

УДК 620.193

ЗАЩИТНАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИНГИБИРОВАННЫХ МАСЛЯНЫХ ПЛЕНОК ПРИ КОРРОЗИИ УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В РАСТВОРАХ NaCl С ОЦЕНКОЙ ВКЛАДОВ ИХ КОМПОНЕНТОВ

© П.Н. Бернацкий, Н.В. Шель, В.И. Вигдорович, Л.Е. Цыганкова, А.Ю. Котина

Ключевые слова: сталь; раствор хлорида натрия; коррозия; масло; пленка; ингибитор; эффективность; компонент; парциальный вклад.

Методом поляризационного сопротивления изучена защитная эффективность тонких пленок на основе товарного и отработанного синтетического масла и эмульгина при коррозии углеродистой стали в 0,5 М растворе NaCl. Оценены ее скорость и парциальные вклады в защитную способность поверхностных оксидных образований, растворителя-основы и ингибитора в различные моменты времени от начала процесса до достижения стационарного или близкого к нему состояния в предположении их аддитивного действия.

ВВЕДЕНИЕ

Ранее [1–2] предложена методика оценки вкладов компонентов защитной системы, далее «система», в суммарную защитную эффективность в условиях сероводородной коррозии стали. В основу метода положены данные коррозионных испытаний, полученных посредством метода поляризационного сопротивления, позволяющего оценить суммарную скорость коррозии в любой фиксированный момент времени от начала воздействия среды. Получив соответствующие данные, характеризующие кинетику процесса коррозии стали в неингибированной и ингибированной среде, можно оценить к любому моменту времени суммарную величину защитного действия и вклады каждого из компонентов системы.

Достоинствами метода являются:

- простота оценки вкладов компонентов защитной системы;
- возможность применять развитый подход не только к активно растворяющимся металлам [1], но и при их ионизации в пассивном [2] состоянии;
- возможность использовать любой способ, позволяющий фиксировать скорость коррозии к конкретному моменту времени от начала процесса и оценивать защитную эффективность самопроизвольно формирующихся защитных пленок независимо от их природы (полисульфидные, карбонатные, меднохлористые и др.). По существу, единственным требованием к пленке должна быть ее достаточная пористость, что согласуется с представлениями [3], позволяющая обеспечить необходимую ионную проводимость за счет электропроводности электролита в порах, образование двойного электрического слоя на границе металл/раствор и возможность измерения собственного потенциала электрода (в отсутствие вклада его омической составляющей);
- особую ценность метод представляет для оценки вкладов искусственно создаваемых ингибированных масляных пленок. В них ингибитор равномерно распределен в объеме защиты пленки, толщина которой

легко задается и не изменяется во времени, а ее компоненты практически нерастворимы в жидкой фазе.

Недостаток предложенного метода в следующем:

- учитываются только аддитивные вклады компонентов системы без их возможного синергетического или антагонистического взаимовлияния. По существу, формально принимается, что формируются самостоятельные слои защитной поверхностной пленки продуктов коррозии и ингибитора. Между тем очевидно, что подобная барьерная пленка нарастает во времени в присутствии ингибитора, который, адсорбируясь на ней, зарабатывается во всем объеме. Таким образом, не учитывается возможная планарность возникающих образований [4–5];

– поверхностная пленка продуктов коррозии способна в свою очередь частично растворяться в коррозионной среде, причем вполне вероятно, что скорость этого процесса в свою очередь зависит от степени заполнения ее поверхности ингибитором, природы и энергии возникающих связей;

– в отсутствие гидратообразования, ведущего к появлению $\text{Fe}(\text{OH})_2$, ионы Fe^{2+} могут переходить в коррозионную среду не только в процессе растворения поверхностной пленки, но и проходя через существующие в ней поры, заполненные жидкой фазой (ЖФ). Наличие ЖФ в пленке несомненно, т. к. в противном случае наличие пленки должно резко снижать ионную проводимость на межфазной границе металл/среда и вести к существенному возрастанию омической составляющей потенциала. В пределе это вообще должно привести к разрыву цепи в поляризующей ветви и в цепочке «рабочий электрод – электрод сравнения»;

– старение образующейся фазовой защитной пленки способствует образованию трещин и ее частичному разрушению во времени.

