

УДК 620.193.46

ПРИМЕНЕНИЕ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЯ РЖАВЧИНЫ П-2

© Е. Г. Раковская¹, Л. Г. Ягунова², О. А. Кудряшова¹*Статья поступила 20 января 2017 г.*

Приведены результаты исследования пассивирующего действия фосфорнокислого электролита, используемого как преобразователь ржавчины П-2 при проведении окрасочных работ по ржавой поверхности, а также влияния неорганических и органических добавок на область пассивации стали У8А и свойства формирующейся защитной пленки на ее поверхности. Из хода анодных поляризационных кривых, снятых на образцах с заранее сформированной пленкой, следует, что введение добавок затрудняет анодный процесс. Катодные поляризационные кривые показывают торможение катодного процесса. Показано, что в среде преобразователя ржавчины присутствует область пассивного состояния стали У8А. Введение в преобразователь П-2 исследуемых добавок улучшает защитные свойства пассивных пленок. В их присутствии уменьшается потенциал начала пассивации на 20 – 40 мВ, выход металла по току — до 60 % по сравнению с фоном, пленки формируются с высокими электроизоляционными свойствами. Определены наиболее эффективные добавки и их оптимальные концентрации для создания покрытий с улучшенными защитными свойствами.

Ключевые слова: коррозия металлов; пассивирующее действие; преобразователь ржавчины; ингибиторы коррозии; анодные поляризационные кривые; катодные поляризационные кривые; ингибиторный эффект; толщина пленки; защитный эффект; выход металла по току; скорость коррозии.

Коррозия — процесс самопроизвольного разрушения металла при химическом, электрохимическом, биологическом или смешанном взаимодействии его с окружающей средой. Большие экономические потери от коррозии металлов и сплавов несут топливно-энергетический комплекс, химические и нефтехимические производства, металлообрабатывающие предприятия, коммунальное хозяйство. Ущерб, причиняемый коррозией, трудно оценить, так как наряду с прямыми присутствуют и косвенные потери. Поэтому изучение процесса коррозии и разработка методов защиты от нее имеют большое значение [1].

Разрушение материалов и оборудования из металлов и сплавов можно резко замедлить, применяя различные методы защиты от коррозии. Наиболее распространенный способ — нанесение лакокрасочных покрытий. Однако такие покрытия вследствие их пористости и набухаемости не могут обеспечить должной защиты. Поэтому перед их нанесением используют дополнительные меры, например, фосфатные пленки и др.

Формирование фосфатных пленок из растворов фосфатирования — один из эффективных способов противокоррозионной защиты металлов, в частности

сталей. Он заключается в обработке металлических изделий фосфатосодержащими средами, в результате чего на поверхности металла создается прочная, сплошная кристаллическая или аморфная пленка. Для фосфатирования используют водные растворы и растворы фосфатосодержащих соединений на основе органических растворителей. Свойства и структура пленки зависят от состава раствора фосфатирования, типа обрабатываемой стали, качества подготовки поверхности, продолжительности и способа обработки, а также от температуры раствора [2].

Важную роль в сложном физико-химическом процессе образования нерастворимых фосфатных пленок на стали играют однородность металла и состояние его поверхности. Поверхность металла достаточно шероховатая, на ней хаотично локализуются активные центры, представляющие собой границы раздела между его структурными составляющими. Это оказывает существенное влияние на процесс кристаллизации фосфатов — образование пленки. В большинстве случаев предварительной механической обработкой можно уменьшить шероховатость и добиться относительно ровной поверхности.

Предварительное травление и гидроабразивная обработка стали способствуют формированию крупно- и мелкокристаллического покрытий соответственно. Защитные свойства фосфатных пленок достаточно высоки лишь тогда, когда кристаллы пленки и металла

¹ Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет, Санкт-Петербург, Россия, e-mail: erakovskaya@yandex.ru

² Балтийский федеральный университет им. И. Канта, г. Калининград, Россия, e-mail: eyagunova@mail.ru

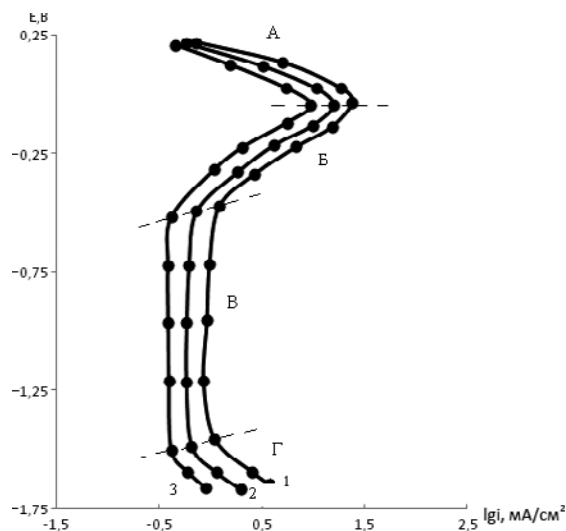


Рис. 1. Анодные поляризационные кривые, снятые в электролите без добавок (1) и с добавками: 2 — добавка № 4; 3 — добавка № 5

отличаются незначительно, т.е. когда между ними существует структурное соответствие.

