

УДК 669.1, 546.47, 546.776

Л. С. Грищенко, Н. П. Иванова, В. Г. Матыс, В. А. Ашуйко

Учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет», Министерство образования Республики Беларусь, ул. Свердлова, 13а, 220050 Минск, Республика Беларусь, +375(17) 226 02 82, luba1995@tut.by

ИНГИБИТОРНАЯ ЗАЩИТА ГОРЯЧЕОЦИНКОВАННОЙ СТАЛИ В ХЛОРИДСОДЕРЖАЩИХ СРЕДАХ

Горячеоцинкованная сталь находит широкое применение в машиностроении, в химической промышленности, в коммунальном и сельском хозяйстве, в горнодобывающей промышленности благодаря дешевизне и надежности способа защиты от коррозии углеродистой и низколегированной стали. Для горячеоцинкованных изделий при их использовании в замкнутых рабочих средах, а также при операциях травления и кислотной очистки оборудования актуальной является их ингибиторная защита. В работе изучено поведение тиомочевина и молибдата натрия в 3%-м растворе NaCl как ингибиторов коррозии, не содержащих в своем составе хрома. Экспериментально показано, что тиомочевина работает как ингибитор коррозии во всем интервале исследуемых концентраций 0,0006...0,003 М, обеспечивая защитный эффект 36...64%. Введение в 3%-й раствор NaCl молибдата натрия от 0,0006 М до 0,0015 М приводит к незначительному увеличению скорости коррозии цинка. При повышении концентрации до 0,003 М молибдат натрия проявляет ингибирующие свойства, уменьшая весовой показатель коррозии цинка до 0,078 г / (м² · ч).

Ключевые слова: горячеоцинкованная сталь; ингибитор коррозии; тиомочевина; молибдат натрия; защитный эффект.

Рис. 3. Табл. 1. Библиогр.: 7 назв.

L. S. Grishchenko, N. P. Ivanova, V. G. Matys, V. A. Ashuyko

Belarusian State Technological University, Ministry of Education of the Republic of Belarus, 13a Sverdlova Str., 220050 Minsk, Republic of Belarus, +375(17) 226 02 82, luba1995@tut.by

INHIBITOR PROTECTION OF HOT-DIP ZINC STEEL IN CHLORIDE-CONTAINING ENVIRONMENT

Hot-dip zinc steel is widely used in mechanical engineering, chemical and mining industries, municipal and agricultural sectors due to its low cost and reliability of the method of corrosion protection of carbon and low-alloy steel. The inhibitory protection of hot-dip zinc products — when they are used in closed working environments and during etching and acid cleaning of the equipment — is topical. The behaviour of thiourea and sodium molybdate in 3% NaCl solution as corrosion inhibitors that do not contain chromium in their composition is studied. It has been shown experimentally that thiourea works as a corrosion inhibitor in the entire range of concentrations 0.0006...0.003 M, providing a protective effect of 36...64%. The introduction of sodium molybdate from 0.0006 M to 0.0015 M into 3% NaCl solution results in a slight increase in the corrosion rate of zinc. When the concentration of sodium molybdate is raised to 0.003 M, it exhibits inhibitory properties, reducing the zinc weight corrosion factor to 0.078 g / (m² · h).

Key words: hot-dip zinc steel; corrosion inhibitor; thiourea; sodium molybdate; protective effect.

Fig. 3. Tab. 1. Ref.: 7 titles.

Введение. В современном мире коррозия металлов и защита их от коррозии являются одной из важнейших научных и экономических проблем. Достаточно дешевым и надежным способом защиты углеродистой и низколегированной стали является нанесение защитных цинковых покрытий, в том числе и методом горячего цинкования. Горячеоцинкованная сталь получила широкое применение в машиностроении, в химической промышленности, в коммунальном и сельском хозяйстве, в горнодобывающей промышленности. Цинковые

покрытия, являясь анодными по отношению к покрываемому металлу, сами достаточно активно подвергаются коррозионному разрушению. Вопрос повышения коррозионной стойкости гальванических цинковых покрытий решается последующей пассивацией, например, хроматированием, фосфатированием или нанесением конверсионных покрытий на основе молибдатов и соединений редкоземельных металлов [1]. Для горячеоцинкованных изделий при их использовании в замкнутых рабочих средах, а также при операциях травления и кислотной очистки оборудования актуальной является их ингибиторная защита. Метод ингибирования, как правило, отличается высокой экономичностью, легкостью производственного внедрения без изменения ранее принятого технологического режима и обычно не предусматривает для своей реализации специального дополнительного оборудования. Наиболее распространенными ингибиторами коррозии черных и цветных металлов являются экологически небезопасные хроматы и бихроматы натрия, в связи с чем поиск и исследование ингибиторов, не содержащих соединений хрома, остается востребованной и актуальной задачей.

