

Тунчик А. О., Буденкова Н. М., к.х.н., доц. (Національний університет водного господарства та природокористування, м. Рівне)

ДОСЛІДЖЕННЯ КОРОЗІЙНОЇ СТІЙКОСТІ МЕТАЛІЧНИХ КОНСТРУКЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ У НІТРАТНИХ РОЗЧИНАХ

Досліджено корозійну стійкість вуглецевої сталі Ст3 у розчинах нітратів калію і магнію при температурі 20-115° С. Досліджено корозійну стійкість вуглецевої сталі у водних розчинах нітратів калію і магнію із відсотковим вмістом домішок хлориду натрію і сульфату кальцію.

Ключові слова: корозія, корозійна стійкість, вуглецева сталь, нітратні розчини.

Вступ. Корозійна стійкість – здатність матеріалу чинити опір корозійній дії середовища, що визначається швидкістю корозії в даних умовах [1]. Актуальність проведеного дослідження полягає в тому, що існує проблема неможливості використання великої кількості металічних конструкційних матеріалів через відсутність антикорозійного захисту.

Руйнування металічних конструкцій апаратів, конструкцій трубопроводів і інших металічних виробів може бути викликано різними причинами. Однак основною причиною, що викликає корозійне руйнування металів і сплавів, є протікання на їх поверхні лектрохімічних або хімічних реакцій внаслідок дії зовнішнього середовища. В залежності від характеру цих реакцій корозійні процеси відбуваються по двох механізмах – електрохімічному і хімічному [2].

До хімічної корозії відносяться процеси, що протікають при безпосередній хімічній взаємодії між металом і агресивним середовищем і не супроводжуються виникненням електричного струму. Цей вид корозії являється хімічною гетерогенною реакцією рідкого і газоподібного середовища з поверхнею металу.

До електрохімічної корозії, що являється гетерогенною електрохімічною реакцією, відносяться корозійні процеси, що протікають у водних розчинах електролітів, вологих газах, розплавлених солях і лугах. При електрохімічній корозії процес розчинення металу супроводжується появою електричного струму, тобто впорядкованим рухом електронів і іонів від однієї ділянки металу до другої. При цьому електричний струм виникає внаслідок протікання процесу корозії

металу, а не за рахунок його підводу від зовнішнього джерела.

Одна з принципових відмінностей між цими двома механізмами корозії металів полягає в тому, що при електрохімічній корозії одночасно відбувається два процеси: окислення (розчинення металу на одній ділянці) і відновлення (виділення катіону з розчину, відновлення кисню і інших окисників на другій ділянці металу). Наприклад, в результаті розчинення цинку в сірчаній кислоті утворюються іони цинку і виділяється газоподібний водень; при дії води залізо переходить в оксидний або гідроксидний стан і відновлюється кисень з утворенням гідроксильних іонів. При хімічній корозії руйнування металічної поверхні здійснюється без поділу на окремі стадії і, крім того, продукти корозії утворюються безпосередньо на тих ділянках поверхні металу, де проходить його руйнування [3].

Але такий поділ корозійних процесів є дещо умовним, так як корозія, що протікає по одному механізму часто міняє його на інший. Наприклад, електрохімічна корозія заліза в парах води при підвищеній температурі переходить в хімічну, а в рідині, що є неелектролітом, хімічна корозія в присутності вологи переходить в електрохімічну. Не дивлячись на це, прийнято поділ корозійних процесів на хімічні і електрохімічні, бо так зручніше при теоретичному і практичному розгляді процесів корозії [4].

Так як в більшості технологічних процесів хімічних виробництв в основному переважають розчини електролітів, то процеси електрохімічної корозії являються в цих виробництвах основними, найбільш значимими по руйнуючій дії на метали.

