

## АЕРОПОРТИ ТА ЇХ ІНФРАСТРУКТУРА

УДК 620.197.3

**В.М. Ледовських, д.х.н., проф.**  
**С.В. Левченко, асист.**

### ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ АСПЕКТ РОЗРОБЛЕННЯ ІНГІБІТОРНИХ МЕТОДІВ ЗАХИСТУ СТАЛІ ВІД КОРОЗІЇ У ВОДНО-СОЛЬОВИХ СЕРЕДОВИЩАХ

*Розглянуто термодинамічний аспект самочинного перебігу корозії сталі у водно-солевих розчинах та шляхи цілеспрямованого створення інгібиторних методів для її гальмування. На основі аналізу діаграми Пурбе для системи Fe-H<sub>2</sub>O визначено діапазони потенціалів металу та водневого показника pH розчинів, за яких можливе забезпечення зменшення швидкості корозійного руйнування сталі. Показано, що ефективний захист сталі від корозії може бути досягнений за допомогою системи заходів, які включають застосування інгібиторів з одночасним модифікуванням pH середовища, внаслідок чого відбувається перехід металу в стійкий пасивний стан. Потенціостатичними дослідженнями корозії сталі у водно-солевих розчинах підтверджено ефективність запропонованих засобів.*

*The thermodynamics aspects of steel in water-salt solutions spontaneous corrosion and ways of purposeful creation of inhibition methods for its slow-down were considered. For the system Fe-H<sub>2</sub>O on the basis of diagram Pourbe analysis were determined definite ranges of potentials of metal and pH of the solutions for which corrosive destruction speed reduction were achieved. It is shown that the effective corrosion protection of steel can be achieved by means of measures which include application of inhibitors with simultaneous medium pH modification, as a result there takes place a transition of metal into a stable passivated state. Potentiostatic research of steel in water-salt solutions corrosion had confirmed efficiency of the method offered.*

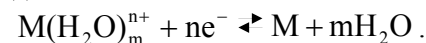
#### Постановка проблеми

Корозія під дією розчиненого у водних середовищах кисню — найпоширеніший вид руйнування металів [1–3]. Вона полягає в переході атомів металу з його кристалічної ґратки у термодинамічно більш стійкі сполуки з компонентами середовища і відбувається за рахунок перебігу спряженої реакції відновлення кисню.

Корозії з кисневою деполяризацією зазнають метали, які контактують із вологим повітрям, водою та розчинами електролітів. Корозія призводить до втрати маси металів та погіршення їх експлуатаційних властивостей.

Корозія металів у водних електропровідних середовищах належить до електрохімічних процесів та підпорядкована їх загальним термодинамічним і кінетичним закономірностям.

Якщо метал вмістити в розчин, де знаходяться тільки його катіони, то на межі поділу фаз виникає рівновага між окисненою та відновленою формами речовини, яка характеризується рівними швидкостями процесів іонізації металу та відновлення іонів:



За незмінних складу системи та умов рівноважний потенціал металевого електрода зберігається сталим. При цьому маса металу залишається незмінною, його корозійного руйнування не відбувається. Однак зазначена електродна рівновага порушується, коли в розчині разом з анодною реакцією іонізації металу і катодною (відновлення його власних катіонів) стає термодинамічно можливим перебіг також іншого катодного процесу — відновлення інших частинок, крім іонів M<sup>n+</sup> з асиміляцією електронів (рис. 1).

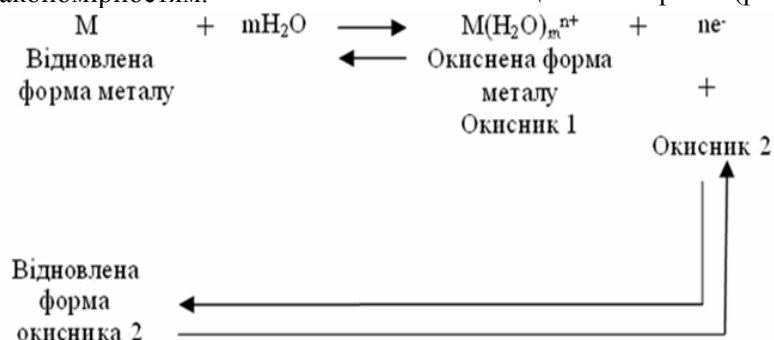
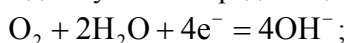