Предлагаемые ингибиторы коррозии цинка, как правило, являются многокомпонентными и достаточно дорогими. Так, например, для защиты цинка, стали и хрома в серной, соляной и сульфаминовой кислотах предлагается ингибитор на основе α -оксинафтал-*n*-иоданилина (16,6...22,7 мас. %), β -этилксантогенилэтил-*n-m*-толилкарбамата (15,2...25,0 мас. %), 2,6-диметил-*n*-гептилхинолинийодида (18,2...25,0 мас. %) и уротропина (33,3...43,9 мас. %) [2] или ингибитор (мас. %): ацетилацетон-*o*-аминофенол 18,2...29,7; 2,4-динитрофенилтиоцианат 22,7...24,3 и уротропин 45,9...59,1 [3].

Эффективное снижение скорости кислотной коррозии нержавеющей стали 1X18H9T, латуни М62, цинка Ц0, алюминиевого сплава Д16 при повышенных температурах наблюдается при использовании в качестве ингибитора тиомочевины или фенилтиомочевины, или толилтиомочевины, или дифенилтиомочевины, или метилизотиомочевины [4].

Авторами предложен универсальный ингибитор коррозии, который содержит органоминеральный комплекс, полученный окислительно-щелочной термодеструкцией биогенных отходов, гуматы, фосфат натрия (ди- или тринатрийфосфат) и воду [5]. При эксплуатации используется в виде раствора или стабильной эмульсии и может быть предложен в охлаждающих и иных системах агрегатов различных отраслей промышленности.

Целью данных исследований является поиск экологически безопасных ингибиторов коррозии горячеоцинкованной стали в нейтральных и слабощелочных хлоридсодержащих средах и исследование эффективности ингибиторной защиты.

Материал и методы исследования. Материалом для исследований послужили образцы из горячеоцинкованной стали площадью 8 см^2 . Для изучения коррозионной стойкости горячеоцинкованной стали использовали 3%-й раствор NaCl, 3%-й раствор NaCl и ингибитор коррозии при следующих концентрациях: 0,0006 М, 0,001 М, 0,0015 М, 0,003 М. В качестве ингибиторов коррозии использовали тиомочевину $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$, молибдат натрия $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Подготовка образцов из горячеоцинкованной стали перед проведением коррозионных испытаний заключалась в удалении продуктов коррозии в растворах: тетрахлорметана CCl_4 ; ацетона; $100 \text{ г} / \text{дм}^3 \text{ NH}_4\text{Cl}$ [6] при температуре $60 \dots 70^\circ\text{C}$ в течение 2...3 мин.

Ток коррозии и потенциал определяли по пересечению прямолинейных участков тафелевских поляризационных кривых, которые при необходимости экстраполировали [7]. Определенные таким образом значения потенциалов и тока коррозии усредняли по двум параллельным опытам.

Снятие катодных и анодных поляризационных кривых на образцах с площадью поверхности 1 см^2 осуществляли с помощью потенциостата IPC-PRO MF, подключенного к персональному компьютеру с программным обеспечением IPC2000.

Все графические зависимости строили и обрабатывали с помощью программного пакета Excel-2013.

Катодные и анодные поляризационные кривые снимали в стандартной трехэлектродной электрохимической ячейке ЯСЭ-2 с платиновым вспомогательным электродом, хлорсеребряным электродом сравнения. После погружения образца в раствор 3%-го раствора NaCl и ингибитора коррозии NH_2CSNH_2 при концентрациях 0,0006 М, 0,001 М, 0,0015 М, 0,003 М, выдерживали его в течение 5...7 мин для определения величины бестокового потенциала. После установления потенциала снимали катодную поляризационную кривую в потенциодинамическом режиме со скоростью развертки потенциала 1 мВ/с. При этом потенциал смещался на -200 ± 50 мВ от бестокового потенциала в катодную сторону. Далее образец находился в растворе до установления значения бестокового потенциала, после чего снимали анодную кривую со смещением на +100 мВ от бестокового потенциала в анодную сторону.

