

УДК 620.197.3

ОБ ИНГИБИРОВАНИИ КОРРОЗИИ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В ЛИМОННОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ

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

Ключевые слова: кислотная коррозия; ингибиторы коррозии; лимонная кислота; триазолы.

На основе ингибитора ИФХАН-92 и KCNS разработана эффективная смесь для защиты низкоуглеродистой стали в горячих растворах лимонной кислоты. Предложенная композиция замедляет коррозию стали в этих растворах в широком диапазоне их концентраций (0,25 ÷ 2,0 М) и температур (20 ÷ 95 °С). Причина эффективного торможения коррозии стали исследуемой смесью – сильное замедление обеих электродных реакций металла.

ВВЕДЕНИЕ

Химическую отмывку теплоэнергетического оборудования растворами лимонной кислоты ($C_6H_8O_7$) проводят перед пуском (предпусковая очистка) для удаления продуктов коррозии, окалина и других загрязнений и в процессе эксплуатации (эксплуатационные промывки) для удаления железокислотных и карбонатных (накипь) отложений [1–3]. Эти растворы обладают низкой агрессивностью в отношении стального оборудования, хорошо удаляют, в т. ч. за счет комплексообразующих свойств, прокатную окалину, отложения магнетита и накипь. Довольно часто обработку цитратными растворами проводят при температурах (t), близких к 100 °С. Растворы других органических кислот (адипиновая, малеиновая, щавелевая, янтарная) менее эффективны при отмывке теплоэнергетического оборудования, чем лимоннокислые. Для замедления коррозии сталей в лимоннокислых растворах рекомендуются добавки смесей, содержащих токсичные производные пиридина – катапин К и ингибитор И-1-А [1], бензотриазол [4], коричневый альдегид [5], различные растительные экстракты [6–8]. При этом бензотриазол, коричневый альдегид и растительные экстракты не позволяют получить степень защиты металла $Z > 90$ %. В последнее время большое значение для защиты металлов и сплавов в растворах минеральных и органических кислот приобретают производные 1,2,4-триазола [9]. Разработанный нами ингибитор этого класса ИФХАН-92 позволяет защищать низкоуглеродистую сталь в минеральных кислотах [10–11], а также уксусно- и муравьинокислых средах [12]. Существенным достоинством ИФХАН-92 является его стабильность в горячих кислых растворах.

Представляется целесообразным на основе замеченного триазола – ИФХАН-92 разработать ингибитор для защиты низкоуглеродистой стали в горячих растворах лимонной кислоты (до 95 °С).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Скорость коррозии низкоуглеродистой стали Ст3 в растворах $C_6H_8O_7$ определяли по потере массы образцов (не менее трех образцов на точку) размером

50×20×1,5 мм из расчета 30 мл раствора кислоты на образец. 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 количественной оценки влияния компонентов ингибирующей смеси на эффективность защиты стали рассчитывали коэффициенты взаимовлияния:

$$K_m = \frac{\gamma_{mix}}{\prod_{i=1}^m \gamma_i},$$

где γ_{mix} – коэффициент торможения коррозии смесью ингибиторов; $\prod_{i=1}^m \gamma_i$ – произведение коэффициентов

торможения коррозии индивидуальными компонентами смеси. Если $K_m < 1$, защитный эффект компонентов ингибитора взаимно ослабляется, при $K_m = 1$ он носит аддитивный характер, и лишь при $K_m > 1$ следует сделать вывод о его взаимном усилении компонентами ингибиторной смеси.

Для приготовления растворов использовали моногидрат лимонной кислоты (х.ч.) и дистиллированную воду. В качестве добавки к ИФХАН-92 исследовали KCNS (х.ч.). Из-за низкой растворимости ИФХАН-92 в растворах $C_6H_8O_7$ вводили в виде этанольного раствора, при этом концентрация этанола в травильном растворе составляла 0,24 моль/л.