Рис. 1. Рівновага між окисненою та відновленою формами

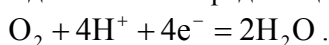
Оскільки в розчині одночасно є два окисника –  $M(H_2O)_m^{n+}$  та окисник 2, то відновлюватися на поверхні металу і забирати електрони в катодному процесі буде насамперед найсильніший з них, якому відповідають більші значення електродних потенціалів.

У разі електрохімічної корозії металів з кисневою деполяризацією таким окисником 2 є розчинений молекулярний кисень, відновлення якого відповідає загальним рівнянням:

– для лужного середовища



– для кислого середовища:



Самочинний перебіг корозії металів з кисневою деполяризацією стає термодинамічно можливим, якщо величина рівноважного потенціалу кисневого електрода більша за потенціал металевого за таких умов:

$$E_{O_2} > E_M$$

або

$$E_{O_2} - E_M > 0.$$

Критерій виправдовується для багатьох металів у водних розчинах електролітів, які контактують з повітрям.

Такої корозії зазнають навіть ті метали, які не розчиняються в кислотах і розташовані в ряду напруг після водню, наприклад, Ag, Cu. Це пояснюється тим, що величини рівноважних потенціалів кисневого електрода є більшими, ніж потенціали водневого за однакових умов.

Унаслідок суміщення на поверхні металів двох зазначених електродних процесів анодна реакція корозії полягає, переважно, в окисненні металу, а катодна – у відновленні деполяризатора – кисню. За рахунок цього відбувається необоротне корозійне руйнування металу, що призводить до зменшення його маси.

### Цілеспрямоване розроблення пасивувальних інгібіторів корозії сталі у водно-солевих розчинах

Застосування інгібіторів для захисту металів від корозії належить до ефективних та економічних методів [2–4]. Їх додавання в корозійне середовище в малих кількостях дає змогу значно знизити швидкість руйнівного процесу.

Захисна дія інгібіторів пов'язана зі змінами у стані поверхні металу та в кінетиці реакцій, які спричиняють корозію.

Уповільнення корозії металів інгібіторами може відбуватися внаслідок зменшення швидкості катодних, анодних або одночасно обох цих процесів.

Для визначення умов термодинамічної можливості перебігу електрохімічної корозії сталі у водних середовищах, областей її стійкості та можливої пасивації в цій роботі застосовано діаграму стану системи Fe – H<sub>2</sub>O (діаграма Пурбе [1-2]).

Можливі рівноваги в системі Fe – H<sub>2</sub>O, в яких беруть участь метал, його іони, кисень, водень, вода, її іони та відповідні їм рівняння зв'язку подані в таблиці.

Результати побудови діаграми стану для системи Fe-H<sub>2</sub>O у вигляді графічних залежностей електродних потенціалів можливих рівноваг від pH розчину показано на рис. 2.

Рівноважний потенціал залізного електрода (1) не залежить від pH середовища, оскільки немає участі іонів H<sup>+</sup> або OH<sup>-</sup>. Тому лінія 1 розташована паралельно осі pH і для вибраної активності іонів Fe<sup>2+</sup> ( $a_{Fe^{2+}} = 1 \cdot 10^{-6}$  моль/л) лежить при  $E = -0,618V$ .

Зі збільшенням pH до лужного середовища лінія 1 рівноваги Fe – Fe<sup>2+</sup> переходить у похилу лінію 2, яка відповідає електродній рівновазі Fe – Fe(OH)<sub>2</sub>, що відбувається за участю електронів та іонів H<sup>+</sup>. З подальшим підвищенням pH внаслідок деякої амфотерності сполук заліза (II) утворюються іони HFeO<sub>2</sub><sup>-</sup>, які існують у рівновазі з Fe (3). Щодо усіх зазначених рівноваг за збільшенням потенціалів від рівноважних значень відбувається їх зміщення в бік окиснених форм заліза відповідно Fe<sup>2+</sup>, Fe(OH)<sub>2</sub> та HFeO<sub>2</sub><sup>-</sup> і, навпаки, за зменшенням потенціалів – перехід системи у стан термодинамічної стійкості металевого заліза.

