

УДК 620.197.3

Некоторые амиды и смеси на их основе как ингибиторы кислотной коррозии

А.Г. Бережная,* В.В. Чернявина, Е.С. Худолева и А.С. Рыбальченко

ФГАОУ ВО “Южный федеральный университет”

ул. Б. Садовая 105/42, Ростов-на-Дону 344006

*E-mail: ber@sfedu.ru

Аннотация

Методами гравиметрии, снятия поляризационных кривых и импедансной спектроскопии изучено защитное действие моно- и диэтаноламида кокосового масла (МЭАК, ДЭАК), моноэтаноламида таллового масла (МЭАТ), диэтаноламида подсолнечного масла (ДЭАП), а также смесей МЭАК с неорганическими солями (хлорид, бромид, иодид и роданид калия) при коррозии стали в серной кислоте. Установлено, что при исследованных концентрациях амиды и неорганические соли обеспечивают защиту стали от коррозии в 0,5 М серной кислоте на 70–91% и 90–94% при температуре 20°C соответственно. Смесь МЭАК (0,5%) с неорганическими солями (0,01 М) защищает сталь при указанной температуре на 94–99%. При повышении температуры эффективность индивидуальных соединений и ингибиторных смесей уменьшается. Установлено влияние компонентов и их смесей на частные электродные реакции процесса коррозии. Определены степень заполнения поверхности ингибиторами и величина свободной энергии адсорбции.

Ключевые слова: ингибитор, низкоуглеродистая сталь, серная кислота, амиды.

Поступила в редакцию 18.04.2024 г.; После доработки 18.04.2024 г.; Принята к публикации 25.04.2024 г.

doi: 10.61852/2949-3412-2024-2-2-45-60

Введение

Азотсодержащие органические соединения часто исследуются как ингибиторы кислотной коррозии сталей. В зависимости от строения и класса данные вещества проявляют достаточно высокие защитные свойства [1–5]. Разработаны и смесевые ингибиторы, компонентами которых являются азотсодержащие органические вещества [1, 6]. Потребность в эффективных и более дешевых промышленных ингибиторах кислотной коррозии растет. В силу этого продолжается поиск новых индивидуальных замедлителей и компонентов для ингибиторных смесей.

Цель данной работы – изучение защитного действия амидов таллового, подсолнечного и кокосового масел, а также некоторых их смесей с неорганическими ионами при коррозии низкоуглеродистой стали в серной кислоте.

Методика эксперимента

В качестве ингибиторов коррозии низкоуглеродистой стали в 0,5 М серной кислоте исследовали моноэтаноламид таллового масла (МЭАТ), моноэтаноламид (МЭАК) и диэтаноламид кокосового масла (ДЭАК), диэтаноламид подсолнечного масла (ДЭАП) при концентрациях (C) 0,125; 0,25; 0,5; 0,75 и 1%, хлорид, бромид, иодид и роданид калия при $C=0,001$; 0,01 и 0,1 М, а также смесь МЭАК (0,5%) с неорганическими солями в температурной интервале 20–80°C.

Подготовка образцов и методика измерений

Образцы из низкоуглеродистой стали вырезали размером $0,2 \times 1 \text{ см}^2$ для импедансных, $0,5 \times 1 \text{ см}^2$ для поляризационных и $1 \times 2,5 \text{ см}^2$ для коррозионных измерений. Электроды зачищали абразивной шкуркой, обезжиривали в спирте, промывали дистиллированной водой и просушивали фильтровальной бумагой.

Скорость коррозии K рассчитывали по формуле (1)

$$K = \frac{\Delta m}{\tau \cdot S}, \quad (1)$$

где Δm – изменение массы образца (грамм), τ – время опыта (час), S – площадь образца (м^2).

Эффективность добавок оценивали коэффициентом торможения γ (2) и степенью защиты Z (3):

$$\gamma = \frac{K_0}{K_i} \quad (2)$$

$$Z = \frac{(K_0 - K_i)}{K_0} \cdot 100\%, \quad (3)$$

где K_0 и K_i – скорость коррозии в чистой кислоте и в присутствии ингибитора или ингибиторной смеси соответственно.

Поляризационные измерения проведены на потенциостате-гальваностате Р-20Х (ООО “Элинс”, Россия) в трехэлектродной ячейке при температуре 25°C. Противоелектрод – платиновый, электрод сравнения – насыщенный хлорид серебряный, относительно которого приведены потенциалы E . Поляризационные кривые снимали со скоростью развертки потенциала (E) $v=2 \text{ мВ/с}$ от меньшего значения $E=-0,7 \text{ В}$ к большему $E=-0,3 \text{ В}$. Каждая кривая воспроизводилась три раза, затем результаты усреднялись.

Емкостные измерения проводили на импедансметре “Z-500” (ООО “Элинс”, Россия) в двухэлектродной ячейке в интервале частот 1 Г–300 кГц при потенциале коррозии. Вспомогательным электродом служил цилиндрический платиновый электрод. Степень заполнения поверхности электрода рассчитывали по формуле:

$$\Theta = \frac{(C_0 - C_i)}{C_0}, \quad (4)$$

где C_0 , C_i – емкости двойного электрического слоя (ДЭС) в растворе кислоты без и при наличии ингибиторов или их смесей соответственно.

Результаты и обсуждение

Зависимость защитного действия от концентрации добавок приведена в Таблице 1. Степень защиты стали либо не зависит (ДЭАК), либо растет при увеличении концентрации амидов. При повышении температуры наблюдается не линейный рост защитного действия, Рисунок 1. Лучшим защитным действием 94,7 и 90,4% по отношению к коррозии стали при температуре 80°C обладают МЭАТ и МЭАК соответственно. При наличии амидов величина эффективной энергии активации коррозии уменьшается на 3–10 кДж/моль по сравнению с раствором чистой кислоты, что может быть связано с пленкообразованием и изменением механизма процесса.