При нанесении на ржавую поверхность соответствующего электролита фосфатирования и формировании защитной пленки основной агент электролита (ортофосфорная кислота) реагирует с продуктами коррозии, т.е. в этом случае электролит — преобразователь ржавчины.

Для усиления защитных свойств пленок используют ингибиторы [4]. Действие ингибиторов, применяемых, например, для борьбы с коррозией металла в кислотах (ингибиторы кислотной коррозии), объясняют следующим образом: согласно адсорбционной теории действие органических ингибиторов связывают с экранирующим эффектом адсорбционных органических пленок, а по энергетической теории — с влиянием, которое адсорбированные слои оказывают на кинетику электрохимических реакций. [3]

Цель работы — исследование покрытий с улучшенными защитными свойствами с использованием неорганических и органических ингибиторов.

Исследовали неорганические [1 — аммоний молибденово-кислый, 2 — калий хромово-кислый, 3 — натрий фосфорно-кислый однозамещенный] и органические (4 — 2-(*n*-аминобензолсульфамидо)-тиазол, 5 — 2-(*n*-аминобензолсульфамидо)-4,6 диметилпиримидин] соединения (ингибиторы коррозии). В качестве преобразователя ржавчины П-2 использовали фосфорно-кислый электролит состава, мл: 20 — 96 %-ный этиловый спирт, 30 — 85 %-ная фосфорная кислота, 50 — дистиллированная вода.

Испытывали плоские образцы размером 70 × 150 мм из листовой стали У8А. Продукты коррозии (толщина — 100 мкм) формировали в камере искусственного климата. Перед испытаниями поверхность образцов очищали от рыхлой и пластовой ржавчины, жировые загрязнения удаляли ацетоном.

Поляризационные кривые снимали, начиная от стационарного потенциала, через 20 мВ с 30-секундной выдержкой при каждом потенциале. Платиновый электрод служил вспомогательным, хлорсеребряный — электродом сравнения.

Для формирования пленки образцы предварительно выдерживали в области пассивации при заданных потенциалах в течение получаса. По истечении времени ячейку отключали и рассчитывали толщину пленки A , защитный эффект Z , анодный выход по току $ВТ$ и скорость коррозии V , используя следующие формулы:

$$A = \frac{A_1 - A_2}{SV} \cdot 10^4$$

(A_1 и A_2 — масса образца до и после снятия пленки; S — площадь образца; V — удельный вес пленки);

$$Z = \frac{V_0 - V_x}{V_0} \cdot 100\%$$

(V_0 и V_x — скорости коррозии металла в электролите без добавок и с добавками);

$$ВТ = m_{\phi}/m_t \cdot 100\%$$

(m_{ϕ} и $m_t = ItC$ — фактическое и теоретическое увеличение массы образца в процессе формирования пленки; I — сила тока; t — время анодирования; C — электрохимический эквивалент);

$$V = \frac{\Delta m}{S\tau}$$

(Δm — изменение массы образца в ходе эксперимента; S — площадь образца, погруженного в электролит; τ — время эксперимента).

На анодной поляризационной кривой (рис. 1), снятой в электролите с добавками и без них, можно выделить несколько участков: А — область активного растворения металла (скорость растворения растет с увеличением потенциала); Б — переходная область (начинает формироваться защитная пленка, скорость ионизации резко уменьшается); В — область пассивации (скорость ионизации практически равна нулю); Г — область анодного выделения кислорода (металл начинает снова разрушаться и переходит в раствор в виде ионов высшей валентности). Видно, что интервал пассивации составляет 0,7–1,5 В. Поэтому в дальнейшем для формирования пленки использовали потенциал пассивации 0,8 В.

Из хода анодных поляризационных кривых с заранее сформированной пленкой в области активного растворения (рис. 2, а) следует, что введение добавок затрудняет анодный процесс (кривые смещены в область положительных значений потенциалов), т.е. скорость ионизации и перехода металла из твердой фазы в раствор уменьшается.

