care are loc oricum, când sunt îndeplinite condițiile) într-un mediu specific (atmosferic sau marin). Pe de altă parte însă, celelalte două procese sunt voite, care vin să repare sau să prevină (în majoritatea cazurilor) consecințele corozivității. Și în acest capitol au fost prezentate modele matematice asociate proceselor descrise, în număr de patru, primele trei fiind din literatură, iar al patrulea fiind dezvoltat și susținut prin studiul nostru experimental, prezentat în subcapitolul 4.4. Aici, pe modelul articolelor de specialitate, au fost prezentate rezultatele experimentale (publicate în *Bulletin of Romanian Chemical Engineering Society, 2020*) în cazurile de decajare a metalelor și, în particular, la *decajarea cuprului prin imersare în soluții de persulfat de amoniu/acid sulfuric, utilizată pentru a personaliza cinetica acestui proces, prin rezolvarea simultană a ecuațiilor de curgere și difuzie a speciilor*. S-a afirmat astfel că pentru decajarea prin imersie, fenomenele de bază au loc în interiorul stratului limită de convecție naturală, format pe suprafața piesei metalice. În această situație se poate dezvolta un model matematic prin rezolvarea simultană a ecuațiilor de curgere și difuzie a speciilor [23]. La suprafața materialului de decajare reacția chimică care caracterizează procesul generează specia A, care devine responsabilă de evoluția cinetică a decajării. Figura 4.1 arată dezvoltarea stratului limită la suprafața decajării și că fluxul de transfer al speciei A evoluează aici. Dacă se ia în considerare o evoluție cvasistaționară a decajării, atunci modelul matematic al procesului este dat de sistemul de Ecuații (1), care conține ecuația de curgere impusă de gradientul de concentrație ($c - c_\infty$) și ecuația de difuzie a speciei, care are concentrația c_p la suprafața de decajare. Pentru a fi activ modelul matematic cere condițiile de univocitate. La y dat, aceste condiții sunt exprimate prin Ecuația (2) și Ecuația (3).

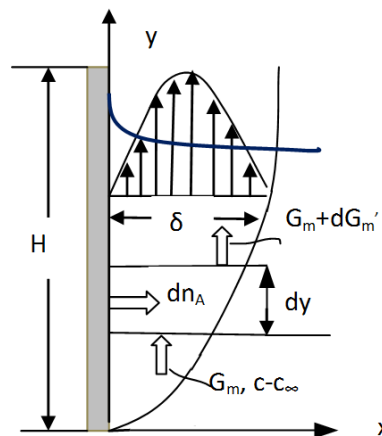


Figura 4.1. Procese fenomenologice de suprafață în decajarea prin imersie în soluții de lucru

$$\begin{cases} \nu \frac{\partial^2 w_y}{\partial x^2} + g\beta_c (c - c_\infty) = 0 \\ w_y \frac{\partial c}{\partial y} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \end{cases} \quad (1)$$

$$x = 0, \quad c = c_p, \quad w_y = 0 \quad (2)$$

$$x = \delta, \quad c = c_\infty, \quad \left(\frac{\partial c}{\partial x} = 0 \right), \quad w_y = 0 \quad (3)$$

O metodă simplificată poate fi utilizată pentru rezolvarea analitică a modelului. În acest sens se consideră că profilul de concentrație adimensional al speciei difuzabile, în interiorul stratului limită de la suprafața decapării, depinde doar de x și urmează Ecuația (4). Condițiile pentru c de la (2) și (3) particularizează concentrația adimensională a speciei difuzive la Ecuația (5). Din expresia definiției coeficientului de transfer de masă al speciei (6) se observă că rezolvarea ecuației de curgere trebuie să producă o relație pentru grosimea stratului limită, δ .

$$\Gamma_A = \frac{c - c_\infty}{c_p - c_\infty} = a + bx + cx^2 \quad (4)$$

$$\Gamma_A = \left(1 - \frac{x}{\delta} \right)^2 \quad (5)$$

$$k = \frac{-D \frac{dc}{dx} \Big|_{x=0}}{c_p - c_\infty} = -D \frac{\partial \Gamma_A}{\partial x} \Big|_{x=0} = \frac{2D}{\delta} \quad (6)$$

După rezolvarea ecuației de curgere pentru modelul decapării s-a obținut expresia vitezei medii a curgerii, dată de Ecuația (13).

$$\bar{w}_y = \frac{1}{\delta} \int_0^\delta w_y dx = \frac{A\delta^2}{40} = \frac{g\beta_c \delta^2}{40\nu} (c_p - c_\infty) \quad (13)$$

Bilanțul speciei A , referitor la volumul de control din Figura 1, care are înălțime și lățime unitară dy , trece la Ecuația (14). Luând în considerare debitul masic pe lățimea unitară a suprafeței udate (Ecuația 15), Ecuația (14) devine Ecuația (16) (în teză). Cu $\delta = 0$ la $y = 0$ din (16) se obțin succesiv valorile locale ale coeficientului de transfer de masă și valoarea medie a acestuia (Ecuația (17) și respectiv Ecuația (18)).

$$k = \frac{2D}{\delta} = 0,74 \left(\frac{gD^3 \beta_c (c_p - c_\infty)}{\nu y} \right)^{0,25} \quad (17)$$

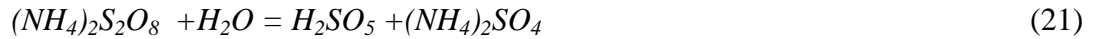
$$k = \frac{1}{H} \int_0^H k dy = 0,99 \left(\frac{gD^3 \beta_c (c_p - c_\infty)}{\nu H} \right)^{0,25} \quad (18)$$

$$N_p = c \left(\frac{D^3}{\nu H} \right)^{0,25} c_{pa}^{1,25} \quad (19)$$

Pentru validarea modelului prezentat a fost dezvoltată investigarea experimentală a decapării cuprului folosind soluții acide de persulfat de amoniu. Un plan experimental 2^3 , în care factorii de proces sunt *temperatura*, *concentrația de persulfat de amoniu* și *respectiv concentrația de acid sulfuric* în soluția de decapare a fost selectat pentru colectarea de date. Probele de cupru cu 10 cm lungime ($H = 0.1$ m) și 2 cm lățime, au fost imersate, cu poziție verticală pentru un timp determinat, în 1.5 L soluție de decapare. *Fluxul decapare* a fost calculat, din date experimentale, cu Ecuația (20), unde $m_\tau - m_{\tau+\Delta\tau}$ reprezintă masa cuprului dizolvat (decapat) în perioada de timp $\Delta\tau$ dintre două măsurători succesive

$$N_{Cu,ex} = \frac{m_\tau - m_{\tau+\Delta\tau}}{S\Delta\tau} \quad (20)$$

Reacțiile chimice care apar la suprafața de decapare a cuprului, atunci când se folosește soluție de persulfat acid ca mediu de decapare, sunt date prin Ecuțiile (21) - (22). Prezența acidului sulfuric în mediile de decapare împiedică descompunerea acidului *Caro*, astfel încât acesta este activ doar pentru reacția cu cuprul.



Se observă că sulfatul de cupru este specia a cărei difuzie controlează fluxul de decapare. Din literatură observăm că, coeficientul de difuzie pentru ionul Cu^{+2} (deci coeficientul de difuzie $CuSO_4$), în electrolit 0.1 M $CuSO_4/0.2-0.8$ M H_2SO_4 , s-a găsit a fi $5.23 \cdot 10^{-10}$ m²/sec, la 25 °C. Și această valoare a fost acceptată pentru utilizare în modelul nostru. Pentru fiecare soluție de decapare a fost stabilită experimental viscozitatea. Tabelul 1 conține condițiile experimentale și fluxul de decapare măsurat. În același tabel am inclus viscozitatea cinematică măsurată a soluțiilor de decapare și coeficientul de difuzie a sulfatului de cupru obținut prin corecția la temperatură a valorii menționate mai sus. Ultima coloană din Tabelul 4.1 conține valorile calculate pentru constanta c a relației (19).

Tabel 4.1 Flux decapare experimental și valori calculate pentru c din Ec. (19)

Nc	t °C	c_{aps} g/l	c_{as} g/l	$N_{Cu,ex}$ kg/m ² s	ν m ² /s	D m ² /s	c Ec. (19)
1	40	150	15	$2.075 \cdot 10^{-4}$	$6.79 \cdot 10^{-7}$	$7.66 \cdot 10^{-10}$	0.039
2	40	150	7.5	$1.813 \cdot 10^{-4}$	$6.69 \cdot 10^{-7}$	$7.81 \cdot 10^{-10}$	0.035
3	40	75	15	$1.196 \cdot 10^{-4}$	$6.61 \cdot 10^{-7}$	$7.88 \cdot 10^{-10}$	0.045
4	40	75	7.5	$1.031 \cdot 10^{-4}$	$6.59 \cdot 10^{-7}$	$8.02 \cdot 10^{-10}$	0.043
5	20	150	15	$9.852 \cdot 10^{-5}$	$1.13 \cdot 10^{-6}$	$5.05 \cdot 10^{-10}$	0.029
6	20	150	7.5	$9.689 \cdot 10^{-5}$	$1.11 \cdot 10^{-6}$	$5.11 \cdot 10^{-10}$	0.029
7	20	75	15	$6.438 \cdot 10^{-5}$	$1.08 \cdot 10^{-6}$	$5.22 \cdot 10^{-10}$	0.039
8	20	75	7.5	$5.998 \cdot 10^{-5}$	$1.04 \cdot 10^{-6}$	$5.29 \cdot 10^{-10}$	0.039
9	30	112	11.2	$8.167 \cdot 10^{-5}$	$8.07 \cdot 10^{-7}$	$6.51 \cdot 10^{-10}$	0.026
10	30	112	11.2	$7.987 \cdot 10^{-5}$	$8.07 \cdot 10^{-7}$	$6.51 \cdot 10^{-10}$	0.025
11	30	112	11.2	$8.453 \cdot 10^{-5}$	$8.07 \cdot 10^{-7}$	$6.51 \cdot 10^{-10}$	0.027

Se precizează că la calcularea valorilor c s-a considerat că, nivelul concentrației de specii active în soluția de decapare c_{pa} este suma concentrațiilor de persulfat de amoniu (c_{aps}) și acid sulfuric (c_{as}). Valoarea medie a constantei c din Ecuția (19) este 0.035, în timp ce abaterea lor standard are valoarea 0.0007.

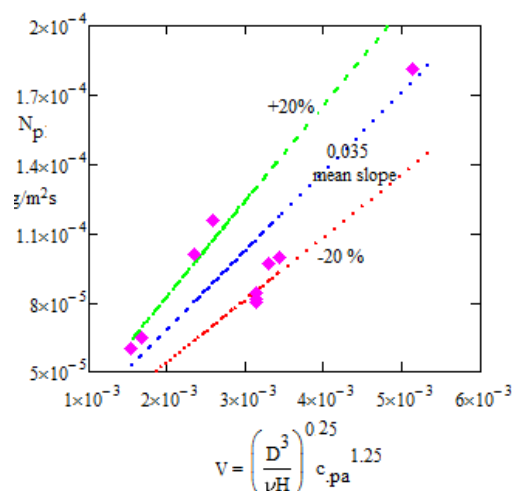


Figura 4.2 Dependența fluxului de decapare a cuprului vs $\left(\frac{D^3}{\nu H}\right)^{0.25} c_{pa}^{1.25}$

Figura 4.2 ne arată evoluția fluxului de decapare a cuprului funcție de termenul caracteristic din Ec. (19). Regăsim aici că cea mai bună valoare a constantei c în această relație este 0.035. În același timp, această cifră a luat în considerare o comparație între valorile experimentale ale fluxului de decapare și cele conform modelului cu $c = 0.035$. Cu o aproximare de $\pm 20\%$ aflăm că modelul are un răspuns acceptabil în ceea ce privește datele experimentului.

Bibliografie selectivă:

1. Bahadori, A. Essentials of Coating, Painting, and Lining. Chapter 1 2015, Pages 1-105 <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-801407-3.00001-8>
2. Eun, J-C. T. Handbook of Engineering Practice of Materials and Corrosion, Springer Nature Switzerland AG, **2020**, ISBN 978-3-030-36429-8, <https://doi.org/10.1007/978-3-030-36430-4>
3. Vanaei, H.R.; Eslami, A.; Egbewande A. A review on pipeline corrosion, in-line inspection (ILI), and corrosion growth rate models, *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, **2017**, 149, 43-54.
4. Bing T.; Wen, Su.; Jiang, W.; Fenglian, F.; Guojun, Y.; Jianyan, Z. Minimizing the creation of spent pickling liquors in a pickling process with high concentration hydrochloric acid solutions: Mechanism and evaluation method, *Journal of Environmental Management*, **2012**, 98, 147-154.
5. Dobre T., Floarea O., Engineering Elements of Chemical Surfaces Processing, Chapter 3, Matrix Rom, Bucharest, **1998**
6. Milora, C.; Henrickson, F.G.; Hahn, C.W. Diffusion Coefficients and Kinetic Parameters in Copper Sulfate Electrolytes and in Copper Fluoborate Electrolytes Containing Organic Addition Agents, *J. Electrochem. Soc.: Electrochem. Sci. and Techn.*, **1973**, 120, 4, 488-492.

CAPITOLUL 5

În capitolul 5 este investigată curgerea în film și coroziunea la curgerea în film, cu scurte generalități la subcapitolul 5.1, pentru ca la subcapitolul 5.2 să fie prezentată descrierea detaliată a construcției instalației experimentale, cu strategia propusă pentru colectarea datelor (ce tip de date, modul de obținere, metoda de prelucrare), precum și a progreselor caracteristice stadiilor de cercetare experimentală, unde se arată că pentru simularea unor condiții atmosferice complexe s-a luat în considerare alimentarea, pe secțiunea de material selectat, cu apă distilată, de conductivitate $\sigma_{AD}=105 \mu\text{S/cm}$ (unde AD = apă distilată) în mod continuu, similar cu modul în care sunt expuse cele din natură. Scopul a fost crearea unui film continuu de apă, similar celui creat în condiții de precipitații, de durate și de intensitate apropiate celor atmosferice.

Studiul a urmărit influența factorilor asupra dinamicii coroziunii doar pe o față a secțiunii de tablă cu suprafața $A_T=15 \times 100 = 1500 \text{ cm}^2 = 0.15 \text{ m}^2$. Pentru protecția celeilalte părți a secțiunii de tablă, s-a optat pentru tratarea chimică cu email universal și lipirea acesteia pe suportul din plexiglas (2), de grosime $g_{PL}^1=0.2\text{cm}$, lungime $L_{PL}=103\text{cm}$ și respectiv lățime $l_{PL}=22\text{cm}$. Așa cum rezultă din figura de prezentare, corpului comun ST/PL i s-au atașat, pe laterale, două suporturi din PVC (3) de lungime $L_{S\text{ PVC}}=105\text{cm}$ și lățime $l_{S\text{ PVC}}=7 \text{ cm}$. Secțiunea de tablă neagră a fost astfel menținută în plan vertical cu ajutorul celor două suporturi din PVC. În ce privește alimentarea cu apă, a curgerii pe placa plană verticală din oțel, aceasta s-a realizat cu ajutorul a două conducte flexibile (4) de diametru $D_{C1\text{ AD}}^2=D_{C2\text{ AD}}^3=1 \text{ cm}$ și de lungime $L_{C1}=L_{C2}=150 \text{ cm}$, prevăzute la capete cu duze de sticlă (5). Cele două conducte sunt susținute de brațe mobile (6), atașate la rândul lor pe două stative (7).

¹ PL= plexiglas

² DCAD = diametru conductă apă distilată

³ DCAD = diametru conductă apă distilată

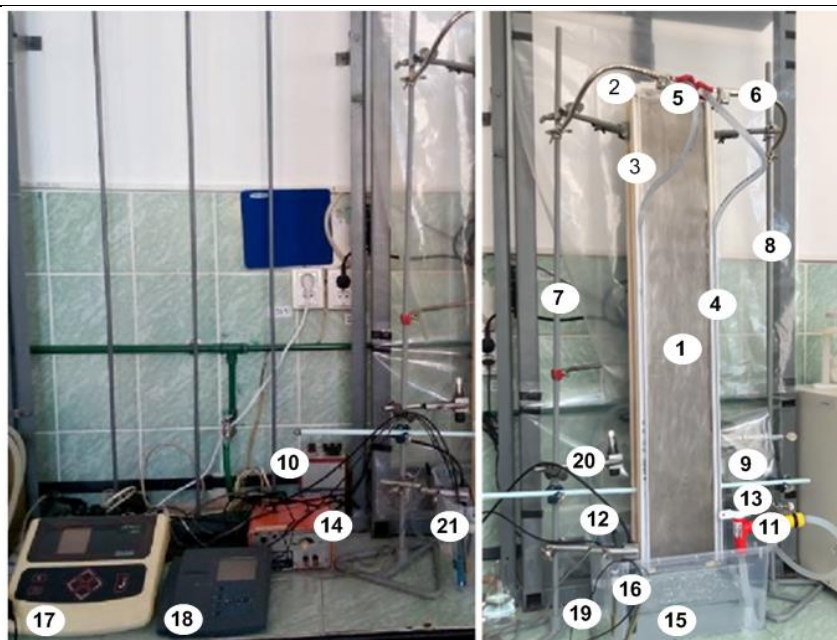


Figura 5. 1 Schema reală a instalației experimentale de laborator din imagine

Debitele de apă ce alimentează curgerea în film pot avea valori diferite, aici avându-se în vedere a se lucra cu $G_{V I AD} = 0.4$ L/min, $G_{V II AD} = 0.9$ L/min respectiv $G_{V III AD} = 1.9$ L/min. În fiecare caz de debit s-a constatat crearea un film uniform, format pe întreaga suprafață de studiu a secțiunii de tablă neagră de oțel, pe care se are în vedere simularea coroziunii în film, așa cum se formează acesta din precipitații în mediul natural. În ce privește duratele de lucru prin curgerea debitelor menționate pe secțiunea de tablă s-au avut în vedere valori între 180 și 360 minute ($T_{Op I-5 G_{VI}} = 180-360$ min) pentru o perioadă întinsă de timp ($T_{Op/zi}$ (timp operare pe zi) între 24 și 72 ore). Alimentarea continuă cu apă pe secțiunea de tablă neagră s-a realizat cu ajutorul unei pompe⁴ (9), alimentată cu curent electric de un transformator (10), alimentat la rândul lui la 220 V. Operarea la debitele selectate s-a realizat utilizând un robinet de reglaj (11), montat la aspirația pompei (pompa Pandora este o pompa peristaltică). Alimentarea pe cele două conducte, cu debite de valori egale, s-a realizat prin montarea la ieșirea din pompă a unei conducte de 50 cm la care s-a atașat spliterul (12). Pentru ca în vasul de recirculare să fie mediu omogen (amestecare perfectă), cât și să se realizeze aici o bună aerare (oxigenare) a apei recirculate, s-a realizat amestecarea continuă cu un sistem de agitare de laborator compus din motor (13) alimentat cu un curent alternativ, cu dispozitiv de agitare și sistem de alimentare electrică cu reglarea tensiunii Agituvar (14). Alimentarea filmului continuu cu apă distilată pe toată lățimea și lungimea întregii secțiuni de tablă de oțel s-a realizat recirculând, din vasul de alimentare (15), cu ajutorul pompei, întregul volum de apă distilată. Volumul de apă în vas a fost fixat la valoarea $V_{AD} = 5$ L. Așa cum s-a arătat în vasul de alimentare are loc acumularea ionilor de Fe ce nu participă la formarea locală (la locul pilei de coroziune) a acumulării de rugină. Această acumulare de ioni în apa recirculată poate fi urmărită conductometric și prin analiză spectrofotometrică. Prin urmare în vasul de alimentare au fost montați, în contact permanent cu apa supusă recirculării, 2 senzori de conductivitate, unul dintre ei (16) conectat la un conductometru Jenway 330 (17)⁵ și un al doilea (18) conectat la un conductometru INOLAB WTW (19)⁶. Conductometrul Jenway are și un senzor cuplat pentru măsurarea temperaturii (20). Pentru a cunoaște starea de temperatură și de umiditate a aerului extern s-a adus în dotarea instalației un senzor suplimentar de umiditate aer, temperatura aer și de dew point (punct de rouă) aer (22). Astfel, pe durata expunerii plăcii de tablă la alimentarea continuă cu apă distilată, s-au efectuat măsurători la intervale de 15 min (Tab. 2.2) a conductivității, a temperaturii mediului extern, a temperaturii apei, a temperaturii și temperaturii

⁴ Pompă de apă Pandora, 12 V, 2.2 A, 5.1 L/min., 5.5 bar.

⁵ Pentru aprecierea conținutului de ioni ai apei de proces în mV.

⁶ Pentru măsurare în $\mu S/cm$ a conductivității apei de proces.

punctului de rouă a aerului. La intervale de timp de 60 min s-au prelevat 15 mL de probă din apa din bazinul de recirculare, astfel că aici să se determine concentrația de *Fe* total în mediul de coroziune.

Experimentele s-au desfășurat pe cicluri de mai multe zile, având în vedere ca parametru modificarea debitelor de alimentare pe suprafața de tablă cât și posibilitatea de a alege timpii de operare efectivă la coroziunea prin curgere în film. Mai este de adăugat că, deși nu s-a precizat, simularea coroziunii la curgerea în film prin ploaie acidă este ușor de realizat prin controlul compoziției apei din rezervorul de recirculare. Un exemplu de colectare de date se regăsește în Tab. 5.3.

Tab. 5.3 Valori ale parametrilor de proces la debutul primului experiment

Debitul de alimentare $G_{V_{IAD}} = 1.9 \text{ L/min}$										
Nr crt	Interval masuratori [min]	Interval colectare probe [min]	Nr prob	Timp de operare	Pres atm [mm/Hg]	Temp mediu [C]	Temp apa [C]	Cond.elec. [$\mu\text{S/cm}$]	Continut ioni [mV]	
Ziua I										
0	0	n/a	n/a	[min]	758.31	27.7	27.9	105.4	415	

Starea suprafeței de tablă la inițierea procesului de coroziune prin curgere în film se observă în Figura 5.4. Se observă aspectul nealterat al suprafeței de tablă atunci când procesul începe cu apa demineralizată cu valoarea conductivității electrice $\sigma_{AD \ 0 \ G_{V \ I}} = 105 \ \mu\text{S/cm}$ (la conductometrul Inolab) respectiv $\sigma_{AD \ 0 \ G_{V \ I}} = 415 \ \text{mV}$ (la ionometrul Jenway) la temperaturile $t_{med \ atm} = 27.7 \ ^\circ\text{C}$ și $t_{AD} = 27.9 \ ^\circ\text{C}$ și la presiunea atmosferică $p_{atm} = 758.31 \ \text{mm/Hg}$.