Адсорбция аминов на поверхности стали описывается изотермой Ленгмюра, коэффициенты корреляции линейных зависимостей составляют $R = 99,77 \div 99,96\%$. Рассчитанные значения свободной энергии адсорбции находятся в пределах $-32 \div -27$ кДж/моль (Рисунок 2), что свидетельствует о наличии физических и химических сил взаимодействия ингибиторов со сталью.

Таблица 1. Зависимость степени защиты стали от концентрации и строения амидов при температуре 20°C.

С, %	Степень защиты Z (%) для добавок			
	МЭАТ	МЭАК	ДЭАК	ДЭАП
0,125	67,95	73,54	69,14	79,34
0,25	67,95	79,04	72,38	80,12
0,5	80,54	85,40	69,14	77,63
0,75	87,45	83,28	72,30	79,34
1	91,63	83,28	74,62	76,74

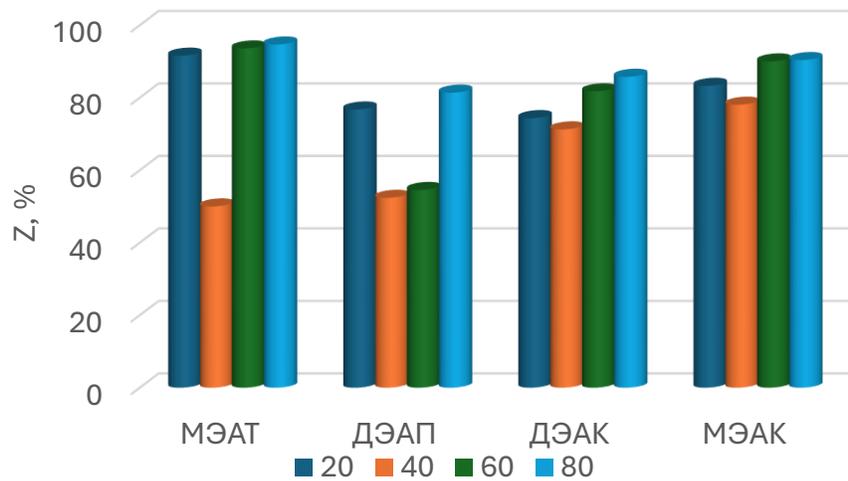


Рисунок 1. Зависимость степени защиты от температуры при концентрации добавки $C = 1\%$.

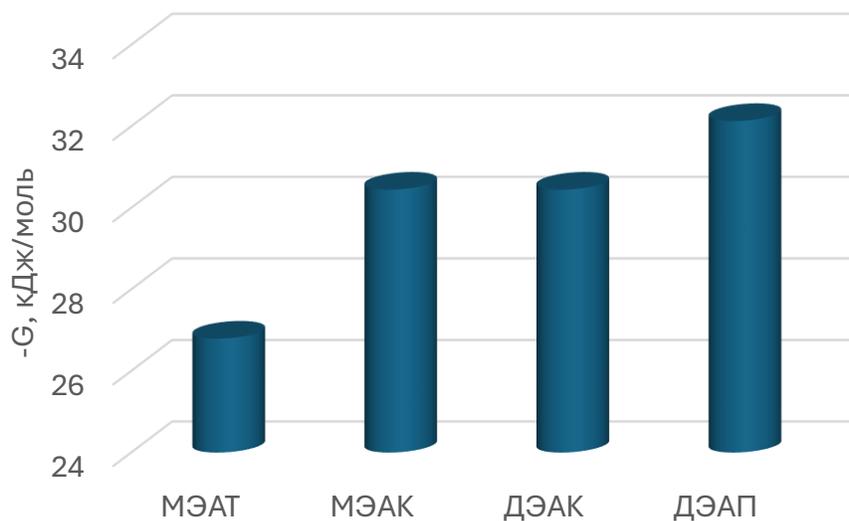


Рисунок 2. Значения свободной энергии адсорбции в зависимости от типа амида.

Об экранирующем действии добавок свидетельствует и наличие линейных зависимостей в координатах $\lg Y - \lg C$, частично представленных на Рисунке 3.

Для выяснения влияния исследованных ПАВ на частные электродные реакции сняты поляризационные кривые, Рисунок 4. При большинстве исследованных концентрациях амиды снижают скорость обеих частных электродных реакций коррозионного процесса, т.е. являются ингибиторами смешанного типа. При росте концентрации МЭАТ и ДЭАК потенциал коррозии ($E_{кор}$) практически не меняется, а защитное действие ДЭАК снижается. При увеличении концентрации МЭАК $E_{кор}$

снижается и, как в случае гравиметрических измерений, растет защитное действие. В случае ДЭАП увеличение C ведет к росту потенциала коррозии и выравниванию влияния на частные электродные реакции, в отличие от наименьшей C , при которой ингибитор преимущественно тормозил катодное выделение водорода, Рисунок 4.

