

## Экологически безопасные способы защиты стали от коррозии в воде.

### 1. Влияние минерализации воды на коррозию малоуглеродистой стали

**Белюсова Н.А., Донченко М.И.,  
Редько Р.М., Герасименко Ю.С.**

*Национальный технический университет Украины «КПИ», Киев*

Методом поляризационного сопротивления исследовано изменение во времени скорости коррозии образца Сталь 20 в воде с разной степенью минерализации. Показано, что в отсутствие перемешивания, а также в начальное время перемешивания скорость коррозии мало зависит от содержания солей в модельной воде. После 50 ч испытаний в перемешиваемой жесткой воде скорость коррозии снижается примерно в 2 раза, а в мягкой воде остается почти постоянной. Коррозионное поведение стали проанализировано с точки зрения формирования на ее поверхности пленок малорастворимых соединений из компонентов раствора и продуктов коррозии стали.

**Ключевые слова:** коррозия стали в воде, кислородная деполяризация, поляризационное сопротивление, защитные слои, поляризационные кривые, предельный диффузионный ток.

Методом поляризаційного опору досліджено зміну у часі швидкості корозії зразка Сталь 20 у воді з різним ступенем мінералізації. Показано, що у відсутності перемішування а також у початковий час перемішування швидкість корозії мало залежить від вмісту солей у модельній воді. За 50 год випробувань у перемішуваній жорсткій воді швидкість корозії знижується приблизно вдвічі, але у м'якій воді залишається майже сталою. Корозійну поведінку сталі проаналізовано з точки зору формування на її поверхні плівок із малорозчинних сполук за участю компонентів розчину та продуктів розчинення сталі.

**Ключові слова:** корозія сталі у воді, киснева деполяризація, поляризаційний опір, захисні шари, поляризаційні криві, граничний дифузійний струм.

Для рационального выбора средств противокоррозионной защиты металлического оборудования от внешней и особенно внутренней коррозии систем водо- и теплоснабжения, оборотных охлаждающих систем необходимо знать показатели коррозионности воды и постоянно их контролировать. На долю внутренней коррозии приходится около 50 % аварийности систем теплоснабжения, для систем централизованного водоснабжения этот показатель несколько ниже.

Коррозионность (коррозионная агрессивность, corrosivity) является одним из важных свойств воды. Этот термин в соответствии с международным стандартом ИСО 8044:1989 «Коррозия металлов и сплавов — Словарь» определяется как способность среды вызывать коррозию в данной коррозионной системе. Коррозионность воды зависит от ее катионно-анионного состава, наличия растворенных газов (кислорода, диоксида углерода, хлора, сероводорода, озона и др.), показателя рН, температуры, а также гидравлических условий течения. Катионно-анионный состав воды систем водо-

снабжения может существенно колебаться в зависимости от времени года, метеорологических условий местности, состава и качества почв, наличия технологических и бытовых стоков у источников воды. Он может также значительно изменяться в процессе обработки воды на водочистных станциях, при нарушениях технологических регламентов эксплуатации централизованных систем водо- и теплоснабжения.

Общепризнанным методом снижения агрессивности воды является умягчение, то есть уменьшение содержания солей жесткости с помощью специальных реагентов или  $\text{Na}^+$ -катионирования. К использованию этого метода следует подходить взвешенно, поскольку утверждение о коррозионно-стимулирующем действии минеральных солей оправдывается не всегда.

Цель данной работы — исследование динамики коррозии и защитного действия отложенных, продуктов коррозии и минеральных солей, в перемешиваемой и неподвижной воде различной минерализации.

Объектом исследования была коррозия малоуглеродистой стали Ст 20 в модельной воде, состав которой выбирали с учетом рекомендаций ГОСТ 9.502-82 «Ингибиторы коррозии металлов для водных систем. Методы коррозионных испытаний (Приложение 2. Справочное)». По содержанию катионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  выбрали воды низкой и высокой жесткости. В табл.1 приведены составы мягкой (раствор 1) и жесткой (раствор 2) воды.

