

КОРОЗІЙНА АКТИВНІСТЬ НИЗЬКОВУГЛЕЦЕВОЇ СТАЛІ ЗА ДІЇ БАГАТОКОМПОНЕНТНОГО ПРОТИОЖЕЛЕДНОГО РЕАГЕНТА

I. В. КРАВЧЕНКО, О. В. СУВОРІН, Г. О. ТАТАРЧЕНКО

Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля, Київ

Опосередковано гравіметричним методом визначено корозійну активність багатокомпонентного розчину – дистилерної рідини, заздалегідь освітленої та зміцненої до 20 wt% CaCl₂, а також з додаванням інгібіторів корозії при –5°C до низьковуглецевої сталі 08кп. Тривалість витримки зразків у розчинах 500...650 h. У дистилерній рідині швидкість корозії 0,111 g/(m²·h), її глибина 0,12 mm/year, тривкість сталі – група IV (відносно стійка). З додаванням до розчину 0,5 wt% інгібіторів корозії гексаметилентетраміну, триетаноламіну, трилону Б або їх суміші ці показники поліпшуються, а найкращі результати досягнуто після додавання гексаметилентетраміну з триетаноламіном. Тому з дистилерної рідини зі шламонакопичувача содового заводу ВАТ “Лисичанська сода” з додатками цих компонентів можна виготовляти препарат для боротьби зі зледенінням поверхні автомобільних доріг.

Ключові слова: *дистилерна рідина, протиожеледний реагент, корозійна активність, інгібітори корозії, сталь 08кп, корозійна тривкість.*

Corrosion activity of a multi-component solution, namely, distiller liquid previously clarified and strengthened to 20 wt% by CaCl₂ including the addition of corrosion inhibitors at –5°C to low-carbon 08kp steel is studied by the gravimetric method. The holding time of the specimens is 500...650 h. In distiller liquid corrosion rate is 0.111 g/(m²·h), corrosion depth is 0.12 mm/year, steel resistance refers to the IV group (relatively resistant). When adding the hexamethylenetetramine, triethanolamine, trilon B corrosion inhibitors or their mixture in the amount of 0.5 wt% the corrosion resistance of steel improves, and the best results are achieved by adding hexamethylenetetramine with triethanolamine. The obtained results indicate the possibility of using the distiller liquid of OJSC “Lysychanska Soda” with additives of such corrosion inhibitors as reagents for preventing highway surface against icing.

Keywords: *distiller liquid, anti-icing reagent, corrosion activity, corrosion inhibitors, 08kp steel, corrosion resistance.*

Вступ. Екологічний стан Северодонецько-Лисичанської агломерації вважають критичним [1, 2] через наявність багатьох шламонакопичувачів, хвостосховищ та відстійників промислових відходів. Щоб знизити техногенне навантаження на довкілля вже сьогодні слід розробити способи та технології перероблення великотоннажних відходів хімічної та видобувної галузей, зокрема дистилерної рідини, на протиожеледний реагент [3]. Але, створюючи нові композиції таких препаратів, треба враховувати їх корозійну активність, оскільки протиожеледні матеріали залежно від морозостійкості здатні руйнувати автотранспорт та придорожню інфраструктуру [4]. Тому послабити корозійний вплив цих матеріалів – одна з найактуальніших проблем [5–7].

Корозійна активність таких препаратів залежить від хімічних та фізико-хімічних властивостей окремих компонентів матеріалу [8, 9], їх сумісної дії [10],

способів нанесення на поверхні та кількісних витрат [11], впливу кліматичних умов [12] тощо. Але інформація про корозійну активність протижелезних реагентів, виготовлених на основі дистилерної рідини, відсутня.

Тому мета цього дослідження – вивчити корозійну активність багатоконпонентного розчину – дистилерної рідини, а також і з додаванням інгібіторів корозії, до низьковуглецевої сталі холодного штампування 08кп [13], яку застосовують для виробництва листового, фасонного і сортового металопрокату, найчастіше – для виготовлення кузовів автомобілів, а також зварних та безшовних труб і дротів різного діаметра.

Експериментальна частина. Масовий вміст хімічних елементів у сталі згідно з ДСТУ 7809:2015 та ГОСТ 1050-88 [14] такий (wt%): 0,05...0,12 C; $\leq 0,03$ Si; 0,25...0,5 Mn; $\leq 0,3$ Ni; $\leq 0,04$ S; $\leq 0,035$ P; $\leq 0,1$ Cr; $\leq 0,3$ Cu; $\leq 0,08$ As.