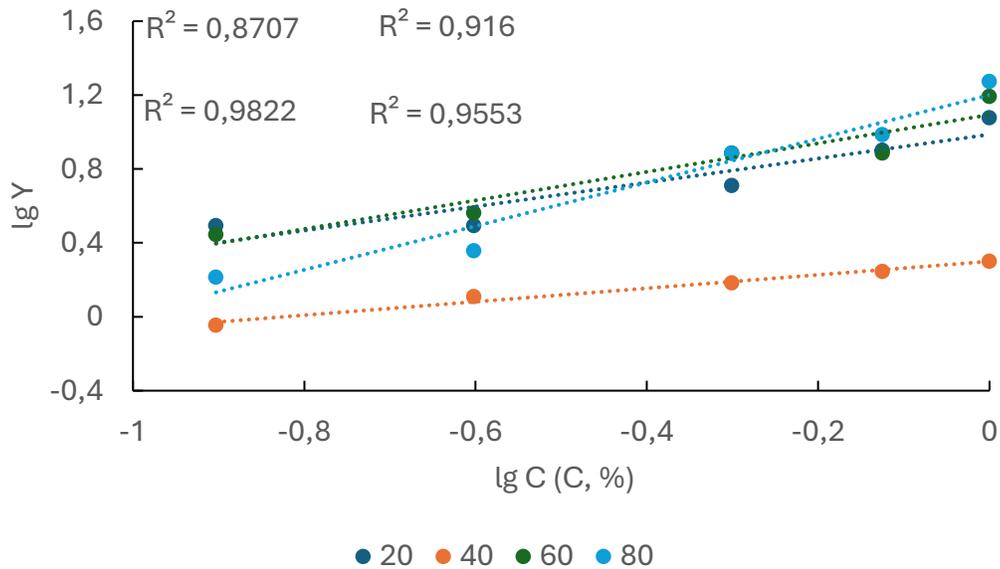


Рисунок 3. Зависимость защитного действия МЭАТ от концентрации при разной температуре.

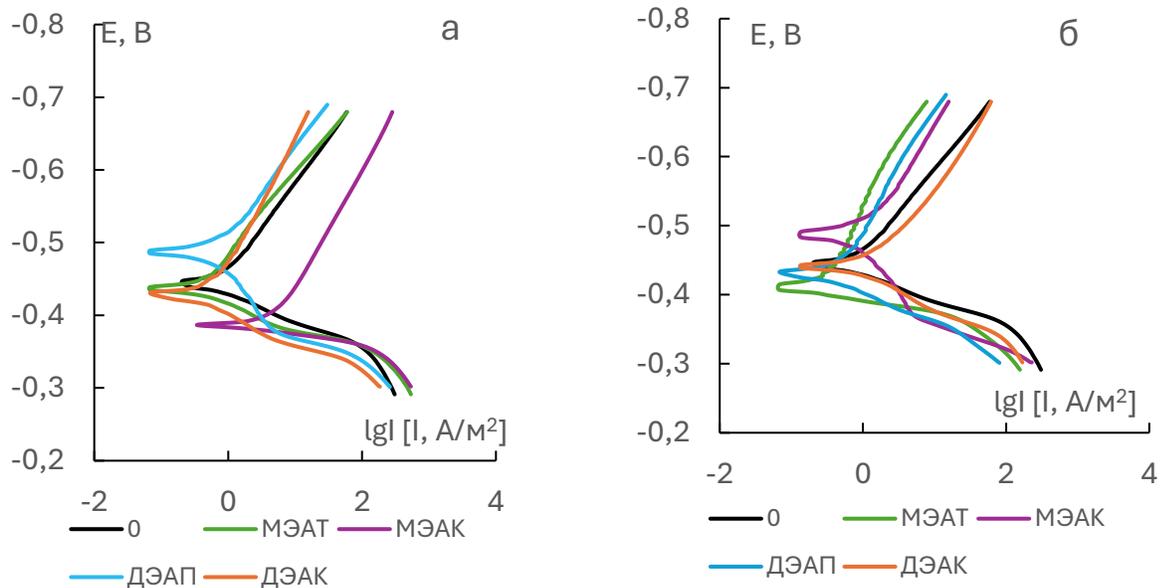


Рисунок 4. Поляризационные кривые стали в 0,5 М серной кислоте без (0) и при наличии амидов при $C = 0,125$ (а) и 1% (б).

Годографы импеданса, полученные на стали в растворе серной кислоты без и при наличии 0,25% исследованных амидов, представлены на Рисунке 5.

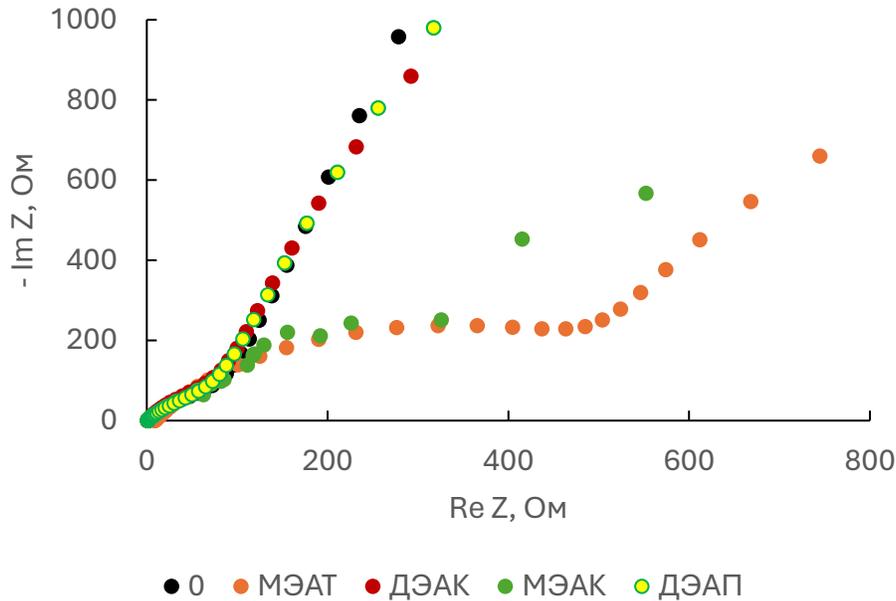


Рисунок 5. Диаграммы Найквиста для стали в 0,5 М серной кислоте без (0) и при наличии амидов, $C=0,25\%$.