**Таблица 1. Массовая концентрация компонентов в модельной воде, мг/дм<sup>3</sup>**

Компонент	Раствор 1	Раствор 2
NaCl	243,0	914,0
MgSO <sub>4</sub>	25,0	250,0
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	192,0	1954
NaHCO <sub>3</sub>	8,0	361
CaCl <sub>2</sub>	5,0	237
Общее солесодержание	473	3716
Расчетная жесткость, мг-экв/дм <sup>3</sup>	0,506	8,43

Скорость коррозии определяли массометрическим методом, из поляризационных кривых, а также методом поляризационного сопротивления (метод  $R_p$ ) с использованием прибора P5126. Прибор с двухэлектродным датчиком позволяет регистрировать мгновенные значения скорости коррозии ( $I_p$ ), которые обратно пропорциональны  $R_p$ . По значениям  $I_p$ , периодически измеряемым на датчике 2–3 раза в 1 ч, методом трапеций рассчитывали среднеинтегральные показатели. Их сравнивали с массометрическими результатами коррозии соответствующего датчика за один и тот же промежуток времени. Опыты проводили при комнатной температуре в условиях естественной аэрации в течение 30–240 ч. Перемешивание воды с постоянной скоростью осуществлялось лопастной мешалкой.

При измерении  $R_p$  использовали по три пары электродов из стали 20 цилиндрической формы диаметром 6 мм и длиной 31 мм. Перед началом коррозионных испытаний поверхность электродов зачищали на вращающемся устройстве шлифовальной бумагой средней зернистости (180 WPF), взвешивали на аналитических весах и выдерживали в эксикаторе в течение 1 сут. Продукты коррозии с поверхности электродов удаляли механически влажной резинкой, при необходимости стравливали в ингибированном растворе серной кислоты. Промытые и высушенные электроды взвешивали для определения коррозионной потери массы.

Поляризационные кривые получали на потенциостате ПИ-50 в потенциодинамическом ре-

жиме со скоростью развертки 1 мВ/с. Рабочим электродом служил цилиндрический электрод из стали 20 с площадью поверхности около 6 см<sup>2</sup>, вспомогательным – платина, электродом сравнения – хлор-серебряный в насыщенном растворе KCl.

Пересчет массовых показателей коррозии на глубинные (мм/год) проводили по известным формулам [1].

Потенциалы свободной коррозии малоуглеродистой стали ( $E_c$ ) имеют отрицательные значения, соответствующие растворению стали в активном состоянии, и в определенной степени зависят от содержания минеральных солей в воде. Так, в жесткой воде величина  $E_c$  почти на 100 мВ смещена в отрицательную сторону по сравнению с  $E_c$  в мягкой воде (рис.1). Это обусловлено большим содержанием активирующих анионов в жесткой воде, в частности, хлорид- и сульфат-ионов. Активирующее действие этих ионов проявляется также в ускорении анодного растворения стали, что подтверждается ходом анодных поляризационных кривых. Катодные кривые стали отражают процесс восстановления растворенного кислорода, контролируемый скоростью его диффузии. Взаимное расположение поляризационных кривых свидетельствует о ходе коррозии с кислородной депполяризацией, которая и определяет скорость коррозии в целом. Предельная диффузионная плотность тока  $i_d$  в стационарных условиях более четко выражена в мягкой воде и составляет  $i_d = 6 \cdot 10^{-5}$  А/см<sup>2</sup>, что соответствует 0,65 мм/год.

Средняя за 240 ч скорость коррозии стали, по массометрическим данным, в неподвижном растворе почти на порядок меньше, чем  $i_d$ . Это объясняется, по-видимому, образованием на по-

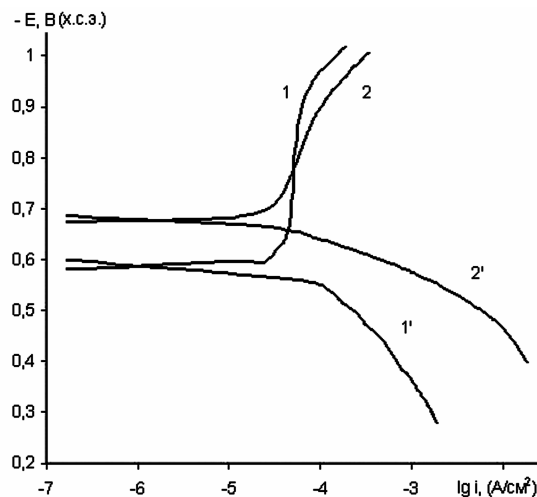


Рис.1. Катодные (1, 2) и анодные (1', 2') поляризационные кривые в мягкой (1, 1') и жесткой воде (2, 2').

