

УДК 620.193

ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ ОТ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ ЛЕТУЧИМИ ИНГИБИТОРАМИ

© И.В. Черемисина

Аннотация. Изучено защитное действие летучих ингибиторов серии «ИФХАН» по отношению к меди и латуни (масс. %: Cu – 62 %; Zn – 38 %) в воздушной атмосфере при 100 %-ной относительной влажности в присутствии коррозионно-агрессивных газов. Посредством гравиметрических исследований и на основании результатов измерения мгновенной скорости коррозии установлена защитная эффективность летучих ингибиторов коррозии.

Ключевые слова: атмосферная коррозия; защитное действие; летучие ингибиторы

ВВЕДЕНИЕ

Коррозия металлических конструкций – явление, связанное с разнонаправленным влиянием многочисленных факторов. Проведение комплексных исследований помогает выявить доминирующий фактор и разработать оптимальные методы защиты от коррозионного разрушения металла.

Целью данного исследования является изучение коррозионного поведения меди (М1) и латуни (Л62) при 100 %-ной относительной влажности в среде, насыщенной сероводородом, углекислым газом и аммиаком, в отсутствие и при наличии летучих ингибиторов серии «ИФХАН» [1].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектом исследования являются летучие ингибиторы коррозии ИФХАН-118, ИФХАН-112 и ИФХАН-8.

Они имеют давление насыщенного пара $\sim 10^{-3}$ мм рт. ст. (0,133 Па).

ИФХАН-118 представляет собой соль диметилбензиламина. ИФХАН-112 – смесевой ингибитор на базе бензотриазола, не сертифицирован. ИФХАН-8 – аминспирт с характерным запахом [2, с. 141].

Коррозионные испытания проведены при комнатной температуре с заданной относительной влажностью воздуха 100 %.

Коррозионные испытания в замкнутом пространстве проводили в герметичных эксикаторах при 20 °С в условиях 100 %-ной влажности

воздуха, при действии сероводорода (H_2S) концентрацией 0,01 мг/л, диоксида углерода (CO_2) концентрацией 0,02 мг/л и аммиака (NH_3) концентрацией 0,02 мг/л.

Образцы меди М1 и латуни Л62 размером $30 \times 10 \times 3$ мм зачищали и полировали на шлифовальных кругах разных размеров. Перед испытанием образцы обезжиривали ацетоном, сушили и взвешивали на аналитических весах с точностью до $5 \cdot 10^{-5}$ г. Затем образцы помещали в эксикатор, также в эксикатор укладывали необходимое количество реагентов и добавляли воду. Объем раствора составлял не менее 15 см^3 на 1 см^2 площади образца. Эксикатор закрывали крышкой, герметизируя стык вакуумной смазкой. Через 240 ч образцы меди М1 и латуни Л62 извлекали из агрессивной среды. Далее медные и латунные образцы протравливали в 18 %-ном растворе HCl с 5 г/л уротропина и 1 г/л КJ в течение 30 с, чтобы удалить продукты коррозии, затем промывали, сушили и вновь взвешивали. Потерю массы оценивали за период времени, с точностью до $5 \cdot 10^{-5}$ г.

Рассчитав потерю массы образца (Δm), определялась скорость коррозии по формуле (1):

$$K = \frac{\Delta m}{S\tau}, \quad (1)$$

где K – скорость коррозии, $г/м^2 \cdot ч$; Δm – потеря массы образца; S – площадь поверхности образца, $м^2$; τ – время воздействия агрессивной среды, ч.

Зная скорость коррозии, рассчитывался защитный эффект ингибирующих добавок по формуле (2):

$$Z = \frac{K_0 - K_i}{K_0}, \quad (2)$$

где Z – защитный эффект; K_0 – скорость коррозии без добавления ингибирующей добавки (фон); K_i – скорость коррозии при добавлении ингибирующих добавок [3].

Мгновенную скорость коррозии меди М1 и латуни Л62 изучали с помощью коррозиметра «Эксперт-004» на основе метода линейного поляризационного сопротивления по двухэлектродной схеме.

Прибор автоматически измеряет параметры через фиксированные промежутки времени. Вначале испытаний измерения проводились через каждые 10 мин., затем спустя шесть часов выдержки электродов в коррозионной среде интервалы измерений увеличивались до 60 мин. Общая продолжительность измерений составила 720 ч.

