

Исследование структуры и свойств

Физические методы исследования и контроля

УДК 620.193

ОЦЕНКА ТЕКУЩЕЙ, РАВНОВЕСНОЙ И ЗАЩИТНОЙ КОНЦЕНТРАЦИЙ ЛЕТУЧИХ ИНГИБИТОРОВ В ФАЗОВОЙ ПОВЕРХНОСТНОЙ ПЛЕНКЕ ВЛАГИ¹

© В. И. Вигдорович², Л. Е. Цыганкова³, Н. В. Шель⁴,
Л. Г. Князева², А. В. Дорохов², Е. Г. Кузнецова²

Статья поступила 5 февраля 2016 г.

Предложен способ электрохимической оценки текущей, равновесной и защитной концентраций летучих ингибиторов коррозии (ЛИК), абсорбированных фазовой поверхностной пленкой влаги, формирующейся на поверхности корродирующего металла. Объем внешних герметичных емкостей с заданной относительной влажностью воздуха насыщали парами ЛИК, которые абсорбировали дистиллированной водой или соевым раствором. В растворах и стандартных средах, содержащих ЛИК, проводили электрохимические измерения, по которым строили поляризационные кривые на исследуемых металлических объектах. Концентрации ЛИК оценивали сопоставлением хода кривых в полученном и стандартном растворах с учетом данных по скорости коррозии металла.

Ключевые слова: коррозия; металл; летучий ингибитор; влажность; пленка; фаза; раствор; концентрация; равновесие; защита.

В условиях атмосферной коррозии на поверхности металла формируется фазовая пленка влаги, в которой абсорбируются присутствующие в воздухе агрессивные примеси (H_2S , SO_2 , HCl и др.) и которая определяет коррозионные потери и соответственно разрушение металла или сплава [1 – 3]. Летучие ингибиторы коррозии (ЛИК), абсорбируясь в такой пленке, затормаживают или практически полностью предотвращают этот процесс.

Однако до сих пор отсутствуют как методы оценки текущей, равновесной и защитной концентраций ЛИК, так и соответствующие нормативные требования [4, 5].

Это приводит к тому, что ЛИК применяют в существенно избыточном количестве, предполагая, что избыток ингибиторов заведомо позволит достичь их максимально защитной концентрации в атмосфере и фазовой поверхностной пленке (ФПП) влаги. Кроме

того, при отсутствии прямого метода определения промежутка времени, в течение которого достигается эта защитная концентрация ЛИК, используют косвенные (длительные и весьма затратные) весовые оценки скорости коррозии.

Цель работы — разработка электрохимического способа оценки защитной концентрации ЛИК в ФПП на поверхности корродирующего металла и времени ее достижения после введения ингибиторов в замкнутую атмосферу со 100 %-й относительной влажностью.

В герметичных емкостях, в качестве которых использовали эксикаторы, на подставках из ненабухающего материала с помощью капроновых нитей подвешивали образцы (более шести) из исследуемого металла (сталь, медь, латунь и др.). На дно эксикаторов ставили две емкости: одну с дистиллированной водой (до 0,5 л) для создания в замкнутой атмосфере (паровой фазе) 100 %-ной относительной влажности, другую — с ЛИК (15 – 25 г). Со временем ЛИК насыщали газовую фазу и абсорбировались водой, образуя раствор. Дополнительный эксикатор (без ЛИК) использовали для взвешивания контрольных образцов.

Через заданные промежутки времени (1, 2, 3 и 4 недели) прокорродировавшие образцы металла и ма-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке по гранту Президента РФ № НШ 9730.2016.11.

