

УДК 544.72

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ИНГИБИТОРОВ С ДОБАВЛЕНИЕМ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЦИРКОНИЯ НА КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ СТАЛИ

©Шевченко И. Н., ORCID: 0000-0002-3271-5110, Сибирский государственный
индустриальный университет, г. Новокузнецк, Россия, shevchenko.russan@mail.ru

INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF INHIBITORS WITH THE ADDITION OF NANOPARTICLES OF ZIRCONIUM OXIDE ON THE CORROSION RESISTANCE OF STEEL

©Shevchenko I., ORCID: 0000-0002-3271-5110, Siberian State Industrial University,
Novokuznetsk, Russia, shevchenko.russan@mail.ru

Аннотация. В статье представлены результаты исследования защитных свойств ингибитора коррозии на основе тиомочевины с добавлением наночастиц оксида циркония. В качестве образцов были выбраны стали двух марок 440С и У8А. Приведены графики кривых травления, демонстрирующих потерю массы обработанных и необработанных ингибитором образцов в экстремальной среде, состоящей из смеси азотной и соляной кислот. Сделан анализ полученных экспериментальных данных с построением гистограммы изменения массы образцов.

Abstract. The article presents the results of the investigation of the protective properties of a corrosion inhibitor based on thiourea with the addition of zirconium oxide nanoparticles. As samples, the steel grade was two grades 440C and U8A. The graph of the etching curves showing the loss of mass of the samples processed and untreated in an extreme medium consisting of a mixture of nitric and hydrochloric acids are given. The analysis of the obtained experimental data is made with the construction of a histogram of the mass change of the samples.

Ключевые слова: наночастицы, ингибитор коррозии, оксид циркония.

Keywords: nanoparticles, corrosion inhibitor, zirconium oxide.

Введение

Коррозия сталей является одной из основных проблем в промышленности, поскольку она причиняет серьезный ущерб промышленному оборудованию и окружающей среде. Коррозия углеродистой стали — это неизбежный, но контролируемый процесс.

Анализ литературы показывает, что разработано множество различных соединений, оказывающих ингибирующее действие при коррозии сталей. Одним из наиболее эффективных, экономичных и экологически чистых средств контроля коррозии является использование полифункциональных органических ингибиторов, среди которых тиомочевина является одним из самых распространенных. Однако на дефектных поверхностях адсорбция ингибитора протекает хуже. Решить эту проблему можно добавляя в растворы наночастицы, которые размещаясь преимущественно в щелях и трещинах, увеличили бы эффективность использования ингибиторов.

Цель данной работы: разработка комплексного подхода к подготовке изделий из сталей различных марок, включая процессы травления и ингибирования.

Для достижения данной цели были поставлены задачи:

- 1) Получить суспензию наночастиц оксида циркония методом обратного осаждения,
- 2) Подготовить растворы тиомочевины ($C = 0,5\%$ масс.) с добавками НЧ ZrO_2 ($C = 0,13\%$ масс.),
- 3) Оценить возможности использования ингибитора на основе тиомочевины и наночастиц ZrO_2 для защиты сталей марок У8А и 440С.

Материал и методы исследования

В качестве объектов исследования коррозионной устойчивости были выбраны образцы сталей двух марок: инструментальная сталь У8А и обладающая высокой коррозионной устойчивостью сталь 440С.

Оценку проводили с применением методов гравиметрии и оптической микроскопии.

Подготовка поверхности осуществлялась посредством травления образцов в смеси азотной и соляной кислот с объемной концентрацией 200 об. ч. (HNO_3): 300 об. ч. (HCl): 500 об. ч. (H_2O).

