

ДОСЛІДЖЕННЯ КОРОЗІЇ НИЗЬКОВУГЛЕЦЕВИХ СТАЛЕЙ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ В ПРИСУТНОСТІ САПОНІТУ

Метою даної роботи було вивчення процесу корозії низьковуглецевих сталей в середовищах, які використовуються для активації сорбційної ємності сапоніту. На даний момент відсутні дослідження впливу сапоніту на процеси корозії, які обов'язково відбуваються при добуванні, транспортуванні, зберіганні та додатковій обробці сапоніту. В роботі показано, що швидкість корозії низьковуглецевих сталей в присутності сапоніту залежить від рН середовища та температури, сапоніт може бути як інгібітором, так і прискорювачем корозії.

Ключові слова: сапоніт, корозія, інгібітор, сталь.

O.I. STREMETSKEYI, H.M. SOKOL
Khmelnitsky National University

STUDY OF CORROSION LOW-CARBON STEELS IN WATER SOLUTIONS IN THE PRESENCE SAPONIT

The aim of this work was to study the process of corrosion of low-carbon steels in environments, which are used to activate the sorption capacity of saponite. Currently no study of the effect saponite on corrosion processes that must occur during extraction, transportation, storage and additional processing of saponite. It is shown that the corrosion rate of low-carbon steel in the presence of saponite depends on pH and temperature environment, saponite can be both an inhibitor and corrosion accelerator.

Keywords: saponite, corrosion, inhibitor, steel.

Вступ

Мінерал сапоніт широко застосовується для підкормки домашньої худоби, що сприяє кращому засвоєнню кормів, його вносять у ґрунт для покращення родючості. Не менш цікавим є його здатність до адсорбції та іонного обміну, що дозволяє віднести сапоніт до класу природних адсорбентів [1–3].

На основі досліджень останнього десятиліття пропонується його використання для очистки води від іонів важких металів та радіонуклідів, а також забруднення органічними речовинами (поверхнево-активними речовинами та барвниками). З метою збільшення сорбційної здатності сапоніту по відношенню до забруднюючих речовин проводять їх додаткову активацію [4–7].

З огляду на перспективу застосування сапоніту виникає питання його зберігання та транспортування з використанням найбільш поширених конструкційних матеріалів – низьковуглецевих сталей. Важливим є дослідження процесів корозії в присутності сапоніту у вологому середовищі а також їх вплив на корозію в технологічних розчинах (кислих та лужних), які застосовують для додаткової активації мінералу.

Метою представленої роботи було вивчення процесів корозії низьковуглецевої сталі в нейтральних середовищах та кислих і лужних технічних розчинах, які використовуються для активації сапоніту.

Методика експерименту

Зразки для досліджень були виготовлені із сталі 08ю. Швидкість корозії зразків досліджувалась у таких середовищах: дистильована вода, дистильована вода з добавками сапоніту, сульфатна кислота та гідроксид натрію, сульфатна кислота та гідроксид натрію з добавками сапоніту. Для експериментів використовували сульфатну кислоту та гідроксид натрію концентрацією 18% та 10% відповідно. Дослідження методом потенціодинамічних поляризаційних кривих проводили в розчинах на основі 0,05 М H_2SO_4 та 0,1 М $NaOH$ з добавками сапоніту та без них.

Гравіметричні дослідження швидкості корозії проводили при кімнатній температурі протягом 2 тижнів, або при температурі від 90 до 95 °С тривалістю до 2 годин. Для вимірювання поляризаційного опору, пропорційного швидкості корозії, використовували індикатор поляризаційного опору P5126 [8].

Катодні та анодні потенціодинамічні поляризаційні криві отримували на потенціостаті ПИ-50-1.1 з програматором та самописцем. Допоміжний електрод – платиновий, електрод порівняння – каломельний. Швидкість розгортки потенціалу (швидкість зміни потенціалу) складала 20 мВ/с. Всі потенціали на поляризаційних кривих представлені по відношенню до водневого електрода. Температура розчинів при дослідженні - кімнатна.

Результати експерименту

Дослідження корозії в нейтральних середовищах проводили в дистильованій воді та дистильованій воді з добавками 3% та 38% сапоніту. Дослідження показали, що рН цих розчинів (суспензій) складає дистильована вода – 5,5; 3% сапоніту – 7,2; 38% сапоніту – 7,85.

