РАЗДЕЛ VI. ХИМИЯ

Лукьянова Н.В., Меньшиков И.А., Шеин А.Б.

Исследование эффекта синергизма у ингибиторов коррозии стали в кислых средах

*Пермский государственный национальный исследовательский университет
(Россия, Пермь)*

doi: 10.18411/sr-10-08-2017-17

idsp: 000001:sr-10-08-2017-17

Аннотация

Цель работы - изучение эффекта синергизма у ряда известных ингибиторов коррозии стали Ст3 в кислых средах.

Для исследования защитного действия и анализа механизма ингибирования в работе использованы два основных метода - гравиметрический и электрохимический (метод поляризационных кривых).

Результаты электрохимических исследований показали, что исследованные ингибиторы относятся к классу ингибиторов смешанного типа, так как тормозят обе парциальные электродные реакции: катодное выделение водорода и анодное растворение металла. Изученные композиции не проявляют эффект синергизма.

Ключевые слова: коррозия, ингибитор, защитное действие, синергизм

Введение

Широко практикуемым методом защиты металлов от коррозии является введение в агрессивную среду специально подобранных соединений – ингибиторов. Ингибиторы коррозии – это органические и неорганические вещества, присутствие которых в небольших количествах резко снижает скорость растворения металла и уменьшает его возможные вредные последствия. Отличительной чертой метода защиты изделий, аппаратов и конструкций от коррозии с помощью ингибиторов является его простота и дешевизна. С помощью ингибиторов удастся значительно удлинить срок службы оборудования. Ингибитор при необходимости может быть введен практически на любом этапе производства или легко заменен на более эффективный при изменении условий эксплуатации.

Исследование механизма ингибирующего действия различных веществ и разработка на этой основе новых ингибиторов позволяет расширить ассортимент ингибирующих добавок, найти среди них наиболее эффективные и технологичные в производстве.

Используемые в настоящее время ингибиторы коррозии редко представляют собой индивидуальные химические соединения, а чаще – композиции из нескольких соединений различных классов.

Под синергизмом понимают комбинированное действие двух веществ, при котором общий эффект превышает действие, оказываемое каждым компонентом в отдельности (рис.1). Часто для лучшей защиты металлов от коррозии используют композиции ингибиторов с различными добавками.

При этом может наблюдаться:

- аддитивное действие, когда ингибирующий эффект отдельных составляющих смеси суммируется;
- антагонизм, когда присутствие одного из компонентов ослабляет ингибирующее действие другого компонента;
- синергизм, когда компоненты композиции усиливают ингибирующее действие друг друга.

Например, органические соли четвертичного аммония (СЧА) в сульфатных растворах почти не проявляют ингибиторных свойств, в хлоридных растворах их эффективность существенно выше, а в присутствии ионов йода величина Z достигает почти единицы.

Хорошо известен способ повышения эффективности ингибиторов коррозии путем разработки составов композиционных реагентов из нескольких химических соединений с синергетическим эффектом между ними [1]. Однако до настоящего времени данный способ преимущественно реализуется за счет чисто эмпирического подбора смесей реагентов и фиксируется лишь по величине скорости коррозии металла. Несмотря на широкую известность явления синергизма в практике ингибиторной защиты металлов, при котором смесь из нескольких ПАВ оказывается эффективнее каждого реагента в отдельности, остаются во многом не ясными не только экспериментальные проблемы поиска составов синергетических смесей, но и теоретические аспекты этого явления.

Рис.1. Зависимость ингибирующего эффекта от процентного соотношения двух компонентов

Новым направлением в создании комбинированных ингибиторов можно назвать подбор смесей из органических (амины, пиридины и другие соединения) и неорганических (соли металлов) соединений [2].