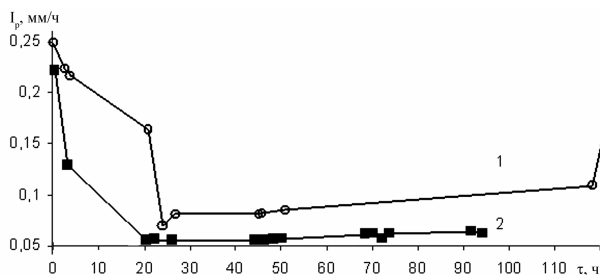


Рис.2. Изменение мгновенных значений скорости коррозии во времени в неподвижной воде: 1 – мягкая вода, 2 – жесткая вода.

верхности стали защитных слоев из оксидов, гидроксидов и карбонатов металлов при длительных коррозионных испытаниях [1–3]. Тормозящее воздействие таких слоев больше проявляется в жесткой воде вследствие более высокой концентрации ионов кальция, магния, карбоната и сульфата. В результате оказывается, что соотношение реальных скоростей коррозии противоположно соотношению скоростей анодного растворения стали на поляризационной кривой. Поэтому методика оценки коррозионного поведения металлов в нейтральных растворах только по характеру анодных кривых, которая часто встречается в литературе, не является корректной, во-первых, из-за временного фактора и постепенного образования поверхностных соединений продуктов коррозии, а во-вторых, потому, что замедленной стадией коррозии является катодная, а не анодная реакция.

Различное поведение стали в зависимости от содержания солей отображается характером кривых изменения мгновенных значений скорости коррозии во времени ( $I_p - \tau$ ) в перемешиваемом растворе (рис.2). В жесткой воде  $I_p$  снижается до минимальной величины 0,05 мм/год примерно за 1 сут и остается почти стабильной на протяжении всего времени испытаний – 96 ч. В мягкой воде снижение скорости коррозии происходит медленнее, а после 48 ч испытаний наблюдается ускорение коррозии.

Рис.3 отражает типичный характер изменения во времени скорости коррозии, измеренной методом поляризационного сопротивления, в условиях периодического изменения гидравлического режима движения воды. Из кривых видно, что скорость коррозии стали в перемешиваемой жесткой воде существенно снижается в 1-й день испытаний примерно с 1,0 до 0,6 мм/год. Такой ход кривой согласуется с представлениями о постепенном формировании на поверхности корродирующей стали защитных пленок, источником которых являются продукты коррозии стали и соли жесткости [4].

Протекание катодной реакции деполяризации, а именно восстановление кислорода, вызывает подщелачивание приэлектродного слоя и

достижение рН осаждения гидроксидов, оксидов, основных солей, карбонатов металлов. Действительно, уже через 1 ч испытаний электроды были покрыты бурыми осадками, а вода приобрела желто-бурю окраску, обусловленную накоплением соединений трехвалентного железа.

Дальнейшее, после 6,5 ч испытания, резкое снижение величины  $I_p$  до 0,25–0,30 мм/год (см. рис.3) обусловлено отключением перемешивания. Это согласуется с диффузионным механизмом коррозионного процесса: перемешивание раствора способствует ускорению подведения деполяризатора – растворенного молекулярного кислорода. Кроме того, его концентрация в воде, контактирующей с воздухом, увеличивается при перемешивании. После повторного включения перемешивания ( $\tau = 25$  ч) наблюдается интенсификация коррозионного процесса, но в жесткой воде уже не до начальной величины  $I_p$ .

Итак, защитные слои, образованные на поверхности стали при высокой минерализации, не разрушаются полностью потоком воды. Можно видеть, что при длительных испытаниях скорость коррозии постепенно уменьшается во времени в неподвижном и перемешиваемом растворах. Средняя величина  $I_p$  за 53 ч, определенная методом  $R_p$ , хорошо согласуется с массометрическими данными.

Сравнение приведенных зависимостей для воды с различной минерализацией свидетельст-

