

ІНГІБУВАННЯ КОРОЗІЇ СТАЛІ ПОЛІКАРБОКСИЛАТАМИ

І. М. ЗІНЬ¹, Г. Г. ВЕСЕЛІВСЬКА¹, М. Б. ТИМУСЬ¹,
З. М. ІЛЬНИЦЬКИЙ², Ф. І. ЦЮПКО², А. І. ГЛАДІЙ²

¹ Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів;

² Національний університет "Львівська політехніка"

Встановлено, що полікарбоксилати, отримані співполімеризацією акрилової кислоти та акрилатних мономерів, інгібують корозію маловуглецевої сталі у нейтральному водному середовищі. Виявлено, що ефективність їх захисної дії синергічно зростає з додаванням бензотриазолу. Вони перспективні для протикорозійного захисту сталевих виробів під час транспортування та зберігання.

Ключові слова: маловуглецева сталь, полікарбоксилат, інгібітор, потенціодинамічна поляризація, потенціал корозії, струм корозії.

Для захисту металевих виробів від атмосферної корозії під час їх транспортування та зберігання часто застосовують протикорозійні консерваційні матеріали, в тому числі інгібовані [1–3]. Відомі консерваційні матеріали переважно одержують з відходів переробки нафти. Для очищення поверхні металевих виробів від них необхідно застосовувати знежирювальні композиції на основі органічних розчинників, які забруднюють навколишнє середовище. Полікарбоксилати, одержані на основі комономерів акрилової кислоти з метилакрилатом та моноакрилатом гексапропіленгліколю, можуть бути перспективними базовими компонентами протикорозійних консерваційних матеріалів для сталевих виробів. Ці сполуки водорозчинні, здатні утворювати захисну плівку на поверхні металу, для їх усунення непотрібно використовувати токсичні розчинники [4]. Відомо [5–7], що карбоксилати мономерного типу є ефективними інгібіторами корозії сталі, а їх захисний ефект можна збільшити через поєднання з азолами, зокрема бензотриазолом. Азоли схильні до сильнішої адсорбційної взаємодії з поверхнею оксиду металу порівняно з карбоксилатами [6], доповнюючи таким чином захисну дію останніх і спричинюючи зростання сумарного протикорозійного ефекту.

Мета роботи – дослідити здатність полікарбоксилатів інгібувати корозію сталі в нейтральному водному середовищі як самостійно, так і в композиції з бензотриазолом.

Методична частина. Водорозчинні полікарбоксилати одержували методом співполімеризації акрилової кислоти і метилакрилату (зразок I) та акрилової кислоти, метилакрилату і моноакрилату гексапропіленгліколю марки PPA6 BisomerTM (зразок II) за методикою [4]. Отримані полімери нейтралізували за допомогою тетраетиленпентааміну. Молекулярна маса полікарбоксилатів I та II, визначена за віскозиметричним методом, 4800 та 5100 g/mol, відповідно. Вміст карбоксильних груп за кислотним числом – 188 та 375 mg KOH/g полімеру. Методом потенціодинамічної поляризації досліджували інгібування корозії маловуглецевої сталі 20 (ГОСТ 1050-88) за температури 20±0,2°C у дистильованій воді за додавання 0,5; 1 та 1,5 g/l синтезованих полікарбоксилатів. Вивчали також захисні властивості композицій полікарбоксилатів з бензотриазолом за його вмісту 1 g/l.

Для електрохімічних досліджень використовували вольтамперометричну систему СВА-1Б-М, з'єднану з комп'ютером, хлоридсрібний електрод порівняння ЭВЛ-1М1 та платиновий допоміжний. Швидкість зміни потенціалу 2 mV/s. Швидкість корозії металу визначали екстраполяцією тафельівських ділянок поляризаційних залежностей за допомогою спеціальної комп'ютерної програми.