Одной из причин повышения эффективности органического компонента является контактное осаждение ионов металлов на поверхности корродирующего металла (а это может происходить и при потенциалах, менее отрицательных, чем равновесный потенциал этих ионов в данных условиях) [3]. Осадок металла изменяет заряд поверхности, и по этой причине - условия адсорбции органического компонента смеси.

Перспективным направлением создания ингибиторов является синтез веществ, обладающих так называемого внутримолекулярного синергизма. Молекулы таких ПАВ содержат противоположные по заряду или полярности группы, каждая из которых способна к адсорбционному взаимодействию с поверхностью корродирующего металла. Основная причина высокой эффективности таких ПАВ как ингибиторов – создание плотного адсорбционного слоя на поверхности корродирующего металла. В этих случаях также можно ожидать сложения нескольких ингибирующих эффектов. Например, группа, содержащая в своем составе атомы с неподеленной парой электронов, обеспечивает адсорбцию и экранирование поверхности, а аминогруппа, превращающаяся в кислой среде в аммониевую, будет создавать ψ 1-потенциал положительного знака, обеспечивающий дополнительный вклад в общий эффект торможения.

Однозначной связи между молекулярной массой и ингибирующей активностью ПАВ нет, но можно предположить, что сложные разветвленные радикалы будут вносить определенный вклад в блокировку, если при этом не экранируются адсорбционно-активные центры. Предельным случаем усложнения строения солей четвертичного аммония является органический катион с полимерной структурой. Полимерные соли четвертичного аммония в хлоридных средах проявляют и блокировочный, и ψ 1-эффекты, а в сульфатных растворах происходит сжатие макромолекул полимерных солей, в результате чего экранируется положительно заряженный атом азота, и добавка проявляет только эффект блокировки. Но чрезмерное увеличение молекулярной массы ингибитора

полимерного типа уменьшает растворимость вещества и затрудняет его диффузию к поверхности электрода, что не способствует проявлению ингибирующего действия [4].

Эффект синергизма можно объяснить с учетом адсорбционных явлений. Известно, что при больших степенях заполнения поверхности адсорбатом могут проявляться между адсорбированными катионами кулоновские силы отталкивания. При адсорбции катионов и анионов, по-видимому, возникают электростатические силы притяжения между разноименными ионами, которые уплотняют пленку. Антропов [5] увеличение степени адсорбции органических катионов, в частности пиридиновых производных, в присутствии галогенид - ионов объясняет именно этим эффектом, т. е. изменением характера взаимодействия между адсорбированными частицами ингибиторов. Изотермы адсорбции при совместной адсорбции катионов и анионов приобретают s-образную форму, что, по мнению автора, указывает на преобладание сил Ван-дер-Ваальса и кулоновского притяжений над силами кулоновского отталкивания [6].

Хотя перечень исследованных и активно используемых ингибиторов коррозии достаточно разнообразен и непрерывно расширяется, постоянно ужесточаемые требования нефтяных компаний требуют изучения новых и усовершенствование уже существующих ингибиторных композиций, которые были бы эффективны при малых концентрациях, и их производство имело бы доступную сырьевую базу.

Цель работы - изучение эффекта синергизма у ряда известных ингибиторов коррозии стали Ст3 в кислых средах.

Материалы и методы исследований

Исследования проводили на образцах, изготовленных из малоуглеродистой стали Ст3 состава, % (масс.): Fe – 98,36; C – 0,2; Mn – 0,5; Si – 0,15; P – 0,04; S – 0,05; Cr – 0,3; Ni – 0,2; Cu – 0,2. Рабочий раствор - 1МНCl, приготовленный на дистилляте.

Скорость коррозии стали определяли гравиметрическим методом. Для гравиметрических испытаний использовали пластинки прямоугольной формы размером 50x20x2 мм, в которых для крепления были высверлены отверстия диаметром 3мм.

