

Секция 2. АНТИКОРРОЗИОННАЯ ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

УДК 620.197.3

ОБ ИНГИБИРОВАНИИ КОРРОЗИИ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ
В ФОСФОРНОКИСЛЫХ СРЕДАХ ПРОИЗВОДНЫМ ТРИАЗОЛА

© Я.Г. Авдеев, М.В. Тюрина, Ю.И. Кузнецов

Ключевые слова: кислотная коррозия; ингибиторы коррозии; фосфорная кислота; мягкая сталь; триазолы.
На основе ингибитора ИФХАН-92 и серусодержащих добавок разработаны эффективные смеси, защищающие низкоуглеродистую сталь в фосфорнокислых растворах в широком диапазоне концентраций кислоты (2,0 ÷ 8,0 М) и температур (0 ÷ 95 °С).

ВВЕДЕНИЕ

Растворы фосфорной кислоты, наряду с соляно- и серноокислыми растворами, используются для травления низкоуглеродистой стали с целью удаления окалина [1]. При этом скорость удаления окалина в фосфорной кислоте сопоставима с растворами HCl и существенно выше, чем в растворах H₂SO₄ [2]. В качестве ингибиторов коррозии стали в растворах H₃PO₄ рассматриваются соединения различных классов: четвертичные аммониевые соли [3], барбитураты [4], замещенный тиосемикарбазид [5], имидазол и его производные [6], замещенные триазолы [7], amino- и меркаптотриазолы [8], аллилтиомочевина [9], но лишь некоторые из них (триазолы и серусодержащие соединения) позволяют добиться высокой степени защиты: $Z > 90\%$. Перспективный способ повышения защитного действия ингибиторов кислотной коррозии в фосфорной кислоте – создание смесевых ингибиторов на их основе. В частности, добавки серусодержащих соединений позволяют использовать в таких средах промышленно выпускаемый ингибитор ПКУ [10].

На основе производного триазола – ИФХАН-92 нами разработаны эффективные ингибиторные смеси для защиты низкоуглеродистых сталей в растворах соляной [11], серной [12] и уксусной [13] кислот. Представлялось целесообразным на базе ингибитора ИФХАН-92 разработать состав для защиты низкоуглеродистой стали в фосфорнокислых растворах.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Скорость коррозии низкоуглеродистой стали Ст3 в растворах H₃PO₄ определяли по потере массы образцов (не менее трех образцов на точку) размером 50,0×20,0×1,5 мм из расчета 50 мл раствора кислоты на образец в диапазоне температур $t = 0 \div 95$ °С. Перед опытом образцы зачищали на абразивном круге (ISO 9001, зернистость 60) и обезжиривали ацетоном. Продолжительность опытов – 2 ч.

Эффективность ингибиторов оценивали по величинам коэффициента торможения $\gamma = k_0/k_{in}$ и степени защиты $Z = [(k_0 - k_{in})/k_0] \cdot 100\%$, где k_0 и k_{in} – скорость коррозии в фоновом растворе и в растворе с изучаемой добавкой.

Для приготовления растворов использовали H₃PO₄ (х.ч.) и дистиллированную воду. Базовая концентрация ИФХАН-92 индивидуальна и в смесях составляет $C_{ин} = 5,0$ мМ, добавок – 0,5 мМ. В качестве добавок, повышающих защитное действие ИФХАН-92, изучались: Na₂S, KCNS, диэтилдитиокарбамат натрия (ДЭДТК), 2-меркаптобензотриазол (каптакс), тиомочевина (ТМ), фенилтиомочевина (ФТМ), толилтиомочевина (ТТМ), дифенилтиомочевина (ДФТМ). Из-за низкой растворимости ИФХАН-92 и добавок (ДЭДТК, каптакс, ФТМ, ТТМ, ДФТМ) в растворах фосфорной кислоты их вводили в виде этанольного раствора, при этом концентрация этанола в травильном растворе не превышала 1,2 моль/л.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ
И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Коррозия стали Ст3 в растворах H₃PO₄ систематически растет с увеличением t и концентрации H₃PO₄, $C_{H_3PO_4}$ (табл. 1, 2). Повышение t на 95 °С в 2,0 М H₃PO₄ вызывает увеличение скорости коррозии стали, k_0 в 216 раз. При 60 °С переход от 1,0 к 8,0 М H₃PO₄ приводит к росту k_0 в 6,6 раза.