В області середніх значень потенціалів і pH у системі Fe – H<sub>2</sub>O виникає рівновага між Fe<sup>2+</sup> і Fe(OH)<sub>3</sub> (лінія 4), яка переходить у лінію 5 рівноваги між Fe(OH)<sub>2</sub> і Fe(OH)<sub>3</sub>.

Лінія 6 відповідає рівновазі Fe(OH)<sub>3</sub> – HFeO<sub>2</sub><sup>-</sup> без участі електронів, тому вона проходить паралельно осі pH.

Вертикальні лінії 7, 8, 10 відображають рівноваги з утворенням важкорозчинних гідроксидів заліза (II) та заліза (III).

Значення рН гідратування можна обчислити з величин добутоків розчинності (ДР) сполук.

Наприклад,  $ДР_{Fe(OH)_2} = a_{Fe^{2+}} \cdot a_{OH^-}^2$ ,

тоді у разі активності іонів заліза (II)

$$a_{Fe^{2+}} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$$

утворення гідроксиду і виділення осаду  $Fe(OH)_2$  починається за

$$pH = 1/2(13,29 + 6) = 9,6.$$

На діаграмі розглянуто гідроксиди заліза, проте в реальних системах зазвичай утворюються різні форми гідратованих оксидів. Горизонтальна пряма 9 стосується рівноваги між  $Fe^{3+}$  і  $Fe^{2+}$  за  $a_{Fe^{3+}} = a_{Fe^{2+}} = 1 \cdot 10^{-6}$  моль/л.

Лінії на діаграмі розмежують області електродних потенціалів та рН, кожна з яких характеризується одним термодинамічно стійким станом системи  $Fe - H_2O$ , якому відповідає переважання певних компонентів і фаз (рис. 1).

Так у межах зони, яка відокремлюється лініями 1, 2 і 3 та координатними осями, термодинамічно стійким є металічний стан заліза. Якщо потенціали і рН відповідають цій області, металічне залізо термодинамічно стійке і не зазнає корозії.

У зоні, обмеженій рівноважними лініями 1, 7, 4, 9, термодинамічно стійкими є гідратовані іони  $Fe^{2+}$  у розчині.

Метал за цих умов нестійкий і піддається корозії з утворенням зазначених своїх іонів. Подібне відбувається також у зоні між лініями 9 і 10, де при більших потенціалах процес корозії призводить до утворення іонів  $Fe^{3+}$ . При потенціалах та рН зони між лініями 3, 8, 6 залізо зазнає корозії з утворенням у розчині аніонів  $HFeO_2^-$ , які є термодинамічно стійкою формою системи  $Fe - H_2O$  за цих умов.

Зона між лініями 2, 7, 5, 8 відповідає стійкості твердого гідроксиду заліза (II), а зона, яка розташована вище ламаної лінії 10, 4, 5, 6 – твердому гідроксиду заліза (III). Металічний стан заліза за цих умов є термодинамічно нестійким, але внаслідок корозії на поверхні металу у першому випадку виникає захисна плівка  $Fe(OH)_2$ , а у другому – ще більш стійка захисна плівка  $Fe(OH)_3$ , які здатні гальмувати подальший перебіг процесу за рахунок пасивації поверхні металу.

Діаграма (рис. 2) дає можливість визначити, за рахунок яких спряжених реакцій деполяризаторів – відновлення іонів водню  $H^+$  чи розчинених молекул кисню  $O_2$  відбуваються процеси корозійного окиснення металу. Оскільки розгляда-

