

СИНЕРГІЧНІ ЕКСТРЕМУМИ СУМІШЕЙ ІНГІБІТОРІВ КОРОЗІЇ МЕТАЛІВ У ВОДНО-СОЛЬОВИХ РОЗЧИНАХ

В. М. ЛЕДОВСЬКИХ, С. В. ЛЕВЧЕНКО, С. М. ТУЛАЙНОВ

Національний авіаційний університет, Київ

Досліджено вплив окремих компонентів та синергічних сумішей поверхнево-активних речовин з неорганічним пасиватором на електрохімічну і корозійну поведінку сталі у нейтральному водно-сольовому розчині. Встановлено характер зв'язку між співвідношенням концентрацій компонентів композицій в агресивному середовищі та їх впливом на електрохімічну та корозійну поведінку металів (ізомольарні серії). Виявлено, що за синергічних максимумів гальмування анодної реакції іонізації металів найбільше і найвідчутніша зміна параметрів їх пасивного стану (корозійний потенціал, густину струму повної пасивації та потенціал піттингоутворення). При цьому забезпечується практично повний протикорозійний захист сталі.

Ключові слова: *інгібітор, синергічні суміші, адсорбція, синергічні екстремуми.*

Для захисту металів від електрохімічної корозії часто застосовують комбіновані інгібітори – суміші речовин, здатних проявляти підвищену ефективність порівняно з окремо взятими компонентами. Таке явище синергізму спостерігається під час інгібування корозії металів у кислих та нейтральних середовищах, а також в атмосфері. Найчастіше – це суміші катіоно- і аніоноактивних поверхневих речовин (ПАР) у розчинах кислот [1–14], органічних ПАР з неорганічними пасиваторами [15–19] та комбінації пасиваторів окисної та осадкової дії у водно-сольових середовищах [1, 12, 20, 21].

Взаємозв'язок між молекулярною будовою органічних адсорбційних ПАР і протикорозійною ефективністю їх синергічних композицій під час корозії чорних металів у кислих [13] та нейтральних середовищах [17–19] підпорядкований принципу лінійності вільних енергій (ЛВЕ), а вплив замісників у молекулах ПАР на інгібувальні характеристики їх сумішей можна оцінити за константами Гаммета–Тафта [14, 17] або методом модельних реакційних серій [18, 19].

Виявлено [6, 13], що під час інгібування кислотної корозії заліза синергічними сумішами катіонних органічних ПАР з органічними та неорганічними аніонами криві захисна дія–співвідношення концентрацій складників сумішей мають екстремуми і досягається максимальний захист. Припускаємо, що подібні екстремуми властиві і комбінованим інгібіторам під час захисту металів від корозії у нейтральних водно-сольових середовищах.

Мета дослідження – вивчити вплив співвідношення концентрацій компонентів комбінованих інгібіторів – адсорбційних ПАР з неорганічними пасиваторами – на електрохімічну та корозійну поведінку сталі у водно-сольових розчинах на прикладі композицій амін–нітрит та встановити, чи існують синергічні максимуми, за яких проявляється найсильніший вплив композицій на електродні процеси корозії.

Методика. Досліджували сталь 08кп у водно-сольовому розчині (по 0,3 г/л NaCl, Na₂SO₄, NaHCO₃). Використовували адсорбційні (ПАР амінного типу) і пасивувальні (нітрит натрію NaNO₂) інгібітори та їх суміші. Для визначення за-

лежності ефективності інгібувальних композицій від співвідношення молярних концентрацій їх компонентів застосовували метод ізомолярних серій (стала сумарна молярна концентрація складників бінарних сумішей 30 mmol/l).

Потенціостатичні поляризаційні вимірювання виконували на потенціостаті П5827М, використовуючи хлоросрібляний електрод порівняння. Потенціали перераховували на нормальну водневу шкалу. Знежирений робочий електрод перед введенням у розчин декапіювали упродовж 1 min в 1 mol/l HCl за кімнатної температури, промивали дистильованою водою та споліскували робочим розчином.