Для каждого опыта использовали свежий раствор. Число параллельных опытов составляло от двух до четырех.

Для определения весового показателя коррозии использовали весовой метод, испытания проводили в нейтральной среде 3%-го раствора NaCl и в присутствии ингибитора при температуре $21 \pm 1^\circ\text{C}$. Образцы оцинкованной стали, предварительно взвешенные на аналитических весах, погружали в химические стаканы с приготовленным раствором на 48 ч. Образцы погружали в раствор так, чтобы уровень жидкости находился от верхнего края образца на расстоянии приблизительно 10 мм. После испытаний образцы промывали в дистиллированной воде и снимали продукты коррозии в растворе $100 \text{ г} / \text{дм}^3 \text{ NH}_4\text{Cl}$ в течение 3 мин при температуре $60 \dots 70^\circ\text{C}$. Затем образцы снова промывали водой, сушили фильтровальной бумагой и на воздухе в течение 5...10 мин и взвешивали на аналитических весах. Далее по изменению массы образца рассчитывали весовой показатель коррозии K_m , $\text{г} / (\text{м}^2 \cdot \text{ч})$, следующим образом:

$$K_m = \frac{\Delta m}{S\tau},$$

где Δm — изменение массы корродирующего металла, г;

S — площадь поверхности коррозии, м^2 ;

τ — время испытаний, ч.

Эффективность действия ингибиторов оценивали по величине защитного эффекта z (%),

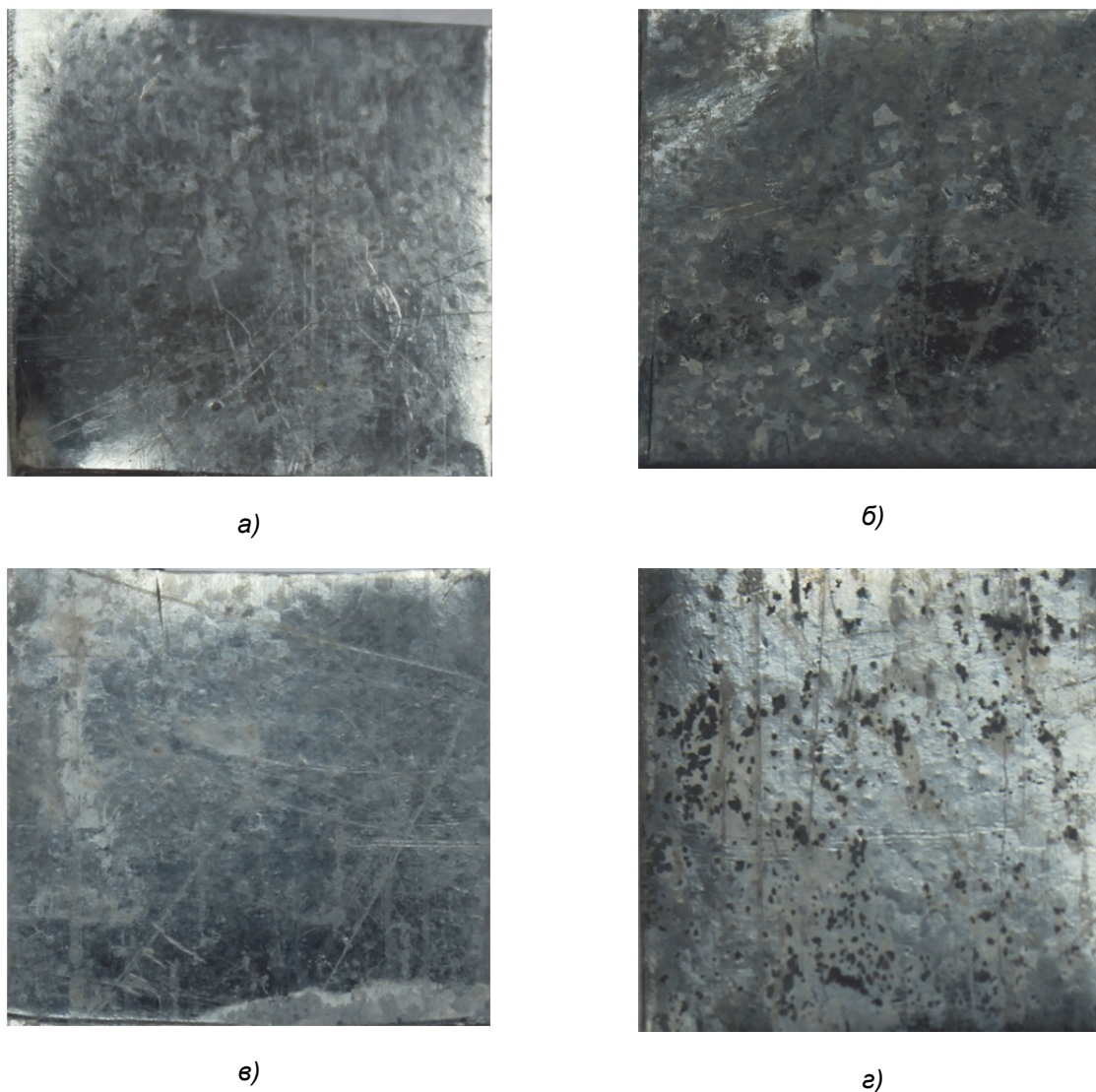
который определяли по формуле $z = \frac{K_{m,0} - K_m}{K_{m,0}} \cdot 100\% = \frac{i_{\text{кор},0} - i_{\text{кор}}}{i_{\text{кор},0}} \cdot 100\%$.