Большие значения сопротивления, полученные при одинаковой частоте в растворах с амидами по сравнению кислотой, свидетельствуют об их ингибирующем действии. К полученным диаграммам Найквиста подобраны эквивалентные схемы и по емкости ДЭС рассчитаны значения степени заполнения поверхности ингибиторами, Таблица 2. Степень заполнения поверхности Θ при увеличении C амидов в растворе растет или падает при наличии МЭАТ, ДЭАК и МЭАК, ДЭАП соответственно. Значения Θ при всех концентрациях ниже степеней защиты (Таблица 1), что свидетельствует об активационно-блокировочном механизме защиты добавок [7,8].

Таблица 2. Зависимость степени заполнения от концентрации амида, $t = 20^\circ\text{C}$.

Амид	Степень заполнения Θ (%) для концентраций C (%)				
	0,125	0,25	0,5	0,75	1
МЭАТ	50	58	74	81	65
ДЭАП	38	42	35	13	14
ДЭАК	32	32	42	58	72
МЭАК	62	49	36	58	44

Таким образом, при коррозии стали в серной кислоте исследованные амиды являются ингибиторами смешанного типа, тормозят процесс за счет изменения эффективной энергии активации и блокировки поверхности. Исследованные амиды обеспечивают посредственную защиту стали от коррозии.

Известно, что смесевые ингибиторы являются более эффективными по сравнению с индивидуальными соединениями [9]. При коррозии металлов, в частности сталей, в серной кислоте в качестве второго компонента используют поверхностно-активные неорганические анионы (например, Cl^- , Br^- , I^- или CNS^-). Данные анионы в определенном концентрационном интервале могут быть эффективными ингибиторами сернокислотной коррозии металлов. В смесях с органическими катионами они выступают в роли солевого мостика и способствуют физической адсорбции добавок на положительно заряженной поверхности металла. На примере смеси МЭАК с неорганическими анионами рассмотрим возможность получения смесевого ингибитора при коррозии стали в серной кислоте.

Коэффициенты торможения коррозии стали в зависимости от концентрации аниона без и в смеси с 0,5% МЭАК представлены в Таблице 3.

Таблица 3. Коэффициенты торможения неорганических компонентов и смеси в зависимости от концентрации, $\gamma_{\text{МЭАК}} = 7,8$; $t = 20^\circ\text{C}$.

Анион	Значения γ для концентраций, моль/л					
	0,001	0,01	0,1	МЭАК+0,001	МЭАК+0,01	МЭАК+0,1
Cl^-	5,17	10,43	16,67	22,64	15,58	21,05
Br^-	3,81	15,07	25,12	31,97	25,12	48,87
I^-	21,83	19,18	15,83	57,55	79,13	42,20
CNS^-	54,9	19,71	8,68	11,22	24,4	13,14

Из приведенных данных видно, что независимо от природы аниона, коэффициент торможения смеси более чем в два раза превышает защитный эффект компонентов. При этом, коэффициент взаимовлияния в большинстве случаев не превышает единицу (Рисунок 6), что свидетельствует о взаимном ослаблении действия компонентов [10]. Лишь в смеси 0,5% МЭАК с 0,001 М бромида калия наблюдается взаимное усиление действия добавок. Смеси, как и следовало ожидать, обладают большей защитной эффективностью по сравнению с компонентами и обеспечивают защиту стали на 91–98,7%, Рисунок 7.

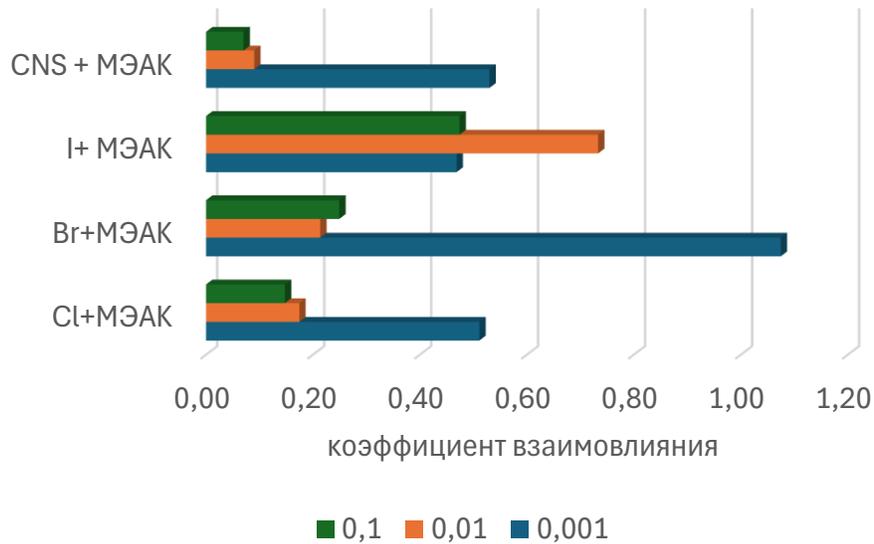


Рисунок 6. Зависимость коэффициента взаимовлияния от природы и состава смеси.

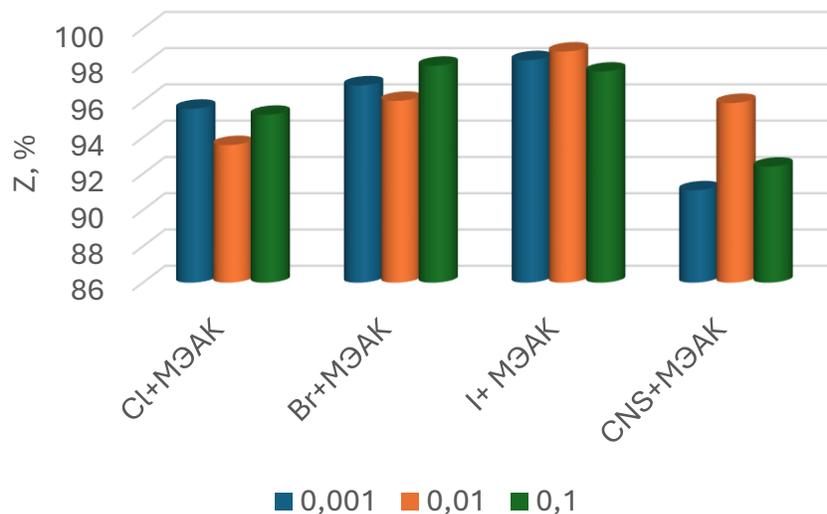


Рисунок 7. Степень защиты стали смесями в зависимости от их состава.