Образцы для исследования зачищали наждачной бумагой, ополаскивали дистиллированной водой, обезжиривали этиловым спиртом или ацетоном, высушивали и взвешивали. Далее образцы погружали в соответствующие растворы на 24 часа. По окончании эксперимента образцы извлекали, промывали дистиллированной водой и удаляли продукты коррозии мягким ластиком, просушивали фильтровальной бумагой, обезжиривали ацетоном, и вновь взвешивали на аналитических весах с точностью до 0,0001 г.

Скорость коррозии стали (K) рассчитывали по формуле:

$$K = \Delta m / (S \cdot \tau),$$

где Δm – убыль массы образца за время испытаний, г;

S – площадь поверхности образца, м²;

τ – время опыта, ч.

Защитное действие (Z) и ингибиторный эффект (γ) определяли по формулам:

$$Z = \frac{K_0 - K}{K_0} \cdot 100\%,$$

$$\gamma = \frac{K_0}{K},$$

где K_0 , K – скорости коррозии стали соответственно в чистом растворе и с добавкой ингибиторов, г/м². ч.

Электрохимический метод, в отличие от гравиметрического, позволяет оценить не только потери массы металла, но и влияние ингибитора на кинетику катодного и анодного процессов. При электрохимических исследованиях все нерабочие поверхности электрода изолировали с помощью эпоксидной смолы, рабочая поверхность при этом составляла 0,78см². Потенциалы измеряли относительно хлорсеребряного электрода сравнения а при построении графиков пересчитывали на шкалу стандартного водородного электрода. В качестве вспомогательного электрода использовали платиновый электрод. Поляризационные измерения проводили в потенциостатическом режиме из катодной области потенциалов в анодную. Перед проведением поляризационных измерений электрод обрабатывали наждачной бумагой, обезжиривали ацетоном, промывали дистиллятом и исследуемым раствором. Поляризационные кривые получали с помощью измерительного комплекса SOLARTRON 1280C в стандартной трехэлектродной ячейке.

Для выбора компонентов композиции была проведена оценка возможного синергетического действия ряда известных модельных ингибиторов в их двойных комбинациях. В работе исследованы формалин с концентрациями от 0.5 мл/л до 5 мл/л; четвертичная аммонийная соль (ЧАС) с концентрациями от 0.00125 до 0.2 г/л; пропаргиловый спирт с концентрациями от 0.0025 до 0.2 г/л; высокомолекулярный амин (ВМА) с концентрациями от 0.00125 до 0.2 г/л.

Индекс синергизма оценивается по соотношению [7]:

$$S = \frac{K_1 K_2}{K_{1,2} K_0} = \frac{\gamma_{1,2}}{\gamma_1 \gamma_2},$$

где K_1 и K_2 – скорость коррозии в присутствии ингибитора 1 и ингибитора 2 индивидуально; $K_{1,2}$ – скорость коррозии в присутствии смеси ингибиторов 1 и 2; K_0 – скорость коррозии в не ингибированной среде; γ_1 и γ_2 – ингибиторный эффект в присутствии ингибитора 1 и ингибитора 2 индивидуально; $\gamma_{1,2}$ – ингибиторный эффект в присутствии смеси ингибиторов 1 и 2.

Смесь считается проявляющей синергизм в случае, когда $S > 1$. Т.е. защитный эффект смеси ингибиторов превышает защитный эффект каждого индивидуально. При $S < 1$ ингибиторы проявляют антагонизм.

Результаты и их обсуждение

На первом этапе исследования гравиметрическим методом была определена скорость коррозии стали Ст3 в растворе 1МНCl. Далее определяли скорость коррозии стали в присутствии известных соединений, проявляющих ингибирующие свойства.

Данные гравиметрических исследований приведены в таблице 1.

Согласно результатам гравиметрических испытаний, представленным в таблице 1, ЧАС обладает высоким защитным действием при всех концентрациях (88- 93%), пропаргиловый спирт обладает высоким защитным действием, начиная с концентрации 0.01 г/л (92-93%), формалин обладает средним защитным действием (68-81 %).