Fig. 5.4 Stadiu inițial la debutul experimentului: a)-secțiunea de tablă neagră de oțel fără coroziune; b)-vârf zona duze, inițial; c)-bazin de alimentare inițial.

În Fig. 5.5. se observă starea suprafeței de tablă expusă la curgerea în film la 30 și respectiv 60 minute, cu prezența unor zone alterate pe tablă concomitent cu atingerea valorilor măsurate. Se adaugă că la starea observată valorile din măsuratori corespunzătoare acestui timp de operare au fost $\sigma_{AD \ 0 \ G_{V \ I}} = 122.9 \ \mu\text{S/cm}$, respectiv $\sigma_{AD \ 0 \ G_{V \ I}} = 554 \ \text{mV}$, la temperaturile $t_{med \ atm} = 26.9 \ ^\circ\text{C}$ și $t_{AD} = 27.1 \ ^\circ\text{C}$ și la presiunea atmosferică $p_{atm} = 758.31 \ \text{mm/Hg}$.

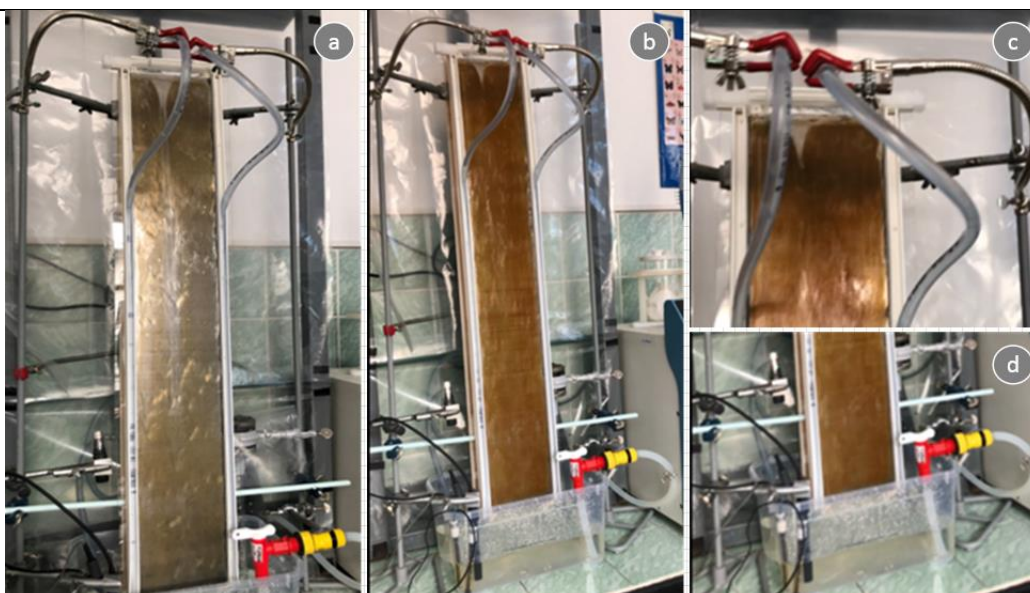


Fig. 5.5 Stadiul experimental după 30-60 min: a) suprafața de tablă neagră de oțel după 30 min; b) suprafața de tablă neagră de oțel după 60 min; c) zona mijloc după 60 min;

La mijlocul ciclului I experimental, este evident gradul de avansare al coroziunii secțiunii de tablă (Figura 5.7.), exprimată simultan, cantitativ, prin valori mai ridicate ale conductivității, de $\sigma_{AD\ 46\ Gv\ I}=153\ \mu\text{S}/\text{cm}$ (respectiv a concentrației de *Fe* total în mediul de coroziune).

Finalul ciclului, este caracterizat de valorile ridicate ale conductivității, de $\sigma_{AD\ 104\ Gv\ I}=170\ \mu\text{S}/\text{cm}$, respectiv $\sigma_{AD\ 104\ Gv\ I}=270\ \text{mV}$ (Tabelul 5.6.), fapt ce atestă clar acumularea de ioni de *Fe*, hidroxil, bicarbonat și carbonat în mediul (apa) de coroziune. Tot astfel prezentăm și valorile parametrilor înregistrate de *data logger* (Figura 5.8), cu $UR_{104\ Gv\ I}=56.4\%$ pentru umiditatea relativă, $t_{S104}=25\ ^\circ\text{C}$, pentru temperatura de sistem, respectiv $t_{PR104\ Gv\ I}=32.5\ ^\circ\text{C}$, pentru temperatura punctului de rouă ce caracterizează *per ansamblu* stadiul coroziunii suprafeței de tablă de oțel (Figura 5.9), după expunerea pe o durată de 1440 min.



Figura 5.7. Stadiul coroziunii pe suprafața de tablă neagră de oțel în ziua III de studiu experimental

Debitul de alimentare $G_{V_{IAD}} = 1.9 \text{ L/min}$										
Nr crt	Interval masuratori [min]	Interval colectare probe [min]	Nr proba	Timp de operare	Pres atm [mm/Hg]	Temp mediu [C]	Temp apa [C]	Conductivitate [$\mu\text{S/cm}$]	Conductivitate [mV]	
Ziua V										
88	0	n/a	n/a	n/a	n/a	744	25.5	25.9	175.1	250
89	15	1260	1	Top5 G v I	60	744.00	26.1	26.1	173.70	248.00
90	30					744.00	26.0	26.0	173.60	250.00
91	45					744.00	26.0	26.0	174.00	255.00
92	60					744.00	26.0	26.0	174.60	258.00
93	75	1320	2		120	744.00	25.9	25.8	174.90	258.00
94	90					744.00	25.9	26.0	175.50	260.00
95	105					744.00	26.0	25.8	175.80	265.00
96	120					744.00	26.1	26.1	173.70	261.00
97	135	1380	3		180	744.00	26.1	26.1	174.30	264.00
98	150					744.00	26.1	26.1	174.90	266.00
99	165			744.00		26.1	26.1	175.40	267.00	
100	180			744.00		26.1	26.0	176.00	268.00	
101	195	1440	4	240	744.00	26.1	25.9	176.20	269.00	
102	210				744.00	26.1	26.0	177.00	267.00	
103	225				744.00	26.1	26.0	177.40	267.00	
104	240				744.00	26.1	26.0	178.00	270.00	



Figura 5. 9 Stadiul coroziunii pe secțiunea de tablă neagră de oțel în ziua V de studiu experimental

La final de subcapitol 5.2 sunt prezentate, suplimentar, imagini din diferite stadii experimentale.



Figura 5. 15 Stadiul coroziunii în cercetarea experimentală

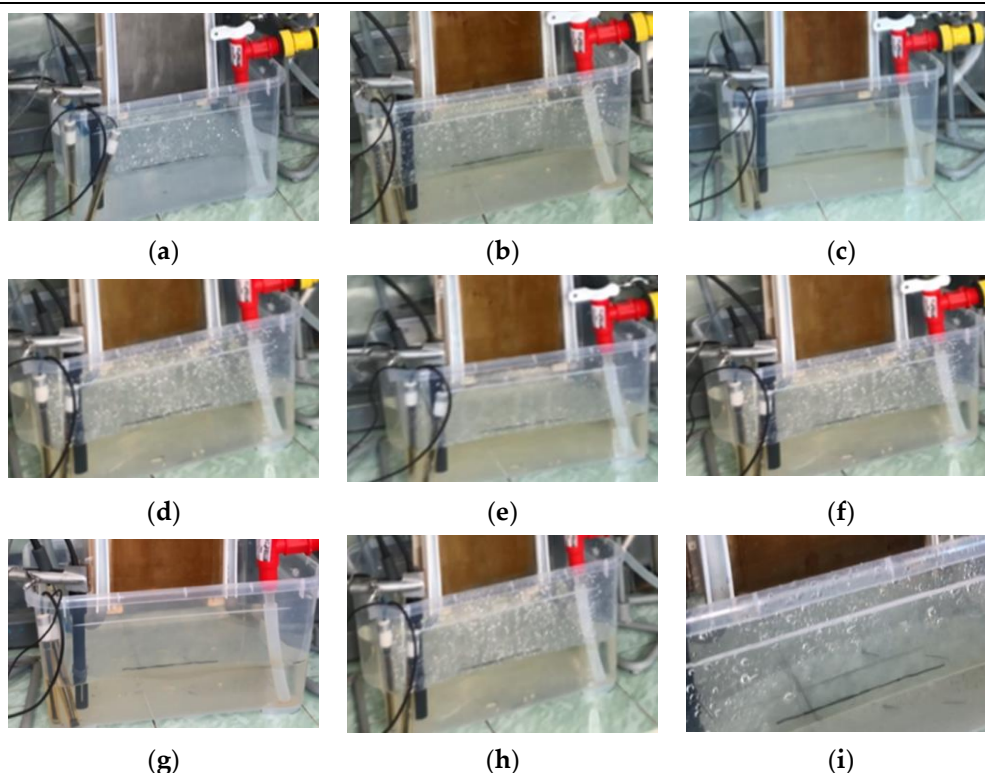


Figura 5. 15 Stadii ale mediului de coroziune în cercetarea experimentală coroziunii: a) inițial; b) - i) cu mediu recirculat pe tabla aflată în etape de coroziune

La subcapitolul 5.3 au fost prezentate investigarea experimentală și modelarea coroziunii la curgerea în film, similar modului în care rezultatele au fost publicate în revista *Metals*. La *Abstract* s-a arătat că monitorizarea experimentală a dinamicii coroziunii la curgerea în film a fost realizată folosind un model pilot de laborator și că modelul matematic al cazului ia în considerare transferul de oxigen prin filmul lichid, care curge pe suprafața plăcii în coroziune, unde au loc procesele chimice de suprafață caracteristice anume dizolvarea Fe , oxidarea Fe^{2+} la Fe^{3+} și respectiv formarea depunerilor de suprafață. Calculul coeficienților de corelație pentru constanta aparentă a vitezei de reacție la suprafață și factorii de proces au arătat că aceștia se corelează puternic și non-liniar cu numărul *Reynolds* (Re) pentru curgerea în film, cu durata cumulată a curgerii și cu timpul de așteptare cumulată al experimentelor. Folosind dinamica rezistenței la transferul de oxigen prin filmul de rugină și dinamica grosimii acestuia, rezultată din fluxul specific de depunere a ruginii, a fost exprimat coeficientul de difuziune efectivă a oxigenului prin filmul de rugină format pe placă.

Se specifică mai departe cum apare *coroziunea în film*, în timpul ploii, când se formează un film de apă ce curge pe suprafața metalului într-un flux descendent. Acest film controlează transferul de oxigen din aer la suprafața solidă, unde are loc dizolvarea chimică (electrochimică) a metalului. Este un proces complex de difuzie, transfer de masă și reacție chimică în care oxigenul este specia difuzabilă, în timp ce speciile reactive sunt, la suprafața metalică, apa, oxigenul și metalul.

Figura 5.2 caută să arate importanța cercetării și prezintă (partea dreaptă) în același timp câteva din procedurile curente de protecție a suprafețelor împotriva coroziunii de orice fel nu doar a celei având mediul atmosferic ca sursă de specii reactive la suprafață.

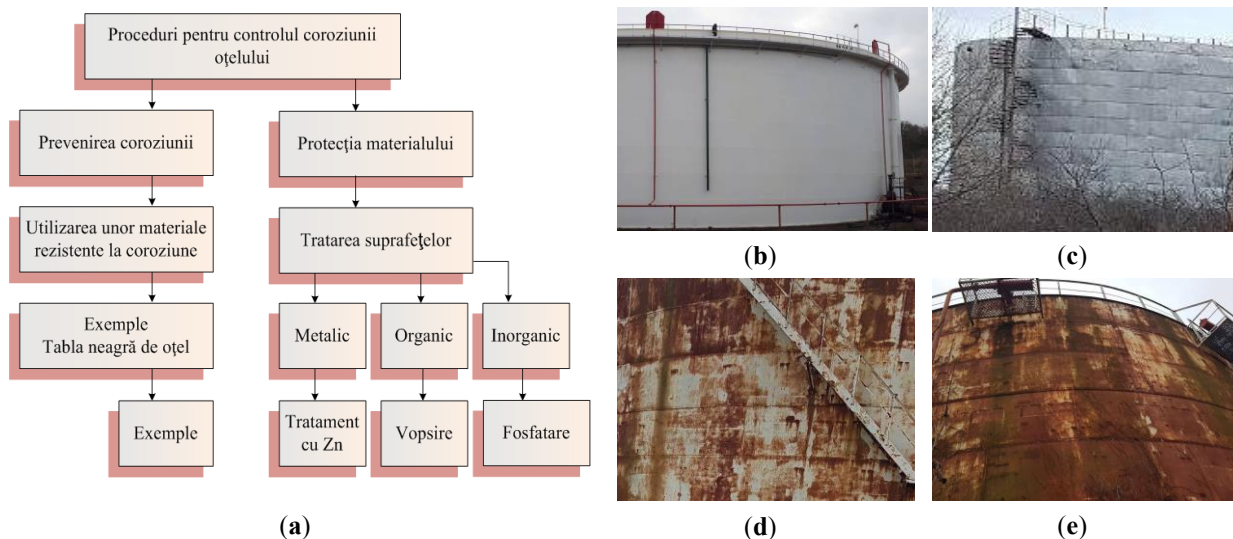


Figura 5. 2 Proceduri pentru controlul coroziunii oțelului și rezultatele coroziunii necontrolate în film și în picături pentru rezervoare de la un terminal de ulei: (a) etapele controlului coroziunii; (b, c) rezervoare la începutul utilizării; (d, e) rezervoare după ani de utilizare.

În Figura 5.3, unde sunt prezentate procesele elementare caracteristice coroziunii într-o picătură de apă, observăm:

1. Un proces electrochimic, care identifică un centru (site) anodic și unul catodic, între care are loc transferul de electroni, datorită reacțiilor catodice și anodice corespunzătoare;
2. Un proces de transfer de masă, prin care oxigenul ajunge în faza lichidă ($O_{2(g)} \rightarrow O_{2(l)}$), pentru a menține procesul catodic și anodic;
3. Un proces de reacție chimică, parțial dependent de O_2 , care duce la formarea de rugină pe suprafața oțelului ($Fe^{2+} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2$, $2Fe(OH)_2 + \frac{1}{2}O_2 + H_2O \rightarrow 2Fe(OH)_3$).

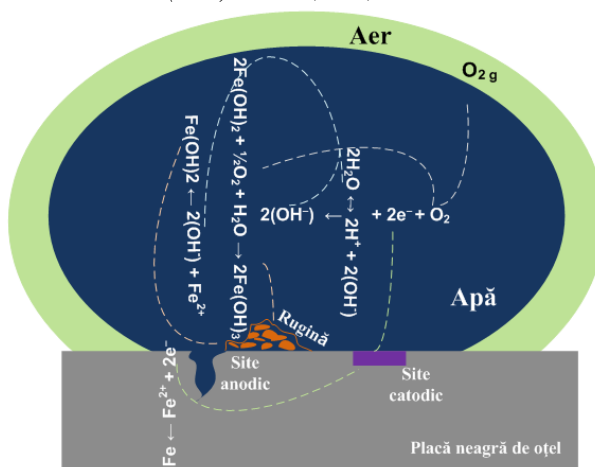
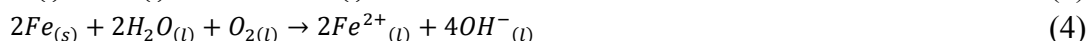


Figura 5. 3 Procese fizice și chimice la coroziunea atmosferică a oțelului într-o picătură de apă

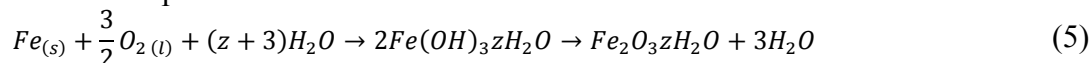
Dacă ionizarea apei este exprimată ca fiind un generator de ioni de hidrogen (H^+), așa cum este indicat în Ecuția (1), se poate utiliza astfel reacția anodică (dizolvarea metalului) sub forma Ecuției (2) și reacția catodică sub forma Ecuției (3). Prin însumarea lor se obține Ecuția (4).



Din punctul de vedere al ingineriei chimice, Ecuția (4) exprimă o reacție solid-lichid, unde este evident că reacția în sine (suma Ecuțiilor (2) și (3)) are loc în centri activi, așa cum se întâmplă în cataliză eterogenă. În acest caz, fiecare centru de reacție este format din componente

anodice și catodice. O consecință a acestei considerații este că acest caz poate fi tratat cinetic cu metodele specifice reacțiilor solid-lichid eterogene.

În Ecuația (4), cinetica procesului depinde de concentrația de oxigen din lichid. Acest lucru este puternic influențat de transferul de oxigen de la gaz la lichid și de acolo la partea catodică a locului de coroziune. Acum, trebuie adăugat că procesul eterogen amintit se află, după oxigen, și sub influența formării locale a punctelor (centrelor) de rugină. Acest lucru ar putea fi asociat cu fiecare centru de coroziune, așa cum este arătat de reacția eterogenă prezentată în Ecuația (5). Din Ecuația (4), la care se adaugă oxidarea Fe^{2+} la Fe^{3+} și precipitarea oxidului metalic, rezultă care sunt procesele care au loc în afara sau în vecinătatea locului de coroziune.



La subcapitolul 5.3.2. sunt prezentate instalația experimentală și modul de lucru, iar în Tab. 5.6 regăsim compoziția tablei de oțel utilizată în cercetarea experimentală a coroziunii în film (conform datelor producătorului).

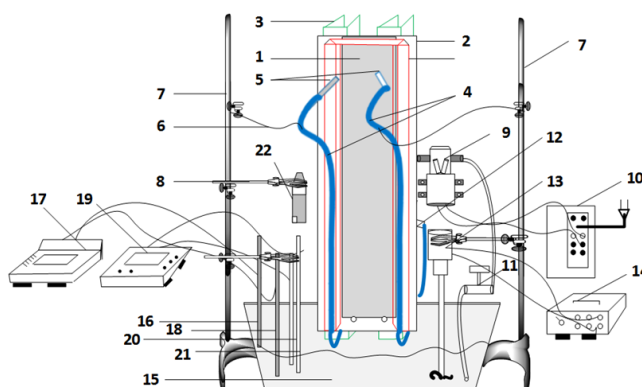


Figura 5. 4 Schema instalației experimentale de laborator: 1 - suprafață din tablă neagră de oțel; 2 - suport plexiglas; 3 - suporturi PVC; conducte alimentare; 5 - duze alimentare; 6-brațe mobile susținere conducte; 7 - stative; 8 - cleme stative; 9 - pompă apă; 10 - transformator curent 12 V; 11 - robinet reglaj debit; 12 - splitter conducte; 14 - Agituar, alimentare electrică motor sistem agitare; 15-bazin alimentare și recirculare; 16-senzor conductivitate mV; 17 - conductometru I; 18 - senzor conductivitate $\mu S/cm$; 19 - conductometru II; 20 - senzor temperatură; 21 - senzor pH; 22 - data logger RH, DP, T.

Tabelul 5. 1 Compoziția tablei negre de oțel utilizată în cercetarea experimentală a coroziunii în film (conform producătorului).

Element	Compoziție (wt%)
Mangan (Mn)	0.166
Fosfor (P)	0.028
Sulf (S)	0.028
Carbon (C)	0.206
Crom (Cr)	0.078
Molibden (Mo)	0.114
Vanadiu (V)	0.003
Siliciu (Si)	0.004
Cupru (Cu)	0.082
Nichel (Ni)	0.088
Titan (Ti)	0.004
Fier (Fe)	0.199

S-a arătat în continuare că dinamica fluxului de fier îndepărtat de pe suprafață (N_{Fe}), pentru două măsurători consecutive, poate fi calculat. S-a utilizat astfel Ecuația (6), unde c_{Ferzi} și $c_{Ferzi+1}$ sunt concentrațiile de fier ale mediului de coroziune la momentele corespunzătoare (τ_i și τ_{i+1}), iar H și l sunt înălțimea și lățimea filmului lichid pe placa de coroziune.

$$N_{Fe\ i} = \frac{V_l(c_{Fe\ rzi+1} - c_{Ferzi})}{H\ l(\tau_{i+1} - \tau_i)} \quad (\text{Ec. 6})$$

Tabelul 5. 2 Condițiile de mediu și date de intrare pentru investigarea experimentală a coroziunii oțelului în curgerea filmului de apă.

Exp. Nr.	$Re_b \delta,$ $w_{max} w,$ G_m	pH	t_l °C	t_a °C	RH_a %	τ_d days	τ_e min	c_{elrx0} μS/cm	$c_{Fe\ rzi0}$ mg/L
1	844.4	6.9	27.1	26.9	48.3	-	180	106	0
2	4.311×10^{-4} m	6.8	25.5	26.1	52.3	6	360	139	87
3	0.929 m/s	6.8	26.5	26.4	33.8	6	360	151	140
4	0.619 m/s	6.9	25.1	25.4	39.5	10	360	162	187
5	1.9 kg/min	6.7	22.9	23.6	58.4	8	240	175	242
6	400	6.7	23.7	23.9	43.7	25	170	97	0
7	3.361×10^{-4} m	6.9	22.5	23.1	41.5	15	300	103	6
8	0.567 m/s	6.9	21.3	21.7	53.2	9	360	120	38
9	0.368 m/s	7	21.5	22.1	42.7	11	200	160	72
10	0.9 kg/min	7.2	20.9	21.9	39.5	19	300	184	90
11	177.8	6.6	19.8	22.5	37.6	27	180	83	0
12	2.578×10^{-4} m	6.9	20.5	21.9	35.5	14	360	89	2.4
13	0.332 m/s	6.9	20.8	21.6	55.1	14	300	95	5
14	0.221 m/s	7.1	20.9	21.7	49.7	14	360	99	10
15	0.4 kg/min	7.1	21.2	22.3	47.9	7	260	104	15

(pH) apa de coroziune; (G_m) debit masic; (t_l) temperatura apei de coroziune; (t_a) temperatura mediului aerului; (RH_a) umiditatea relativă a aerului; (τ_d) timpul de la ultimul experiment; (τ_e) timpul experimentului activ; (c_{elrx0}) conductivitate electrică inițială a apei de coroziune; ($c_{Fe\ rzi0}$) conținutul inițial de fier al apei de coroziune din vasul cu mediul de coroziune.

La subcapitolul 5.3.2.2. a fost prezentată modelarea matematică.

