

**Звеномира СЛОБОДЯН¹, Людмила МАГЛАТЮК¹, Рома КУПОВИЧ¹,
Зіновій ІЛЬНИЦЬКИЙ²**

ОСОБЛИВОСТІ ТЕМПЕРАТУРНО-ЧАСОВОЇ ЗАЛЕЖНОСТІ КОРОЗІЙНОЇ АКТИВНОСТІ МОДЕЛЬНИХ РОЗЧИНІВ NACE

¹Фізико-механічний інститут ім. Г.В.Карпенка НАН України
вул. Наукова, 5, м. Львів, 79060. E-mail: zvenomyra@ipm.lviv.ua

²НВК «ГАЛИЧИНА»
вул. Стрийська, 443, м. Дрогобич, 82100. E-mail: renatm@ukr.net

**Zvenomyra SLOBODIAN¹, Lyudmyla MAHLATIUK¹, Roma KUPOVYCH¹,
Zinoviy ILNYTSKY²**

PECULIARITY TEMPERATURE-TIME DEPENDENCES OF CORROSIVE ACTIVITY OF NACE MODEL SOLUTIONS

¹Karpenko Physico-Mechanical Institute of the NAS of Ukraine
5, Naukova Str., Lviv, 79060, Ukraine. E-mail: zvenomyra@ipm.lviv.ua

²SPC «НАУЧУНА»
443, Stryyska Str., Drogobych, 82100, Ukraine. E-mail: renatm@ukr.net

ABSTRACT

Comparison of the dates of efficiency of steel inhibitor protection in the NACE solution is complicated by different exploiting conditions: exposition time, temperature, rate of environment motion. It is established that increase of specimens exposition time in the NACE solution leads to gradual decreasing of corrosion rate in static condition. Mixing essentially increases the corrosion rate, which achieves the maximum values during the first two hours.

It is shown by electrochemical investigations that control of 20 steel corrosion process in NACE solution has a mixed cathodic-anodic character. Activation energy calculated from corrosion rates mass indices depending on temperatures makes 38,4 kG/mol in static conditions and 24,5 kG/mol – in dynamic.

KEY WORDS: *corrosion rate, NACE model solution, electrochemical characteristics, activation energy.*

ВСТУП

Оцінку захисних властивостей інгібіторів для нафтогазової промисловості проводять у модельних розчинах NACE наступного складу: 5% NaCl + 0,5% CH₃COOH або 3% NaCl + 0,25% CH₃COOH. Вони додатково можуть містити розчинені гази H₂S, CO₂, O₂ [1], які не лише впливають на pH розчину, а й суттєво міняють його корозійну активність, що, в свою чергу, впливатиме і на захисні властивості інгібіторів. Однак, порівняння ефективності інгібіторів у модельних розчинах часто ускладнюється різницею в умовах випробувань: різними температурою, часом експозиції, швидкістю руху середовища, хоча саме ці чинники відчутно впливають на швидкість корозії металу. Це і стає причиною певних розбіжностей у даних, отримуваних у різних лабораторіях, що ускладнює виробничникам вибір інгібітора.

У зв'язку з цим мета даної роботи – дослідження впливу складу розчину NACE, його перемішування, часу експозиції та температури на швидкість корозії сталі 20, що дозволить оптимізувати умови випробувань.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Дослідження корозійної активності розчинів NACE проведені гравіметричним та електрохімічним методами на зразках зі сталі 20 в стані постачання за температур 293, 323 та

353 °К. Швидкість корозії визначали гравіметрично в статичних та динамічних умовах (швидкість обертання мішалки 500-550 об/хв) за часу експозиції 2, 6, 24 та 72 год. Струми корозії визначали графоаналітичним методом з поляризаційних кривих [2], отриманих потенціостатом ІРС-Pro у термостатованій комірці. Співставлення швидкостей корозії, отриманих гравіметрично та електрохімічно, здійснювали, перераховуючи масові показники на струмові за формулою:

$$i = \frac{K_m \cdot n \cdot F}{A \cdot 10000} = K_m \cdot \frac{n}{2,68} \cdot 10^{-3} \frac{A}{cm^2}, \quad (1)$$

де: K_m – швидкість корозії, г/см²·год; n – валентність металу;
 A – атомна маса металу; F – стала Фарадея.

