

УДК 620.194

КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ В ПРЭСНЫХ ПРИРОДНЫХ ВОДАХ¹Г.М.Тагирли, ¹С.Ч.Вердиев, ¹Т.М.Агаларова, ¹С.М.Велиева, ²Т.И.Ширинов, ³С.З.Джафарова

*Институт катализа и неорганической химии им. акад.М.Нагиева
Национальной АН Азербайджана*

AZ 1143 Баку, пр.Г.Джавида, 113; e-mail: itpcht@lan.ab.az

²Азербайджанский технический университет

AZ 1143 Баку, пр.Г.Джавида, 25; e-mail: aztu@aztu.org

*³Азербайджанский государственный экономический университет
AZ 1000 Баку, пр.Истиглалият, 6*

Была исследована коррозия меди, латуни 68, алюминиевого сплава Д16, стали Ст3 в природных пресных водах Азербайджана. Полученные данные свидетельствуют о том, что скорости коррозии меди и сплавов цветных металлов в природных речных водах в начальных стадиях коррозионного процесса значительно уменьшаются, но в дальнейшем их скорости коррозии имеют тенденцию к увеличению, которую авторы связывают с разрушением защитной плёнки на их поверхности. Сталь в пяти исследованных речных водах также корродирует с высокой скоростью, но после 72 часов ее скорость стабилизируется и не имеет тенденцию к увеличению.

Ключевые слова: гидротехнические сооружения, коррозия, скорость коррозии, цветные металлы, анионы и катионы.

ВВЕДЕНИЕ

На территории Азербайджанской республики сооружены примерно 139 водохранилищ различного назначения. Из них 61 имеют водоемкость свыше 1 мл.м³ и большинство из них эксплуатируется больше чем 30 лет, а Мингечаурская гидроэлектростанция свыше 60 лет непрерывно вырабатывает электроэнергию для нужд республики. Несмотря на то, что эти сооружения играют огромную роль в обеспечении энергетической и пищевой безопасности страны, они в то же время являются потенциальными источниками различного рода природных и техногенных опасностей, к последним относится коррозия металлических сооружений и устройств. При сооружении гидротехнических сооружений (ГС) основным строительным материалом являются углеродистые стали и железобетон, которые при высокой влажности и механическом напряжении подвергаются интенсивной коррозии.

Кроме сплавов железа в некоторых сооружениях, особенно гидроэлектростанциях (ГЭС), используют медь, алюминий и их сплавы, коррозионная устойчивость которых имеет немаловажное значение. Следует отметить, что хотя речные воды имеют слабую электропроводность, тем не менее, они считаются электролитами, в котором металлы корродируют под влиянием молекулярного кислорода и некоторых анионов, таких как Cl⁻, SO₄⁻², HCO₃⁻ и др, участие которых в анодном процессе растворения однозначно доказано в кислых, щелочных [1] и нейтральных [2] растворах. Коррозионное и электрохимическое поведение углеродистых сталей и алюминиевых сплавов, в основном исследовались в достаточно сильных электролитах с различными значениями рН и этим исследованиям посвящено около количество работ, которые невозможно перечислить. Коррозии сплавов меди в указанных условиях посвящено

относительно малое количество работ, по сравнению с вышеуказанными сплавами, не считая целенаправленные работы В.В.Лосева и сотр.[3,4], которые проводились в сильноокислых растворах и в этих работах, в основном обсуждались механизмы растворения металла, а также компонентов сплава [5]. Работы по коррозионному поведению этих металлов и сплавов в

пресных природных водах в литературе почти не встречаются, а в имеющиеся работах обсуждаются проблемы ингибирования коррозии [6].

