

УДК 620.197.3

**З. Слободян, канд. техн. наук; Л. Маглатюк, канд. техн. наук;
Я. Хабурський; Р. Купович**

*Фізико-механічний інститут імені Г.В. Карпенка
Національної академії наук України*

ВПЛИВ ВИСОКОМОДУЛЬНИХ СИЛІКАТІВ НА КОРОЗІЙНО-ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СТАЛІ 20 У ВОДОГІННІЙ ВОДІ

Резюме. Вирішення проблеми зменшення запасів прісної води в Україні може бути досягнуте шляхом переведення систем теплообміну промислових підприємств на замкнений цикл. Однак при цьому різко інтенсифікуються корозія, солевідкладення, корозійно-механічне руйнування та ін. Гальмування цих процесів успішно досягається шляхом застосування інгібіторних технологій. Виходячи з міркувань екологічної безпеки, найдоцільніше використовувати інгібітори з природних матеріалів або нетоксичні неорганічні інгібітори, наприклад, силікати.

У роботі показано, що залежно від концентрації високомодульній силікат по-різному впливає на швидкість корозії сталі 20 та її електрохімічні характеристики у водогінній воді. Гравіметричними дослідженнями встановлено, що за низьких концентрацій до 10^{-3} M інгібітор незначно гальмує процес корозії: коефіцієнт гальмування $\gamma = 1,1 \dots 1,64$. Подальше підвищення вмісту силікату суттєво зменшує швидкість корозії ($\gamma = 13,1 \dots 18,7$; $Z = 92 \dots 95\%$). Залежність ступеня захисту сталі Z від логарифму концентрації має S – подібний характер. Силікат за низьких концентрацій зміщує компромісний потенціал у бік більш від'ємних значень на 14...68 мВ, за високих – у бік менш негативних значень на 240 мВ. Однак струми корозії при концентрації силікату до 10^{-3} M включно є навіть децю вищими, ніж за його відсутності, що не узгоджується із масометрично визначеними швидкостями корозії, але останні задовільно корелюють із величинами граничних дифузійних струмів. За вищих концентрацій силікат виступає як інгібітор змішаної дії, адсорбція якого на поверхні сталі задовільно описується S – подібною ізотермою Ленгмюра.

Ключові слова: інгібітори корозії, швидкість корозії, ступінь захисту від корозії, компромісний потенціал, ступінь заповнення поверхні сталі інгібітором, константи Тафеля.

Z. Slobodyan, L. Mahlatiuk, Ya. Khabursky, R. Kupovych

INFLUENCE OF HIGH-MODULE SILICATES ON THE CORROSION- ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF STEEL 20 IN TAP WATER

Summary. Catastrophic decrease of fresh water sets a task to its industrial users to save water. This problem can be solved by moving the cooling system to a closed cycle type. However, in this case the processes of corrosion, scaling, corrosion-mechanical fracture and other become more intensive. Retardation of these processes are successfully achieved by the use of inhibitor technologic. Owing to a special attention to the environmental state the use of inhibitors from the natural materials and environment friendly inorganic inhibitors, e.g. high-module silicate is desirable.

It was established that depending on the concentration the high-module silicate influences differently corrosion rate of of steel 20 and its electrochemical properties in tap water. At low concentrations (up to 10^{-3} M) the inhibitor insignificantly retards corrosion rate, shifting the potential to the negative side. Further increase in the silicate concentration shifts the potential to the positive side direction by 240 mV, thus retarding corrosion rate by 92...95%. The dependence of the degree of steel protection on the logarithmic concentration of the inhibitor is of the S-shaped type and its adsorption on the steel surface corresponds to the S-shaped Langmuir isotherm.

Corrosion currents at silicate concentration up to 10^{-3} M are more higher, than in it's absence such results don't agree with mass corrosion rates, but later are in the good correlation with limiting diffusion currents values. Silicate at more higher concentrations ($>10^{-3}$ M) is the inhibitor of mixed action, retarding both electrode reactions. Obtained results make it possible to use high-module silicate as a component of «green inhibitors» composition.