² Всероссийский НИИ использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве, г. Тамбов, Россия; e-mail: fgbnuvniitin@mail.ru

³ Тамбовский государственный университет им. Г. Р. Державина, г. Тамбов, Россия; e-mail: vits21@mail.ru

⁴ Тамбовский государственный технический университет, г. Тамбов, Россия; e-mail: vits21@mail.ru

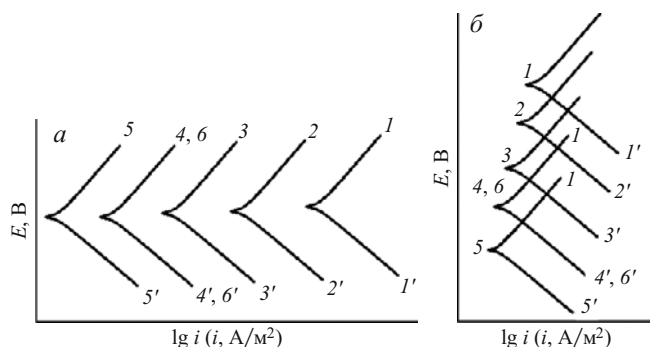


Рис. 1 Схематические поляризационные кривые (1–6 — катодные, 1'–6' — анодные) изучаемого металла: а — ингибитор замедляет катодную и анодную реакции; б — ингибитор ускоряет катодную реакцию и замедляет анодную (концентрация ингибитора, мг/л: 1 — отсутствует; 2 — 5; 3 — 20; 4 — 40; 5 — 150; 6 — раствор, полученный адсорбцией ЛИК)

лые емкости с раствором абсорбированного ингибитора из эксикаторов извлекали.

Общую скорость коррозии K определяли по формуле [2]:

$$K_i = \frac{m_{i,0} - m_i}{S\tau}, \quad (1)$$

где $m_{i,0}$ и m_i — массы исходного и после коррозии и удаления ее продуктов i -го образца; S — площадь i -го образца; τ — продолжительность коррозионных испытаний. Затем рассчитывали среднюю K [7].

В раствор, образующийся в результате адсорбции ЛИК, добавляли твердый хлорид натрия (чда) в количестве, необходимом для создания 0,1 М концентрации (такие растворы используют для поляризационных измерений [8]).

Дополнительно готовили серию стандартных 0,1 М растворов NaCl (объем 1 л), в которые вводили фиксированные количества ЛИК (5, 20, 50, 150 и 500 мг).

По полученным данным строили катодные и анодные поляризационные кривые (рис. 1) в координатах $E - \lg i$ (E и i — соответственно экспериментально измеренные потенциал электрода (металла) и плотность поляризующего тока).

Возможны следующие случаи:

1. Ингибитор замедляет катодную и анодную реакции (см. рис. 1, а). Тогда катодные ветви поляризационных кривых в его присутствии смещаются в область отрицательных, а анодные — положительных потенциалов. Соответственно снижается и скорость коррозии. Совпадение кривых 4 и 6 (4' и 6') указывает на то, что концентрация ЛИК в растворе, полученном в результате адсорбции, равна или близка к 50 мг/л.

2. Ингибитор ускоряет катодную реакцию на корродирующем металле и замедляет анодную (см. рис. 1, б). В этом случае с ростом концентрации ЛИК катодная и анодная ветви поляризационной кривой

сдвигаются в область положительных потенциалов. Но процесс коррозии лимитируется кинетикой анодной реакции, так как снижается скорость коррозии. Из совпадения кривых 4' и 6' следует, что концентрация ингибитора в растворе вновь составляет 50 мг/л.

Возможен и третий вариант, наблюдающийся, правда, сравнительно редко: ингибитор замедляет катодную реакцию и ускоряет анодную.

Конечно, определить концентрацию адсорбированного ЛИК можно и посредством химического анализа раствора. Но это, как правило, возможно в том случае, когда ингибитор представляет собой индивидуальное соединение. Обычно ЛИК — синергетические смеси. Предлагаемый же нами способ — универсален, на него не накладываются ограничения, обусловленные составом ЛИК или природой металлической фазы.