Експериментальні результати та їх обговорення. Встановили, що захисна дія полікарбоксилатів проявляється лише після деякої витримки сталі 20 у їх середовищі, ймовірно, внаслідок повільного утворення малорозчинного комплексу карбоксильних груп полімерів I та II з гідроксидом заліза. Так, за витримки 3 h обидва полікарбоксилати не забезпечують достатній протикорозійний ефект, а після 24 h експозиції у інгібованій полікарбоксилатами дистильованій воді спостерігали гальмування електрохімічної корозії металу внаслідок зменшення швидкості катодної та анодної реакцій (рис. 1, табл. 1). Ефективність органічних інгібіторів суттєво залежить від їх концентрації в розчині [8, 9]. Встановили, що інгібувальна ефективність обох полікарбоксилатів за вмісту їх у воді 1 g/l є найбільшою. За такої концентрації інгібіторів струми корозії сталі ($i_{\text{кор}}$) у 1,5 та 2 рази менші відповідно для полікарбоксилатів II та I порівняно з неінгібованим середовищем (табл. 1).

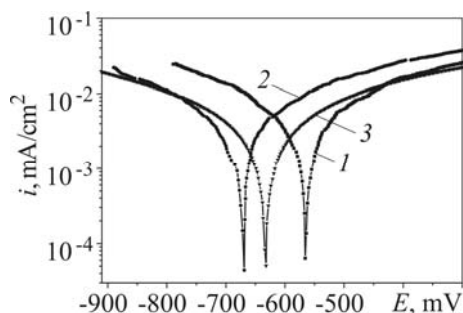


Рис. 1. Поляризаційні залежності сталі 20 після 24 h витримки в дистильованій воді з додатками полікарбоксилатів: 1 – неінгібоване середовище; 2 – 1 g/l зразка I; 3 – 1 g/l зразка II.

Fig. 1. Polarization dependences of steel 20 after 24 h exposure to distilled water with polycarboxylate additives: 1 – uninhibited environment; 2 – 1 g/l of sample I; 3 – 1 g/l of sample II.

Таблиця 1. Потенціали ($E_{\text{кор}}$) та струми ($i_{\text{кор}}$) корозії сталі 20 у дистильованій воді залежно від концентрації полікарбоксилатів I та II і часу експозиції

Показники корозії	Сталь 20	Концентрація полікарбоксилатних інгібіторів корозії					
		Зразок I			Зразок II		
		0,5 g/l	1 g/l	1,5 g/l	0,5 g/l	1 g/l	1,5 g/l
$\tau = 3 \text{ h}$							
$E_{\text{кор}}, \text{ mV}$	-559	-621	-639	-650	-533	-575	-441
$i_{\text{кор}} \times 10^{-3}, \text{ mA/cm}^2$	2,35	2,81	2,69	2,67	3,8	2,25	3,25
$\tau = 24 \text{ h}$							
$E_{\text{кор}}, \text{ mV}$	-581	-670	-690	-668	-627	-633	-602
$i_{\text{кор}} \times 10^{-3}, \text{ mA/cm}^2$	3,75	4,4	2,5	3,03	2,38	1,87	3,66

Раммельт [6] пояснює захисну дію карбоксилатів формуванням ними разом з іонами тривалентного заліза нерозчинних продуктів на локальних анодних ділянках оксидного шару та ущільненням цих дефектних місць. Пасивування підсилюється також внаслідок адсорбції карбоксилатів на поверхні оксидної плівки.

Таким чином, досліджувані полікарбоксилати за характером захисної дії можна віднести до змішаних інгібіторів. Як і всі органічні інгібітори з карбоксилатними групами, вони адсорбуються на поверхні металу, утворюючи тонкі захисні шари [6, 7]. Однак їхній протикорозійний ефект є не надто великим і прояв-

ляється з певною затримкою, тому вивчали можливість посилення захисної дії полікарбоксилатів шляхом їх сумісного використання з іншим інгібітором корозії.

Одним з ефективних інгібіторів корозії металів є бензотриазол $C_6H_5N_3$. Його застосовують для захисту виробів з чорних та кольорових металів під час їх експлуатації, транспортування та зберігання [8]. Сполуки триазолу відомі як інгібітори корозії заліза [9]. Водночас використання лише триазолів для консервації металевих виробів утруднене з технологічних причин [7]. Вони потребують додаткового кріплення на поверхні металу, а це можуть забезпечити розроблені полікарбоксилати, які здатні утворювати плівку. Виходячи з цього, як другий інгібувальний компонент у парі з полікарбоксилатами, досліджували бензотриазол.