В 2,0 М H₃PO₄ ($t = 0 \div 95$ °С) добавка 5,0 мМ ИФХАН-92 слабо замедляет коррозию стали: $Z = 58,3 \div 83,9\%$. Повышение $C_{H_3PO_4}$ от 1,0 до 6,0 М ($t = 60$ °С) приводит к росту Z от 52,4 до 89,4 %. Переход к 8,0 М H₃PO₄ значительно повышает Z до 98,2 %.

Одним из путей повышения защитного действия триазолов в растворах минеральных и органических кислот является применение гидрофобных добавок [14]. В этом качестве были изучены анионноактивные (Na₂S, KCNS, ДЭДТК) и молекулярные добавки (каптакс, ТМ, ФТМ, ТТМ, ДФТМ) (рис. 1). При исследо-

Таблица 1

Скорости коррозии стали Ст3 ($\text{г}/(\text{м}^2\cdot\text{ч})$) в 2,0 М H_3PO_4 и коэффициенты торможения коррозии азотсодержащими соединениями и композициями на основе ИФХАН-92 при различных температурах

Ингибитор	k, γ	Температура, °С					
		0	25	40	60	80	95
–	k	2,4	5,8	20,2	37,9	141	518
5,0 мМ ИФХАН-92	γ	5,2	5,1	4,2	2,4	5,7	6,2
0,5 мМ Na_2S	γ	0,3	0,5	1,1	1,1	1,3	1,2
5,0 мМ ИФХАН-92 + 0,5 мМ Na_2S	γ	34,3	64,4	67,3	68,9	94,0	60,2
0,5 мМ КСНС	γ	0,89	0,88	1,2	1,2	1,8	1,6
5,0 мМ ИФХАН-92 + 0,5 мМ КСНС	γ	30,0	41,4	101	108	158	421
0,5 мМ каптакса	γ	5,7	3,8	2,7	0,87	0,97	1,9
5,0 мМ ИФХАН-92 + 0,5 мМ каптакса	γ	24,0	36,3	61,2	62,1	148	489

Таблица 2

Влияние концентрации H_3PO_4 на скорость коррозии Ст3 ($\text{г}/(\text{м}^2\cdot\text{ч})$) и коэффициенты торможения коррозии ингибитором ИФХАН-92 и композициями на его основе. $t = 60^\circ\text{C}$

Ингибитор	k, γ	Концентрация кислоты, М			
		1,0	4,0	6,0	8,0
–	k	29,0	68,2	126	192
5,0 мМ ИФХАН-92	γ	2,1	4,1	9,4	56,5
5,0 мМ ИФХАН-92 + 0,5 мМ КСНС	γ	87,9	145	168	192
5,0 мМ ИФХАН-92 + 0,5 мМ каптакс	γ	85,3	88,6	105	128

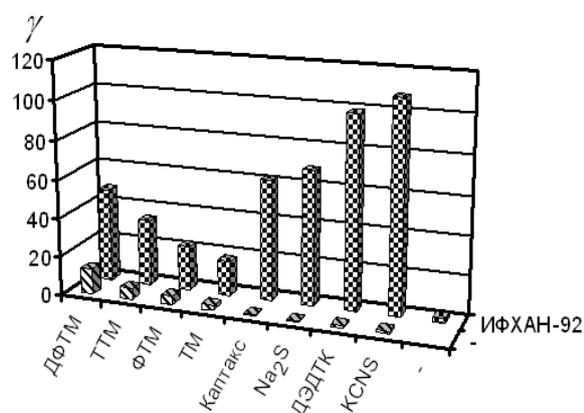


Рис. 1. Торможение коррозии стали Ст3 в 2,0 М H_3PO_4 ($t = 60^\circ\text{C}$) гидрофобными добавками (0,5 мМ) и их смесями с ИФХАН-92 (5,0 мМ)