Данные, полученные на коррозиметре, пересчитывались на массовый показатель скорости коррозии, выраженный в $\text{г/м}^2\cdot\text{ч}$. На основании результатов измерения мгновенной скорости коррозии медных и латунных электродов рассчитывали защитные эффекты летучих ингибиторов коррозии [4].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты гравиметрических испытаний представлены в табл. 1 и 2.

Из табл. 1 можно видеть, что скорость коррозии меди в присутствии углекислого газа довольно высока и составляет $0,03923 \text{ г/м}^2\cdot\text{ч}$. Введение ингибитора ИФХАН-112 в атмосфере CO_2 приводит к торможению коррозии, при этом защитная эффективность составляет 75 %. Наличие ИФХАН-8 приводило к стимулированию коррозии с образованием локальных продуктов коррозии фиолетового цвета при общем потемнении поверхности. Введение же ингибитора ИФХАН-118 снижает защитную эффективность до 55 %. Из табл. 1 можно видеть, что введение H_2S в отсутствие ингибитора увеличивает скорость коррозии меди до $0,06571 \text{ г/м}^2\cdot\text{ч}$. Введение ингибиторов в данном случае менее эффективно, чем для CO_2 . Защитная эффективность составляет 18 % в присутствии ИФХАН-112 и 26 % в присутствии ИФХАН-118. Скорость коррозии меди при равновесной концентрации аммиака в воздухе $0,03 \text{ мг/л}$ составила в отсутствие ингибитора $0,051 \text{ г/м}^2\cdot\text{ч}$. Защитное действие ИФХАН-112 и ИФХАН-118 позволяет избежать потемнения поверхности образцов, а присутствие в системе ИФХАН-8 приводит к интенсивному межкристаллитному растрескиванию.

В табл. 2 приведены данные гравиметрических испытаний латуни, откуда видно, что скорость коррозии латуни в присутствии аммиака довольно высока и составляет $1,1161 \text{ г/м}^2\cdot\text{ч}$. Одновременно наблюдается интенсивное потемнение поверхности. Введение ингибитора ИФХАН-112 в атмосфере NH_3 приводит к торможению коррозии, при этом защитная эффективность составляет 55 %, введение же ингибитора ИФХАН-118 вызывает очень незначительный эффект торможения, защитная эффективность составляет 8 %.

В присутствии ИФХАН-118 помимо потемнения наблюдается формирование локальных фиолетовых отложений продуктов коррозии. Также из табл. 2 можно видеть, что введение H_2S увеличивает скорость коррозии латуни до $0,1498 \text{ г/м}^2\cdot\text{ч}$. Введение ингибиторов в среду, насыщенную сероводородом, более эффективно, чем для NH_3 , причем защитная эффективность в данном случае составляет 73 % в присутствии ИФХАН-112 и 87 % в присутствии ИФХАН-118.

Таблица 1

Скорость коррозии (K , г/м²·ч) и защитный эффект (Z , %) исследуемых ингибиторов по отношению к меди М1 (время экспозиции 240 ч)

Природа стимулятора коррозии и ингибитора	K , г/м ² ·ч	Z , %
CO ₂ + фон	0,03923	–
CO ₂ , ИФХАН-112	0,02239	75
CO ₂ , ИФХАН-118	0,02539	55
CO ₂ , ИФХАН-8	–	–
H ₂ S + фон	0,06571	–
H ₂ S, ИФХАН-112	0,0559	18
H ₂ S, ИФХАН-118	0,0290	26
NH ₃ + фон	0,051	–
NH ₃ , ИФХАН-112	0,01836	77
NH ₃ , ИФХАН-118	0,0321	59
NH ₃ , ИФХАН-8	–	–

Таблица 2

Скорость коррозии (K , г/м²·ч и защитное действие (Z , %) исследуемых ингибиторов по отношению к латуни Л62 (время экспозиции 240 ч)

Природа стимулятора коррозии и ингибитора	K , г/м ² ·ч	Z , %
NH ₃ + фон	1,1161	–
NH ₃ , ИФХАН-112	0,5034	55
NH ₃ , ИФХАН-118	1,032	8
NH ₃ , ИФХАН-8	0,0485	96
H ₂ S + фон	0,1498	–
H ₂ S, ИФХАН-112	0,04043	73
H ₂ S, ИФХАН-118	0,0192	87
CO ₂ + фон	0,083	–
CO ₂ , ИФХАН-112	0,081	2
CO ₂ , ИФХАН-118	0,083	0