Таблица 1.
Основные показатели коррозии Ст3 в растворе 1М НCl и в присутствии ингибиторов

С вещества, г/л		Показатели коррозии Ст3в 1М НCl		
-		$K, \text{г/м}^2 \cdot \text{ч}$	$Z, \%$	γ
Без ингибитора		1.4036	-	-
ЧАС	0.00125	0.1840	88	8.62
	0.005	0.1058	93	13.27
	0.01	0.1195	92	11.75
	0.05	0.1050	93	13.36
	0.2	0.1290	91	10.87
Пропаргиловый спирт	0.0025	0.7675	45	1.83
	0.005	0.4001	72	3.51
	0.01	0.1139	92	12.32
	0.05	0.0990	93	14.17
	0.2	0.1059	92	13.25
Формалин	0.5 мл/л	0.4446	68	3.14
	1 мл/л	0.4728	66	2.95
	2 мл/л	0.2375	83	5.88
	2.5мл/л	0.4040	71	3.46
	5 мл/л	0.2610	81	5.35
Высокомолекулярный амин	0.00125	0.2230	86	7.13
	0.005	0.1227	92	12.94
	0.01	0.0989	94	16.04
	0.025	0.179	83	5.85
	0.075	0.164	84	6.38
	0.05	0.172	84	6.08
	0.1	0.152	85	6.88
	0.2	0.154	85	8.80

Можно сделать вывод, что с повышением концентрации защитный эффект увеличивается. Исследуемые вещества заметно тормозят процесс коррозии стали.

Затем все вещества были смешаны попарно, в максимальных концентрациях: 5 мл/л для формалина, и 0.2 г/л для остальных веществ.

Результаты гравиметрических испытаний представлены в таблице 2.

1. Таблица 2.

Основные показатели коррозии Ст3 в растворе 1М HCl двойных комбинаций ингибирующих веществ с концентрацией 0.2 г/л

Ингибитор 1	Ингибитор 2	K, г/м ² ·ч	$\gamma_{1,2}$	Z	S
ЧАС (0.2 г/л)	Пропаргиловый спирт (0.2 г/л)	0.062	10.62	91	0.18
ЧАС (0.2 г/л)	Формалин (5мл/л)	0.096	6.88	85	0.21
ЧАС (0.2 г/л)	ВМА (0.2 г/л)	0.087	7.57	87	0.10
Пропаргиловый спирт (0.2 г/л)	Формалин (5 мл/л)	0.105	6.27	84	0.25
Пропаргиловый спирт (0.2 г/л)	ВМА (0.2 г/л)	0.074	8.92	89	0.15
ВМА (0.2 г/л)	Формалин (5 мл/л)	0.082	8.07	88	0.24

Также все вещества были смешаны попарно при меньших концентрациях, результаты гравиметрических испытаний представлены в таблице 3.

Смесь считается проявляющей синергизм в случае, когда $S > 1$. То есть защитный эффект смеси ингибиторов превышает защитный эффект каждого индивидуально.

Из таблиц 2 и 3 видно, что синергизм не проявляется ни в одной из комбинаций веществ, так как значение S для всех комбинаций меньше единицы.

Таблица 3.

Основные показатели коррозии Ст3 в 1М HCl двойных комбинаций ингибирующих веществ

Ингибитор 1	Ингибитор 2	K, г/м ² ·ч	$\gamma_{1,2}$	Z	S
ЧАС (0.00125 г/л)	Пропаргиловый спирт (0.0025 г/л)	0.161	9.87	89	0.58
ЧАС (0.00125 г/л)	Формалин (2.5мл/л)	0.142	11.15	91	0.35
ЧАС (0.00125 г/л)	ВМА (0.00125 г/л)	0.150	10.57	90	0.18
Пропаргиловый спирт (0.0025 г/л)	Формалин (2.5 мл/л)	0.250	6.35	84	0.81
Пропаргиловый спирт (0.0025 г/л)	ВМА (0.00125 г/л)	0.119	13.32	92	0.94
ВМА (0.00125 г/л)	Формалин (2.5 мл/л)	0.129	12.25	92	0.35

Для оценки механизма действия ингибиторов также проводили ряд электрохимических испытаний. На рис.2,3 приведены типичные поляризационные кривые Ст3, регистрируемые в растворе 1 МНCl без ингибиторов и в присутствии двойных комбинаций ингибирующих веществ.