Швидкість корозії сталі у фоновому і інгібованих розчинах визначали масометричним методом упродовж 260 h за кімнатної температури (20°C) і перераховували на відповідні густини струму корозії на основі законів Фарадея:

$$i_{\text{кор}} = K_m^- \cdot \frac{z \cdot F}{M(\text{Fe}) \cdot 10^4 \cdot 3600}, \quad \text{A/cm}^2,$$

де K_m^- – експериментально визначений масометричний показник швидкості корозії металу, g/(m²·h); z – заряд катіона металу ($z_{\text{Fe}^{2+}} = 2$); F – число Фарадея ($1 F = 96485 \text{ C/mol-eq}$); $M(\text{Fe})$ – молярна маса атома заліза (55,85 g/mol).

Для масометричних (площа поверхні 20 cm²) та поляризаційних (робоча площа 1 cm²) вимірювань застосовували тонкі сталеві пластини, які готували заздалегідь, як описано вище. Співвідношення об'єму розчину (ml) до площ зразка металу (cm²) було не менше за 10:1. Поверхневу активність ПАР визначали, вимірюючи поверхневий натяг їх водних розчинів на межі поділу рідина–повітря приладом Ребіндера з термостатованою капілярною коміркою і водяним тягоміром, який враховує повільне встановлення рівноваги між об'ємною та поверхневою концентраціями ПАР [22, 23].

Результати та їх обговорення. Індивідуальні добавки адсорбційної дії – триетаноламін (ТЕА) та моноетаноламін (МЕА) – гальмують анодну реакцію іонізації сталі. Корозійний потенціал та область активного розчинення металу зміщуються в менш від'ємніший бік. На кінетику катодного відновлення кисню вони практично не впливають. Масометричні дослідження виявили, що аміни за малих концентрацій незначно уповільнюють корозію: за вмісту 3·10⁻² mol/l ТЕА коефіцієнт гальмування корозії сталі 08кп $\gamma = 1,3$. МЕА за цієї ж концентрації виявляє інтенсивніший захист – $\gamma = 7,4$ (рис. 1). Очевидно, це зумовлено більшою його основністю проти ТЕА та більшою здатністю до адсорбції на металі. З цим узгоджується зменшення поверхневої активності цих речовин на межі поділу рідина–повітря (рис. 2). Нітрит натрію за концентрації 3·10⁻² mol/l сильніше гальмує анодну реакцію. Масометричними дослідженнями встановлено, що коефіцієнт гальмування за цієї концентрації 45,3.

Суміші амінів з нітритом ефективніші. За їх присутності потенціал корозії зміщується у бік позитивних значень на 0,3...0,4 V, поверхня пасивується у широкому діапазоні потенціалів (до 0,5 V), а потенціал пітінгоутворення значно віддалений від стаціонарного. Густина струмів повної пасивації, які є дуже малі, визначають залишкову швидкість корозії (рис. 3).

Можна вважати, що адсорбція поверхнево-активного компонента на активних центрах поверхні металу полегшує її пасивацію нітритом. Це узгоджується з результатами зіставлення поверхневої активності амінів з протикорозійною ефективністю їх сумішей з нітритом: зі збільшенням адсорбційної здатності ПАР (рис. 2) закономірно посилюється гальмування анодного процесу (рис. 3).

Таким чином, вплив сумішей на параметри пасивного стану металу у водно-сольових середовищах та ефект інгібування корозії залежать не тільки від природи їх компонентів, але й від співвідношення концентрацій адсорбційного та паси-

вувального складників. Встановлено (рис. 3 і 4) суттєву залежність від останнього чинника потенціалу корозії, розміру зони потенціалів пасивації та густин струму повної пасивації, а також потенціалу пітингоутворення, що визначають захисні властивості інгібувальних сумішей.

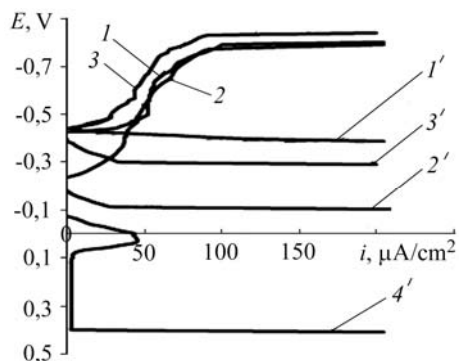


Рис. 1. Fig. 1.