Швидкість електрохімічної корозії металів в розчинах солей залежить від природи розчинної солі і її концентрації, причому ця залежність може бути різною:

1. Водні розчини солей, що гідролізують, впливають на швидкість корозійного процесу в залежності від того, зменшують вони рН розчину (наприклад, $AlCl_3$), чи збільшують його (наприклад, Na_2CO_3), тобто стає середовище кислим чи лужним в результаті гідролізу солі, зі зміною концентрації таких солей кислотність чи лужність зростає відповідно змінам швидкості корозії металу;

2. Якщо розчинна в воді сіль утворює в результаті взаємодії з продуктом корозії важкорозчинну плівку (наприклад, плівка на свинці в розчинах сульфатів), то швидкість електрохімічної корозії металу зменшується порівняно з його корозією у воді, цей ефект зростає зі збільшенням концентрації солі, але переважно до певної міри;

3. Солі, що утворюють з іоном кородуючого металу комплекси,

сильно зміщують потенціали анодного процесу в негативну сторону і полегшують протікання анодного процесу, зменшуючи концентраційну поляризацію, що приводить до збільшення швидкості корозії до певної межі [5].

Із збільшенням температури швидкість корозії спочатку збільшується до визначеної величини, а потім починає зменшуватися. Таке зменшення корозійного розчинення пов'язане з зменшенням концентрації кисню в розчині.

Великий вплив на корозійний процес має наявність в розчині тих чи інших іонів, що сприяють активуванню чи пасивуванню металічних матеріалів. Так, процес активування поверхні хлорид-іонами носить адсорбційний характер. Адсорбовані іони хлору витісняють з поверхні металу кисень, що порушує його пасивний стан. Тому активування легше всього пройде там, де кисень менш сильно зв'язаний з поверхнею металу. Активування чи пасивування сплаву повинно залежати від того, які іони адсорбуються поверхнею. При достатній концентрації пасивуючих іонів, котрі легше адсорбуються, ніж іони хлору, останні можуть бути витіснені з поверхні металу, або їх концентрація настільки знижена, що активування металу не пройде. Встановлено, що нітрат-іони (NO_3^-) сприяють пасивації металів в розчинах хлоридів і призводять до зростання швидкості корозії [6].

Структура і властивості вуглецевих сталей визначається вмістом в них вуглецю. Швидкість корозійного руйнування залежить від характеру утворених продуктів корозії, розчинних чи нерозчинних в даному середовищі, тобто типом утвореної оксидної плівки [7].

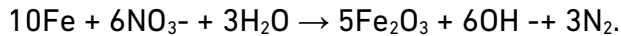
Так, при більш низьких температурах утворюється оксидна плівка Fe_3O_4 , а при високих – Fe_2O_3 , що прискорює корозійний процес.

Корозія маловуглецевих сталей в розчинах нітратів проходить як в присутності пасивної плівки Fe_3O_4 , так і плівки Fe_2O_3 . Захисна плівка Fe_3O_4 зменшує здатність до корозії за рахунок блокування тріщин в металі. Утворення плівки Fe_2O_3 сприяє розтріскуванню сталі.

Зародження тріщин в металі пов'язане з утворенням твердого розчину вуглецю, який і приводить до збільшення швидкості міжкристалітної корозії. Тобто, вуглець, з однієї сторони чинить тормозну дію на корозію, сприяє осадженню магнетиту (Fe_3O_4) на кородуючій поверхні заліза, і з другої сторони – сильно знижує захисні властивості пасивної плівки Fe_2O_3 , і пришвидшує корозію заліза в пасивному стані.

Утворення окисної плівки в нітратному розчині проходить в ши-

рокому інтервалі потенціалів згідно реакції:



Підвищення вмісту вуглецю в промислових сталях збільшує їх корозійну стійкість в розчинах нітратів. З пониженням вмісту вуглецю в сталі, здатність її до міжкристалітної корозії збільшується. Чисті залізо і сталь, стабілізовані вуглецем і азотом, стійкі до міжкристалльного руйнування, так як чутливість до розтріскування залежить від розподілення і стану вуглецю [8].

Підвищення стійкості заліза і маловуглецевих сталей в розчинах нітратів проти розтріскування частково обумовлене збільшенням пластичності металу, виділення і росту карбідів. Так, легування низьковуглецевих сталей карбідоутворюючими елементами (хромом, молібденом, алюмінієм і титаном) підвищує їх корозійну стійкість проти розтріскування, тоді як легування марганцем понижує цю стійкість [9].