Зміна рН свідчить про розчинення компонентів мінералу та перехід його у рідку фазу. Виходячи зі структури мінералу варто очікувати перехід силікатів лужноземельних та лужних металів (Na, Mg, Ca) [1]. Наявність силікатів підтверджується якісним аналізом на силікат-іон ($BaCl_2$, $AgNO_3$).

Дослідження швидкості корозії в вищезазначених середовищах проводили на попередніх етапах гравіметричним методом. Результати досліджень представлені у табл. 1. Вони показали що для всіх показників вираження швидкості корозії (масовий, струмовий, глибинний) швидкість корозії в дистильованій воді та в малоконцентрованому розчині (суспензії) сапоніту мають близькі значення з деякою перевагою в розчині сапоніту, а швидкість корозії в 38% розчині помітно менша. Отже зменшення швидкості корозії обумовлено наявністю в розчині розчинних компонентів мінералу, які при кімнатній температурі і нейтральних середовищах можуть виконувати роль інгібіторів корозії. При збільшенні їх концентрації стає більш помітним їх вплив на корозійні процеси.

Таблиця 1

Швидкість корозії в дистильованій воді в присутності сапоніту

Середовище	Швидкість корозії г/(м ² ·год)	Швидкість корозії i , мА/см ²	Швидкість корозії мм/рік
Дистильована вода	0,058	0,0053	0,065
Суспензія 3 % сапоніту	0,053	0,0048	0,060
Суспензія 38% сапоніту	0,038	0,0035	0,043

Подібні дослідження були проведені також методом вимірювання поляризаційного опору (рис. 1). Ця величина характеризує опір струму корозії, який створюється завдяки поляризації катодних та анодних ділянок при електрохімічній корозії. Збільшення поляризаційного опору свідчить про зменшення швидкості корозії. Цей метод дозволяє спостерігати за процесами корозії на протязі всього експерименту. Згідно з отриманими результатами в перші 50 годин досліджень найменша швидкість корозії спостерігається в дистильованій воді і тільки після 50 годин швидкості корозії в дистильованій воді і малоконцентрованому сапоніті починають зближуватись та досягають майже однакових величин на кінець експерименту.

Поляризаційний опір 38% суспензії сапоніту монотонно збільшується та виходить на постійне значення після 150 годин експерименту. Отримані результати загалом підтверджують результати гравіметричних вимірювань.

Вірогідно, наявність деякої кількості розчинних силікатів сприяє зменшенню швидкості корозії в таких середовищах за рахунок утворення нерозчинних силікатних плівок на поверхні зразків [9].

Для дослідження впливу сапоніту на процеси корозії в технологічних розчинах, які використовувались для активації останнього та збільшення їх сорбуючої здатності проводили дослідження гравіметричним методом у 18% H₂SO₄, а методом поляризаційного опору в 10% NaOH.

Результати визначення швидкості корозії представлені в табл. 2. Вони показують, що сапоніти у великій концентрації суспензії 38% майже втричі підвищують швидкість корозії в порівнянні з чистим розчином H₂SO₄. Така поведінка сапоніту у кислому середовищі обумовлена переходом в розчин іонів лужних, лужноземельних металів та переходом оксиду кремнію в гель кремнієвої кислоти. Саме тому відбувається активація мінералу, його сорбуюча здатність збільшується через звільнення певної кількості місць в кристалічній ґратці, які були зайняті вищезазначеними складовими.