ванной концентрации ДЭДТК и каптакс не являются ингибиторами коррозии стали ($\gamma = 0,98$ и $0,87$ соответственно). Слабое торможение коррозии наблюдается в присутствии Na_2S , КСНС, ТМ, ФТМ и ТТМ ($\gamma = 1,1, 1,2, 2,4, 4,5$ и $5,8$ соответственно). Лишь добавка ДФТМ способна существенно замедлить растворение стали ($\gamma = 13,3$).

Совместное применение ИФХАН-92 и серусодержащих анионных добавок (Na_2S , КСНС и ДЭДТК) позволяет защищать сталь в 2,0 М H_3PO_4 ($t = 60^\circ\text{C}$), обеспечивая $Z \geq 99,0\%$. Максимальную защиту дает

композиция, содержащая КСНС. Величина $\gamma_{\text{см}}$ для смеси ИФХАН-92 с КСНС в 1,7 раза выше, чем для самой эффективной смеси, содержащей молекулярную добавку, т. е. ИФХАН-92 с каптаксом.

Композиции ИФХАН-92 с молекулярными добавками при $t = 60^\circ\text{C}$ также существенно замедляют коррозию стали в 2,0 М H_3PO_4 : $Z = 94,4 \div 98,4\%$. В растворе, содержащем смесь ИФХАН-92 и каптакса, k стали в $1,3 \div 3,5$ раза ниже, чем в растворах, содержащих композиции ТМ и ее замещенных производных. Наблюдается снижение торможения коррозии стали смесями, содержащими замещенные ТМ, в ряду:

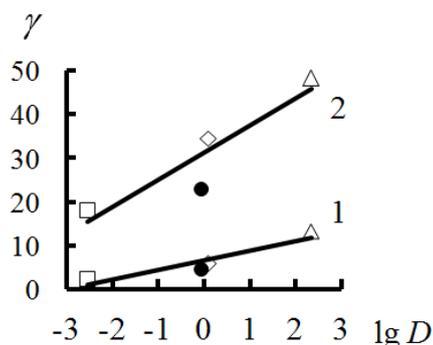


Рис. 2. Зависимость коэффициента торможения коррозии стали Ст3 в 2,0 М H_3PO_4 ($t = 60^\circ\text{C}$) производными ТМ (1) и их смесями с ИФХАН-92 (2) от логарифма распределения этих соединений в системе октанол/вода при рН 0. \square – ТМ; \bullet – ФТМ; \diamond – ТТМ; Δ – ДФТМ

Скорости коррозии стали Ст3 (г/(м²·ч)) и коэффициенты торможения коррозии в 2,0 М Н₃РO₄ композициями ИФХАН-92 с КСНС и каптаксом при различном времени экспозиции образцов. $t = 60$ °С

Ингибитор	Время экспозиции образцов, ч							
	0,5		1,0		4,0		6,0	
	k	γ	k	γ	k	γ	k	γ
–	82,3	–	52,5	–	45,6	–	51,3	–
5,0 мМ ИФХАН-92 + 0,5 мМ КСНС	1,40	58,8	0,70	75,0	0,23	198	0,22	233
5,0 мМ ИФХАН-92 + 0,5 мМ каптакса	2,00	41,2	1,00	52,5	0,36	127	0,25	205

