

УДК 620.197.3:620.191

СТРУКТУРНО-ИЗБИРАТЕЛЬНАЯ ЗАЩИТА СТАЛИ ОТ КИСЛОРОДНОЙ КОРРОЗИИ 1-ГИДРОКСИЭТИЛИДЕНДИФОСФОНАТОЦИНКАТОМ

© 2013 г. Ф. Ф. Чаусов

Удмуртский государственный университет, Ижевск

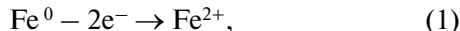
E-mail: chaus@uni.udm.ru

Предложен способ защиты стали от кислородной коррозии в водных средах ингибитором, избирательно взаимодействующим с поверхностью металла в коррозионных очагах. В качестве ингибитора используют 1-гидроксиэтилидендифосфonatoцинкат, содержащий локализованную π -связь между атомами фосфора и кислорода, в присутствии ионов магния при содержании кислорода от 0.1 до 6.0 мг · дм⁻³ и pH водной среды от 5.8 до 11.1. При концентрации ингибитора 6 мг · дм⁻³ достигнута степень защиты 91–93%.

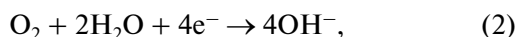
DOI: 10.7868/S0367676513030083

ВВЕДЕНИЕ

Проблема защиты стали от коррозии актуальна во всех отраслях, связанных с эксплуатацией стальных конструкций. Кислородная коррозия стали в водных средах включает анодное окисление железа



сосредоточенное на небольшой части поверхности с образованием свободных ионов железа, и катодное восстановление кислорода

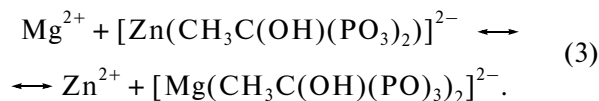


с образованием свободных гидроксид-ионов.

В известных способах защиты стали от коррозии с использованием ингибиторов [1, 2] к формируемой ими поверхностной защитной пленке обычно предъявляются требования сплошности и равномерности, что требует большого расхода ингибиторов, удорожает обработку водных сред и делает воду негодной для хозяйственно-бытового употребления.

1-Гидроксиэтилидендифосфonatoцинкат $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})(\text{PO}_3)_2)]^{2-}$ (далее – *ZnHEDP*) при взаимодействии с ионами железа Fe^{2+} и с гидроксид-ионами OH^- образует на поверхности стали защитную пленку поверхностных комплексных соединений. Из-за различной локализации процессов (1), (2) и различной подвижности ионов Fe^{2+} и OH^- характер их распределения в пограничном слое коррозионной среды различен, вследствие чего локализация ингибитора в коррозионных очагах оказывается недостаточной.

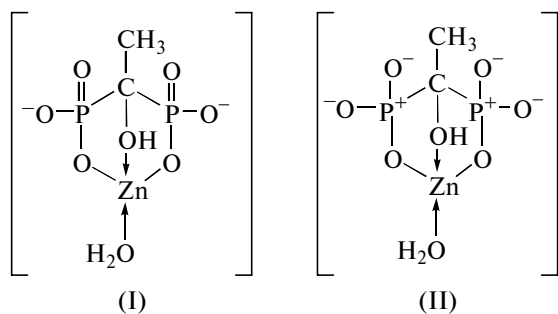
В настоящей работе исследована локализация на поверхности стали комплексов 1-гидроксиэтилидендифосфоновой кислоты в присутствии ионов Mg^{2+} , вступающих с *ZnHEDP* в реакцию



МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования проводили на образцах из стали 20кп по ГОСТ 1050-98 в виде пластин размером 10 × 20 × 1 мм, подготовленных по ГОСТ 9.502-82, в агрессивных средах по ГОСТ 9.502-82 при концентрации ионов магния C_{Mg} от 0.104 до 10.39 моль · м⁻³, содержании кислорода C_{O_2} от 0.05 до 8.0 мг · дм⁻³ и водородном показателе pH от 4.6 до 11.9.