Имея в виду указанные недостатки, авторы [6] предложили модифицированный метод, учитывающий уменьшение толщины самопроизвольно формирующейся защитной полисульфидной пленки в результате присутствия ингибитора и пропорциональное снижение ее защитных свойств. Этот метод приводит к иным

соотношениям величин парциальных вкладов компонентов защитной системы по сравнению с подходом [1]. Однако он также не учитывает в явном виде синергетическое или антагонистическое влияние компонентов защитной системы и возможные фазовые изменения. Кроме того, нет оснований считать, что защитная эффективность пленки пропорциональна ее толщине. Накапливающиеся со временем внутренние напряжения различны по интенсивности в различных слоях пленки, неодинаково удаленных от матрицы. И, следовательно, даже существенное развитие внутренних напряжений не может быть в наибольшей степени ответственно за защитную эффективность пленки. Тем не менее развиваемый авторами [6] метод представляет значительный интерес.

Иной подход представлен в [7], где предложено рассматривать не суммирование вкладов защитных эффектов Z_i в ее интегральную эффективность:

$$Z_{\Sigma} = \sum_{i=1}^n Z_i,$$

а произведение их коэффициентов торможения γ_i :

$$\gamma_{\Sigma} = \prod_{i=1}^n \gamma_i. \quad (1)$$

Такой вариант нашел широкое распространение при оценке вкладов компонентов смешанных ингибиторов [8] и, по-видимому, оправдал себя в целом ряде случаев. Но дело в том, что при использовании смешанных ингибиторов удастся опытным путем проверить уровень соответствия экспериментально получен-

ных величин γ_i и $\prod_{i=1}^n \gamma_i$, т. к. в рабочие растворы можно порознь ввести их компоненты. Это, в принципе, может позволить оценить наличие их синергетического и антагонистического взаимовлияния. В случае защитной системы с ингибитором в растворе и твердофазным образованием на поверхности корродирующего металла такое сопоставление крайне усложнено и гораздо менее надежно. Замена γ_i на Z_i также не может явиться решающим фактором, т. к. эти параметры взаимосвязаны:

$$\gamma = (1 - Z)^{-1}.$$

Вообще говоря, в случае подхода, развиваемого в [7], дискуссия переходит из области учета эффектов взаимовлияния в сферу математического формализма.

Представляет значительный интерес в этом отношении оценка вкладов компонентов защитной пленки, состоящей из растворителя-основы, практически неразстворимого в водной фазе и хорошо совмещающегося с ним ингибитора. Такую пленку можно целенаправленно формировать на поверхности металла с учетом ее заданной фиксированной толщины, практически не изменяющейся во времени и содержащей известную заданную концентрацию ингибитора. В такой пленке маловероятно развитие со временем внутренних напряжений, кроме того, можно считать неизменным и фактор, подобный фактору шероховатости.

Конечно, в этом случае сохраняются указанные факторы, влияющие на защитную способность твердой фазы – компонента защитной системы, но их влияние будет значительно снижено.

В связи со сказанным целью настоящей работы явилось исследование во времени методом поляризационного сопротивления скорости коррозии углеродистой стали, защищенной ингибированной масляной пленкой фиксированной толщины, и оценка парциальных вкладов всех компонентов защитной системы.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования проведены на образцах углеродистой стали Ст3 цилиндрической формы, армированных в оправку из эпоксидной смолы ЭД-5, отвержденной полиэтиленполиамидом. Использована торцевая рабочая поверхность образцов площадью 0,8 см². Измерения проведены при комнатной температуре методом поляризационного сопротивления посредством коррозиметра ЭКСПЕРТ-004, работавшего по двухэлектродной схеме. Оценивалась скорость коррозии стали в 0,5 М растворе NaCl в заданный фиксированный момент времени от начала погружения электрода в фоновый раствор. Рабочую поверхность электрода зачищали наждачной бумагой разных номеров, обезжиривали пастой оксида магния и сушили фильтровальной бумагой. На поверхность электрода наносили пленку на основе товарного или отработанного (190 мото-часов) масла Мобил-1 (на основе поли- α -олефинов [9–10] толщиной 15 ± 2 мкм, содержащую от 1 до 10 % (по массе) эмульгина, хорошо совмещающегося с углеводородным растворителем. Ингибитор имел следующий состав (% по массе): первичные алифатические амины фракции C₁₀–C₁₅ – 5...20; первичные алифатические амины фракции C₁₆–C₂₀ – 22...30; вторичные алифатические амины фракции C₁₀–C₁₅ – 12...23; вторичные алифатические амины фракции C₁₆–C₂₀ – 10...26; парафиновые углеводороды фракции C₁₈–C₂₀ – остальное.