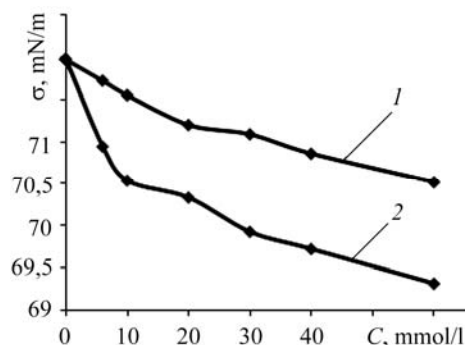


Рис. 2. Fig. 2.

Рис. 1. Потенціостатичні катодні та анодні (зі штрихами) поляризаційні криві сталі 08кп: 1, 1' – у фоновому водно-солевому розчині (по 0,3 г/л NaCl, NaHCO₃, Na₂SO₄) та додатками (30 ммол/л): 2, 2' – моноетаноламіну; 3, 3' – триетаноламіну; 4' – нітриту натрію.

Fig. 1. Potentiostatic cathodic and anodic (marked with bars) polarization curves of 08kp steel: 1, 1' – in tape water model saline solution (0.3 g/l NaCl, NaHCO₃, Na₂SO₄) and with additives (30 mmol/l): 2, 2' – monoethanolamine; 3, 3' – triethanolamine; 4' – sodium nitrite.

Рис. 2. Вплив концентрації амінів на поверхневий натяг водно-солевого розчину: 1 – триетаноламін; 2 – моноетаноламін.

Fig. 2. The influence of amines concentration on the surface tension of water-salt solution: 1 – triethanolamine; 2 – monoethanolamine.

Рис. 3. Анодні потенціостатичні криві сталі 08кп у водно-солевому розчині в присутності сумішей з різним співвідношенням (ммол/л) компонентів:
 1 – 5 TEA + 25 NaNO₂;
 2 – 20 TEA + 10 NaNO₂;
 3 – 15 TEA + 15 NaNO₂;
 4 – 25 TEA + 5 NaNO₂;
 5 – 15 MEA + 15 NaNO₂.

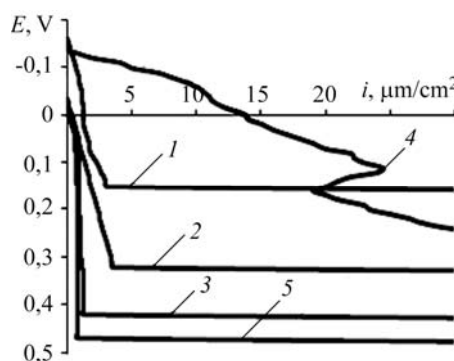


Fig. 3. Anode potentiostatic curves of 08kp steel in aqueous salt solution in the presence of combined compositions with various ratio (mmol/l) of components:
 1 – 5 TEA + 25 NaNO₂; 2 – 20 TEA + 10 NaNO₂; 3 – 15 TEA + 15 NaNO₂;
 4 – 25 TEA + 5 NaNO₂; 5 – 15 MEA + 15 NaNO₂.

Залежність параметрів анодної поведінки сталі від молярного співвідношення амін–нітрит має екстремальний характер (по 15·10⁻² mol/l компонентів суміші) (рис. 4). Найефективніші композиції в області синергічних максимумів, які досягаються за близьких співвідношень молярних концентрацій адсорбційного та пасивувального складників, що забезпечує практично повний захист металу від корозії. Показники протикорозійної ефективності синергічних сумішей, отримані різними методами, задовільно корелюють між собою (рис. 4).