Исследовали также влияние концентрации добавок на кинетику анодного и катодного процессов. Установили, что оптимальные концентрации составляют, % масс.: 3 и 0,3 — для добавок 1 и 2; 1 — для добавок 3 – 5. По эффективности ингибирования коррозии исследованные соединения можно расположить в следующем порядке: $1 < 2 < 5 < 3 < 4$ (см. табл. 1).

В случае оптимальных концентраций добавок анодный ток в области активного растворения стали уменьшается в 3 – 8 раз. Причем на ингибиторный эффект оказывает влияние потенциал поляризации. Так, при потенциалах, незначительно удаленных от стационарного (0,8 В), лучшее ингибиторное действие из неорганических добавок оказывает добавка 3 (см. табл. 1). При значительном смещении потенциала ее действие ослабевает и при $E = -0,2$ В лучшее защитное действие оказывает уже органическая добавка 5 (концентрация 1 % масс.).

Взаимодействие органических добавок со сталью может быть обусловлено физической адсорбцией за счет электростатических сил и хемосорбцией за счет валентных сил химического сродства. В целом органические добавки более эффективны, так как наряду с физической адсорбцией и хемосорбцией за счет атомов азота для них характерно π -электронное взаимодействие ароматического кольца с поверхностью стали. Однозамещенный фосфат натрия, как и другие фосфаты, в результате хемосорбции формирует на поверхности металла тончайшие солевые пленки, обладающие большим экранирующим эффектом. При этом хемосорбционные слои вытесняют адсорбированные молекулы воды и замедляют процесс анодного растворения [5].

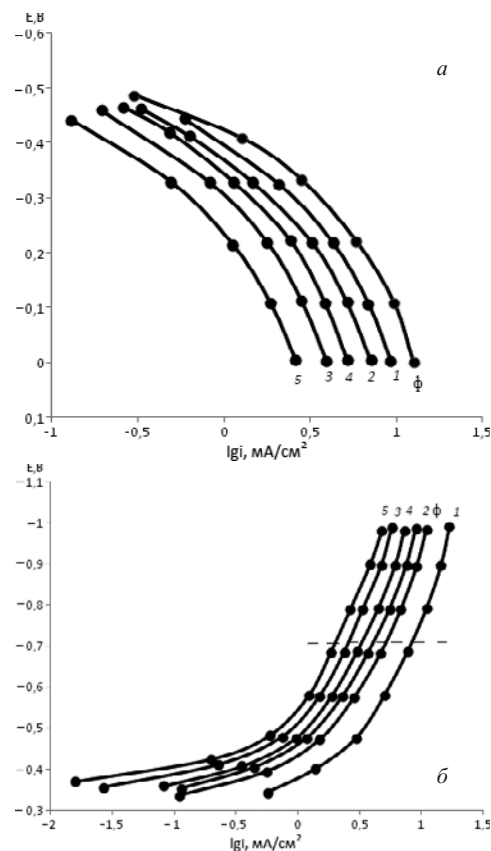


Рис. 2. Анодные (а) и катодные (б) поляризационные кривые, снятые при введении добавок 1 – 5 (1 – 5) (ф — фон)

Пленки, полученные в электролите с добавками 3 и 5, в большей степени, чем остальные, затрудняют анодное растворение металла (табл. 2), т.е. в этом случае защитный эффект максимален.

Таблица 1. Ингибиторный эффект добавок в области активного растворения стали

Добавка	Концентрация, % масс.	E, В					
		-0,40	-0,35	-0,30	-0,25	-0,20	-0,10
1	0,3	0,5	1,0	1,3	1,2	1,3	1,2
	1	1,0	2,8	3,3	3,8	4,2	4,0
	2	3,8	1,7	1,5	1,5	1,9	1,3
	3	0,9	2,9	3,5	3,9	4,4	4,2
2	0,3	1,1	3,5	1,8	1,8	1,9	1,7
	1	0,6	3,5	1,8	1,8	1,9	1,7
	2	0,3	1,2	1,5	2,0	2,2	2,2
	3	0,5	2,3	3,2	3,7	3,0	2,6
3	0,3	2,0	1,5	2,4	3,1	3,5	3,0
	1	2,3	4,6	5,8	7,3	8,0	7,9
	2	1,4	3,9	6,7	8,1	6,8	4,6
	3	0,6	2,5	3,4	4,2	4,4	4,0
4	0,3	2,6	3,0	3,9	3,9	5,4	5,2
	1	1,4	1,5	4,3	5,8	6,2	6,0
	2	1,1	1,9	1,7	1,7	1,8	1,5
	3	1,6	2,8	2,9	2,9	2,7	3,0
5	0,3	2,2	17,5	15,5	17,7	18,8	17,7
	1	3,0	17,8	15,4	18,1	19,1	19,0
	2	3,3	5,8	5,2	5,3	5,5	4,6
	3	3,0	5,4	5,1	5,1	5,3	4,0