Корозія починається з поверхні металу і при подальшому розвитку цього процесу поширюється в глибину. Метал при цьому може частково або повністю розчинятися (наприклад, цинк в соляній кислоті) або ж можуть утворюватись продукти корозії у вигляді осаду на металі (наприклад, іржа при корозії заліза у вологій атмосфері, гідроксид при корозії цинку у воді). Іноді корозійні процеси протікають із зміною фізико-механічних властивостей металів і сплавів (втратою металічного зв'язку, різким зниженням металічної міцності внаслідок порушення зв'язку по границях кристалів).

Корозійна стійкість даного металу може виражатись не лише якісно з використанням сильна, слабка, середня або ж шляхом опису зовнішнього вигляду і властивостей кородованого за даний час зразка або вибору, але і кількісно. Кількісне вираження корозії або корозійної стійкості зводиться до прямого чи непрямого визначення кількості металу, зруйнованого за час корозії, тобто за час дії даних корозійних агентів.

Поняття корозія і корозійна стійкість не мають абсолютного значення. Метал, корозійностійкий в одних умовах, може бути нестійкий в інших. Так, наприклад, нержавіюча сталь має високу хімічну стійкість на повітрі, в нітратній кислоті і у багатьох інших реагентах, але швидко руйнується в розчинах хлоридної кислоти, особливо при підвищеній температурі [10].

Отже, поняття активний і пасивний метал є відносним. Один і той же метал може бути активним, тобто підлягати корозійній дії середовища в одних умовах і стати пасивним, тобто корозійностійким –

в інших. Таким чином корозію слід розглядати як результат взаємодії середовища і металу. Корозійні процеси відбуваються на границі розділу метал/середовище, і, отже, їх слід віднести до гетерогенних (або електрохімічних) реакцій, тобто реакції, що проходять на границі розділу фаз. Відомо, що подібні реакції мають цілий ряд особливостей порівняно зі звичайними гомогенними реакціями, коли хімічні перетворення розвиваються по всій масі вступаючих у взаємодію реагентів. Механізм гетерогенної реакції складний і часто може бути відкритий лише після детального вивчення процесу і врахуванням чисельних діючих факторів. Кількісна і якісна оцінка корозійної стійкості має відносне значення і дійсна по відношенню до певних умов корозії.

Методика лабораторних досліджень. Дослідження корозійної стійкості вуглецевої сталі Ст3 у водних розчинах нітратів калію і магнію проводили на спеціально зібраній установці, яка дозволяє проводити одночасно дослідження до 30-40 зразків при різних температурах. Підтримання постійної концентрації розчину досягалось застосуванням зворотнього холодильника. Задана температура середовища підтримувалась автоматично спеціальним пристроєм від контактного термометра. Тривалість досліджень складала 200-240 год. При температурах 20° С, 40° С, 60° С, 80° С, 100° С, 115° С. Розчини готувались із реактивів KNO₃ і Mg(NO₃)₂•6H₂O марки «ч.д.а.» (чисті для аналізу) наступних концентрацій: 15%, 30% і 50%. Зразки для досліджень були виготовлені у вигляді пластинок розміром 50x20x2 (мм). Перед дослідженням їх очищали від продуктів корозії в 5%-ому розчині хлоридної кислоти, інгібітованої уротропіном (з розрахунку 3 г уротропіну на 1 л кислоти). Після промивки зразки обезжирювали ацетоном, висушували, вимірювали площу поверхні і зважували на аналітичних вагах з точністю до 0,0001 г. Після дослідження зразки очищались від товстого нальоту іржі і оброблялись в 5% розчині інгібітованої хлоридної кислоти. Потім пластинки промивались водою, обезжирювались ацетоном, висушувались і зважувались.

Кількісна величина корозії характеризувалась втратою маси «А» в г/м² поверхні пластини і визначалась за формулою:

$$A = \frac{G - G_t}{S} - K_t, \quad (1)$$

де G – початкова маса пластинки, в г;

G_t – маса пластинки після дослідження;

S – площа поверхні зразка, в м²;

Kt – поправочний коефіцієнт, в $г/м^2$.