Оцениваемую посредством коррозиметра проницаемость стали (мм/год) пересчитывали на ее скорость в г/(м²час). Для оценки суммарного защитного эффекта и вклада в него компонентов системы «пленка–ингибитор» использовали стандартное выражение:

$$Z = 100[(K_0 - K_i)/K_0],$$

где K_0 и K_i – соответственно, скорость коррозии незащищенной стали и покрытой масляной пленкой. Использован объем рабочего раствора из расчета 260 мл на 1 см² рабочей поверхности электрода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведена зависимость скорости коррозии стали Ст3 в различные моменты времени от начала процесса как функция наличия масляной пленки и концентрации в ней эмульгина. На всех кривых, имеющих одинаковый вид, можно выделить два участка отделяемых линией MN. На участках A₁M скорость коррозии стали резко снижается во времени в силу формирования и перестройки структуры поверхностной оксидной пленки, характеризующейся существенным защит-

ным действием, возрастающим и асимптотически приближающимся к постоянной величине по мере достижения стационарного состояния. В силу близкого вида участков A_iM можно полагать, что природа изменения поверхностных оксидных фаз во времени практически не зависит от наличия на металле масляной пленки и концентрации в ней ингибитора. При этом масло Мобил-1, как показано ниже, не является индифферентным растворителем-основой, а в результате адсорбции на оксидных фазах его составляющих достигается определенный защитный эффект. На основании полученных данных нельзя оценить, какие составляющие масла Мобил-1 как сложной смеси системы [9–10] оказывают основной ингибирующий эффект. Дело в том, что в синтетические масла вводится большое количество различных поверхностно-активных веществ в составе пакета заводских присадок [9–10], значительно превышающие их содержание в нефтяных продуктах. Но нельзя исключить и ингибиторного действия поли- α -олефинов, сорбирующихся, по крайней мере, в результате физической адсорбции.

На участках MC_i кривых рис. 1 стационарное состояние поверхности практически достигнуто или природа оксидных образований близка к нему. Так как оценить скорость коррозии в начальный момент времени достаточно трудно, за точку отсчета, принятой для расчетов, использована скорость коррозии стали, наблюдаемая через 0,25 часов после погружения электрода в раствор (точки A_i кривых). Тогда, согласно подходу, развитому в [1–2], защитное действие поверхностных оксидных образований к моменту времени, отвечающему точке B_1 , может быть получен из выражения.

$$Z_1 = (K_{A1} - K_{B1})/K_{A1} \quad (2)$$

Нижний индекс его членов характеризует точку на кривой, определяющую момент времени, величина K_i в которой использована в расчетах.

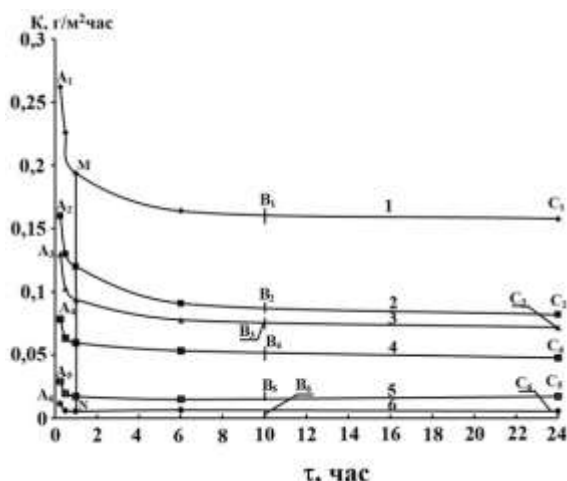


Рис. 1. Скорость коррозии незащищенной стали Ст3 и покрытой пленкой товарного масла Мобил-1 в 0,5 М NaCl в различные моменты времени от начала коррозии. Концентрация эмульгина в масле, %: 1 – без пленки; 2 – отсутствует; 3 – 1; 4 – 3; 5 – 5; 6 – 10

