

УДК 620.197.1

## ИССЛЕДОВАНИЕ ГАЛЛАТА АММОНИЯ В КАЧЕСТВЕ ИНГИБИТОРА КОРРОЗИИ НИЗКОЛЕГИРОВАННОЙ СТАЛИ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

© И.И. Горелкин, Л.А.Хворова

Ключевые слова: ингибитор, коррозия, растворы электролитов, галлат аммония, уротропин.

Исследовано ингибирующее действие галлата аммония в отношении коррозии стали Ст3 в нейтральных растворах хлорида натрия. Показано, что защитный эффект галлата аммония усиливается при совместном присутствии таких ингибиторов как уротропин и дихромат калия.

Для борьбы с коррозией в широких масштабах применяют ряд эффективных способов защиты металлов и металлических конструкций, среди которых большое значение имеет поиск эффективных и доступных ингибиторов коррозии. Размер применения ингибиторов за последнее десятилетие возрос в несколько раз.

Целью данной работы являлось исследование галлата аммония в качестве ингибитора коррозии низколегированной стали в растворах электролитов в сочетании с добавками других известных ингибиторов таких, как уротропин, бура, йодид калия, дихромат калия.

Галлат аммония представляет собой аммонийную соль галловой кислоты. Последняя в свою очередь образуется при полном гидролизе таннина. Таннин является смесью сложных эфиров глюкозы и метадигалловой кислоты, это аморфный светло-коричневый порошок, растворим в воде, глицерине, этилацетате, нерастворим в бензоле, безводном спирте и т. д. [1]. Легкость гидролиза таннина в том числе и в кислых средах позволяет предположить, что галловая кислота, как один из продуктов гидролиза, может являться одним из основных носителей ингибирующих свойств таннина. Следует отметить, что немаловажное значение при использовании галлата аммония в качестве ингибитора имеет экологическая безопасность ингибирующих составов на его основе. Свойство галлатов образовывать комплексные соединения с солями железа позволяет предположить, что его присутствие в коррозионной среде может привести к замедлению коррозии железосодержащих материалов.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Галлат аммония (ГА) получали по следующей методике. Навеску таннина (7,9 г) растворяли в 100 г воды и добавляли 1 мл 0,1 н. раствора HCl. Полученную смесь кипятили в течение 30 мин. в колбе с обратным холодильником. Полученный раствор нейтрализовали 20 мл 10%-го раствора аммиака и упаривали до начала кристаллизации. При появлении первых кристаллов раствор охлаждали до 20 °С и отфильтровывали. Полученные кристаллы дважды перекристаллизовывали из 50 % спирта. Чистоту препарата контролировали по постоянству температуры плавления.

Коррозионные испытания проводили в стеклянных сосудах (250 мл) на образцах стали Ст3 размером 20×30×3 мм. Образцы перед испытаниями зачищали наждачной бумагой, обезжиривали ацетоном, взвешивали и помещали в сосуде таким образом, чтобы вся поверхность образцов была полностью погружена в исследуемую жидкость. Для предотвращения потерь за счет испарения растворов сосуды закрывались так, чтобы не было полной герметизации, и доступ воздуха сохранялся.

Испытания проводились в нейтральных растворах хлорида натрия (3 % NaCl) при различных концентрациях ГА от 0,01 до 4,0 г/л, а также при различных комбинациях ГА с добавками уротропина, буры, йодида калия и дихромата калия, концентрация которых составляла 1,0 г/л. Продолжительность опытов составляла 7 и 14 суток.

