

Отже, чим вища стійкість захисного матеріалу, тим доцільніше наносити більшу кількість шарів покриття.

Щоб підвищити корозійну стійкість і міцність зчеплення покриття з основою, з одночасним зменшенням його товщини, можна використовувати ущільнювальні порошки деяких фторидів, які є перепороною для розтікання крапель покриття і одночасно відновлювачами оксидної плівки на поверхні деталі в процесі плазмового напилення [10].

Висновок. Запропонована методика визначення оптимальної кількості шарів газотермічного протикорозійного покриття дає можливість повністю реалізувати потенційні можливості захисних матеріалів і, за результатами попередніх лабораторних корозійних випробувань захищених деталей, розрахувати конкретну товщину ефективного покриття.

Література

1. Алагемян Р.Г. Моющие и дезинфицирующие средства в молочной промышленности. – М.: Легкая и пищевая промышленность, 1981. – 168 с.
2. Новицкий А.Е. Повышение долговечности деталей оборудования молочной промышленности подверженных коррозионно-механическому изнашиванию. Автореф. дис.... канд. техн. наук. – К.: КТИПП, 1984 – 20 с.
3. Прейс Г.А., Сологуб Н.А., Нокоз А.И. Повышение износостойкости оборудования пищевой промышленности. – М.: Машиностроение, 1979. – 208 с.
4. Интенсификация процессов и защита оборудования пищевых производств: монография /Под ред. проф. Ю.Г. Сухенко – К.: ТОВ «ДІЯ», 2006. – 254 с.
5. Сухенко Ю.Г., Литвиненко О.А., Сухенко В.Ю. Надійність і довговічність устаткування харчових і переробних виробництв: підручник. – К.: НУХТ, 2009. – 450 с.
6. Авдеева А.В. Коррозия в пищевых производствах и способы защиты. – М.: Пищевая промышленность, 1972. – 276 с.
7. Воробьева Г.А. Коррозионная стойкость материалов в агрессивных средах химических производств. – М.: Химия, 1967. – 843 с.
8. Бокштейн С.З. Строение и свойства металлических сплавов. – М.: Metallurgiya, 1971. – 332 с.
9. Коррозия: Справочное издание / Под ред. П.П. Шрайера: Пер. с англ. – М.: Metallurgiya, 1981. – 632 с.
10. Сухенко Ю.Г., Некоз О.І., Стечишин М.С. Технологічні методи забезпечення довговічності обладнання харчової промисловості. – К.: Елерон, 1993.
11. Стабников В.Н., Лысянский В.М., Попов В.Д. Процессы и аппараты пищевых производств. – М.: Агропромиздат, 1985. 503 с.
12. Сурков В.Д., Липатов Н.Н., Барановский Н.Н. Технологическое оборудование предприятий молочной промышленности. М.: Пищевая промышленность, 1970. – 552 с.
13. Сухенко В.Ю. Підвищення довговічності обладнання харчових виробництв на основі протикорозійних інгібованих систем /Автореф. дис.... канд. техн. наук. – К.: НУХТ, 2006. – 21 с.
14. Кудинов В.В., Иванов В.И. Нанесение плазмой тугоплавких покрытий. – М.: Машиностроение, 1981.
15. Хасуй А. Техника напыления /Пер. с япон. – М.: Машиностроение, 1975. – 310 с.

УДК: 620.193.22/43: 54-39

ОСОБЛИВОСТІ КОРОЗІЇ У ТРІЩИНАХ НА СТАЛІ У МОРСЬКІЙ ВОДІ

**Кузнецова І.О., доцент, Янченко К.А., асистент, Содоль Г.О., інженер
Одеська національна академія харчових технологій, м. Одеса**

Досліджено вплив метаболітів неорганічної природи, які продукують морські оброщувачі сталевих конструкцій, на хімічний склад, рН і E_h морської води у модельних і реальних статичних тріщинах на сталі, що не пасивується. Вивчено утворення біля активної поверхні металу пероксидних сполук та їхній вплив на кінетику електрохімічних реакцій.

The influence of metabolites of inorganic nature, produced by marine alive covers on steel constructions, on chemical composition, pH and E_h of seawater in the model and actual static cracks in nonpassivated steel, was

researched. The formation of the peroxide compounds near the metal active surface and their influence on the kinetics of electrochemical reactions were studied.

Ключові слова: корозія, морська вода, оброщення, метаболіти, пероксидні сполуки.