Скорость коррозии латуни Л62 в неингибированной атмосфере CO_2 за 240 ч воздействия составила $0,083 \text{ г/м}^2\cdot\text{ч}$. Поверхность образцов осталась блестящей после извлечения их из эксикаторов без каких-либо следов локальных поражений. ИФХАН-112 незначительно понижает скорость коррозии до $0,081 \text{ г/м}^2\cdot\text{ч}$, не вызывая локальных поражений в поверхностном слое. Из табл. 2 видно, что ИФХАН-112 ничтожно снижает скорость коррозии, то есть на грани ошибки эксперимента, а ИФХАН-118 вообще не изменяет скорость коррозии. В атмосфере CO_2 исследуемые ингибиторы не оказывают ни защитного, ни стимулирующего действия.

Согласно приведенным данным гравиметрических исследований в условиях атмосферной коррозии с максимальной влажностью воздуха ИФХАН -112 по защитной эффективности является наилучшим ингибитором коррозии из исследованных на латуни в атмосфере с NH_3 . Ингибитор ИФХАН-112 индифферентен к коррозии латуни в присутствии CO_2 . В присутствии сероводорода ингибиторы ИФХАН-112 и ИФХАН-118 в 10 раз снижают скорость коррозии латуни и не изменяют морфологию ее поверхности.

Защитную эффективность исследуемых ингибиторов по отношению к меди и латуни в $0,1 \text{ М}$ растворе хлорида натрия исследовали методом поляризационного сопротивления.

На рис. 1 представлены экспериментальные результаты, характеризующие скорость коррозии латуни Л62 в $0,1 \text{ М}$ растворе NaCl , в отсутствие и в присутствии летучего ингибитора ИФХАН-118.

Из рис. 1 видно, что первые 5–10 ч скорость коррозии в отсутствие ингибитора и при его наличии практически одинакова (рис. 1, кривые 1 и 2). При этом в неингибированной среде она остается постоянной 200–220 ч (участок АБ), а коррозионная проницаемость латуни не превышает $0,04 \text{ г/м}^2\cdot\text{ч}$. Однако затем она скачкообразно возрастает (рис. 1, кривая 1, участок БВ), достигая $0,25\text{--}0,30 \text{ г/м}^2\cdot\text{ч}$ (участок ВГ). Очевидно, это можно объяснить гидратацией твердофазных продуктов окисления поверхностной пленки, которая возможна с течением времени.

Таким образом, на начальном этапе коррозии в присутствии ИФХАН-118 наблюдается снижение скорости коррозии (участок АА₁, рис. 1). Затем скорость коррозии определенный промежуток времени остается постоянной (участок А₁Б₁, рис. 1, кривая 2). Затем имеет место небольшой рост величины K (отрезок Б₁В₁, кривая 2), значением которой далее завершается истинный стационарный участок (отрезок В₁Г₁, кривая 2). Величина Z , рассчитанная по уравнению (1), когда за K_0 и K_i приняты установившиеся скорости коррозии, равна 89 %, что несколько выше, чем соответствующие данные весовых испытаний ($Z = 87\text{--}89 \%$).

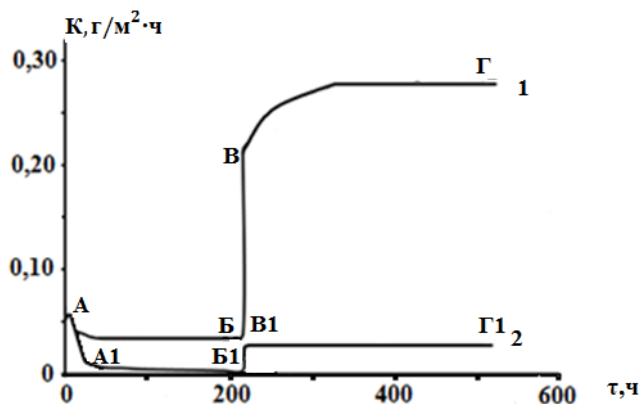


Рис. 1. Влияние продолжительности коррозионного воздействия среды на скорость атмосферной коррозии латуни Л62 в отсутствие (1) и в присутствии (2) в воздухе летучего ингибитора ИФХАН-118. Комнатная температура, влажность воздуха – 100 %

