

УДК 620.197.3:620.191

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИНГИБИТОРА КОРРОЗИИ $ZnHEDP$ С ПОВЕРХНОСТЬЮ УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ

© 2013 г. Е. А. Наймушина¹, Ф. Ф. Чаусов¹, И. С. Казанцева¹, И. Н. Шабанова²

E-mail: xps@fti.udm.ru.

Проведено исследование взаимодействия металлокомплексного ингибитора коррозии $ZnHEDP$ (цинковый комплекс 1-гидроксиэтилидендифосфоновой кислоты) с поверхностью стали 20. Показано, что химическое взаимодействие ингибитора коррозии с поверхностью стали приводит к образованию прочной ковалентной связи атомов $Zn-O-P-Fe$ и к переходу атомов Fe в высокоспиновое состояние. Термическое воздействие на защитную пленку приводит к разрушению связей $C-P$ с отщеплением углеродсодержащего фрагмента, а при температуре свыше 525 К – к разрушению комплекса $Zn-O-(P-O)-Fe$.

DOI: 10.7868/S0367676513030290

ВВЕДЕНИЕ

Применение ингибиторов коррозии позволяет в несколько раз снизить интенсивность процесса кислородной коррозии стали в агрессивных водных средах и соответственно продлить срок службы дорогостоящего теплотехнического, нефтепромышленного, химического оборудования [1, 2]. В настоящее время убедительно доказано [3, 4], что наиболее эффективными ингибиторами коррозии стали в нейтральных и слабощелочных средах являются металлокомплексные фосфорорганические соединения, в частности комплексы органофосфоновых кислот с цинком, включая цинковый комплекс 1-гидроксиэтилидендифосфоновой кислоты ($ZnHEDP$). Но в литературе почти нет работ, посвященных исследованию молекулярной структуры органофосфонатных комплексов цинка. Отсутствие достоверных сведений о молекулярной структуре металлокомплексных фосфорорганических ингибиторов препятствует пониманию механизма их ингибирующего действия.

Эффективным методом исследования сложных атомно-молекулярных систем является рентгеноэлектронная спектроскопия (РЭС), которая позволяет исследовать электронно-энергетическую структуру атомно-молекулярных систем, включая электроны остовных и валентных уровней. РЭС – неразрушающий метод, что особенно важно для исследования метастабильных систем, в частности, элементоорганических и координационных соединений.

¹ Удмуртский государственный университет, Ижевск.

² Учреждение Российской академии наук Физико-технический институт УрО РАН, Ижевск.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для исследований изготовлены образцы стали 20кп по ГОСТ 1050-98 в виде пластин $10 \times 20 \times 1$ мм из горячекатаного листа. Образцы были подготовлены к испытаниям по ГОСТ 9.502-82. Для нанесения защитных пленок использовали модельную коррозионную среду № 1 по ГОСТ 9.502-82 с добавкой ингибитора из расчета $20 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$, образцы выдерживали в указанном растворе в течение 72 ч при 20°C .

Рентгеноэлектронные спектры получали на автоматизированном рентгеноэлектронном магнитном спектрометре [5] с двойной фокусировкой. Конструктивное отделение энергоанализатора магнитного типа от вакуумной камеры спектрометра позволяет применять различные способы воздействия на образец в вакууме, непосредственно в процессе получения спектров, фиксируя, таким образом, происходящие межатомные превращения.

Исследовали спектры $C1s$, $O1s$, $Zn2p_{3/2}$, $P2p$, $Fe2p$ внутренних уровней и валентной полосы защитной пленки ингибитора $ZnHEDP$ на Fe -подложке. Проведено сравнение с результатами рентгеноэлектронного исследования чистого $ZnHEDP$ [6].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В спектре $Zn2p_{3/2}$ исследуемого образца присутствует одиночная линия с энергией связи $E_B = 1022.1 \text{ эВ}$, совпадающая по энергии связи с максимумом от чистого Zn или ZnO в отличие от спектра чистого $ZnHEDP$ [6], где кроме ZnO обнаружен максимум ZnO_x с большей степенью окисления атомов цинка ($E_B = 1023 \text{ эВ}$), свиде-

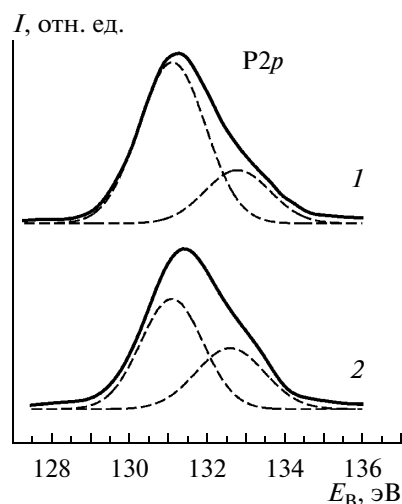


Рис. 1. Рентгеноэлектронные спектры P2p: 1 – защитная пленка ZnHEDP на поверхности стали 20кп; 2 – чистый ZnHEDP [7].