Скорость коррозии ( $K$ ) оценивали по убыли массы стальных образцов:

$$K = (m_1 - m_2) / St.$$

Эффективность защиты – по коэффициенту торможения коррозии

$$y = K_{\text{фон}} / K_{\text{инг}}$$

и по защитному эффекту

$$Z = K_{\text{фон}} - K_{\text{инг}} / K_{\text{фон}}$$

где нижние индексы относятся соответственно к среде без ингибитора и с ним. Поляризационные измерения проводили на потенциостате П-5827М с шагом потенциала 20 мВ с выдержкой при каждом потенциале 30 с (комнатная температура, нормальная аэрация).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Равномерный характер коррозии в исследуемых растворах позволяет проводить измерения степени коррозии гравиметрическим методом. В табл. 1 пред-

Таблица 1

Скорость коррозии стали Ст3 ( $K$ , г/м<sup>2</sup> ч),  
защитный эффект  $Z$  и коэффициент торможения  $y$   
в присутствии 1,0 г/л ГА при различных рН.  
Продолжительность испытаний 14 суток = 336 ч

| Состав раствора  | рН   | $K$ , г/м <sup>2</sup> ч | $Z$ , % | $y$  |
|--|------|--------------------------|---------|------|
| 3,0 % NaCl   | 6,1  | 0,049                    | –       | –    |
| 3,0 % NaCl + 3,0% Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                                | 6,2  | 0,045                    | –       | –    |
| 3,0 % NaCl + 3,0% Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +<br>+ 1,0 г/л галлата аммония | 6,2  | 0,029                    | 35,3    | 1,55 |
| 3,0 % NaCl + 3,0% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>                                | 11,1 | 0,043                    | –       | –    |
| 3,0 % NaCl + 3,0% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +<br>+ 1,0 г/л галлата аммония | 11,2 | 0,025                    | 41,9    | 1,72 |
| 3,0 % NaCl + 0,001M HCl  | 3,2  | 0,097                    | –       | –    |
| 3,0 % NaCl + 0,001M HCl +<br>+ 1,0 г/л галлата аммония                           | 3,3  | 0,096                    | 1,0     | –    |
| 3,0 % NaCl + 0,01M HCl   | 2,4  | 0,268                    | –       | –    |
| 3,0 % NaCl + 0,01M HCl +<br>+ 1,0 г/л галлата аммония                            | 2,3  | 0,254                    | 5,2     | 1,06 |
| 3,0 % NaCl + 0,01M NaOH  | 12,1 | 0,039                    | –       | –    |
| 3,0 % NaCl + 0,01 M NaOH+<br>+ 1,0 г/л галлата аммония                           | 12,2 | 0,026                    | 33,3    | 1,5  |

ставлены результаты коррозионных испытаний в присутствии ГА при различных рН среды.

Полученные данные показывают, что заметное ингибирующее действие ГА обнаруживает при рН > 6, т. е. в нейтральных и щелочных средах. В кислых растворах снижение скорости коррозии Ст3 сравнительно невелико. Видимо, для проявления заметного защитного эффекта необходимо наличие аниона галлата, в то время как в кислой среде ингибитор переходит в кислотную форму.

Увеличение концентрации ГА и времени испытаний приводит к заметному росту защитного действия в нейтральной среде (табл. 2).

Можно предположить, что увеличение защитного действия ГА с повышением концентрации (рис. 1) связано с тем, что в процессе выдержки в коррозионной среде на поверхности стали происходит не только адсорбция ингибитора, но и модификация поверхности металла, приводящая к увеличению ее устойчивости. Предположительно, продуктами коррозии являются малорастворимые галлаты железа, образующиеся в результате взаимодействия гидроксосоединений железа с ГА. Очевидно, что указанное взаимодействие протекает со скоростью, не превышающей скорость коррозии металла. Это означает, что свободный металл не взаимодействует с ГА, и для образования пассивирующей пленки на металле в присутствии ГА необходима его частичная коррозия.

На рис. 1 показана графическая зависимость скорости коррозии от концентрации галлата аммония  $K = f(C(ГА))$ , из которой видно, что в большей части интервала изученных концентраций скорость коррозии линейно снижается с ростом концентрации ГА. Более резкое снижение скорости коррозии происходит при введении небольших добавок галлата аммония, однако граница между интервалами с различным наклоном функции  $K = f(C(ГА))$  меняется в зависимости от времени испытаний.