Коэффициент торможения γ показывает, во сколько раз уменьшается скорость коррозии в результате действия ингибитора:

$$\gamma = \frac{K_{m,0}}{K_m},$$

где $K_{m,0}$ и K_m — скорость растворения металла в среде без ингибитора и с ингибитором соответственно, $\text{г} / (\text{м}^2 \cdot \text{ч})$.

Результаты исследований и их обсуждение. Цинковые покрытия, полученные методом горячего цинкования, являются полублестящими и имеют светло-серый цвет (рисунок 1, а). После 48-часовых испытаний в 3%-м растворе хлорида натрия (рН 7,2) без ингибитора цинковая поверхность после удаления продуктов коррозии имеет пораженные в виде пятен участки темно-серого цвета (см. рисунок 1, б). Весовой показатель коррозии цинка составляет $0,143 \text{ г} / (\text{м}^2 \cdot \text{ч})$.



а — образец горячеоцинкованной стали до испытаний; б — после 48 ч испытаний в 3%-м растворе NaCl без ингибитора; в — после 48 ч испытаний в 3%-м растворе NaCl с концентрацией тиомочевины 0,0015 М; з — после 48 ч испытаний в 3%-м растворе NaCl с концентрацией молибдата натрия 0,003 М

Рисунок 1. — Фотографии поверхности горячеоцинкованной стали. × 3

После введения в раствор хлорида натрия тиомочевины рН раствора доводили до значения 7,2 раствором соляной кислоты. Тиомочевина представляет собой диамид тиоугольной кислоты (тиокарбамид), по физико-химическим свойствам сходна с мочевиной. Предельно допустимая концентрация тиомочевины в воде рыбохозяйственных водоемов составляет 1 мг/дм³. Добавка тиомочевины в растворе малотоксична, имеет 3-й класс опасности. Молибдат натрия (3-й класс опасности) также подщелачивает раствор хлорида натрия до рН 7,8, который корректировали до рН 7,2.

После выдержки в 3%-м растворе NaCl с концентрацией тиомочевины 0,0015 М цинковая поверхность хорошо сохранилась, обширных очагов коррозии не наблюдается (см. рисунок 1, в). В присутствии молибдата натрия концентрацией 0,003 М на поверхности цинка наблюдаются точечные поражения темно-серого цвета, хотя весовой показатель коррозии уменьшается с 0,143 г / (м² · ч) (3% NaCl) до 0,078 г / (м² · ч) (см. рисунок 1, з).