ються процеси, що відбуваються у водних розчинах, то важливо знати положення певного електрода щодо водневого та кисневого електродів за таких самих умов. На рис. 2 лінії відображають зв'язок між рівноважними потенціалами  $E$  і рН водневого (а) та кисневого (в) електродів. Корозія металів з водневою деполяризацією перебігає в розчинах, які контактують з атмосферою, де парціальний тиск водню становить

$$P_{H_2} = 5 \cdot 10^{-7} \text{ атм.}$$

З урахуванням цього для визначення термодинамічної можливості корозії металів з водневою деполяризацією потенціали водневого електрода за різних рН обчислювали за рівнянням Нернста (див. таблицю):

$$E_H = E_H^0 + 2,303 \frac{RT}{2F} \lg \frac{a_{H^+}^2}{P_{H_2}}$$

або

$$E_H = 0,186 - 0,0592 \text{ рН,}$$

де  $E_H^0$  – стандартний потенціал водневого електрода:

$$E_H^0 = 0.$$

З рис. 2 випливає, що у зоні потенціалів, менших за потенціал рівноважного водневого електрода (нижче лінії „а”) його рівновага зміщується у бік відновлення іонів  $H^+$  з гідратованого стану та з молекул води з асиміляції електронів від спряженої реакції окиснення металевого заліза до іонів  $Fe^{2+}$ . Навпаки, при потенціалах вище лінії а електродна рівновага зміщується у зворотному напрямку з вивільненням електронів. За цих умов окиснення заліза з водневою деполяризацією у розчині стає неможливим.

Значення рівноважного потенціалу кисневого електрода за різних рН обчислювали з урахуванням величини парціального тиску кисню в атмосфері  $E_{O_2} = 0,21$  атм:

$$E_{O_2} = E_{O_2}^0 + 2,303 \frac{RT}{4F} \lg \frac{a_{H^+}^4}{P_{O_2}} \text{ або}$$

$$E_{O_2} = 1,218 - 0,0592 \text{ рН,}$$

де  $E_{O_2}^0$  – стандартний потенціал кисневого електрода:

$$E_{O_2}^0 = 1,229 \text{ В.}$$

Подібно до лінії а, лінія b відображає залежність

$E_{O_2}$  – рН для оборотного кисневого електрода і поділяє поле графіка на дві зони: при потенціалах

**Електродні рівноваги в системі Fe-H<sub>2</sub>O та рівняння для обчислення їх електродних потенціалів залежно від активності потенціал визначальних іонів і рН розчинів при T = 298,15 K**

| Електродний потенціал, В                                        | Електродна рівновага                                                                                | Позначення лінії на рис. 2 |
|-----------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|
| $E_1 = -0,440 + 0,0296 \cdot \lg a_{Fe^{2+}}$                   | $Fe^{2+} + 2e^- = Fe$                                                                               | 1                          |
| $E_2 = 0,047 - 0,059 \cdot pH$                                  | $Fe(OH)_2 + 2H^+ + 2e^- = Fe + 2H_2O$                                                               | 2                          |
| $E_3 = 0,493 - 0,0886 \cdot pH + 0,0296 \cdot \lg a_{HFeO_2^-}$ | $HFeO_2^- + 3H^+ + 2e^- = Fe + 2H_2O$                                                               | 3                          |
| $E_4 = 1,057 - 0,1766 \cdot pH - 0,0592 \cdot \lg a_{Fe^{2+}}$  | $Fe(OH)_3 + 3H^+ + e^- = Fe^{2+} + 3H_2O$                                                           | 4                          |
| $E_5 = 0,179 - 0,0592 \cdot pH$                                 | $Fe(OH)_3 + H^+ + e^- = Fe(OH)_2 + H_2O$                                                            | 5                          |
| $E_6 = -0,810 - 0,059 \cdot \lg a_{HFeO_2^-}$                   | $Fe(OH)_3 + e^- = HFeO_2^- + H_2O$                                                                  | 6                          |
| $pH = 1/2 (13,29 - \lg a_{Fe^{2+}})$                            | $Fe^{2+} + 2H_2O = Fe(OH)_2 + 2H^+$                                                                 | 7                          |
| $pH = 18,30 - \lg a_{HFeO_2^-}$                                 | $HFeO_2^- + H^+ = Fe(OH)_2$                                                                         | 8                          |
| $E_9 = 0,771 - 0,0592 \lg \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}}$      | $Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$                                                                           | 9                          |
| $pH = 1/3 (4,84 - \lg a_{Fe^{3+}})$                             | $Fe^{3+} + 3H_2O = Fe(OH)_3 + 3H^+$                                                                 | 10                         |
| $E_H = 0,186 - 0,0592 \cdot pH$                                 | $2H^+ + 2e^- = H_2$<br>$2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^-$<br>[PH <sub>2</sub> = 5 · 10 <sup>-7</sup> атм] | a                          |
| $E_{O_2} = 1,218 - 0,0592 \cdot pH$                             | $O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$<br>$O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$<br>[PO <sub>2</sub> = 0,21 атм]         | b                          |