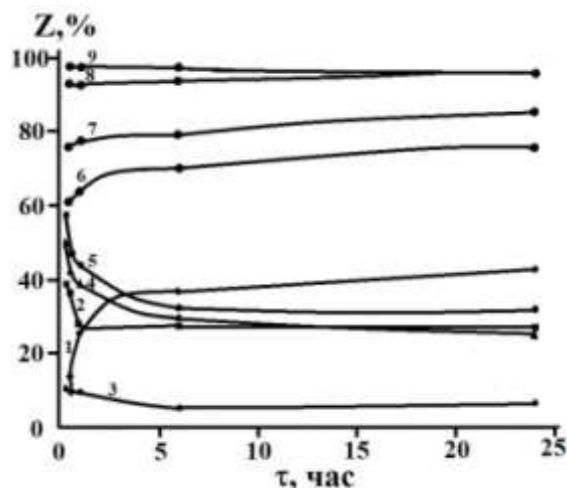


Рис. 2. Защитная эффективность поверхностных оксидных образований (1), товарного неингибированного дополнительно масла Мобил-1 (2) и собственно эмульгина (3–5) в различные моменты времени от начала коррозии стали. $C_{эм}$, %: 3 – 1; 4 – 5; 5 – 10. Остальные кривые характеризуют суммарное защитное действие всех компонентов системы в присутствии в масляной пленке эмульгина, %: 6 – 1; 7 – 3; 8 – 5 и 9 – 10

Соответственно, защитное действие товарного масла, как не содержащего эмульгина, так и при введении ингибитора в концентрациях 1 и 10 %, к моментам времени, соответствующим абсциссам точек B_2 , B_3 и B_6 (Z_2 , Z_3 и Z_6), можно получить, соответственно, из выражений (3), (4) и (5):

$$Z_2 = (K_{B1} - K_{B2})/K_{A1}, \quad (3)$$

$$Z_3 = (K_{B2} - K_{B1})/K_{A1}, \quad (4)$$

$$Z_6 = (K_{B2} - K_{B6})/K_{A1}. \quad (5)$$

Подобные данные, характеризующие защитное действие оксидных образований в отсутствие масляной пленки на основе товарного масла, самой углеводородной фазы и исследованных концентраций эмульгина, представлены на рис. 2.

Защитная эффективность поверхностных образований в отсутствие масляной пленки возрастает во времени по мере приближения их структуры к стационарному состоянию (рис. 2, кривая 1), а ингибирующее действие масла (2) и эмульгина (3–5) при этом ослабевает. Одновременно наибольший рост эффективности ингибитора наблюдается при увеличении его концентрации ($C_{инг}$) с 1 до 5 %, последующее повышение $C_{инг}$ не вызывает принципиального изменения величины Z . Более явно это следует из рис. 3.

Причем во времени Z эмульгина заметно снижается, а ΔZ достигает за сутки 13 %. Абсолютная величина в конце периода испытаний составляет 32 %.

Однако и подобного влияния ингибитора достаточно, чтобы суммарное защитное действие системы в целом достигло 95 %, когда общая скорость коррозии стали уменьшается в 20 раз.

При замене товарного масла Мобил-1 на отработанное картина практически полностью повторяется (рис. 2 и 4).

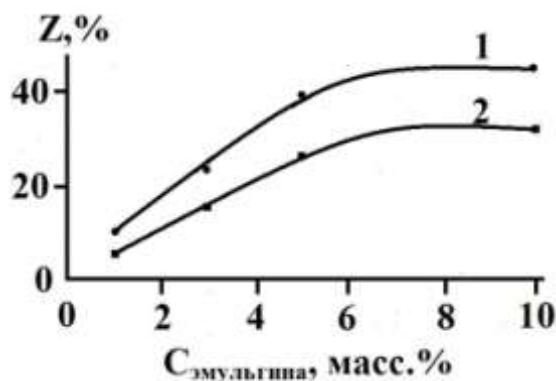


Рис. 3. Влияние концентрации эмульгина на его защитное действие в составе масляной пленки через 1 (1) и 24 ч от начала коррозии стали