Таблица 2

Скорость коррозии стали Ст3 ( $K$ , г/м<sup>2</sup> ч)  
и защитное действие ингибитора ( $Z$ , %)  
в зависимости от концентрации ГА  
в 3,0%-ом растворе NaCl

а) продолжительность испытаний 7 суток = 168 ч

| $C$ галлата аммония, г/л | $K$ , г/м <sup>2</sup> ч | $Z$ , % | $y$  |
|--------------------------|--------------------------|---------|------|
| Фоновый раствор          | 0,053                    | –       | –    |
| 0,01                     | 0,0517                   | 2,45    | 1,03 |
| 0,1                      | 0,049                    | 6,40    | 1,07 |
| 0,5                      | 0,047                    | 11,3    | 1,12 |
| 1                        | 0,044                    | 16,4    | 1,19 |
| 2                        | 0,041                    | 22,6    | 1,29 |
| 4                        | 0,032                    | 39,6    | 1,65 |

б) продолжительность испытаний 14 суток = 336 ч

| $C$ галлата аммония, г/л | $K$ , г/м <sup>2</sup> ч | $Z$ , % | $y$  |
|--------------------------|--------------------------|---------|------|
| Фоновый раствор          | 0,049                    | –       | –    |
| 0,01                     | 0,0446                   | 9,0     | 1,1  |
| 0,1                      | 0,038                    | 22,0    | 1,28 |
| 0,5                      | 0,0336                   | 31,3    | 1,46 |
| 1                        | 0,029                    | 40,8    | 1,68 |
| 2                        | 0,0255                   | 47,9    | 1,92 |
| 4                        | 0,018                    | 63,0    | 2,72 |

Результаты коррозионных испытаний находят подтверждение и в электрохимических исследованиях (рис. 2). В присутствии ГА происходит облагораживание стационарного потенциала  $E_{ст.}$ : на 0,10, 0,13, 0,18 и 0,20 В при концентрации 0,01, 0,10, 1,00 и 2,00 г/л соответственно. Это свидетельствует о том, что в механизме торможения превалирует анодный контроль. На катодных поляризационных кривых наблюдаются короткие линейные участки, быстро переходящие в участки предельного тока, а на анодных кривых линейные участки имеют достаточно протяженный характер (рис. 2). Полученные данные говорят о том, что ГА действует преимущественно по блокировочному механизму, образуя на поверхности металла полимолекулярную адсорбционную пленку.

Полученные результаты показывают, что ГА обладает заметными, однако не очень высокими защитными свойствами, поэтому представляло интерес исследовать возможность их усиления с использованием смесей ГА с другими доступными ингибиторами коррозии железа. В данной работе мы исследовали ГА при совместном присутствии с уротропином, бурой, иодидом калия и дихроматом калия. Результаты представлены в табл. 3.

Можно видеть, что присутствие иодида калия в смеси с ГА снижает защитное действие последнего ( $Z = 46\%$  вместо  $63\%$  при  $C(ГА) = 4,0$  г/л). Это можно объяснить способностью иодидных ионов проникать через пассивирующую пленку на поверхности металла и дополнительно увеличивать отрицательный заряд поверхности, вызывая сдвиг потенциала в отрицательную сторону.

В смеси с бурой повышение концентрации галлата аммония приводит к уменьшению скорости коррозии, однако защитный эффект также меньше, чем в отсутствие буры.