Химический анализ при оценке концентрации ЛИК целесообразен в том случае, когда для создания необходимой влажности воздуха используют солевые растворы.

Данных по образцам металла и раствора, взятых из первого эксикатора (после наименьшей продолжительности коррозии и адсорбции, одна неделя), недостаточно для заключения, является ли найденная концентрация ЛИК текущей или равновесной и оптимальны ли создаваемые ею условия защиты. Необходимы данные за более продолжительные периоды времени. Для этого образцы выдерживали 2, 3 и 4 недели. После удаления с поверхности металла продуктов коррозии, мойки и сушки с использованием уравнения (1) оценивали скорость коррозии. Рассчитывали, к какому моменту времени она достигает постоянного значения либо ее снижение становится незначительным, т.е. ΔK составляет 1 % и менее.

Защитное действие Z рассчитывали по зависимости

$$Z_i = 100 \frac{K_{0,i} - K_i}{K_{0,i}}, \quad (2)$$

где $K_{0,i}$ и K_i — скорости коррозии к i -му моменту времени (1-я, 2-я, 3-я или 4-я неделя выдержки образцов и адсорбции ингибиторов в эксикаторах) в отсутствие и присутствии ЛИК.

В соответствующих каждому эксикатору (продолжительности коррозии) растворах, абсорбирующих ингибитор, определяли его концентрацию $C_{\text{инг}}$. Для этого вновь строили графики поляризационных кривых. Если концентрация ЛИК в стандартных (модельных) растворах оказывалась недостаточной (для используемой Z), то готовили дополнительные среды с большей (вплоть до равновесной величины) $C_{\text{инг}}$. Равновесная $C_{\text{инг}}$ достигается, в частности, в случае, когда после введения ингибитора и его растворения образуется осадок либо при применении иных широко известных методов.

Концентрация ингибитора, при которой защита максимальна ($C_{\text{инг.пред}}$), остается той же и в ФПП влаги, так как свойства воды в объеме жидкой фазы и в ФПП одинаковы [9]. Наличие хлорид-ионов может только несколько повысить $C_{\text{инг.пред}}$, создавая тем самым определенный запас для коррозии в реальных условиях.

В случае если относительная влажность воздуха меньше 100 %, то вместо дистиллированной воды в эксикатор заливают раствор, создающий заданную влажность [10]. Например, с помощью насыщенного раствора NaCl можно получить относительную влажность воздуха, равную 75 % в интервале температур 10 – 30 °С, насыщенного раствора NH_4Cl — 79 % в интервале 20 – 30 °С, насыщенного раствора $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ — 89 ± 2 % в том же температурном диапазоне.

Таким образом, предлагаемый способ позволяет оценить расходные коэффициенты ЛИК с учетом давления их насыщенного пара, защищаемой поверхности металла и толщин фазовых пленок влаги. Для этого необходимо знать объем газовой фазы, которая насыщается ЛИК, и величину поверхности защищаемого металлического изделия (толщину пленки влаги следует принять равной 100 мкм).

Далее определяли защитную концентрацию ингибитора ИФХАН-118, созданного на основе соли ароматического амина, при коррозии углеродистой стали Ст3 в условиях 100 %-й относительной влажности. Согласно данным весовых испытаний в закрытой атмосфере (эксикатор) при 100 %-й влажности наблюдается следующая зависимость защитного действия от времени коррозии, %: 340 ч (2 недели) — 94; 680 ч (4 недели) — 99; 1360 ч (8 недель) — 99. Следовательно, за четыре недели в растворе достигается защитная 99 %-я концентрация ингибитора.

Данные потенциодинамических поляризационных измерений в растворе после четырех недель абсорбции ингибитора в модельных средах (0,1 М NaCl) со скоростью развертки 0,66 мВ/с приведены на рис. 2.

