

І.С. Погребова, Т.М. Пилипенко, Р.І. Юрченко

Вплив четвертинних солей піридину на пластичність та корозійно-електрохімічну поведінку маловуглецевої сталі у розчині сірчаної кислоти

*Національний технічний університет України „КПІ”,
проспект Перемоги, 37, м. Київ, 03056, Україна*

Досліджено корозійно-механічне руйнування сталі 08 КП у 3 моль·л⁻¹ розчині H₂SO₄ в присутності деяких четвертинних солей піридину. Виявлено взаємозв'язок між захисними властивостями досліджених сполук та їх впливом на зміну пластичності сталі при її травленні в розчині сірчаної кислоти. Виявлено сполуки, що ефективно інгібують корозійно-механічне руйнування сталі та висловлено припущення про механізм їх захисної дії.

Ключові слова: пластичність, корозійна стійкість, четвертинні солі піридину, травлення, інгібітори, наводнювання, кислотна корозія, маловуглецева сталь, сірчана кислота.

Стаття постуила до редакції 07.08.2003; прийнята до друку 23.12.2003

I. Вступ

Відомо [1,2], що однією з основних причин, яка призводить до погіршення механічних характеристик вуглецевих сталей при контакті їх з розчинами кислот, є наводнювання металу. Іншою причиною втрати міцності металу може бути нерівномірне корозійне руйнування шарів металу, що супроводжується утворенням концентраторів напруг або локальних корозійних осередків. Інгібітори кислотної корозії селективно впливають на процес наводнювання металів та їх механічні характеристики. Багато з них ефективно пригнічують процес кислотної корозії, але практично або не впливають на механічні характеристики вуглецевих сталей або погіршують їх за рахунок прискорення процесу наводнювання. Це суттєво обмежує області використання органічних сполук і вимагає розробки ефективних інгібіторів корозії, які б знижували втрату маси металу та покращували його механічні характеристики при обробці в агресивних середовищах.

Четвертинні солі піридину мають високу захисну дію при корозії заліза та сталей у водних розчинах кислот [3,4]. Вони є діючою основою багатьох промислових інгібіторів корозії та інгібуючих композицій, які знайшли широке використання в практиці. Проте інгібуння корозійно-механічного руйнування сталей в присутності багатьох із цих сполук вивчено недостатньо.

У даній роботі досліджено вплив синтезованих у

Національному технічному університеті України „КПІ” четвертинних солей піридину на пластичність та корозійно-електрохімічну поведінку низьковуглецевої сталі в розчині сірчаної кислоти.

II. Об'єкти та методи дослідження

Корозійні досліди, вивчення пластичності та електрохімічні дослідження проводили на сталі 08 КП при кімнатній температурі у 3 моль·л⁻¹ розчині H₂SO₄ та в цьому ж розчині в присутності інгібіторів.

В якості інгібіторів використовували N-фенацилметилпіридиній броміди, загальною формулою [2-(R-C(O)NH-C₅H₄N-CH₂COC₆H₅)⁺Br⁻ та інгібітор СПХ, який є сумішшю четвертинних солей амонію заданого складу [5], концентрація інгібіторів – 1·10⁻² моль·л⁻¹ та 3 г·л⁻¹, відповідно.

Масометричні корозійні випробування проводили за стандартною методикою з пластинчастими зразками сталі робочою поверхнею 14·10⁻⁴ м², які вільно підвішували на скляних гачках у стаканчиках з агресивним середовищем. Тривалість корозійних досліджень складала 24 години.

Визначення пластичності низьковуглецевої сталі здійснювали на дротяних зразках діаметром 7,5·10⁻⁴ м, довжиною 0,12 м, які протравлювали в розчинах сірчаної кислоти та кислоти з інгібіторами, промивали дистильованою водою, висушували фільтрувальним папером та піддавали скручуванню. Скручування проводили на установці К-5 до руйнування зразків при швидкості накладання

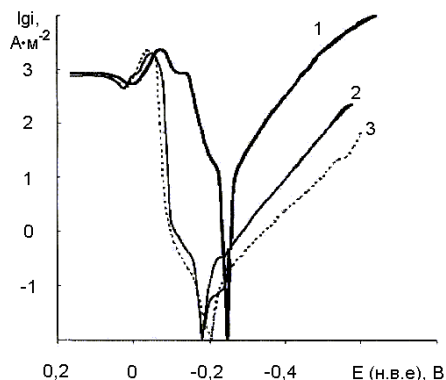


Рис. 1. Поляризаційні криві зняті на сталі 08 КП в 3 моль·л⁻¹ H₂SO₄ у присутності сполук (II), (IV) і – густина струму (А·м⁻²), Е – потенціал (н.в.е.), В). 1 – фоновий розчин, 2 – (IV), 3 – (II).