Вводимые в электролит органические соединения меняют характеристики пассивного состояния. Уменьшая или увеличивая потенциал пассивации, они значительно (по сравнению с неорганическими) понижают ток пассивации. В пассивной области кривые смещены по сравнению с фоном влево (в отрицательную

зону) (см. рис. 1). При этом интервал пассивной области также меняет свою величину.

Катодные поляризационные кривые, снятые в среде электролита (преобразователя ржавчины П-2), можно разделить на два участка (см. рис. 2, б). Первый (до $-0,72$ В) соответствует смешанной деполяризации, т.е. здесь происходит разряд молекул кислорода и ионов гидроксония. На втором (выше $-0,72$ В) идет преимущественно разряд ионов H_3O^+ с выделением катодного водорода.

При введении в электролит добавок торможение катодного процесса наиболее выражено при потенциалах выше $-0,50$ В, что свидетельствует об увеличении перенапряжения водорода. Наилучшие ингибиторы в этом случае — добавки 3 и 5 (табл. 3). Наименее эффективна добавка 1 (ингибиторный эффект минимален). Отметим, что у добавок 3 и 5 максимальный ингибиторный эффект при катодной поляризации наблюдается при потенциале $-0,40$ В.

Уменьшение катодного тока вследствие введения в электролит добавок может быть обусловлено блокированием активных участков катода при адсорбции добавки, а также дополнительным скачком потенциала, влияющим на строение двойного электрического слоя и поверхностную концентрацию ионов водорода.

Таким образом, введение в П-2 органических и неорганических добавок улучшает защитные свойства пассивных пленок, уменьшает потенциал начала пассивации на $20 - 40$ мВ и выход металла по току по сравнению с фоном до 60 %. Наиболее эффективно замедляют процесс коррозии стали У8А в среде преобразователя ржавчины однозамещенный фосфат натрия и 2-(п-аминобензолсульфамидо)-4,6 диметилпирими-

Таблица 2. Толщина пленки A , защитный эффект Z , выход металла по току ВТ и скорость коррозии V в случае пленки, сформированной при $E = 0,8$ В

Добавка	Концентрация, % масс.	A , мкм	Z , %	ВТ, %	V , г/(м ² · ч)
Фон	—	12	—	—	5,2
1	0,3	8	51	44	2,6
	1	10	46	46	2,8
	2	8	52	42	2,5
	3	10	42	50	3,0
2	0,3	11	46	41	2,8
	1	10	50	40	2,6
	2	9	55	46	2,3
	3	9	58	48	2,2
3	0,3	7	54	48	2,4
	1	6	90	10	0,5
	2	8	85	14	0,8
	3	8	82	15	0,9
4	0,3	7	70	23	1,6
	1	7	87	19	0,7
	2	8	52	20	2,5
	3	9	48	24	2,7
5	0,3	5	87	14	0,7
	1	5	92	8	0,4
	2	4	15	15	1,2
	3	4	61	18	2,0

Таблица 3. Ингибиторный эффект исследованных добавок при катодной поляризации стали У8А в среде П-2

Добавка	Концентрация, % масс.	E , В						
		$-0,4$	$-0,5$	$-0,6$	$-0,7$	$-0,8$	$-0,9$	$-1,0$
1	0,3	3,3	1,4	1,7	1,4	0,7	0,8	1,0
	1	1,8	1,0	0,9	0,8	0,7	0,6	0,8
	2	4,2	1,3	1,4	1,2	1,0	1,0	1,2
	3	2,0	0,8	1,0	0,8	0,6	0,6	0,7
2	0,3	3,8	2,2	2,0	1,6	1,5	1,3	1,6
	1	4,5	1,3	1,2	0,9	0,8	0,8	1,1
	2	4,8	1,9	1,4	1,5	1,5	1,6	1,8
	3	5,0	0,9	1,2	1,1	1,1	1,1	1,4
3	0,3	8,3	1,4	2,3	2,7	3,3	3,6	4,3
	1	14,3	3,7	3,3	2,6	2,1	1,8	2,1
	2	5,0	2,6	2,4	2,4	2,6	2,8	3,6
	3	15,4	3,2	3,3	3,0	3,1	3,3	3,8
4	0,3	3,4	2,0	1,4	1,4	1,2	1,2	1,4
	1	3,0	1,0	1,1	0,9	0,7	0,7	0,9
	2	2,8	1,6	1,0	1,2	1,2	1,3	1,5
	3	2,5	1,1	1,0	0,9	0,9	1,1	1,0
5	0,3	6,3	1,1	1,0	0,9	0,9	2,2	3,3
	1	11,0	3,5	3,2	2,6	2,0	1,7	1,8
	2	4,8	2,7	2,3	2,3	2,4	2,9	3,0
	3	13,2	3,0	3,1	2,9	2,8	3,1	3,7