Вплив морського обростання на зміну умов корозії біля поверхні металу вивчено достатньо добре, однак його вплив на склад електроліту у шпарині (тріщині) не вивчався зовсім. У даній роботі досліджено властивості електролітів на основі морської води у статичній тріщині та біля поверхні металу в залежності від присутності у зовнішньому просторі метаболітів морських оброщувачів – тварин, рослин і анаеробних мікроорганізмів. Відповідними метаболітами є кисень, гідрокарбонати та гідросульфід.

Тріщину вирощували на балочних зразках (розміром 25 × 50 мм) зі сталі типу 15ХН5.

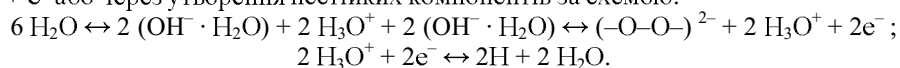
Для вирощування тріщини застосовувалась свіжоприготовлена сталева стружка. Електролітом для стружки служила морська вода з Одеської затоки. В цій воді змінювали концентрації метаболітів оброщування: гідрокарбонатів – збільшенням їхньої природної концентрації вдвічі (до 0,4 г/л) за допомогою NaHCO_3 ; кисню – відстоюванням чи аерацією води для одержання відповідних 3 та 8 мг/л, гідросульфідів – додаванням Na_2S до концентрації 25 мг/л, що відповідає його вмісту в анаеробних шарах води Чорного моря.

У дослідах використовували природну морську воду та приготовлену на її основі 20-відсоткову суспензію донного мулу («мулисту воду»), яка моделює анаеробне середовище під розвиненим оброщенням.

Стружку товщиною 0,1 мм готували зі сталі типів 15ХН5 та Ст.3. Маса стружки та електроліту співвідносились 1 : 5, шар електроліту в пробірці над стружкою сягав 10 мм. В електроліті зі стружкою протягом двох діб іономіром ЭВ-74 вимірювали окисно-відновний потенціал E_h і показник концентрації йонів гідрогену – рН. Перед кожним вимірюванням E_h платиновий електрод очищували 2-відсотковим розчином NaCl послідовно анодною (1 В) та катодною поляризацією (-1 В) протягом 2 – 3 хвилин. Вимірювання рН у тріщині проводили стибієвим мікроелектродом протягом семи діб.

В електроліті над стружкою визначали вміст катіонів: феруму (3+) – фотометрично при допомозі сульфосаліцилової кислоти, хрому, ніколу та купрумму – атомно-адсорбційним методом на спектрофотометрі С-302 зі шпаринним пальником і лампами з порожнинним катодом. Вплив електроліту сформованого над стружкою, на кінетику електрохімічних реакцій визначали методом поляризаційного аналізу. Криві поляризації знімали на потенціостаті П-5848 у потенціодинамічному режимі зі швидкістю розгортки потенціалу 0,1 в/год.

Плануючи досліди, припускали, що прийнятий нині механізм зміни рН середовища та виділення водню у тріщині, що базується на розкладі води, не виключає й інших хімічних реакцій на ювенільній поверхні металу, зумовлених високими значеннями поверхневої енергії. До таких реакцій відноситься дисоціація води, яка сприяє утворенню сполук пероксидного типу через електрон-радикальну дисоціацію $[\text{OH}^\cdot] \rightarrow \text{OH}^\cdot + e^-$ або через утворення нестійких компонентів за схемою:

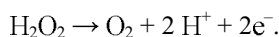


Встановлено, що гідроген пероксид як проміжний продукт корозії непасивованих металів у водних розчинах присутній у всіх випадках, незалежно від концентрації кисню у розчині та стану поверхні металу. Його концентрація поблизу кородуючої поверхні звичайно значно вища, ніж у решті об'єму розчину й захисна дія пасивних плівок проявляється за мізерної об'ємної концентрації H_2O_2 (0,006 мг/л); у певних випадках вона може досягати 0,5 мг/л. У наших дослідах пероксид водню в електролітах зі стружкою визначали йодометрично та перманганатометрично. Його концентрація в усіх випадках становила до 0,1 мг/л, за виключенням середовищ із гідросульфідами.

Реакції гідроген пероксиду на гетерогенній поверхні металу, тобто у ділянках із різною поляризацією, можуть перебігати за кількома паралельними напрямками: іонізація металу з утворенням пероксидів; відновлення H_2O_2 на катодних ділянках; каталітичний розклад H_2O_2 під впливом іонів важких металів. Пероксиди металів – сильні пасиватори, які покривають поверхню несущільним моношаром, можуть на порядок і більше знизити розчинення металу.