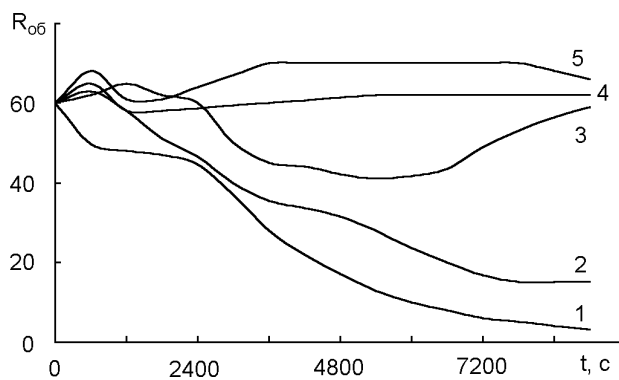


Рис. 2. Кінетика руйнування сталі 08 КП при скручуванні після травлення в 3 моль·л⁻¹ H₂SO₄ (1) та в присутності сполук (I) – 2, (VIII) – 3, (VII) – 4, (III) – 5.

Таблиця

Вплив сполук (I-VIII) на пластичність та корозійну стійкість сталі 08 КП в розчині 3 моль·л⁻¹ H₂SO₄

№ сполуки	R	γ _с	Z _с , %	γ _р	Δδ, %
I	C ₆ H ₅	2,6	62,0	2,5	75,0
II	C ₆ H ₅ CH = CH	32,0	96,9	8,2	18,3
III	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	33,3	97,0	11,7	-
IV	2-C ₄ H ₉ O*	24,3	95,9	6,4	36,0
V	1-C ₁₀ H ₁₅ **	26,6	96,2	7,0	30,0
VI	1-C ₁₇ H ₃₅	24,3	95,9	6,5	35,0
VII	4-C ₈ H ₁₇ OC ₆ H ₄	29,0	96,6	10,3	-
VIII	СПХ	19,5	94,9	8,0	18,3

Примітка: час експозиції зразків при скручуванні – 7200 секунд; * – фурил; ** – адамантил.

пластичної деформації, що відповідає частоті обертання 30 об·хв, при навантаженні 48Н.

Вольтамперометричні криві знімали на потенціостаті П-5848 М у потенціодинамічному режимі при швидкості розгортки 0,2 мВ·с⁻¹ на пластинчатих зразках з робочою поверхнею 1·10⁻⁴ м².

Ефективність дії інгібітора оцінювали величинами коефіцієнта гальмування корозії (γ_с) та ступеня захисту (Z_с) від корозії, коефіцієнта уповільнення втрати пластичних властивостей (γ_р) та втратою пластичності (Δδ). Ці величини розраховували за формулами:

$$\gamma_c = K'_m / K_m$$

$$Z_c = (1 - 1/\gamma) \cdot 100\%$$

де K_м, K'_м, – швидкість корозії, відповідно, без інгібітору та в його присутності (кг·м⁻²·с⁻¹);

$$\gamma_r = R'/R$$

де R', R – кількість обертів, які витримує зразок при скручуванні з інгібітором та без нього;

$$\Delta\delta = (R_{\text{пост}} - R'/R_{\text{пост}}) \cdot 100\%$$

де R_{пост} – кількість обертів, які витримує зразок у стані поставки сталі (60 обертів).

III. Результати досліджень та їх обговорення

Результати проведених корозійно-механічних досліджень показали, що більшість із досліджених сполук ефективно пригнічують корозію сталі та знижують у декілька разів втрату її пластичності при травленні в 3 моль·л⁻¹ H₂SO₄ (таблиця). Вольтамперометричними вимірами встановлено, що вивчені сполуки є інгібіторами корозії змішаного типу. При їх наявності спостерігається гальмування як катодної реакції виділення водню, так і анодної реакції іонізації металу (рис. 1). Співставлення вольтамперних кривих, які зняті в присутності сполук (IV) та (II), показало, що вказані інгібітори практично в однаковій мірі впливають на швидкість анодного розчинення сталі, що протікає в активній області. Проте, сполука (II) є більш ефективним інгібітором корозії, та в більшій мірі гальмує катодний процес, ніж сполука (IV). Це свідчить про те, що ефективність захисної дії вказаних інгібіторів визначається перш за все їх впливом на катодний процес виділення водню. Інгібування корозії досліджуваними сполуками, як і іншими четвертинними солями піридину [3], проходить, напевно, за енергетичним механізмом за рахунок створення на межі розподілу метал-розчин додатного