În ce privește valorificarea măsurătorilor experimentale, problema de modelare constă în găsirea unui set coerent de relații care exprimă dinamica concentrației, $c_{Ferzi(\tau)}$, și deci implicit dinamica evoluției coroziunii pe placă, pe care curge mediul de coroziune în film (N_{Fe}) în Ecuația (6)). Figura 5.7 introduce grafic descrierea modelului fizic care este considerat aici din punctul de vedere al transportului, transferului și conservării speciei oxigen (O_2), fără de care nu poate avea loc evoluția coroziunii. Figura 5.7 descrie doar o parte a fenomenului de coroziune de pe placa aflată sub coroziune. Astfel, vedem cum mediul de coroziune vine din rezervor pe suprafața de coroziune, cu concentrația de oxigen $c_{O_2rz(\tau)}$ și curge ca un piston cu viteza w într-un film de grosime δ . Acest fapt corespunde situației în care curgerea pe placa plană este considerată a fi simplificată, prin faptul că este de tip piston cu viteza medie w , care în curgere laminară este $2/3$

din viteza maximă de suprafață (w_{max}). Datorită evoluției coroziunii, la poziția curentă x de-a lungul suprafeței de coroziune concentrația de oxigen scade la valoarea medie curentă (c_{O_2}). Pentru volumul de control situat între x și $x + dx$ există alimentare cu oxigen cu fluxul N_{O_2} și consum de oxigen datorat reacției de suprafață evoluează cu viteza specifică de suprafață, V_{rsO_2} .

Aici, consumul de oxigen determină:

1. Îndepărtarea fierului de pe suprafața metalului, ca urmare a reacției de suprafață;
2. Formarea crustei de oxid de fier hidrat $Fe_2O_3 \cdot H_2O$;
3. Eliberarea ionilor de Fe în mediul de coroziune.

Legat de volumul de control, procesele menționate fac concentrația oxigenului la ieșirea din volumul de control sa fie $c_{O_2} - dc_{O_2}$. Pentru volumul de control considerat, bilanțul oxigenului în regim nestaționar are forma generală a Ecuției (7). Aceasta este transcrisă într-o expresie analitică prin Ecuția (8). Ecuția (9), care exprimă dinamica completă a concentrației de oxigen lângă suprafața supusă coroziunii, rezultă din împărțirea Ecuției (8) la mărimea volumului de control ($l \delta dx$).

$$\left(\begin{array}{c} \text{Debitul de oxigen} \\ \text{acumulat in v.c} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{Debitul de oxigen ce} \\ \text{iese din v.c} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{Debitul de oxigen ce vine} \\ \text{si respectiv pleaca din v.c} \end{array} \right) \quad (7)$$

$$l \delta dx \frac{\partial c_{O_2}}{\partial \tau} = w l \delta (c_{O_2} - dc_{O_2}) - V_{rsO_2} l dx - w l \delta c_{O_2} + N_{O_2} l dx \quad (8)$$

$$\frac{\partial c_{O_2}}{\partial \tau} + w \frac{\partial c_{O_2}}{\partial x} = \frac{1}{\delta} (N_{O_2} - V_{rsO_2}) \quad (9)$$

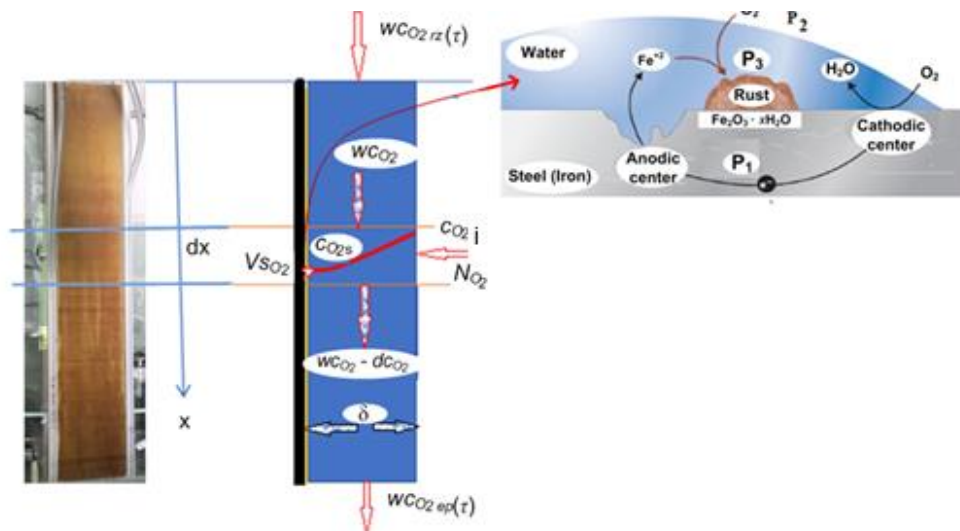


Figura 5.5 Modelul de coroziune cu curgere verticală a filmului pentru placa de oțel neagră (bilanțul O_2 , la începutul coroziunii; P_1 - transferul electronilor între punctele anodic și catodic, P_2 - absorbția oxigenului, P_3 - producția de rugină).

O adăugare la Ecuția (8) ia în considerare curgerea inversă, care apare din cauza rugozității suprafeței sau formării de microunde de curgere. Se caracterizează fenomenologic această situație ca având o curgere cu dispersie axială, fluxul de specie astfel transportată având ca mărime de caracterizare coeficientul de amestecare axială D_L . Completarea Ecuției (9) formează Ecuția (10). Această formă mai trebuie completată, după cum se arată mai jos, luând în considerare consumul de oxigen prin oxidarea ionilor Fe^{2+} .

$$\frac{\partial c_{O_2}}{\partial \tau} + w \frac{\partial c_{O_2}}{\partial x} = D_L \frac{\partial^2 c_{O_2}}{\partial x^2} + \frac{1}{\delta} (N_{O_2} - V_{rsO_2}) \quad (10)$$

Ecuția (10) necesită modele sau expresii de calcul pentru δ , w_{max} , w , D_L , N_{O_2} și V_{rsO_2} .

Când debitul masic este impus de grosimea filmului (Ecuția (11)), viteza maximă superficială (Ecuția (12)) și viteza medie în film (Ecuția (13)) sunt exprimate, prin analogie cu curgerea laminară pe o placă verticală [20, 21]. Aici η este viscozitatea apei de coroziune, g este accelerația gravitațională și ρ este densitatea apei de coroziune.

$$\delta = \sqrt[3]{\frac{3\eta G_m}{\rho^2 g l}} \quad (11)$$

$$w_{max} = \frac{\delta^2 g \rho}{2\eta} \quad (12)$$

$$w = \frac{2}{3} w_{max} = \frac{\delta^2 g \rho}{3\eta} \quad (13)$$

Fluxul de oxigen ce trece prin film spre suprafața în coroziune este dat de Ecuația (14), cu coeficientul de transfer de masă exprimat în Ecuațiile (15) și (16), ca valoare medie, conform teoriei penetrării [22] sau conform modelului Johnstone și Pigford [23].

$$N_{O_2} = k_l (c_{O_2i} - c_{O_2s}) \quad (14)$$

$$k_l = 2 \sqrt{\frac{D_{O_2} w_{max}}{\pi H}} \quad (15)$$

$$k_l = 3.41 \frac{D_{O_2}}{\delta} \quad (16)$$

Observațiile experimentale au condus la concluzia că apariția și dezvoltarea centrilor de coroziune urmează o evoluție atât în timp, cât și pe direcția axei x . De fapt, fracția maximă de suprafață ocupată de crustă (ϵ_{max}) se obține după un timp suficient de la începutul coroziunii în film. Astfel, viteza de reacție la suprafață, $\text{kg}_{O_2}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$, este exprimată prin Ecuația (17), unde α este o constantă dimensională T^{-1} , iar funcția $f(x, \tau)$ din Ecuația (18) încearcă să descrie acoperirea centrelor de coroziune de-a lungul axei x . De asemenea, trebuie remarcat că în expresia cinetică, constanta vitezei de reacție la suprafață (k) are dimensiunea LT^{-1} , adică dimensiunea unui coeficient de transfer de masă.

$$V_{sO_2}(x, \tau) = (1 - e^{-\alpha\tau}) f(x) \epsilon_{max} k_{rs} c_{O_2s} \quad (17)$$

$$f(x) = \begin{cases} 1 + \frac{x}{L} - \left(\frac{x}{L}\right)^2, & 1 - e^{-\alpha\tau} < 0.98 \\ 1, & 1 - e^{-\alpha\tau} \geq 0.98 \end{cases} \quad (18)$$

Fluxul fierului dizolvat, în poziția x și timpul τ , devine exprimabil în baza stoichiometriei reacției chimice (4). Acesta este dat de Ecuația (19). Stoichiometria din reacția chimică (5) arată cum putem stabili fluxul de depunere de hidroxid feric hidrat prin Ecuația (20), care este de fapt fluxul care arată dezvoltarea ruginii ($Fe_2O_3 \cdot H_2O$). În Ecuația (20), gradul de oxidare a Fe^{2+} (η_{rox}) este un parametru de proces.

$$N_{Fe}(x, \tau) = \frac{4 V_{sO_2}(x, \tau)}{3 M_{O_2}} M_{Fe} \quad (19)$$

$$N_{Fe(OH)_3}(x, \tau) = \eta_{rox} N_{Fe}(x, \tau) \frac{M_{Fe(OH)_3 \cdot 3H_2O}}{M_{Fe}} \quad (20)$$

Pentru a determina modul în care ionii de fier ajung în apa de coroziune (mediul de coroziune), trebuie verificat dacă aceștia ($\text{pH} = 6.9-7.2$, $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$) pot reacționa astfel ca ionii Fe^{2+} să treacă la ioni Fe^{3+} . Plecăm astfel de la faptul că $Fe(OH)_3$ are, la 291 K, o valoare a produsului de solubilitate $P_s = 131 \times 10^{-36}$. Conform acestei valori a P_s , rezultă că din orice locație de pe suprafața de coroziune, unde este $Fe(OH)_3 \cdot zH_2O$ (de fapt $Fe_2O_3 \cdot zH_2O$), concentrația ionilor de fier trivalenți pe suprafața de coroziune se calculează conform exprimărilor din Ecuațiile (21)–(24).



$$c_{OH} = 3c_{Fe3} \quad (22)$$

$$P_s = (c_{Fe3})(c_{OH})^3 = 27(c_{Fe3})^4 \quad (23)$$

$$c_{Fe3} = \left(\frac{P_s}{27}\right)^{0.25} = \left(\frac{1.1 \times 10^{-36}}{27}\right)^{0.25} = 4.5 \times 10^{-10} \frac{moli}{L} = 2.62 \times 10^{-8} g/L \quad (24)$$

Această valoare $2.62 \times 10^{-8} g/L$ a c_{Fe3} , duce la o valoare a fluxului de transfer specific către mediul de coroziune în jur de $2,62 \times 10^{-13} kg_{Fe3}/(m^2 \cdot s)$. Această concentrație scăzută de Fe^{3+} în mediul de coroziune nu poate suporta creșterea puternică a conductibilității sale electrice respectiv a concentrației fierului total în acesta. Pentru o suprafață de coroziune de $0.15 m^2$ și $5 L$ de apă recirculată, debitul ionilor de Fe^{3+} care pleacă de la placă ajunge la $3.93 \times 10^{-14} kg_{Fe3}/s$ iar durata de obținere a concentrației de precipitare a Fe^{3+} în mediul de coroziune este $\tau_p = (V_{c_{Fe3}})/(3.93 \times 10^{-14}) = 3.325 \times 10^3 s$. Observațiile noastre au arătat că acest timp de apariție a $Fe(OH)_3$ în mediul recirculat este mai scurt, nedepășind $2000 s$. Explicația constă în oxidarea ionilor Fe^{2+} , eliberați prin coroziune, care ajung în acest mediu. Conform Ecuției (20), putem scrie că fluxul specific de Fe^{2+} care ajunge în mediul de coroziune poate fi exprimat prin Ecuția (25). În mediul de coroziune, unde există oxigen, Fe^{2+} este oxidat, așa cum se arată în Ecuția (26), la Fe^{3+} care apoi precipită ca $Fe(OH)_3$.

$$N_{Fe2}(x, \tau) = (1 - \eta_{rox})N_{Fe}(x, \tau) \quad (25)$$



Cinetica oxidării omogene în apă a Fe^{2+} la Fe^{3+} este exprimată [24-26] sub forma Ecuției (27). Aici, P_{O_2} este presiunea parțială a oxigenului din aer la interfața aer/apă și c_{OH^-} și c_{Fe2+} sunt concentrațiile corespunzătoare de ioni din apă. Dacă luăm în considerare presiunea parțială a aerului O_2 din atmosferă, o temperatură de $25^\circ C$, un interval de pH de $6.5-7.5$ și concentrațiile ionilor exprimate în mol/L, atunci constanta cinetică k_{ox} are valoarea $3.33 \times 10^{11} L/(atm \cdot mol \cdot s)$.

$$-\frac{dc_{Fe2+}}{d\tau} = k_{ox}c_{Fe2+}(c_{OH^-})^2P_{O_2} \quad (27)$$

Dacă mediul de coroziune conține și alți ioni importanți, precum Na^+ și Cl^- (cazuri de coroziune în apă ușor salină), sau chiar diferiți, atunci trebuie identificate și procesele elementare care accelerează coroziunea și, ținând cont de acest lucru, completări la Ecuțiile (19) și (28) trebuie apoi făcute în consecință (nu este cazul pentru prezenta cercetare experimentală). În cazul de față, exprimând c_{OH^-} din produsul ionic al apei (Ecuția (22)), vom avea, la $25^\circ C$, presiunea atmosferică, iar $pH = 7$, o valoare pentru c_{OH^-} de $10^{-7} mol/L$. Acum, luând $P_{O_2} = 0.21 atm$, Ecuția (27) devine Ecuția (28), o relație cinetică de ordinul întâi în raport cu c_{Fe2+} , unde valoarea $15.76 \times 10^{-3} s^{-1}$ este pentru constanta de reacție k_{oxr} . Pentru a exprima c_{Fe2+} în kg_{Fe2+}/m^3 , partea dreaptă a expresiei este înmulțită cu masa moleculară a Fe .

$$-\frac{dc_{Fe2+}}{d\tau} = v_{rFe2+} = k_{oxr}c_{Fe2+} M_{Fe} \quad (28)$$

Datele de mai sus arată că bilanțul de O_2 trebuie completat, în raport cu volumul de control considerat în Figura 5.7, cu consumul de O_2 pentru oxidarea Fe^{2+} . Conform stoichiometriei reacției din Ecuția (26) și conform cineticii de oxidare a Fe^{2+} , evoluția consumului de oxigen în mediul de coroziune are expresia din Ecuția (29). Figura 5.8 prezintă completarea menționată și Ecuția (30) exprimă dinamica concentrației medii de oxigen din film la poziția x și timpul τ . Dacă se admite că precipitarea $Fe(OH)_3$ este rapidă, atunci nu vom avea Fe^{3+} în soluție peste $2.68 \times 10^{-8} g/L$ (vezi mai sus). Deci, în faza lichidă, avem atât ioni de Fe^{2+} , cât și microparticule de $Fe(OH)_3$ rezultate din oxidarea Fe^{2+} . În consecință, pentru volumul de control considerat, trebuie adăugat echilibrul acestor două specii. Figura 5.9 prezintă schema de bilanț diferențial nestaționar pentru Fe^{2+} și $Fe(OH)_3$.

$$v_{rO_2} = \frac{1}{4} v_{rFe2+} \frac{M_{O_2}}{M_{Fe}} \quad (29)$$

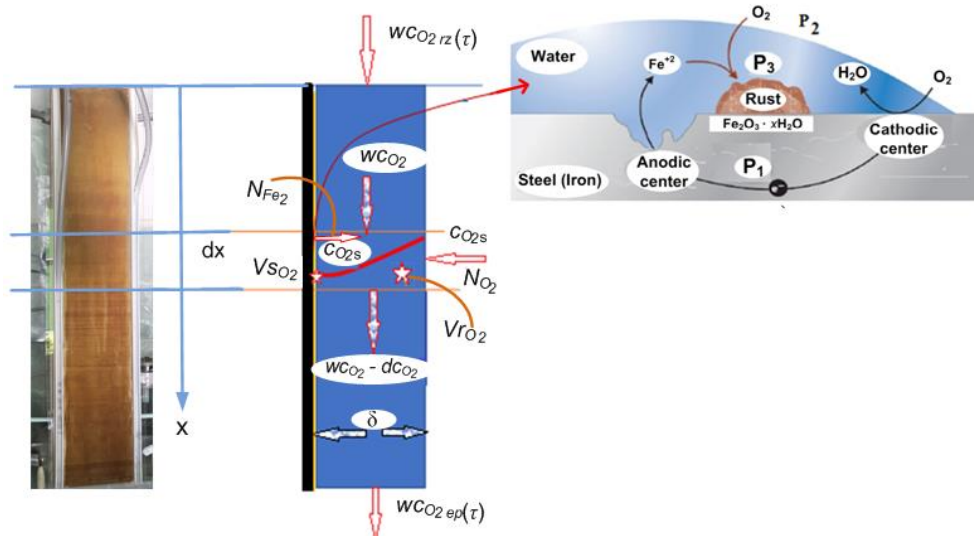


Figura 5. 6 Modelul de coroziune cu curgere verticală a filmului pentru placa de oțel (bilanțul complet al O_2 ; P_1 - transferul electronilor între punctele anodic și catodic, P_2 - absorbția oxigenului, P_3 - producția de rugină).

$$\frac{\partial c_{O_2}}{\partial \tau} + w \frac{\partial c_{O_2}}{\partial x} = D_L \frac{\partial^2 c_{O_2}}{\partial x^2} + \frac{1}{\delta} \left(N_{O_2} - V_{SO_2} - N_{Fe(OH)_3} \frac{M_{O_2}}{4M_{Fe(OH)_3 \cdot 3H_2O}} \right) - v_{rO_2} \quad (30)$$

Particularizarea Ecuției (7) pentru Fe^{2+} și respectiv $Fe(OH)_3$ conduce la ecuații cu derivate parțiale (Ecuțiile (31) și (32)), care exprimă dinamica concentrației acestor specii pe placa corodabilă. Și aici, s-a menținut prezența amestecării axiale pentru lichidul care curge, care determină fluxuri de amestecare axială pentru fiecare din cele două specii.

$$\frac{\partial c_{Fe^{2+}}}{\partial \tau} + w \frac{\partial c_{Fe^{2+}}}{\partial x} = D_L \frac{\partial^2 c_{Fe^{2+}}}{\partial x^2} + \frac{1}{\delta} N_{Fe^{2+}} - v_{rFe^{2+}} \quad (31)$$

$$-\frac{\partial c_{Fe(OH)_3}}{\partial \tau} + w \frac{\partial c_{Fe(OH)_3}}{\partial x} = D_L \frac{\partial^2 c_{Fe(OH)_3}}{\partial x^2} + \frac{M_{Fe(OH)_3}}{M_{Fe}} v_{rFe^{2+}} \quad (32)$$

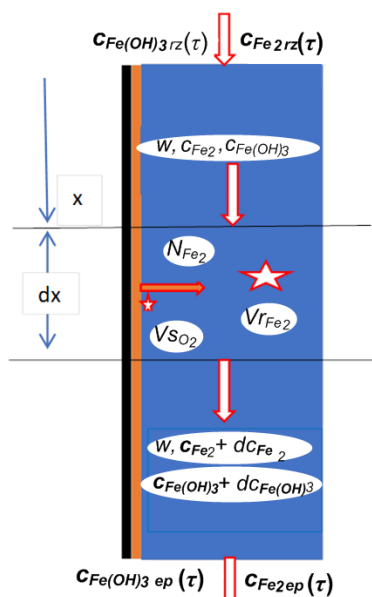


Figura 5. 7 Modelul de coroziune cu curgere verticală a filmului pentru plăci de oțel (bilanțul Fe^{2+} și $Fe(OH)_3$).

Modelul matematic general al procesului care are loc pe placă conține ecuații cu derivate parțiale (Ecuțiile (30)–(32)) cu relații explicative pentru viteza de reacție a consumului de

oxigen la suprafața de coroziune (V_{sO_2}), pentru fluxul specific de oxigen viteza la suprafața de coroziune (N_{O_2}), pentru viteza de reacție privind consumul de oxigen la oxidarea Fe^{2+} (v_{rO_2}), pentru debitul specific (fluxul) de Fe^{2+} care intră în lichid ($N_{Fe^{2+}}$) și pentru viteza de oxidare a Fe^{2+} în lichid ($v_{rFe^{2+}}$). Modelul poate fi particularizat prin atașarea la el a condițiilor de univocitate, exprimate în Ecuatiile (33)–(35).

$$\tau = 0, x \geq 0, c_{O_2} = c_{O_2i}, c_{Fe^{2+}} = 0, c_{Fe(OH)_3} = 0 \quad (33)$$

$$\begin{aligned} \tau > 0, \quad x = 0, \quad D_L \frac{dc_{O_2}}{dx} &= w(c_{O_2 r_z}(\tau) - c_{O_2 r_z \tau}), D_L \frac{dc_{Fe^{2+}}}{dx} \\ &= w(c_{Fe^{2+}}(\tau) - c_{Fe^{2+} r_z \tau}), D_L \frac{dc_{Fe(OH)_3}}{dx} \end{aligned} \quad (34)$$

$$\begin{aligned} &= w(c_{Fe(OH)_3}(\tau) - c_{Fe(OH)_3 r_z \tau}) \\ \tau > 0, \quad x = H, \quad \frac{dc_{O_2}}{dx} = 0, \frac{dc_{Fe^{2+}}}{dx} = 0, \quad \frac{dc_{Fe(OH)_3}}{dx} = 0 \end{aligned} \quad (35)$$

Trebuie specificat că Ecuția (34) exprimă condiția de univocitate a câmpului de concentrație pentru cei trei componenți a căror dinamică este dată de Ecuțiile (30)–(32) la intrarea apei pe placă. Modelul trebuie acum completat cu relații de legătură [24] între modelul de coroziune pentru placa plană și modelul de funcționare în regim nestaționar al proceselor chimice din rezervorul de recirculare a mediului de coroziune. Menționăm că aici are loc oxigenarea mediului de coroziune prin suprafața liberă a lichidului din vas. De asemenea, oxidarea Fe^{2+} continuă și, datorită acestei oxidări, generarea hidroxidului feric crește în intensitate.