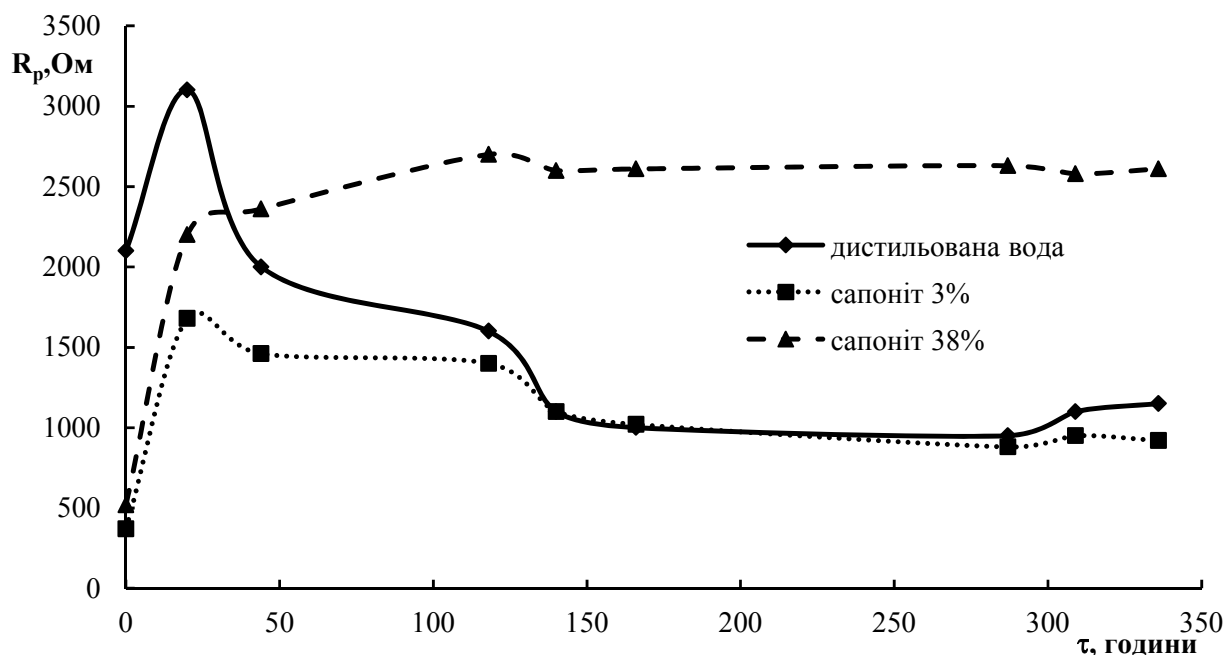


Рис. 1. Залежність поляризаційного опору від часу в дистильованій воді в присутності сапоніту

З особливості силікату як інгібітору відомо, що наявність великої концентрації магнію та сульфатів приводить до втрати властивості зменшувати швидкість корозії, а у випадку проведених експериментів навіть прискорювати їх.

В умовах високої температури та великої концентрації кислоти не відбувалося утворення захисних плівок силікат-іонами, які характерні для нейтрального середовища, а додаткова мінералізація та збільшення концентрації заліза приводили до прискорення корозійного руйнування поверхні, при цьому збільшуючи її шорсткість.

Таблиця 2

Швидкість корозії в сульфатній кислоті в присутності сапоніту при температурі 90-95 °С

Середовище	Швидкість корозії г/(м ² ·год)	Швидкість корозії <i>i</i> , мА/см ²	Швидкість корозії мм/рік
18% сульфатна кислота	115,4	10,5	129,5
Суспензія 38% сапоніту у 18% сульфатній кислоті	372,9	34,0	418,8

Збільшення швидкості корозії спостерігалось і в лужних середовищах в присутності сапоніту по відношенню до розчину без його добавки. Загальне значення швидкості корозії звичайно значно менше ніж у кислому розчині, оскільки чисте залізо може бути в лужних середовищах термодинамічно стабільним. Тому був використаний метод поляризаційного опору (рис. 2).

Для визначення відносної швидкості корозії за час експерименту шляхом порівняння можна встановити, що швидкість корозії в 10% NaOH в присутності сапоніту дорівнювала швидкості корозії в дистильованій воді, а швидкість корозії у чистому розчині NaOH в середньому в 5 разів менша. Отже температура розчину та додаткова його мінералізація також негативно впливають на стійкість низьковуглецевої сталі в цих середовищах, а вплив силікату як інгібітору значно погіршується при рН більше за 8,6.