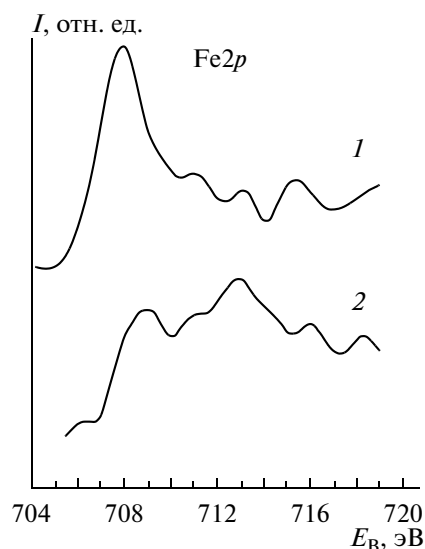


Рис. 2. Рентгеноэлектронные спектры Fe2p: 1 – свободная поверхность стали при $T = 575\text{--}625$ К без покрытия; 2 – защитная пленка ZnHEDP на поверхности стали при $T = 375\text{--}575$ К.

тельствующий об участии в связи Zn–O не только s -, но и d -электронов цинка.

Спектр C1s состоит из двух составляющих ($E_B = 285$ и 286.2 эВ) с отношением интенсивностей 2 : 1, соответствующих связям C–H и C–P(O).

Спектр P2p (рис. 1) состоит из двух составляющих ($E_B = 131.1$ и 132.7 эВ), соответствующих ковалентной и ионной составляющим связей $Me\text{--}P$ и $P\text{--}O$, с отношением значений интенсивности I , равным 3 : 1, в отличие от рентгеноэлектронных данных ZnHEDP, где отношение составляет 2 : 1, т.е. возрастает ковалентная составляющая в химической связи $Me\text{--}P$.

В спектре Fe2p (рис. 2) проявляется высокоспиновое состояние, характеризующее высокой интенсивностью I структуры со стороны больших энергий связи от основного спектра. При температуре $525\text{--}575$ К связи атомов Fe с атомами фосфора и кислорода ZnHEDP разрушаются, форма спектра Fe2p изменяется и приобретает вид, характерный для спектра чистого железа. Изменение формы спектра Fe2p принципиально важно и свидетельствует о переходе Fe в высокоспиновое состояние, что указывает на образование ковалентных связей Fe–O.

Спектр валентной полосы исследуемого образца приведен на рис. 3 в сравнении с рассчитанными парциальными плотностями Fe3d, Zn4p, O2p, Fe4p, P3p электронных состояний [7, 8].

Сравнение структуры спектра валентной полосы защитной пленки на поверхности стали и формы кривых Fe4p, Zn4p, O2p, P3p парциальных плотностей состояний показало подобие их структуры, что указывает на гибридизацию электронов Fe3d4p, Zn4p, O2p, P3p. Что касается узко-

го локализованного пика плотности Zn3d-состояний, то он расположен на значительном удалении от E_F и образует малозначимые наплывы на кривых Fe4p, Zn4p, O2p, P3p. Это указывает на незначительное участие d -электронов цинка в гибридизованной связи с электронами кислорода, железа, фосфора и образование ковалентной связи Zn–O–P–Fe. Кроме того, присутствуют максимумы, характерные для $C2sp$ -плотностей состояний, но их вклад в ковалентную связь с Zn4p- и Fe3d4p-состояниями незначителен. Это подтверждается данными [9], полученными в теоретическом и экспериментальном изучении химической связи в Fe_3P , Fe_3C . В совокупности это свидетельствует об образовании при адсорбции ZnHEDP на поверхности стали поверхностного комплекса, содержащего ковалентные связи Zn–O–P–Fe. Следовательно, при адсорбции ZnHEDP на поверхности стали образуется ковалентная связь 3d4p-электронов Fe с O2p-, Zn4p- и P3p-электронами атомов ZnHEDP.

Влияние температурного воздействия в интервале от 300 до 625 К проявляется в существенном изменении рентгеноэлектронных спектров (рис. 4), характеризующем их контрастностью $\gamma = I_{\max}/I_f$, где I_{\max} – максимальная интенсивность спектра относительно фона, I_f – интенсивность фона.