Відновлення гідроген пероксиду на катодних ділянках (у відсутності кисню) у лужному середовищі, де він існує у формі йона гідропероксиду HO_2^- , зумовлює підвищення рН: $\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow 3 \text{OH}^-$. Відзначимо, що у випадку електрохімічного відновлення гідроген пероксиду в кислому середовищі кислотність середовища також понижується ($\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2e^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$), та при появі й нагромадженні йонів гідропероксиду може відбуватися автокаталітичне підлучення середовища за схемою попередньої реакції. Іншими словами у тріщині може періодично змінюватися кислотність розчину.

Розклад гідроген пероксиду у розчині можливий кількома шляхами, у підсумку яких змінюється рН і виділяється кисень: $2 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$; $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + \text{OH}^-$;



Останню реакцію вважають контролюючою величиною E_h у системі метал – розчин.

Таким чином, кожна реакція з гідроген пероксидом при корозії металу призводить до пасивації поверхні, підвищення E_h та зміни рН. Остання реакція розкладу H_2O_2 може супроводжуватися атомізацією протона за реакцією Фольмера та сприяти утворенню водню при розкладі води.

Спиралючись на одержані результати, обміркуємо вплив гідроген пероксиду на фізико-хімічні характеристики морської води та її моделей у тріщині. Так, в електролітах над стружкою замість сподіваних низьких значень E_h внаслідок вичерпання розчиненого кисню протягом 2 – 5 секунд після контакту з ювенільною поверхнею металу одержуємо значення, які часом були вищі, ніж у свіжій аерованій морській воді зі вмістом кисню 7 – 8 мг/л.

При цьому природа металу не має помітного впливу на потенціал E_h та його динаміку. В усіх випадках на початок другої доби він знизився до рівня значень, які відповідають анаеробному середовищу під обробленням. Аерація електроліту істотно не змінила величини рН, яку переважно визначають найімовірніше реакціями гідроген пероксиду на поверхні металу. На запасиваній ділянці спостерігається різке зменшення виходу в розчин катіонів феруму, що зв'язують іони гідроксиду, тому значення рН залишаються достатньо високими. Пасивації поверхні та підлужнюванню сприяє плівка карбонату кальцію, яка легко осідає з морської води на металі у лужному середовищі. Тільки у присутності сульфідних іонів, які швидко понижують концентрацію окислювачів у електроліті, не було виявлено настільки помітного підвищення концентрації гідроксильних іонів. Концентрації різних іонів наведено у таблиці.

Таблиця – Вміст катіонів металів у морській воді (МВ) та з добавками над стружкою після двох діб випробувань (мг/л)

Катіони	МВ	МВ + O ₂	МВ + HCO ₃ ⁻	МВ + S ²⁻	МВ + HCO ₃ ⁻ + S ²⁻
Сталь Ст.3					
Fe ³⁺	0,6	0,6	0,62	0,63	0,61
Fe ²⁺	0,005	0,015	0,015	0,01	0,014
Сталь типу 15ХН5					
Fe ³⁺	0,19	0,17	0,2	0,22	0,21
Fe ²⁺	0,01	0,04	0,015	0,013	0,007
Cr ³⁺ ; Cr ²⁺	0,02	0,15	0,025	0,11	0,1
Cu ²⁺ ; Cu ⁺	4,6	4,6	1,7	1,7	1,7
Ni ³⁺ ; Ni ²⁺	–	0	0	0	0

Висновки

1. При взаємодії морської води з розвиненою поверхнею непасивованої сталі утворюються нестійкі пероксидні сполуки, які зумовлюють пасивацію поверхні.

2. У морській воді, яка заповнює реальну статичну тріщину сталі типу 15ХН5, спостерігається підлужнювання (до рН = 13), що підсилюється з підвищенням рівня напруження подовженням тріщини та наближенням її до вершини.

3. Підлужнювання морської води над сталевую стружкою є значно меншим, ніж у тріщині, але динаміка зміни рН зберігається.

4. Метаболіти аеробних оброблювачів (бікарбонати та кисень) уповільнюють розклад гідроген пероксиду біля поверхні металу, що підвищує рН і E_h ; метаболіти анаеробних бактерій (гідросульфід) понижують концентрацію гідроген пероксиду, що зменшує рН і E_h .

Література

1. Морская коррозия. Справочник/ Под ред. М.И. Шумахера. – М.: Металлургия, 1983. – 512 с.
2. Сорокин Ю.И. Чёрное море. – М: Наука, 1982. – 216 с.
3. Берникова Т.А., Демидова А.Г. Гидрология и гидрохимия. – М.: Химическая промышленность, 1977. – 512 с.