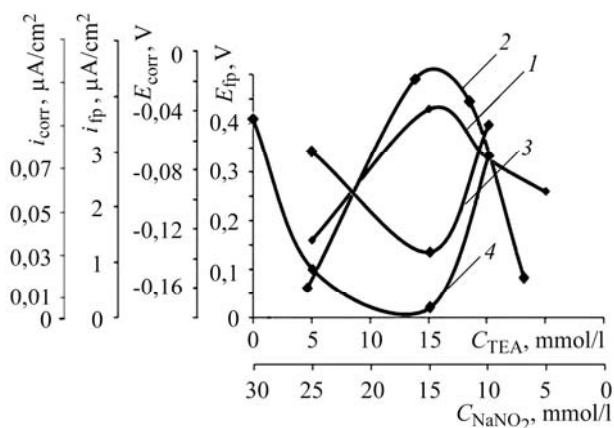


Рис. 4. Залежність електрохімічних параметрів сталі 08кп у водно-сольовому розчині від співвідношення концентрацій компонентів у сумішах ТЕА– NaNO_2 зі сталю сумарною концентрацією 30 mmol/l (ізомольарна серія): 1 – потенціал пітингоутворення; 2 – корозійний потенціал; 3 – густина струму повної пасивації; 4 – струмовий показник швидкості корозії (обчислений за результатами масометричних вимірювань).

Fig. 4. Electro-chemical parameters of 08кп steel in aqueous salt solution as a function of components concentrations ratio in mixtures of TEA– NaNO_2 with a constant total concentration of 30 mmol/l (isomolar series): 1 – potential of pitting formation; 2 – corrosion potential; 3 – full passivation current density; 4 – overcurrent indicator of corrosion rate (calculated on the basis of gravimetrical measurements).

ВИСНОВКИ

Інгібувальні властивості синергічних сумішей адсорбційних ПАР з пасивувальними компонентами під час корозії сталі у нейтральних водно-сольових середовищах залежать від природи та співвідношення концентрацій їх складників. На залежності ефективності сумішей від співвідношення їх молярних концентрацій присутні синергічні максимуми, де інгібувальний вплив додатків на корозію найвищий, що доцільно враховувати під час цілеспрямованого створення та застосування ефективних інгібіторних методів захисту.

РЕЗЮМЕ. Исследовано влияние отдельных компонентов и синергетических смесей поверхностно-активных веществ с неорганическим пассиватором на электрохимическое и коррозионное поведение стали в нейтральном водно-солевом растворе. Установлен характер связи между соотношением концентрации компонентов композиций в агрессивной среде и их влиянием на электрохимическое и коррозионное поведение металлов (изомольарные серии). Выявлено, что в условиях синергетических максимумов торможение анодной реакции ионизации металлов наибольшее и наиболее ощутимо изменение параметров их пассивного состояния (коррозионный потенциал, плотность тока полной пассивации и потенциал питтингообразования). При этом обеспечивается практически полная антикоррозионная защита стали.

SUMMARY. The influence of individual components and synergic mixtures of adsorption surfactants with inorganic passivator on electrochemical and corrosion behaviour of steel in neutral aqueous salt solution was investigated. The extreme nature of the relationship between the ratio of concentrations of the synergic compositions in aggressive medium and their influence on the electrochemical and corrosion behaviour of metals (isomolar series) was found. In the state of maximum synergy there is the most retarding anodic reaction of metals ionization is the greatest and also is the greatest influence on the parameters of the passivated state (corrosion potential, full passivation current density and pitting formation potential). It provides practically complete corrosion protection of steels.

1. Алцибеева А. И., Левин С. З. Ингибиторы коррозии металлов. – Л.: Химия, 1968. – 264 с.
2. Иофа З. А., Ляховацкая Э. И., Шарифов К. Влияние галоидных ионов на адсорбцию органических катионов поверхностью железа // Докл. АН СССР. – 1952. – **84**, № 3. – С. 543–546.
3. Лосев В. В. Влияние галоидных ионов и органических катионов на электрохимическое поведение железа в кислых растворах // Там же. – 1953. – **88**, № 3. – С. 499–502.