Метод поляризационных кривых широко используется в коррозионной науке для изучения ингибиторов коррозии. Данный метод позволяет рассчитать скорость коррозии $i_{кор}$ в единицах плотности тока (экстраполяцией Тафелевых участков ПК на потенциал коррозии $E_{кор}$), а также определить, к какому типу ингибиторов относится исследуемое поверхностно-активное вещество, т.е. какую из парциальных электродных реакций (выделение водорода или ионизацию металла) преимущественно замедляет ингибитор.

Далее были сняты поляризационные кривые при наименьших концентрациях отдельных веществ, исключение составил формалин с концентрацией 2.5 мл/л, а также веществ, смешанных попарно при этих же концентрациях. Результаты обработки поляризационных кривых приведены в таблицах 4-7.

Рис.2. Поляризационные кривые Ст3 в 1 М растворе HCl

1- без ингибитора;

2-при концентрации азотсодержащего ПАВ 0.2 г/л и формалина 5 мл/л

3-при концентрации пропаргилового спирта 0.2 г/л и формалина 5 мл/л

4-при концентрации пропаргилового спирта 0.2 г/л и ВМА0,2 г/л

Рис.3. Поляризационные кривые Ст3 в 1 М растворе HCl

1- без ингибитора;

2-при концентрации ЧАС 0.2 г/л и формалина 5 мл/л

3-при концентрации ЧАС 0.2 г/л и пропаргилового спирта 5 мл/л

4-при концентрации ЧАС 0.2 г/л и ВМА 0.2 г/л

Таблица 4.

Коррозионно-электрохимические характеристики стали Ст.3 в 1М HCl в присутствии ингибиторов с концентрацией 0.2 г/л

Название ингибитора	$-E_{кор}, В$	$i_{кор}, А/м²$	$b_{к}, мВ$	$b_{а}, мВ$	$Z_{эл/х}, \%$
-	0.435	1.40	135	78	-
Формалин (5 мл/л)	0.393	0.51	123	97	64
Пропаргиловый спирт (0.2 г/л)	0.418	0.61	172	102	56
ЧАС (0.2 г/л)	0.408	0.30	142	98	78
ВМА (0.2 г/л)	0.429	0.36	150	107	74

Таблица 5.

Коррозионно-электрохимические характеристики стали Ст3в 1М НСl в присутствии двойных комбинаций ингибиторов с концентрацией 0.2 г/л

Название ингибитора	ікор, А/м2	бк, мВ	ба, мВ	Zэл/х, %	Sправ.	Sэл/х
Пропарг.спирт (0.2 г/л) + ВМА (0.2 г/л)	0.33	249	86	76	0.15	0.47
Пропарг.спирт (0.2 г/л) + Формалин (5 мл/л)	0.75	256	102	46	0.25	0.29
ЧАС (0.2 г/л) + ВМА (0.2 г/л)	0.22	184	108	84	0.10	0.35
ВМА (0.2 г/л) + Формалин (5 мл/л)	0.36	181	86	74	0.24	0.36
ЧАС (0.2 г/л) + Формалин (5 мл/л)	0.29	187	94	79	0.21	0.38
Пропарг.спирт (0.2 г/л) + ЧАС (0.2 г/л)	0.30	196	83	78	0.18	0.43

Таблица 6.