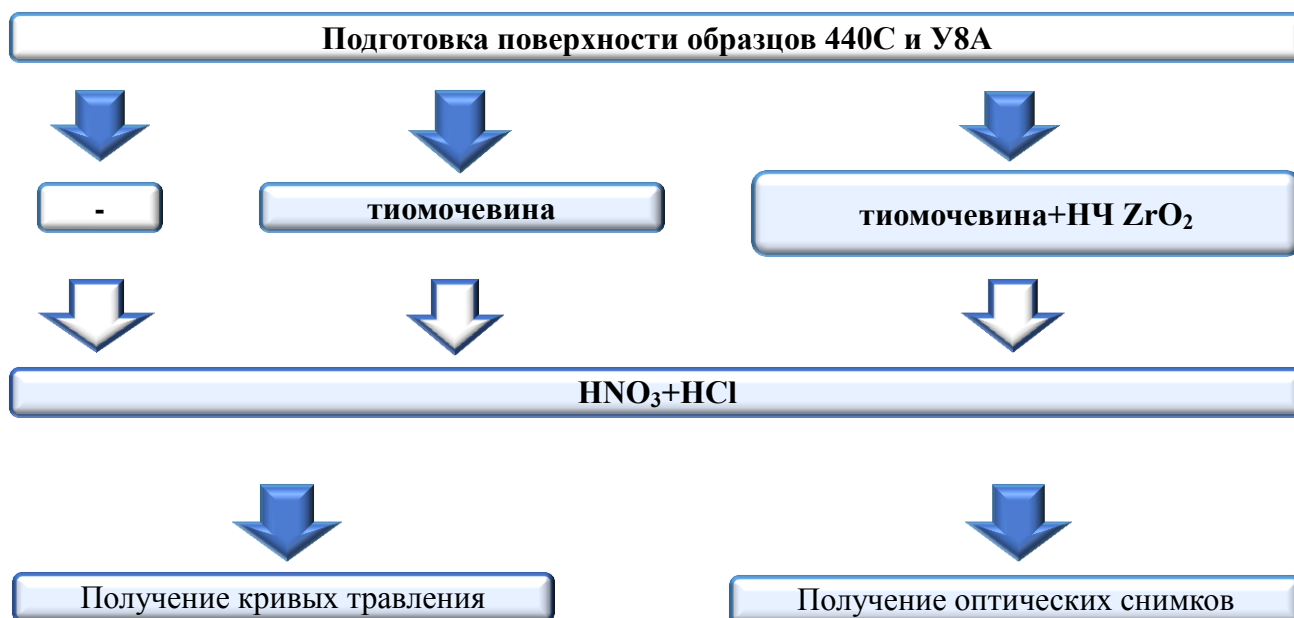


Рисунок 1. Общая схема эксперимента по подбору ингибитора.

После травления одну часть образцов выдерживали в 0,5% растворе тиомочевины NH_2CSNH_2 , ГОСТ 6344-73, выбранной в качестве ингибирующей основы, а другую в растворе тиомочевины с добавлением наночастиц оксида циркония.

Методика гравиметрии

Измерение потери массы стальных образцов в среде смеси кислот проводили гравиметрическим методом. Данный метод относится к количественным методам исследования коррозии. Метод гравиметрии (весового анализа) основан на точном измерении массы исследуемых образцов после воздействия агрессивной среды. При этом определяют прибыль или убыль массы образца.

Большим преимуществом метода является высочайшая точность измерений 0,01–0,005%, но вместе с тем большой недостаток метода — длительность анализа.

При измерениях использовали электронные лабораторные весы ALC-110d4.

Методика получения суспензии

Суспензия, содержащая наночастицы ZrO_2 , была получена методом обратного осаждения из раствора $ZrO(NO_3)_2$ с добавлением водного аммиака (NH_4OH). Полученный раствор промывали дистиллированной водой до удаления побочных продуктов (аммиака) и установления нейтральной pH среды 7.

Приготовление суспензии наночастиц ZrO_2 осуществляли при медленном перемешивании на магнитной мешалке MS-3000. Температурный диапазон эксплуатации от +4 °C до +40 °C (от холодной комнаты до инкубатора) и макс. относительная влажность 80%.

После получения суспензии был приготовлен 0,5% раствор тиомочевины, в который была добавлена суспензия наночастиц оксида циркония. На 30 мл тиомочевины 0,5 мл суспензии, содержащих 38,9 мг ZrO_2 . Затем образцы марок У8А и 440С были обработаны в полученных растворах тиомочевины с добавленной суспензией наночастиц в течение 15 минут.