дин (защитный эффект — 90 и 92 % соответственно при концентрации 1 % масс.).

ЛИТЕРАТУРА

1. Семенова И. В., Флорианович Г. М., Хорошилов А. В. Коррозия и защита от коррозии. — М.: Физматлит, 2006. — 371 с.
2. Цыганкова Л. Е., Вигдорович В. И., Поздняков А. П. Ингибиторы кислотной коррозии металлов: учебное пособие для студентов вузов, обучающихся по специальности «Химия». — Тамбов: Изд-во ТГУ им. Г. Р. Державина, 2001. — 190 с.
3. Розенфельд И. Л. Защита металлов от коррозии лакокрасочными покрытиями. — М.: Химия, 1987. — 167 с.
4. Ягунова Л. К., Раковская Е. Г., Раковская А. В. Применение N-содержащих органических соединений в качестве ингибирующих коррозию добавок к преобразователю ржавчины П-2. Инновации в науке, образовании и бизнесе — 2014 / XII Международная научная конференция: сб. тр. — Калининград: Изд-во КГТУ, 2014. С. 140 — 142.
5. Ягунова Л. К. Влияние некоторых классов органических соединений на процесс коррозии стали в нейтральной и кислой средах. Коррозия металлов и защита от коррозии с помощью органических соединений / Охрана окружающей среды: сб. тр. — Калининград: КГУ, 2002. С. 9 — 12.

UDC 620.193.46

THE USE OF CORROSION INHIBITORS FOR IMPROVEMENT OF THE PROTECTIVE PROPERTIES OF A P-2 RUST CONVERTER

© E. G. Rakovskaya, L. G. Yagunova, and O. A. Kudryashova

Submitted January 20, 2017.

A passivation action of a phosphate electrolyte used as a P-2 rust converter during painting on a rusty surface, as well as the effect of inorganic and organic additives on the passivation region of U8A steel and the properties of the protective film formed on the surface are considered. The shape of anodic polarization curves obtained on the sampled with a preformed film indicates that introduction of the additives hinders the anodic process. Cathode polarization curves show inhibition of the cathodic process. A region of the passive state of steel U8A is observed in the media of the rust converter. Introduction of the considered additives into a P-2 rust converter improves the protective properties of the passive films on steel: the onset passivation potential decreases by 20 – 40 mV, the yield of metal up to 60% compared to the background, and the films thus formed exhibit high electrical insulating properties. The most effective additives and their optimal concentrations are specified for developing coatings with improved protective properties.

Keywords: metal corrosion; passivation impact; rust converter; corrosion inhibitors; anodic polarization curves; cathodic polarization curves; inhibition effect; film thickness; protective effect; yield of metal; corrosion rate.

REFERENCES

1. Semenova I. V., Florianovich G. M., Khoroshilov A. V. Corrosion and corrosion protection. — Moscow: Fizmatlit, 2006. — 371 p. [in Russian].
2. Tsygankova L. E., Vighdorovich V. I., Pozdnyakov A. P. Inhibitors of acid corrosion of metals. — Tambov: Izd. TGU im. G. R. Derzhavina, 2001. — 190 p. [in Russian].
3. Rozenfel'd I. L. Protect metals from corrosion paint coatings. — Moscow: Khimiya, 1987. — 167 p. [in Russian].
4. Yagunova L. K., Rakovskaya E. G., Rakovskaya A. V. Use of N-containing organic compounds as corrosion inhibiting additives for rust converter P-2. Innovations in science, education and business — 2014 / Proc. of the XII Int. Sci. Conf. — Kaliningrad: Izd. KGTU, 2014. P. 140 – 142 [in Russian].
5. Yagunova L. K. Influence of some classes of organic compounds on corrosion of steel in acidic and neutral media. Corrosion of metals and corrosion protection by means of organic compounds / Environmental protection: coll. of works. — Kaliningrad: Izd. KGU, 2002. P. 9 – 12 [in Russian].