

УДК 620.197.3

## **ХАРАКТЕРИСТИКА И РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ПРАКТИЧЕСКОМУ ИСПОЛЬЗОВАНИЮ ИНГИБИТОРОВ КИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПИРИДИНОВЫХ СОЛЕЙ**

Т.Н. Пилипенко, к.т.н., доцент кафедры физической химии  
Национальный технический университет Украины (Киевский политехнический институт им. Игоря Сикорского)  
г. Киев

Ингибиторы кислотной коррозии металлов широко применяются в металлургической, машиностроительной, приборостроительной и в ряде других отраслей промышленности, где необходимо удалять с поверхности металлов и различных металлоизделий окалину, ржавчину и другие минеральные отложения [1 - 4]. К соединениям, используемым в качестве ингибиторов кислотной коррозии, как и к другим ингибиторам, предъявляется ряд общих и специфических требований, определяемых спецификой данной отрасли производства и особенностью протекания коррозионного процесса. Так, они должны обеспечивать высокую степень защиты металла от коррозии или значительный коэффициент торможения при такой концентрации, когда их применение будет экономически оправданным и целесообразным, не нарушать технологического процесса, качество и основные свойства защищаемого металла, быть достаточно технологичными, соответствовать санитарно-гигиеническим условиям труда и техники безопасности, не оказывать вредного влияния на состояние окружающей среды. Необходимым требованием, предъявляемым к таким ингибиторам, является также стабильность их состава, а следовательно, и эффективности защитного действия, и обеспеченность промышленности сырьем для их производства.

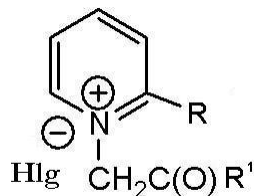
Помимо этого, каждая конкретная область использования ингибиторов кислотной коррозии предъявляет к ним дополнительные требования. В частности, при использовании ингибиторов в процессах травления металлов с целью удаления технической окалины перед нанесением консервационных и гальванических покрытий и подготовки в дальнейшем к использованию в машиностроении и приборостроении, ингибитор должен защищать металл не только от коррозии, но и от его наводороживания, обладать выравнивающим действием на рельеф поверхности металла, обеспечивать высокие механические характеристики, обрабатываемых металлоизделий, не осложнять процессы регенерации травильных растворов. Они должны проявлять высокое защитное действие в широком интервале температур и концентраций кислот, применяемых при процессах травления и, как правило, быть эффективными

не в одной, а в нескольких кислотах, входящих в составы растворов для кислотного травления.

Такой большой набор требований, предъявляемых к ингибиторам кислотного травления металлов, и конкретные условия проведения технологического процесса, обуславливают то, что в настоящее время не существует универсальных ингибиторов, которые были бы эффективны для разных кислот и металлов, и при выборе их необходимо учитывать специфику данной отрасли, природу металла, коррозионной среды и условия протекания коррозионного процесса.

Защитные концентрации соединений, используемых в качестве ингибиторов кислотной коррозии, находятся, как правило, в пределах 1 - 5 гр·л<sup>-1</sup>. Такие соединения должны быть стабильными в растворах кислот, не содержать нерастворимых веществ, загрязняющих поверхность травимого металла, не коагулировать под действием ионов металла и кислорода, не осмолиться и др. Согласно шкале эффективности технических ингибиторов, предложенной А.С. Афанасьевым [3], эффективность ингибиторов, используемых для процессов кислотного травления металлов, должна быть не ниже IV группы (оценка – удовлетворительная), отвечающей коэффициентам торможения коррозии, которые изменяются в пределах от 8 до 18, и степени защиты – от 87.5 до 94.4 % (7 балл эффективности).

Всем перечисленным требованиям отвечают исследованные полифункциональные пиридиновые соли (СП) общей формулы (I), которые могут быть рекомендованы для использования в процессах кислотного травления углеродистых сталей как в индивидуальном виде, так и в виде их смесей с соответствующими пиридингидрогалогенидами, а также их комбинаций с добавками уротропина.