Key words: corrosion inhibitors, corrosion rate, degree of protection against corrosion, potential compromise, degree of filling of the steel surface by inhibitor, Tafel constants.

Умовні позначення:

K_m – швидкість корозії;
 Z – ступінь захисту від корозії;
 Π – глибинний показник швидкості корозії;
 θ' – ступінь заповнення поверхні сталі інгібітором;
 E_{st} – компромісний потенціал;
 i_{cor} – густина струму корозії;
 i_d – густина граничного дифузійного струму;
 β_a, β_c – константи Тафеля.

Вступ. Катастрофічне зменшення запасів прісної води, погіршення її якості вимагає нових технічних розв'язків щодо її обмеженого споживання [1]. Основним великим споживачем води є енергетичні підприємства металургійної, хімічної, нафтопереробної промисловості, водооборотні системи яких працюють за принципом відкритого циклу. Переведення систем на закритий цикл скорочує витрати води, але збільшує при цьому вміст солей в теплоносії, посилює процеси корозії та солевідкладення [2].

Застосовуючи для гальмування цих процесів інгібітори комплексної дії, треба враховувати екологічний аспект проблеми. Періодичний скид інгібованого теплоносія у водойми та басейни не повинен погіршувати загальний природний стан довкілля.

Тому останнім часом практикується створювати інгібітори для водооборотних систем на основі природних матеріалів [3,4,5]. Посилення захисних властивостей таких інгібіторів часто досягають шляхом використання т.зв. синергістів, які теж повинні бути екологічно безпечними [6]. Це можуть бути як неорганічні, так і органічні сполуки. Серед неорганічних сполук привертають увагу силікати – речовини з низьким екологічним ризиком. Розчини високомодульних силікатів можуть містити іони (Na^+ , OH^- , SiO_3^{2-} , HSiO_3^- , $n\text{SiO}_5^{2-}$), молекули (Na_2SiO_3 , $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, H_2SiO_3 , $\text{SiO}_2 \cdot n\text{NaOH}$), комплексні сполуки ($(\text{SiO}_3)_x$, $(\text{H}_2\text{SiO}_3)_x$, $[\text{mSiO}_3 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}]^{2-}$, $[(\text{SiO}_2)_x \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{SiO}_3]$) [7]. Ефективність силікатів залежить від рН середовища: ці сполуки найбільш стабільні в кислих та лужних середовищах. Для протикорозійного захисту сталей найдоцільніше застосовувати силікати з модулем 2...3,5 [8]. Однак особливістю силікатів як інгібіторів корозії є їх схильність до певного посилення корозії при невисоких концентраціях.

Мета роботи – дослідження впливу високомодульних силікатів на корозійно-електрохімічні характеристики сталі 20 у водогінній воді м. Львова.

Матеріали та методи досліджень. Зразком для корозійних та електрохімічних випробувань слугувала сталь 20 у стані постачання, корозивним середовищем – водогінна вода м. Львова (загальна твердість 5,9 мг-екв/л, рН = 7,45). Інгібітор – високомодульний силікат $[\text{mNa}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ з модулем 3,5.

Гравіметричний метод визначення швидкості корозії. Швидкість корозії досліджували гравіметричним (масометричним) методом [9] за кімнатної температури на дискових зразках ($\varnothing = 2 \text{ см}^2$) та розраховували за формулою

$$K_m = \Delta m / S \cdot \tau, \quad (1)$$

де Δm – зміна ваги зразка після експозиції в корозивному середовищі та усуненні продуктів корозії, г ;

S – загальна площа зразка, см^2 ;

τ – час експозиції зразка в корозивному середовищі, год.

Отримані величини перераховували на глибинний показник Π швидкості корозії (мм/рік)

$$P = \frac{K_m \cdot 8,76}{\rho} \cdot 10^{-1}, \quad (2)$$

де K_m – швидкість корозії в неінгібованому середовищі, г/см²·год;

ρ – питома вага заліза дорівнює 7,87 г/см³;

8,76 – коефіцієнт перерахунку годин в рік.