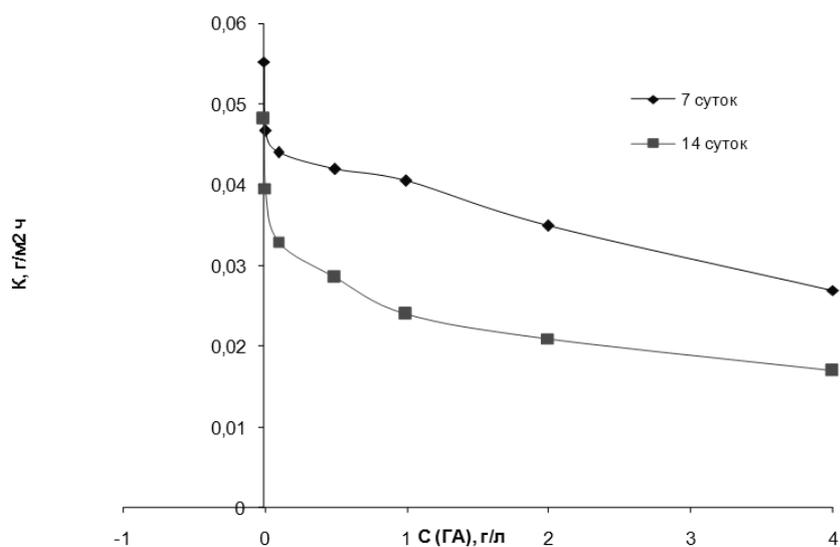


Рис. 1. Зависимость скорости коррозии стали Ст3 в 3%-ом растворе NaCl от концентрации ГА и продолжительности испытаний

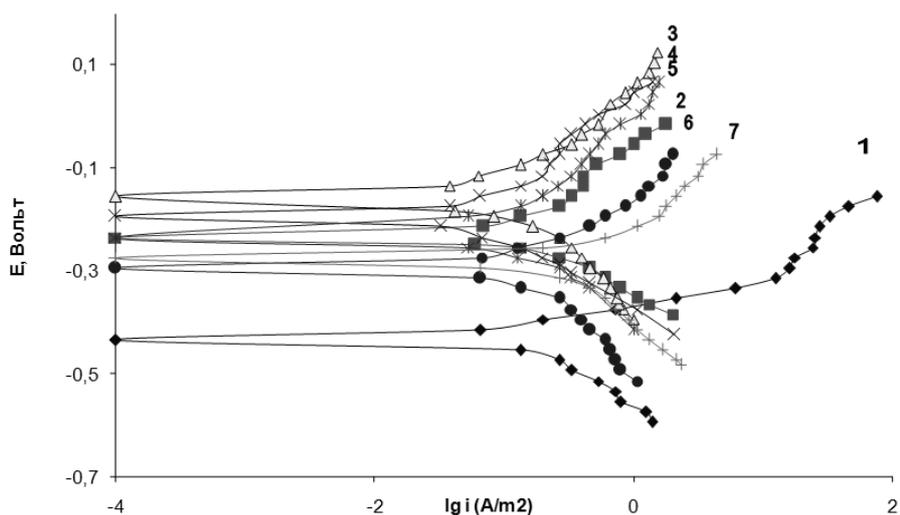


Рис. 2. Поляризационные кривые стали Ст3 в 3%-ом растворе NaCl (1) с добавками галлата аммония (г/л): 2 – 0,01; 3 – 0,1; 4 – 0,5; 5 – 1,0; 6 – 2,0; 7 – 4,0

Таблица 3

Влияние концентрации ГА при совместном присутствии с 1,0 г/л иодида калия, буры, уротропина и дихромата калия на скорость коррозии стали Ст3 ( $K$ , г/м<sup>2</sup> ч) и защитное действие ингибиторов ( $Z$ , %) в 3%-ом растворе NaCl. Продолжительность испытаний 14 суток

| С галлата аммония,<br>г/л | 3,0 % NaCl+1,0 г/л KI    |         | 3 % NaCl +<br>+ 1,0 г/л Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> |         | 3,0 % NaCl + 1,0 г/л уро-<br>тропина |         | 3,0 % NaCl +<br>+ 1,0 г/л K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> |         |
|---------------------------|--------------------------|---------|---|---------|--------------------------------------|---------|---|---------|
|                           | $K$ , г/м <sup>2</sup> ч | $Z$ , % | $K$ , г/м <sup>2</sup> ч  | $Z$ , % | $K$ , г/м <sup>2</sup> ч             | $Z$ , % | $K$ , г/м <sup>2</sup> ч  | $Z$ , % |
| –                         | 0,047                    | 4,0     | 0,042   | 13,9    | 0,034                                | 30,6    | 0,039   | 20,4    |
| 0,01                      | 0,043                    | 12,0    | 0,036   | 26,5    | 0,033                                | 32,6    | 0,035   | 28,5    |
| 0,1                       | 0,039                    | 19,4    | 0,033   | 32,5    | 0,029                                | 39,8    | 0,020   | 41,8    |
| 0,5                       | 0,037                    | 24,0    | 0,032   | 35,7    | 0,025                                | 48,9    | 0,025   | 49,0    |
| 1                         | 0,035                    | 28,6    | 0,029   | 41,0    | 0,019                                | 61,0    | 0,024   | 50,4    |
| 2                         | 0,032                    | 35,0    | 0,027   | 44,8    | 0,013                                | 73,5    | 0,018   | 64,0    |
| 4                         | 0,026                    | 46,0    | 0,025   | 48,9    | 0,0039                               | 92,0    | 0,016   | 67,0    |