Композиции МЭАК с иодидом и бромидом калия обладают лучшими защитными свойствами по отношению к сернокислотной коррозии стали.

Диаграммы Найквиста, полученные на стальном электроде в растворах с чистыми компонентами и смесями на их основе, представлены на Рисунке 8.

Как видно из сопоставления диаграмм Найквиста, полученных на стали в растворе кислоты без добавок (Рисунок 5), а также при наличии компонентов и их смесей (Рисунок 8) сопротивление при одинаковых частотах у последних существенно выше. Это свидетельствует об их лучшем ингибирующем действии. К

диаграммам Найквиста подобраны эквивалентные схемы, по которым определена емкость ДЭС и рассчитана степень заполнения поверхности, Таблица 4. Степень заполнения ниже степени защиты, Таблица 4, Рисунок 8. Очевидно, кроме блокирования поверхности и изменения строения ДЭС, в тормозящем действии исследованных веществ и смеси имеют место и другие факторы [7].

Таблица 4. Степень заполнения для компонентов и смесей

Степень заполнения для компонентов и смесей, %			
МЭАК, 0,5%	62	–	
Cl ⁻ , 0,01 моль/л	93	МЭАК+Cl ⁻	89
Br ⁻ , 0,01 моль/л	86	МЭАК+Br ⁻	81
I ⁻ , 0,01 моль/л	93	МЭАК+I ⁻	84
CNS ⁻ , 0,01 моль/л	96	МЭАК+CNS ⁻	93

Для исследования влияния температуры (t) на защитное действие индивидуальных неорганических соединений и их комбинаций с МЭАК была выбрана смесь с их концентрацией 0,01 М. При повышении температуры эффективность смесей МЭАК с хлоридом и бромидом меньше, чем индивидуальных добавок, Рисунок 9а.

Более эффективным ингибитором при всех t из индивидуальных соединений при концентрации 0,01 моль/л является иодид калия, он обеспечивает защиту стали на 94,8–98,7%. Смесь иодида калия с МЭАК при всех t кроме 40°C защищает сталь на 98,7–99,5%.

Зависимость скорости коррозии стали от температуры раствора кислоты без и при наличии компонентов и их смесей линейна (Рисунок 10), что позволяет оценить величину эффективной энергии активации (E_a), Таблица 5.