Электрохимические измерения проводили на цилиндрическом электроде из стали Ст3 (0,72 см²) в деаэрированных аргонном 2,0 М $C_6H_8O_7$ при $t = 95$ °С. Потенциалы стального электрода измеряли относительно хлоридсеребряного электрода и пересчитывали на нормальную водородную шкалу. Предварительно зачищенный и обезжиренный ацетоном электрод выдерживали 30 мин. в исследуемом растворе, а затем снимали последовательно кривые анодной и катодной

Таблица 1

Скорости коррозии ($\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$) и коэффициенты торможения коррозии стали Ст3 в растворах лимонной кислоты

Ингибитор	Концентрация кислоты							
	0,25 М		0,50 М		1,0 М		2,0 М	
	k	γ	k	γ	k	γ	k	γ
20 °С								
–	1,93	–	1,95	–	1,98	–	2,01	–
5,0 мМ ИФХАН-92	1,32	1,5	1,35	1,4	1,37	1,4	1,41	1,4
5,0 мМ КСНС	1,96	0,98	2,01	0,97	2,15	0,92	2,21	0,91
4,5 мМ ИФХАН-92 + 0,5 мМ КСНС	0,049	39,4	0,054	36,1	0,068	29,1	0,071	28,3
40 °С								
–	4,82	–	5,22	–	6,14	–	6,26	–
5,0 мМ ИФХАН-92	3,51	1,4	3,56	1,5	3,64	1,7	3,70	1,7
5,0 мМ КСНС	8,83	0,55	9,20	0,57	10,7	0,57	11,0	0,57
4,5 мМ ИФХАН-92 + 0,5 мМ КСНС	0,21	23,0	0,23	22,7	0,27	22,7	0,29	21,6
60 °С								
–	15,1	–	17,6	–	19,5	–	22,5	–
5,0 мМ ИФХАН-92	8,09	1,9	8,43	2,1	9,02	2,2	9,53	2,4
5,0 мМ КСНС	17,3	0,87	18,3	0,96	19,2	1,0	20,3	1,1
4,5 мМ ИФХАН-92 + 0,5 мМ КСНС	0,29	52,1	0,30	58,7	0,33	59,1	0,35	64,3
80 °С								
–	30,3	–	39,7	–	45,2	–	52,5	–
5,0 мМ ИФХАН-92	15,7	1,9	16,7	2,4	17,3	2,6	16,1	3,3
5,0 мМ КСНС	34,9	0,87	40,5	0,98	44,5	1,0	44,4	1,2
4,5 мМ ИФХАН-92 + 0,5 мМ КСНС	0,34	89,1	0,35	113	0,38	119	0,40	131
95 °С								
–	57,4	–	66,6	–	90,6	–	106	–
5,0 мМ ИФХАН-92	24,1	2,4	26,9	2,5	30,8	2,9	34,6	3,1
5,0 мМ КСНС	62,1	0,92	70,4	0,95	78,8	1,1	85,0	1,2
4,5 мМ ИФХАН-92 + 0,5 мМ КСНС	0,43	133	0,50	133	0,55	165	0,57	185

поляризации при помощи потенциостата IPC-PRO FM со скоростью динамического сканирования потенциала 0,0005 В/с.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Коррозия стали Ст3 в растворах 0,25 ÷ 2,0 М $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ при температуре $t = 20 \div 95$ °С протекает с относительно невысокой скоростью не более 106 $\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ (табл. 1). Коррозия стали ускоряется с повышением в растворе концентрации $\text{C}_{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7}$ и t , что качественно согласуется с данными авторов [3] по изучению кинетики растворения низкоуглеродистых сталей в лимоннокислых растворах.

Добавка 5,0 мМ ИФХАН-92 к растворам 0,25 ÷ 2,0 М $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ слабо снижает k стали: $Z_{\text{ИФХАН-92}} = 29 \div 70$ %. Одним из путей повышения ингибиторного действия ИФХАН-92 в растворах минеральных кислот является применение гидрофобных добавок, среди которых выделяется КСНС, успешно применявшаяся нами для защиты стали в фосфорнокислых средах [13]. Сама такая добавка либо стимулирует коррозию стали, либо слабо тормозит ее, обеспечивая $Z \leq 17$ %. Максимальное стимулирующее действие добавки проявляется при $t = 40$ °С.