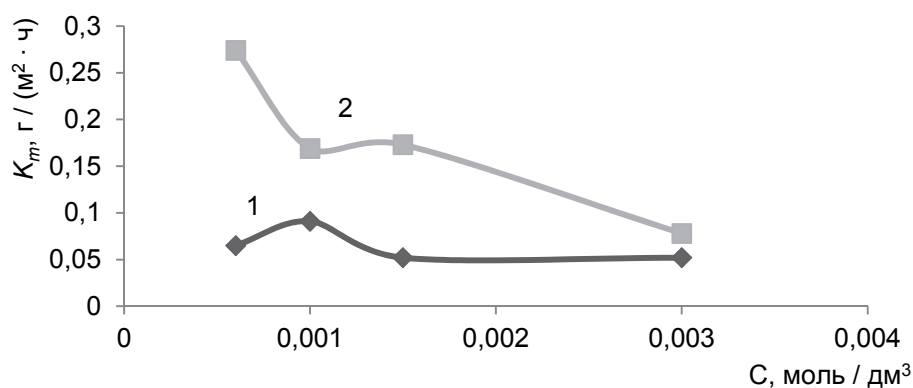


Рисунок 2. — Зависимость весового показателя коррозии горячеоцинкованной стали от концентрации $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ (1) и $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2) в 3%-м растворе NaCl

Рассмотрим зависимость весового показателя коррозии горячеоцинкованной стали от концентрации тиомочевин $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ и молибдата натрия $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 3%-м растворе NaCl (рисунок 2). Тиомочевина проявляет ингибирующие свойства во всем интервале исследованных концентраций 0,0006...0,003 М. Присутствие в 3%-м растворе NaCl молибдата натрия в количестве 0,0006...0,0015 М увеличивает скорость коррозии цинка, хотя весовой показатель коррозии уменьшается с увеличением концентрации. При повышении концентрации до 0,003 М молибдат натрия проявляет ингибирующие свойства, уменьшая весовой показатель коррозии до 0,078 г / (м² · ч).

Представлены катодные и анодные поляризационные кривые оцинкованных образцов, полученные в 3% растворе NaCl и в 3% растворе NaCl с добавлением ингибитора тиомочевин с концентрацией 0,001 М (рисунок 3). Введение в коррозионный раствор тиомочевин приводит к сдвигу кривых в область меньших токов.

Защитный эффект тиомочевин при ее концентрации в 3%-м растворе NaCl находится в пределах 36,36...63,64%, что соответствует уменьшению скорости коррозии цинка γ в 1,57...2,75 раза (таблица 1).

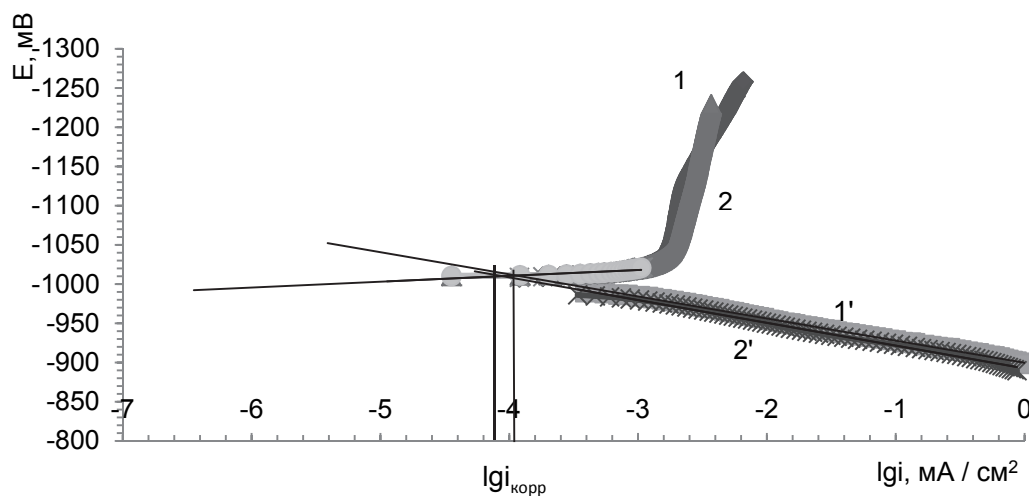


Рисунок 3. — Потенциодинамические поляризационные кривые горячеоцинкованной стали: 1, 1' — катодная и анодная в 3%-м растворе NaCl; 2, 2' — катодная и анодная в 3%-м растворе NaCl с добавлением ингибитора тиомочевин с концентрацией 0,001 М