Швидкість корозії « K » в $г/м^2$ год і величина проникності $мм/рік$ визначались за формулами:

$$K = \frac{A}{t} (г / м^2 год) ; \quad (2)$$

$$П = \frac{K}{\gamma} \cdot 8,76 (мм / рік), \quad (3)$$

де t – час корозійних досліджень, год;

γ – густина металу, $г/см^3$;

8,76 – перевідний коефіцієнт.

Результати досліджень. Результати корозійних досліджень вуглецевої сталі Ст3 у 15%-вих розчинах нітратів калію і магнію при різних температурах представлені в табл. 1.

Таблиця 1

Результати корозійних досліджень вуглецевої сталі Ст3
в 15%-ому розчині нітратів калію і магнію

Температура, ° С	2KNO ₃ – Mg(NO ₃) ₂		
	П, мм/рік	Група стійкості	Характер корозії
20	0,0893	Стійка	Рівномірна
40	0,00997	Стійка	Рівномірна
60	0,1631	Понижено стійка	Рівномірна
80	0,2413	Понижено стійка	Рівномірна
100	0,5598	Понижено стійка	Рівномірна

Аналіз результатів досліджень стосовно табл. 1 показує, що зі зростанням температури швидкість корозії вуглецевої сталі Ст3 збільшується. При цьому встановлено, що в інтервалі температур 20-100° С вуглецева сталь Ст3 підлягає рівномірній корозії, а за групою стійкості в даному випадку вона належить до стійких (при 20-40° С) і понижено стійких (60-100° С).

Аналізуючи табл. 2, в якій наведені результати корозійних досліджень в 30%-ому розчині нітратів калію і магнію, ми визначили що зі зростанням температури швидкість корозії вуглецевої сталі Ст3 так само збільшується, в інтервалі температур 20-100° С вуглецева сталь Ст3 все ще підлягає рівномірній корозії, проте вважати її стійкою по глибинному показнику корозії ми тепер можемо лише при температурі 20° С. У інших випадках сталь вважаємо понижено стій-

кою.

Таблиця 2

Результати корозійних досліджень вуглецевої сталі Ст3
в 30%-ому розчині нітратів калію і магнію

Температура, ° С	2KNO ₃ – Mg(NO ₃) ₂		
	П, мм/рік	Група стійкості	Характер корозії
20	0,0893	Стійка	Рівномірна
40	0,1007	Понижено стійка	Рівномірна
60	0,1820	Понижено стійка	Рівномірна
80	0,2640	Понижено стійка	Рівномірна
100	0,6575	Понижено стійка	Рівномірна

Результати корозійних досліджень вуглецевої сталі Ст3 в 50%-ому розчині нітратів калію і магнію наведено у табл. 3.

Таблиця 3

Результати корозійних досліджень вуглецевої сталі Ст3
в 50%-ому розчині нітратів калію і магнію

Температура, ° С	2KNO ₃ – Mg(NO ₃) ₂		
	П, мм/рік	Група стійкості	Характер корозії
20	0,1021	Понижено стійка	Рівномірна
40	0,1283	Понижено стійка	Рівномірна
60	0,1962	Понижено стійка	Рівномірна
80	0,3911	Понижено стійка	Частково-виразкова
100	1,1254	Мало стійка	Частково-виразкова

Тут можемо спостерігати значне прискорення корозії зі зростанням температури, зміну характеру корозії з рівномірної (при 20-60° С) до частково-виразкової (при 80-100° С). За групою стійкості сталь Ст3 тепер відносимо до понижено-стійких (при 20-80° С) та мало стійких конструкційних матеріалів (при 100° С).

З практичної точки зору найбільший інтерес представляють розчини нітратів калію і магнію 50%-ї концентрації, що нагріваються до температури 115° С. Так згідно з технологічною схемою одержання азотно-калійно-магнієвих добрив, розчини нітратів калію і магнію після відповідної підготовки, піддаються випарці при 120° С і подальшому обезводненню при 155-220° С.

Нами проведені дослідження корозійної стійкості вуглецевої

сталі Ст3 в 50%-ому розчині нітратів калію і магнію при температурі 115° С. Результати корозійних досліджень представлені в табл. 4.