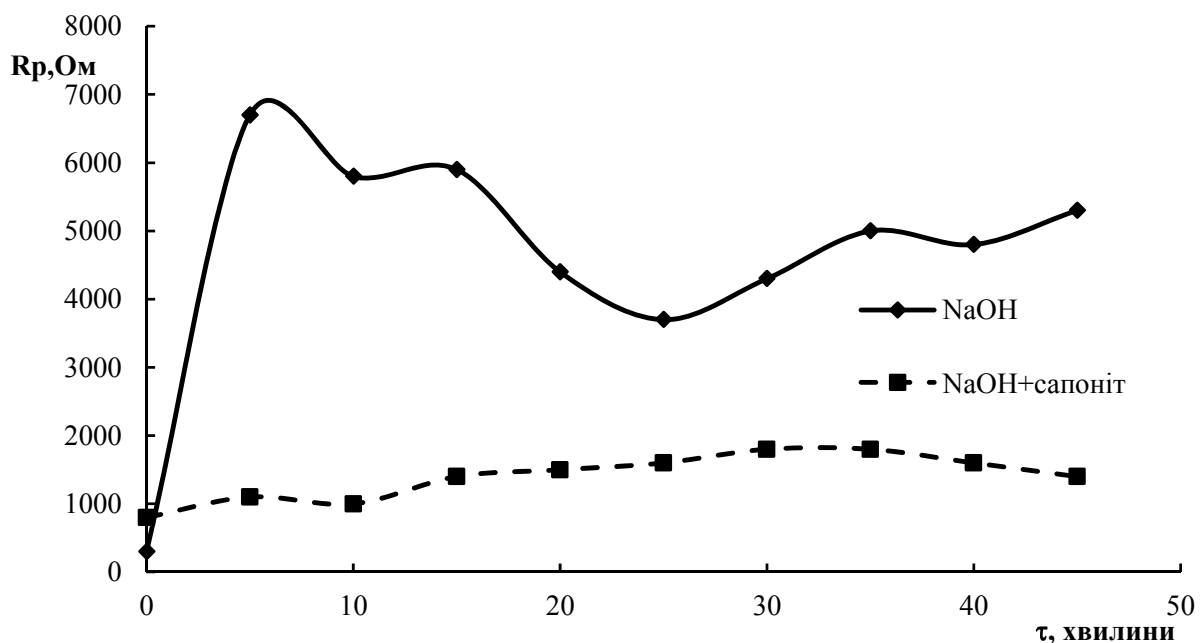


Рис. 2. Залежність поляризаційного опору від часу в 10% NaOH в присутності сапоніту при температурі 90-95 °С

Проведені дослідження показали, що в нейтральних середовищах значний вміст сапоніту супроводжується зменшенням загальної швидкості корозії, а в кислих та лужних середовищах відбувається істотне збільшення швидкості корозії в порівнянні з розчинами без добавок сапоніту.