В присутствии 4,5 мМ ИФХАН-92 + 0,5 мМ КСНС в растворах $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ существенно замедляет коррозию стали: $Z = 96 \div 99$ %. При этом скорость коррозии ста-

ли в ингибированных такой смесью растворах кислоты не превышала 0,57 $\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$. При $t > 40$ °С значения γ смеси ингибиторов систематически растут с увеличением t . Важно отметить, что в исследованном диапазоне t температурный максимум ингибиторной эффективности композиции ИФХАН-92 и КСНС не был достигнут. Повышение t на 75 °С увеличивает γ в 3,4 ÷ 6,5 раза. Защитное действие композиции при $t = 20 \div 40$ °С снижается с ростом $\text{C}_{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7}$, при более высоких t , напротив, растет.

Композиция ИФХАН-92 и КСНС проявляет синергизм действия компонентов, причем величины K_m имеют достаточно высокие значения (табл. 2). Он усиливается при увеличении t , но снижается с повышением $\text{C}_{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7}$.

Таблица 2

Коэффициенты взаимовлияния компонентов смеси 4,5 мМ ИФХАН-92 и 0,5 мМ КСНС при коррозии стали Ст3 в растворах лимонной кислоты

t , °С	Концентрация кислоты			
	0,25 М	0,5 М	1,0 М	2,0 М
20	27	27	23	22
40	30	27	23	22
60	32	29	27	24
80	54	48	46	33
95	60	56	52	50

Скорости коррозии стали Ст3 ($\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$) и коэффициенты торможения коррозии в 2,0 М лимонной кислоте, ингибированной композицией 4,5 мМ ИФХАН-92 и 0,5 мМ КСНС, при различном времени экспозиции образцов. $t = 20^\circ\text{C}$

Ингибитор	k, γ	Время экспозиции образцов, ч								
		0,5	1,0	2	4	10	24	48	96	144
–	k	3,32	2,96	2,01	1,42	0,79	0,48	0,34	0,29	0,23
ИФХАН-92 + КСНС	k	0,10	0,09	0,071	0,051	0,029	0,018	0,013	0,012	0,013
	γ	33,2	32,9	28,3	27,8	27,2	26,7	26,2	24,2	17,7

Исследуемая ингибиторная композиция сохраняет защитное действие в лимоннокислых растворах в течение, как минимум, 6 суток (табл. 3). За это время скорость коррозии в фоновом растворе снижается в 14,4 раза, а в присутствии 4,5 мМ ИФХАН-92 + 0,5 мМ КСНС несколько ниже – в 7,7 раза. Заметное снижение величины γ ингибиторной смеси наблюдается только на 6 сутки 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. 1). Величина $Z \geq 90\%$ достигается при $C_{\text{ИФХАН-92}} \geq 0,1$ мМ, что, судя по характеру экспериментальных зависимостей $Z_{\text{см}} - C_{\text{ИФХАН-92}}$, соответствует области предельного заполнения поверхности металла ингибитором. При $C_{\text{ИФХАН-92}} < 0,01$ мМ композиция утрачивает защитное действие и может стимулировать коррозию. Природа стимулирующего действия низких $C_{\text{ИФХАН-92}}$ на коррозию металла в кислотах обсуждалась нами ранее [14] и, вероятнее всего, связана с ослаблением этим ингибитором поверхностного натяжения раствора, что облегчает удаление пузырьков водорода с поверхности металла.

Для той же смеси при $C_{\text{ИФХАН-92}} = 5,0$ мМ также наблюдается S-образный характер зависимости $Z_{\text{см}}$ от $C_{\text{КСНС}}$ (рис. 2). Такая композиция теряет свою эффективность при $C_{\text{КСНС}} < 0,05$ мМ в сравнении с 5,0 мМ ИФХАН-92. Максимум защитного действия смеси 5,0 мМ ИФХАН-92 и КСНС наблюдается при $C_{\text{КСНС}} = 0,25$ мМ ($\gamma = 98$). Дальнейшее увеличение $C_{\text{КСНС}}$ снижает γ . Например, $\gamma_{\text{см}}$ для композиции 5,0 мМ ИФХАН-92 + 10,0 мМ КСНС в 1,6 раза ниже.