Для гравіметричних досліджень згідно з ДСТУ 7809:2015 виготовили пластини розміром 50×20×2,0 mm з похибкою по довжині та ширині $\pm 0,5$ mm, які обробляли за рекомендаціями РТМ 26-01-21-68. Зважували зразки на аналітичних вагах ОНАУS Pioneer (PX84), клас точності I, похибка вимірювань $\pm 0,0002$ g. Щоб уникнути контакту зразків з киснем повітря, їх повністю занурювали в розчин на 30...40 mm від поверхні. У відкритий стакан зі 500 ml досліджуваної рідини поміщали підвішені на шнурі 5 шт. зразків. Відстань між зразками та стінками стакана становила ≈ 10 mm. Випробовували у стаціонарних умовах за допомогою термостата Fluke 7103, діапазон фіксованих температур якого від -30 до $+125^\circ\text{C}$. Температуру під час експериментів підтримували на рівні $-5\pm 0,3^\circ\text{C}$, тривалість випробувань 500...650 h [15]. Під час досліджень періодично іонімометром LAQUAact PH130-K (Японія) контролювали pH розчинів. Після витримки візуально за допомогою мікроскопа визначали характер корозії і згідно з рекомендаціями ISO 8407:2021 видаляли її продукти та зважували.

Як протижелезний реагент, в який занурювали зразки, використовували заздалегідь освітлену рідинну фазу зі шламонакопичувача ВАТ “Лисичанська сода” (табл. 1).

Таблиця 1. Склад та основні показники рідинної фази зі шламонакопичувача ВАТ “Лисичанська сода”

Найменування	Показник
Зовнішній вигляд	Безбарвна прозора рідина
Густина, g/cm ³	1,135 \pm 0,005
pH	8,85 \pm 0,35
Вміст мінеральних солей за залишком після прожарювання, wt%	23,85 \pm 0,65
Вміст (Ca + Mg)Cl ₂ , wt%	13,7 \pm 0,4
Вміст NaCl, wt%	6,25 \pm 0,15
Вміст SO ₄ ²⁻ , wt% (у перерахунку на Na ₂ SO ₄)	3,23 \pm 0,02
Вміст CO ₃ ²⁻ , wt% (у перерахунку на Na ₂ CO ₃)	0,595 \pm 0,015
Вміст NH ⁴⁺ , wt%	0,0515 \pm 0,0005

Як інгібітори корозії використовували по 0,5% від маси вихідного розчину триетаноламіну (HO-CH₂CH₂)₃N (CAS No: 102-71-6), гексаметилентетраміну

(уротропіну) $C_6H_{12}N_4$ (CAS No: 100-97-0) та трилону Б $C_{10}H_{16}N_2O_8$ (CAS No: 64-02-8) [3], для порівняння – 20%-ий водний розчин кальцію хлориду, приготований з кристалічного $CaCl_2$ технічної кваліфікації та дистильованої води з електропровідністю 6 мS/cm без інгібіторів. У воді $CaCl_2$ частково гідролізується з утворенням хлоридної кислоти та гідроксиду кальцію, середнє значення рН становить 4,5...5.

Швидкість корозії K та глибинний показник π оцінювали згідно з рекомендаціями ISO 8044:2015, групу корозійної тривкості металу визначали за десятибальною шкалою, ефективність дії інгібіторів – розраховуючи коефіцієнт гальмування швидкості корозії v та ступінь захисту від неї Z .

Результати та їх обговорення. Умови випробувань, а також середні значення швидкості корозії, коефіцієнта гальмування та ступінь захисту від корозії наведено у табл. 2. Дистилерну рідину відбирали зі шламонакопичувача та освітлювали відстоюванням. Кількість доданого інгібітора (або їх суміші) становила 0,5% від маси розчину. Швидкість корозії, її глибину, коефіцієнт гальмування та ступінь захисту розраховували як середньоарифметичні значення за результатами п'яти паралельних дослідів.

У розчині 1 (табл. 2) за час випробувань значення рН підвищилось від 5,2 до 6,8. Його колір після експерименту став червоно-коричневим, зразки вкрилися пухким темно-коричневим шаром іржі.