Настоящая работа посвящена коррозионному поведению углеродистой стали, меди, латуни и алюминиевого сплава в природных водах, взятых из различных рек республики.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Коррозионные опыты проводились в лабораторных условиях. Образцы стали, меди, латуни и алюминиевого сплава Д16 изготовлены в цилиндрической форме с рабочей площадью около 10 см². Приготовленные образцы после стандартной обработки поверхности ввинчивали во вращающую часть асинхронного двигателя и вводили в коррозионную среду. После коррозии образцы извлекали из раствора, промывали водой, затем обрабатывали в ингибированной кислоте для удаления продуктов коррозии. Обработанные подобным образом образцы промывали дистиллированной водой, высушивали фильтровальной бумагой и помещали в эксикатор. Затем, спустя несколько часов взвешивали их на аналитических весах с

точностью $2 \cdot 10^{-4}$ г и после определения коррозионной потери вычисляли скорость коррозии по известной формуле:

$$K = \frac{\Delta m}{\tau \cdot S}$$

где K-скорость коррозии, Δm - потеря массы, τ - время опыта, S-площадь поверхности образца.

Коррозионные опыты проводили в течение сначала 3, 6, 12, 24 часов, а затем 3, 5, 10 суток в динамическом режиме со скоростью вращения образца 1270 об/мин. Выбор динамического режима основывается на том, что почти все ГС эксплуатируются в условиях сильного течения и давления водного потока.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Основными водными артериями Республики являются реки Кура и Аракс. Эти реки, особенно Кура, интенсивно загрязняются различными отходами промышленного и антропогенного характера. Поэтому сведения об ионном составе этих рек необходимы для идентификации полученных данных.

В табл. 1 и 2 приведены химический состав и некоторые физико-химические параметры вод, взятых из указанных рек* по ГОСТ-у для питьевой воды и источников. В табл.1 приведены данные для Куринской воды, взятой из водохранилища до и после впадения на лопасти генераторов.

Табл. 1. Результаты анализов образца воды, взятой из Мингечаурского водохранилища до и после впадения на лопасти генераторов по ГОСТ-у2874-82

Номер	Названия показателей	Единица измерения	ГОСТ 2874-82 “Питьевая вода”	Результаты	
				До впадения	После впадения
1	Запах при 20 ⁰ С	балл	≤2	1	0

2	Цветность	степень	≤ 20	11.7	8.3
3	Мутность	мг/л	≤ 1.5	10.3	0.74
4	pH	Единица pH	6-9	6.9	6.6
5	Электропроводность при 20 ⁰ C	мкС/см	≤ 1500	536	518
6	Общая жесткость	ммоль/л	≤ 7	3.9	3.9
7	Карбонатная жесткость	ммоль/л	≤ 7	2.6	2.5
8	Минерализация	мг/л	≤ 1000	370.1	361.3
9	Сухой остаток	мг/л	≤ 1000	291	285
10	Кальций(Ca ²⁺)	мг/л	≤ 100	56.1	54.1
11	Магний (Mg ²⁺)	мг/л	≤ 50	13.4	14.6
12	Натрий+Калий(Na ⁺ +K ⁺)	мг/л	≤ 200 (Na)	28.1	26.0
13	Гидрокарбонаты(HCO ₃ ⁻)	мг/л	30-400	158.6	152.5
14	Сульфаты(SO ₄ ²⁻)	мг/л	≤ 500	88	84
15	Хлориды(Cl ⁻)	мг/л	≤ 350	22.7	24.1
16	Азот аммония(N-NH ₄ ⁺)	мг/л	≤ 2	0.04	0.02
17	Нитраты(NO ₃ ⁻)	мг/л	≤ 45	3.23	6.05
18	Нитриты(NO ₂ ⁻)	мг/л	≤ 0.1	0.004	0.01

Сравнение этих данных показывает, что вода по своему химическому составу полностью отвечает требованиям, предъявляемым к питьевой воде по указанному стандарту. Имеются незначительные отклонения по химическому составу, которые неизбежны при проведении подобных анализов. В таблице 2 приведены аналогичные данные для образца воды, взятой из реки Аракс прямо у Бахрамтепинского гидроузла. Сравнение образцов воды этих двух рек показывает, что по некоторым параметрам указанные