Анализ относительного расположения катодных и анодных ветвей потенциодинамических поляризационных кривых показывает, что ингибитор ИФХАН-118 замедляет анодную реакцию и ускоряет катодную. Следовательно, кинетика анодного процесса лимитирует скорость коррозии. В присутствии 50 мг/л ИФХАН-118 анодная реакция тормозится слабее, чем в растворе, абсорбировавшем ингибитор (кривые 2 и 4). При 150 мг/л ИФХАН-118 анодные ветви кривых 2 и 5 полностью совпадают. При 500 мг/л ингибитора наблюдается снижение торможения анодной реакции (кривые 2 и 6). Таким образом, ингибитор в ФПП влаги обладает максимальным защитным действием в концентрации 150 мг/л.

Но это не значит, что при такой концентрации ингибитора можно достичь максимального защитного

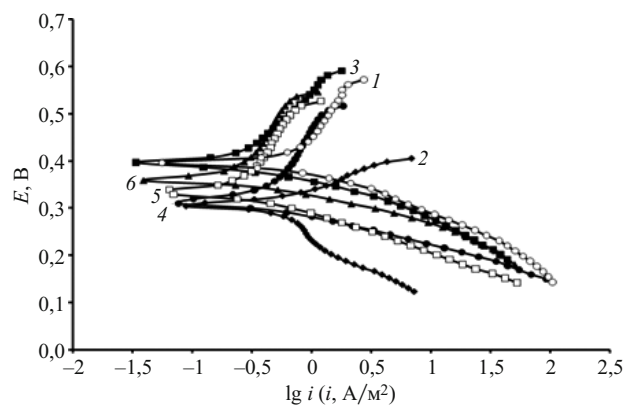


Рис. 2. Влияние концентрации ингибитора ИФХАН-118 на кинетику парциальных электродных реакций на стали Ст3 в аэрируемых 0,1 М растворах NaCl при комнатной температуре (неподвижный электрод) (концентрация ингибитора, мг/л: 1 — отсутствует; 2 — содержание ингибитора после его поглощения в эксикаторе в течение четырех недель; 3 — 5; 4 — 50; 5 — 150; 6 — 500)

эффекта и на других металлических конструкционных материалах. Наши исследования показали, что, например, при коррозии латуни Л62 (химический состав, % масс.: Zn — 22,5; Mn — 2,9; Fe — 2,8; Al — 4,1; Cu — 67,7) в тех же условиях максимальная защита ($85 \pm 0,5$ %) достигается в присутствии 5 мг/л ИФХАН-118. Повышение концентрации ингибитора в пленке (что возможно из-за его растворимости) не увеличивает значение Z . При этом точность определения защитной эффективности составляет до 4 %.

Таким образом, предложенный метод электрохимической оценки текущей, равновесной и оптимальной защитной концентраций ЛИК в ФПП влаги корродирующего металла эффективен для оценки защитных характеристик ингибитора любого состава и не связан с природой корродирующего металла. Он может быть использован в широком интервале относительной влажности воздуха.

ЛИТЕРАТУРА

1. Панченко Ю. М., Ковтаниук В. В., Николаева Л. А. Долгосрочное прогнозирование коррозионных массопотерь пластин и проволоочных спиралей технически важных материалов в различных регионах мира. Ч. I / Коррозия: материалы, защита. 2013. № 7. С. 64 – 67.
2. Вигдорович В. И., Цыганкова Л. Е., Шель Н. В., Князева Л. Г., Зазуля А. Н. Защита металлов от атмосферной коррозии масляными покрытиями (теория, практика, экологические аспекты). — М.: КАРТЭК, 2014. — 232 с.
3. Михайлов А. А., Стрекалов П. В. Моделирование атмосферной коррозии металлов в виде функции «доза – ответ» / Коррозия: материалы, защита. 2006. № 3. С. 2 – 13.
4. Landolfo R., Cascini L., Portioli F. Modeling of Metal Structure Corrosion Damage. A. State of the Art Report / Sustainability. 2010. N 2. P. 2163 – 2175.
5. EN ISO 9223. Corrosion of metals and alloys: corrosivity of atmospheres: Classification. European Committee for Standardization (CEN). Brussels, Belgium. 1992.
6. ISO 9226. Corrosion of atmospheres: Determination of corrosion rate of standard specimen for the evolution of corrosivity. European committee for standardization (CEN). Brussels, Belgium. 1992.
7. Физико-химические методы анализа (практическое руководство). — Л.: Химия, 1971. — 424 с.