На поверхні всіх розчинів утворювалась тонка плівка карбонату кальцію внаслідок реакції надлишкового луку (гідроксиду кальцію в дистилерній рідині) з вуглекислим газом повітря. Після промивання та просушування на всіх зразках візуально виявили сліди рівномірних корозійних руйнувань, але різної інтенсивності. Значення рН всіх розчинів, крім розчину 5 з триетаноламіном, до завершення експериментів знижувалося від 8,2...8,8 до 7,6...8,5, найбільше – у середовищі без інгібіторів (зразки 2 і 3). Після експериментів забарвлення цих розчинів, як і розчину порівняння, було від темно-жовтого до червоно-коричневого, зразки вкрились пухким шаром темно-коричневої іржі.

Таблиця 2. Результати випробувань корозійної тривкості сталі 08кп у середовищах протижелезного реагента

№ за/п	Характеристика розчину	Початкова маса зразка, g	Втрага маси, wt%	Час випробувань, h	K , g/(m ² ·h)	π , mm/year	v	Z , %	Група корозійної тривкості
1	Розчин порівняння – $CaCl_2$ (20 wt%, рН 5,2), без інгібіторів	15,377	3,021	552	0,377	0,4196	–	–	IV – порівняно тривкі, бал 6
2	Дистилерна рідина, рН 8,4	15,413	3,002	562	0,369	0,411	1,011	2,25	
3	Дистилерна рідина, зміцнена 20 wt% $CaCl_2$, без інгібіторів, рН 8,2	15,155	0,89	552	0,1114	0,1238	3,391	70,49	

Продовження табл. 2

4	Дистилерна рідина, зміцнена 20 wt% CaCl ₂ + гексаметилентетрамін, рН 8,8	15,194	0,253	648	0,0272	0,0303	13,814	92,91	III – тривкі, бал 4
5	Дистилерна рідина, зміцнена 20 wt% CaCl ₂ + триетаноламін, рН 8,9	15,822	0,293	504	0,0402	0,0447	9,417	89,38	
6	Дистилерна рідина, зміцнена 20 wt% CaCl ₂ + гексаметилентетрамін + триетаноламін, рН 8,8	15,315	0,08	600	0,0093	0,0103	41,03	97,51	
7	Дистилерна рідина, зміцнена 20 wt% CaCl ₂ + трилон Б, рН 8,7	15,425	0,717	552	0,091	0,1003	4,19	76,14	IV – порівняно тривкі, бал 6

У цих середовищах зафіксували також найбільші швидкості корозії, а отже, найменші значення коефіцієнта її гальмування і ступеня захисту від неї. Сталь 08кп належить до групи стійкості IV та шостого балу, тому трилон Б як інгібітор проявляється слабо (зразок 7).

Швидкість корозії у всіх дослідах (табл. 2, зразки 2–7) менша, ніж у розчині порівняння. Інгібітори суттєво її знижують, але по-різному. Зокрема, у розчинах (зразки 4 і 5) з гексаметилентетраміном або триетаноламіном коефіцієнт гальмування і ступінь захисту від корозії становлять, відповідно, 9,42 і 13,81 та 89,38 і 92,91. Але найкращих результатів досягли за сумісного використання по 0,25 wt% гексаметилентетраміну та триетаноламіну: коефіцієнт гальмування становив 41,03 та ступінь захисту від корозії 97,51.

ВИСНОВКИ

Встановлено, що при температурі -5°C у дистилерній рідині, яка рекомендована як протижелезний препарат після зміцнення її до 20 wt% CaCl₂, швидкість корозії сталі 08кп не перевищує 0,111 g/(m²·h), глибинний показник становить 0,1238 mm/year, що дає можливість віднести її до групи корозійної тривкості IV. З додаванням до неї по 0,25 wt% гексаметилентетраміну та триетаноламіну швидкість корозії знижується майже у 12 разів, при цьому коефіцієнт її гальмування становить 41,03, а ступінь захисту від неї 97,51. Тому за цими показниками її можна віднести до групи тривкості III. Отже, дистилерну рідину зі шламонакопичувача содового заводу ВАТ “Лисичанська сода” з додатками гексаметилентетраміну і триетаноламіну можна розглядати як сировину для виготовлення препарату для боротьби зі зледеніннями на поверхні автомобільних доріг.