Таблиця 4

Результати корозійних досліджень вуглецевої сталі Ст3
в 50%-ому розчині нітратів калію і магнію при 115° С

	К, г/м ² год	П, мм/рік	Бал короз. стійко- сті	Харак- тер корозії	Група стійко- сті	Зовн. вигляд захисної плівки
Без домішок	2,5117	2,8206	8	Вираз- ко- вий	Мало- стійка	Червоно- бурий колір
З домішками хлоридів (0,5% NaCl) і сульфатів (3% CaSO ₄)	3,2068	3,6013	8	Вираз- ко- вий	Мало- стійка	Червоно- бура ржавчина

Як видно з табл. 4 швидкість корозії Ст3 при 115° С в два рази вища, ніж при 100° С. Вуглецева сталь при 115° С піддається виразковій корозії. По балу корозійної стійкості і групі стійкості вона відноситься до малостійких конструкційних металічних матеріалів і без антикорозійного захисту непридатна для арматурного оформлення даного технологічного процесу.

Згідно з технологією одержання нітро-калімату, це добриво, що містить домішки хлоридів натрію і сульфатів кальцію (до 0,5% NaCl і 3% CaSO₄). Тому великий інтерес представляє вивчення корозійної стійкості вуглецевої сталі в 50%-ому водному розчині такого добрива.

В табл. 5 наведені порівняльні дані швидкості корозії вуглецевої сталі Ст3 в 50%-ому розчині нітратів калію і магнію з різним вмістом домішків хлоридів і сульфатів в температурному інтервалі 20-100° С.

Із табличних даних видно, що домішки хлориду натрію до 0,5% NaCl і сульфату кальцію – до 3% CaSO₄ незначно впливають на корозійний процес. При цьому хлориди навіть частково проявляють властивості інгібіторів, що добре узгоджується з літературними даними. Швидкість корозії вуглецевої сталі Ст3 зі збільшенням температури до 80° С в даному випадку змінюється незначно, а вище 80° С значно посилюється. Причому, найбільш виражений максимум швидкості корозії має місце при сумісній присутності в розчині домішків хлори-

дів і сульфатів (0,5% NaCl і 3% CaSO₄). По мірі збільшення концентрації домішків сульфату кальцію в 50% розчині нітратів калію й магнію і постійній концентрації хлориду натрію (0,5% NaCl) швидкість корозії Ст3 зі зростанням температури посилюється.

Таблиця 5

Порівняльні дані швидкості корозії вуглецевої сталі Ст3 в 50%-ому розчині нітратів калію і магнію з різним вмістом домішок хлоридів і сульфатів

Температура, °С	Швидкість корозії П, мм/рік					
	50% розчин без домішок	Концентрація домішок в розчині, у ваг.%				
		До 0,5% NaCl	До 3% CaSO ₄	0,5% NaCl 0,5% CaSO ₄	0,5% NaCl 2,5% CaSO ₄	0,5% NaCl 3% CaSO ₄
20	0,1021	0,1014	0,1273	0,1637	0,1980	0,2296
40	0,1283	0,1129	0,1362	0,2011	0,2183	0,2657
60	0,1962	0,1638	0,1978	0,2457	0,3317	0,3840
80	0,3911	0,3820	0,3982	0,4360	0,5746	0,7991
100	1,1254	1,0045	1,2530	1,5332	1,7358	2,4329

Висновки:

1. Проведено дослідження корозійної стійкості вуглецевої сталі Ст3 в розчинах нітратів калію і магнію різної концентрації.

2. Встановлено, що із збільшенням концентрації нітрат-іонів швидкість корозії сталі зростає. При цьому спостерігається зміна характеру корозії від рівномірної при дослідженнях в 15%-х і 30%-х розчинах нітратів калію і магнію до виразкової – в 50%-ому розчині нітратів.