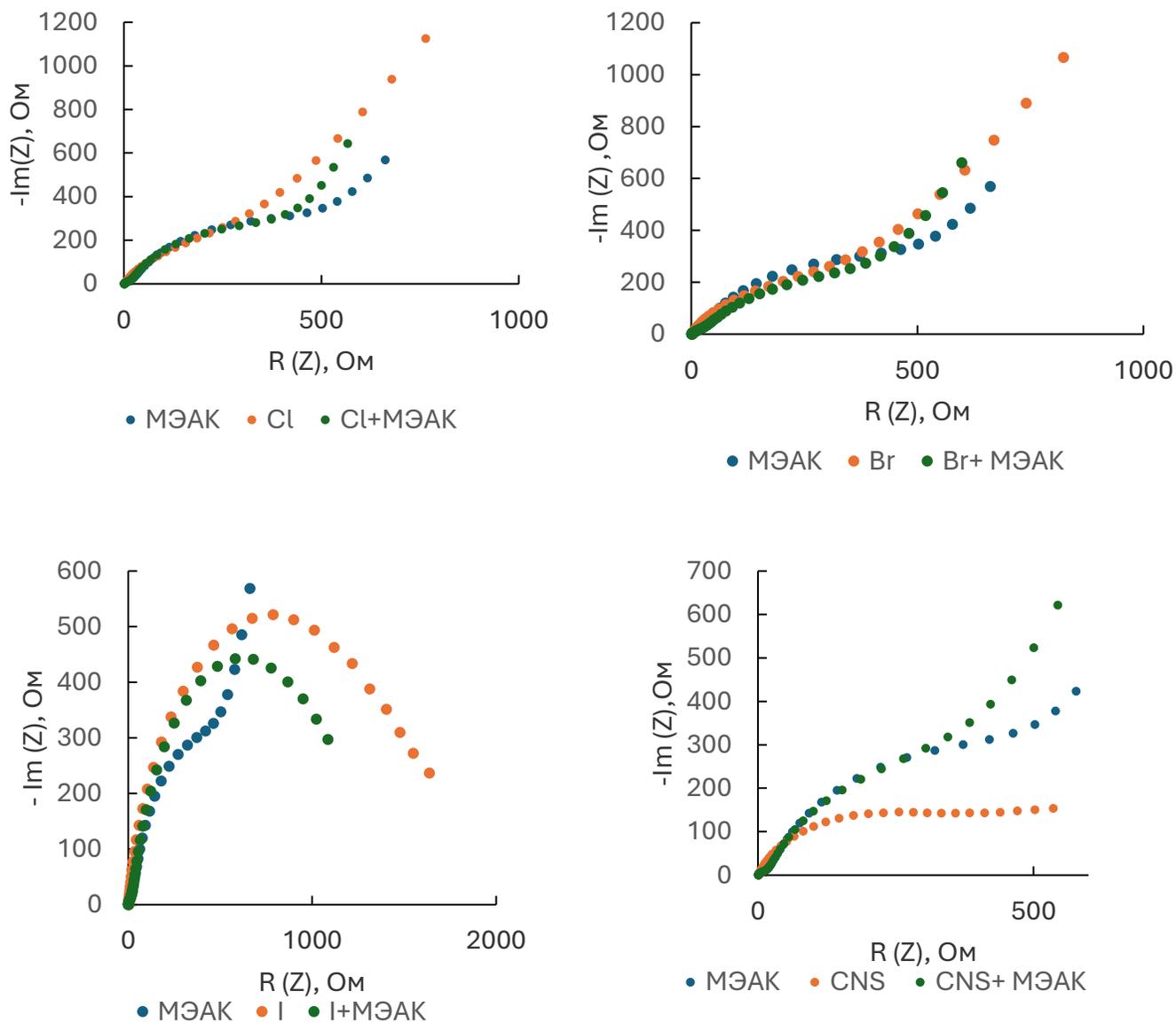
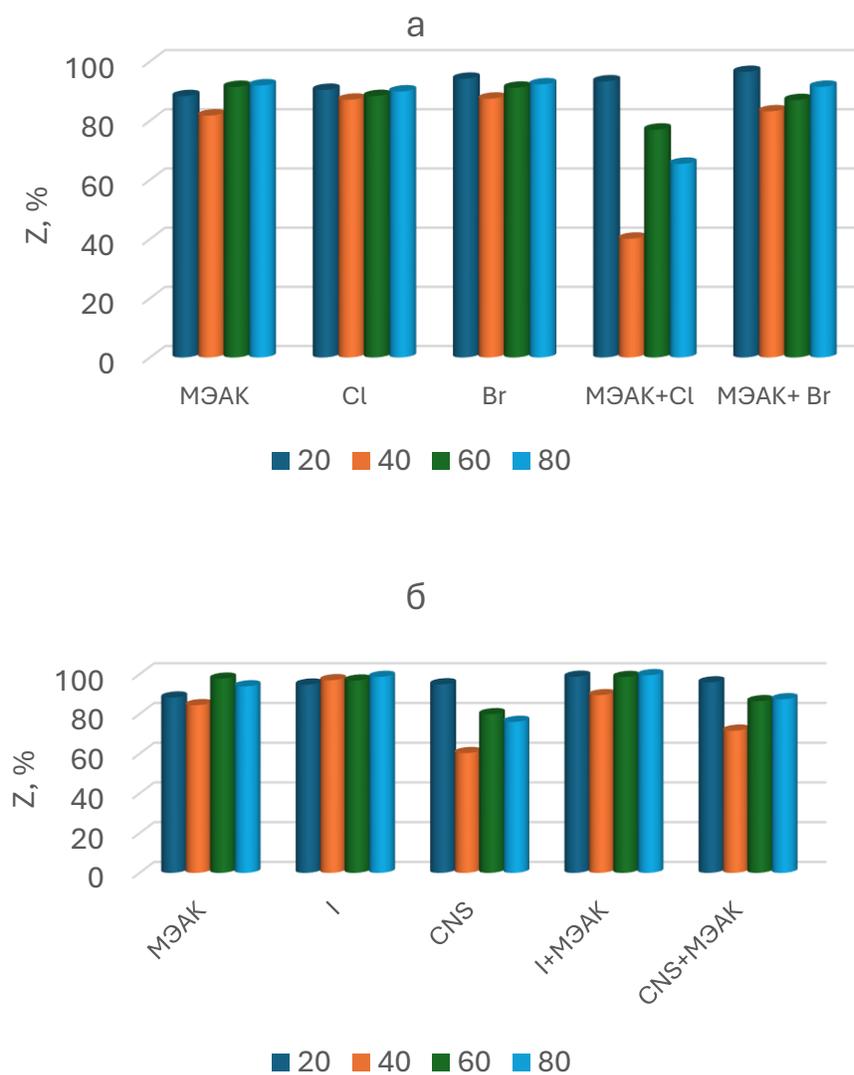


Рисунок 8. Диаграммы Найквиста для компонентов и смесей.

Таблица 5. Зависимость E_a и коэффициента корреляции зависимости $\lg j - 1/T$ от природы добавок.

Параметр	Значение параметра для добавки					
	0	МЭАК	Cl ⁻	Br ⁻	МЭАК+Cl ⁻	МЭАК+Br ⁻
E_a , кДж/моль	66	58	67	69	85	78
R , %	98,1	99,1	99,3	99,3	98,5	99,7
Параметр	Значение параметра для добавки					
	0	МЭАК	I ⁻	CNS ⁻	МЭАК+I ⁻	МЭАК+CNS ⁻
E_a , кДж/моль	66	58	50	56	55	77
R , %	98,1	99,1	95,4	91,2	91,9	99,9