Таким образом, на латуни Л62 гравиметрия и метод поляризационного сопротивления приводят к результатам, удовлетворительно коррелирующим между собой. Для подавления коррозии латуни требуется невысокая защитная концентрация ИФХАН-118, равная 5 мг/л. Очевидно, она достигается уже за первые 25–30 ч абсорбции ингибитора, хотя давление его насыщенного пара составляет всего порядка 0,133 Па. Защитная концентрация ингибитора достигается за период времени, соответствующий точке А₁. Рост величины K , отвечающий продолжительности коррозионного воздействия среды, определяемого точкой В₁ (рис. 1, кривая 2), обусловлен превращениями, происходящими в твердофазной поверхностной пленке на латуни, что снижает ее защитные свойства. При этом наличие ингибитора не играет заметной роли, так как время, соответствующее точке В₁, в присутствии и в отсутствие ингибитора совпадает (рис. 1, кривые 1 и 2).

Использование ИФХАН-118 в качестве летучего ингибитора коррозии сравнительно малоэффективно при подавлении атмосферной коррозии меди при 100 %-ной относительной влажности воздуха. Полученные результаты весовых испытаний сопоставили с данными метода поляризационного сопротивления. Соответствующие данные представлены на рис. 2. Высокая скорость коррозии меди М1, наблюдаемая в начальный момент в отсутствие ингибитора, быстро снижается во времени и через

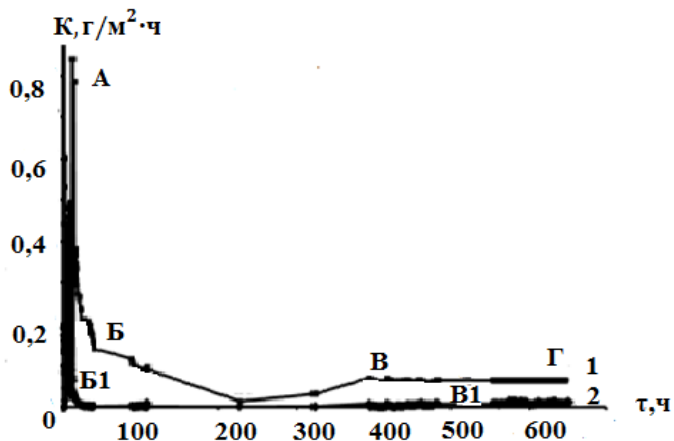


Рис. 2. Влияние продолжительности коррозионного воздействия среды на скорость атмосферной коррозии меди М1 в отсутствие (1) и в присутствии (2) в воздухе летучего ингибитора ИФХАН-118. Комнатная температура, влажность воздуха – 100 %

30–40 ч составляет 0,25 мм/год и далее продолжает падать, достигая минимального значения через 220–230 ч воздействия влажного воздуха.

Затем скорость коррозии несколько повышается, достигая в момент времени, равный 400 ч, стационарного значения, близкого к 0,040–0,045 г/м²·ч. Введение ИФХАН-118 в газовую фазу качественно не изменяет кинетической кривой коррозии в виде функции $K = f(\tau)$ (рис. 2, кривые 1 и 2). Лишь в этом случае при $\tau \approx 40$ –45 ч достигается очень малое значение K (близкое нулю), которое в момент погружения меди в 0,1 М раствор NaCl составляло 0,95 г/м²·ч.

Через 300 ч воздействия влажного воздуха величина скорости коррозии начинает несколько расти, достигая $\sim 0,2$ г/м²·ч. Продукты, формирующиеся на поверхности меди, достаточно эффективны, с точки зрения подавления ее коррозии. А введение ингибитора либо повышает их защитную способность за счет изменения структуры, снижая ее влагонепроницаемость, либо ингибитор проникает через несплошности в пленке к поверхности корродирующего металла, предотвращая коррозию. Здесь параллельно действуют оба фактора, но роль второго представляется более предпочтительной. Гидратация твердофазных продуктов окисления поверхностной пленки, которая возможна с течением времени, в случае меди не играет заметной роли. Иначе бы на кривой 2 рис. 2 появились экстремумы, которые экспериментально не наблюдаются [5–6].

ВЫВОДЫ

1. Согласно приведенным данным гравиметрических исследований в условиях атмосферной коррозии с максимальной влажностью воздуха ИФХАН-112 по защитной эффективности является наилучшим ингибитором коррозии из исследованных на меди и латуни в присутствии CO_2 , NH_3 , H_2S ; худшим ингибитором коррозии является ИФХАН-8.