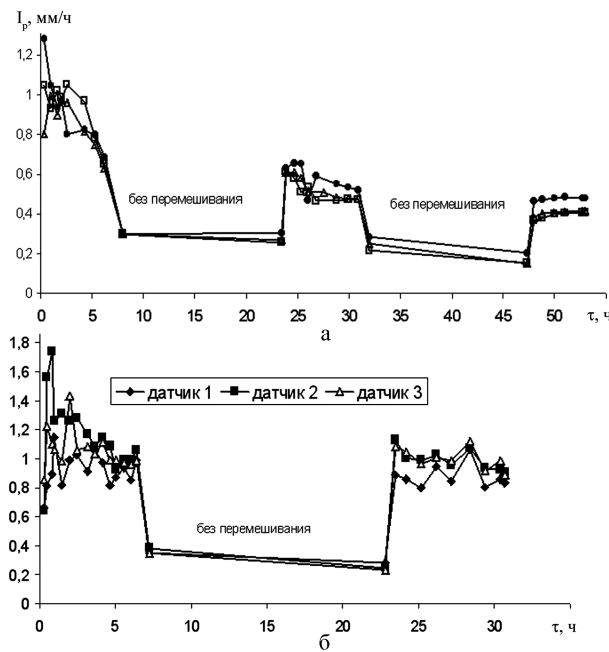


Рис.3. Изменение во времени скорости коррозии малоуглеродистой стали в жесткой (а) и мягкой (б) воде при изменении гидравлического режима перемешивания для трех параллельных опытов.

вует о меньшем защитном действии пленок в мягкой воде (рис.3,б). В мягкой воде почти не заметно торможение коррозии во времени при условии перемешивания воды. В отсутствии перемешивания величины  $I_p$  в мягкой воде мало отличаются от таковой в жесткой воде, но при включении перемешивания скорость коррозии в мягкой воде возрастает в большей степени, чем в жесткой. Очевидно, защитные пленки в мягкой воде формируются медленнее, имеют худшее сцепление с поверхностью стали, являются менее плотными, чем в жесткой воде. Если предположить, что при образовании неэлектропроводной защитной пленки коррозия протекает на свободной поверхности  $S_c$ , то скорость коррозии с кислородной деполяризацией  $i_c$ , выраженную величиной тока на единицу геометрической поверхности стали, можно записать так:

$$i_c = i_d S_c, \quad (1)$$

где  $i_d$  — истинная предельная плотность тока восстановления кислорода на свободном от осадка участке, которая обусловлена концентрацией кислорода и условиями массопереноса и практически не зависит от минерализации воды:

$$i_d = z F D C^0 / \delta, \quad (2)$$

где  $D$  — коэффициент диффузии;  $C^0$  — концентрация растворенного кислорода;  $\delta$  — толщина диффузионного слоя.

Уравнение (2) отражает влияние перемешивания на скорость восстановления кислорода.

Из уравнения (1) можно сделать вывод, что снижение коррозии во времени в жесткой воде при одинаковых гидродинамических условиях, которое наблюдается экспериментально, обусловлено уменьшением площади  $S_c$  по мере осаждения на корродирующей поверхности слоев из соединений металлов, а именно: железа, кальция, магния. Величину «скачка тока» при включении мешалки можно описать уравнением:

$$\gamma = i'_c / i_c = i'_d S'_c / (i_d S_c), \quad (3)$$

где значения параметров с индексом относятся к перемешиваемому раствору, без индексов — к стационарным условиям.

Понятно, что  $\gamma$  определяется, главным образом, снижением  $\delta$  и соответствующим ростом  $i_d$ .

Если сравнивать эти величины для жесткой и мягкой вод, можно считать, что  $i'_d \approx i_d$ ;  $i_d \approx i_d$ , как следует из уравнения (2). Влиянием минерализации воды на коэффициент диффузии и концентрацию кислорода в данном случае можно пренебречь. В отсутствие перемешивания,

как показывает эксперимент, значения скорости коррозии в мягкой и жесткой воде почти равны между собой, поэтому можно заключить, что  $S_{c \text{ ж}} \approx S_{c \text{ м}}$  (см. (1)). Но при включении мешалки «скачок»  $\gamma$  оказывается значительно большим в мягкой воде, чем в жесткой. Сокращая равные величины, можно получить:

$$\gamma_m / \gamma_{\text{ж}} \approx S'_{c \text{ м}} / S'_{c \text{ ж}}. \quad (4)$$

Следовательно, резкий рост тока коррозии в мягкой воде при включении мешалки объясняется не только ускорением подвода кислорода, но и ростом свободной от осадка площади, то есть разрушением защитной пленки.

Анализ уравнений и экспериментальных данных подтверждает, что в жесткой воде защитная пленка образуется быстрее, чем в мягкой, имеет большую плотность и сцепление с металлом. То есть основную защитную роль играют, очевидно, не соединения железа, а соли жесткости, в частности, карбонаты, основные соли кальция и магния, гидроксиды, которые осаждаются на поверхности стали.

Это согласуется и с визуальными наблюдениями. Пленка, сформированная при коррозии в мягкой воде, имеет гелеобразный вид, легко удаляется механически мягкой губкой перед конечным взвешиванием образца. После коррозии в жесткой воде образованная твердая пленка не снимается механически подобным образом, ее необходимо стравливать в растворе ингибированной кислоты.