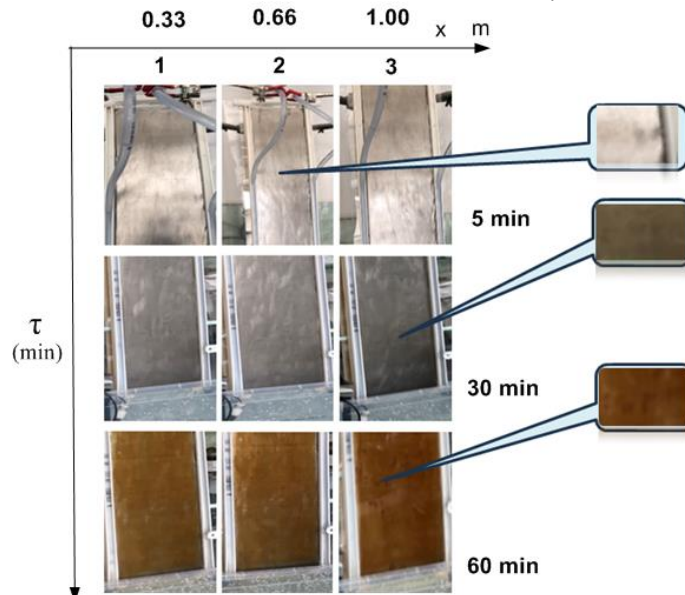


Figura 5. 8 Evoluția coroziunii în timp și spațiu la începutul procesului
 (1 - $x = (0 - 0.33 \text{ m})$, 2 - $x = (0.33 - 0.66 \text{ m})$, 3 - $x = (0.66 - 1 \text{ m})$).

Ecuțiile caracteristice proceselor din vasul de recirculare a mediului de coroziune sunt cele trei ecuații de bilanț în regim nestaționar pentru oxigen (Ecuția (36)), pentru ionii Fe^{2+} (Ecuția (37)) și pentru micro precipitatul de $Fe(OH)_3$ (Ecuția (38)). Pentru aceste ecuații diferențiale obișnuite, sunt utilizate condițiile inițiale date prin (39).

$$\frac{dc_{O_2 r_z}}{d\tau} = \frac{G_{vl}}{V_{rz}}(c_{O_2 ep} - c_{O_2 rz}) + \frac{S_{lb}}{V_{rz}}N_{O_2 rz} - \frac{1}{4}v_{rFe^{2+} rz} \frac{M_{O_2}}{M_{Fe}} \quad (36)$$

$$\frac{dc_{Fe^{2+} rz}}{d\tau} = \frac{G_{vl}}{V_{rz}}(c_{Fe^{2+} ep} - c_{Fe^{2+} rz}) + v_{rFe^{2+} rz} \quad (37)$$

$$\frac{dc_{Fe(OH)3\ rz}}{d\tau} = \frac{G_{vl}}{V_{rz}} (c_{Fe(OH)3\ ep} - c_{Fe(OH)3\ rz}) + v_{rFe2rz} \frac{M_{Fe(OH)3}}{M_{Fe}} \quad (38)$$

$$\tau = 0, \quad c_{O2rz} = c_{O2i} = 8 \frac{mg}{L}, \quad c_{Fe^{2+}} = 0, \quad c_{Fe(OH)3} = 0 \quad (39)$$

Prin urmare, modelul matematic al coroziunii la curgerea în film, cuplat la modelul specific proceselor din rezervorul de recirculare a mediului de coroziune, ce exprimă modelul de lucru al instalației experimentale de laborator, descrisă mai sus, conține setul de ecuații cu derivate parțiale și ecuații diferențiale ordinare dat de ansamblul Ecuațiilor (30)–(39). La acesta se adaugă relațiile de exprimare concretă pentru V_{sO2} , N_{O2} , v_{rO2} și v_{rFe2+} . Dinamica fluxului de fier dizolvat (N_{Fe}), dinamica fluxului de hidroxid feric ($N_{Fe(OH)3}$), care se depune sub formă de rugină și dinamica fluxului ionilor Fe^{2+} din sistem (N_{Fe2}) sunt de asemenea de interes. Ele sunt legate între ele și depind de viteza reacției la suprafață (V_{sO2} respectiv $V_{r,sO2}$ în alte referiri).

Există 4 parametri în model care necesită identificarea, și anume α , k_{rs} și ε_{max} în expresia V_{sO2} (Ecuația (17)) și randamentul de oxidare a Fe^{2+} (η_{ox}) în expresia $N_{Fe(OH)3}$ (Ecuația (20)).

La subcapitolul 5.3.2.3 s-au prezentat rezultatele studiului experimental. Am constatat că pentru $\tau = 1$ h, suprafața plăcii de fier a fost complet acoperită cu centri activi (Figura 5.10). Astfel din relația (17) $(1 - e^{-\alpha\tau})f(x)$ trece la 1 în jur de o oră, ceea ce impune $\alpha = 3.91 \text{ h}^{-1}$. Această observație completează și clarifică și condițiile inițiale și de univocitate ale întregului model de coroziune.

În urma acoperirii suprafeței cu centri activi de coroziune și deci și cu un strat de rugină, relația pentru $V_{sO2}(x, \tau)$ devine ca în Ecuația (40). Aici constanta aparentă de reacție la suprafață, k'_{rse} , ia în ea fracțiunea de suprafață ocupată de crustă (ε_{max}) și efectul de blocare a coroziunii prin creșterea grosimii stratului de crustă.

$$V_{sO2}(x, \tau) = k'_{rse} c_{O2s}(x, \tau) \quad (40)$$

Tabelul 5.2 sintetizează condițiile concrete ale fiecărui experiment la începutul și pe parcursul evoluțiilor sale.

Pentru fiecare experiment, dinamica conductivității electrice a mediului de coroziune și dinamica conținutului său total de Fe sunt prezentate în Figurile 5.13 - 5.18. În primul rând, în scopul acestei lucrări, am arătat că fiecare pereche ($c_{el\ rz}$, $c_{Fe\ rz}$) din cele 15 perechi de curbe de dinamică a coroziunii poate fi interpretată de modelul prezentat, astfel încât k'_{rse} și η_{rox} pot fi determinate pentru fiecare caz concret. Pentru a justifica considerația anterioară (avem doar doi parametri caracteristici modelului k'_{rse} și η_{rox}), afirmăm că anterior am arătat că modelul de coroziune al suprafeței de oțel la curgerea în film are patru parametri și am arătat că α a fost identificat și ε_{max} a fost încadrat în constanta aparentă a vitezei reacției de suprafață (k'_{rse}).

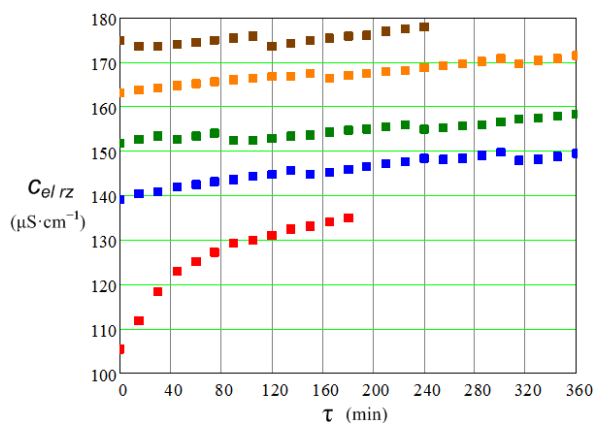


Figura 5.13 Dinamica conductivității electrice a apei de coroziune pentru cele 5 experimente cu un debit de lichid de 1.9 L/min ($R_{ej} = 844.4$).

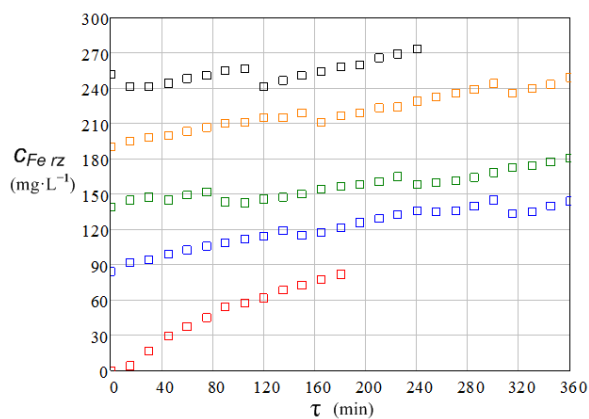


Figura 5.14 Dinamica conținutului total de fier al apei de coroziune pentru cele 5 experimente cu debitul de lichid de 1.9 L/min ($R_{ej} = 844.4$).

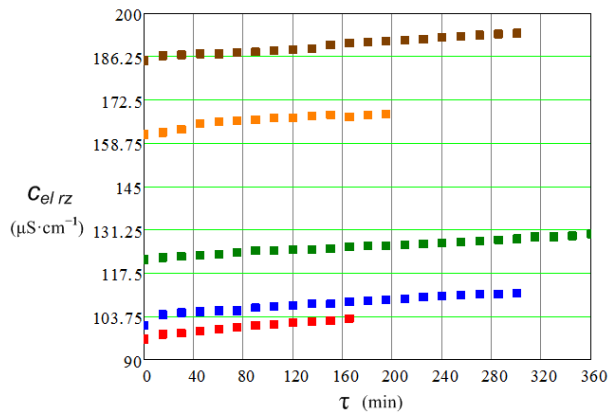


Figura 5.15 Dinamica conductibilității electrice a apei de coroziune pentru cele 5 experimente cu debitul de lichid de 0.9 L/min ($R_{el} = 400$).

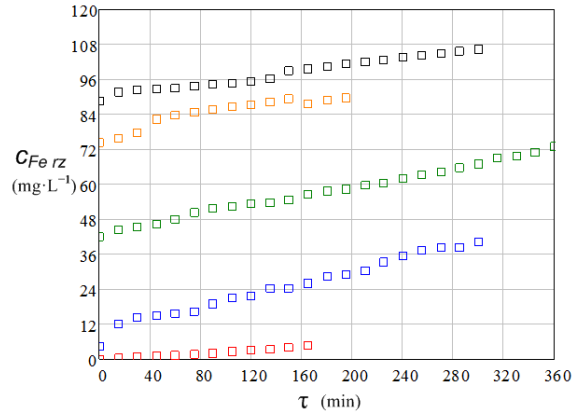


Figura 5.16 Dinamica conținutului total de fier al apei de coroziune pentru cele 5 experimente cu debitul de lichid de 0.9 L/min ($R_{el} = 400$).

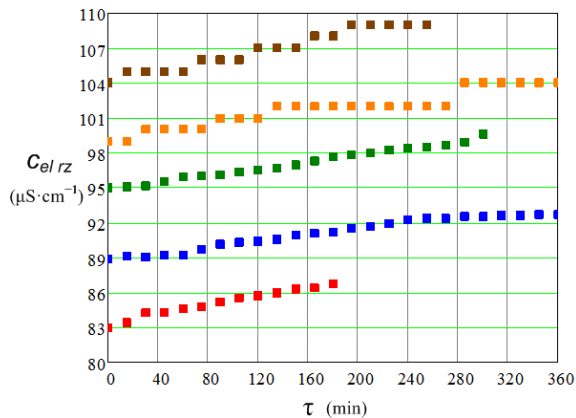


Figura 5.17 Dinamica conductibilității electrice a apei de coroziune pentru cele 5 experimente cu debitul de lichid de 0.4 L/min ($R_{el} = 177.8$).

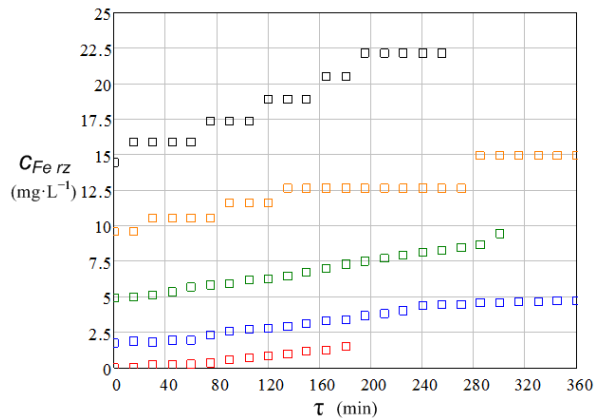


Figura 5.18 Dinamica conținutului total de fier al apei de coroziune pentru cele 5 experimente cu debitul de lichid de 0.4 L/min ($R_{el} = 177.8$).

O privire rapidă asupra curbelor $C_{el\ rz}$ vs. τ și $C_{Fe\ rz}$ vs. τ poate distinge clar că primul experiment care a început cu placa de oțel virgin este caracterizat de cea mai puternică dinamică (de exemplu, $C_{el\ rz}$ a crescut cu 45 $\mu S/cm$ în 180 min și $C_{Fe\ rz}$ are o creștere de 82 mg/L în 180 min (curba roșie din Figurile 5.13 și 5.14) față de o creștere a $C_{el\ rz}$ de 11 $\mu S/cm$ în 360 min și o creștere a $C_{Fe\ rz}$ de 33 mg/L în 360 min (curba verde în Figurile 5.15 și 5.16)).

Pentru o comparație a celor 15 experimente de coroziune activă în film curgător seturile de date $C_{Fe\ rz}$ vs. τ au fost transformate analitic printr-o dependență polinomială de gradul III și fluxul de fier îndepărtat, dat de Ecuația (6), a fost exprimat corespunzător. Figura 5.19 și Tabelul 5.3 arată rezultatul acestei prelucrări de date. Tabelul 5.3 conține, de asemenea, datele pentru fluxului de fier îndepărtat utilizând o relație liniară $C_{Fe\ rz}$ vs. τ , care este susținută de forma curbelor prezentate în Figurile 5.13 - 5.18.

Figura 5.19 și Tabelul 3 arată că:

1. Evoluțiile în timp ale fluxului de fier din Figura 5.19, cu scădere aproape liniară respectiv cu creștere neliniară, cu maxim sau cu minim, după caz, sunt datorate utilizării în calcul a legăturii dintre $C_{Fe\ rz}$ vs. τ printr-un polinom de gradul III;

2. Este interesant de observat că valorile medii integrale ale debitului specific de coroziune au fost foarte apropiate de cele în care dependența $C_{Fe\ rz}$ față de τ a fost liniară (coloanele 5 și 6 din Tabelul 5.3);

3. Primul experiment se distinge, în comparație cu toate celelalte, prin dinamica $C_{Fe\ rz}$ vs. τ și prin valorile foarte mari ale fluxului de fier îndepărtat; aici, la $R_{el} = 844,7$ în 180 min, s-a atins

un $c_{Fe\ r_z}$ de 80 mg/L și viteza medie de coroziune (fluxul de coroziune) a oțelului a fost de 15.61 mg/(m²·min), comparativ cu experimentul 5 în care $c_{Fe\ r_z}$ a crescut în 240 min la $c_{Fe\ r_z}$ de 30 mg/L cu un flux de coroziune de 3.532 mg/(m²·min);

4. Aceste rezultate susțin observația anterioară care a arătat că reducerea fluxului de fier îndepărtat de la suprafața de coroziune este consecința îngroșării stratului de rugină ce se dezvoltă pe aceasta.

Tabelul 5.3 Valori pentru debitul specific de fier pentru toate experimentele active.

Exp. Nr.	Debit lichid	$N_{Fe\ min}$	$N_{Fe\ max}$	$N_{Fe\ mediu}^1$	$N_{Fe\ mediu}^2$
		$\frac{mg}{m^2 \cdot min}$	$\frac{mg}{m^2 \cdot min}$	$\frac{mg}{m^2 \cdot min}$	$\frac{mg}{m^2 \cdot min}$
1	$G_{vl} = 1.9$ L/min	8.62	25.7	15.61	15.386
2	$Re_l = 844.4$	0.55	8.97	5.06	5.115
3		1.9	7.22	3.47	3.325
4		5.02	7.32	5.25	4.961
5		0.55	14.25	3.88	3.553
6		$G_{vl} = 0.9$ L/min	0.53	1.11	0.928
7	$Re_l = 400.0$	3.15	5.15	3.728	3.567
8		2.39	3.89	2.849	2.676
9		0.52	5.15	1.822	2.525
10		1.37	2.15	1.822	1.918
11		$G_{vl} = 0.4$ L/min	0.05	0.31	0.276
12	$Re_l = 177.8$	0.11	0.38	0.323	0.323
13		0.38	0.55	0.478	0.475
14		0.32	0.94	0.561	0.495
15		0.17	1.36	0.996	1.091

¹ Valoare medie integrală cu dependență polinomială de gradul III $c_{Fe\ r_z}$ vs. τ ; ² valori medii integrale cu dependență liniară $c_{Fe\ r_z}$ vs. τ .

Niciunul dintre cele 15 experimente raportate nu a arătat o creștere bruscă a conținutului de fier în mediul de coroziune, fapt care ar arăta o degradare importantă a crustei de rugină formată la suprafață. Având în vedere distribuția aleatorie a duratei de timp între experimente, această observație poate fi un semn că între două evenimente de ploaie, stratul de rugină de pe o suprafață atacată nu își schimbă starea și nici măcar structura.

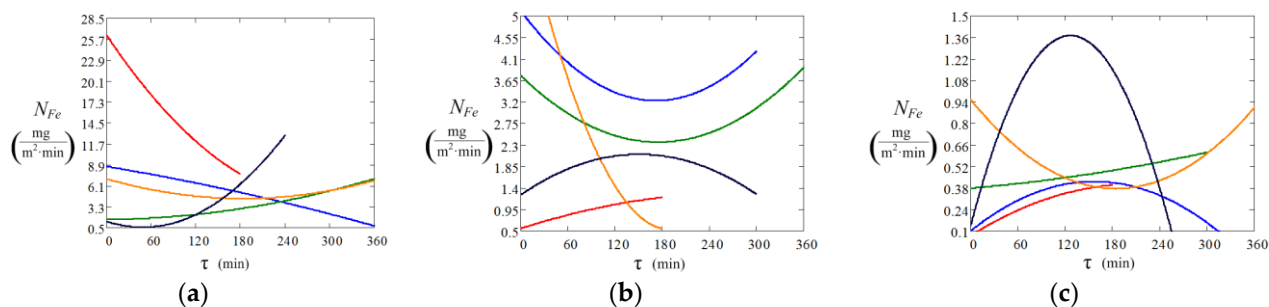


Figura 5.9 Dinamica fluxului de coroziune pentru cele 15 experimente (a) debit de lichid de 1.9 L/min, (b) debit de lichid de 0.9 L/min; (c) debitul lichidului de 0.4 L/min (culturile corespund celor din figurile 5.13–5.18).

La subcapitolul 5.3.2.4. s-a discutat despre validarea modelului matematic în baza măsurătorilor experimentale prezentate mai sus, pentru care a fost utilizată următoarea procedură privind determinarea celor doi parametri ai modelului:

- Modelul matematic a fost transpus într-o formă numerică ca funcție dependentă de parametrii de identificat, și anume k'_{rse} și η_{rox} ;

- Parametrii menționați au fost identificați pentru toate experimentele folosind minimizarea abaterii pătratică medii (Ecuția (41)) între valorile calculate de model și cele măsurate experimental privind conținutul de fier total în mediu de coroziune [29, 30]; Valoarea η_{rox} rezultată în urma experimentului ce a început cu placa de oțel virgin a fost folosită ca bază pentru toate celelalte 14 măsurători, astfel încât această identificare să devină mai rapidă și mai precisă;

- Din valorile identificate pentru constanta aparentă a vitezei reacției de suprafață, creșterea rezistenței la transferul de masă a oxigenului, datorată stratului de rugină, a fost determinată prin Ecuția (42), unde $R_{sf r}$ este rezistența de reacție de suprafață și $R_{ru l}$ este rezistența la transferul de masă a stratul de rugină.

$$F(k'_{rse}, \eta_{ox}) = \sum_{i=1}^N (C_{Fe rz}(k'_{rse}, \eta_{ox}, \tau_i) - C_{Fe rz ex}(\tau_i))^2 \quad (41)$$

$$R_T = R_{sf r} + R_{ru l} \quad (42)$$

Tabelul 5.4 conține valorile identificate pentru k'_{rse} și η_{rox} , pentru toate experimentele dezvoltate. În expresia numerică a $C_{Fe rz}(k'_{rse}, \eta_{rox}, \tau_i)$, coeficientul de dispersie axială a fost estimat la $1.7 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ pentru $Re_l = 844.4$, cu o scădere liniară pentru celelalte valori Re_l . De asemenea, trebuie menționat că testarea sensibilității modelului numeric pentru intervalul D_L de la 10^{-5} – $10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ a evidențiat o influență extrem de mică a acestui parametru asupra dinamicii procesului investigat. Valorile k'_{rse} și η_{rox} , derivate din minimizarea abaterii medii pătrate, au calitatea de a fi valori maxime de încredere [30, 31].

În Tabelul 5.4, printre factorii cu influență asupra celor doi parametri, s-a luat în considerare debitul lichidului, durata cumulată a curgerii filmului pe suprafața probei (τ_f), precum și durata de repaus (τ_d).

Tabelul 5. 4 Valorile identificate ale k'_{rse} , η_{ox} pentru factorii externi (t_a și t_l : 21–27 °C, RHa : 35–55%)

Exp. Nr.	Debit lichid	Durata film τ_f (h)	Durata cumulată τ_d (zile)	$k'_{rse} 10^{-5}$ m/s	η_{ox} -	$R_T 10^{-5}$ s/m	$R_{rul} 10^{-5}$ s/m	Figura 5.19 *
1		3	-	2.296	0.19	0.455	0	(a) E1
2	$G_{vl} = 1.9$	9	6 (6)	0.716	0.18	1.397	0.941	(a) E2
3	L/min	15	6 (12)	0.506	0.16	1.976	1.521	(a) E3
4	$Re_l = 844.4$	21	10 (22)	0.496	0.16	2.004	1.548	(a) E4
5		25	8 (30)	0.358	0.16	2.793	2.338	(a) E5
6		28	25 (55)	0.155	0.18	6.061	5.605	(b) E1
7	$G_{vl} = 0.9$	33	15 (70)	0.425	0.18	2.353	1.897	(b) E2
8	L/min	41	9 (79)	0.336	0.17	2.976	2.521	(b) E3
9	$Re_l = 400.0$	44	11 (90)	0.315	0.15	3.175	2.719	(b) E4
10		49	19 (109)	0.298	0.17	3.356	2.899	(b) E5
11		52	27 (135)	0.051	0.17	18.179	17.132	(c) E1
12	$G_{vl} = 0.4$	58	14 (149)	0.032	0.14	29.411	28.861	(c) E2
13	L/min	63	14 (163)	0.043	0.16	23.258	22.796	(c) E3
14	$Re_l = 177.8$	69	14 (177)	0.057	0.17	17.54	17.089	(c) E4
15		74	7 (184)	0.106	0.16	9.434	8.978	(c) E5

Considerarea debitului de curgere a lichidului, prin el însuși sau prin numărul Re_L , ca factor de influență asupra k'_{rse} și η_{rox} vine din aceea că aceasta influențează trecerea oxigenului prin filmul lichid și prin suprafața crustei de rugină la centrele de coroziune.