Результаты и обсуждение

Оптические данные подготовленных образцов:

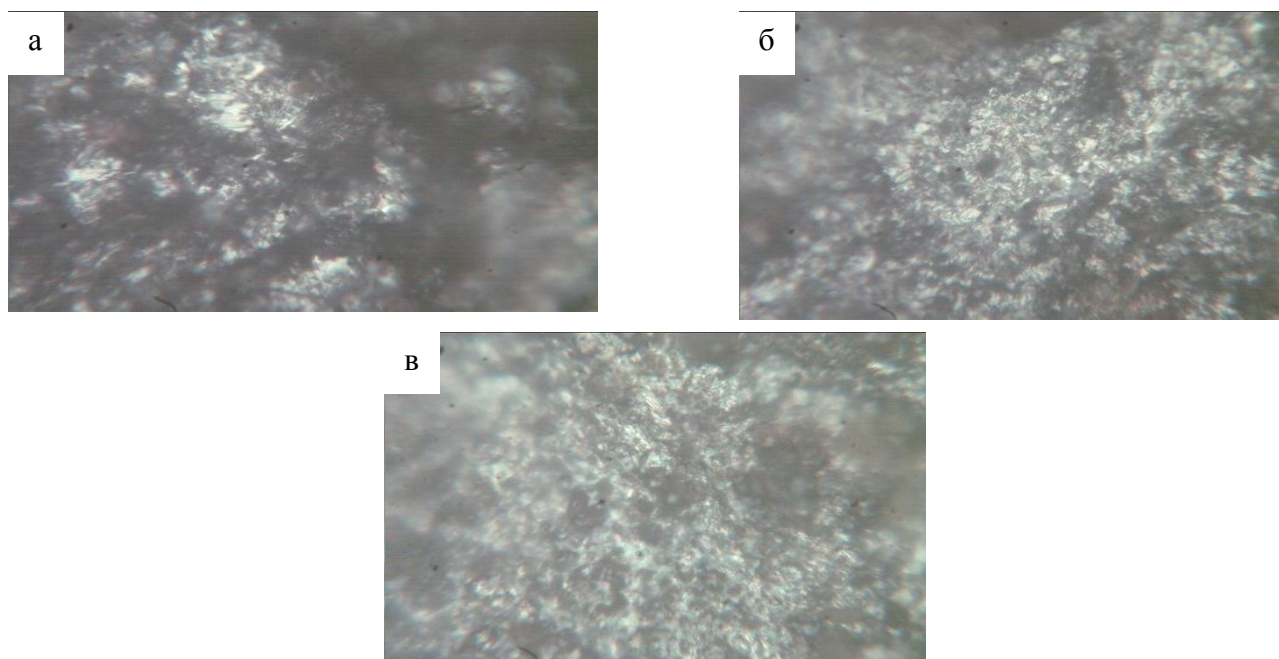


Рисунок 2. Оптические изображения стали У8А: а) без ингибитора; б) обработанный в тиомочевине; в) обработанный в тиомочевине и ZrO_2