Ступінь захисту від корозії (захисний ефект інгібітора Z , %) розраховували за формулою

$$Z = (K_m - K_i / K_m) \cdot 100\%, \quad (3)$$

де K_m і K_i – швидкість корозії в неінгібованому та інгібованому середовищах відповідно.

Електрохімічний метод досліджень. Поляризаційні дослідження проводили потенціостатом IP-Pro з програмним забезпеченням за трьохелектродною схемою: робочий електрод – циліндричний зразок зі сталі 20, запресований у фторопласт із площею робочої поверхні 0,0254 см², електрод порівняння – насичений хлор-срібний та допоміжний електрод – платиновий. Перед кожним вимірюванням зразок зачищали на шліфувальному папері №0, знежирювали ацетоном та висушували. Після занурення зразка у досліджуваний розчин реєстрували потенціал упродовж не менше 0,5 години, приймаючи за стаціонарний потенціал E_{st} потенціал в кінці витримки. Густина струму корозії i_{cor} , константи Тафеля катодної β_c та анодної β_a реакцій визначали із прямолінійних ділянок поляризаційних кривих [10].

Результати та обговорення. Встановлено, що залежно від концентрації високомодульній силікат по-різному впливає на швидкість корозії сталі у водогінній воді (табл.1). За н.у. ($t = 22^\circ\text{C}$, $\tau = 168$ год) в діапазоні концентрацій $5 \cdot 10^{-4} \dots 10^{-3}$ М інгібітор майже не захищає сталь (коефіцієнт гальмування $\gamma = 1,1 \dots 1,64$). Подальше збільшення концентрації різко посилює захисні властивості силікату: коефіцієнт гальмування зростає до 13,1...18,7. Ступінь захисту становить 92...95%, що вказує на практично повний захист сталі від корозії. І дійсно, поверхня зразків при цьому після 168 год експозиції є блискучою з повною відсутністю будь-яких корозійних пошкоджень. Залежність ступеня захисту від логарифма концентрації інгібітора (рис.1а) має S-подібний характер.

Таблиця 1

Вплив концентрації $[m\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ на швидкість корозії сталі 20 у водогінній воді

Середовище	Концентрація	Час випроб, τ , год	Швидкість корозії, $K_m \cdot 10^5$, г/см ² ·год	Глибинний показник, P , мм/рік	Ступінь захисту Z , %	Коефіцієнт гальмування
$[m\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$	$5 \cdot 10^{-4}$ М	168	1,20	0,13	8,4	1,1
	10^{-3} М		0,80	0,08	38	1,64
	$5 \cdot 10^{-3}$ М		0,1	0,15	92	13,1
	10^{-2} М		0,07	0,01	95	18,7
H ₂ O	-		1,31			