Для корозійних випробувань використовували дискові зразки Ø 20 мм, електрохімічні дослідження проведені на циліндричних зразках Ø 2 мм, запресованих у фторопласт. Робочу поверхню шліфували до шорсткості $R = 0,63$ мкм. Розчини готували на дистильованій воді з реактивів кваліфікації х.ч.

Енергію активації корозії сталі 20 в розчині NACE розраховували за формулами:

$$E_{act} = \frac{RT_1T_2 \cdot 2,303 \lg \frac{K_2}{K_1}}{T_2 - T_1} \quad (2)$$

$$E_{act} = \frac{RT_1T_2 \cdot 2,303 \lg \frac{I_1}{I_2}}{T_2 - T_1} \quad (3)$$

де: $R = 8,313$ г/моль·град.; K_1 – швидкість корозії, г/см²·год за температури T_1 °К;
 K_2 – швидкість корозії, г/см²·год за температури T_2 °К;
 I_1 – струм корозії, А/см² за температури T_1 °К;
 I_2 – струм корозії, А/см² за температури T_2 °К.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Гравіметричні випробування виявили незначні відмінності в корозійній активності обох розчинів NACE за статичних умов у всьому дослідженому часовому діапазоні (2...72 год). Встановлено, що збільшення часу експозиції зразків веде до поступового зниження швидкості корозії (рис. 1). Такий характер залежності типовий для нейтральних середовищ, коли на поверхні сталі формується хемосорбційна або й фазова захисна плівка з продуктів корозії. У даному випадку середовище слабокисле (рН ~ 3), тому спостережувана закономірність може бути пов'язана з концентраційною поляризацією продуктів корозії в подвійному електричному шарі.

У динамічних умовах швидкість корозії сталі 20 в обох середовищах значно вища, ніж у статичних і в перші 2 години практично не відрізняється. У подальшому швидкість дещо знижується і в діапазоні 6...72 год залишається однаковою (рис. 1).

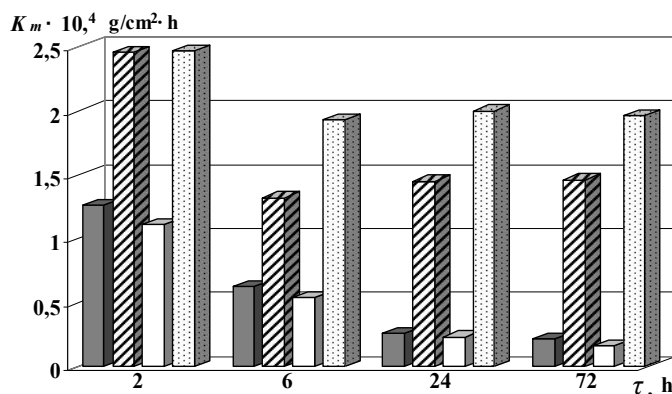


Рис. 1. Вплив часу випробувань на швидкість корозії сталі 20 у середовищі NACE за статичних (■, □) та динамічних (▨, ▩) умов: ■, ▨ – 5% NaCl + 0,5% CH₃COOH; □, ▩ – 3% NaCl + 0,25% CH₃COOH.

Fig. 1. Influence of testing time on corrosion rate of 20 steel in the NACE environment for static (■, □) and dynamic (▨, ▩) conditions: ■, ▨ – 5% NaCl + 0,5% CH₃COOH; □, ▩ – 3% NaCl + 0,25% CH₃COOH.

Очевидно, процес деполяризації, який лімітується швидкістю транспортування кисню до поверхні металу, домінує над концентраційною поляризацією. Отримані дані дозволяють вважати, що випробування інгібіторів у середовищі NACE в динамічних умовах найдоцільніше проводити протягом перших двох годин, коли швидкості корозії сталі є найбільшими.

Важливим чинником впливу на швидкість корозії є температура. Встановлено, що підвищення температури з 293 до 353°K зсуває компромісний потенціал сталі 20 у середовищі 5% NaCl + 0,5% CH₃COOH (статичні умови) з – 622 мВ до – 644 мВ (рис. 2). Струми корозії при цьому зростають у 2,3 рази.