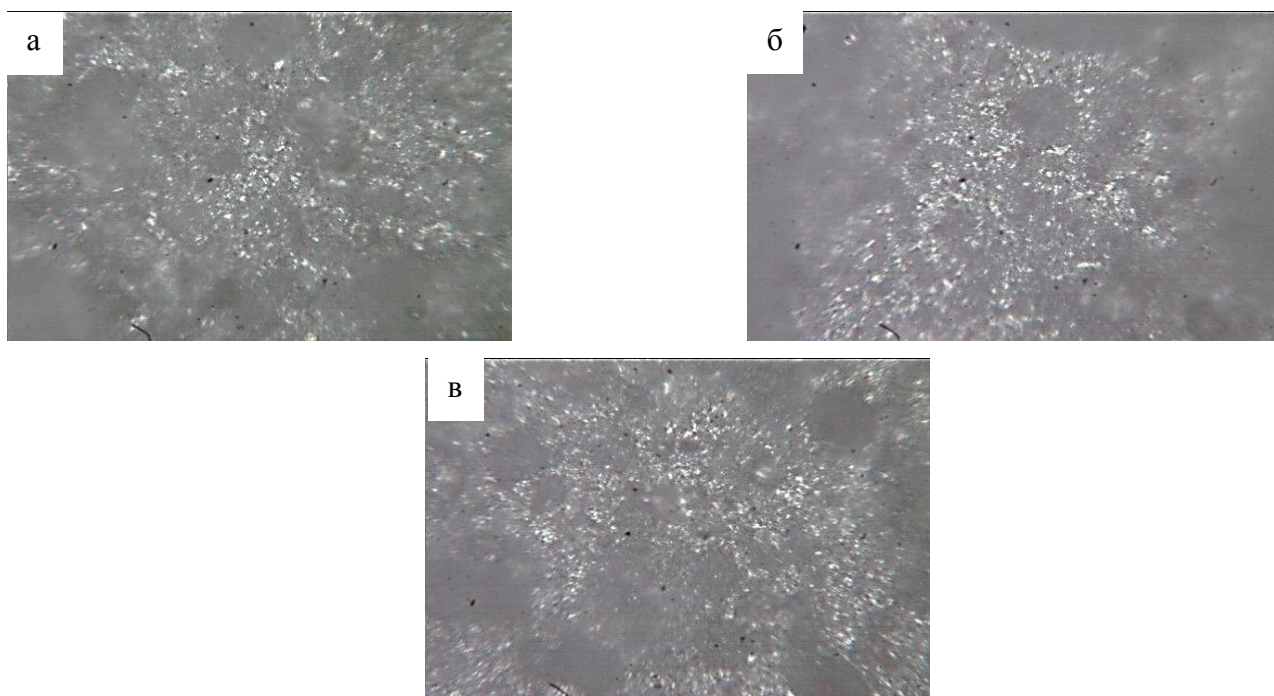


Рисунок 3. Оптические изображения стали 440С: а) без ингибитора; б) обработанный в тиомочевине; б) обработанный в тиомочевине и ZrO_2

На Рисунках 2 и 3 представлены снимки протравленных образцов, на которых заметна разница между обработанной ингибитором поверхностью и не обработанной. У ингибированных образцов заметно снижена морфологическая неровность верхнего слоя образца, которая впоследствии травления приобретает множество дефектов. Однако увидеть существенную разницу между образцами содержащим наночастицы оксида циркония и остальными не удалось, ввиду слабого разрешения оптического микроскопа.

Влияние кислот на ингибированную сталь

На графиках ниже представлена зависимость влияния коррозионной среды от времени ее воздействия на образцы с поверхностью, обработанной и необработанной ингибитором (Рисунки 4-5).

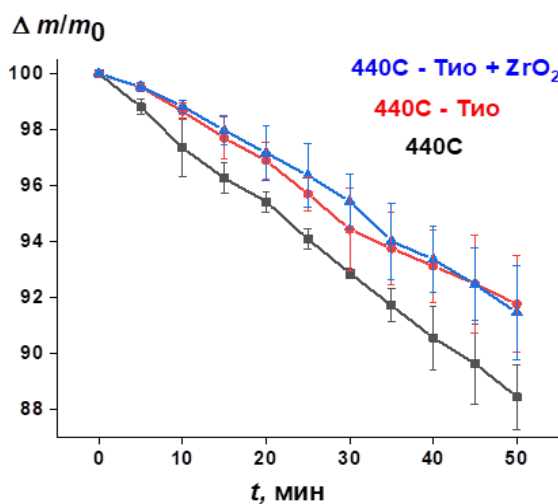


Рисунок 4. Средние кривые влияния воздействия смеси кислот HCl и HNO_3 на коррозионную устойчивость стали 440С

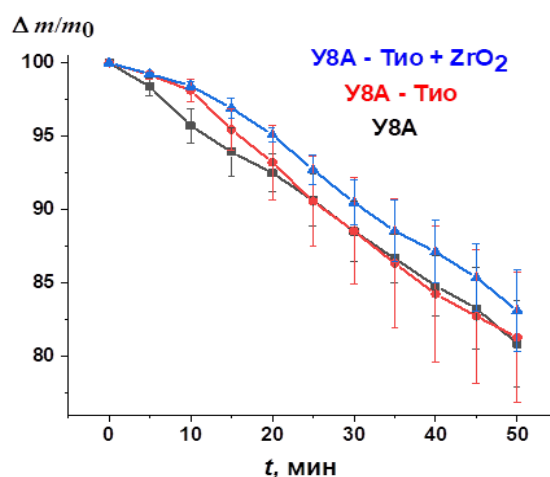


Рисунок 5. Кривые влияния воздействия смеси кислот HCl и HNO₃ на коррозионную устойчивость стали У8А

Графики зависимости коррозионной устойчивости стали марок У8А и 440С в растворе смеси кислот смеси кислот HCl и HNO₃ демонстрируют эффективность применяемого ингибитора.