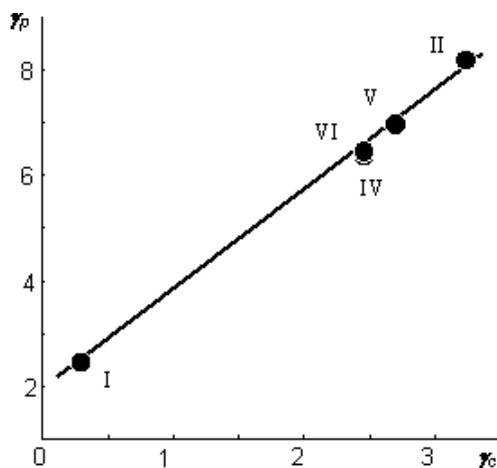


Рис. 3. Залежність $\gamma_p - \gamma_c$ для сталі 08 КП в $3 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ в присутності інгібіторів. Позначення сполук відповідає їх позначенням у таблиці.

адсорбційного стрибку потенціалу. Такі сполуки, що ефективно пригнічують процес виділення водню, можуть значною мірою знижувати наводнювання сталі при травленні її у розчинах кислот.

Кінетика руйнування сталевих зразків при скручуванні після їх травлення в $3 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ та в розчині кислоти з інгібіторами представлена на рис. 2. Із приведеної залежності видно, що травлення сталі в неінгібованому розчині кислоти призводить до помітного погіршення її механічних характеристик. Так, вже в перші 600 секунд травлення в кислоті проходить досить швидко (до 18%) зниження пластичності сталі, що пов'язано, напевно, з проникненням в метал водню, який виділяється при корозії. Потім на протязі 900-2400 секунд спостерігається незначна зміна пластичності металу з часом. Це може бути обумовлено як насиченням приповерхневих шарів металу воднем, так і згладжуванням його поверхні при травленні, що призводить до зменшення концентраторів напруг у приповерхневій зоні. Подальше різке зниження пластичності (до 55%), що проходить після 2400-2700 секунд досліджень, пов'язано, мабуть, з швидким корозійним руйнуванням металу, яке супроводжується інтенсивним розтравлюванням його поверхні. Після травлення сталевих зразків протягом 9000 секунд кількість обертів, після яких вони руйнуються, знижується від 60 (рівень поставки) до 3, тобто їх пластичність зменшується на 95 %.

При травленні сталі в інгібованих розчинах кислоти після перших 600 секунд витримки спостерігається деяке підвищення пластичності зразків порівняно з рівнем постачання. Це, як відомо [1,6], пов'язано зі стравлюванням найбільш активних ділянок поверхні металу, що призводить до зниження його шорохуватості, та зменшення вмісту в приповерхневих шарах сталі "промислового" водню. Потім, в залежності від природи інгібітору, спостерігається або поступове погіршення пластичних характеристик сталі з часом, або

збереження їх та покращення в порівнянні з рівнем постачання.

Так, у присутності малоєфективного інгібітору (I) зниження пластичності зразків починається навіть після 600 секунд їх травлення. Інгібітор після 7200 секунд витримки в розчині $3 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ приблизно в 2,5 рази підвищує пластичність сталі в порівнянні з чистим розчином, проте з часом її пластичні властивості значно погіршуються. У присутності ефективних інгібіторів корозії (II, IV-VI, VIII) спостерігається більш помітне покращення пластичних властивостей зразків і більш поступова втрата пластичності сталі з часом травлення. Так, наприклад, для сполуки (VIII) зниження пластичності зразків у порівнянні зі станом поставки сталі починається тільки після 2400 секунд травлення. Після 9000 секунд випробувань пластичність сталі в його присутності підвищується в 20,0 разів у порівнянні з неінгібованою кислотою. Аналогічна картина спостерігається і для сполук (II), (IV), (V), (VI), в присутності яких пластичність сталі після 7200 секунд досліджень підвищується в порівнянні з кислотою, відповідно у 8,2, 6,4, 7,0 та 6,5 разів (таблиця). Для вказаних фенацилметилпіридиній бромідів спостерігається лінійна залежність між їх захисними властивостями та здатністю зберігати пластичність сталі при травленні у сірчаній кислоті (рис. 3). Ці дані дозволяють вважати, що зниження втрати пластичності сталі при травленні її в присутності досліджених сполук обумовлено зменшенням швидкості корозійного процесу та пригніченням дифузії водню в середину металу.