I

Большинство исследованных солей представляют собой светло-серые, со слабо выраженным запахом кристаллические вещества, не разлагающиеся при хранении, достаточно хорошо растворимые в воде, растворах серной и соляной кислот, то есть в достаточной степени отвечающие требованиям технологичности. Некоторые из них, например, смеси СП с соответствующими пиридингидрогалогенидами, являются вязкими жидкостями темно-коричневого цвета, почти без запаха, растворимые в растворах кислот. Большинство из исследованных соединений при концентрации 0.5 - 3 гр·л<sup>-1</sup> являются высокоэффективными ингибиторами коррозии углеродистых сталей при 20 - 80°C в растворах серной и соляной кислот, наиболее часто используемых при процессах травления в машиностроительной, приборостроительной и других отраслях промышленности.

Серная кислота является одним из наиболее эффективных реагентов, используемых при кислотном травлении сталей, что обусловлено ее нелетучестью при температурах 20 - 80°C, обычно поддерживаемых при травлении, легкостью извлечения сульфатов железа из травильных ванн, растворимость которых падает с уменьшением температуры растворов [2]. В практике промышленного травления, как правило, применяют 20 - 30% сернокислотные среды, предназначенные для обработки углеродистых и нелегированных сталей. Травление в растворах соляной кислоты проводят при температурах не выше 60°C, что связано с летучестью хлористого водорода. Для травления стали со слоем окалина задают концентрацию соляной кислоты 15 - 20%. Температуры и время травления выбирают в зависимости от толщины слоя окалины и концентрации кислоты. Однако с целью интенсификации процесса травления применяют обычно более концентрированные растворы кислот и более высокие температуры растворов. Поэтому в этих случаях использование ингибиторов коррозии является наиболее эффективным.

Исследованные пиридиниевые соли в индивидуальном виде, а также в дикомпонентных смесях на их основе обеспечивают степень защиты от коррозии сталей в растворах серной и соляной кислот в интервале температур 20 - 80°C, равную 94.6 - 99.9%. При этом ингибирующий эффект соединений увеличивается с ростом их концентрации в растворе (от 0.5 до 3 гр·л<sup>-1</sup>) и его температуры (от 20 до 60°C для H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и от 20 до 40°C для HCl).

Соединения, содержащие в пиридиновом кольце аминогруппу или арилтиокарбамидную группировку, а в ацильном фрагменте иные заместители (R<sup>1</sup>), (R=NH<sub>2</sub>, R<sup>1</sup>=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>-4, CH<sub>3</sub>, 1-Ad, R=NHC(S)NHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>1</sup>=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), при концентрации 2 - 3 гр·л<sup>-1</sup> в 24 - 634 раза тормозят коррозию стали 08КП в 30% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 20 - 80°C. Они проявляют свое высокое защитное действие и при более низких концентрациях в растворе. Например, в присутствии 1 гр·л<sup>-1</sup> исследуемых соединений при 20 - 60°C скорость коррозии стали в 30% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> снижается в 20 - 360 раз, в присутствии 0.5 гр·л<sup>-1</sup> – 19 - 334 раза. Эти ингибиторы сохраняют свое высокое защитное действие на протяжении длительных (около одного месяца) коррозионных испытаний.

Высокое защитное действие проявляют также дикомпонентные системы, состоящие из смесей исследуемых соединений и уротропина. В присутствии 1 гр·л<sup>-1</sup> уротропина, широко используемого на гальванических предприятиях в процессах травления, можно вдвое уменьшить концентрацию пиридиниевых солей, обеспечивая при этом более эффективное защитное действие его по отношению к стали.