1. Дослідження поточного стану хвостосховищ Донбасу щодо їхнього можливого аварійного впливу на водні об'єкти/ І. Ніколаєва, Г. Ленько, Д. Аверін, О. Лободзінський. – К.: Організація з безпеки та співробітництва в Європі та Державне агентство водних ресурсів України, 2020.

2. *Кравченко І. В.* Аналіз сучасного стану повітря та оцінка інгаляційного неканцерогенно-го ризику здоров'ю населення Северодонецько-Лисичанської агломерації // Екологічні науки. – 2021. – **2**, № 35. – С. 7–14. <https://doi.org/10.32846/2306-9716/2021.eco.2-35.1>
3. *The study of properties of soda production wastes as anti-icing reagents / O. V. Suvorin, I. V. Kravchenko, M. A. Ozheredova, Ye. I. Zubtsov, and V. Přístěk // J. Environmental Problems.* – 2022. – **7**, № 4. – P. 163–168. <https://doi.org/10.23939/ep2022.04.163>
4. *Piddubnyi S. V., Tatarchenko H. O., and Sokolenko V. M.* Express method for the evaluation of the frost resistance of silicate building materials // *Materials Science.* – 2020. – **56**, № 2. – P. 240–246. <https://doi.org/10.1007/s11003-020-00422-0>
5. *Corrosion Control. The Cost of Corrosion and How to Mitigate It.* – 2022. <https://www.corrosioncost.com/the-annual-cost-of-vehicle-corrosion/>
6. *Menzies T.* National Cost of Motor Vehicle Corrosion from Deicing Salts / Ed. R. Baboian // *Proc. of the CORROSION-91 Symposium “Automotive Corrosion and Protection”.* – Houston, TX: National Association of Corrosion Engineers, 1992.
7. *Road weather management program. Snow and ice.* – 2022. https://ops.fhwa.dot.gov/weather/weather_events/snow_ice.htm#:~:text=Over%201%2C300%20people%20are%20killed,ice%20increase%20road%20maintenance%20costs
8. *Anti-icing agents based on magnesium and sodium acetates and chlorides/ M. V. Achkeeva, N. V. Romanyuk, L. I. Avdyushkina, E. A. Frolova, D. F. Kondakov, D. M. Khomyakov, A. V. Bykov, and V. P. Danilov // Theor. Found. Chem. Eng.* – 2014. – **48**. – P. 461–467. <https://doi.org/10.1134/S0040579514040022>
9. *Fu L., Omer R., and Jiang C.* Field test of organic deicers as prewetting and anti-icing agents for winter road maintenance // *Transp. Res. Record J.* – 2012. – **2272**, № 1. – P. 130–135. <https://doi.org/10.3141/2272-15>
10. *Wang K., Nelsen D. E., and Nixon W. A.* Damaging effects of deicing chemicals on concrete materials // *Cement and Concrete Composites.* – 2006. – **28**, № 2. – P. 173–188. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2005.07.006>
11. *Quantifying corrosive potential of de-icing and anti-icing solutions on bridge components / B. Tempest, M. Whelan, P. K. Prah-Ennin, and T-Tu Diep // Project No. FHWA/NC/2012-08.* – 2012. <https://connect.ncdot.gov/projects/research/RNAProjDocs/2012-08FinalReport.pdf>
12. *Duncan K., Gibson S. B., and Goulden W.* Corrosion Effects of Municipal Anti-Icing and De-Icing Programs // *Proc. Corrosion-2020 (June 14–18, 2020).* – Paper № NACE-2020-14886. <https://onepetro.org/NACECORR/proceedings-abstract/CORR20/ALL-CORR20/NACE-2020-14886/446073?redirectedFrom=PDF>
13. *Guidelines for the Selection of Snow and Ice Control Materials to Mitigate Environmental Impacts.* – Washington, DC: The National Academies Press, 2007. <https://doi.org/10.17226/23178>
14. *Марочник сталей и сплавов. Характеристика материала 08кп.* – 2022. http://www.splav-kharkov.com/mat_start.php?name_id=356
15. *Департамент комунальної власності, земельних, майнових відносин, екології та природних ресурсів. Регіональні доповіді про стан навколишнього природного середовища в Луганській області.* – 2022. <https://www.eco-lugansk.gov.ua/2013-12-12-00-50-06-3/dopovid-pro-stan-navkolishnogo-prirodnogo-seredovishcha>

Одержано 23.12.2022