воды значительно различаются, но находятся в рамках ГОСТ 2761-84 для источников питьевой воды. Анионный состав Куринской воды по Cl⁻, SO₄⁻ и HCO₃⁻ ионам сильно отличается от воды, взятой из проточной части реки Аракс, где концентрация этих ионов значительно выше (примерно в 2 раза по ионам HCO₃⁻, 4.6 раза по SO₄²⁻ и 6.5 по ионам Cl⁻), хотя известно, что Куринская вода проходит по территориям сопредельных государств и сильно загрязняется различного рода отходами.

Таблица 2. Результаты анализов образца воды, взятой из Бахрамтепинского гидроузла

Номер	Названия показателей	Единица измерения	ГОСТ 2761-84	Результаты
1	Запах при 20 ⁰ C	балл	≤ 4	0
2	Цветность	степень	≤ 120 (200)	6.7
3	Мутность	мг/л	≤ 1500 (10000)	9.85
4	pH	Единица pH	6.5-8.5	7.75
5	Электропроводность при 20 ⁰ C	мкС/см	≤ 1500	1497
6	Общая жесткость	ммоль/л	≤ 7 (10)	9.8
7	Карбонатная жесткость	ммоль/л	≤ 7 (10)	5.1
8	Минерализация	мг/л	≤ 1000 (1500)	1221.1

9	Сухой остаток	мг/л	≤1000(1500)	1065
10	Кальций(Ca ²⁺)	мг/л	≤100	108.2
11	Магний (Mg ²⁺)	мг/л	≤50	53.5
12	Натрий+Калий (Na ⁺ +K ⁺)	мг/л	≤200(Na)	184.9
13	Гидрокарбонаты (HCO ₃ ⁻)	мг/л	30-400	311.1
14	Сульфаты (SO ₄ ²⁻)	мг/л	≤500	410
15	Хлориды (Cl ⁻)	мг/л	≤350	143.2
16	Азот аммония (N-NH ₄ ⁺)	мг/л	≤2,0	0.18
17	Нитраты (NO ₃ ⁻)	мг/л	≤45	10.2
18	Нитриты (NO ₂ ⁻)	мг/л	≤3	0.07

** Эти анализы проведены «Научно-исследовательским и Проектным институтом» «Суканал» под руководством Шамсадина Абдуллаева, поэтому авторы считают своим приятным долгом поблагодарить его и руководство этого института*

По-видимому, твердые коллоидные частицы при оседании, из-за наличия на их поверхности заряда обоих знаков, притягивают эти ионы и осаждаются вместе с ними, из-за чего их концентрация сильно уменьшается. Подобное объяснение этого отличия концентраций, по нашему мнению, вполне может иметь место, ибо эти воды по катионному составу тоже существенно отличаются.

Как нами было отмечено выше, коррозионному поведению меди и его сплавов в различных средах посвящена довольно обширная литература, но коррозия меди в пресных водах осталась без внимания со стороны исследователей. Имеющиеся малочисленные данные носят отрывочный характер и совсем не охватывают многообразие коррозионно-электрохимического поведения этого металла и его сплавов [6].

Медь термодинамически устойчива в чистой воде и неокислительных кислотах, свободных от растворенного кислорода. Но в присутствии окислителей и комплексообразователей может наблюдаться значительная коррозия [7]. Используемые нами речные воды имеют в своём составе значительное количество ионов