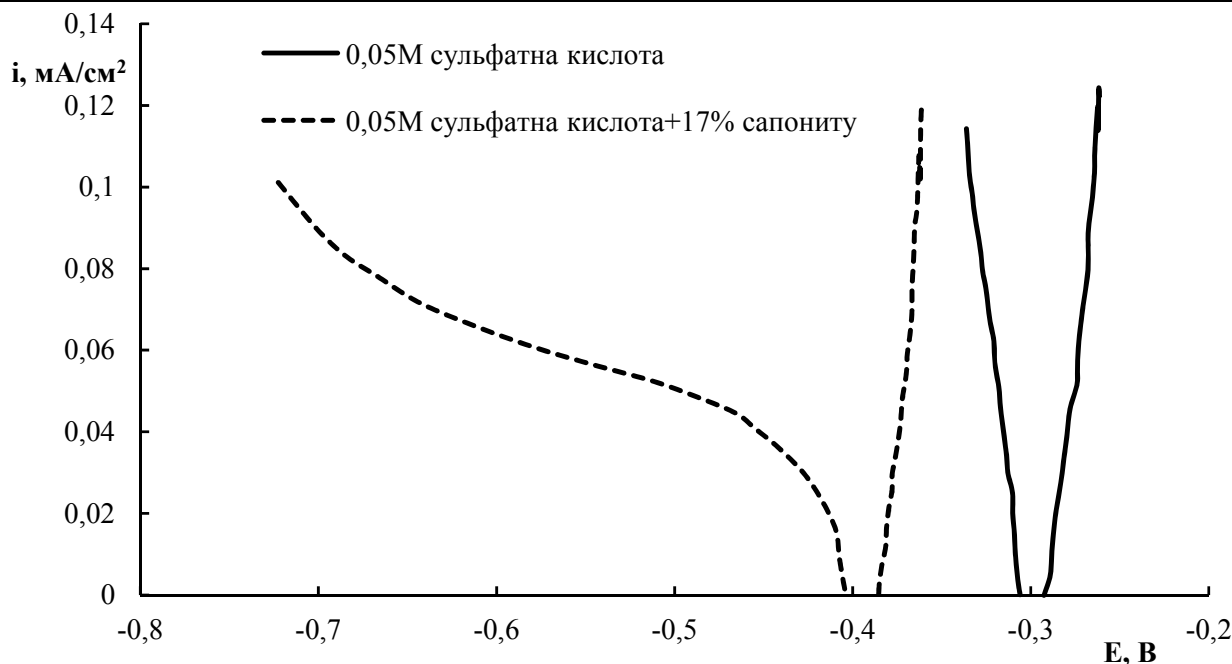


Рис. 3. Потенціодинамічні поляризаційні криві отримані на електроді зі сталі 08Ю в кислому середовищі (20 мВ/с)

Дослідження кінетики процесу корозії дозволяє встановити вплив розчинних компонентів сапоніту окремо на катодний та анодний процес. Розчини, які були використані в досліді, були звільнені від осаду нерозчинного осаду сапоніту, тобто контакту електродів з сапонітом не відбувалося, як це було в усіх попередніх досліді, а витримка розчинів при високій температурі (6 годин при 90–95 °С) забезпечила більші концентрації розчинних компонентів в кислому та лужному середовищі. В таких умовах експерименту було встановлено, що в кислому середовищі в присутності розчинних компонентів сапоніту зменшується термодинамічна стабільність електродів, потенціал корозії зміщується в негативний бік, але збільшується поляризація катодного процесу, поляризація анодного процесу не змінюється (рис. 3). Цей вплив можна пояснити тим, що найбільш вірогідним є розчинення в кислому середовищі оксидів лужних та лужноземельних металів, які здатні впливати на перебіг катодного процесу, а розчинність оксиду кремнію малоімовірна, оскільки він здатен тільки перетворюватися на нерозчинний гель кремнієвої кислоти в сильних кислотах.

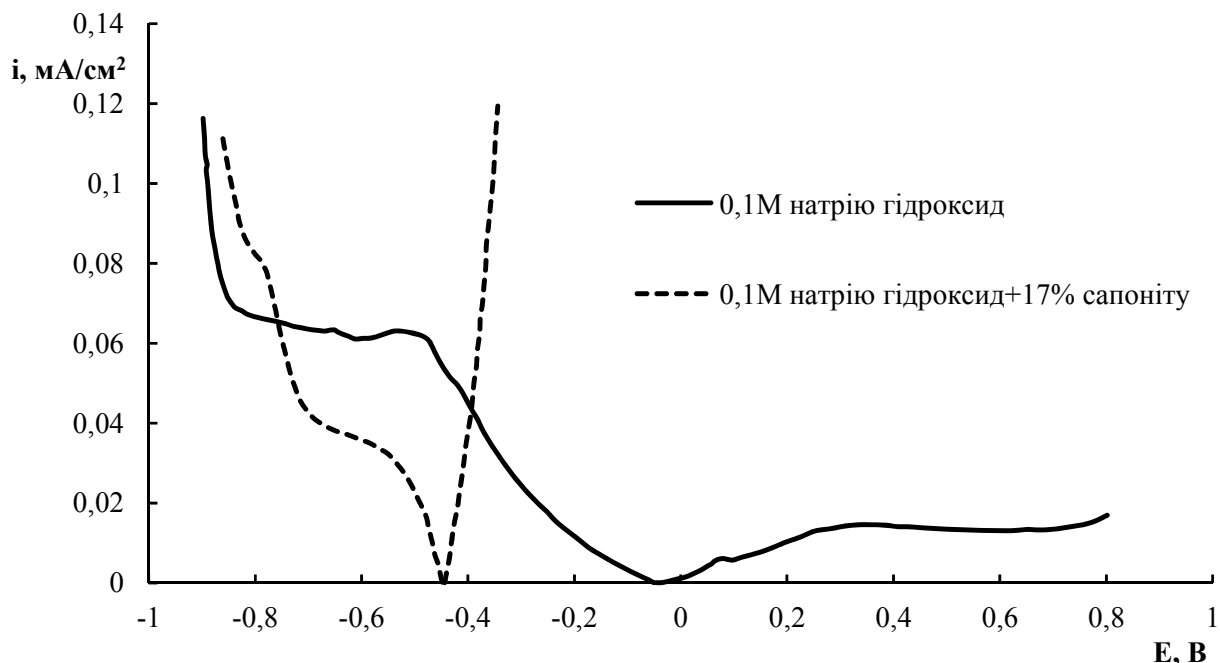


Рис. 4. Потенціодинамічні поляризаційні криві отримані на електроді зі сталі 08Ю в лужному середовищі (20 мВ/с)