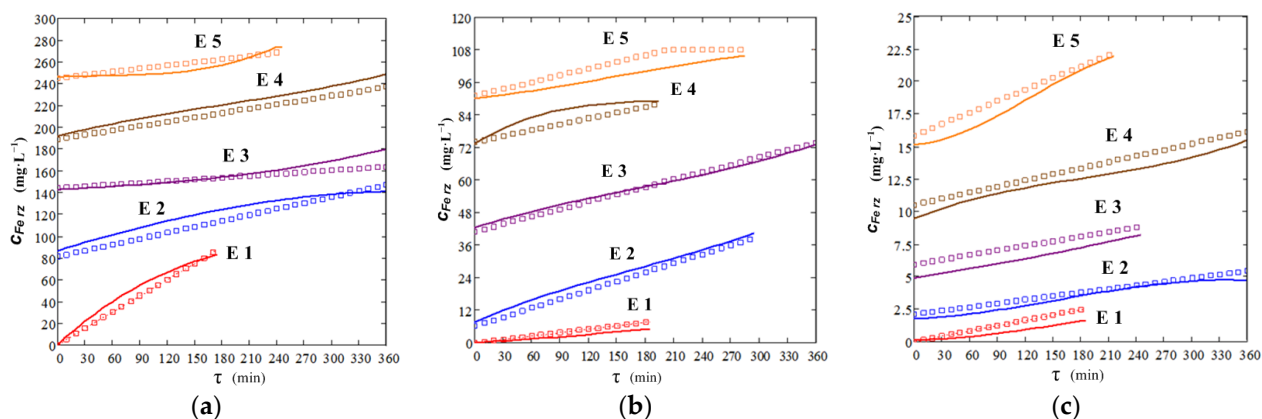


Figura 5. 10 Dinamica conținutului total de fier în apa de coroziune din experimente și conform modelului, cu parametrii din Tabelul 5.4 (linie - date experimentale, puncte - date calculate model): (a) $Re_l = 844,4$, (b) $Re_l = 400$, (c) $Re_l = 177,8$, t_a și t_i : 21–27 °C, RHa : 35–55%.

După cum era de așteptat, constanta aparentă a vitezei de reacție la suprafață a arătat valori ridicate atunci când crusta de rugină nu a existat de fapt la suprafață (2.129×10^{-5} m/s în experimentul numărul 1). Aceste valori au scăzut de aproape 70 de ori când crusta de rugină și vârsta sa au fost mari (0.032×10^{-5} m/s în experimentul numărul 12). Constanta aparentă a vitezei de reacție la suprafață se corelează bine (Tabelul 5.5) cu factorii de influență din Tabelul 5.4. Acest fapt confirmă cantitativ că procesul de coroziune prin curgerea în film pe suprafață are o componentă cinetică de suprafață legată de difuzia oxigenului prin crusta de rugină la centrul activi și densificarea crustei de rugină (creșterea rezistenței structurii la oxigen sau la difuzia ionilor de fier în filmul umed), indusă în perioada de așteptare. Tabelul 5.5 mai arată că $\ln k'_{rse}$ corelează mai bine decât k'_{rse} cu factorii Re_l , τ_f și respectiv τ_d . La limită $\ln k'_{rse}$ corelează aproape linear cu factorii menționați (valori peste ± 0.85 ale coeficientului de corelație). Figura 5.20 arată acoperirea excelentă a măsurătorilor dinamicii coroziunii filmului de către model folosind valorile parametrilor din Tabelul 5.4. Prin aceste corelații, am arătat cum cei trei factori influențează constanta vitezei de reacție a suprafeței și, prin urmare, viteza de coroziune momentană. Multe lucrări au arătat influența curgerii superficiale [32, 33] asupra coroziunii oțelului sau aliajelor. În mod similar, în coroziunea atmosferică, formarea stratului de rugină pe suprafața de coroziune reduce viteza de coroziune ($v_c = k t^n$ cu n subunitar [34]).

Tabelul 5. 5 Coeficienții de corelație pentru k'_{rse} și $\ln(k'_{rse})$ și factorul de proces din Tabelul 5.4.

Coeficient corelație	Reynolds Nr Re_l	Timp curgere film τ_f (h)	Timp staționare τ_d (days)
k'_{rse}	0.649	-0.712	-0.649
$\ln k'_{rse}$	0.848	-0.872	-0.873

Comportamentul diferit al depozitului de rugină în difuziunea oxigenului la reacția de suprafață este evidențiat prin reprezentarea grafică prezentată în Figura 5.21. Aici, grosimea medie a crustei de rugină δ_F provine din experiment și din determinarea randamentului de oxidare a Fe^{+2} pe placă (20) în timp ce coeficientul de difuziune efectivă a oxigenului prin crustă provine din identificarea k'_{rse} și din definiția R_{ru} . Două domenii distincte de valori ale coeficientului de difuziune efectivă a oxigenului sunt identificate în Figura 5.21. Domeniul exprimat prin valorile medii ale coeficientului de difuziune efectivă de 1.73×10^{-9} m²/s a fost caracteristic pentru timpul experimentelor în care crusta de rugină nu și-a ajustat (modificat) structura (τ_f sub 50 h și τ_d sub 120 zile). Intervalul de valori cu D_{ef} în jur de 0.29×10^{-10} m²/s corespunde unei structuri mult rigide (mai compacte) pentru difuzia oxigenului spre suprafața de reacție. Fenomenul de întărire a crustei de rugină pe care l-am identificat aici prin valori caracteristice ale coeficientului de difuziune efectivă a oxigenului prin aceasta poate fi susținut de analize experimentale EDS și FTIR ale filmului de rugină de coroziune care arată, după zeci și chiar sute de zile, modificarea compoziției suprafeței acesteia [30].

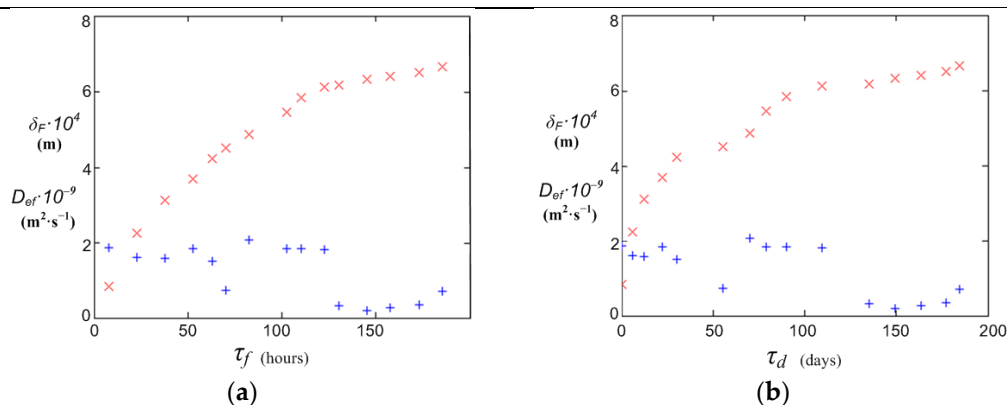


Figura 5. 11 Grosimea crustei de rugină și coeficientul efectiv de difuzie a oxigenului în termeni de τ_f și τ_d : (a) ore; (b) zile.

Valorile identificate pentru randamentul de oxidare al Fe^{2+} la suprafața de coroziune a oțelului nu au fost influențate de factorii considerați în Tabelul 5.4. Ele pot fi caracterizate prin valoarea unică $\eta_{ox} = 0,167 \pm 0,012$. Acest rezultat arată că oxidarea fierului are loc pe suprafața crustei de rugină unde există suficient oxigen. Practic, randamentul de oxidare în curgerea filmului pe o placă de oțel este, conform măsurărilor noastre în corespondență cu domeniul de temperatură de la 20-30 °C (Tabelul 5.2). Aceeași observație este valabilă și pentru valorile identificate pentru constanta aparentă a reacției de suprafață (k'_{rse}).

Mai adăugăm în susținerea durificării crustei că investigarea noastră, care a continuat mult mai mult decât timpii raportați aici, nu a evidențiat îndepărtarea ruginii de suprafață prin eroziune din cauza filmului în curgere pe suprafață.

Din subcapitolul 5.5 *Concluzii*, reținem că transpunerea numerică a modelului a permis identificarea parametrilor modelului, în special a constantei aparente a vitezei de coroziune la suprafață și a randamentului de oxidare a Fe^{2+} eliberat în coroziune. Având în vedere dinamica coeficientului de difuzie a oxigenului identificat prin crusta de rugină, s-a constatat că, în timp, crusta formată la suprafață devine din ce în ce mai rezistentă la difuzia oxigenului, pentru care au fost identificate două domenii distincte.

Bibliografie selectivă:

1. https://www.meteoblue.com/ro/vreme/historyclimate/climatemodelled/constan%c8%9ba_rom%c3%a2nia_680963
2. <https://www.google.com/search?q=texas+oil+terminals&oq=texas+oil+terminal&aqs=chrome.1.69i57j0i22i30l9.7985j0j7&sourceid=chrome&ie=UTF-8>
3. https://hdsc.nws.noaa.gov/pfds/pfds_map_cont.html?bkmrk=tx
4. Pierre R. Roberge, HANDBOOK OF CORROSION ENGINEERING, Third Edition, ISBN: 978-1-26-011696-0, McGraw-Hill Education, 2019
5. Acosta, G.; Veleva, L.; Chavez, L.; Lopez, J. Laminar Flow on the Corrosion Activity of A A6061-T6 in Seawater. *Metals* **2020**, *10*, 175.
6. Di Sarno, L.; Majidian, A.; Karagiannakis, G. The Effect of Atmospheric Corrosion on Steel Structures: A State-of-the-Art and Case-Study. *Buildings* **2021**, *11*, 571.
7. Wang, Z.; Wang, M.,; Jiang, J.; Lan, X.; Wang, F.; Geng, Z. Atmospheric Corrosion Analysis of Rust Evolution Research of Q235 Carbon Steel at Different Exposure Stages in Chengdu Atmosphere Environment of China. *Scanning* **2020**, *2020*, 9591516.

CAPITOLUL 6

La capitolul 6 cea mai mare parte a datelor din subcapitolul 6.3 erau în curs de publicare la data realizării acestui rezumat de teză (under review), în *Metals*, Special Issue Corrosion Science and Engineering: Recent Research, Insights, and Challenges: Corrosion and Protection *Marius Ciprian Ilie, Timur Vasile Chis, Ioana Maior, Cristian Eugen Raducanu *, Iuliana Mihaela Deleanu, Tanase Dobre* and Oana Cristina Parvulescu. Experimental Investigation*

Subcapitolul 6.1 prezintă generalități despre formarea picăturilor, prezentată ca fiind un proces de schimbare de fază, cu mecanism de condensare ce poate duce la condensare în film respectiv la condensare în picături. În primul caz filmul subțire de condens pe substratul de condensare acționează ca o barieră la transferul de căldură către substrat [9]. În cazul condensării prin picături, substratul (suprafața) de condensare va fi proiectat astfel încât picăturile mici să se formeze și să alunece atunci când ating o anumită dimensiune, curățând suprafața și expunând-o la locuri proaspete de nucleare pentru condens suplimentar [10]. În ambele mecanisme chiar și cantitățile mici de gaz necondensabil în sistem determină reducerea vitezei de transfer termic substanțial [11-13] și face ca transferului de căldură să i se asocieze și transferul de masă.

Subcapitolul 6.2 prezintă considerații privind transferul de masă și căldură la formarea picăturii, și reținem că cinetica transferului termic la condensarea în picături din aer umed este caracterizabilă prin coeficientul parțial de transfer termic pentru condensare, α foarte mare chiar și 1000 W/(m² grd). De asemenea este subliniat faptul că pentru coeficientul de transfer termic la condensarea din aer se are în vedere exprimarea, la modul general, sub forma Ecuației (3), adică ca fiind o funcție de 4 factori $\Delta T_{sub}, UR, \theta_a, \beta$: (i) ΔT_{sub} – temperatura de subrăcire, adică diferența de temperatură dintre mediul ambiant și substratul de condensare; ii) UR – conținutul de apă din atmosfera înconjurătoare, adică umiditatea; iii) θ_a – energia de suprafață a substratului, adică unghiul de contact picătură-solid; și iv) β – unghiul de înclinare al substratului, adică unghiul dintre substratul de condensare și câmpul gravitațional

$$\alpha = f(\Delta T_{sub}, UR, \theta_a, \beta) \quad (3)$$

Capitolul 6.3. *Investigarea experimentală privind coroziunea în picături multiple pe placă*, prezintă rezultatele studiului experimental, trimise spre publicare în *Metals*, concentrat pe problema coroziunii suprafeței oțelului ca exprimare cinetică atunci când picăturile de apă sunt depuse și evaporate în mod repetat pe/de pe suprafața acestuia. S-a plecat de la acceptarea celui mai simplu model de coroziune, conform căruia apa formează un film de difuzie prin care oxigenul se va deplasa spre suprafața oțelului, unde ajunge și determină menținerea proceselor anodice și catodice, ca reacție de suprafață [36]. Rezultatul acestui model se află în Ecuația (1) care arată dependența de timp, exprimată în ani, a grosimii oțelului corodat (δ_{st}), care, ca și convenție, este dată în μm . Constantele determinabile experimental A și n țin cont de influența factorilor menționați mai sus asupra acestei dinamici (A) precum și de formarea superficială a stratului de rugină, care reduce intensitatea coroziunii (n).

$$\delta_{st} = A \tau^n \quad (1)$$

Acest caz de coroziune atmosferică poate fi caracterizat prin abordări care îl consideră a fi caz de transfer simultan de impuls și masă [39, 40], respectiv de transfer simultan de căldură și masă [41, 42], asociate procesului electrochimic de coroziune care apare la suprafață. În cazul coroziunii în picături, apariția lor pe suprafața de condensare este un proces relativ rapid, sub 10-15 minute [43], dacă sunt îndeplinite condițiile de condensare [44], așa cum se arată prin Ecuația (2) unde p_s este presiunea de saturație a apei, t_s și t_g reprezintă temperatura suprafeței și respectiv temperatura aerului, U_r dă umiditatea relativă a aerului și t_r este temperatura punctului de rouă.

$$p_s(t_s) \leq p_s(t_g)U_r \text{ or } t_s \leq t_r(U_r) \quad (2)$$

Având în vedere aceste observații, în această lucrare concentrarea este pe analiza cineticii în procesul de coroziune în picături la evaporarea lor. Multe dintre abordările actuale de modelare a coroziunii în picături se referă la *modelul coroziunii în picături Evans* [42, 45, 46], care în forma sa actuală [46] caracterizează debutul coroziunii în picături semisferice folosind ecuațiile de câmp de concentrație a speciilor pentru regim nestaționar cu reacțiile de suprafață la locațiile catodice și anodice (pe bază de picături). Pentru picăturile semisferice mici poate fi acceptată

absența mișcării în picătură [16], în timp ce pentru picăturile mari acest fapt nu mai este acceptabil deoarece aici evaporarea picăturii este însoțită de *efectul Marangoni* [48-50]. Pentru coroziunea cu picături mici, soluția COMSOL a modelului Evans [47], unde se folosește doar un site anodic la suprafață și un loc (site) catodic în apropierea centrului semisferei picăturii, arată cum curbele de densitate de curent din picătura sunt arce, pornind de la anod și închizându-se la locul catodic, cât și că, aici, în locul catodic (zona în care picătura se apropie de suprafață), concentrația de specii dizolvate atinge valori maxime.

La subcapitolul 6.3.2 s-a descris modul de lucru și instalația experimentală (Fig. 6.1)

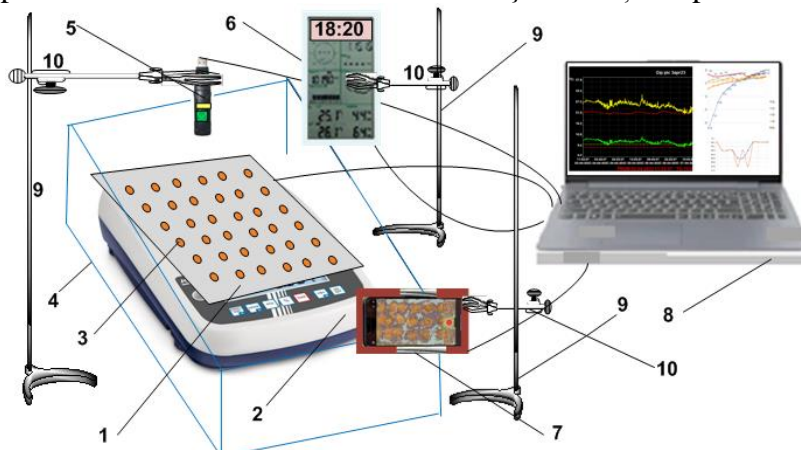
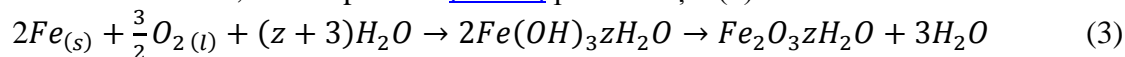


Figura 6.1. Instalația experimentală de laborator pentru studiul coroziunii în picături: (1) placa neagră de oțel pentru experimentare ; (2) balanță; (3) picături de apă pentru corodare; (4) incintă protecție balanță; (5) Data Logger pentru umiditate, temperatură, punct de rouă; (6) micro stație meteo de laborator; (7) dispozitiv filmare; (8) sistem de înregistrare și prelucrare date; (9) standuri; (10) cleme stand.

Procesele de coroziune dintr-o picătură, completate cu oxidarea totală a Fe^{+2} la Fe^{+3} și cu precipitarea oxidului metalic, sunt exprimate [38-40] prin Ecuația (3):



La subcapitolul 6.3.3. *Modelare matematică*, s-au prezentat trei modele posibile pentru evoluția formei picăturilor în procesul de evaporare (Fig. 6.2).

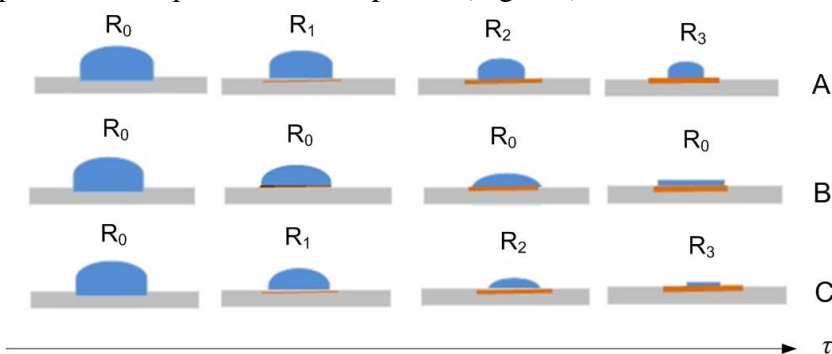


Figura 6.2. Modele posibile pentru evoluția formei picăturilor în timpul evaporării lor: (A) semisferă descendentă; (B) calotă sferică cu conservare a urmei; (C) calotă sferică fără conservarea urmei; rugină culoare maro.

Indiferent de formă, dacă aceasta este identificabilă, așa cum se arată în Figura 6.3, atunci expresia ei analitică ($y = f(x)$, $x = \varphi(y)$) devine posibilă și de aici cunoașterea volumului de moment [53] așa cum este arătat de Ecuația (6). Suprafața produsă prin rotirea $y = f(x)$, $x = \varphi(y)$ în raport cu axele x și respectiv y [53] este suprafața de transfer interfazic picătură - aer (Ecuația (7)).