Из табл. 3 видно, что с ростом концентрации ГА в смеси с 1,0 г/л  $K_2Cr_2O_7$  скорость коррозии также снижается. Максимального значения защитный эффект достигает в присутствии 4,0 г/л ГА ( $Z = 67\%$ ). Однако в целом присутствие дихромата калия в смеси с ГА приводит к незначительному росту  $Z$ .

При совместном присутствии галлата аммония с уротропином защитное действие ГА заметно усиливается, достигая при концентрации 4,0 г/л  $Z = 92\%$  (табл. 3). Таким образом, в смеси с уротропином проявляется синергический эффект действия двух ингибиторов [2, 3].

Поляризационные характеристики показывают, что стационарный потенциал железа  $E_{ст}$  в растворах с добавками ГА и уротропина смещается в положительную сторону. Это свидетельствует о том, что при совместном присутствии уротропин и ГА оказывают основное влияние на скорость анодного процесса, тормозя его, на анодных участках заметно снижение предельного тока при введении галлата аммония.

Таким образом, полученные результаты показывают, что ГА в нейтральных средах обладает заметным ингибирующим действием в отношении низколегированной стали. Его защитное действие заметно увеличивается с концентрацией в интервале 0,01–4,0 г/л (табл. 2).

Наибольший интерес представляет синергический эффект при совместном присутствии ГА с бурой и, в особенности, с уротропином (табл. 3), где  $Z$  достигает 92%. На основании полученных данных трудно судить о причинах синергизма, однако результаты свидетельствуют о перспективности и необходимости дальней-

ших исследований ингибирующих составов на основе галлата аммония.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Karrer P.* Курс органической химии. Л.: ГНТИХЛ, 1960. С. 1260.
2. *Цыганкова Л.Е., Вигдорович В.И., Поздняков А.П.* Введение в теорию коррозии металлов. Тамбов: Изд-во Тамб. гос. ун-та им. Г.Р. Державина, 2002.
3. *Цыганкова Л.Е., Вигдорович В.И., Поздняков А.П.* Ингибиторы коррозии металлов. Тамбов: Изд-во Тамб. гос. ун-та им. Г.Р. Державина, 2001.

Поступила в редакцию 5 октября 2008 г.

Gorelkin I.I., Hvorova L.A. Investigation of ammonium gallate as an inhibitor of steel corrosion in neutral electrolytes. Inhibiting effects of ammonium gallate in mixtures with potassium iodide, potassium dichromate, sodium tetraborate and urotropine are investigated with respect to mild steel in neutral solutions of NaCl.

Key words: inhibitor, corrosion, solutions of electrolytes, ammonium gallate, urotropin.

#### LITERATURE

1. *Karrer P.* Course of organic chemistry. L., 1960. P. 1260.
2. *Tsygankova L.E., Vigdorovich V.I., Pozdnyakov A.P.* Introduction in the theory of metal corrosion. Tambov: Publishing House of Tambov State University named after G.R. Derzhavin, 2002.
3. *Tsygankova L.E., Vigdorovich V.I., Pozdnyakov A.P.* Metal corrosion inhibitors. Tambov: Publishing House of Tambov State University named after G.R. Derzhavin, 2001.