Однако в случае антикоррозионной стали марки 440С добавка НЧ циркония в ингибитор коррозии принесла меньший защитный эффект, в сравнении с инструментальной сталью У8А, что видно из анализа графиков. Благодаря успешному результату для стали У8А был проведен дополнительный эксперимент, включающий в себя предварительную сушку обработанных в ингибиторе образцов в печи в течение 1 часа при температуре 80 °С.

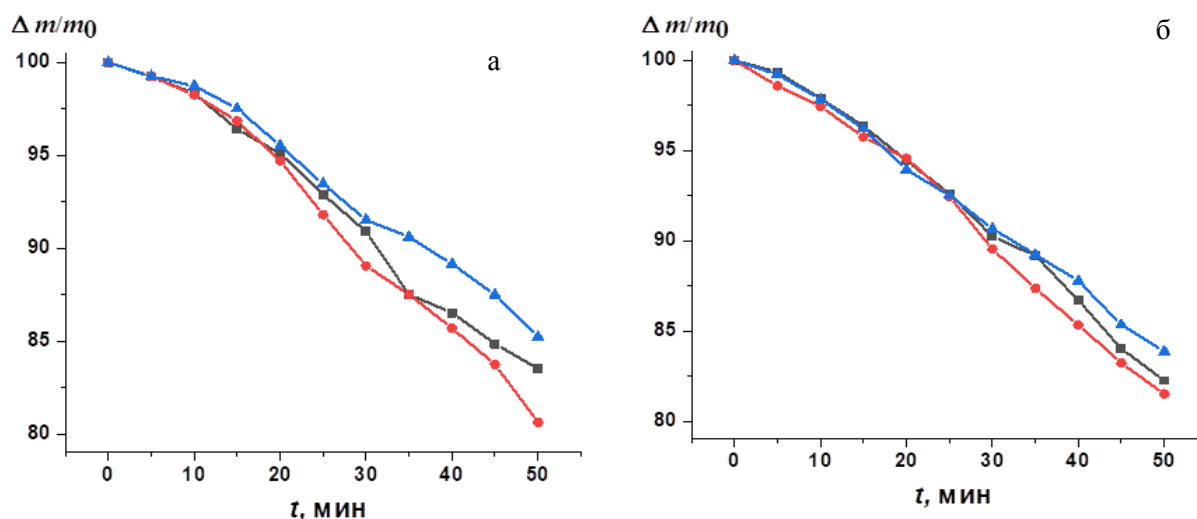


Рисунок 6. Кривые травления стали У8А, полученные в смеси HCl–HNO₃ после обработки в растворе тиомочевины с ZrO₂, высушенные при T = 25 (а) и 80 °С (б).

Анализируя кривые травления, представленные на Рисунке 6, можно сделать предположение о том, что термообработка не сказывается на улучшении антикоррозионных свойств ингибитора, однако она позволяет добиться равномерного закрепления наночастиц на поверхности стали, что отражено в малом расхождении по потерям массы для каждого образца.