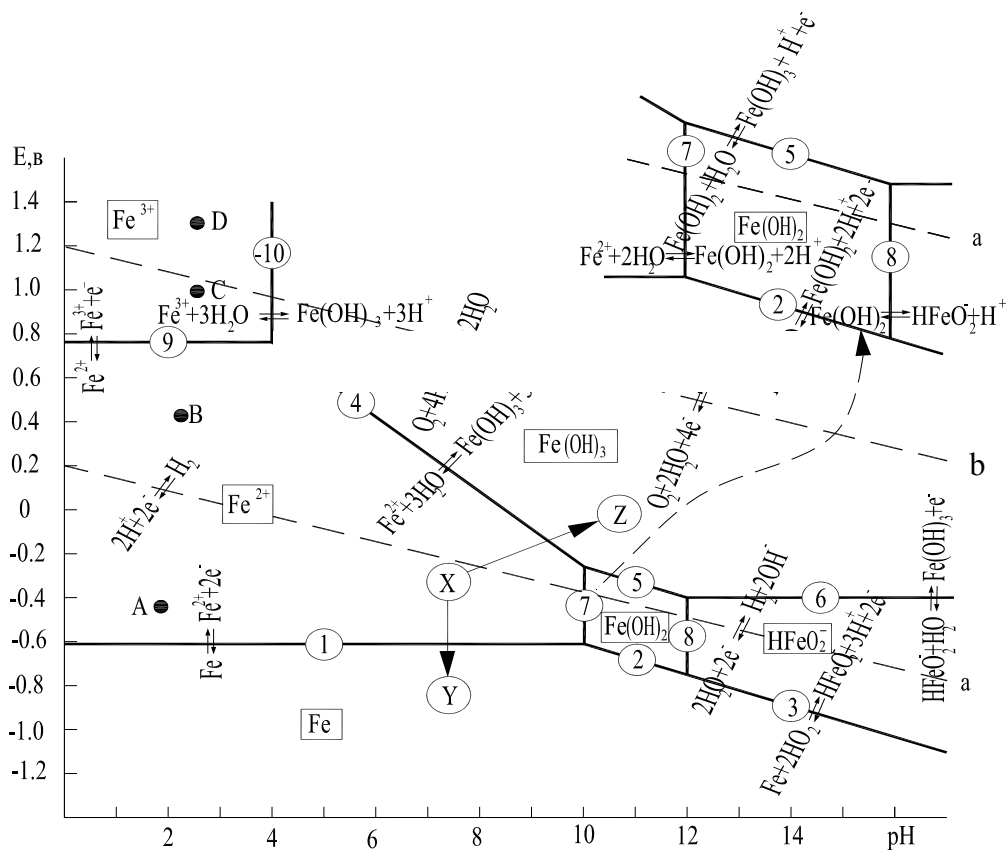


Рис. 2. Діаграма рівноважного потенціалу рН системи Fe – H<sub>2</sub>O

нижче лінії  $b$  електродна рівновага зміщується у бік продуктів відновлення молекулярного кисню з асиміляцією електронів, кисень за цих умов здатний виступати окисником металу.

Навпаки, при потенціалах вище рівноважних – вище лінії  $b$  спостерігається зсув електродної рівноваги у протилежному напрямку з вивільненням електронів та утворенням  $O_2$ , окиснення металу не відбувається.

Таким чином, на підставі діаграми  $E - pH$  системи  $Fe - H_2O$  можна оцінювати термодинамічно ймовірну поведінку металу у водних розчинах, встановлювати межі потенціалів і  $pH$ , за яких метал буде стійким або нестійким та з'ясовувати природу продуктів корозії. Діаграма визначає корозійну реакцію, за якої відбувається розчинення металу – відновлення іонів водню чи відновлення молекул кисню.