8. Цыганкова Л. Е., Вигдорovich В. И. Лабораторный практикум по химическому сопротивлению материалов и защите от коррозии. — Тамбов: Издательство Першина Р. В., 2010. — 198 с.
9. Стрекалов В. П. Атмосферная коррозия металлов под полимолекулярными адсорбционными слоями влаги / Защита металлов. 1998. Т. 34. № 6. С. 565 – 584.
10. Краткий справочник химика. — М.: ГНТИ химической литературы, 1956. — 560 с.

REFERENCES

1. Panchenko Yu. M., Kovtanyuk V. V., Nikolaeva L. A. Dolgosrochnoe prognozirovanie korrozionnykh massopoter' plastin i provolochnykh spiralei tekhnicheskikh vazhnykh materialov v razlichnykh regionakh mira [Long-term forecasting of corrosion weight loss of plates and wire spirals of technically important materials in different regions of the world]. Part I / Korroziya Mater. Zashchita. 2013. N 7. P. 1 – 7 [in Russian].
2. Vigdorovich V. I., Tsygankova L. E., Shel' N. V., Knyazeva L. G., Zazulya A. N. Zashchita metallov ot atmosferno korrozii maslyanymi pokrytiyami (teoriya, praktika, ekologicheskie aspekty) [Protection of metals against atmospheric corrosion of coating oil (theory, practice, environmental aspects)]. — Moscow: KARTÉK, 2014. — 232 p. [in Russian].
3. Mikhailov A. A., Strekalov P. V. Modelirovanie atmosferno korrozii metallov v vide funktsii «doza – otvet» [Simulation of the atmospheric corrosion of metals as a function of the “dose – response”] / Korroziya Mater. Zashchita. 2006. N 3. P. 2 – 13 [in Russian].
4. Landolfo R., Cascini L., Portioti F. Modeling of Metal Structure Corrosion Damage. A. State of the Art Report / Sustainability. 2010. N 2. P. 2163 – 2175.
5. EN ISO 9223. Corrosion of metals and alloys: corrosivity of atmospheres: Classification. European Committee for Standardization (CEN). Brussels, Belgium. 1992.
6. ISO 9226. Corrosion of atmospheres: Determination of corrosion rate of standard specimen for the evolution of corrosivity. European committee for standardization (CEN). Brussels, Belgium. 1992.
7. Fiziko-khimicheskie metody analiza (prakticheskoe rukovodstvo) [Physico-chemical methods of analysis (practical guide)]. — Leningrad: Khimiya, 1971. — 424 p. [in Russian].
8. Tsygankova L. E., Vigdorovich V. I. Laboratornyi praktikum po khimicheskomu soprotivleniyu materialov i zashchite ot korrozii [Laboratory practical work by chemical resistance of materials and corrosion protection]. — Tambov: Izd. Pershina R. V., 2010. — 198 p. [in Russian].
9. Strekalov V. P. Atmosfernaya korroziya metallov pod polimolekulyarnymi adsorbtsionnymi sloymi vlazi [Atmospheric corrosion of metal under the of polymolecular adsorption layers of moisture. Review] / Zashch. Metal. 1998. Vol. 34. N 6. P. 565 – 584 [in Russian].
10. Kratkii spravochnik khimika [Brief reference book a chemist]. — Moscow: Izd. GNTI khimicheskoi literatury, 1956. — 560 p. [in Russian].