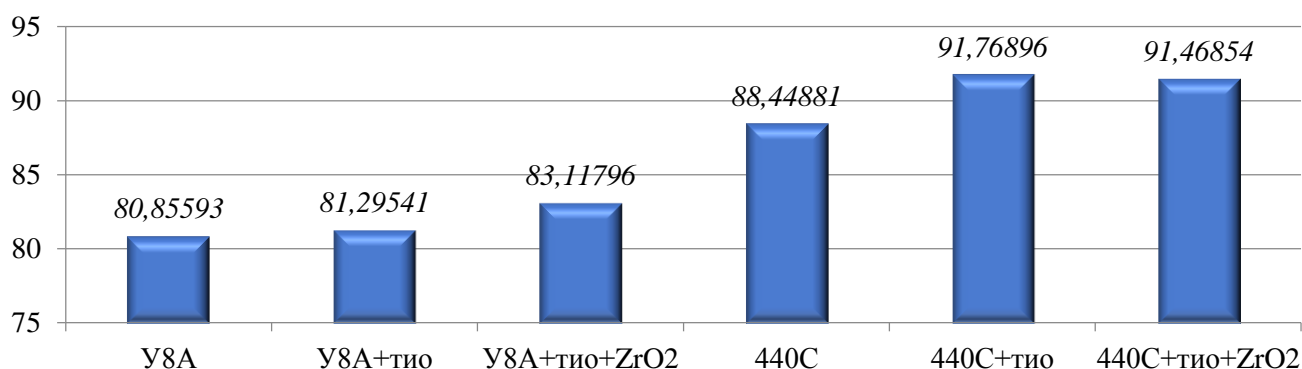


Рисунок 7. Гистограмма изменения массы образцов после завершения эксперимента

Из гистограммы, изображенной на Рисунке 7, видно, что ингибирование повышает антикоррозионные свойства стали. В случае эксперимента со сталью 44 °С, не смотря на более эффективную защиту ингибитора с НЧ в начале испытания, во второй временной промежуток возникает упадок антикоррозионных свойств ингибитора, что объясняется постепенным стравливанием защитного слоя и последующим интенсивным разложением образца, приводящей к большей потере массы по окончанию эксперимента.

Выводы

1. Добавление наночастиц ZrO_2 к раствору тиомочевины позволяет увеличить коррозионную устойчивость стали У8А на 3,02% в смеси кислот HNO_3 и HCl .
2. Добавление наночастиц ZrO_2 к раствору тиомочевины позволяет увеличить коррозионную устойчивость стали 440С на 2,26% в смеси кислот HNO_3 и HCl .
3. Предварительная обработка поверхности металла со слоем ингибитора при температуре 80 °С не повысила его эффективность, однако позволила увеличить воспроизводимость поверхности.

Список литературы:

1. Verma S., Ebenso E. E., Quraishi M. A. Corrosion inhibitors for ferrous and non-ferrous metals and alloys in ionic sodium chloride solutions: a review // Journal of Molecular Liquids. 2017. №248. С. 927-942.
2. Бедрик Б. Г. Растворители и составы для очистки машин и механизмов. М.: Химия, 1989. 176 с.
3. Грилихес С. Я. Обезжиривание, травление и полирование металлов. Л.: Машиностроение, 1983. 101 с.
4. Лямина Г. В., Вайтулевич Е. А., Божко И. А., Панина А. А. Методы диагностики эксплуатационных свойств материалов. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2012. 106 с.
5. Никитин М. К. Химия в реставрации. Л.: Химия, 1990. 304 с.
6. Raja P. B., Fadaeinasab M., Qureshi A. K. et al. Evaluation of green corrosion inhibition by alkaloid extracts of *Ochrosia oppositifolia* and *Isoreserpiline* against mild steel in 1 M HCl medium // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2013. V. 52. №31. P. 10582-10593. DOI: 10.1021/ie401387s.
7. Rahim A. A., Rocca E., Steinmetz E. J., Kassim M. J. Inhibitive action of mangrove tannins and phosphoric acid on pre-rusted steel via electrochemical methods // Corrosion Science. 2008. V. 50. №6. P. 1546-1550.

8. Umoren S. A., Obot I. B., Ebenso E. E., Okafor P. C., Ogbobe O., Oguzie E. E., Umoren S. A. et al. Gum arabic as a potential corrosion inhibitor for aluminium in alkaline medium and its adsorption characteristics // *Anti-corrosion methods and materials*. 2006. V. 53. №5. P. 277-282.

9. Eddy N. O., Ibok U. J., Ebenso E. E. Adsorption, synergistic inhibitive effect and quantum chemical studies of ampicillin (AMP) and halides for the corrosion of mild steel in H₂SO₄ // *Journal of Applied Electrochemistry*. 2010. V. 40. №2. P. 445-456.

10. David E. A., Jonathan A., Ameh P. O., Anya C. A review on the assessment of polymeric materials used as corrosion inhibitor of metals and alloys // *Int. J. Indus. Chem.* 2013. V. 4. №2. P. 1-9.

11. Rajendran S., Sridevi S. P., Anthony N., John A. A., Sundearavadivelu M. Corrosion behaviour of carbon steel in polyvinyl alcohol // *Anti-Corrosive Methods and Materials*. 2005. V. 52. №2. P. 102-107.

12. Umoren S. A., Ogbobe O., Ebenso E. E. Synergistic inhibition of aluminium corrosion in acidic medium by gum Arabic and halide ions // *Trans. SAEST*. 2006. V. 41. P. 74-81.