окислительного характера, растворенного кислорода, а также некоторое количество комплексообразователей, которые представляют для меди, алюминия и их сплавов определённую коррозионную опасность. С другой стороны, для меди характерна также коррозия в быстро движущейся воде, которая носит название “ударной коррозии” [7]. Поэтому было бы целесообразно испытать эти материалы в динамическом режиме вращения образцов. На рис. 1 и 2 приведены результаты коррозионных испытаний вышеуказанных материалов в речных водах Куры и Аракса. Как видно из рисунка самая высокая скорость коррозии, как и ожидалось, наблюдается на стали Ст 3. Сталь в указанных водах сначала корродирует с достаточно высокой скоростью, а затем её скорость закономерно уменьшается и спустя 10 суток стабилизируется. Медь, латунь и алюминиевый сплав Д16 также сначала корродируют с высокой скоростью и после трех суток достигают свое самое низкое значение. В отличие от стали Ст 3 медь и сплавы имеют некоторую тенденцию к увеличению скорости коррозии во времени, которая более наглядно наблюдается в Куринской воде.

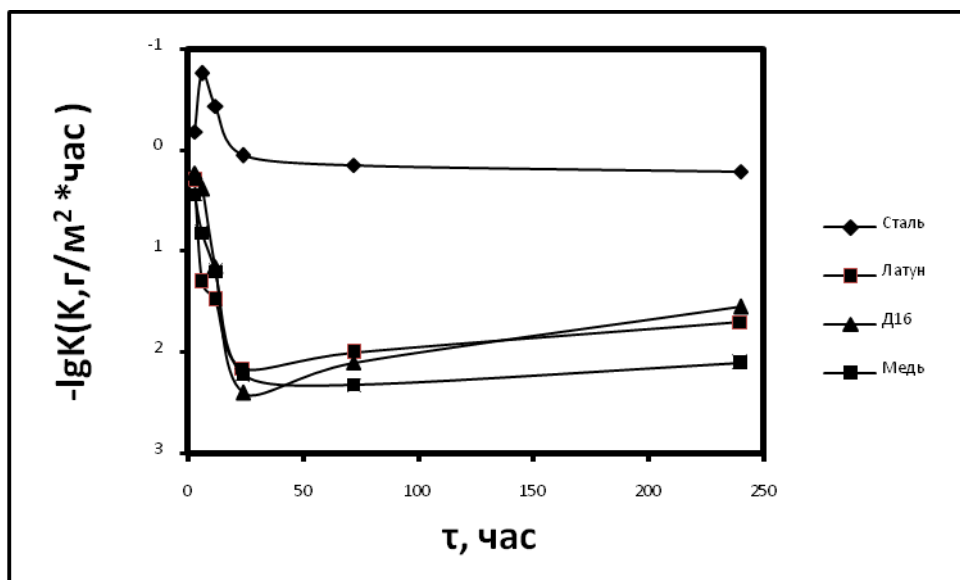


Рис.1 Зависимость скорости коррозии конструкционных материалов от времени в Куринской воде