Наприклад, якщо точка  $A$  знаходиться між лініями  $l$  і  $a$ , то можливе корозійне розчинення заліза до іонів  $Fe^{2+}$  за рахунок як реакції відновлення іонів  $H^+$ , так і за рахунок відновлення  $O_2$ . Якщо точка  $B$  розташована вище лінії  $a$ , але нижче лінії  $b$ , то корозія заліза можлива за рахунок кисневої деполяризації. У точці  $C$ , що лежить між лініями  $g$  і  $b$ , корозія відбувається внаслідок відновлення кисню і продуктом будуть іони  $Fe^{3+}$ .

У точці  $D$ , яка розташована вище лінії  $b$ , відновлення кисню неможливо, а іони  $Fe^{3+}$  утворюються при сильному зміщенні потенціалу у позитивному напрямку.

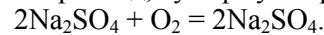
Особливість корозії заліза у водно-сольових середовищах полягає у тому, що вона лімітується катодним процесом дифузії окисника-кисню до поверхні металу, а анодний процес зазвичай перебігає в активній області іонізації заліза.

Унаслідок здатності молекулярного кисню до бокового підводу до металевої поверхні гальмування катодного відновлення деполяризатора  $O_2$  є складним завданням навіть у разі значного її покриття абсорбованими частинками інгібітора. Тому для створення інгібіторних методів захисту сталі в цій роботі основну увагу було приділено здатності системи  $Fe - H_2O$  за певних умов переходити у стан утворення і термодинамічної стійкості нових твердих неметалічних фаз, які виникають на поверхні металу, за рахунок чого можна очікувати захисних ефектів.

З рис. 2 видно, що пасивного стану сталі можна очікувати у зоні утворення на її поверхні гідратованих оксидів заліза (III). Цього можна досягти, наприклад, переводячи систему  $Fe - H_2O$  від вихідної точки  $X$  до точки  $Z$ .

Діаграма дає підстави для обґрунтування можливих методів захисту сталі від корозії. Так, у разі зрушення потенціалу системи  $Fe - H_2O$  у негативний бік, наприклад, від точки  $X$  до  $Y$  (рис. 2), відбувається її перехід у зону термодинамічної стійкості металічного заліза. На такому принципі ґрунтується поширений метод катодного захисту металу.

У точці  $X$  залізо зазнає корозії з кисневою деполаризацією. Тому процес можна значно загальмувати, якщо зменшити концентрацію кисню у розчині, чого можна досягти за рахунок деаерації розчинів та застосування сильних відновників, наприклад, сульфіту натрію:



Такий підхід послаблення корозійної агресивності водних середовищ став поширеним у замкнених циркуляційних системах, наприклад, у контурах парових котлів.

Зазначені уявлення покладені в основу розробки комбінованих інгібуючих засобів захисту сталі від корозії у водно-сольових розчинах. Потенціостатичні поляризаційні дослідження (потенціостат П-5827М) підтвердили їх високу ефективність.

Катодна (1) та анодна (1') поляризаційні криві сталі у фоновому розчині складу 0,3 г/л  $Na_2SO_4$ , 0,3 г/л  $NaHCO_3$ , 0,6 г/л  $NaCl$ : катодний процес відновлення кисню характеризується дифузійним механізмом, а анодний – перебігає в активній зоні іонізації металу зображені на рис. 3.