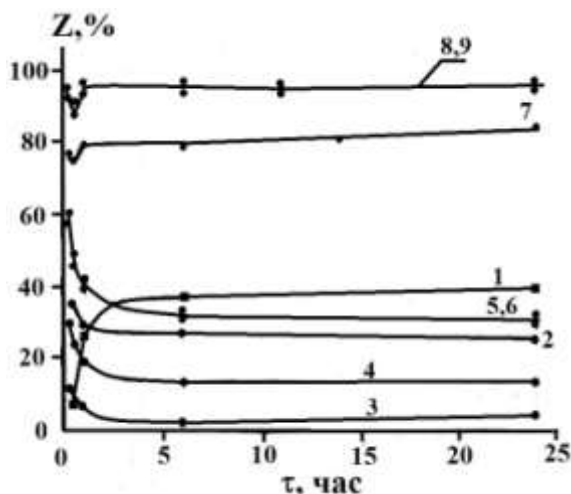


Рис. 4. Защитная эффективность поверхностных оксидных образований (1), отработанного неингибированного дополнительно масла Мобил-1 (2) и собственно эмульгина в нем (3–6) в различные моменты времени от начала коррозии стали. $C_{\text{эм}}, \text{масс.}\%$: 3 – 1; 4 – 3; 5 – 5; 6 – 10. Остальные кривые (7–9) характеризуют суммарное защитное действие всех компонентов системы при присутствии в пленке 3 (7), 5 (8) и 10 (9) % эмульгина

Наличие экстремумов на кривых 7–9 рис. 4 объясняется нестационарностью процесса и не представляет существенного теоретического значения. Интегральная эффективность защитной пленки на базе отработанного масла как и в случае его товарной формы, как уже отмечалось, составляет через сутки порядка 95 %. Влияния повышения концентрации ингибирующей присадки с 5 до 10 % в указанный момент времени вообще не наблюдается.

Вместе с тем отметим, что приведенные данные не учитывают взаимовлияние компонентов защитной системы. Для проведения подобного учета необходимо оценить физические и физико-химические факторы, способные вызвать антагонизм (А) или синергизм (С) такого воздействия, найти критерии для дифференциации А и С и получить аналитические зависимости, определяющие уровень того из них (А или С), который имеет место. К сожалению, подобные подходы в на-

стоящее время только начинают зарождаться [11]. Однако и они, как правило, базируются на тех или иных допущениях, теоретически доказать справедливость которых в настоящее время практически невозможно.

ВЫВОДЫ

1. В случае принудительно наносимых защитных ингибированных масляных пленок оценка парциальных вкладов компонентов при постулировании их аддитивного взаимного влияния при коррозии стали позволяет получить более надежные результаты, чем при самопроизвольном формировании оксидных поверхностных образований. Это обусловлено равномерным и неизменным во времени распределением ингибитора по толщине масляной пленки, ее практической нерастворимостью в коррозионной среде и отсутствием в таких образованиях внутренних напряжений.

2. Интегральная эффективность защитных систем, включающих поверхностные оксидные образования, растворитель-основу в виде синтетического масла Мобил-1 и эмульгин за первые сутки, когда достигается стационарное состояние, может составить 95 %.

3. Замена синтетического масла на отработанное товарное масло практически не приводит к заметному изменению защитной эффективности системы в целом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вигдорович В.И., Закурнаев С.А. Оценка вкладов полисульфидной пленки и ингибитора в защиту стали от сероводородной коррозии // Коррозия: материалы, защита. 2009. № 2. С. 17–22.
2. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Федотова Л.И. Оценка парциальных вкладов защитной фазовой пленки и ингибитора в торможение коррозии металлов // Практика противокоррозионной защиты. 2010. № 1 (55). С. 55–62.
3. Castaneda H., Sosa E., Espinosa-Medina M.A. Film properties and stability influence on impedance distribution during the dissolution process of low-carbon steel exposed to modified alkaline sour environment // Corros. Sci. 2009. V. 51. № 4. P. 799–806.
4. Панов М.К., Гетманский М.Д., Еникеев Э.Х., Фокин М.Н. Исследование слоев, формирующихся на поверхности стали в ингибированной сероводородсодержащей среде, методом фотоэлектронной спектроскопии // Защита металлов. 1989. Т. 25. № 4. С. 555–561.
5. Каишковский Р.В., Казанский Л.П., Кузнецов Ю.И. О влиянии летучих аминов на свойства и состав сульфидной пленки при сероводородной коррозии. Ч. 2 // Коррозия: материалы, защита. 2012. № 9. С. 20–28.
6. Каишковский Р.В., Кузнецов Ю.И. Об оценке вкладов пленки продуктов коррозии и ингибитора в общий защитный эффект // Коррозия: материалы, защита. 2013. № 3. С. 20–26.
7. Каишковский Р.В. Влияние способа выражения аддитивности компонентов поверхностной защитной пленки на оценку их парциальных вкладов в суммарный защитный эффект // Коррозия: материалы, защита. 2014. № 6. С. 9–14.
8. Эклик В.В., Чиков О.В. Некоторые диагностические критерии взаимного влияния ингибиторов кислотной коррозии металлов // Защита металлов. 1991. Т. 27. № 1. С. 72–82.
9. Мамедьяров М.Н. Химия синтетических масел. Л.: Химия, 1989. 240 с.
10. Цветков О.Н. Поли- α -олефиновые масла: химия, технология, применение. М.: Техника, ТУМА ГРУПП, 2006. 192 с.
11. Андреев Н.Н., Вигдорович В.И. Использование метода линейности свободных энергий для расчета давления насыщенного пара и температуры кипения органических загрязняющих веществ // Инженерная экология. 2006. № 1. С. 33–44.