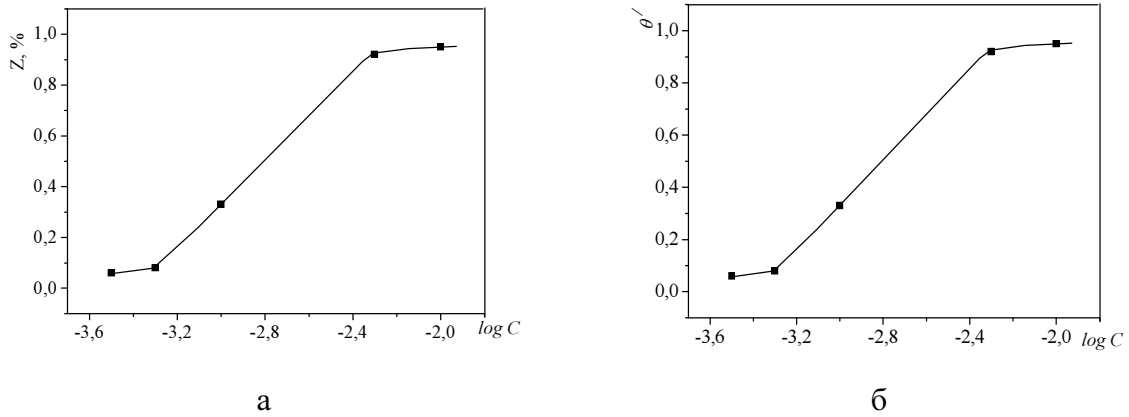


Рисунок 1. Залежність ступеня захисту (а) та ступеня заповнення поверхні θ' (б) сталі 20 інгібітором $[mNa_2O \cdot nSiO_2 \cdot 5H_2O]$ від логарифму його концентрації

Figure 1. Dependence of the degree of protection (a) and the degree of filling the surface θ' (b) of steel 20 with inhibitor $[mNa_2O \cdot nSiO_2 \cdot 5H_2O]$ on logarithm of its concentration

Спираючись на адсорбційну модель Хрїстова і Попова [11], які встановили відповідність ступеня заповнення поверхні сталі інгібітором θ' до ступеня захисту від корозії Z

$$\theta' = (K_m - K_i / K_m) = Z \cdot \theta \quad (4)$$

де θ – максимальне покриття поверхні ($\theta = 1$).

Можемо вважати, що адсорбція високомолекулярного силікату відповідає S-подібній ізотермі Ленгмюра (рис.1б).

За низьких концентрацій інгібітора стаціонарний потенціал сталі 20 порівняно з водою зміщується в бік від'ємніших значень, що свідчить про гальмування катодного процесу (рис.2). Однак за концентрації 10^{-2} М спостерігається різке зміщення

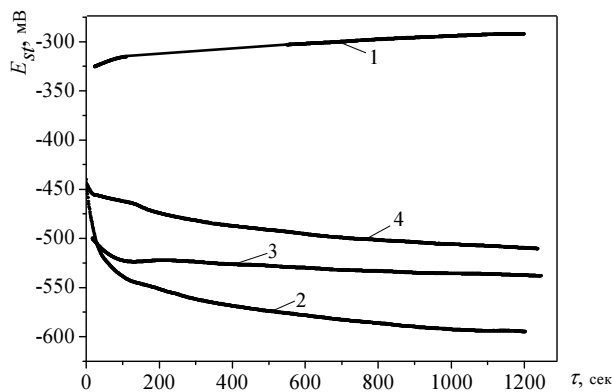


Рисунок 2. Кінетика стаціонарного потенціалу сталі 20 у водогінній воді (4) та з додатками $[mNa_2O \cdot nSiO_2 \cdot 5H_2O]$: 1 – 10^{-2} М; 2 – 10^{-3} М; 3 – $5 \cdot 10^{-4}$ М

Figure 2. Kinetics of stationary potential of steel 20 in tap water (4) and with addition of $[mNa_2O \cdot nSiO_2 \cdot 5H_2O]$: 1 – 10^{-2} M; 2 – 10^{-3} M; 3 – $5 \cdot 10^{-4}$ M

потенціалу в додатний бік на 240 мВ, у результаті чого може сповільнюватися швидкість як катодної, так і анодної реакцій (рис.3, табл.2).

