

*К.О. Стрельникова\**

## **ОСОБЕННОСТИ ЗАЩИТНОГО ДЕЙСТВИЯ ИНГИБИТОРОВ В УСЛОВИЯХ СЕРОВОДОРОДНОЙ КОРРОЗИИ СТАЛИ НА ПРИМЕРЕ ПРОДУКТА АМДОР-ИК-10**

В сероводородных средах независимо от уровня минерализации образуется поверхностная полисульфидная пленка, оказывающая существенное защитное действие. Одновременно скорость коррозии металла значительно снижается во времени в период ее формирования. Вместе с тем, в подобных процессах защитную эффективность  $Z$  индивидуальных веществ или ингибирующих композиций обычно связывают исключительно с действием собственно ингибитора, что не совсем верно.

Необходимо рассматривать торможение коррозионных процессов бинарной системой «поверхностная пленка–ингибитор». Способность такой системы, которую следует рассматривать как интегральную ( $Z_{\Sigma}$ ), может определяться аддитивными вкладами составляющих: пленки  $Z_{пл}$  и ингибитора  $Z_{инг}$ . Но, несомненно, возможны случаи и их антагонистического (понижение  $Z_i$  одного или обоих компонентов) и синергетиче-

---

\* Работа выполнена под руководством д-ра хим. наук, проф. ГОУ ВПО ТГТУ В.И. Вигдоровича.

ского действия ( $Z_i$  составляющих повышается). Таким образом, в присутствии ингибиторов возникает достаточно сложная, динамичная, многовариантная система.

Однако, независимо от характера влияния ингибитора на природу образующейся защитной поверхностной системы, вклады ее составляющих можно надежно разделить, имея соответствующие экспериментальные данные по скорости коррозии защищаемого металла в отсутствии и присутствии ингибитора в коррозионной среде.

Целью настоящего исследования явилось изложение результатов изучения защитного действия системы «полисульфидная пленка–ингибитор АМДОР-ИК-10» в условиях ее формирования во времени. Это дает возможность оценить вклады составляющих системы в нестационарных и стационарных условиях в суммарную защитную эффективность системы в динамике от начала ее зарождения до достижения стационарного состояния.

Исследование проведено методом поляризационного сопротивления с заданной частотой экспериментальных оценок мгновенной скорости углеродистой стали Ст3 во времени и посредством спектроскопии электрохимического импеданса. Электрохимический импеданс стальных электродов изучали в диапазоне частот ( $\omega/2\pi$ ) от 10 кГц до 10 МГц с амплитудой переменного напряжения 10 мВ.

Использовали импедансметр английской фирмы «SI Solartron 1287» в трехэлектродной электрохимической ячейке. Оценку результатов эксперимента проводили посредством пакета программного обеспечения Zplan и Zview, поставляемого фирмой совместно с импедансметром.

Экспериментальные данные посредством метода поляризационного сопротивления получены посредством коррозиметра «КАРТЕК 00025» с трехэлектродной системой.

Исследования проведены на образцах стали Ст3 состава, % (здесь и далее процент по массе): Fe – 98,36; С – 0,2; Mn – 0,5; Si – 0,15; P – 0,04; S – 0,05; Cr – 0,3; Ni – 0,2; Cu – 0,2 в минерализованном хлоридном растворе (50 г/л NaCl) с добавками 50, 100 и 200 мг/л  $H_2S$ , получаемого при взаимодействии  $Na_2S$  с рассчитанным количеством HCl непосредственно в рабочем растворе. Концентрация рабочей формы ингибитора 25...200 мг/л, содержание в нем активного начала – 30%.

При содержании ингибитора 25 мг/л, по данным, полученным методом поляризационного сопротивления в отсутствие сероводорода,  $Z_{инг}$  характеризуется общей тенденцией снижения во времени. Через 24 ч после введения стали в коррозионную среду  $Z_{инг}$  составляет 15%. Изменение  $Z_{пл}$  во времени носит обратный характер и через 24 ч достигает 67...68%. Соответственно  $Z_{\Sigma}$  также возрастает с продолжитель-

ностью коррозионного воздействия, достигая в практически стационарных условиях 81...82%.