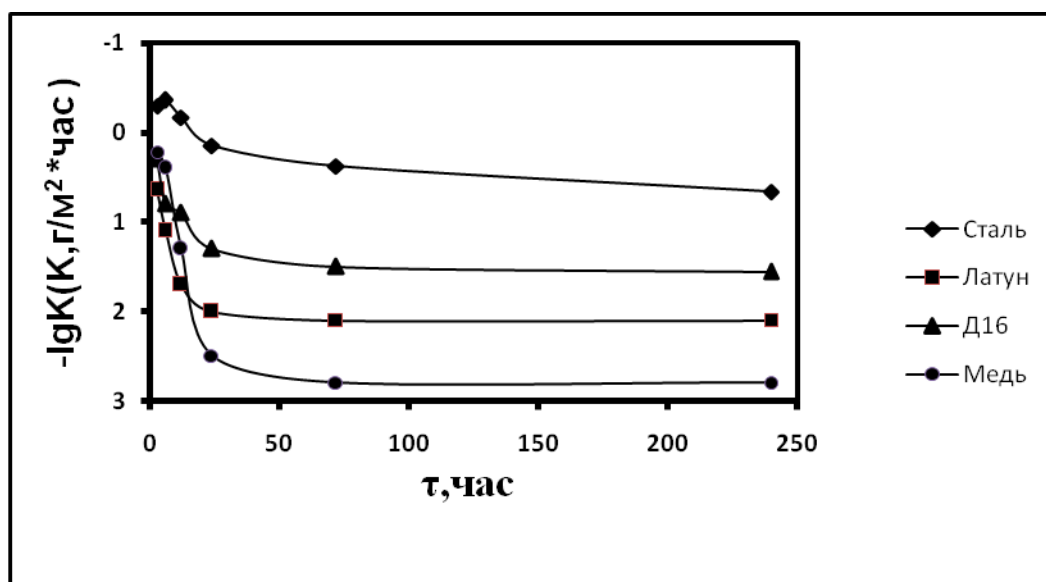


Рис.2. Зависимость скорости коррозии конструкционных материалов от времени в Араксинской воде

Несмотря на то, что коррозионно опасных анионов, таких как Cl^- , SO_4^- и др., в Куринской воде меньше, чем в Араксинской, скорость коррозии цветных металлов в первом случае несколько выше, чем во втором. По данным Г.Улига, в воде при комнатной температуре на меди образуется оксидная пленка, состоящая из смеси Cu_2O - CuO . Эта плёнка легко разрушается быстро движущейся водой, а

также под действием угольной и органических кислот, которые присутствуют во многих пресных или грунтовых водах. В нашем случае, в составе воды Куринской реки из-за того, что она является транзитной, имеется много веществ органического характера, в том числе и органические кислоты. Поэтому мы полагаем, что указанное некоторое увеличение скорости коррозии

связано с действием угольной кислоты и органических соединений, которых в Араксинской воде, по-видимому, меньше.

Как было указано выше, основными конструкционными материалами в ГС являются сталь и железобетон. Поэтому коррозионное поведение углеродистой стали в речных водах АР вызывает

определенный интерес, поскольку на основных водных артериях страны были сооружены или сооружаются ГС различного назначения. На рис.3 представлена зависимость скорости коррозии стали Ст3 от времени в различных водах, взятых из некоторых рек АР.