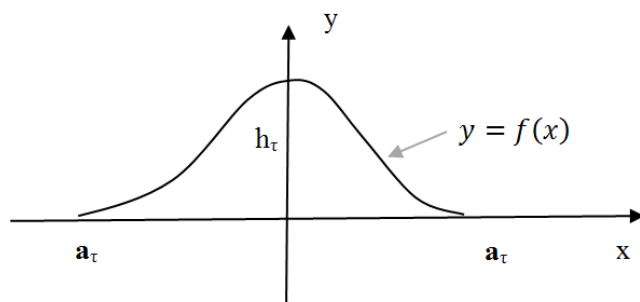


Figura 6.3. Forma picăturii în reprezentarea grafică $y-x$

$$V_{\tau 0x} = \pi \int_{-a_{\tau}}^{a_{\tau}} (f(x))^2 dx \quad V_{\tau 0y} = \pi \int_0^{h_{\tau}} (\varphi(y))^2 dy \quad (6)$$

Observațiile noastre, justificate prin prezentarea rezultatelor, au susținut că, pentru o evaporare a picăturilor pe o suprafață de oțel, forma inițială și evoluția acesteia corespund unui paraboloid (Ecuația (8)). Aici R este raza inițială a picăturii, depusă pe suprafață, iar h_{τ} arată distanța de la centrul picăturii până la limita sa.

$$\frac{x^2}{R^2} + \frac{y^2}{h^2} - 1 = 0 \quad (8)$$

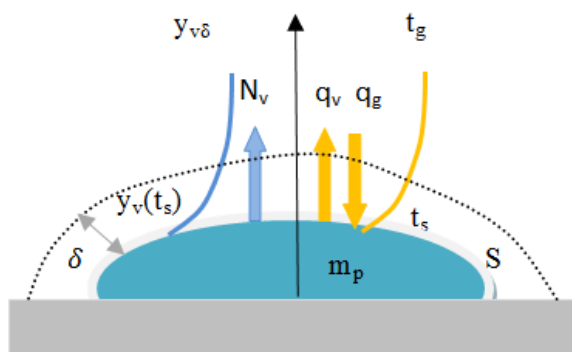


Figura 6.4. Reprezentarea transferului de masă și de căldură la evaporarea picăturii de pe suprafața oțelului

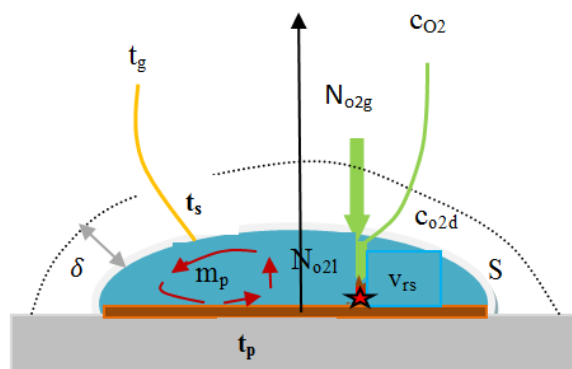


Figura 6.5. Procesul de transfer de oxigen și coroziune, în interiorul picăturii cu curgere internă Marangoni

Ipozeza că picătura se evaporă păstrându-și urma inițială a permis analiza prin modelarea celor două procese din picătură. Astfel, Figura 6.4 prezintă fenomenologia transferului simultan de masă și căldură în timpul evaporării picăturilor. Figura 6.5 prezintă transferul de O_2 în interiorul picăturii și consumul acestuia, prin reacția la suprafață, cu generarea de rugină. Menționăm că în picătura există curgere internă determinată de asocierea fenomenului Marangoni cu evaporarea acesteia (picăturii) [54-56]. Figura 6.5 reprezintă schematic acest flux. La exteriorul picăturii, peste stratul limită, condițiile experimentale caracterizează un mediu staționar sau cel mult în convecție naturală. În aceste condiții, vaporii care părăsesc suprafața picăturii trec, prin difuzie peste inert (aer), prin stratul limită de grosime δ . Pe orice direcție z , normală la suprafața picăturii, debitul lor specific este dat de expresia diferențială din Ecuația (9), unde c este concentrația molară totală și D_v reprezintă coeficientul de difuzie a vaporilor în aer.

$$N_v = - \frac{cD_v}{(1-y_v)} \frac{dy_v}{dz} \quad (9)$$

Figura 6.4 prezintă fracția molară de vapori la suprafața picăturilor și în afara stratului limită, astfel încât integrarea Ecuției (9) oferă expresia integrală a fluxului de vapori (Ecuția (10)).

$$N_v = \frac{cD_v}{\delta y_{Bm}} (y_v(t_s) - y_{v\delta}) \quad (10)$$

Ecuția (11) este scrisă pentru a evidenția forța motrice și coeficientul de transfer de masă, în forma Ecuției (12). Deoarece c , D_v , δ și chiar y_{Bm} din Ecuția (10) depind de t_g și t_s sau mai corect de acele diferențe, a fost considerat pentru k_g ca fiind dependent de forța motrice a transferului de căldură $t_g - t_s$. Deci vom avea:

$$k_g = \frac{D_v}{\delta y_{Bm}} = k_g(t_g - t_s) \quad (11)$$

$$N_v = c k_g(t_g - t_s)(y_v(t_s) - y_{v\delta}) \quad (12)$$

Un bilanț pentru durata de la τ la $\tau + d\tau$, când avem suprafața de transfer de interfață (suprafața de evaporare) $S(\tau)$, va da Ecuția (13). Aici $S(\tau)$ depinde de masa de moment a picăturii (m_p), după cum urmează din cuplarea Ecuțiilor (6), (7) și (8), unde punem $V_{\tau 0y} = m_p/\rho_a$. Cu această considerație, Ecuția (13) poate fi scrisă ca Ecuția (14).

$$\frac{dm_p}{d\tau} = N_v M_w S(\tau) \quad (13)$$

$$\frac{dm_p}{d\tau} = \alpha f(m_p) N_v M_w \quad (14)$$

Dacă am avea expresii sau valori pentru coeficientul de transfer de masă, pentru temperatura interfeței precum și pentru funcția $f(m_p)$, atunci masa momentană a picăturii devine exprimabilă analitic. Tabelul 6.3 prezintă calculul suprafeței de transfer, pentru masele picăturilor de interes în lucrarea de față, astfel încât să poată fi identificate α și $f(m)$ din Ecuția (14).

Tabelul 6.3. Calculul valorii suprafeței de evaporare a picăturilor în funcție de masa picăturilor pentru cazul calotei paraboloidale cu raza constantă a calotei

Parametri	Valori de suprafață ca o funcție de masa picăturilor						
R (cm)	0.30						
m_p (g)	0.060	0.050	0.040	0.030	0.020	0.010	0.005
h or h_t (cm)	0.312	0.276	0.235	0.183	0.133	0.069	0.035
S or $S(\tau)$ (cm ²)	0.588	0.528	0.453	0.378	0.286	0.283	0.283
$\alpha f(m_p)$	$\alpha = \pi R^2 \quad f(m_p) = 0.908 + 7.08m_p + 221.2 m_p^2$						
R (cm)	0.35						
m_p (g)	0.060	0.050	0.040	0.030	0.020	0.010	0.005
h or h_t (cm)	0.252	0.228	0.189	0.147	0.101	0.052	0.022
S or $S(\tau)$ (cm ²)	0.595	0.530	0.458	0.385	0.385	0.385	0.385
$\alpha f(m_p)$	$\alpha = \pi R^2 \quad f(m_p) = 1.037 - 7.79m_p + 277.5 m_p^2$						
R (cm)	0.40						
m_p (g)	0.060	0.050	0.040	0.030	0.020	0.010	0.005
h or h_t (cm)	0.217	0.185	0.152	0.116	0.078	0.040	0.020
S or $S(\tau)$ (cm ²)	0.601	0.529	0.505	0.503	0.503	0.503	0.503
$\alpha f(m_p)$	$\alpha = \pi R^2 \quad f(m_p) = 1.043 - 5.98m_p + 135.7 m_p^2$						
R (cm)	0.45						
m_p (g)	0.060	0.050	0.040	0.030	0.020	0.010	0.005
h or h_t (cm)	0.179	0.157	0.123	0.093	0.062	0.031	0.016
S or $S(\tau)$ (cm ²)	0.666	0.656	0.642	0.636	0.636	0.636	0.636
$\alpha f(m_p)$	$\alpha = \pi R^2 \quad f(m_p) = 1.005 - 0.933m_p + 27.5 m_p^2$						

Pentru a fi funcțional în ceea ce privește dinamica masei picăturii de apă care se evaporă la suprafață, modelul a avut nevoie de o soluție pentru a calcula temperatura de suprafață a picăturii de apă. De asemenea, trebuia luată în considerare exprimarea coeficientului de transfer de masă de la picătură la aer adiacent. În acest sens, dacă se neglijează încălzirea picăturii, atunci

temperatura t_s , rezultă din faptul că debitul de căldură specific (fluxul termic) adus prin convecție picăturii (Ecuția (15)) este egal cu debitul de căldură specific (fluxul termic) datorat vaporizării (Ecuția (16)). Se identifică în Ecuția (15) că valoarea coeficientului de transfer de căldură este o funcție de diferența de temperatură a aerului și scăderea suprafeței. Deci $\alpha_g = \alpha_g(t_g - t_s)$. În Ecuția (16) căldura latentă de vaporizare a apei a fost notă cu r_v .

$$q_g = \alpha_g(t_g - t_s) = \alpha_g(t_g - t_s)(t_g - t_s) \quad (15)$$

$$q_v = N_v M_w r_v \quad (16)$$

Egalitatea q_g și q_v , în care se înlocuiește relația pentru fluxul de apă evaporat, N_v , conduce, pentru t_s la Ecuția (17).

$$\alpha_g(t_g - t_s)(t_g - t_s) = c k_g(t_g - t_s)(y_v(t_s) - y_{v\delta}) M_w r_v \quad (17)$$

Transferul de masă, respectiv de căldură, de la și către picătură are loc prin stratul limită al picăturii, așa cum se arată în Figura 6.4. Astfel, analogia fenomenelor de transfer [57, 58] poate fi folosită pentru a exprima $k_g(t_g - t_s)$ folosind $\alpha_g(t_g - t_s)$. Aceasta este dată de Ecuția (18), unde ρ_g este densitatea aerului și c_{pg} reprezintă coeficientul său de căldură specifică (căldura specifică a acestuia). Cuplarea Ecuției (18) cu Ecuția (17) conduce la exprimarea temperaturii suprafeței picăturilor prin Ecuția condiționată (19). Pentru $y_v(t_s)$ se folosește Ecuția (20), unde p este presiunea aerului și A, B, C sunt constantele Antoine pentru exprimarea presiunii de saturație a vaporilor de apă.

$$k_g(t_g - t_s) = \frac{\alpha_g(t_g - t_s)}{\rho_g c_{pg}} \quad (18)$$

$$t_s = t_g - \frac{c}{\rho_g c_{pg}} (y_v(t_s) - y_{v\delta}) M_w r_v, \quad y_v(t_s) > y_{v\delta} \quad (19)$$

$$y_v(t_s) = \frac{10^{\frac{A - B}{t_s + C}}}{p} \quad (20)$$

În ceea ce privește Ecuția (19), trebuie precizat că $y_{v\delta}$ depinde de umiditatea relativă a aerului (ϕ) și de presiunea de saturație a vaporilor de apă la temperatura acestuia t_g . Mai trebuie spus că, după t_s , această relație este o ecuație transcendentă, deci pentru a ridica analitic sau grafic dependența $t_s = t_s(\phi, t_g)$ este necesar un mic program de calcul.

Pentru a completa modelul de evaporare a picăturilor prin convecție naturală, s-a ales astfel o relație din literatură [59, 60], aici specificată sub forma Ecuției (21), unde coeficienții a , m și l_c au specificațiile din Tabelul 6.4.

$$\alpha_g = \alpha_g(t_g - t_s) = a \left(\frac{t_g - t_s}{l_c} \right)^m \quad (21)$$

Tabelul 6.4. Valori pentru parametrii Ecuției (21)

C.N.	Parametri	Suprafață verticală	Suprafață superioară orizontală	Suprafață inferioară orizontală
1	a	1.420	1.320	1.520
2	m	0.250	0.250	0.330
3	l_c	0.112	0.055	0.055

Pentru modelarea procesului de coroziune de la interfața picătură-oțel, se consideră că acesta progresaază mai lent decât procesul de evaporare. Ecuția (22) exprimă debitul specific de oxigen (fluxul de oxigen) ce ajunge la suprafața în coroziune. Aceasta devine ca în Ecuția (23) prin exprimarea c_{O2d} din egalitatea oxigenului transferat cu oxigenul consumat la suprafața de reacție.

$$N_{O2l} = N_{O2} = k_l(c_{O2d} - c_{O2s}) \quad (22)$$

$$N_{O2l} = \frac{k_l k_{rsa}}{k_l + k_{rsa}} c_{O2d} \quad (23)$$

În Ecuția (23) pentru c_{O2d} poate fi considerată concentrația de echilibru a oxigenului la temperatura suprafeței picăturilor. Coeficientul de transfer de masă k_l , dat prin adaptarea literaturii [61, 62], ține cont de faptul că forța motrice pentru curgerea Marangoni în picătura din

interior este reprezentată de diferența de tensiune superficială a apei la suprafața picăturii, $\sigma(t_s)$, și la suprafața solidă, $\sigma(t_p) \approx \sigma(t_g)$, după cum arată Ecuația (24). Pentru constanta aparentă de reacție, k_{rsa} , s-a luat în considerare Ecuația (25) [40]. Aici valoarea de 2.3×10^{-5} m/s [9] s-a presupus pentru k_{rs} . Arătăm despre constanta vitezei de reacției la suprafața a oxigenului, când suprafața oțelului nu este ruginită, k_{rs} , cum s-a discutat și la modelarea coroziunii la curgerea în film [40]. Grosimea stratului de rugină δ_r este liniar dependentă de masa de rugină depusă la interfața solidă a picăturii (Ecuația (26)). Pentru coeficientul de difuzie a oxigenului prin stratul de rugină, intervalul de valori este $0.2 \times 10^{-9} - 2 \times 10^{-9}$ m²/s [40].

$$k_l = a \frac{\sigma(t_g) - \sigma(t_s)}{\eta} = 3.75 \times 10^{-5} \frac{\sigma(t_g) - \sigma(t_s)}{\eta} \quad (24)$$

$$\frac{1}{k_{rsa}} = \frac{1}{k_{rs}} + \frac{\delta_r}{D_{O_2ef}} \quad (25)$$

$$\delta_r = \frac{m_{ru}}{\pi R_0^2 \rho_{ru}} \quad (26)$$

Debitul momentan al oxigenului consumat este dat de Ecuația (27) unde $S(\tau)$ poate fi exprimat așa cum se arată în Tabelul 6.1. În baza stoichiometriei din Ecuația (3), se obține masa de fier dizolvată sub picătură (Ecuația (28)), respectiv masa de rugină depusă sub picătură și pe conturul urmei acesteia (Ecuația (28)). După cum s-a arătat mai sus, masa de rugină a fost măsurată pentru fiecare test experimental. Dinamica acesteia, rezultată din măsurătorile efectuate, poate fi utilizată pentru a valida modelele dezvoltate, precum și pentru a promova o relație de cinetică globală a coroziunii în picături, așa cum arată Ecuația (1).

$$\frac{dm_{O_2}}{d\tau} = S(\tau) N_{O_2l} M_{O_2} = \alpha f(m_p) N_{O_2l} M_{O_2}, \quad \tau = 0 \quad m_{O_2} = 0 \quad (27)$$

$$m_{Fe} = \frac{4}{3} m_{O_2} \frac{M_{Fe}}{M_{O_2}} \quad (28)$$

$$m_{ru} = \frac{2}{3} m_{O_2} \frac{M_{ru}}{M_{O_2}} \quad (29)$$

La subcapitolul 6.3.4. *Rezultate*, s-a arătat că investigația experimentală a urmărit procesul simultan de evaporare picăturilor și de coroziunea oțelului evaluând în acest sens: i) dinamica masei de apă a picăturilor aflate (depuse) pe placă; ii) starea formei picăturilor care se evaporă; iii) parametrii aerului în apropierea plăcii cu picături în evaporare și iv) creșterea masei plăcii datorită depunerii de rugină din procesul de coroziune.

S-a constatat că diametrul urmei este între 5 și 10% mai mare decât cel al picăturii.

Atât Figura 6.7, cât și Figura 6.8 vin să susțină că, în timpul evaporării, picătura se micșorează în timp ce își păstrează diametrul de suprafață foarte aproape, practic același, de diametrul de suprafață inițial al picăturii. Se precizează că în Tabelul 6.3, în construirea funcțiilor $f(mp)$, s-a folosit acest fapt, acum susținut experimental, și anume că picătura se micșorează păstrând diametrul inițial.

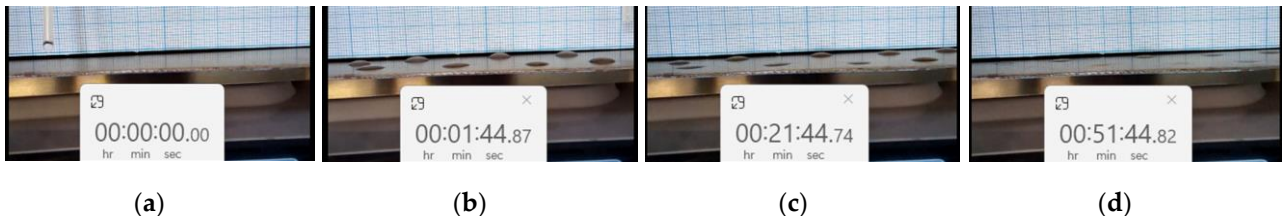


Figura 6.7. Cadre de la evaporare-coroziune în picături pe o suprafață de oțel privind contractia picăturilor cu menținerea diametrului de suprafață (Testul 1, $\varphi = 36.5\%$, $d_0 = 7.2$ mm): (a) placă neagră de oțel fără picături – inițierea depunerii picăturilor de început; (b) picături deja în poziție; (c) evoluția evaporării după 21 min; (d) terminarea evaporării și formarea urmei de rugină)

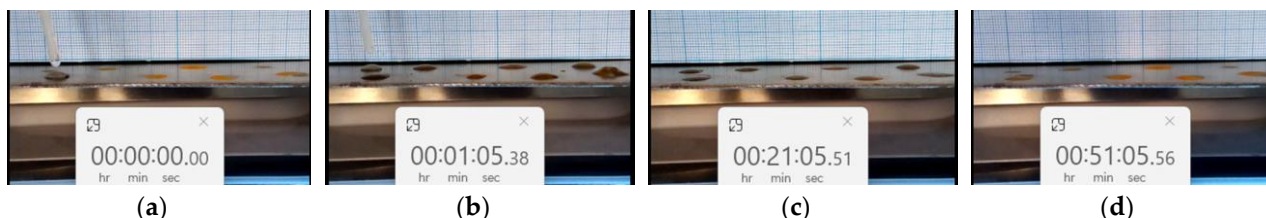


Figura 6.8. Cadre de la evaporare-coroziune în picături pe o suprafață de oțel privind contracția picăturilor cu menținerea diametrului de suprafață (Testul 3, $\varphi = 43.5\%$, $d_0 = 7.2$ mm): (a) începerea depunerii picăturilor pe locațiile urmelor vechi cu rugină; (b) picături deja în poziție; (c) evoluția evaporării după 21 min; (d) terminarea evaporării cu noua rugină depusă)

Tabelele 6.5 - 6.8 și Figurile 6.9 - 6.12 au prezentat datele primare pentru patru teste de evaporare-coroziune atunci când suprafața plăcii este din oțel, cu compoziția sa prezentată în Tabelul 6.1. Se observă că prezența $NaCl$ în mediul de coroziune (coloana F din Tabelul 6.7 și Tabelul 6.8 comparativ cu aceeași coloană din Tabelele 6.4 și Tabelul 6.5) modifică semnificativ masa de rugină obținută la sfârșitul testului.

Tabelul 6.5. Date experimentale care caracterizează evaporarea picăturilor de pe suprafața oțelului și coroziunea acestuia (Test 1, $d_0 = 7.78 \pm 0.31$ mm, $d_u = 8.05 \pm 0.45$ mm)

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
1	0		487.25	0.00		27.7	53.9	17.5				0.0
2	30		486.35	0.90		27.8	52.9	17.3				0.5
3	60		485.30	1.05		27.9	53.3	17.5				1.0
4	90		484.00	1.30		27.9	52.8	17.3				1.5
5	120	482.15	483.50	0.50	0.05	28.0	52.1	17.2	26.0	55.0	757.6	2.0
6	150		482.80	0.70		27.8	52.8	17.2				2.5
7	180		482.20	0.60		27.8	52.9	17.3				3.0
8	210		482.20	0.00		27.8	53.2	17.3				3.5

(A) numărul curent; (B) timp (min); (C) masa inițială a plăcii (g); (D) masa curentă a plăcii (g); (E) apă evaporată (g); (F) masa de rugină rezultată (g); (G) temperatura aerului ($^{\circ}C$); (H) umiditatea aerului (%); (I) temperatura punctului de rouă ($^{\circ}C$); (J) temperatura aerului extern ($^{\circ}C$); (K) umiditatea aerului exterior (%); (L) presiunea mediului aer (mmHg); (M) timp cumulativ (h).

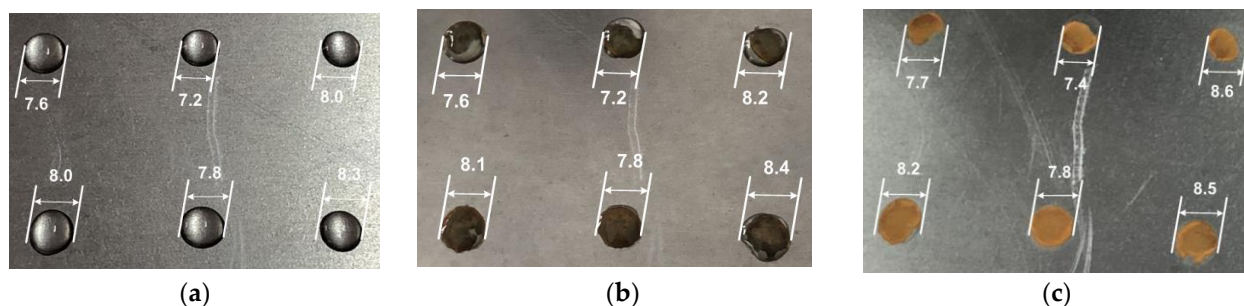


Figura 6.9. Forma și diametrul picăturilor în timpul evaporării lor de pe suprafața oțelului în cadrul testului 1 de evaporare – coroziune: (a) inițial; (b) după 120 min; (c) după 210 min (sfârșitul testului). Diametrul mediu și abaterea standard sunt prezentate în Tabelul 6.5.

Prezența ionilor de clor și sodiu în picături, în acest caz la un nivel de concentrație de $1g/L$ $NaCl$, nu modifică dinamica evaporării, în schimb, după cum s-a menționat anterior, determină creșterea debitului specific coroziunii de la $0.01 - 0.012$ $mg_{Fe} \cdot cm^{-2} \cdot h^{-1}$ (Tabelul 6.5 și Tabelul 6.6, coloana F) până la $0.05 - 0.06$ $mg_{Fe} \cdot cm^{-2} \cdot h^{-1}$ (Tabelul 6.7 și Tabelul 6.8, coloana F)

Tabelul 6.6 Date experimentale care caracterizează evaporarea picăturilor de pe suprafața oțelului și coroziunea acestuia (Test 4, $d_0 = 7.79 \pm 0.54$ mm, $d_u = 8.38 \pm 0.55$ mm)

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
1	0		486.85	0.00		27.2	43.2	13.6				81.0
2	30		484.35	2.50		27.4	42.8	13.6				81.5
3	60	482.30	484.10	0.25	0.05	27.5	42.5	13.6	2.0	44.0	756	82.0
4	90		482.80	1.30		27.7	41.9	13.5				82.5
5	120		482.35	0.00		27.9	40.9	13.3				83.0
6	150		482.35	0.00		27.8	40.9	13.3				83.5

(A) numărul curent; (B) timp (min); (C) masa inițială a plăcii (g); (D) masa curentă a plăcii (g); (E) apă evaporată (g); (F) masa de rugină rezultată (g); (G) temperatura aerului (C°); (H) umiditatea aerului (%); (I) temperatura punctului de rouă (C°); (J) temperatura aerului extern (C°); (K) umiditatea aerului exterior (%); (L) presiunea mediului aer (mmHg); (M) timp cumulată (h).

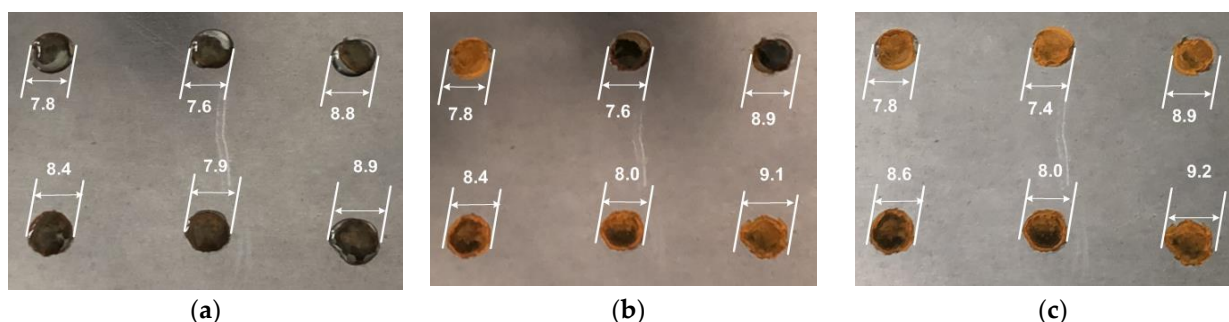


Figura 6.10. Forma și diametrul picăturilor în timpul evaporării lor de pe suprafața oțelului în cadrul testului 4 de evaporare - coroziune: (a) inițial; (b) după 120 min; (c) după 210 min (sfârșitul testului). Diametrul mediu și abaterea standard sunt prezentate în Tabelul 6.6.