В присутствии малой концентрации сероводорода (10 мг/л) АМДОР-ИК-10 оказывает ингибирующий эффект только в первые 5...10 мин после погружения стали в коррозионную среду. Затем он выступает в качестве стимулятора, максимальная интенсивность воздействия которого наблюдается через 0,5...1 ч. При этом  $Z_{пл}$  через 24 ч достигает 89%, а  $Z_{\Sigma} = 86\%$ .

При увеличении содержания сероводорода в 5 раз первые 10 мин скорость коррозии стали во времени возрастает как в присутствии ингибитора, так и без него, затем  $Z_{пл}$  растет, достигая к 24 ч величины 64%. АМДОР-ИК-10 практически весь период эксперимента остается стимулятором коррозии стали.

Последующий рост концентрации сероводорода до 100 и 200 мг/л способствует увеличению  $Z_{пл}$  во времени,  $Z_{инг}$  проходит через максимум при  $\tau = 5$  мин (100 мг/л  $H_2S$ ) или 30 мин (200 мг/л  $H_2S$ ) от начала эксперимента. Величина  $Z_{\Sigma}$  в последнем случае меньше, чем при наличии в среде 100 мг/л  $H_2S$  именно за счет снижения  $Z_{инг}$ .

Увеличение  $C_{инг}$  в 4 раза качественно ничего не меняет при использовании неингибированной солевой среды, не содержащей  $H_2S$ . Величина  $Z_{пл}$  систематически возрастает во времени, количественно достигая к 24 часам той же величины, а  $Z_{инг}$ , напротив, не только не увеличивается, но даже снижается в первые 20 мин от начала коррозии и в период больших времен. Очевидно, компоненты АМДОР-ИК-10 не влияют на кинетику формирования поверхностной оксидной пленки, образующейся в отсутствие сероводорода. Адсорбция ингибитора, вероятно, снижается в силу того, что изотерма  $\Gamma = f(C_{инг}, \tau)$  проходит через максимум, а точка  $C_{инг} = 200$  мг/л находится на ниспадающем участке зависимости.

В присутствии 10 мг/л  $H_2S$  и учетверенной концентрации ингибитора  $Z_{пл}$  существенно возрастает, но максимальная и практически постоянная величина защитного действия как и в отсутствие  $H_2S$  достигается через 2 ч. Причем, величина  $Z_{пл}$  сравнительно слабо зависит от  $C_{инг}$ . Значение  $Z_{\Sigma}$  достигает 90%, а введение ингибитора в такие среды нецелесообразно.

Последующий рост содержания сероводорода до 50 мг/л способствует заметному возрастанию  $Z_{инг}$  по абсолютной величине при тенденции снижения его во времени. Рост  $C_{инг}$  снижает его стимулирующее действие. Изменение величины  $Z_{пл}$  носит обратный характер, но достичь величины  $Z_{\Sigma}$ , наблюдаемой в предыдущем случае, не удастся. В целом, качественно подобная картина сохраняется и в присутствии

100 и 200 мг/л  $\text{H}_2\text{S}$ . Но  $Z_{\text{пл}}$  и  $Z_{\text{инг}}$  растет с повышением  $C \text{H}_2\text{S}$ , что ведет к повышению  $Z_{\Sigma}$  до 77 (100 мг/л  $\text{H}_2\text{S}$ ) – 86% (200 мг/л  $\text{H}_2\text{S}$ ).

Именно в этих средах целесообразно использовать АМДОР-ИК-10, так как он позволяет довести  $Z_{\Sigma}$  системы «пленка–ингибитор» до технологически приемлемого уровня.

Сопоставление данных, полученных методом поляризационного сопротивления, с результатами, наблюдаемыми посредством электрохимического импеданса, дает возможность углубить понимание существа происходящих процессов, изучить влияние наличия и концентрации  $\text{H}_2\text{S}$  и АМДОР-ИК-10 и продолжительности коррозионного воздействия на кинетику электродных реакций.