Встановили (табл. 2, рис. 2), що за сумісного введення в середовище 1 г/л полікарбоксилатів та 1 г/л бензотриазолу струми корозії сталі 20 після 24 h витримки зменшуються приблизно в 2 рази порівняно зі значеннями $i_{\text{кор}}$ у воді з одиночними інгібіторами. Слід відзначити також помітне зсування потенціалів корозії вуглецевої сталі у напрямку позитивніших значень за присутності в воді композицій “полікарбоксилат–бензотриазол”, що може свідчити про формування на поверхні металу корозійностійкої плівки (рис. 2).

Таблиця 2. Потенціали ($E_{\text{кор}}$) та струми ($i_{\text{кор}}$) корозії сталі 20 після 24 h витримки у дистильованій воді, інгібованій композиціями полікарбоксилатів та бензотриазолу

Показники корозії	Неінгібоване середовище	Інгібітори			
		Полікарбоксилат I (1 g/l)	Полікарбоксилат I (1 g/l) + $C_6H_5N_3$ (1 g/l)	Полікарбоксилат II (1 g/l)	Полікарбоксилат II (1 g/l) + $C_6H_5N_3$ (1 g/l)
$E_{\text{кор}}$, mV	-581	-690	-231	-633	-336
$i_{\text{кор}} \times 10^{-3}$, mA/cm ²	3,75	2,5	0,99	1,87	0,78

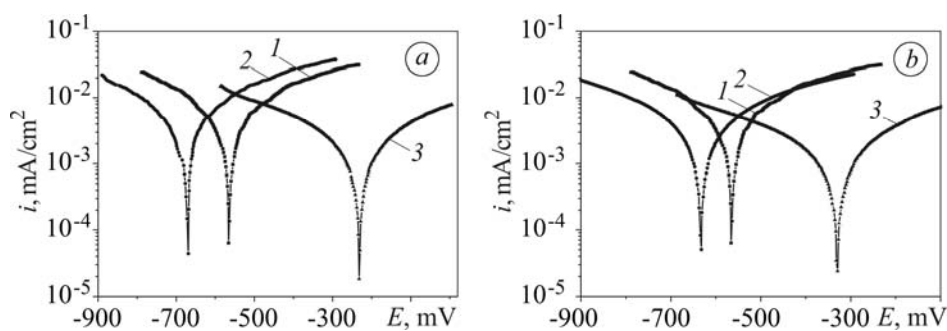


Рис. 2. Потенціодинамічні поляризаційні залежності сталі 20 після 24 h витримки в дистильованій воді з додатками інгібіторів: 1 – неінгібоване середовище; 2 – 1 г/л полікарбоксилату I (a) та II (b); 3 – 1 г/л полікарбоксилату I + 1 г/л $C_6H_5N_3$ (a) та II + 1 г/л $C_6H_5N_3$ (b).

Fig. 2. Polarization dependences of steel 20 after 24 h exposure to distilled water with inhibitor additives: 1 – uninhibited environment; 2 – 1 g/l of polycarboxylate I (a) and II (b); 3 – 1 g/l of polycarboxylate I + 1 g/l $C_6H_5N_3$ (a) and II + 1 g/l $C_6H_5N_3$ (b).

Захисний синергічний ефект композиції “полікарбоксилат–бензотриазол” можна пояснити завдяки результатам попередніх досліджень інгібування корозії сталі монокарбоксилатами. Так, методом електрохімічної імпедансної спектроскопії виявили [6] зростання активного опору оксидного шару на сталі за використання монокарбоксилатів у композиції з бензотриазолом. Ущільнення пор та сильна адсорбційна взаємодія карбоксилатного та триазольного інгібіторів з по-

верхню оксидну плівку створюють непроникний бар'єр для іонів заліза [6]. Найімовірніше, що полікарбоксилати переважно блокують розчинення заліза в дефектах оксидного шару на сталі нерозчинними сполуками з Fe(III), а триазольний інгібітор посилює адсорбційну плівку на оксидному шарі, зменшуючи електрохімічну активність металу. Додатковим позитивом може бути те, що адсорбція карбоксилатно-бензотриазольних композицій на окиснених поверхнях заліза та маловуглецевої сталі починається в області нижчих концентрацій порівняно зі окремо взятими складниками композиції [8, 10]. Виходячи з одержаних результатів, можна зробити висновок про перспективність використання полікарбоксилатних інгібіторів та їх композицій з триазолами в технологіях протикорозійного захисту сталевих виробів під час транспортування та зберігання.