Использовали два образца *ZnHEDP*. Образец № 1, полученный перекристаллизацией заводского продукта, выпускаемого ООО “Экоэнерго” под маркой “Опцион 313-2” по ТУ 2439-005-24210860-2007, имеет полосы при 1160 и 1230 см⁻¹, относящиеся к колебаниям локализованной π -связи P=O [3, 4], что позволяет характеризовать его структурой (I), подтвержденной также результатами РЭС [5]. Образец № 2, выделенный из продукта, выпускаемого ОАО “Химпром” под маркой “Афон 230-23А” по ТУ 2439-451-05763441-2004 в виде 20%-ного водного раствора, не имеет этих полос в спектре, что позволяет констатировать отсутствие локализованной π -связи P=O (II).



ZnHEDP вводили в водную среду в количестве $6 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$ в расчете на основное вещество. Коррозионные испытания проводили при температуре T от 25 до 98°C в течение 10 сут. Степень защиты Z , %, определяли в соответствии с ГОСТ 9.502-82.

Структуру поверхности исследовали методами оптической микроскопии и микроспектроскопии комбинационного рассеяния с использованием для автоматизированной обработки и совмещения изображений исследовательского комплекса “Centaur U HR” производства ООО “Нано Скан Технология” (г. Долгопрудный) при увеличении около $1000\times$ с лазерным возбуждением с длиной волны 473 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты коррозионных испытаний представлены на рис. 1. Можно отметить, что наибольшая степень защиты стали от коррозии достигается в интервале содержания кислорода в водной среде C_{O_2} от 0.1 до $6.0 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$ и концентрации ионов магния C_{Mg} от 0.208 до $6.23 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$.

Снижение степени защиты при малых значениях концентрации кислорода обусловлено недостаточной концентрацией как ионов железа Fe^{2+} , так и гидроксид-анионов для эффективного образования поверхностных комплексов, защищающих металл. Снижение степени защиты при высоких значениях концентрации кислорода $8.0 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$ обусловлено вовлечением в анодный процесс (1) значительной площади поверхности металла, отчего введенная доза ингибитора оказывается недостаточной для эффективной защиты. По-видимому, увеличивая дозировку ингибитора, можно добиться эффективной защиты стали от коррозии и при более высоком содержании кислорода в водной среде.

При концентрации ионов магния от 0.208 до $6.23 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$ степень защиты слабо зависит от концентрации ионов магния. Избыток ионов Mg^{2+} и $[\text{Mg}(\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})(\text{PO}_3)_2)]^{2-}$ выпадает в форме гидроксокомплексов в виде небольших по площади островков на поверхности стали. При повышении концентрации ионов магния