Tabelul 6.7. Date experimentale care caracterizează evaporarea picăturilor de pe suprafața oțelului și coroziunea acestuia (Test 28, $d_0 = 8.70 \pm 0.44$ mm, $d_u = 8.93 \pm 0.50$ mm)

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
1	0		501.60	0.00		28.5	32.2	10.3				9711.5
2	30		498.00	3.60		28.3	31.7	9.8				9712.0
3	60		497.30	0.70		28.2	33.4	10.5				9712.5
4	90		495.40	1.90		28.3	32.6	10.3				9713.0
5	120		492.35	3.05		28.1	32.2	9.9				9713.5
6	150	484.45	490.20	2.15	0.25	28.1	32.1	9.9	32	45	759	9714.0
7	180		488.40	1.80		28.0	31.7	9.6				9714.5
8	210		487.65	0.75		28.0	31.8	9.6				9715.0
9	240		486.30	1.35		27.9	32.4	9.8				9715.5
10	270		485.40	0.90		27.8	33.1	10.1				9716.0
11	300		484.85	0.55		27.7	33.6	10.2				9716.5
12	330		484.85	0.00		27.6	34.1	10.3				9717.0

(A) numărul curent; (B) timp (min); (C) masa inițială a plăcii (g); (D) masa curentă a plăcii (g); (E) apă evaporată (g); (F) masa de rugină rezultată (g); (G) temperatura aerului (C°); (H) umiditatea aerului (%); (I) temperatura punctului de rouă (C°); (J) temperatura aerului extern (C°); (K) umiditatea aerului exterior (%); (L) presiunea mediului aer (mmHg); (M) timp cumulată (h).

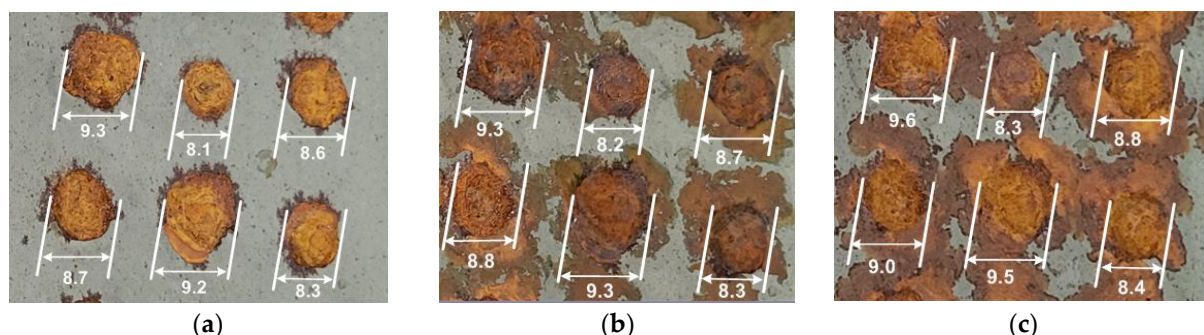


Figura 6.11. Forma și diametrul picăturilor în timpul evaporării lor de pe suprafața oțelului în cadrul testului 28 de evaporare - coroziune (a) inițial; (b) după 120 min; (c) după 330 min (sfârșitul testului). Diametrul mediu și abaterea standard sunt prezentate în Tabelul 6.7)

Tabelul 6. 8. Date experimentale care caracterizează evaporarea picăturilor de pe suprafața oțelului și coroziunea acestuia (Test 30, $d_0 = 9.05 \pm 0.47$ mm, $d_u = 9.32 \pm 0.49$ mm)

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
1	0		496.15	0.00		28.9	37.8	13				9769.0
2	30		493.10	3.05		29.1	37.6	13.1				9769.5
3	60		491.20	1.90		29.2	37.7	13.3				9770.0
4	90	485.20	489.35	1.85	0.30	29.0	36.9	12.7	30	35	757	9770.5
5	120		488.15	1.20		28.8	37.1	12.7				9771.0
6	150		486.70	1.45		28.7	37.1	12.6				9771.5
7	180		485.50	1.20		28.6	37.1	12.5				9772.0
8	210		485.50	0.00		28.5	36.7	12.2				9772.5

(A) numărul curent; (B) timp (min); (C) masa inițială a plăcii (g); (D) masa curentă a plăcii (g); (E) apă evaporată (g); (F) masa de rugină rezultată (g); (G) temperatura aerului (C°); (H) umiditatea aerului (%); (I) temperatura punctului de rouă (C°); (J) temperatura aerului extern (C°); (K) umiditatea aerului exterior (%); (L) presiunea mediului aer (mmHg); (M) timp cumulat (h).

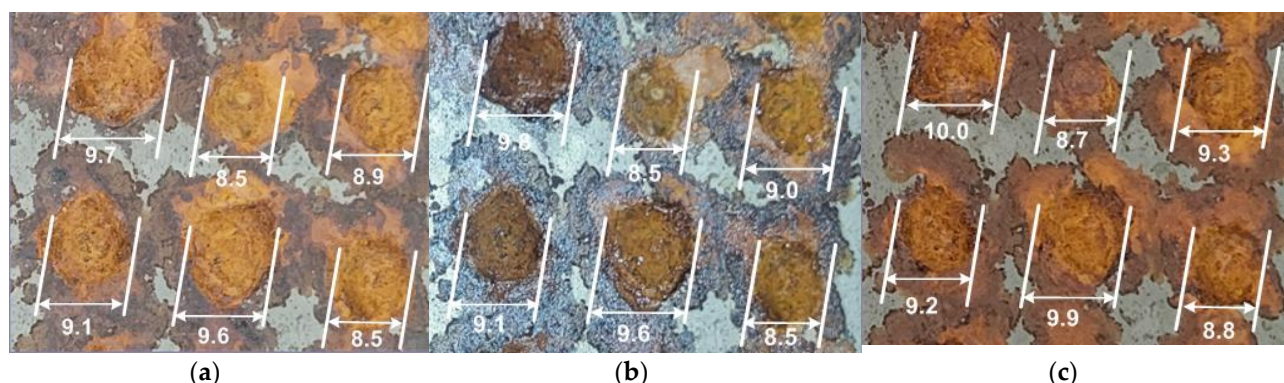


Figura 6.12. Forma și diametrul picăturilor în timpul evaporării lor de pe suprafața oțelului în cadrul testului 30 de evaporare - coroziune (a) inițial; (b) după 120 min; (c) după 210 min (sfârșitul testului). Diametrul mediu și abaterea standard sunt prezentate în Tabelul 6.8)

În ansamblu, aceste tabele și figuri (fiecare dintre ele) conțin toate datele necesare (apa evaporată, respectiv masa de rugină depusă ca dinamică raportabilă la o singură picătură), astfel încât să poată fi utilizate în testarea modelului dezvoltat.

La subcapitolul 6.3.5. *Discuții* s-a arătat că testarea modelului a implicat calibrarea și transpunerea numerică a modelului. Pentru calibrare s-au utilizat valorile medii pentru umiditatea relativă (φ) și temperatura aerului (t_g) în apropierea plăcii. Valorile identificate pentru constanta vitezei de reacție la suprafață (k_{rs}) și pentru coeficientul efectiv de difuzie a oxigenului prin stratul de rugină (D_{O_2ef}) sunt în concordanță cu cele de la coroziunea în film [40], când evaporarea - coroziunea are loc în picături de apă. Valorile mai mari ale constantei de viteză a coroziunii k_{rsin} de către picăturile de soluție de $NaCl$ arată intensificarea reacției anodice pe suprafața oțelului, așa cum se raportează în alte lucrări [63, 64]. Valoarea mare a D_{O_2efin} în acest caz indică o structură destul de permeabilă a ruginii formate în procesul de coroziune, precum și că aici transportul oxigenului este facilitat de acțiunea ionilor de Cl^- . Pentru constanta α din Ecuația (24) modelul a funcționat bine cu o valoare mai mare în comparație cu cele găsite în literatură (3.75×10^{-5}). Transpunerea numerică a modelului a avut microsecvențele: a) alegerea parametrilor: coeficientul α și puterea m în relația (21), coeficientul a din Ecuația (24), k_{rs} și respectiv relația D_{O_2efin} (Ecuația (25)); b) selectarea încercărilor pentru coroziune cu picături care conțin $NaCl$; c) setarea unei opțiuni ca umiditatea relativă și temperatura a fi luați funcție de timp sau ca valori medii; d) exprimarea efectivă a modelului numeric pentru dinamica masei picăturii, respectiv dinamica masei de rugină depusă sub picătură;

Tabelul 6.9 rezumă rezultatele calibrării modelului.

Tabelul 6.9. Valorile unor parametri de model și strategia din Ecuația (21)

C.N.	Caz	Date	φ	t_g	k_{rs} (Eq.25)	D_{O2ef} (Eq.23)	a (Eq.21)	m (Eq.21)	α (Eq.24)
1	Picătura	Tabel 6.5 Tabel 6.6	media	media	4.5×10^{-5} (m/s)	9.1×10^{-10} (m ² /s)	$f(\varphi, t_g)$	0.33	2.63×10^{-4} (m ² ·s)
2	Picătura cu NaCl	Tabel 6.8	media	media	9.5×10^{-4} (m/s)	5.1×10^{-9} (m ² /s)	$f(\varphi, t_g)$	0.33	2.63×10^{-4} (m ² ·s)

Dacă la prezentarea Ecuației (21) se adaugă că avem un transport suplimentar de căldură prin vaporii care părăsesc suprafața, atunci se susține valoarea aleasă pentru constanta m precum și faptul că a poate fi o funcție după φ și t_g ($a = f(\varphi, t_g)$).

Rezultatul acestor simulări este concentrat în Figurile 6.13 - 16.17 și Tabelul 6.10, care caracterizează, în comparație cu cele specificate mai sus, fiecare test individual.

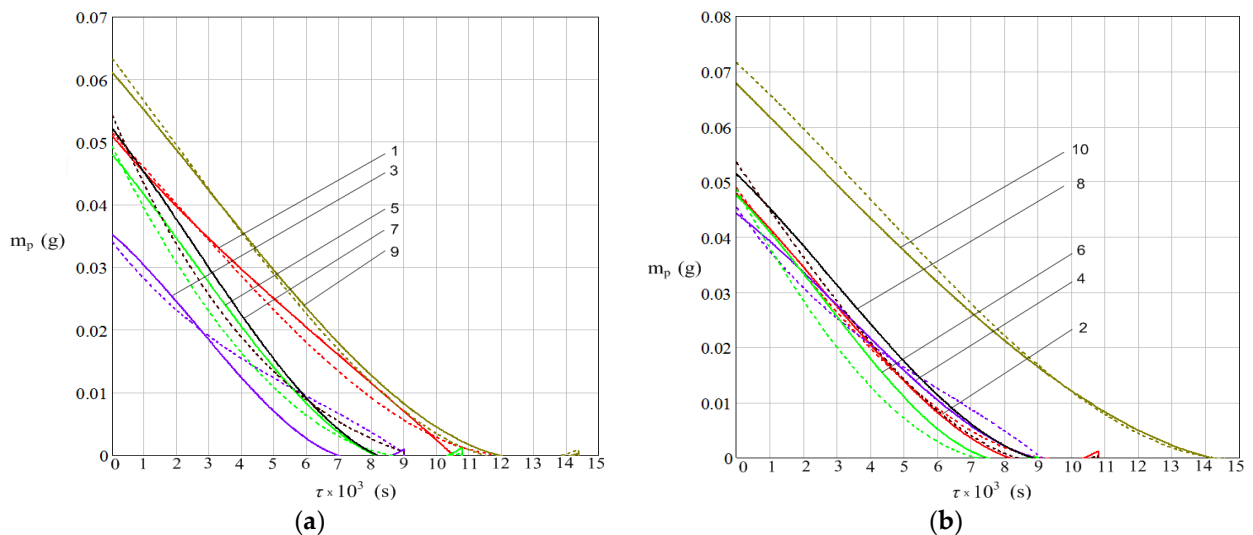


Figura 6.13. Dinamica masei picăturii în timpul evaporării pentru testele de la 1 la 10 ($T_1 \dots T_{10}$): (a) T_1 – roșu; T_3 – albastru; T_5 – verde; T_7 – negru; T_9 – maro; (b) T_2 – roșu; T_4 – albastru; T_6 – verde; T_8 – negru; T_{10} – maro; Curbe continue – model, curbe punctate – experimental

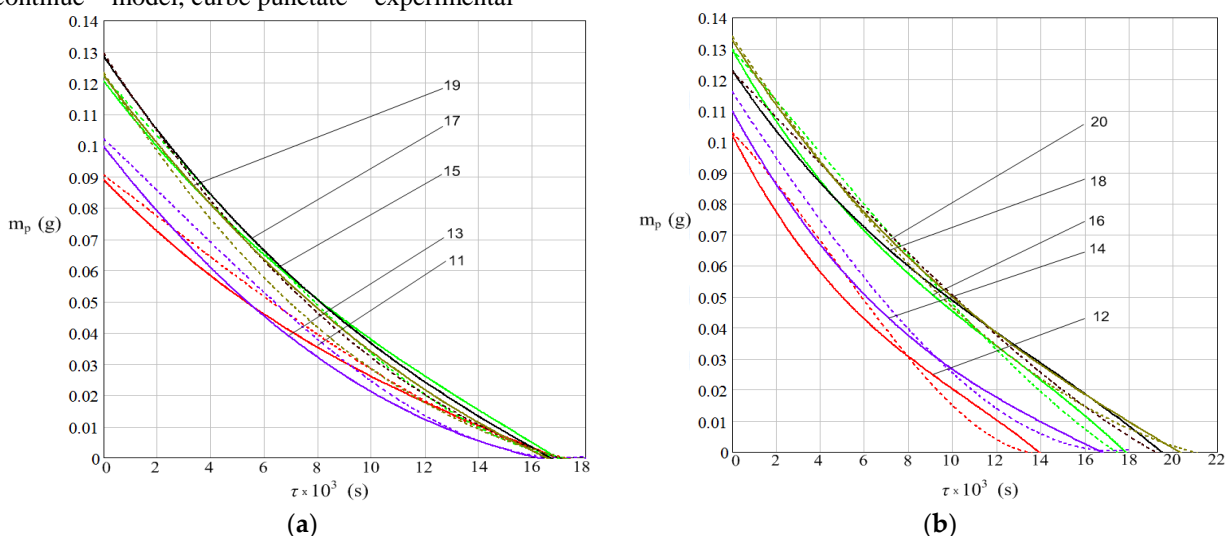


Figura 6.14. Dinamica masei picăturii în timpul evaporării pentru testele de la 11 la 20 ($T_{11} \dots T_{20}$): (a) T_{11} – roșu; T_{13} – albastru; T_{15} – verde; T_{17} – negru; T_{19} – maro; (b) T_{12} – roșu; T_{14} – albastru; T_{16} – verde; T_{18} – negru; T_{20} – maro; Curbe continue – model, curbe punctate – experimental

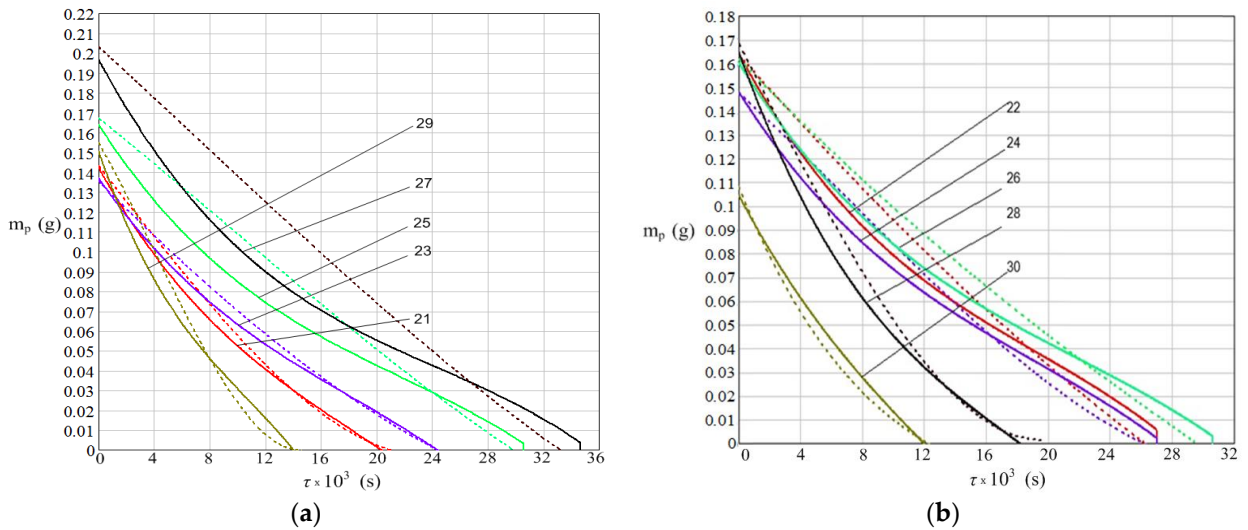


Figura 6.15. Dinamica masei picăturii în timpul evaporării pentru teste de la 21 la 30 ($T_{21} \dots T_{30}$): (a) T_{21} – roșu; T_{23} – blue; T_{25} – verde; T_{27} – negru; T_{29} - maro; (b) T_{22} – roșu; T_{24} – albastru; T_{26} – verde; T_{28} – negru; T_{30} – maro; Curbe continue – model, curbe punctate – experimental

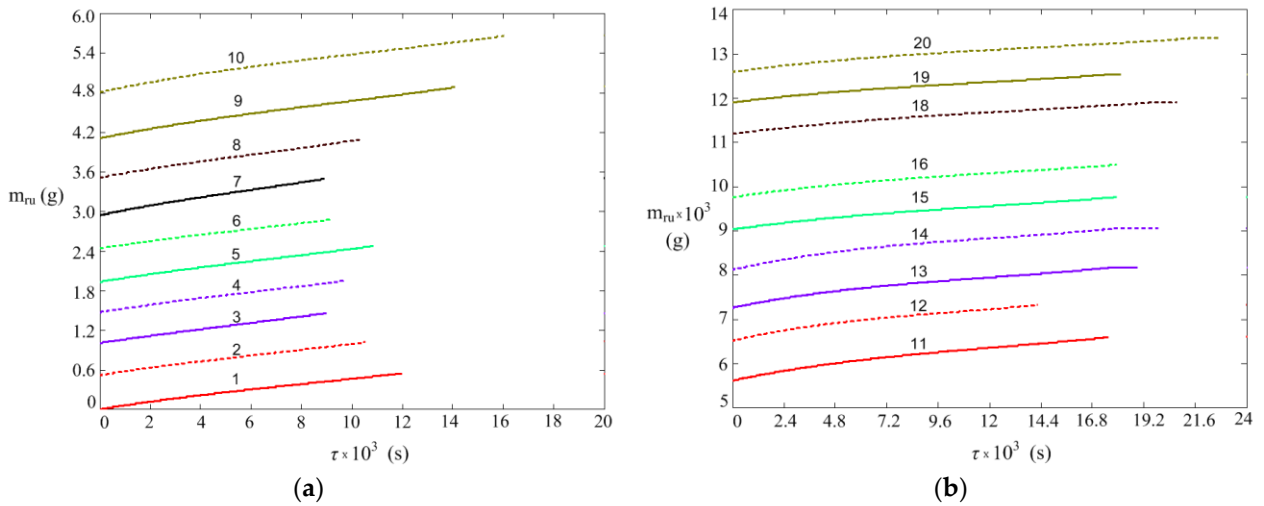


Figura 6.16. Dinamica masei de rugină depusă în timpul evaporării-coroziunii dintr-o picătură pentru teste $T_1 \dots T_{20}$: (a) T_1 to T_{10} ; (b) T_{11} to T_{20} ; Curbe continue – model, curbe punctate – experimental

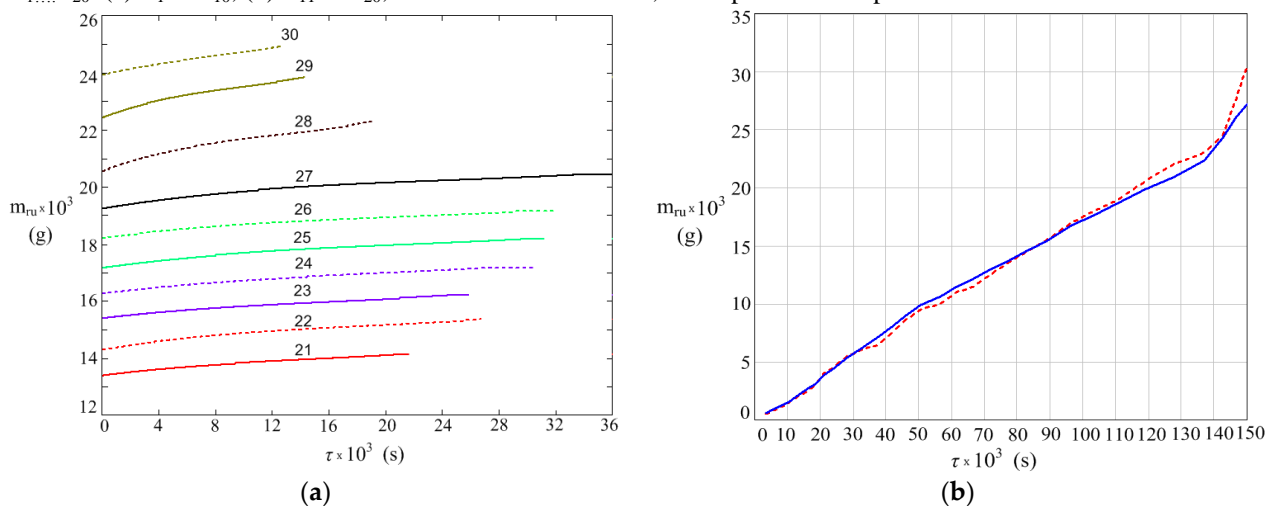


Figura 6.17. Dinamica masei de rugină depusă în timpul evaporării-coroziunii: (a) teste $T_{21} \dots T_{30}$; (b) masă de rugină cumulată vs timpul efectiv de coroziune; linie - model, linie întreruptă - experimental