Согласно данным электрохимического импеданса в отсутствие сероводорода в ингибированной минерализованной среде во времени наблюдается снижение скорости коррозии. При введении 50 мг/л  $\text{H}_2\text{S}$  как в неингибированную, так и ингибированную среды, картина остается качественно той же. Рост содержания  $\text{H}_2\text{S}$  и АМДОР-ИК-10 до 100 мг/л не оказывает качественного влияния.

В присутствии 10 мг/л  $\text{H}_2\text{S}$  двойнослойная емкость возрастает во времени от 10 мкФ (в момент погружения стали в коррозионную среду) до  $C_{dl} = \text{const}$  порядка  $77 \pm 1$  мкФ. Сопротивление переноса катодной реакции очень мало. Величина  $R_2$ , характеризующая сопротивление переноса ионизации железа, многократно увеличено с выраженной тенденцией снижения во времени до практически постоянной величины  $(300 \pm 5)$  Ом·см<sup>2</sup>. Наибольшее значение характерно для сопротивления массопереноса  $R_D$  катодных деполяризаторов (растворенный  $\text{O}_2$ , продукты взаимодействия  $\text{H}_2\text{S}$  со средой). Этот процесс и лимитирует коррозию стали, в целом.

Присутствие небольшой концентрации АМДОР-ИК-10 в этой среде (25 мг/л) практически не сказывается на величинах двойнослойной и псевдоемкости. Это подтверждает данные, полученные методом поляризационного сопротивления:  $Z_{\text{инг}}$  в этих средах незначительно и его присутствие метод электрохимического импеданса практически не чувствует. Очевидно, при малых концентрациях сероводорода компоненты активного начала АМДОР-ИК-10 не адсорбируются на стали.

Рост концентрации АМДОР-ИК-10 в 4 раза заметно повышает сопротивление переноса анодной реакции, не изменяя  $R_1$ , и понижает двойнослойную емкость до 20...28 мкФ/см<sup>2</sup>. Сопротивление массопереноса остается прежним при четкой тенденции возрастания во времени. Лимитирующим остается сопротивление массопереноса.

Увеличение концентрации сероводорода в 20 раз при том же содержании ингибитора качественно оставляет ситуацию прежней.

В отсутствии ингибирования сопротивление переносу катодной реакции остается очень малым, практически величина  $R_1$  не изменяется с ростом  $C_{H_2S}$ . Значение  $R_2$  не только не уменьшается, но даже возрастает.

Введение 25 мг/л ингибитора АМДОР-ИК-10 практически не сказывается на величинах  $R_2$  и  $R_D$ , что коррелирует с отсутствием защитного действия ингибитора по данным метода поляризационного сопротивления. Величина  $Z_{пл}$  практически не превышает 10%, а через 24 испытания вообще ничего не меняет.

В целом, оба используемых метода удовлетворительно коррелируют между собой, дополняя друг друга, так как один дает возможность оценить  $Z_i$ , второй – влияние компонентов раствора на кинетику электродных реакций.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Защита металлов / И.Л. Розенфельд, Т.Б. Богомолов, А.Е. Городецкий и др. – 1982. – Т. 18, № 2. – С. 163 – 168.
2. Розенфельд, И.Л. Коррозия и защита металлов (локальные коррозионные процессы) / И.Л. Розенфельд. – М. : Metallurgia, 1969. – 448 с.
3. Вигдорович, В.И. Ингибиторы сероводородной коррозии серии ЭМ. Ч. 2. Защитная эффективность / В.И. Вигдорович, А.И. Федотова, К.О. Стрельникова // Коррозия: материалы, защита. – 2008. – № 7. – С. 43 – 47.
4. Vigdorovich, V.I. Addition of surface polysulfide film to the inhibitor protective action against hydrosulfide corrosion of carbon steel / V.I. Vigdorovich, L.E. Tsygankova and N.V. Shel // Surf. Interface Anal. – 2010. – V. 42, № 5, 6. – P. 626 – 628.
5. Вигдорович, В.И. Ингибирование сероводородной и углекислотной коррозии металлов / В.И. Вигдорович, Л.Е. Цыганкова. – М. : КАРТЕК. – 2010. – 253 с.

*Секция «Химия наноматериалов» ГОУ ВПО ТГТУ*