В лужному середовищі швидкість анодного процесу у відсутності розчинних компонентів сапоніту має менше значення ніж швидкість катодного процесу відновлення кисню (рис. 4). При наявності розчинних компонентів сапоніту потенціал корозії зміщується в негативний бік, а поляризація катодного та анодного

процесу істотно зменшується, що приведе до прискорення швидкості корозії в лужному середовищі, але її величина буде менше швидкості корозії в кислому середовищі. Лужне середовище сприяє розчинності з мінералу оксиду кремнію, який у вигляді силікату може виконувати роль інгібітору, але при високих значеннях рН захист суттєво погіршується, а наявність магнію доповнює негативний вплив силікату на швидкість корозії.

Висновки

Отже в кислому середовищі в залежності від концентрації кислоти можливо як збільшення швидкості корозії в присутності розчинних компонентів сапоніту, так і деяке її гальмування при відносно низьких концентраціях кислоти за рахунок гальмування катодного процесу. На противагу кислому середовищу в лужному у всіх досліджених умовах спостерігається тільки збільшення швидкості корозії, хоча її загальна швидкість залишається набагато меншою в порівнянні з розчинами сульфатної кислоти. В нейтральних середовищах зі збільшенням концентрації суспензії сапоніту відбувається зменшення швидкості корозії

Практична значимість отриманих результатів пов'язана з можливістю застосувати їх для оцінки впливу сапоніту на процеси корозії у вологих середовищах та для розробки обладнання для добування, зберігання і обробки мінералу.

Література

1. Brigatti M. Structures and mineralogy of clay mineral / Brigatti M., Galan E., Theng B. // Handbook of clay science. – 2006. – Vol. 1. – P. 19 – 69.
2. Ганзюк А. Я. Дослідження адсорбційних властивостей сапоніту, модифікованого катіонами багатовалентних металів / А. Я. Ганзюк, Ю. О. Яфінович // Вісник ХНУ. – 2010. – № 1. – С. 266–271.
3. G. Deichuk, A. Ganzyuk, Ch. Ganzyuk “Organic-mineral sorption materials on the basis of saponite clay” // Abstracts: Workshop with Nobel Prize Winner Professor Erwin Neher. Progress in biomedicine and neuromedicine. Poland, Cracow, 21–23 June, 2015, P. 115–116.
4. Prieto O. Study of the porous solids obtained by acid treatment of a high surface area saponite / Prieto O., Vicente M.A., Banares-Munoz M.A. // Journal of Porous Materials. – 1999. – Vol. 6. – P. 335 – 344.
5. Polyakov V.E. Ion-exchange equilibriums involving single-charged cations on saponite / Polyakov V.E., Tarasevich Y.I. // Journal of Water Chemistry and Technology. – 2012 – Vol. 34. – P. 11–6.
6. Ганзюк А. Модифікація сапонітових глин поверхнево-активними речовинами / А. Ганзюк, С. Карван, Г. Дейчук, Х. Ганзюк // Вісник львівського університету. Серія хімічна. – 2015. – Випуск 56. Ч. 1. – С. 186–191.
7. Ганзюк А. Я. Дослідження сорбційних процесів на природному та кислотно-активованому сапоніті / А. Я. Ганзюк, О. І. Кулаков // Вісник ХНУ. – 2009. – № 2. – С. 85–90.
8. Сорокин В. И. Применение индикатора поляризованного сопротивления Р5126 в процессе обучения основам измерения скорости коррозии металлов / В. И. Сорокин, Ю. Ф. Фатеев // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 1995. – Том 38, вып. 1–2. – С. 170–178.
9. Ингибиторы коррозии металлов / Л. И. Антропов, Е. М. Макушин, В. Ф. Панасенко ; под общ. ред. Л. И. Антропова. – Киев : Техніка, 1981. – С. 183.

Рецензія/Peer review : 14.9.2016 р.

Надрукована/Printed :28.10.2016 р.
Рецензент : д.т.н., проф. Карван С. А.