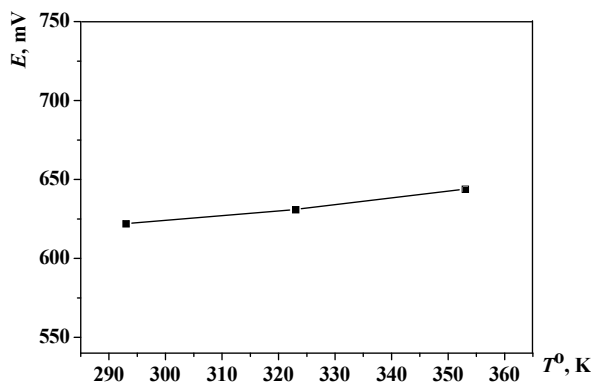


Рис. 2. Вплив температури на стаціонарний потенціал сталі 20 у середовищі NACE (5% NaCl + 0,5% CH₃COOH).

Fig. 2. Influence of temperature on stationary potential of 20 steel in the NACE environment (5% NaCl + 0,5% CH₃COOH).

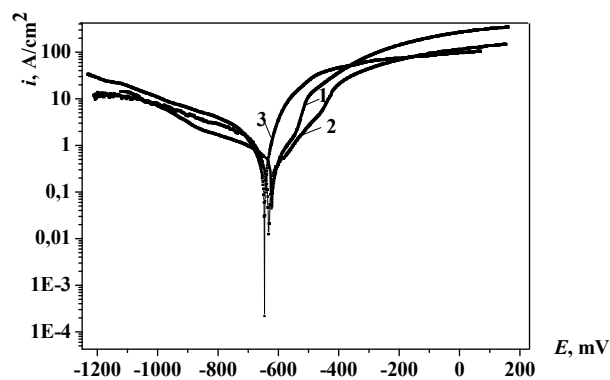


Рис. 3. Поляризаційні криві сталі 20 в середовищі NACE за температур: 1 – 293 °K, 2 – 323 °K, 3 – 353 °K.

Fig. 3. Polarization curves of 20 steel in the NACE environment at temperatures: 1 – 293 °K, 2 – 323 °K, 3 – 353 °K..

Хід катодних та анодних кривих (рис. 3) в області потенціалу корозії відрізняється мало, значення тафелівських катодних сталей b_c змінюються від 85 мВ при 293°K до 73 мВ при 353°K, а анодних b_a – від 100 мВ при 293°K до 85 мВ при 353°K. Такі дані свідчать, що контроль процесу корозії сталі 20 у середовищі NACE в діапазоні досліджених температур має змішаний катодно-анодний характер.

Температурні залежності швидкостей корозії (рис. 4) і струмів корозії (рис. 5) дозволяють розрахувати енергії активації процесу.

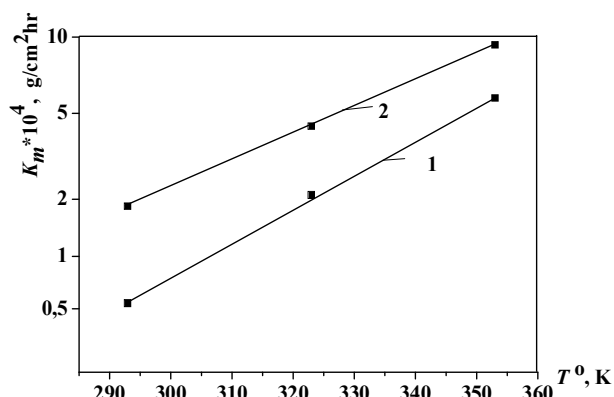


Рис. 4. Залежність швидкості корозії сталі 20 від температури в середовищі 5% NaCl + 0,5% CH₃COOH: за статичних (1) та динамічних (2) умов ($\tau_{\text{випроб}} = 4$ год).

Fig. 4. Dependence of 20 steel corrosion rate of temperature in the 5% NaCl + 0,5% CH₃COOH environment: for static (1) and dynamic (2) conditions ($\tau_{\text{experience}} = 4$ h).