3. З підвищенням температури швидкість корозії вуглецевої сталі зростає, що відповідає загальним закономірностям електрохімічної корозії. При цьому змінюється її характер від рівномірної при 20-60° С до виразкової при 80-100° С. Корозія вуглецевої сталі у водних розчинах нітратів калію і магнію зі збільшенням відсоткового вмісту домішок хлориду натрію і сульфату кальцію посилюється. При цьому вуглецева сталь підлягає виразковій корозії і при відсутності антикорозійного захисту не може застосовуватися у якості конструкційного матеріалу для апаратного оформлення виробництва безхлоридних азотно-калійних добрив.

1. Акимов Г. В. Основы учения о коррозии и защите металлов : учебное пособие. М. : Металлургиздат, 1946. 463 с. 2. Антоновская Э. И., Поздеева А. А.

Защита металлов. 1967. № 1. С. 62–64. **3.** Бабаков А. А., Приданцев М. В. Коррозийные стали и сплавы. М., 1971. **4.** Василенко И. И. *Коррозионное растрескивание сталей*. К., 1977. С. 143–158. **5.** Веденкин С. Г. Коррозионные свойства металлов и сплавов. М., 1952. **6.** Гавриленко А. Г. *Тезисы доклада VIII конф. по защите металлов от коррозии*. Пермь, 1974. С. 55–56. **7.** Дятлова В. Н. Коррозионная стойкость металлов и сплавов. М., 1964. **8.** Эрмлер Б. В. *Труды 2-й конференции по коррозии металлов*. 1943. 52 с. **9.** Жук Н. П. Курс теории коррозии и защиты металлов. М. : 1976. **10.** Кузуб В. С., Новицкий В. В. *Защита металлов*. 1976. Т. 12, № 1. С. 52–55.

REFERENCES:

1. Akimov H. V. *Osnovy ucheniia o korrozii i zashchite metallov* : uchebnoe posobie. M. : Metallurhizdat, 1946. 463 s. **2.** Antonovskaia E. I., Pozdeeva A. A. *Zashchita metallov*. 1967. № 1. S. 62–64. **3.** Babakov A. A., Pridantsev M. V. *Korroziinye stali i splavy*. M., 1971. **4.** Vasilenko I. I. *Korrozionnoe rastreskivanie stalei*. K., 1977. S. 143–158. **5.** Vedenkin S. H. *Korrozionnye svoistva metallov i splavov*. M., 1952. **6.** Havrilenko A. H. *Tezisy doklada VIII konf. po zashchite metallov ot korrozii*. Perm, 1974. S. 55–56. **7.** Diatlova V. N. *Korrozionnaia stoikost metallov i splavov*. M., 1964. **8.** Ermler B. V. *Trudy 2-i konferentsii po korrozii metallov*. 1943. 52 s. **9.** Zhuk N. P. *Kurs teorii korrozii i zashchity metallov*. M. : 1976. **10.** Kuzub V. S., Novitskii V. V. *Zashchita metallov*. 1976. T. 12, № 1. S. 52–55.

Рецензент: к.т.н., доцент Гаращенко В. І. (НУВГП)

Tunchyk A. O., Budenkova N. M., Candidate of Chemical Sciences (Ph.D.), Associate Professor (National University of Water and Environmental Engineering, Rivne)

INVESTIGATION OF CORROSION RESISTANCE METAL STRUCTURAL MATERIALS IN NITRATE SOLUTIONS

The corrosion resistance of carbon steel St3 in solutions of potassium and magnesium nitrates at a temperature of 20-115° C has been investigated. Corrosion resistance of carbon steel in aqueous solutions of potassium and magnesium nitrates with a percentage content of sodium chloride and calcium sulfate impurities has been studied.

Keywords: corrosion, corrosion resistance, carbon steel, nitrate solutions.

Тунчик А. А., Буденкова Н. М., к.х.н., доц. (Национальный университет водного хозяйства и природопользования, г. Ровно)

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИЙНОЙ СТОЙКОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В НИТРАТНЫХ РАСТВОРАХ

Исследовано коррозионную стойкость углеродной стали Ст3 в растворах нитратов калия и магния при температуре 20-115° С. Исследовано коррозионную стойкость углеродной стали в водных растворах нитратов калия и магния с процентным содержанием примесей хлорида натрия и сульфата кальция.

***Ключевые слова:* коррозия, коррозионная стойкость, углеродная сталь, нитратные растворы.**