Abaterea relativă dintre valorile experimentale și cele conform modelului, prezentate în Tabelul 6.10 pentru dinamica masei picăturii, respectiv pentru dinamica masei de rugină depusă,

se precizează că aceasta a fost calculată cu datele disponibile, așa cum reiese din Ecuația (30) și respectiv Ecuația (31). În Ecuația (30) n_i este numărul de pași de timp de la integrarea modelului pentru testul de evaporare-coroziune i .

$$\varepsilon_{mpMi} = \frac{1}{n_i} \frac{\sum_{j=1}^{n_i} m_{pex}(\tau_j) - \sum_{j=1}^{n_i} m_{pt}(\tau_j)}{\sum_{j=1}^{n_i} m_{pex}(\tau_j)} 100 \quad i = 1, 2 \dots 30 \quad (30)$$

$$\varepsilon_{mruMi} = \frac{m_{ruexi} - m_{ruti}}{m_{ruexi}} 100 \quad i = 1, 2 \dots 30 \quad (31)$$

Tabelul 6.10. Teste de coroziune și compararea rezultatelor experimentale cu cele conform modelului prin abateri relative (ε_{mpM} , ε_{mruM})

Test	m_{p0} (g)	φ (l)	t_g (°C)	a (20)	ε_{mpM} (%)	ε_{mruM} (%)	τ_t (h)	τ_c (h)	τ_p (h)
1	0.0500	0.531	27.8	7.66	-8,14	-9.31	3.5	3.5	3.5
2	0.0480	0.454	28.2	7.69	-7.65	-2.85	3.0	6.5	30.5
3	0.0360	0.354	28.3	5.18	11.31	2.94	2.5	9.0	57.5
4	0.0455	0.427	27.6	5.95	18.62	1.94	2.5	11.5	83.5
5	0.0490	0.328	27.7	5.23	15.18	4.39	3.0	14.5	134
6	0.0480	0.306	27.4	5.41	-11.50	15.55	2.5	17.0	161
7	0.0535	0.312	28.2	5.33	14.14	8.65	2.5	19.5	187
8	0.0535	0.350	28.9	5.19	0.717	11.02	3.0	22.5	214
9	0.0630	0.383	25.6	5.41	15.29	5.62	4.0	26.5	1658
10	0.0700	0.339	26.3	4.39	1.81	-161	4.5	31.0	1687
11	0.0915	0.479	21.4	6.80	8.45	2.35	5.0	36.0	2892
12	0.1040	0.441	21,5	7.16	-12.74	3.83	4.0	40.0	2920
13	0.1020	0.301	24.9	4.39	18.00	4.79	5.0	45.0	5517
14	0.1150	0.261	25.4	3.79	-0.96	2.45	5.0	50.0	5645
15	0.1230	0.950	25.8	4.65	-13.42	4.68	5.0	55.0	5575
16	0.1310	0.299	24.9	4.88	-1.39	2.92	5.0	60.0	6252
17	0.1320	0.349	23.9	6.26	-3.21	4.86	5.0	64.0	6282
18	0.1240	0.361	23.2	6.25	-3.49	7.19	5.5	69.5	6584
19	0.1260	0.306	21.3	6.97	-3.31	7.96	5.0	74.5	6603
20	0.1350	0.326	22.9	5.21	-4.41	8.72	6.0	80.5	6663
21	0.1460	0.312	23.1	5.01	0.48	9.66	5.5	86.0	6903
22	0.1670	0.498	20.9	5.31	1.75	9.92	7.5	93.5	7014
23	0.1390	0.498	20.2	6.99	3.04	9.71	7.0	100.5	7654
24	0.1500	0.489	20,0	6.30	-6.20	11.24	7.5	108.0	7684
25	0.1670	0.487	20.9	6.05	16.75	12.89	8.5	116.5	7719
26	0.1650	0.577	20,3	7.26	5.16	11.08	8.5	125.0	7789
27	0.2080	0.495	20.8	5.19	17.87	8.95	9.5	134.5	7820
28	0.1250	0.326	28.1	5.95	15.18	12.27	5.5	140.0	7860
29	0.1550	0.337	28.4	6.21	15.28	13.27	4.0	144.0	7884
30	0.1090	0.372	28.8	6.86	-19.98	17.31	3.5	147.5	7908

Înainte de a face o prezentare mai detaliată a ceea ce arată Figurile 6.13 – 6.17 și Tabelul 6.10, putem afirma că avem aici o bună acoperire a datelor experimentale prin cele produse de modelul dezvoltat și calibrat. Vrem să evidențiem din calibrarea modelului, și chiar motivat acolo, că pentru un coeficientul a din Ecuația (21) este de așteptat o dependență de umiditatea relativă a aerului și temperatura acestuia. S-a arătat că la umiditate relativă ridicată și temperatură peste 27 °C a este ridicat (testele 1, 2, 26, 30) și că la umiditate relativă scăzută și temperatură a aerului în jur de 24 °C a are cele mai mici valori (teste 10, 13, 14, 21, 27). Calculul coeficienților de corelație ai lui a vs. φ și a vs. $tg/20$ găsește valorile 0.7551 și respectiv -0.2900, arătând că a poate fi, la limită, liniar legat de φ și poate fi considerat independent de t_g . Figura 6.18 susține aceste rezultate. Linia a vs. φ din această figură este dată de Ecuația (32). Adăugând Ecuația (32) la Tabelul 6.9, atunci toți parametrii modelului de evaporare-coroziune sunt cunoscuți.

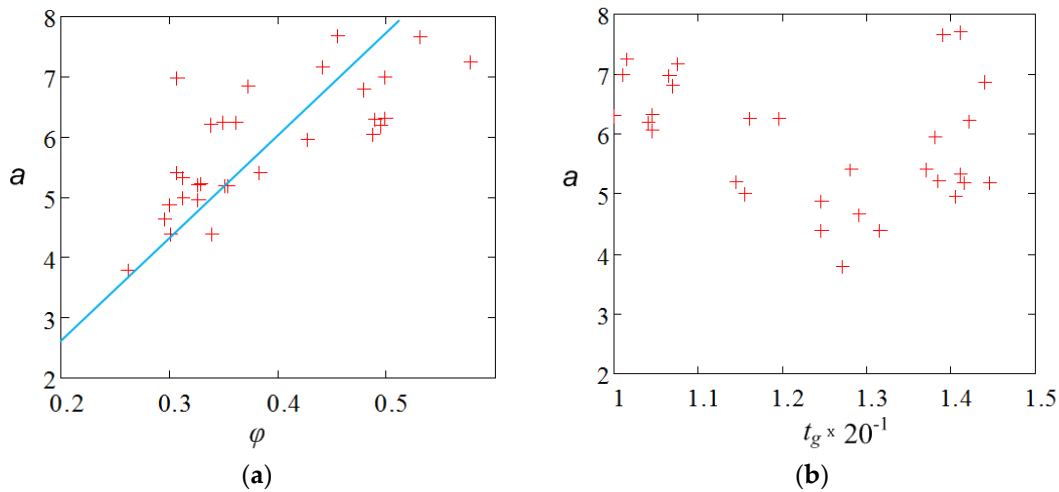


Figure 6.18. Evoluția coeficientului a din Ecuația (21) în raport cu umiditatea relativă a aerului (a) și temperatura acestuia (b)

$$a = 2.423 + 8.839\varphi \quad (32)$$

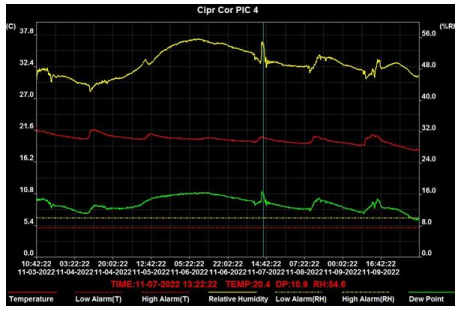
Dinamica evaporării unei singure picături, având masă variabilă în condiții variabile de mediu (Tabelul 6.10), este descrisă bine, chiar foarte bine, de modelul dezvoltat, așa cum arată valorile abaterilor relative experiment - model (Tabelul 6.10, coloana ε_{mpM}) împreună cu reprezentările grafice din Figurile 6.13 – 6.15.

Având în vedere curba modelului și curba experimentală pentru fiecare test de evaporare (Figurile 6.13 - 6.15), remarcăm buna corespondență a acestora, ceea ce susține calitatea modelului. Din 30 de seturi de curbe, doar în cazul testului 27 și poate testului 25 reiese că acordul model-experiment este la limită. Figurile 6.13 - 6.15, precum și Figurile 6.16 - 6.17, împreună cu datele din Tabelul 6.10, arată că timpul de evaporare al picăturii depinde de mărimea acesteia și de umiditatea relativă și temperatura aerului. Graficele din Figurile 6.17 și Figura 6.18(b), care arată dinamica masei de rugină din fiecare dintre cele 30 de experimente, au fost desenate folosind datele furnizate de model. Panta acestor linii, care reprezintă viteza de coroziune, este aproape aceeași pentru testele 1-27 în care picătura de apă nu conținea ioni adăugați. Creșterea de aproape trei ori a acestei pante atunci când avem 1 g/L $NaCl$ în picătură (testele 28, 29 și 30) arată intensificarea vitezei de coroziune prin accelerarea reacțiilor catodice de la un centru de coroziune. Reprezentarea din Figura 6.18, partea dreaptă, arată acordul foarte bun dintre dinamica masei de rugină depusă sub picătură, obținută experimental și prin modelare. Astfel, abordarea modelării procesului de coroziune printr-un model de transfer de oxigen prin picături cu reacție chimică la suprafața oțelului este foarte bine susținută. Și aici (Figura 6.18 dreapta) putem observa modificarea menționată mai sus în evoluția pantei atunci când compoziția picăturii este modificată prin adăugarea de ioni.

La subcapitolul 6.3.6. *Concluzii*, s-a arătat că expresia, în modelul de evaporare-coroziune a suprafeței de evaporare a caracteristică masei momentane a picăturii, a fost rezolvată prin analiză matematică integrală în raport cu forma dovedită a picăturii. S-a demonstrat că evaporarea picăturii se produce odată cu păstrarea urmei originale și că pe această urmă se depune rugină rezultată în urma coroziunii. Pentru toate cele 30 de teste de evaporare-coroziune, s-a obținut o acoperire foarte bună a rezultatelor experimentale ale dinamicii evaporării picăturilor.

S-a obținut un acord excelent model-experiment în ceea ce privește dinamica masei de rugină asociată cu o picătură.

În cazul coroziunii prin evaporare în picături cu conținut de $NaCl$, implicarea ionilor de Cl în procesul de coroziune anodică, a condus la o modificare puternică a constantei vitezei de reacție și a coeficientului de difuzie a oxigenului prin valorile stratului de rugină, astfel încât se obține, pentru dinamica masei depuse de rugină, o bună concordanță între model și experiment.



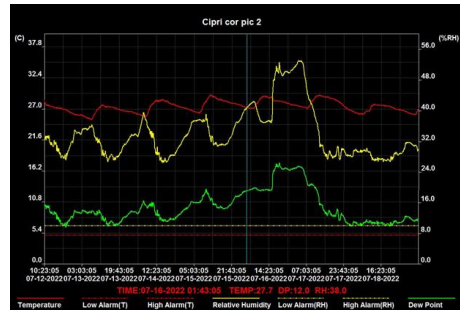
(b) Mar 2022



(c) Sep 2022



(b) Iul 2022



(c) Iul 2022 (2)

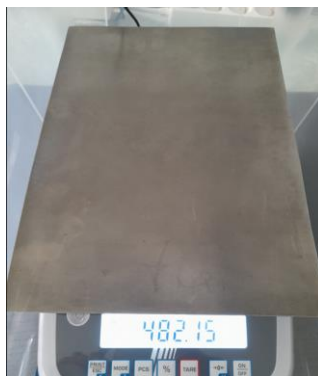


(b) Mar 2023



(c) Apr 2023

ANEXA III – Dinamica coroziunii de la inițierea depunerii picăturilor, până la experimentele de accelerare a coroziunii



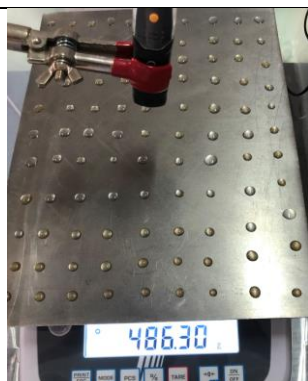
(a) 7 iul 2022



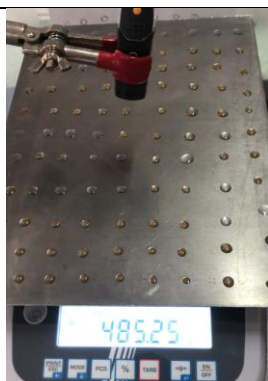
(b) 7 Iul 2022



(c) 7 Iul 2022



(a) SEP 2022



(b) Mar 2022



(c) Apr 2023



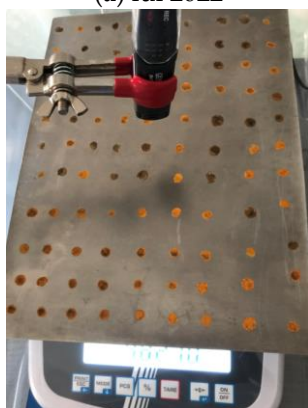
(a) iul 2022



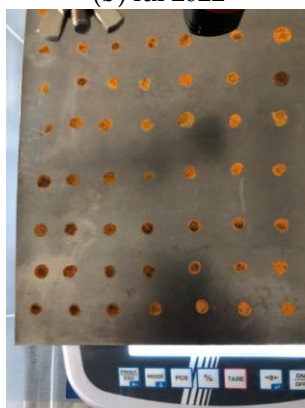
(b) iul 2022



(c) Iul 2022 (2)



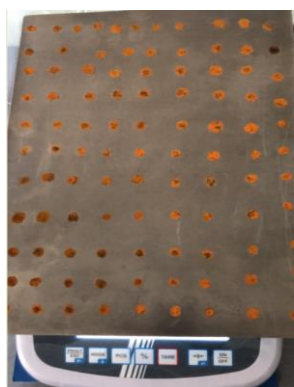
(a) iul 2022



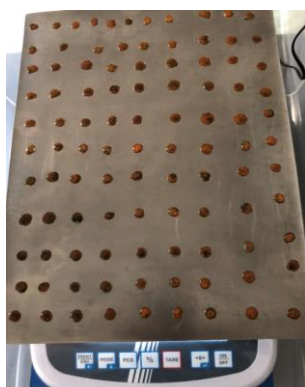
(b) iul 2022



(c) iul 2023



(a) iul 2022



(b) iul 2022



(c) sep 2022



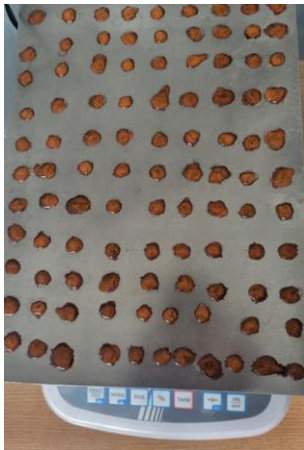
(a) oct 2023



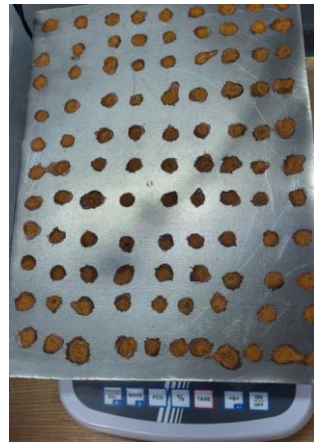
(b) nov 2022



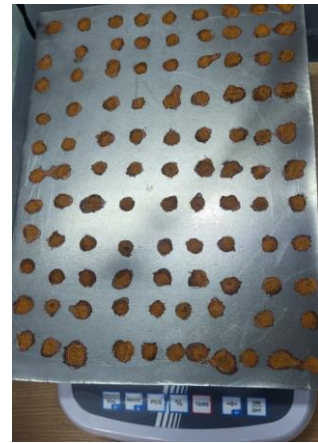
(c) feb 2023



(a) Mar 2022



(b) Iul 2022



(c) Iul 2022 (2)



(a) april 2023



(b) april 2023



(c) mai 2023



(a) iul 2023



(b) iul 2023



(c) iul 2023

4 Concluziile tezei

Concluziile generale au fost păstrate pe formatul tezei

Lucrarea *Transfer de masă la coroziunea terminalelor petroliere* a pornit de la aprecierea că terminalele petroliere trebuie să fie instalații de mare siguranță în exploatare, astfel că acestea trebuie ferite, în primul rând, de pericolul coroziunii, în mod expres de pericolul coroziunii atmosferice. Protejarea de pericolul coroziunii se face printr-o cunoaștere cât mai profundă a acesteia și în acest sens s-a apreciat că se poate face asta prin analiza transportului și transferului spre suprafața de coroziune al speciilor ce intervin în reacția de atac a acesteia. Mai precis și la modul general s-a considerat tratarea dinamicii procesului de coroziune ca fiind fundamentată pe transportul și transferul prin mediul de coroziune spre reacția de suprafață a speciei active principale (oxigen la coroziunea pură). S-a găsit mai apoi că transportul și transferul prin mediul de coroziune poate exista, mai complicat fiind în fapt ca transport și transfer simultan de masă și căldură (cazul coroziunii în picături). Pe aceste considerente s-a construit structura lucrării și s-au dezvoltat particularizările de investigare experimentală și de modelare. Astfel s-a ajuns la o lucrare cu personalitate și originalitate.

Așa cum este cutuma la capitolul de concluzii generale se face în fapt o trecere în revistă a ceea ce teza aduce nou, interesant și propriu. În fapt fiecare din capitolele anterioare ale tezei are amprentă și elemente proprii, ce sunt enumerate în concluziile de capitol. În spiritul acestei considerații precizăm cele ce urmează.

1. Unul dintre obiectivele propuse pentru această cercetare a fost familiarizarea cu multiplele procese și fenomene caracteristice în domeniul coroziunii, printr-un studiu intensiv al literaturii specifice, iar acest obiectiv se consideră, prin prisma primelor două capitole din studiu, precum și prin subcapitolele introductive abordate la toate capitolele din prezenta lucrare, atins.

2. S-a arătat că similitudinea dintre coroziune, decapare și corodare a suprafețelor metalice permite abordarea acestora prin același tip de modele de transfer de specie și reacție chimică la suprafață. La mod particular modelele matematice pentru decaparea metalelor prin imersie și prin tehnici de pulverizare pot fi dezvoltate prin rezolvarea simultană a ecuațiilor de curgere și difuzie a speciilor spre suprafața activă. S-a reușit astfel să dezvoltăm un model matematic pentru a descrie dinamica decapării. Modelul obținut a fost în concordanță, în limite normale, cu datele experimentale atunci când a fost particularizat la decaparea cuprului cu soluții de persulfat de amoniu și acid sulfuric. Modelul concentrat în relația fluxului de specie dizolvată $N_p = c \left(\frac{D^3}{vH} \right)^{0.25} c_{pa}^{1.25}$ este general și poate fi utilizat în calculul băilor de decapare pentru orice specie metalică.

3. Am demonstrat cu partea teoretică că, coroziunea, este un fenomen chimic de suprafață, astfel că am dus cercetarea pe acest palier, cu studiul și investigarea experimentală pe două direcții fundamentale în coroziunea atmosferică, anume coroziunea în film și coroziunea în picături.

4. Au fost astfel construite două instalații de laborator pentru investigarea fiecărui fenomen separat și elaborate procedurile de operare asociate acestora, astfel încât dinamica coroziunii la suprafața a oțelului să poată fi caracterizată atunci când mediul coroziv la suprafață se află în film, în curgere sau în picături.

5. Pentru analiza datelor experimentale la curgerea în film a fost luat în considerare un model matematic complex cu ecuații cu derivate parțiale și ecuații diferențiale ordinare pentru O_2 , Fe^{2+} și $Fe(OH)_3$, iar transpunerea numerică a modelului a permis identificarea parametrilor modelului, în special a constantei aparente a vitezei de coroziune la suprafață și randamentului de oxidare la suprafața a Fe^{2+} din coroziune. S-a observat că randamentul de oxidare al ionilor de fier pe suprafața filmului de rugină nu este influențat de intensitatea curgerii filmului la suprafață și de vârsta depozitului de rugină. Având în vedere dinamica identificată a coeficientului de

difuzie a oxigenului prin depozitul de rugină, s-a constatat că, în timp, depozitul de rugină format la suprafață devine din ce în ce mai rezistent la difuzia oxigenului, pentru care au fost identificate două domenii distincte.

6. Pentru a analiza datele experimentale de evaporare-coroziune în picături a fost luat în considerare un model matematic complex, bazat pe transferul simultan de căldură și masă și transfer simultan de oxigen cu reacție la suprafață. Exprimarea în modelul de evaporare-coroziune a suprafeței de evaporare și transfer de oxigen funcție de masa de moment a picăturii a fost rezolvată prin analiză matematică integrală în raport cu forma acceptată a picăturii. S-a demonstrat că evaporarea picăturii se produce odată cu păstrarea urmei inițiale și că pe această urmă se depune rugina rezultată în urma coroziunii. Transpunerea numerică a modelului a permis obținerea valorilor și strategiilor pentru anumiți parametri ai modelului precizând aici constanta vitezei de reacție la suprafață ($k_{r,s}$), și coeficientul efectiv de difuzie a oxigenului prin stratul de rugină (D_{O_2ef}). Pentru toate testele de evaporare-coroziune, s-a obținut o concordanță bună a rezultatelor experimentale ale dinamicii evaporării picăturilor. S-a obținut un acord excelent model-experiment în ceea ce privește dinamica masei de rugină asociată cu o picătură. În cazul coroziunii prin evaporare în picături cu conținut *de NaCl*, implicarea ionilor de *Cl* în procesul de coroziune anodică a condus la o modificare puternică a constantei vitezei de reacție și a coeficientului de difuzie a oxigenului prin valorile stratului de rugină, astfel că și în acest caz s-a obținut, pentru dinamica masei depuse de rugină, o bună concordanță între model și experiment.

Aknowledgement:

Această lucrare a fost finanțată de Fondul Social European din Programul Operațional Sectorial Capital Uman 2014-2020, prin Contractul financiar cu titlul „Pregătirea doctoranzilor și a cercetătorilor postdoctoranzi în vederea dobândirii competențelor de cercetare aplicată—SMART”, Contract nr. 13530/16.06.2022—cod SMIS: 153734.