4. *Иофа З. А.* Эффекты синергизма и антогонизма при адсорбции и действии поверхностно-активных веществ на электрохимические реакции и коррозию железа // Защита металлов. – 1972. – **8**, № 2. – С. 139–145.
5. *Миндюк А. К., Свист Е. Н., Гопаненко А. Н.* Эффективность совместной защиты стали в серной кислоте ингибиторами и поверхностно-активными анионами // Коррозия и защита в нефтегазовой промышленности. – 1975. – № 2. – С. 6–9.
6. *Федоров Ю. В.* К вопросу о действии смесей ингибиторов // Тр. III Междунар. конгр. по коррозии металлов. – М.: Мир, 1968. – **2**. – С. 150–162.
7. *Подобаев Н. И., Либенский А. П.* Влияние анионного состава и pH коррозионной среды на адсорбцию и защитное действие солей алкилбензилпиридиния // Уч. зап. Моск. гос. пед. ин-та. – 1971. – № 340. – С. 131–141.
8. *Антропов Л. И., Погребова И. С., Дремова Г. И.* О совместном влиянии галоидных ионов и четвертичных солей пиридиновых оснований на кислотную коррозию металлов // Электрохимия. – 1972. – **8**. – С. 108–112.
9. *Антропов Л. И., Погребова И. С.* Связь между адсорбцией органических соединений и их влиянием на коррозию металлов в кислых средах // Итоги науки и техники. Коррозия и защита от коррозии. – М.: ВИНТИ, 1973. – **2**. – С. 27–112.
10. *Wiecsosek G., Szklarska-Smialowska Z.* Synergistic action of n-dodecylamine with n-carpic acid on the corrosion of steel in sulfuric acid // Cor. Sci. – 1972. – V. 12. – P. 877–889.
11. *Антропов Л. И., Макушкин Е. М., Панасенко В. Ф.* Ингибиторы коррозии металлов. – К.: Техніка, 1981. – 184 с.
12. *Розенфельд И. Л.* Ингибиторы коррозии. – М.: Химия, 1977. – 351 с.
13. *Ледовских В. М.* Синергическое ингибирование кислотной коррозии стали // Защита металлов. – 1984. – **20**, № 1. – С. 54–61.
14. *Ледовских В. М.* Целенаправленный синтез ингибиторов коррозии на основе продуктов переработки сахарного тростника // Там же. – 1987. – **23**, № 6. – С. 968–979.
15. *Иванов Е. С., Гликина Ф. В.* Исследование пассивирующих свойств растворов ПАВ с добавками нитрита натрия // Там же. – 1972. – Вып. 4. – С. 484–486.
16. *Ледовских В. М., Кулешиова Н. Ф.* Ингибиторы коррозии металлов в нейтральных средах // Вестник Киевск. политехн. ин-та. Сер. хим. машиностроение и технология. – 1982. – Вып. 19. – С. 59–61.
17. *Ледовских В. М.* Синергическое ингибирование коррозии стали в нейтральных средах композициями азотистых органических оснований с нитритом натрия // Защита металлов. – 1983. – **19**, № 1 – С. 84–91.
18. *Ледовских В. М.* Метод модельной реакционной серии для целенаправленного синтеза синергических ингибиторов коррозии // Там же. – 1988. – **24**, № 2. – С. 325–329.
19. *Ледовских В. М., Камехо Хиниебра Х. Х.* Ингибиторы на основе продуктов переработки сахарного тростника для защиты металлов от коррозии в водных нейтральных средах. II Пути направленного создания комбинированных ингибиторов // Там же. – 1993. – **29**, № 2. – С. 270–274.
20. *Розенфельд И. Л., Фролова Л. В., Тавадзе Н. Н.* Синергический эффект при защите стали от коррозии неорганическими ингибиторами в нейтральных электролитах // Там же. – 1980. – **16**, № 2. – С. 133–136.
21. *Пасивуюча обробка заліза та маловуглецевої сталі для тимчасового захисту від атмосферної корозії / М. Донченко, С. Фроленкова, Н. Білоусова, О. Срібна // Фіз.-хім. механіка матеріалів. Електрохімічний захист і корозійний контроль. – 2007. – Спец. вип. № 6. – С. 124–129.*
22. *Жигач К. Д., Ребиндер П. А.* Поверхностная активность гидрофильных коллоидов // Журн. физ. химии. – 1939. – **13**. – С. 94–105.
23. *Шварц А., Перри Дж.* Поверхностно-активные вещества (их химия и техническое применение) / Пер. с англ. И. А. Левина, Н. А. Плетневой, О. С. Соловьевой. – М.: Инлитиздат, 1953. – 544 с.

Одержано 14.09.2012