2. Данные гравиметрии и метода поляризационного сопротивления приводят к результатам, удовлетворительно коррелирующим между собой.

Список литературы

1. *Никитина Е.И., Паули И.А.* Коррозия и защита металлов: метод. указ. к лабораторно-практическим занятиям и самостоятельной работе. Новосибирск, 2007. 44 с.
2. *Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Бернацкий П.Н., Шель Н.В.* Коррозия и защита металлов в условиях повышенной концентрации оксида серы (IV) и продуктов его гидратации. Тамбов: Изд-во Першина Р.В., 2015. 364 с.
3. *Розенфельд И.Л.* Ингибиторы коррозии. М.: Химия, 1977. 352 с.
4. *Неверов А.С., Родченко Д.А., Цырлин М.И.* Коррозия и защита металлов. Минск: Вышэйшая школа, 2007. 222 с.
5. *Шлугер М.А., Ажогин Ф.Ф., Ефимов Е.А.* Коррозия и защита металлов. М.: Металлургия, 1981. 216 с.
6. *Вигдорович В.И., Князева Л.Г., Зазуля А.Н., Кузнецова Е.Г. и др.* Использование летучего ингибитора ИФХАН-118 для защиты сельскохозяйственного оборудования от атмосферной коррозии // Российская сельскохозяйственная наука. 2016. № 1. С. 65-68.

Поступила в редакцию 15.01.2018 г.

Отрецензирована 15.03.2018 г.

Принята в печать 05.04.2018 г.

Информация об авторе:

Черемисина Ирина Владимировна – магистрант по направлению подготовки «Химия». Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина, г. Тамбов, Российская Федерация. E-mail: kichigina.1994@list.ru

PROTECTION OF METALS AGAINST ATMOSPHERIC CORROSION BY VAPOR-PHASE INHIBITORS

Cheremisina I.V., Master's Degree Student on Training Direction "Chemistry". Derzhavin Tambov State University, Tambov, Russian Federation. E-mail: kichigina.1994@list.ru

Abstract. Studied the protective effect of vapor-phase inhibitors the series “IFKHAN” in relation to copper and brass (mass.%: Cu – 62 %; Zn – 38 %) in the air atmosphere at 100 % relative humidity in the presence of corrosive gases. By means of gravimetric researches and on the basis of results of measurement of instantaneous speed of corrosion established protective efficiency of volatile corrosion inhibitors.

Keywords: atmospheric corrosion; protective action; vapor-phase inhibitor

References

1. Nikitina E.I., Pauli I.A. *Korroziya i zashchita metallov* [Corrosion and Protection of Metals]. Novosibirsk, 2007, 44 p. (In Russian).
2. Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E., Bernatskiy P.N., Shel' N.V. *Korroziya i zashchita metallov v usloviyakh povyshennoy kontsentratsii oksida sery (IV) i produktov ego gidratatsii* [Corrosion and Protection of Metals in Conditions of Increased Concentration of Sulfur Oxide (IV) and its Hydration Products]. Tambov, Publishing House Pershin R.V., 2015, 364 p. (In Russian).
3. Rozenfel'd I.L. *Ingibitory korrozii* [Corrosion Inhibitor]. Moscow, Khimiya Publ., 1977, 352 p. (In Russian).
4. Neverov A.S., Rodchenko D.A., Tsyrlin M.I. *Korroziya i zashchita metallov* [Corrosion and Protection of Metals]. Minsk, Vysshaya Shkola Publ., 2007, 222 p. (In Russian).
5. Shluger M.A., Azhogin F.F., Efimov E.A. *Korroziya i zashchita metallov* [Corrosion and Protection of Metals]. Moscow, Metallurgy Publ., 1981, 216 p. (In Russian).
6. Vigdorovich V.I., Knyazeva L.G., Zazulya A.N., Kuznetsova E.G. et al. Ispol'zovanie letuchego ingibitora IFKhAN-118 dlya zashchity sel'skokhozyaystvennogo oborudovaniya ot atmosfery korrozii [Application of volatile inhibitor IFHAN-118 for protection of agricultural equipment against atmospheric corrosion]. *Rossiyskaya sel'skokhozyaystvennaya nauka – Russian Agricultural Sciences*, 2016, no. 1, pp. 65-68. (In Russian).

Received 15 January 2018

Reviewed 15 March 2018

Accepted for press 5 April 2018