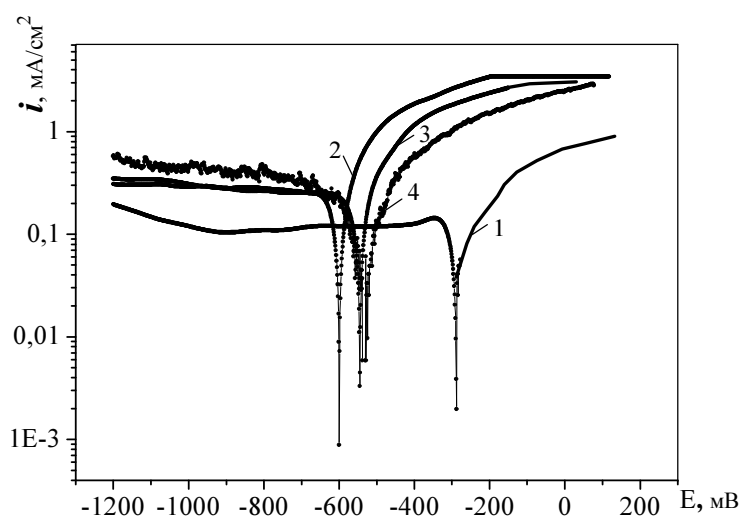


Рисунок 3. Поляризаційні криві сталі 20 у водогінній воді (4) та з додатком $[mNa_2O \cdot nSiO_2 \cdot 5H_2O]$: 1 – 10^{-2} М; 2 – 10^{-3} М; 3 – $5 \cdot 10^{-4}$ М.

Figure 3. Polarization curves of steel 20 in tap water (4) and with addition of $[mNa_2O \cdot nSiO_2 \cdot 5H_2O]$: 1 – 10^{-2} M; 2 – 10^{-3} M; 3 – $5 \cdot 10^{-4}$ M

Величини густин струмів корозії сталі 20 у присутності силікату різної концентрації, визначені з поляризаційних кривих, є дещо більшими, ніж густини струмів корозії цієї сталі у воді (табл.2). На перший погляд це суперечить даним, отриманим гравіметрично. Однак величини густин граничних дифузійних струмів чітко зменшуються зі збільшенням концентрації силікату. Таким чином, саме граничний дифузійний струм і буде визначати швидкість корозії сталі в присутності цього інгібітора, особливістю якого, як колоїдної системи, є специфічна взаємодія з поверхнею сталі, в результаті чого спостерігається безперервне зменшення зі зростанням концентрації інгібітора активної частини поверхні сталі. При цьому метал залишається в активному стані і швидкість анодної реакції може дещо збільшуватися. Власне зміна швидкості корозії сталі 20 залежно від концентрації силікату найкраще узгоджується зі зміною граничного дифузійного струму (рис.4).

Таблиця 2

Електрохімічні характеристики сталі 20 у воді та в присутності $[mNa_2O \cdot nSiO_2 \cdot 5H_2O]$ різної концентрації

Середовище	Концентрація, моль/дм ³	E_{st} , мВ	I_{cor} , мА/см ²	I_d , мА/см ²	Константи Табеля	
					b_c , мВ	b_a , мВ
H ₂ O	-	532	0,01	0,5	58	58
$[mNa_2O \cdot nSiO_2] \cdot 5H_2O$	$5 \cdot 10^{-4}$	546	0,011	0,29	63	53
	10^{-3}	600	0,011	0,26	56	51
	10^{-2}	292	0,009	0,09	87	61

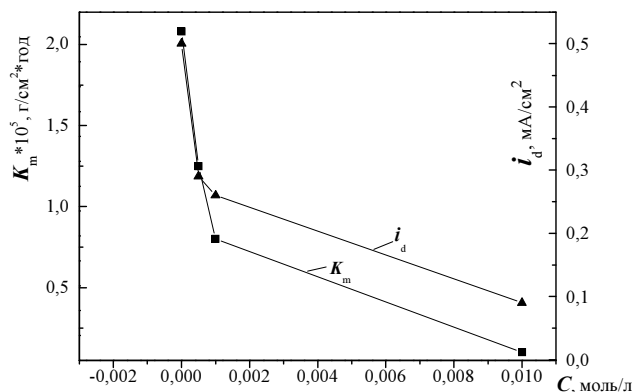


Рисунок 4. Залежність масового показника швидкості корозії та граничного дифузійного струму сталі 20 від концентрації інгібітора $[mNa_2O \cdot nSiO_2 \cdot 5H_2O]$

Figure 4. Dependence of corrosion rate mass index and limiting diffusion current of steel 20 on inhibitor $[mNa_2O \cdot nSiO_2 \cdot 5H_2O]$ concentration

Однозначне розуміння природи захисної дії силікатів до цього часу не вироблене. З одного боку, захист може бути результатом утворення на поверхні сталі від'ємно зарядженими іонами або колоїдними частинками силікату з іонами Fe^{2+} , Fe^{3+} ферросиліцидів. З іншого – гальмування корозії може досягатися шляхом виділення аморфного кремнегелю та гідрату оксиду заліза.