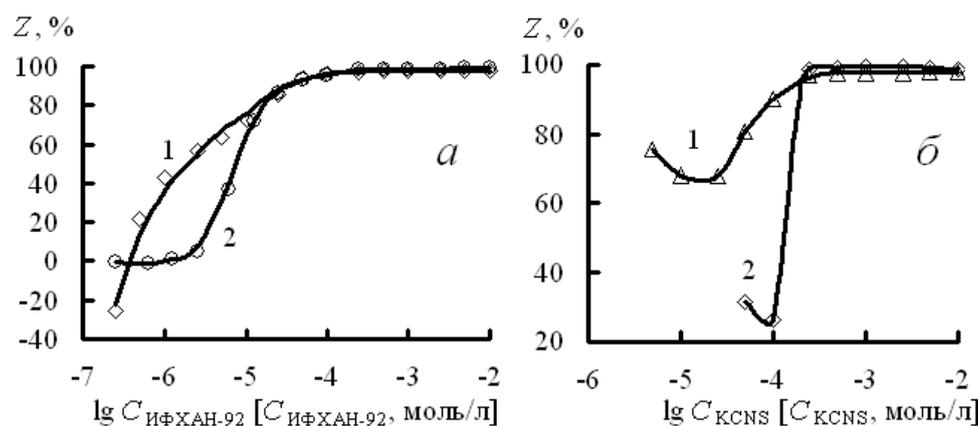


Рис. 3. Зависимость степени защиты композиции КСНС (0,5 мМ) с ИФХАН-92 от концентрации ИФХАН-92 (а) и композиции ИФХАН-92 (5,0 мМ) с КСНС от концентрации КСНС (б) для коррозии стали Ст3 в 2,0 М Н₃РO₄ при температуре: 1 – 25 °С; 2 – 60 °С

ДФТМ > ТТМ > ФТМ > ТМ, что можно объяснить уменьшением в этой последовательности гидрофобности молекул серосодержащих соединений. На это указывает корреляция между гидрофобностью этих соединений, характеризуемая логарифмом их распределения в системе октанол/вода и величиной коэффициента торможения коррозии стали как индивидуальными веществами, так и их смесями с ИФХАН-92 (рис. 2). Вероятно, гидрофобизация такими соединениями поверхности стали приводит к облегчению адсорбции на ней гидрофобного ингибитора ИФХАН-92 и, как следствие, усилению торможения коррозии. Чем более гидрофобно производное ТМ, тем оно сильнее преобразует поверхность металла и усиливает адсорбцию ИФХАН-92.

Дальнейшие исследования выполнялись для смесей 5,0 мМ ИФХАН-92 с 0,5 мМ Na₂S, КСНС и каптакса (табл. 1). В 2,0 М Н₃РO₄ в диапазоне $t = 0 \div 95$ °С эти смеси ИФХАН-92 обеспечивают $Z = 97,1 \div 98,9, 96,7 \div 99,8$ и $95,8 \div 99,8$ %, соответственно, несмотря на низкую эффективность в этих условиях их индивидуальных добавок: $Z_{\text{Na}_2\text{S}} \leq 23,1$ %, $Z_{\text{КСНС}} \leq 44,4$ % и $Z_{\text{капт}} \leq 82,5$ %. При $t \leq 40$ °С наиболее эффективна смесь ИФХАН-92 с Na₂S. В диапазоне $t = 0 \div 80$ °С k стали ингибиторной композиции, содержащей КСНС, в 1,1 ÷ 1,7 раза ниже, чем для смеси, содержащей каптакс. Только при $t = 95$ °С величина k стали в растворе, содержащем смесь ИФХАН-92 и КСНС, в 1,2 раза выше аналогичного раствора, содержащего каптакс. Для исследуемых смесей происходит рост $\gamma_{\text{см}}$ с повышением t . При повышении t на 95 °С $\gamma_{\text{см}}$ для композиции

ИФХАН-92 + КСНС возрастает в 14,0 раз, а для смеси ИФХАН-92 с каптаксом – в 20,4 раза. Для смеси ИФХАН-92 с Na₂S максимум защитного действия наблюдается при 80 °С. Причина этого, видимо, связана с тем, что в фосфорной кислоте Na₂S полностью превращается в H₂S, растворимость которого снижается с ростом t . Это приводит к выведению H₂S из коррозионной среды и, в конечном счете, к снижению эффективности композиции при $t > 80$ °С.

