

УДК 620.197.3

DOI: 10.17072/2223-1838-2016-3-40-46

И.А. Меньшиков, Н.В. Лукьянова, А.Б. Шеин

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

**ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ
МАЛОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В РАСТВОРАХ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ
В ПРИСУТСТВИИ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ «СОЛИНГ»**

В статье приводятся результаты исследования коррозионно-электрохимического поведения и кинетики парциальных электродных процессов на малоуглеродистой стали (Ст3) в растворах соляной кислоты (0,01–2 моль/л) в присутствии композиций ингибиторов серии «СолИнг» посредством поляризационных измерений.

Ключевые слова: коррозия; ингибитор; кислота; защитное действие.

I.A. Menshikov, N.V. Luk'yanova, A.B. Shein

Perm State University, Perm, Russia

**INVESTIGATION OF CORROSION AND ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF MILD STEEL
IN HYDROCHLORIC ACID SOLUTIONS IN THE PRESENCE OF INHIBITORS «SOLING»**

The article contains the results of the investigation of electrochemical and corrosion behavior as well as the kinetics of electrode processes on mild steel (St3) in hydrochloric acid solutions (0,01 – 2,0 mol/l) with inhibitors “SolIng” with the help of polarization measurements.

Keywords: corrosion; inhibitor; acid; protective action.

Введение

Применение ингибиторов коррозии является наиболее широко используемым методом защиты металлов от воздействия агрессивной среды [1]. На сегодняшний день производится и применяется множество ингибиторов коррозии на основе различных химических соединений. Однако поиск новых ингибиторов коррозии является актуальной задачей и продолжается в настоящее время. Это связано, в первую очередь, с понижением экономических издержек, стремлением к разработке универсальных ингибиторов (широкого спектра действия), а также с постоянным повышением требований к существующим композициям. Как правило, современные ингибиторы коррозии представляют собой сложную многокомпонентную композицию, обеспечивающую необходимый защитный эффект в той или иной среде. Исследование ингибиторов в широком диапазоне сред позволяет существенно расширить область их применения, что в конечном счете может благоприятно отразиться и на экономической составляющей.

Целью данной работы является установление влияния на коррозионно-электрохимические характеристики малоуглеродистой стали (Ст3) в растворах соляной кислоты (0,01–2 моль/л) композиций ингибиторов серии «СолИнг» посредством гравиметрических и поляризационных измерений.

Материалы и методика эксперимента

В качестве ингибиторов использовались композиции СолИнг: ИК-1 на основе ненасыщенного спирта в смеси с серосодержащим амидом в водной среде; ИК-2 на основе непредельного спирта с усиливающими добавками ЧАС и комплексона; ИК-3 на основе ненасыщенного спирта

в системе органических растворителей, а также СолИнг ИК-4(А) на основе высокомолекулярного азотсодержащего ПАВ (молекулярной массы от 300 до 400) с усиливающими добавками ЧАС и ненасыщенного спирта в системе органических растворителей и ИК-4(Б) на основе высокомолекулярного азотсодержащего ПАВ с молекулярной массой до 300.

Исследования проводили в водных растворах HCl концентраций 0,01 – 0,1 – 1,0 – 2 моль/л. Растворы готовили из реактивов марки «х.ч.» на дистиллированной воде. Электрод для коррозионных испытаний изготовлен из стали Ст3 состава, % мас.: Fe – 98,36; C – 0,2; Mn – 0,5; Si – 0,15; P – 0,04; S – 0,05; Cr – 0,3; Ni – 0,2; Cu – 0,2. Площадь рабочей поверхности составляла 0,78 см².

Электрохимические исследования осуществлялись на неподвижном электроде, армированном в эпоксидную смолу. Перед измерениями электрод зачищали на мелкозернистой шлифовальной бумаге, промывали дистиллированной водой, бидистиллятом, обезжиривали и выдерживали в рабочем растворе 0,5–1 час до установления постоянного значения (ΔE не более 1 мВ за последние 10 минут) потенциала коррозии $E_{кор}$. Поляризационные кривые снимали в трехэлектродной ячейке ходом из катодной области в анодную со скоростью развертки потенциала 10 мВ/мин, используя электрохимический измерительный комплекс фирмы SOLARTRON 1280C (Великобритания). Электрод сравнения – насыщенный хлоридсеребряный, вспомогательный электрод – платиновый. Потенциалы приведены относительно нормального водородного электрода.