ВИСНОВКИ

Полікарбоксилати, одержані співполімеризацією акрилової кислоти і метилакрилату та акрилової кислоти, метилакрилату і моноакрилату гексапропіленгліколю марки PPA6 BisomerTM, інгібують корозію маловуглецевої сталі у нейтральному водному середовищі через формування на її поверхні адсорбційної плівки та утворення малорозчинних продуктів з Fe(III) у порах оксидного шару.

Ефективність захисної дії полікарбоксилатів на акрилатній основі може бути синергічно підвищена додаванням другого інгібітора – бензотриазолу. Полікарбоксилати переважно блокують анодні місця на сталі нерозчинними сполуками з Fe(III), а другий інгібітор утворює адсорбційну бар'єрну плівку на оксидному шарі.

РЕЗЮМЕ. Установлено, что поликарбоксилаты, полученные сополимеризацией акриловой кислоты и акрилатных мономеров, ингибируют коррозию малоуглеродистой стали в нейтральной водной среде. Выявлено, что эффективность их защитного действия синергически возрастает с добавлением бензотриазола. Они перспективны для противокоррозионной защиты стальных изделий во время транспортировки и хранения.

SUMMARY. It was established that polycarboxylates obtained by polymerization of acrylic acid and acrylate monomers inhibit the mild steel corrosion in neutral environment. The effectiveness of their protective action is synergistically enhanced by adding benzotriazole. The polycarboxylates are promising for corrosion protection of steel wares during transportation and storage.

1. *Rammelt U., Köhler S., and Reinhard G.* EIS characterization of the inhibition of mild steel corrosion with carboxylates in neutral aqueous solution // *Electrochimica Acta.* – 2008. – **53**, № 23. – P. 6968–6972.
2. *Богданова Т. И., Шехтер Ю. Н.* Ингибированные нефтяные составы для защиты от коррозии. – М.: Химия, 1984. – 248 с.
3. *Антропов Л. И., Макушин Е. М., Панасенко В. Ф.* Ингибиторы коррозии металлов. – К.: Техніка, 1981. – 184 с.
4. *Михайловский Ю. Н.* Атмосферная коррозия металлов и методы их защиты / Под. ред. Я.М. Колотыркина. – М.: Металлургия, 1989. – 102 с.
5. *Одержання полікарбоксилатних гіперпластифікаторів / Ф. І. Цюпко, М. М. Ларук, Й. Й. Ятчишин, З. М. Ільницький // Вісник Національного ун-ту “Львівська політехніка”.* – 2012. – № 726. – С. 49–51.
6. *Rammelt U., Koehler S., and Reinhard G.* Electrochemical characterisation of the ability of dicarboxylic acid salts to the corrosion inhibition of mild steel in aqueous solutions // *Corrosion Science.* – 2011. – **53**. – P. 3515–3520.
7. *Georges C., Rocca E., and Steinmetz P.* Synergistic effect of toluotriazol and sodium carboxylates on zinc corrosion in atmospheric conditions // *Electrochimica Acta.* – 2008. – **53**, № 14. – P. 4839–4845.
8. *Kuznetsov Yu. I.* Organic Inhibitors of Corrosion of Metals. – New York–London: Plenum Press, 1996. – 284 p.
9. *Петренко А. Т.* Бензотриазол как ингибитор коррозии железа и стимулятор растворения цинка при снятии покрытия с оцинкованного железа // *Защита металлов.* – 1982. – **18**, № 2. – С. 275–281.
10. *Агафонкина М. О.* Ингибирование коррозии черных и цветных металлов в нейтральных средах 1,2,3-бензотриазолом и его композициями с солями карбоновых кислот: Автореф. дис.... канд. хим. наук. – М., 2011. – 18 с.

Одержано 20.05.2014