Композиции ИФХАН-92 защищают сталь в широком диапазоне концентрации кислоты ($C = 1,0 \div 8,0$ М): Z для смеси ИФХАН-92 с КСНС достигает $98,9 \div 99,5$ %, а с каптаксом – $98,8 \div 99,2$ % (табл. 2). Повышение $C_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ от 1,0 до 8,0 М приводит к росту $\gamma_{\text{см}}$ в 2,2 раза (ИФХАН-92 + КСНС) и в 1,5 раза для смеси ИФХАН-92 + каптакс. При всех исследованных $C_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ наиболее эффективна композиция ИФХАН-92 с КСНС.

Коррозия стали в 2,0 М Н₃РO₄ ($t = 60$ °С) в течение первых 2 ч замедляется во времени, после чего происходит ее рост (табл. 3). В растворе, содержащем смеси ИФХАН-92, средняя k стали с увеличением продолжительности коррозионных исследований снижается, что обеспечивает за 6 ч испытаний $Z = 99,6$ % (ИФХАН-92 + КСНС) и $Z = 99,5$ % (ИФХАН-92 + каптакс), против $Z = 98,3$ и $97,6$ %, соответственно, по данным за 0,5 ч испытаний.

Для смеси ИФХАН-92 и КСНС при фиксированной $C_{\text{КСНС}} = 0,5$ мМ наблюдается S-образный характер зависимости $Z_{\text{см}}$ от концентрации ИФХАН-92 (рис. 3а). Величина $Z \geq 90$ % достигается при $C_{\text{ИФХАН-92}} \geq 0,05$ мМ (25 и 60 °С), что, судя по характеру эксперименталь-

ных зависимостей $Z_{\text{см}} - C_{\text{ИФХАН-92}}$ соответствует области предельного заполнения поверхности металла ингибитором. Для той же смеси при $C_{\text{ИФХАН-92}} = 5,0$ мМ также наблюдается S-образный характер зависимости $Z_{\text{см}}$ от C_{KCNS} (рис. 3б). Такая композиция теряет свою эффективность при $C_{\text{KCNS}} < 0,25$ мМ. При $t = 60$ °С максимум защитного действия смеси 5,0 мМ ИФХАН-92 и KCNS наблюдается при $C_{\text{KCNS}} = 1,0$ мМ ($\gamma = 128$). Дальнейшее увеличение C_{KCNS} снижает $\gamma_{\text{см}}$. Например, $\gamma_{\text{см}}$ для композиции 5,0 мМ ИФХАН-92 + 10,0 мМ KCNS в 1,7 раза ниже.

Выполненные исследования показали, что защитное действие ИФХАН-92 в фосфорнокислых растворах проявляется в присутствии малых добавок серусодержащих соединений. Видимо, такие соединения (преимущественно анионные добавки) прочно сорбируются на поверхности стали, что приводит к перезарядке положительно заряженной поверхности металла и облегчает адсорбцию ингибитора ИФХАН-92, существующего в катионной форме. Кроме этого, серусодержащие добавки молекулярной природы, сорбируясь на поверхности стали, гидрофобизируют ее, что также облегчает адсорбцию относительно гидрофобных частиц ингибитора ИФХАН-92.

ВЫВОДЫ

1. Ингибитор кислотной коррозии металлов ИФХАН-92 в смесях с серусодержащими добавками анионной и молекулярной природы может успешно применяться для защиты низкоуглеродистой стали в растворах H_3PO_4 . Среди исследованных композиций ингибиторов максимальное торможение коррозии обеспечивают смеси ИФХАН-92 с серусодержащими анионами.

2. На примере смесей ИФХАН-92 с KCNS и каптаксом показана возможность эффективно защищать низкоуглеродистую сталь в фосфорнокислых растворах в широком диапазоне концентраций кислоты ($2,0 \div 8,0$ М) и температур ($0 \div 95$ °С).