Защитное действие ($Z_{эл/х}$) определяли по формулам:

$$Z = \frac{(i_0 - i_{инг}) \times 100 \%}{i_0},$$

где i_0 , $i_{инг}$ – ток коррозии в чистом растворе и с добавкой ингибиторов соответственно, A/m^2 .

Результаты и их обсуждение

Согласно данным обработки поляризационных кривых, полученных в растворах соляной кислоты, не содержащих добавок ингибиторов, скорость коррозии Ст3-электрода, выраженная в

токовых единицах, возрастает с увеличением концентрации кислоты по нелинейному закону (рис. 1). Полученные экспериментальные данные соответствуют степенному закону $i = kc^n$ (i – ток коррозии A/m^2 , C – концентрация кислоты, моль/л) при $n \approx 0,13$. В присутствии ингибиторов коррозии при $C_{инг} = const$ характер зависимости скорости коррозии от концентрации HCl определяется природой ингибитора, но в целом зависимость $i_{кор}$ от C_{HCl} также является сильной.

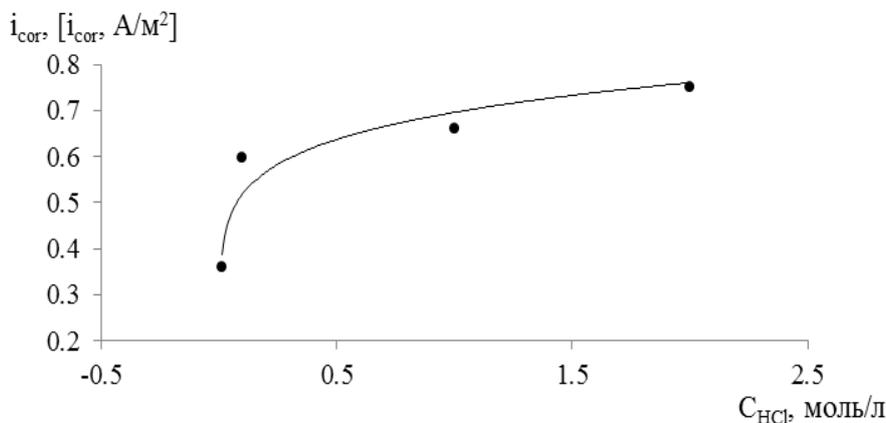


Рис. 1. Зависимость тока коррозии Ст3 от концентрации соляной кислоты

Введение ингибиторов коррозии в растворы кислоты приводит к снижению тока коррозии, а также оказывает влияние на парциальные электрохимические процессы, что проявляется на поляризационных кривых в виде увеличения/уменьшения углов наклона катодной и анодной ветвей (рис. 2–9). Несмотря на одну и ту же основу в ингибиторах ИК-1, ИК-2, и ИК-3, торможение коррозионного процесса происходит по-разному. В работе [2] обсуждается влияние состава композиций «СолИнг» ИК-2 и ИК-3 на торможение коррозионного процесса в 1М HCl, а также некоторые особенности ненасыщенных спиртов при ингибировании коррозии железа в

кислых средах. Показано, что усложнение состава ингибиторных композиций (за счет введения ЧАС, комплексона) позволяет расширить диапазон концентраций соляной кислоты, в которых защитный эффект сохраняется на высоком уровне.

Так, согласно полученным данным (см. таблицу), композиции «СолИнг» ИК-1 и ИК-3 обладают более низкими защитными эффектами во всем диапазоне концентраций соляной кислоты, а СолИнг ИК-2 существенно подавляет коррозионный процесс – максимальный защитный эффект составляет 71,5% при концентрации HCl 0,1 моль/л.