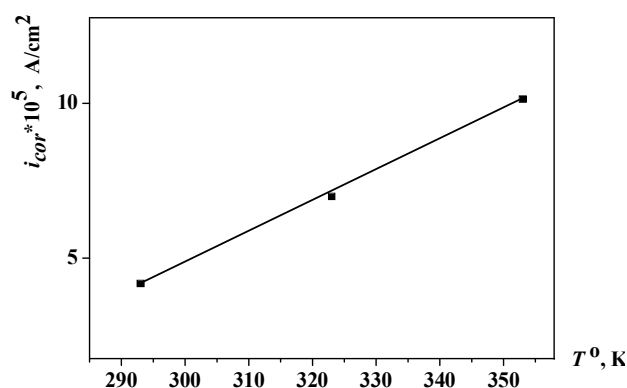


Рис. 5. Залежність струму корозії сталі 20 від температури в середовищі 5% NaCl + 0,5% CH₃COOH.

Fig. 5. Dependence of 20 steel corrosion current of temperature in the environment 5% NaCl + 0,5% CH₃COOH.

Так, E_{act} корозії сталі 20 в середовищі NACE за статичних умов становить 38,4 кДж/моль, у динамічних умовах при інтенсивному перемішуванні, коли зростає транспортна складова кисневої деполяризації, енергія активації зменшується до 24,5 кДж/моль, що свідчить про полегшення протікання процесу. Струми корозії характеризують корозійний процес на початкових стадіях, і тому швидкості, розраховані зі струмових показників, не завжди співпадають із отриманими ваговим методом за значно довшого часу експозиції. Так, струм корозії сталі 20 за температури 293°K становить $4,41 \cdot 10^{-5}$ А/см², а перерахований із вагових показників – $5,2 \cdot 10^{-5}$ А/см². Енергія активації, визначена із температурної залежності струмів корозії (рис. 5), становить 13,3 кДж/моль, що є суттєво меншою, ніж E_{act} того ж корозійного процесу, який тривав 2 год. Тобто початкові стадії процесу протікають легше, ніж наступні, де починають відігравати роль продукти корозії.

Таким чином, випробування захисних властивостей інгібіторів доцільно проводити за умов прояву максимальної корозійної активності розчинів NACE: перемішування, температура 353 °K та 2-х годинна експозиція зразків.

ВИСНОВКИ

1. Встановлено, що збільшення часу експозиції зразків сталі 20 в середовищі NACE у статичних умовах призводить до помітного зниження їх швидкості корозії, а в динамічних – до незначного.

2. Підвищення температури випробувань з 293 °K до 353 °K спричиняє зростання швидкості корозії сталі 20 у статичних умовах у 10 разів, а в динамічних – у 5.

3. Показано, що корозія сталі 20 у розчині NACE протікає за змішаним катодно-анодним контролем.

4. Встановлено, що енергія активації процесу корозії сталі 20 у середовищі NACE при перемішуванні розчину на 36% нижча, ніж за статичних умов.

ЛІТЕРАТУРА

1. СОУ 11.1-00135390-034:2006. Інгібіторний захист від корозії трубопроводів та нафтопромислового обладнання. Стандарт Мінпаливенерго України, 2006. – 6 с.
2. Улиг Г.Г., Рєви Р.У. Коррозия и борьба с ней. – Л.: Химия, 1989. – 455 с.

НАУКОВО-ВИРОБНИЧА КОМПАНІЯ „ГАЛИЧИНА”



вул. Стрийська, 443
UA-82100 Дрогобич Львівської обл.
Україна
E-mail: renatm@ukr.net

Науково-виробниче підприємство нафтохімічного профілю, що займається розробкою, виробництвом і реалізацією продуктів для різних галузей народного господарства.

Основні напрямки діяльності компанії:

- розробка та виробництво інгібіторів корозії для нафтогазовидобутку;
- розробка та виробництво мастильних матеріалів (оливи моторні, гідравлічні, трансмісійні і мастила);
- розробка та виробництво присадок до палив;
- розробка та виробництво мастильно-холодних рідин для механічної обробки металів і для будівельної індустрії;
- розробка та виробництво консерваційних матеріалів;
- розробка та виробництво засобів автохімії та автокосметики.