Таким чином, задовільний захист екологічно безпечним силікатом середньовуглецевих сталей у водних середовищах досягається за концентрацій інгібітора вищих від $10^{-3}M$.

Висновки. Встановлено, що високомодульний силікат у водах середньої твердості починає діяти як інгібітор за концентрацій вищих, ніж $10^{-3}M$. За концентрацій $< 10^{-3}M$ силікат зміщує стаціонарний потенціал у від'ємний бік, за вищих – у додатний, що свідчить про зміну гальмування катодної реакції на додаткове гальмування анодної. Показано, що отримані гравіметрично показники швидкостей корозії сталі 20 в присутності силікату краще корелюють із величинами граничних дифузійних струмів, ніж із показниками густини струмів корозії.

Conclusions. The possibility to use the high-module silicate in waters of medium hardness is considered. It is established that silicate $[mNa_2O \cdot nSiO_2 \cdot 5H_2O]$ in such water begins to act as an inhibitor at concentrations higher than $10^{-3}M$. At concentrations $< 10^{-3}M$ silicate shifts the stationary potential to the negative side, at higher – to the positive, thus indicating a change in braking cathodic reaction at the anode additional braking. It is shown that the values obtained gravimetrically of the corrosion rate of steel 20 in the presence of silicate correlate better with the value of limiting diffusion current than with indicators of density of corrosion currents.

Список використаної літератури

1. Постанова Верховної Ради України від 5 березня 1998 р. // Відомості Верховної Ради України. – 1998. – №38–39. – С.248.
2. Климчик, О.М. Проблеми використання та охорони водних ресурсів регіону [Текст] / О.М. Климчик // Статистика України. – 2001. – №1(12). – С.43–47.
3. Слободян, З.В. Ингибиторная защита стали от коррозии, коррозионной усталости и солеотложения: автореф. дисс. ... канд. техн. наук: 05.17.14 [Текст] / З.В. Слободян // Московский институт нефти и газа им. И.М. Губкина. – М.: 1987. – 18 с.
4. P.V. Raja, M.G. Seturaman. Natural products as corrosion inhibitors for metals in corrosive media. Materials Letters 62. – 2008. – P.113–116.

5. The natural extract as scale and corrosion inhibitor for steel surface in brine solution //A.M. Abdel-Gaber, B.A. Abd-El-Nabej, E. Khamis, D.E. Abd-El-Khalek / Desalination 278. – 2011. – P.337–342.
6. B.E. Amitha Rani and Bharathi Bai J. Basu . Green Inhibitors for Corrosion Protection of Metals and Alloys: An Overview / International Journal of Corrosion. – 2012. – ID380217. – P.1–15.
7. A.Y. El-Etre, M. Abdallah, Z.E. Tantawy. Corrosion inhibition of some metels using lawsonia extract. Corrosion Science. – 2005. – №47. – P. 385–395.
8. Горшков, В.С. Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений [Текст] / В.С. Горшков, В.Г. Савельев, Н.Ф. Федоров. – М.: Высшая школа, 1988. – 400 с.
9. Розенфельд, И.Л. Ускоренные методы коррозионных испытаний металлов [Текст] / И.Л. Розенфельд, К.А. Жигалова. – М.: Металлургия, 1966. – 346 с.
10. Улиг, Г. Коррозия металлов (основы теории и практики) [Текст] / Г. Улиг. – М.: Металлургия, 1968. – 308 с.
11. Christov M., Popova A. Adsorption characteristics of corrosion inhibitors from corrosion rate measurements. Corrosion Science. – 46. – 2004. – P.1613–1620.

Отримано 14.08.2014