Начало температурного разрушения защитной пленки наблюдается по изменению контрастности спектра C1s при температуре около 400 К. Это свидетельствует о разрыве связей C–P с отщеплением летучего углеводородного фрагмента и об образовании неорганической защитной пленки структуры Zn–O–P–Fe. Ее высокая термическая стойкость обусловлена прочностью ковалентных

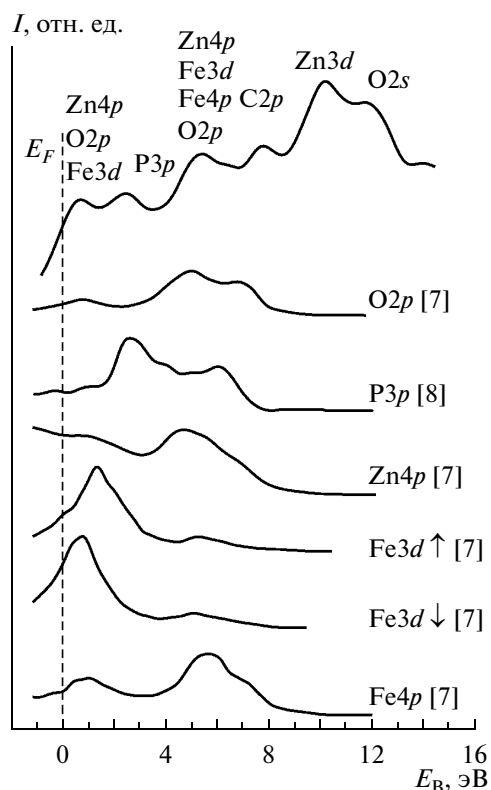


Рис. 3. Рентгеноэлектронный спектр валентной полосы защитной пленки ZnHEDP на поверхности стали 20кп и локальные парциальные плотности электронных состояний; E_F – энергия Ферми.

связей атомов Fe и Zn с фосфором и кислородом. О стабильности структуры и состава этой пленки свидетельствует симбатность кривых контрастности спектров O1s, P2p и Zn2p (рис. 4). При температуре порядка 525 К относительная интенсивность спектров O1s, P2p и Zn2p резко падает. Это, как и изменение формы спектра Fe2p (рис. 3), свидетельствует о разрушении защитной пленки на поверхности стали. Можно предположить, что более высокая устойчивость защитной пленки Zn–O–P–Fe, по сравнению с ZnHEDP, объясняется образованием дополнительных ковалентных связей Me–P.

ВЫВОДЫ

Методом РЭС исследована химическая связь атомов Fe-подложки (стали) и защитной пленки ингибитора коррозии ZnHEDP. Обнаружена ковалентная связь между 3d4p электронами Fe с O3p-, Zn4p-, P3p-электронами атомов в поверхностном комплексе Zn–O–Fe–P и переход атомов железа в высокоспиновое состояние.

Исследована термическая стойкость химической связи атомов подложки и покрытия. Разруше-

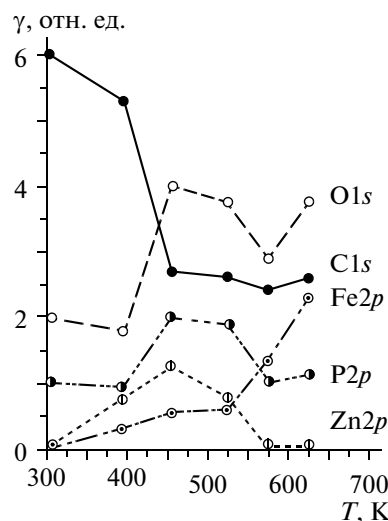


Рис. 4. Контрастность рентгеноэлектронных спектров защитной пленки ZnHEDP на поверхности стали 20кп в зависимости от температуры T .

ние ингибитора начинается при температуре около 400 К с образованием цинк-железо-фосфатной пленки, устойчивой вплоть до 525 К. При температуре выше 525 К защитная пленка разрушается, а высокоспиновое состояние атомов Fe переходит в состояние, характерное для чистого железа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чаусов Ф.Ф. Способ защиты стального оборудования от коррозии в водных средах. Патент РФ № 2344199. МПК С23F 11/06 // Б.И. 2009. № 2.
2. Чаусов Ф.Ф. // Экология и пром-сть России. 2009. № 2. С. 8.
3. Балабан-Ирменин Ю.В., Липовских В.М., Рубашов А.М. Защита от внутренней коррозии трубопроводов водяных тепловых сетей. М.: Энергоатомиздат, 1999.
4. Цуканова Т.В. Использование комплексных соединений при подготовке добавочной воды для оптимизации водно-химического режима водогрейных котлов и систем теплоснабжения: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. М.: МЭИ, 2007.
5. Trapeznikov V.A., Shabanova I.N., Zhuravlev V.A. // J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena. 2004. P. 731. V. 137–140.
6. Шабанова И.Н., Чаусов Ф.Ф., Наймушина Е.А., Казаницева И.С. // Журн. структ. химии. 2011. Т. 52. Приложение. С. 113.
7. Сафонцева Н.Ю., Никифоров И.Я. // Журн. структ. химии. 2001. Т. 42. № 3. С. 454.
8. Shabanova I.N., Kormilets V.I., Terebova N.S. // J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena. 2001. V. 114–116. P. 609.
9. Колобова К.М., Шабанова И.Н., Кулябина О.А. Исследование шаровидной формы графита // ФММ. 1981. Т. 51. № 4. С. 890.