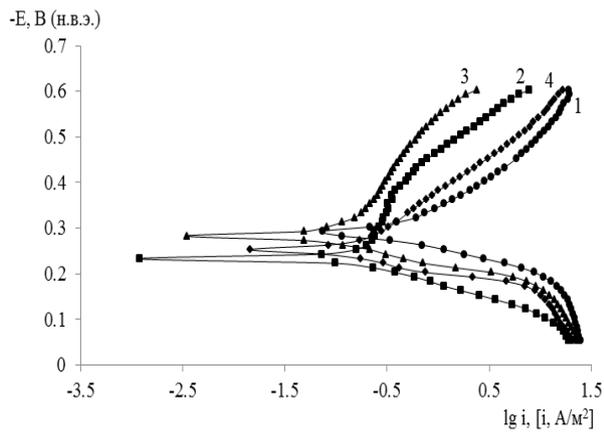


Рис. 2. Поляризационные кривые Ст3 в 0,01М НСl в присутствии 0,1 г/л ингибиторов СолИнг: 1 – нет, 2 – ИК-1, 3 – ИК-2, 4 – ИК-3

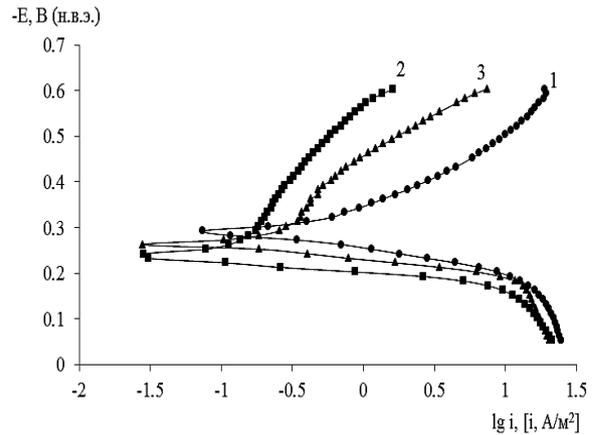


Рис. 3. Поляризационные кривые Ст3 в 0,01М НСl в присутствии 0,1 г/л ингибиторов СолИнг: 1 – нет, 2 – ИК-4(А), 3 – ИК-4(Б)

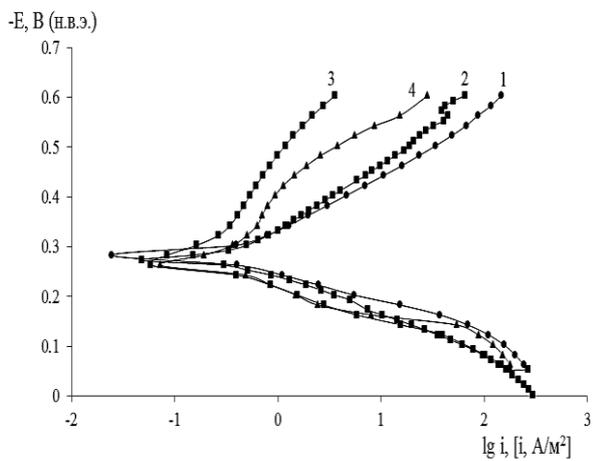


Рис. 4. Поляризационные кривые Ст3 в 0,1М НСl в присутствии 0,1 г/л ингибиторов СолИнг: 1 – нет, 2 – ИК-1, 3 – ИК-2, 4 – ИК-3

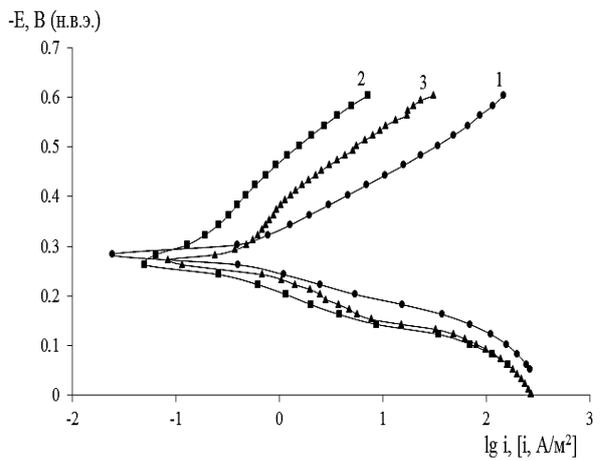


Рис. 5. Поляризационные кривые Ст3 в 0,1М НСl в присутствии 0,1 г/л ингибиторов СолИнг: 1 – нет, 2 – ИК-4(А), 3 – ИК-4(Б)