13. Verbeken D., Dierckx S., Dewettinck K. Exudate gums: occurrence, production, and applications // *Applied Microbiology and Biotechnology*. 2003. V. 63. №1. P. 10-21.

References:

1. Verma, C., Ebenso, E. E., & Quraishi, M. A. (2017). Corrosion inhibitors for ferrous and non-ferrous metals and alloys in ionic sodium chloride solutions: a review. *Journal of Molecular Liquids*, (248), 927-942.

2. Bedrik, B. G. (1989). *Rastvoriteli i sostavy dlya ochistki mashin i mekhanizmov* [Solvents and compositions for cleaning machines and mechanisms]. Moscow, Khimiya, 176. (in Russian).

3. Grilikhes, S. Ya. (1983). *Obezshirivanie, travlenie i polirovanie metallov* [Degreasing, etching and polishing of metals]. Leningrad, Mashinostroeniye, 101. (in Russian).

4. Lyamina, G. V., Vaitulevich, E. A., Bozhko, I. A., & Panina, A. A. (2012). *Metody diagnostiki ekspluatatsionnykh svoystv materialov* [Methods for diagnosing the operational properties of materials]. Tomsk, Tomsk Polytechnic University, 106. (in Russian).

5. Nikitin, M. K. (1990). *Khimiya v restavratsii* [Chemistry in restoration]. Leningrad, Khimiya, 304. (in Russian).

6. Raja, P. B., Fadaeinasab, M., Qureshi, A. K., Rahim, A. A., Osman, H., Litaudon, M., & Awang, K. (2013). Evaluation of green corrosion inhibition by alkaloid extracts of *Ochrosia oppositifolia* and *Isoreserpiline* against mild steel in 1 M HCl medium. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(31), 10582-10593. doi:10.1021/ie401387s.

7. Rahim, A. A., Rocca, E., Steinmetz, J., & Kassim, M. J. (2008). Inhibitive action of mangrove tannins and phosphoric acid on pre-rusted steel via electrochemical methods. *Corrosion Science*, 50(6), 1546-1550.

8. Umoren, S. A., Obot, I. B., Ebenso, E. E., Okafor, P. C., Ogbobe, O., & Oguzie, E. E. (2006). Gum arabic as a potential corrosion inhibitor for aluminium in alkaline medium and its adsorption characteristics. *Anti-corrosion methods and materials*, 53(5), 277-282.

9. Eddy, N. O., Ebenso, E. E., & Ibok, U. J. (2010). Adsorption, synergistic inhibitive effect and quantum chemical studies of ampicillin (AMP) and halides for the corrosion of mild steel in H₂SO₄. *Journal of Applied Electrochemistry*, 40(2), 445-456.

10. David, E. A., Jonathan, A., Ameh, P. O., & Anya, C. (2013). A review on the assessment of polymeric materials used as corrosion inhibitor of metals and alloys. *Int. J. Indus. Chem.*, 4(2), 1-9.

11. Rajendran, S., Sridevi, S. P., Anthony, N., Amalraj, A. J., & Sundaravadivelu, M. (2005). Corrosion behaviour of carbon steel in polyvinyl alcohol. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 52(2), 102-107.

12. Umoren, S. A., Ogbobe, O., & Ebenso, E. E. (2006). Synergistic inhibition of aluminum corrosion in acidic medium by gum Arabic and halide ions. *Trans. SAEST*, 41, 74-81.

13. Verbeken, D., Dierckx, S., & Dewettinck, K. (2003). Exudate gums: occurrence, production, and applications. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 63(1), 10-21.

*Работа поступила
в редакцию 15.08.2018 г.*

*Принята к публикации
19.08.2018 г.*

Ссылка для цитирования:

Шевченко И. Н. Исследование влияния ингибиторов с добавлением наночастиц оксида циркония на коррозионную стойкость стали // Бюллетень науки и практики. 2018. Т. 4. №9. С. 18-25. Режим доступа: <http://www.bulletennauki.com/shevchenko> (дата обращения 15.09.2018).

Cite as (APA):

Shevchenko, I. (2018). Investigation of the influence of inhibitors with the addition of nanoparticles of zirconium oxide on the corrosion resistance of steel. *Bulletin of Science and Practice*, 4(9), 18-25.