**Рисунок 9.** Зависимость степени защиты стали индивидуальными компонентами и их смесями от температуры (t , °C).

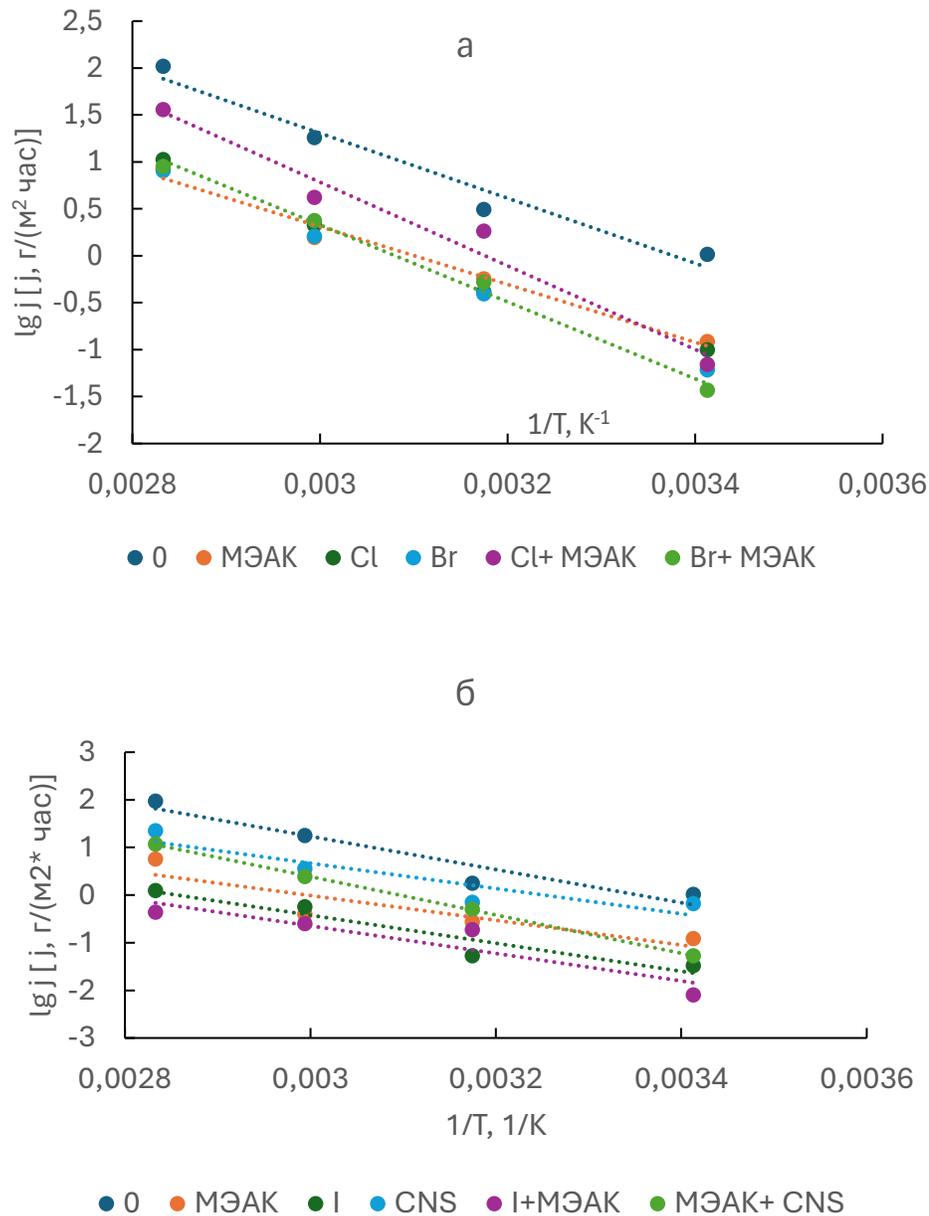


Рисунок 10. Зависимость скорости коррозии от температуры в растворе кислоты (0) и при наличии индивидуальных добавок и их смесей.

МЭАК, иодид и роданид калия, а также смесь МЭАК с KI понижают, а остальные неорганические соли и их смеси моноэтаноламидом кокосового масла повышают энергию активации процесса коррозии.

Поляризационные кривые стали с анионами и их смесью с МЭАК представлены на Рисунке 11. Индивидуальные анионы хлорид, бромид и роданид практически не оказывают влияния на катодную реакцию выделения водорода, тормозят ионизацию стали. Иодид и МЭАК являются ингибиторами смешанного типа, Рисунок 11а. Все

смеси являются ингибиторами смешанного типа, но оказывают преимущественное действие на растворение стали, Рисунок 11б.