ЛИТЕРАТУРА

1. Ямпольский А.М. Травление металлов. М.: Металлургия, 1980. С. 23-24.
2. Афанасьев А.С., Мальцева Т.В. Исследование травящей способности кислот HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 и их смесей // Травление и

обезжиривание труб из сталей и сплавов: материалы науч.-тех. семинара по травлению и обезжириванию труб из сталей и сплавов. М.: Металлургия, 1967. С. 59-63.

3. Li X., Deng S., Fu H. Benzyltrimethylammonium iodide as a corrosion inhibitor for steel in phosphoric acid produced by dihydrate wet method process // Corrosion Science. 2011. V. 53. P. 664-670.
4. Ozcan M., Solmaz R., Kardas G., Dehri I. Adsorption properties of barbiturates as green corrosion inhibitors on mild steel in phosphoric acid // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2008. V. 325. P. 57-63.
5. Poornima T., Nayak Ja., Nityananda Shetty A. Effect of 4-(N,N-diethylamino)benzaldehyde thiosemicarbazone on the corrosion of aged 18 Ni 250 grade maraging steel in phosphoric acid solution // Corrosion Science. 2011. V. 53. P. 3688-3696.
6. Ghanbari A., Atar M.M., Mahdavian M. Corrosion inhibition performance of three imidazole on mild steel in 1M phosphoric acid // Materials Chemistry and Physics. 2010. V. 124. P. 1205-1209.
7. Wang L. Inhibition of mild steel corrosion in phosphoric acid solution by triazole derivatives // Corrosion Science. 2006. V. 48. P. 608-616.
8. Doner A., Solmaz R., Ozcan M., Kardas G. Experimental and theoretical studies of thiazoles as corrosion inhibitors for mild steel in sulphuric acid solution // Corrosion Science. 2011. V. 53. P. 2902-2913.
9. Li X., Deng S., Fu H. Allyl thiourea as a corrosion inhibitor for cold rolled steel in H_3PO_4 solution // Corrosion Science. 2012. V. 54. P. 280-288.
10. Иванов Е.С. Ингибиторы коррозии металлов в кислых средах. Справочник. М.: Металлургия, 1986. С. 152-153.
11. Авдеев Я.Г., Лучкин А.Ю., Кузнецов Ю.И., Горичев И.Г., Тюркина М.В. Защита низкоуглеродистой стали в серно-кислых растворах от высокотемпературной коррозии (до 200 °С) // Коррозия: материалы, защита. М., 2011. № 8. С. 20-26.
12. Авдеев Я.Г., Лучкин А.Ю., Кузнецов Ю.И., Горичев И.Г., Тюркина М.В. Защита низкоуглеродистой стали в солянокислых растворах в условиях высокотемпературной коррозии (до 160 °С) // Коррозия: материалы, защита. М., 2011. № 10. С. 26-31.
13. Авдеев Я.Г., Кузнецов Ю.И., Тюркина М.В. Об ингибировании коррозии низкоуглеродистой стали в горячих растворах органических кислот // Коррозия: материалы, защита. М., 2012. № 3. С. 24-28.
14. Авдеев Я.Г., Кузнецов Ю.И. Физико-химические аспекты ингибирования кислотной коррозии металлов ненасыщенными органическими соединениями // Успехи химии. М., 2012. Т. 81. № 12. С. 1133-1145.

Поступила в редакцию 15 мая 2013 г.

Avdeyev Y.G., Tyurina M.V., Kuznetsov Y.I. INHIBITION OF CORROSION OF MILD STEEL IN SOLUTIONS OF CITRIC ACID BY TRIAZOLE DERIVATIVE

The effective mixes on the basis of inhibitor IFHAN-92 and sulfur-containing additives which protecting the mild steel in the solutions of phosphoric acid in a wide range of concentration of acid ($2,0 \div 8,0$ M) and temperatures ($0 \div 95$ °С) are developed.

Key words: acid corrosion; corrosion inhibitors; phosphoric acid; mild steel; triazoles.