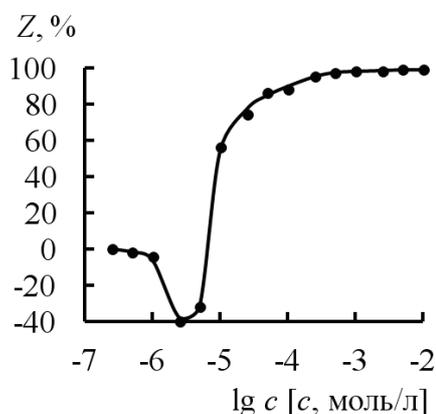


Рис. 1. Зависимость степени защиты композиции ИФХАН-92 и КСНС (0,5 мМ) от концентрации ИФХАН-92 для коррозии стали Ст3 в 2,0 М $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ при 60°C

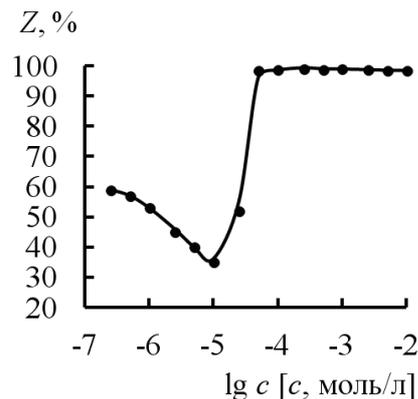


Рис. 2. Зависимость степени защиты композиции ИФХАН-92 (5,0 мМ) и КСНС от концентрации КСНС для коррозии стали Ст3 в 2,0 М $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ при 60°C

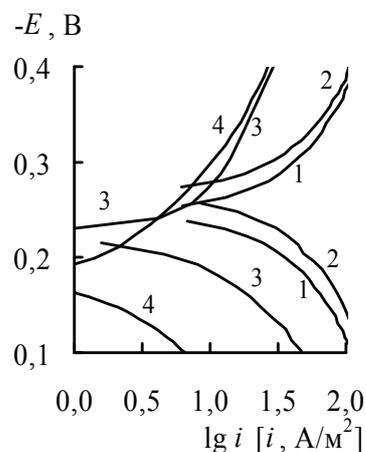


Рис. 3. Поляризационные кривые стали Ст3 в 2,0 М $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (1) в присутствии: 2 – 5,0 мМ КСНС; 3 – 5,0 мМ ИФХАН-92; 4 – 4,5 мМ ИФХАН-92 + 0,5 мМ КСНС. $t = 95^\circ\text{C}$

Электрохимические исследования, выполненные на стали в 2,0 М $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ($t = 95^\circ\text{C}$), показали, что введение в раствор добавки 5,0 мМ КСНС несколько замедляет катодную реакцию стали и тормозит преимущественно анодный процесс. Существенно более сильное увеличение $E_{\text{кор}}$, а также торможение катодной и, особенно,

анодной реакции обеспечивает использование смеси 4,5 мМ ИФХАН-92 + 0,5 мМ KCNS. Таким образом, причиной более эффективного торможения коррозии стали в растворах $C_6H_8O_7$ композицией ИФХАН-92 и KCNS является более сильное замедление такой смеси электродных реакций металла в сравнении с самими компонентами смеси.

ВЫВОДЫ

1. Ингибитор кислотной коррозии металлов ИФХАН-92 в смеси с добавкой KCNS может успешно применяться для защиты низкоуглеродистой стали в растворах лимонной кислоты в широком диапазоне ее концентраций (0,25 ÷ 2,0 М) и температур (20 ÷ 95 °С), в течение продолжительного времени.

2. Причиной эффективного торможения коррозии стали в лимоннокислых растворах композицией ИФХАН-92 и KCNS является сильное замедление этой смесью обоих электродных реакций металла.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванов Е.С. Ингибиторы коррозии металлов в кислых средах. Справочник. М.: Металлургия, 1986. С. 112-118.
2. Розенфельд И.Л. Ингибиторы коррозии. М.: Химия, 1977. С. 235-242.
3. Фатеев В.Д., Ключников Н.Г. Изучение растворения котельных сталей и окислов железа в растворах лимонной кислоты // Ингибиторы коррозии металлов. М.: Судостроение, 1965. С. 192-209.
4. Matheswaran P., Ramasamy A.K. Influence of Benzotriazole on Corrosion Inhibition of Mild Steel in Citric Acid Medium // E-Journal of Chemistry. 2010. V. 7 (3). P. 1090-1094.
5. Sathiya Priya A.R., Muralidharan S., Velmurugan S., Venkatachari G. Corrosion inhibitor for the chemical decontamination of primary coolant systems of nuclear power plants // Materials Chemistry and Physics. 2008. V. 110. P. 269-275.
6. Matheswaran P., Ramasamy A.K. Corrosion Inhibition of Mild Steel in Citric Acid by Aqueous Extract of Piper Nigrum L. // E-Journal of Chemistry. 2012. V. 9 (1). P. 75-78.