Исследуемые соединения являются высокоэффективными ингибиторами кислотной коррозии не только стали 08КП, но и других марок сталей (сталь 20, 30Х), широко используемых в машиностроительной и приборостроительной промышленности. При этом они проявляют высокую эффективность не только в растворах серной, но и в растворах соляной кислоты в интервале температур 20 - 40°C. Например, в присутствии 2.7 гр·л<sup>-1</sup> ингибитора N-фенацилметилпиридиний бромида скорость коррозии стали 20 в 30%

$\text{H}_2\text{SO}_4$  при  $60^\circ\text{C}$  уменьшается в 180 раз, стали 30X в 30%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при  $20^\circ\text{C}$  – в 219 раз, в 10%  $\text{HCl}$  при той же температуре – в 19 раз. При этом в растворах соляной кислоты наиболее высокое защитное действие проявляют соединения, представляющие собой двойные смеси с соответствующими пиридиний-гидрогалогенидами, полученные реакцией Ортолева-Кинга [5]. Так, введение в раствор 10%  $\text{HCl}$   $0.5 \text{ гр}\cdot\text{л}^{-1}$  двойной соли N-ацилметилпиридиний йодида и йодистоводородной соли пиридина приводит к уменьшению скорости коррозии стали 30X при  $20^\circ\text{C}$  в 60 раз, при  $40^\circ\text{C}$  в 80 раз.

Известно [4], что многие поверхностно-активные вещества, являясь высокоэффективными ингибиторами кислотной коррозии, не влияют на процесс наводороживания железа и сталей, а следовательно, не защищают их от вредного воздействия продифундировавшего водорода, а также на механические свойства металлов. Предлагаемые ингибиторы на основе полифункциональных пиридиниевых солей, наряду с высоким защитным действием при кислотной коррозии сталей, значительно уменьшают их наводороживание, положительно влияют на рельеф обрабатываемой поверхности, снижая ее шероховатость, способствуют сохранению либо повышению пластичности образцов после травления в ингибированных средах по сравнению с уровнем поставки. Так, введение в 30%  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $2.7 - 3 \text{ гр}\cdot\text{л}^{-1}$  полифункциональных соединений при  $20^\circ\text{C}$  приводит к торможению потери пластичности протравленной стали в 5 – 8 раз. Наличие же в коррозионном растворе  $3 \text{ гр}\cdot\text{л}^{-1}$  ингибитора, содержащего в пиридиниевой части дополнительную адсорбционную группировку ( $\text{R}=\text{NHC}(\text{S})\text{NHC}_6\text{H}_5$ ), способствует повышению пластичности стали на протяжении всего времени ее травления (2.5 ч) по сравнению с поставкой.

Исследованные N-ацилметилпиридиниевые соли и дикомпонентные смеси на их основе проявляют также хорошие защитные свойства и при сернокислотной коррозии такого активного металла как цинк. При концентрации  $2.7 - 3 \text{ гр}\cdot\text{л}^{-1}$  они снижают скорость его коррозии в 5%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при  $20^\circ\text{C}$  в 9 - 35 раз и обладают более высоким защитным действием, чем такие ингибиторы коррозии цинка как хинолин или ДМАФФК, для которых коэффициенты торможения коррозии равны соответственно 1.5, 8.1.

Таким образом, совокупность полученных данных позволяет рекомендовать ингибиторы коррозии на основе полифункциональных пиридиниевых солей при травлении сложных деталей и других изделий из углеродистых сталей в растворах серной и соляной кислот, а также травлении оцинкованного железа либо изделий, в которых сочетается сталь и цинк.

### Список литературы:

1. Образцов В. Ингибиторы кислотной коррозии стали: Проблемы и перспективы / Владимир Образцов, Феликс Данилов // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2004. – № 4. – С. 757–762.
2. Иванов Е. С. Ингибиторы коррозии металлов в кислых средах / Иванов Е. С. – М. : Металлургия, 1986. – 175 с.

3. Решетников С. М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов / Решетников С. М. – Л. : Химия, 1986. – 144 с.
4. Антропов Л. И. Ингибиторы коррозии металлов / Антропов Л. И., Макушин Е. М., Панасенко В. Ф. – К. : Техніка, 1981. – 183 с.
5. Исследование ингибирующего действия различных пиридинов галогенидов и их смесей на коррозию стали в сернокислой среде / Р. И. Юрченко, С. В. Иващенко, Т. Н. Пилипенко, И. С. Погребова // Журнал прикладной химии. – 2005. – Т. 78, вып. 3. – С. 517–519.