При внесенні в $3 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ сполук (III) та (VII), які містять в своїх молекулах додаткові атоми кисню алкоксигрупи, спостерігається значно більше підвищення пластичності сталі, ніж можна було очікувати, виходячи з їх захисної дії. Так, сполуки (III) та (VII) зменшують швидкість корозії сталі в 33,3 та 29,0 разів, а підвищують її пластичність у порівнянні з фоном, відповідно, в 11,6 та 10,3 рази, в той час коли сполука (II), яка має приблизно таку ж захисну дію, покращує пластичність сталі в 8,2 рази. При цьому сполуки (III) та (VII) на всьому періоді травлення сталевих зразків підвищують їх пластичність у порівнянні з станом постачання. Таке підвищення пластичності сталевих зразків можна пояснити наступним чином.

Відомо [6], що при пластичній деформації металу проходить зміна заряду окремих ділянок його поверхні, що пов'язано з перетіканням електронів із стиснутої області в розтягнену. Це призводить до збільшення швидкості корозії металу, появі локальних осередків корозії, сприяє зародженню на його поверхні тріщин. Оскільки стиснута частина поверхні сталі заряджена додатно, а розтягнена – від'ємно, то найбільш сильне підвищення пластичності спостерігається в присутності сполук (III) та (VII) – четвертинних солей піридину з атомами кисню, що несе ефективний від'ємний заряд. Такі сполуки, які мають в своїх молекулах атоми азоту та кисню з протилежними ефективними зарядами, можуть адсорбуватись як на розтягнених,

так і стиснутих ділянках поверхні металу та утворювати на ній щільно упаковані адсорбційні плівки [7]. Вони здатні також вступати в більш міцніший хемосорбційний взаємозв'язок із сталлю через наявність в молекулах сполук атомів кисню з неподіленою електронною парою [4]. Ці властивості забезпечують високу інгібуючу дію досліджуваних сполук та значне підвищення пластичності сталі при травленні в розчині сірчаної кислоти в їх присутності.

IV. Висновок

Більшість досліджених четвертинних солей піридину є ефективними інгібіторами корозійно-механічного руйнування сталі 08 КП в 3 моль·л⁻¹

H₂SO₄. Ці сполуки в 19,5-33,3 рази зменшують швидкість корозії та в 6,4-11,7 рази підвищують пластичність сталі при її травленні в сірчаній кислоті. За своєю ефективністю більшість з них не поступається, а в деяких випадках і перевершує захисну дію промислових інгібіторів (С-5, КИ-1 тощо).

Погребова І.С. – доцент, старший науковий співробітник, к. х. н., професор кафедри ТЕХВ ХТФ;
Пилипенко Т.М. – аспірант кафедри ТЕХВ ХТФ;
Юрченко Р.І. – д. х. н., провідний науковий співробітник кафедри органічної хімії ХТФ.

- [1] Л.И. Антропов, Е.М. Макушин, В.Ф. Панасенко. *Ингибиторы коррозии металлов*. Техніка, К. 181 с. (1981).
- [2] В.І. Похмурський, Р.К. Мелехов, Г.М. Круцан, В.Г. Здановський. *Корозійно- механічне руйнування зварних конструкцій*. Наукова думка, К. 262 с. (1995).
- [3] Л.И. Антропов, И.С. Погребова. Связь между адсорбцией органических соединений и их влиянием на коррозию металлов в кислых средах // *Коррозия и защита от коррозии*, 2, сс. 27-112 (1973).
- [4] С.М. Решетников. *Ингибирование кислотной коррозии металлов*. Ижевск. 128 с. (1980).
- [5] І. Погребова, Т. Пилипенко, К. Янцевич та ін. Вплив інгібітора СПХ на кислотну корозію металів // *Вісник Львівського університету*, 2(42), сс. 248-251 (2002).
- [6] Е.С. Иванов. *Ингибиторы коррозии металлов в кислых средах*. Металлургия, М. 173 с. (1986).
- [7] И.С. Погребова. *Эффекты синергизма при ингибировании коррозии металлов*. Знание, К. 32 с. (1980).

I.S. Pogrebova, T.N. Pylypenko, R.I. Jurchenko

Influence of Quaternary Salts Pyridine on Plasticity and Corrosion-Electrochemical Behavior of a Mild Steel in Solution of a Sulfuric Acid

National Technical University of Ukraine „KPI”
Peremogy Avenue 37, Kyiv, 03056, Ukraine

Corrosion-mechanical destruction of steel 08 KP in 3 mole·l⁻¹ solution H₂SO₄ at the presence of some quaternary salts pyridine is investigated. The interrelation between protective properties of the investigated connections and their influence on change of plasticity of steel is revealed at its etching in a solution of a sulfuric acid. Connections which effectively inhibition corrosion-mechanical destruction of steel are revealed and assumptions of the mechanism of their protective action are stated.