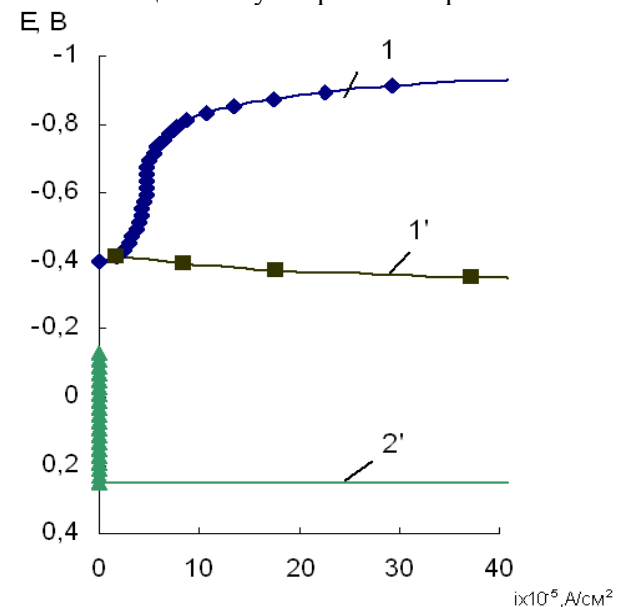


Рис. 3. Потенціостатичні поляризаційні криві сталі 08кп:

1, 1' – відповідно катодна та анодна криві у фоновому водно-сольовому розчині (0,6 г/л  $NaCl$ ; 0,3 г/л  $Na_2SO_4$ ; 0,3 г/л  $NaHCO_3$ );

2' – анодна крива у присутності комбінованого інгібітора пасувальної дії за  $pH = 10$

Граничний струм дифузії кисню в напрямі до поверхні сталі ( $O_2 i_d$ ) визначає швидкість корозійного руйнування у фоновому розчині:

$$i_{\text{кор}} = O_2 i_d = 4,7 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2.$$

Крива 2' (рис. 3) ілюструє захисну дію розроблених інгібіторів пасувальної дії. Їх уведення в водно-сольовий розчин з одночасним збільшенням лужності середовища до  $\text{pH} = 10 - 11$  зміщує корозійний потенціал сталі у позитивний бік до значень, які за висновками за діаграмою стану системи  $\text{Fe} - \text{H}_2\text{O}$  (рис. 2, точка Z) відповідають утворенню на поверхні металу гідратованих оксидів заліза (III), здатних гальмувати подальший розвиток корозійного процесу.

Спостерігається захист сталі від корозії за рахунок гальмування анодної реакції та переведення металу у стійкий пасивний стан.

Анодна крива показує наявність на поверхні металу продовженої пасивної зони, а потенціал пітінгоутворення значно віддалений від корозійного. Дуже малою є величина густини струму повної пасивації ( $i_{\text{пп}} = 0-2 \text{ мкА/см}^2$ ), який наближається до нуля і за умов інгібування починає визначати швидкість корозійного процесу. Він незрівнянно менший за граничний дифузійний струм кисню, який визначав швидкість корозії сталі за відсутності добавок, що свідчить про високу ефективність створених інгібіторів.

Застосування ПАР у складі технологічних водних рідин під час механічного оброблення сталі дозволяє суттєво зменшити енергетичні витрати та підвищити клас чистоти металевих поверхонь при одночасному їх захисті від корозії [5].

### Висновки

Розглянуто термодинамічний критерій самочинного перебігу корозії сталі у водно-сольових розчинах з кисневою деполяризацією.

На підставі термодинамічного аналізу діаграми Пурбе для системи  $\text{Fe} - \text{H}_2\text{O}$  визначено шляхи цілеспрямованого розроблення пасувальних інгібіторів корозії сталі у водних розчинах та умов їх застосування.

Поляризаційними вимірюваннями досліджений пасувальний механізм дії інгібіторів та підтверджена їх висока ефективність для захисту сталі від корозії.

### Література

1. Антропов Л.І. Теоретична електрохімія: підруч. – К.: Либідь, 1993. – 544 с.
2. Скорчелетти. Теоретические основы коррозии металлов. – Л.: Химия, 1973. – 263 с.
3. Розенфельд И.Л. Ингибиторы коррозии. – М.: Химия, 1977. – 350 с.
4. Ледовских В.М. Сингертическое ингибирование коррозии стали в нейтральной среде композициями азотных органических оснований с нитритом натрия // Защита металлов. – 1983. – Т. X. – С. 84–90.
5. Левченко С.В., Поляков С.Г., Ледовських В.М. Електрохімічні аспекти впливу ПАР на поверхню трубної сталі при електроіскровій обробці // Вестн. ХПИ. – 2005. – №16. – С. 96–99.

Стаття надійшла до редакції 03.04.08.