Коррозионно-электрохимические характеристики стали Ст3в 1М НСl в присутствии малых концентраций ингибиторов по отдельности

Название ингибитора	-Екор, В	ікор, А/м2	бк, мВ	ба, мВ	Zэл/х, %
-	0.44	1.23	115	81	-
Формалин (2.5 мл/л)	0.408	0.99	128	71	20
Пропаргилловый спирт (0.0025 г/л)	0.418	0.55	141	59	55
ЧАС (0.00125 г/л)	0.430	0.87	128	104	30
ВМА (0.00125 г/л)	0.425	1.1	141	103	11

Таблица 7.

Коррозионно-электрохимические характеристики стали Ст3в 1М НСl в присутствии малых двойных комбинаций ингибиторов

Название ингибитора	ікор, А/м2	бк, мВ	ба, мВ	Zэл/х, %	Sправ.	Sэл/х
Пропарг.спирт(0.0025 г/л) + ВМА (0.00125 г/л)	0.89	128	92	31	0.94	0.55
Пропарг.спирт (0.0025 г/л) + Формалин (2.5 мл/л)	0.72	127	69	42	0.81	0.61
ЧАС (0.00125 г/л) + ВМА (0.00125 г/л)	0.72	126	95	44	0.18	0.98
ВМА (0.00125 г/л) + Формалин (2.5 мл/л)	0.67	125	76	46	0.35	0.94
ЧАС (0.00125 г/л) + Формалин (2.5 мл/л)	0.73	133	86	41	0.35	0.95
ЧАС (0.00125 г/л) + Пропарг.спирт (0.025 г/л)	0.87	140	117	29	0.58	0.45

Из данных таблиц видно, что величины тафелевых коэффициентов b_{ai} и b_k в ингибированном растворе 1МНСl возрастают по сравнению с чистым раствором, что указывает на увеличение перенапряжения парциальных электродных реакций в присутствии ингибиторов.

Также из таблицы 7 видно, что значение S , рассчитанное из результатов электрохимических испытаний, меньше единицы. Ни одна пара веществ синергизма не проявляет.

Также следует отметить неполную сходимость расчета защитного действия Z по данным гравиметрического анализа и электрохимических исследований. Это объясняется тем, что при весовых измерениях определяется средняя скорость коррозии за 24 часа, а при электрохимических измерениях фиксируется мгновенная скорость коррозии в данный момент времени.

Таким образом, проведенные испытания показали, что данные вещества проявляют достаточно высокую эффективность по отдельности, но смешивание не увеличивает их эффективность, то есть эффект синергизма в исследованных композициях отсутствует.

1. Экилик В.В., Экилик Г.Н. Двойные и тройные смеси поверхностно-активных веществ как ингибиторы кислотной коррозии железа // Защита металлов. 1998. том 34, № 2. С.162-169
2. Шрейдер А.В., Дьяков В.Г. // Итоги науки и техники. Коррозия и защита от коррозии. Т. 13. М.: ВИНТИ АН СССР и ГКНТ СССР, 1987. С. 64.
3. Полукаров Ю.М. Электрохимия. Итоги науки и техники. М.: ВИНТИ, 1979, т.15, с.3-61.
4. Решетников С.М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов. Л.:Химия. 1986. 144 с.
5. Антропов Л.И. Формальная теория действия органических ингибиторов коррозии. // Защита металлов. 1977. Т. 13. № 4. С. 387 – 398.
6. Антропов Л.И., Погребова И.С. Связь между адсорбцией органических соединений и их влиянием на коррозию металлов в кислых средах.-В кн.: Итоги науки и техники. Коррозия и защита от коррозии. М., изд. ВИНТИ, 1973, с.27.
7. Kalman E., Felhösi I., Karman F.H., Lukovits I., Telegdi J., Palinkas G. // Corrosion and Environmental Degradation. Ed. M. Schütze. Vol.1, Chap.9. Wiley-VCH, Weinheim, 2000.