Таким образом, в минерализованной воде коррозия стали замедляется во времени вследствие образования защитной пленки в основном за счет наличия солей жесткости. Слои из продуктов коррозии в мягкой воде, состоящие преимущественно из гидратированных оксидов железа, недостаточно плотные, имеют слабое сцепление с металлом и разрушаются потоком воды. Скорость коррозии в перемешиваемой мягкой воде почти не меняется во времени, а скорость коррозии в жесткой воде уменьшается примерно в 2 раза за период испытаний в течение 50 ч. Следовательно, жесткая вода имеет меньшую коррозионность, несмотря на относительно большое содержание агрессивных анионов по сравнению с мягкой водой. Однако противокоррозионное действие образованных слоев нельзя считать достаточным. Карбонатно-гидроксидные пленки в определенных условиях способствуют образованию питтингов [5], разрушаются в потоке воды [6]. Кроме того, увеличение количества отложений в жесткой воде приводит к уменьшению эффективного диаметра трубопро-

вода, росту гидравлического сопротивления и, следовательно, к увеличению затрат энергии на перекачивание воды. Поэтому для торможения коррозии и предотвращения чрезмерных отложений необходимо использовать соответствующие противокоррозионные и стабилизирующие реагенты, учитывая при этом, что их эффективность может существенно зависеть от минерализации воды.

#### Список литературы

1. Акользин П.А. Коррозия и защита металлов теплоэнергетического оборудования. — М. : Энергоиздат, 1982. — 17–18. с.
2. Брегман Дж.И. Ингибиторы коррозии. — М.; Л. : Химия, 1966. — 82. с.
3. Рейзин Б.Л., Стрижевский И.В., Сазонов Р.П. Защита систем горячего водоснабжения от коррозии. — М. : Стройиздат, 1986. — 14–17. с.
4. Zho Guoxian, Chen Changfeng, Lu Minxu, Li Helin // J. Chin. Soc. Corros. and Prot. — 2002. — Vol. 22, № 6. — P. 363–366.
5. Калужина С.А., Зибер И.В. Новые подходы к решению проблемы локальной депассивации меди и стали в гидрокарбонатных растворах // Коррозия материалов, защита. — 2006. — № 1. — С. 8–13.
6. Ruzic Vucan, Veidt Martin. Erosion of protective FeCO<sub>3</sub> films in singlephase flow accelerated corrosion of mild steel // EUROCORR 2003: The Europe Corrosion Congress «Bridge between Academic and Industry» : Abstracts, Budapest, Sept. 28 – Oct. 2, 2003. — Budapest : EFC, 2003. — P. 247.

Поступила в редакцию 15.12.09

## The Methods of Ecologically Safe Steel Protection from Water Corrosion. 1. The Influence of Water Mineralization on Low-Carbon Steel Corrosion

**Bilousova N.A., Donchenko M.I., Redko R.M., Gerasymenko Yu.S.**

*National Technical University of Ukraine «KPI», Kiev*

Steel 20 sample corrosion velocity change in time by polarized resistance method in water with different mineralization degree is investigated. It is displayed that corrosion rate insignificantly depends on salt content in water during mixing initial time and by agitation absence. The corrosion velocity decreases in 2 times by 50 hours of agitation in hard water. In soft water corrosion velocity remains almost stable. Steel corrosion liability is analyzed by the point of view of protective surface films from solution components and steel corrosion products formation.

**Key words:** steel corrosion in water, oxygen depolarization, polarized resistance, protective layers, polarization curves, limit diffusion current.

Received December 15, 2009

УДК 620.197.3

## Экоресурсы для противокоррозионной защиты стали

**Сизая О.И., Савченко О.Н.,  
Челябиева В.М., Митяй Н.И.**

*Черниговский государственный технологический университет*

С целью поиска эффективных и экологически безопасных ингибиторов на основе сырья растительного происхождения исследована противокоррозионная активность веществ водных вытяжек из сельскохозяйственных культур: чеснока, лука, зерен горчицы и рапса. При введении этих компонентов в нейтральную коррозионную среду (3 % NaCl) наблюдается торможение коррозии стали — защитный эффект 70–92 %. Растительные ингибиторы могут составить успешную конкуренцию традиционным синтетическим ингибиторам.

**Ключевые слова:** ингибиторы коррозии, растительное сырье, химический состав.