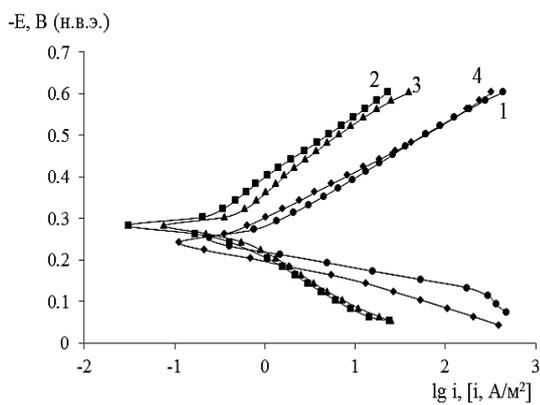


Рис. 6. Поляризационные кривые Ст3 в 1М НСl в присутствии 0,1 г/л ингибиторов СолИнг: 1 – нет, 2 – ИК-1, 3 – ИК-2, 4 – ИК-3

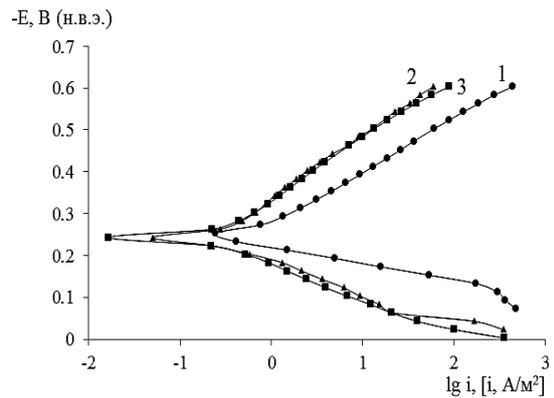


Рис. 7. Поляризационные кривые Ст3 в 1М НСl в присутствии 0,1 г/л ингибиторов СолИнг: 1 – нет, 2 – ИК-4(А), 3 – ИК-4(Б)

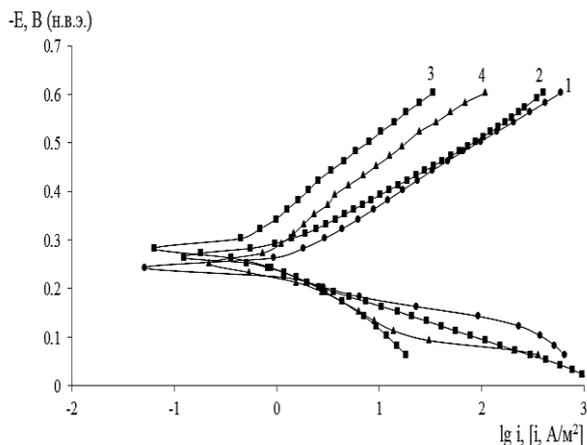


Рис. 8. Поляризационные кривые Ст3 в 2М НСl в присутствии 0,1 г/л ингибиторов СолиИнг: 1 – нет, 2 – ИК-1, 3 – ИК-2, 4 – ИК-3

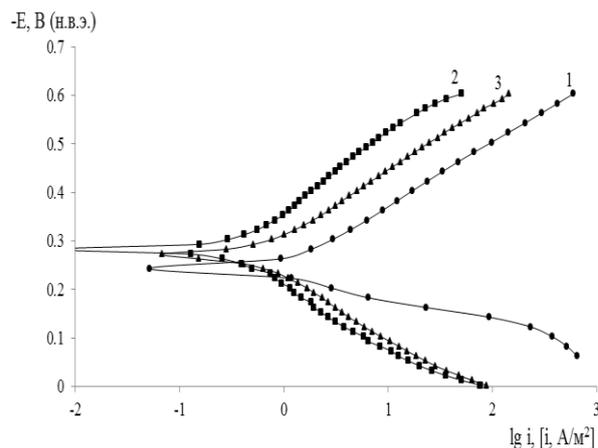


Рис. 9. Поляризационные кривые Ст3 в 2М НСl в присутствии 0,1 г/л ингибиторов СолиИнг: 1 – нет, 2 – ИК-4(А), 3 – ИК-4(Б)