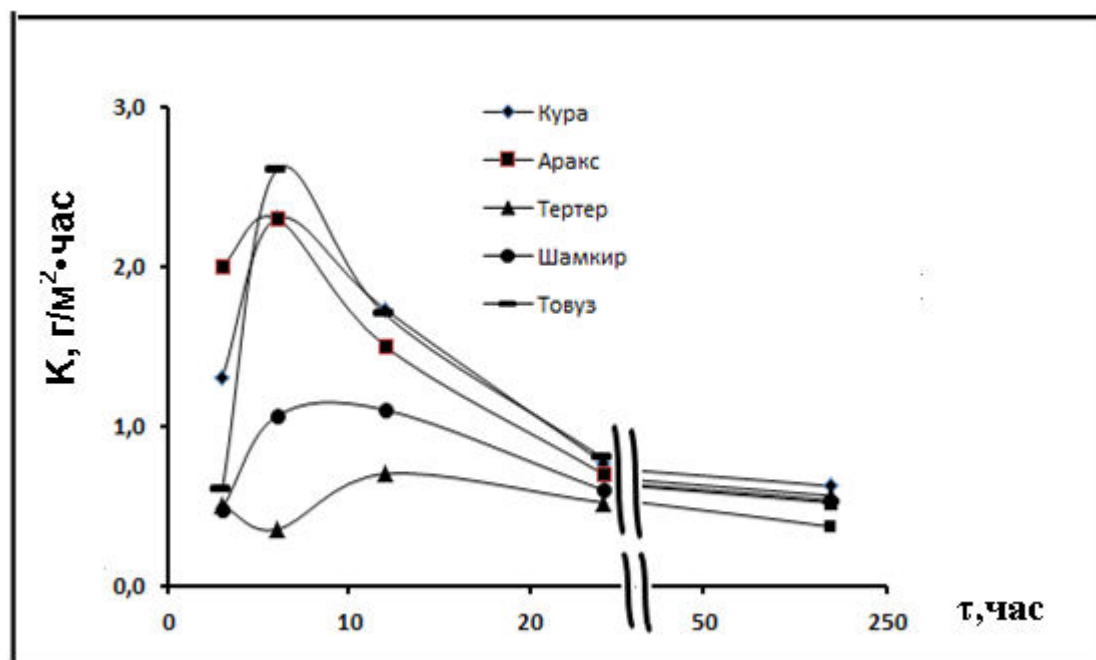


Рис.3 Зависимость скорости коррозии стали от времени в природных речных водах

Как видно из рисунка, несмотря на то, что в различных водах на начальных стадиях наблюдается различная динамика коррозии стали, спустя 72 часа ее скорость стабилизируется и во всех водах коррозия

протекает с близкой скоростью ($K=0.22-0.39\text{г/м}^2\cdot\text{час}$). По-видимому, при более длительных выдержках эти скорости могут быть ещё близкими.

ЛИТЕРАТУРА

1. Флорианович Г.М. Механизм активного растворения металлов группы железа. «Коррозия и защита от коррозии». Итоги науки и техники. 1978, т.6. с. 136 -179.
2. Мамедов Ш.Н., Тагирли Г.М., Ширинов Т.И., Мамедов А.Т., Вердиев С.Ч. Анодное растворение арматурных сталей 35 ГС и АТ-400С в смешанных сульфатно-хлоридных растворах. // *Kimya Problemləri*. 2005, №4, с. 66-69 .
3. Киш Л., Молодов А.И., Варшани Л.М., Лосев В.В. и др. Непрерывное определение скорости коррозии металлов с помощью меченых атомов и измерения количества поглощенного кислорода. // *Защита металлов*. 1990, т.16, №2, с. 99-104.
4. Ситников А.Д., Пчельников А.П., Маршаков И.К., Лосев В.В. Закономерности обесцинкования α -латуни при анодной поляризации в хлоридных растворах. // *Защита металлов*. 1978, т.14. №3, с.258 – 265; 1979, т.15, №1, с.34-38.

5. Kiss. L. Kinetic of electrochemical metal dissolution. Akademiai Budapestkiado 1988. 271p.
6. Кязимов А.М., Велиева Р.К., Вердиев С.Ч., Садыгов Ф.М., Джангирова Н.М., Эминов Р.Г., Султанова З.Д. Коррозия стали Ст3 в оборотной воде. // Защита металлов. 1983, №3, с.434-436.
7. Улиг Г.Г., Ревы Р.У. Коррозия и борьба с ней. Ленинград: Изд-во «Химия». 1989, с.326-330

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Фонда Развития Науки (ФРН) при Президенте Азербайджанской Республики Грант №EIF/MQM/SƏNAYE-2014-4(19)-FT

REFERENCES

1. Florianovich G.M. Mechanism of active metal dissolution of iron group metals. «Corrosion and Corrosion Protection». Summary of science and technology. 1978, vol.6. pp. 136-179. (In Russian).
2. Mamedov Sh.N., Tagirli G.M., Shirinov T.I., Mamedov A.T., Verdiev S.Ch. Anodic dissolution of reinforcement steels 35 ГС and АТ-400С in mixed sulfate-chloride dissolutions. *Kimya Problemləri*. 2005, no.4, pp. 66-69. (In Azerbaijan).
3. Kish L., Molodov A.I., Varshani L.M., Losev V.V. i dr. Nonstop determination of metal corrosion rates with the help of tagged atoms and measurement of the quantity of oxygen absorbed. *Zashhita metallov - Protection of Metals*. 1990, vol.16, no2, pp. 99-104. (In Russian).
4. Sitnikov A.D., Pchel'nikov A.P., Marshakov I.K., Losev V.V. Regularities of α -brass dezincing in terms of anode polarization in chloride solutions. *Zashhita metallov - Protection of Metals*. 1978, vol.14, no.3, pp.258 – 265; 1979, vol.15, no1, pp.34-38. (In Russian).
5. Kiss. L. Kinetic of electrochemical metal dissolution. Akademiai Budapestkiado. 1988. 271p.
6. Kjazimov A.M., Velieva R.K., Verdiev S.Ch. i dr. Corrosion of steel Ст3 in circulating water. *Zashhita metallov - Protection of Metals*. 1983, no.3, pp.434-436. (In Russian).
7. Ulig G.G., Revi R.U. Corrosion and corrosion control. Leningrad: Himiya Publ. 1989, pp.326-330. (Russian).