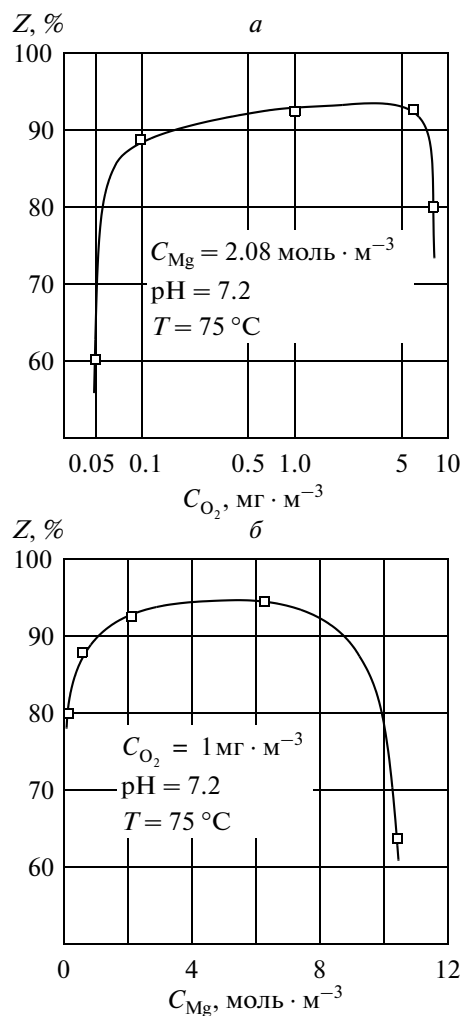
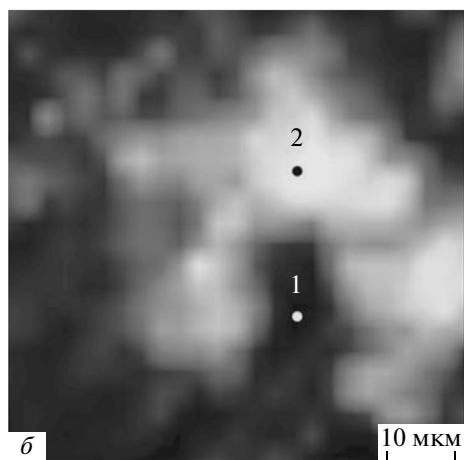
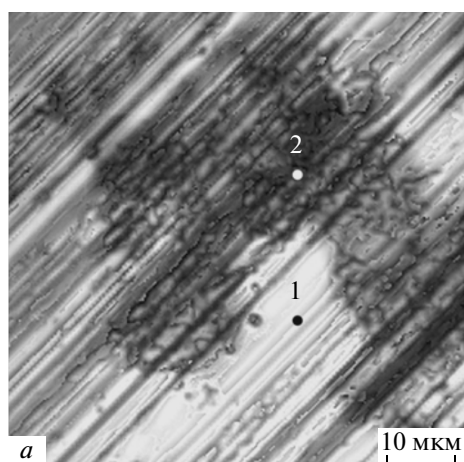


Рис. 1. Зависимость степени защиты стали Z от концентрации кислорода C_{O_2} (а) и ионов магния C_{Mg} (б); образец *ZnHEDP* № 1.

свыше $10.39 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$ степень защиты стали резко падает из-за связывания гидроксид-анионов, образующихся в реакции (2).

На рис. 2 представлена поверхность одного из испытанных образцов. Отчетливо виден коррозионный очаг. На спектральном изображении видна локализация стока излучения, рассеянного на OH -группах поверхностных комплексов, образующих защитную пленку, что свидетельствует об избирательном осаждении ингибитора в коррозионных очагах. В спектре комбинационного рассеяния наблюдаются полосы 1340 см^{-1} (MeOH), 1570 см^{-1} ($\equiv\text{CON}$), плечо 1620 см^{-1} (НОН). При более высокой концентрации ионов магния (рис. 3) ингибитор осаждается как на поверхности коррозионного очага, так и в виде мелких островков на поверхности металла, не затронутой коррозионным процессом. Однако степень защи-



I, отн. ед.

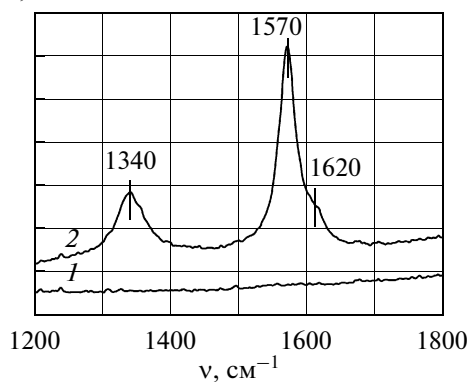


Рис. 2. Поверхность образца после экспозиции при $C_{O_2} = 1 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$, $T = 75^\circ\text{C}$, $\text{pH} 7.2$, $C_{Mg} = 2.08 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$, ингибитор содержит локализованные π -связи $P=O$. Оптическая микрофотография (а), спектральное изображение (б) и спектры комбинационного рассеяния (в) в точках 1 и 2.