Т а б л и ц а 1. — Результаты коррозионных испытаний горячеоцинкованной стали

Коррозионная среда	Концентрация ингибитора, моль / дм ³	$K_{m(ср)}$, г / (м ² · ч)	$i_{кор}$, мА / см ²	z, %	γ
3% NaCl	—	0,143	$2,79 \cdot 10^{-4}$	—	—
3% NaCl + CH ₄ N ₂ S	0,0006	0,065	$1,66 \cdot 10^{-4}$	54,55	2,20
	0,001	0,091	$1,30 \cdot 10^{-4}$	36,36	1,57
	0,0015	0,052	$4,95 \cdot 10^{-4}$	63,64	2,75
	0,003	0,052	$2,15 \cdot 10^{-4}$	63,64	2,75

Заключение. Экспериментальные исследования показали, что тиомочевина проявляет ингибирующие свойства по отношению к процессу растворения горячеоцинкованной стали в хлоридсодержащих средах, уменьшая скорость коррозии в 1,57...2,75 раза, и может быть рекомендована в качестве ингибитора коррозии цинка. Механизм защитного действия тиомочевины адсорбционно-экранирующий, так как в водном хлоридсодержащем растворе она может образовывать катионы, а также комплексы с некоторыми металлами, включая цинк, что облегчает ее адсорбцию на металлической поверхности.

Молибдат натрия, проявляя окислительные свойства, может участвовать в катодной полуреакции процесса коррозии, поэтому при его малых концентрациях в растворе увеличивает скорость коррозии цинка, а при повышении концентрации способствует пассивированию поверхности, уменьшая скорость коррозии металла.

Список использованных источников

1. Wang, P. Structure and water-barrier properties of vanadate-based corrosion inhibitor films / P. Wang, X. Dong, W. Schaefer // Corros. Sci. — 2010. — Vol. 52. — P. 943—949.
2. Ингибитор коррозии металлов в серной, соляной и сульфаминовой кислотах : пат. 2190696 РФ, МПК С23 F11/04 / Е. Е Кравцов, З. Г. Давыдова, Ю. С. Дутлякова, З. З. Исаева, Н. Н. Старкова, С. Г. Калиев, Т. С. Кондратенко ; заявитель Астрахан. гос. техн. ун-т ; заявл. 11.01.2001 ; опубл. 10.10.2002, Офиц. бюл., Федер. служба по интеллектуал. собственности. — 2002.
3. Ингибитор коррозии металлов в серной, соляной и ортофосфорной кислотах : пат. 2170288 РФ, МПК С 23 F 11/04 / Е. Е Кравцов, А. В. Тарасова, Н. Н. Старкова, С. А. Горбачев, С. Н. Малявин, Т. С. Кондратенко ; заявитель Астрахан. гос. техн. ун-т ; заявл. 18.08.1999 ; опубл. 10.07.2001, Федер. служба по интеллектуал. собственности, патентам и товарным знакам. — 2001.
4. Ингибитор кислотной коррозии металлов : пат. 2539129 РФ, МПК С 23 F 11/04 / Ю. И. Кузнецов, Я. Г. Авдеев, О. О. Зель ; заявитель Федер. гос. бюджет. учреждение науки Ин-т физ. химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Рос. акад. наук (ИФХЭ РАН) ; заявл. 19.08.2013 ; опубл. 10.01.2015, Офиц. бюл., Федер. служба по интеллектуал. собственности. — 2015. — № 1.
5. Ингибитор коррозии металлов : пат. 2221900 Российская Федерация, МПК С 23 F 11/00 / М. В. Касаткина, С. Е. Федоров, М. В. Горохов, А. В. Кураторов ; заявитель Касаткина М. В.; Федоров С. Е.; Горохов М. В.; Кураторов А. В. ; заявл. 06.07.2001 ; опубл. 20.01.2004, Федер. служба по интеллектуал. собственности, патентам и товарным знакам. — 2004.
6. Единая система защиты от коррозии и старения. Металлы, сплавы, покрытия металлические. Методы удаления продуктов коррозии после коррозионных испытаний : ГОСТ 9.907-2007. — Введ. 19.07.2007.— М. : Федер. агентство по техн. регулированию и метрологии, 2007. — 19 с.
7. Семенова, И. В. Коррозия и защита от коррозии / И. В. Семенова, А. В. Хорошилов, Г. М. Флорианович ; под ред. И. В. Семеновой. — М. : ФИЗМАТЛИТ, 2006. — 376 с.

Поступила в редакцию 10.04.2017