Также следует учесть, что поляризационные измерения по длительности выдержки электрода в растворе существенно уступают гравиметрическим измерениям (24 часа), что также имеет значение, особенно для ненасыщенных соединений, защитный эффект которых усиливается со временем [3]. «СолиИнг» ИК-2 и ИК-3 в растворе вызывают увеличение наклонов катодных и в меньшей степени анодных участков поляризационной кривой. Для композиции ИК-1 характерно незначительное увеличение наклонов анодной ветви поляризационных кривых, а при более высоких концентрациях НСl происходит уменьшение наклона катодных участков вплоть до значений, полученных в чистых растворах, и менее.

Композиции ИК-4(А) и ИК-4(Б) преимущественно тормозят катодный процесс, при этом происходит и увеличение наклона анодной ветви поляризационной кривой. При этом для данных композиций характерно более ровное распределение защитного эффекта в зависимости от концентрации НСl по сравнению с вышеописанными композициями на основе ненасыщенного спирта. Для полимерных азотсодержащих соединений (в частности, полимерных солей четвертичного аммония) в кислых хлоридных средах характерна быстрая адсорбция за счет присутствия хлорид-ионов, занимающих самые активные участки поверхности и облегчающих за счет электростатических сил адсорбцию протонированных азотсодержащих органических соединений [4].

**Коррозионно-электрохимические характеристики Ст3
в 0,01, 0,1; 1 и 2 М растворах HCl в присутствии 0,1 г/л ингибиторов СолИнг**

| Ингибитор | C_{HCl} , моль/л | $E_{кор}$, В (н.в.э.) | b_a , мВ | b_c , мВ | $i_{кор}$, А/м ² | $Z_{эл/х}$, % |
|-----------|--------------------|---------------------------|------------|------------|---------------------------------|----------------|
| НЕТ | 0,01 | -0,303 | 57 | 120 | 0,36 | - |
| | 0,1 | -0,301 | 54 | 116 | 0,597 | - |
| | 1 | -0,263 | 46 | 118 | 0,66 | - |
| | 2 | -0,256 | 38 | 135 | 0,75 | - |
| ИК-1 | 0,01 | -0,223 | 63 | 279 | 0,149 | 58,6 |
| | 0,1 | -0,278 | 80 | 144 | 0,444 | 25,6 |
| | 1,0 | -0,235 | 76 | 114 | 0,48 | 27,3 |
| | 2,0 | -0,266 | 69 | 115 | 0,59 | 21,3 |
| ИК-2 | 0,01 | -0,283 | 57 | 332 | 0,11 | 69,4 |
| | 0,1 | -0,287 | 59 | 287 | 0,17 | 71,5 |
| | 1,0 | -0,279 | 122 | 169 | 0,24 | 63,6 |
| | 2,0 | -0,283 | 123 | 176 | 0,46 | 38,7 |
| ИК-3 | 0,01 | -0,271 | 35 | 151 | 0,213 | 40,8 |
| | 0,1 | -0,241 | 88 | 183 | 0,21 | 64,8 |
| | 1,0 | -0,239 | 89 | 167 | 0,29 | 56,1 |
| | 2,0 | -0,273 | 118 | 165 | 0,69 | 8,0 |
| ИК-4(А) | 0,01 | -0,277 | 26 | 357 | 0,098 | 72,8 |
| | 0,1 | -0,277 | 70 | 223 | 0,127 | 78,7 |
| | 1,0 | -0,277 | 133 | 178 | 0,39 | 40,9 |
| | 2,0 | -0,279 | 148 | 177 | 0,353 | 52,9 |
| ИК-4(Б) | 0,01 | -0,268 | 36 | 249 | 0,165 | 54,2 |
| | 0,1 | -0,239 | 70 | 175 | 0,24 | 59,8 |
| | 1,0 | -0,241 | 95 | 150 | 0,26 | 60,6 |
| | 2,0 | -0,46 | 133 | 144 | 0,54 | 28,0 |

Заключение

Исследовано коррозионно-электрохимическое поведение Ст3-электрода в присутствии промышленных композиций марки СолИнг ИК-1, ИК-2, ИК-3, ИК-4(А) и ИК-4(Б) в широком интервале концентраций соляной кислоты. Установлено, что данные композиции проявляют смешанный характер ингибирования, что проявляется в увеличении наклонов катодных и анодных участков поляризационных кривых. В исследованном интервале концентраций соляной кислоты большинство ингибиторов проявляют

высокие барьерные свойства, что видно из полученных значений тока коррозии, которые определенно зависят от состава композиции.