ты несколько увеличивается по сравнению с предыдущим случаем (см. рис. 1б). При концентрации ионов магния $10.39 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$ и более пленка ингибитора сосредоточена фрагментарно на части контура язвы (с правой стороны) и хао-

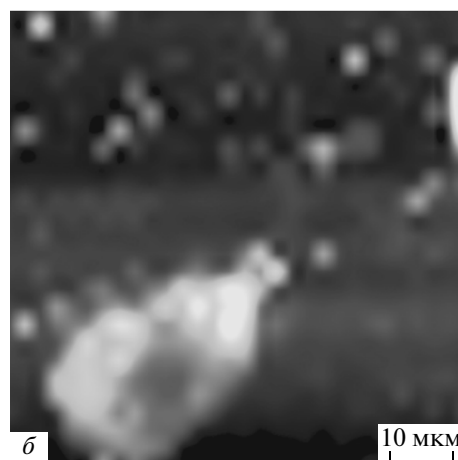
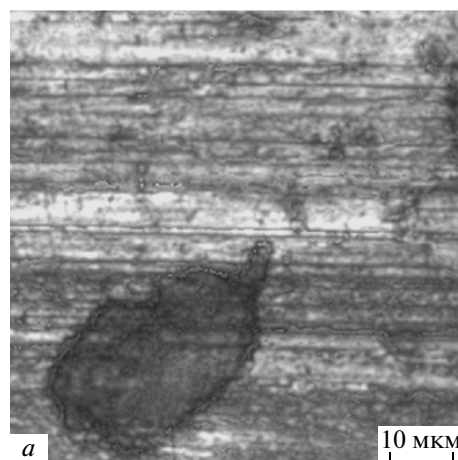


Рис. 3. Поверхность образца после экспозиции при $C_{O_2} = 1 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$, $T = 75^\circ\text{C}$, $\text{pH} 7.2$, $C_{Mg} = 6.23 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$, ингибитор содержит локализованные π -связи $P=O$. Оптическая микрофотография (а) и спектральное изображение (б).

тически в других местах поверхности. Степень защиты стали в этих условиях низкая.

Сравнение эффективности образцов № 1 и 2 показало, что как при содержании магния $2.08 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$, так и при $6.23 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$ степень защиты стали ингибитором, содержащим локализованные π -связи $P=O$, оказывается больше, чем при использовании ингибитора, не содержащего таких связей (91.7 и 94.4% против 68.6 и 63.2% соответственно). На поверхности образца, прошедшего испытания в присутствии ингибитора, не содержащего локализованных π -связей $P=O$, виден целый ряд глубоких коррозионных повреждений различного характера. Ингибитор адсорбирован фрагментарно по контурам коррозионных повреждений; он не защищает металл от коррозии из-за низкой прочности образуемых им поверхностных комплексов.

ВЫВОДЫ

1. Развита методика исследования коррозионных процессов и взаимодействия ингибиторов коррозии с неоднородной поверхностью корродирующего металла, включающая совместное использование методов оптической и конфокальной микроскопии и микроспектроскопии комбинационного рассеяния.

2. Анализ проведенных микроспектральных наблюдений и факторов, влияющих на структурно-избирательное формирование защитной пленки, позволил продемонстрировать избирательное формирование защитной пленки на поверхности стали и определить условия структурно-избирательного осаждения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Антропов Л.И.* Ингибиторы коррозии металлов. Киев: Техніка, 1981.
2. *Edmondson J.G., Pruett S.B.* Пат. США № 5314643, МПК С 10 G 9/16, 1994.
3. *Бусько Е.А., Мюнд Л.А., Терехин С.Н.* // Журн. неорг. химии. 1988. Т. 33. С. 603.
4. *Попова Т.В., Смотрина Т.В., Денисова О.Н., Аксенова Н.В.* // Коорд. химия. 2001. Т. 27. С. 42.
5. *Шабанова И.Н., Чаусов Ф.Ф., Наймушина Е.А., Казанцева И.С.* // Журн. структур. химии. 2011. Т. 52. Приложение. С. S113.