БЛАГОДАРНОСТИ: Работа выполнена на оборудовании ЦКП «Нанохимия и экология» в Тамбовском государственном университете им. Г.Р. Державина.

Поступила в редакцию 5 апреля 2015 г.

Bernatsky P.N., Shel N.V., Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E., Kotina A.Y. PROTECTIVE EFFICIENCY OF INHIBITED OIL FILMS AGAINST CARBON STEEL CORROSION IN NaCl SOLUTIONS WITH ESTIMATION OF PROTECTIVE SYSTEM COMPONENTS CONTRIBUTIONS

Polarization resistance method to i the protective efficacy of thin films on the basis of commercial waste and synthetic oils and emulgin corrosion of carbon steel in a solution of 0.5 M

NaCl is investigated. Its estimated speed and the partial contributions to the protective capacity of surface oxide formation, the base and the solvent of the inhibitor at various times from the beginning of the process to achieve steady state or state close to assuming their additive effect.

Key words: steel; sulfurous acid; corrosion; oil; film; inhibitor; efficiency; component; partial contribution.

Бернацкий Павел Николаевич, Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина, г. Тамбов, Российская Федерация, кандидат химических наук, доцент кафедры химии, e-mail: Pasha-bern@yandex.ru

Bernatsky Pavel Nikolaevich, Tambov State University named after G.R. Derzhavin, Tambov, Russian Federation, Candidate of Chemistry, Associate Professor of Chemistry Department, e-mail: Pasha-bern@yandex.ru

Шель Наталья Владимировна, Тамбовский государственный технический университет, г. Тамбов, Российская Федерация, доктор химических наук, профессор кафедры «Химия и химические технологии», e-mail: vits21@mail.ru

Shel Natalya Vladimirovna, Tambov State Technical University, Tambov, Russian Federation, Doctor of Chemistry, Professor of "Chemistry and Chemical Technologies" Department, e-mail: vits21@mail.ru

Вигдорович Владимир Ильич, Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве, г. Тамбов, Российская Федерация, доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник, заслуженный деятель науки и техники РФ, e-mail: viitin-adm@mail.ru

Vigdorovich Vladimir Ilyich, All-Russian Scientific Research Institute of Use of Technics and Oil Products in Agriculture, Tambov, Russian Federation, Doctor of Chemistry, Professor, Main Scientific Worker, Honored Worker of Science and Technics of Russian Federation, e-mail: viitin-adm@mail.ru

Цыганкова Людмила Евгеньевна, Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина, г. Тамбов, Российская Федерация, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры химии, e-mail: vits21@mail.ru

Tsygankova Lyudmila Evgenyevna, Tambov State University named after G.R. Derzhavin, Tambov, Russian Federation, Doctor of Chemistry, Professor, Professor of Chemistry Department, e-mail: vits21@mail.ru

Котина Анастасия Юрьевна, Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина, г. Тамбов, Российская Федерация, студентка специальности «Химия», e-mail: vits21@mail.ru

Kotina Anastasiya Yuryevna, Tambov State University named after G.R. Derzhavin, Tambov, Russian Federation, Student of "Chemistry" Specialty, e-mail: vits21@mail.ru