Библиографический список

1. Саакян Л.С., Ефремов А.П., Соболева И.А. Повышение коррозионной стойкости нефтегазопромыслового оборудования. М.: Недра, 1988. 231 с.
2. Меньшиков И.А., Шейн А.Б. Исследование влияния состава ингибирующих композиций на основе непредельных спиртов на защитное

- действие в солянокислых растворах // Вестник Пермского университета. Серия: Химия. 2015. № 3. С. 65–71.
3. Авдеев Я.Г., Кузнецов Ю.И. Физико-химические аспекты ингибирования кислотной коррозии металлов ненасыщенными органическими соединениями // Успехи химии. 2012. Т. 81. № 12. С. 1133–1145.
4. Решетников С.М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов. Л.: Химия, 1986. 144 с.
2. Men'shikov, I.A. and Shein, A.B. (2015), "Research of influence of composition inhibiting compositions based on unsaturated alcohols on the protective effect in hydrochloric acid solutions", *Bulletin of Perm University. Chemistry*, no. 3, pp. 65–71. (In Russ.)
3. Avdeev, Ya.G. and Kuznetsov, Yu.I. (2012), "Physico-chemical aspects of the inhibition of acid corrosion of metals unsaturated organic compounds", *Russian chemical reviews*, vol. 81, no. 12, pp. 1133–1145. (In Russ.)
4. Reshetnikov, S.M. (1986), *Ingibitory kislotnoy korrozii metallov* [Inhibitors of acid corrosion of metals]. Khimiya, Leningrad, SU. (In Russ.)

References

1. Saakiyan, L.S., Efremov, A.P. and Soboleva I.A. (1988), *Povyshenie korrozionnoy stoykosti neftegazopromyslovogo oborudovaniya* [Increasing corrosion resistance of oilfield equipment]. Nedra, Moscow, SU. (In Russ.)

Поступила в редакцию 19.09.2016 г.

Об авторах

Меньшиков Иван Александрович,
аспирант
ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»
614990, Пермь, ул. Букирева, 15

Лукьянова Надежда Владимировна,
студент
ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»
614990, Пермь, ул. Букирева, 15

Шеин Анатолий Борисович,
зав. кафедрой физической химии
ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»
614990, Пермь, ул. Букирева, 15

About the authors

Men'shikov Ivan Aleksandrovich,
under graduate
Perm State University
614990, 15, Bukireva st., Perm, Russia

Luk'yanova Nadezhda Vladimirovna,
student
Perm State University
614990, 15, Bukireva st., Perm, Russia

Shein Anatoliy Borisovich,
Head of the Department of Physical Chemistry
Perm State University
614990, 15, Bukireva st., Perm, Russia

Информация для цитирования

Меньшиков И.А., Лукьянова Н.В., Шеин А.Б. Исследование коррозионно-электрохимического поведения малоуглеродистой стали в растворах соляной кислоты в присутствии ингибиторов коррозии «СолИнг» // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2016. Вып. 3(23). С. 40–46. DOI: 10.17072/2223-1838-2016-3-40-46.

Men'shikov I.A., Luk'yanova N.V., Shein A.B. *Issledovanie korrozionno-elektrokhimicheskogo povedeniya malouglerodistoy stali v rastvorakh solyanoy kisloty v prisutstvii ingibitorov korrozii «SolIng»* [Investigation of corrosion and electrochemical behavior of mild steel in hydrochloric acid solutions in the presence of inhibitors «SolIng»] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» – Bulletin of Perm University. CHEMISTRY. 2016. № 3(23). P. 40–46. (In Russ.). DOI: 10.17072/2223-1838-2016-3-40-46.