CORROSION BEHAVIOR OF SOME METALS AND ALLOYS IN FRESH NATURAL WATERS

¹G.M.Tagirli, ¹S.Ch.Verdiev, ¹T.M.Agalarova, ¹S.M.Valiyeva, ²T.I.Shirinov,
³S.Z.Jafarova

1- Acad. M. Naghiyev Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Azerbaijan, 113, H. Javid Ave., AZ 1143 Baku,; e-mail: itpcht@lan.ab.az

2 -Azerbaijan Technical University, AZ 1143 Baku , H.Javid Ave.,25; e-mail: aztu@aztu.org

3-Azerbaijan State Economic University, AZ 1000 Baku , Istiqlaliyyat Ave,6

Corrosion of copper, 68 brass, aluminum alloy D16 and steel St3 has been analyzed in natural fresh waters. The data obtained are indicative that the corrosion rates of copper and alloys of nonferrous metals in natural river waters at the initial stage of corrosion process are essentially reduced while subsequently their corrosion rates tend to increase which the authors associate with the destruction of protective film on their surface. Steel in 5 river waters examined also corrodes with high rates; however, in 72 hours its rates get stabilized and tend no toward rise.

Keywords: hydro-engineering facilities, corrosion, corrosion rate, nonferrous metals, anions and cations

BƏZİ METAL VƏ ƏRİNTİLƏRİN TƏBİİ ŞİRİN SULARDA KORROZİYASI

¹H.M.Tahirli, ¹S.C.Verdiyev, ¹T.M.Ağalarova, ¹S.M.Vəliyeva
²T.İ.Şirinov, ³S.Z.Cəfərova

¹AMEA-nın M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutu
AZ 1143, Bakı, H.Cavid pr., 113; e-mail: itpcht@lan.ab.az

²Azərbaycan Texniki Universiteti

AZ 1143 Bakı, H.Cavid pr.,25; e-mail: aztu@aztu.org

³Azərbaycan Dövlət İqtisad Universiteti

AZ 1000 Bakı, İstiqlaliyyət küç.,6

Misin, latun 68-in, alüminiumun D16 ərintisinin və Cm3 poladının təbii şirin sularda korroziyası tədqiq olunmuşdur. Məlum olmuşdur ki, misin və əlvan metal ərintilərinin çay sularında korroziya prosesinin başlanğıc mərhələsində korroziya sürətləri əhəmiyyətli dərəcədə azalır, sonrakı mərhələdə korroziya sürətinin bir qədər böyüməsi baş verir ki, müəlliflər bunun ərintilər üzərindəki oksid təbəqəsinin dağılması ilə izah edirlər. Beş çay suyu hövzələrindən götürülmüş sulara Cm3 poladı əvvəlcə yüksək sürətlə həll olur, 72 saatdan sonra isə onun korroziya sürəti stabilləşir və böyümə tendensiyası müşahidə olunmur.

Açar sözlər: hidrotexniki qurğular, korroziya, korroziya sürəti, əlvan metallar, anion və kationlar.

Поступила в редакцию 25.11.2016.