7. Alka Singh, Kalpana S. Inhibition of the Corrosion of Iron in Citric acid solutions by Aqueous extract of Fenugreek seeds // Ultra Chemistry. India, Bhopal, 2012. V. 8 (2). P. 175-179.
8. Anand B., Balasubramanian V. Corrosion Behaviour of Mild Steel in Acidic Medium in Presence of Aqueous Extract of Allamanda Blanchetii // E-Journal of Chemistry. 2011. V. 8 (1). P. 226-230.
9. 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.
10. 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.
11. Авдеев Я.Г., Лучкин А.Ю., Кузнецов Ю.И., Горичев И.Г., Тюркина М.В. Защита низкоуглеродистой стали в серно-кислых растворах в условиях высокотемпературной коррозии (до 160 °С) // Коррозия: материалы, защита. М., 2011. № 10. С. 26-31.
12. 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.
13. Авдеев Я.Г., Кузнецов Ю.И., Тюркина М.В. Защита низкоуглеродистой стали в растворах фосфорной кислоты ингибитором ИФХАН-92. Ч. 1 // Коррозия: материалы, защита. М., 2012. № 5. С. 22-26.
14. Авдеев Я.Г., Белинский П.А., Кузнецов Ю.И., Зель О.О. Защита стали от серно-кислотной коррозии ингибитором ИФХАН-92 // Коррозия: материалы, защита. М., 2008. № 8. С. 16-21.

Поступила в редакцию 15 мая 2013 г.

Avdeyev Y.G., Tyurina M.V., Luchkin A.Y., Kuznetsov Y.I. INHIBITION OF CORROSION OF MILD STEEL IN SOLUTIONS OF CITRIC ACID

On the basis of inhibitor IFHAN-92 and KCNS an effective mixture was developed for the protection of mild steel in hot solutions of citric acid. The proposed mixture protects the steel in solutions of citric acids in a wide range of concentrations (0.25 ÷ 2.0 M) and temperature (20 ÷ 95 °С). Effective inhibition of steel corrosion with the mixture of IFHAN-92 and KCNS is due to the strong retardation of both electrode reactions on metal.

Key words: acid corrosion; corrosion inhibitors; citric acid; triazoles.

УДК 620.197.3

МОДИФИКАЦИЯ ДИМЕГИНОМ ПОВЕРХНОСТИ ЖЕЛЕЗА И МЕДИ ДЛЯ ПОСЛЕДУЮЩЕЙ АДСОРБЦИИ НА НЕЙ 1,2,3-БЕНЗОТРИАЗОЛА

© М.О. Агафонкина, Ю.И. Кузнецов, Н.П. Андреева

Ключевые слова: эллипсометрия; пассивность; медь; порфирин; 1,2,3-бензотриазол.

Небольшие добавки димегина (до 30 мкмоль/л) способствуют пассивации железа и меди в нейтральном боратном буфере и препятствуют локальной депассивации. Модифицирование димегином в небольшом количестве поверхности меди и железа улучшает адсорбцию на ней 1,2,3-бензотриазола и повышает ($-\Delta G_a^0$) с 19,2 до 63,4 кДж/моль.

Ультратонкие (наноразмерные) слои, формируемые на поверхности металлов органическими соединениями, с успехом применяются для борьбы с коррозией. Во многих случаях они обеспечивают стабильное пассивное состояние металла, способное защитить его от коррозии во влажной атмосфере или других агрессивных средах [1–2].

Кроме того, как показано ранее [2–4], одним из эффективных способов увеличения адсорбции ингибитора может быть ее реализация не на металле, а на предварительно адсорбированном слое другого хемосорбированного карбоксилата. Последовательно адсорбируя органические анионы на металлах, можно увеличить их энергию адсорбции и, соответственно, повысить за-