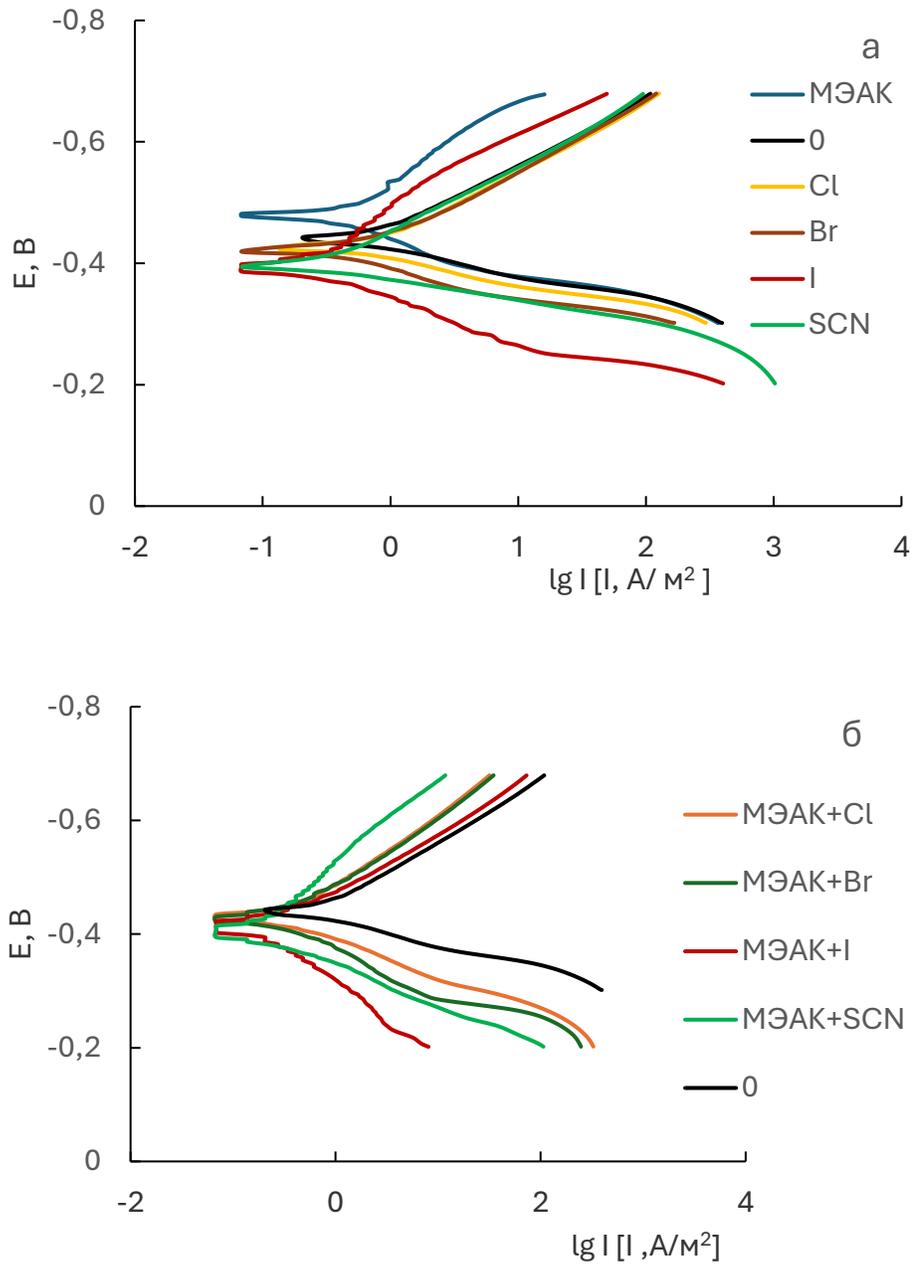


Рисунок 11. Поляризационные кривые стали в 0,5 М серной кислоте без (0) и при наличии индивидуальных добавок (а) и их смесей (б).

Выводы

1. Моно- и диэтаноламиды таллового, кокосового и подсолнечного масла обеспечивают защиту стали на 70–91% и относятся к посредственным ингибиторам. При концентрации 0,5% по эффективности их можно расположить в ряд: МЭАК>МЭАТ>ДЭАП>ДЭАК.
2. При большинстве исследованных концентрациях неорганические соли относятся к удовлетворительным ингибиторам, обеспечивающим защиту стали на 80–98%. Смеси МЭАК с неорганическими солями защищают сталь на 91–98%. Наиболее эффективной является смесь МЭАК с иодидом калия, обеспечивающая хорошую защиту стали в интервале температур 20–80°C.

Список литературы

1. Ya.G. Avdeev, K.L. Anfilov and Yu.I. Kuznetsov, Effect of nitrogen-containing inhibitors on the corrosion inhibition of low-carbon steel in solutions of mineral acids with various anionic compositions, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2021, **10**, no. 4, 1566–1586. doi: [10.17675/2305-6894-2021-10-4-12](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2021-10-4-12)
2. Я.Г. Авдеев и М.В. Тюрина, Ингибирование кислотной коррозии металлов N-содержащими шестичленными гетероциклами, *Коррозия: материалы, защита*, 2017, no. 5, 1–12.
3. П.С. Фахретдинов, И.Ю. Голубев и Р.Ф. Хамидуллин, Новые имидазолиновые соединения на основе оксиэтилированных алкилфенолов – ингибиторы кислотной коррозии, *Вестник Казанского технологического университета*, 2010, no. 1, 280–287.
4. В.В. Пантелеева, А.Б. Шеин и И.С. Полковников, Адсорбция ряда производных тиadiaзола на малоуглеродистой стали из растворов серной кислоты, *Коррозия: материалы, защита*, 2019, no. 5, 31–36. doi: [10.31044/1813-7016-2019-0-5-31-36](https://doi.org/10.31044/1813-7016-2019-0-5-31-36)
5. A.G. Berezhnaya, V.V. Chernyavina, E.S. Khudoleeva and I.I. Krotkii, Some imidazolines as inhibitors of steel corrosion in hydrochloric acid, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2021, **10**, no. 4, 1428–1440. doi: [10.17675/2305-6894-2021-10-4-4](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2021-10-4-4)
6. A.G. Berezhnaya, E.S. Khudoleeva and V.V. Chernyavina, Some imidazolines and their mixtures with inorganic anions as inhibitors of acid corrosion of steel, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2021, **10**, no. 2, 649–661. doi: [10.17675/2305-6894-2021-10-2-11](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2021-10-2-11)
7. Л.И. Антропов, Формальная теория действия органических ингибиторов коррозии, *Защита металлов*, 1977, **13**, no. 4, 387–399.
8. С.М. Решетников, *Ингибирование кислотной коррозии металлов*, Ижевск: Удмуртия, 1980, 128 с.
9. А.Ю. Лучкин, О.А. Гончарова и Н.Н. Андреев, Смесевые ингибиторы. Взаимное влияние компонентов, *Коррозия: материалы, защита*, 2021, no. 1, 27–32. doi: [10.31044/1813-7016-2021-0-1-27-32](https://doi.org/10.31044/1813-7016-2021-0-1-27-32)

-
10. В.В. Экилик и О.В. Чиков, Некоторые диагностические критерии взаимного влияния ингибиторов кислотной коррозии металлов. *Защита металлов*, 1991, **27**, no. 1, 72–82.

Some amides and mixtures based on them as acid corrosion inhibitors

**A.G. Berezhnaya,* V.V. Chernyavina, E.S. Khudoleeva and
A.S. Rybalchenko**

Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education "Southern Federal University" st. B. Sadovaya 105/42, Rostov-on-Don 344006

**E-mail: ber@sfedu.ru*

Abstract

The protective effects of coconut oil mono- and diethanolamide (MEAC, DEAC), tall oil monoethanolamide (MEAT), sunflower oil diethanolamide (DEAP), as well as mixtures of MEAC with inorganic salts (chloride, bromide, potassium iodide and thiocyanate) during corrosion of steel in sulfuric acid. It has been established that at the studied concentrations, amides and inorganic salts provide protection of steel from corrosion in 0,5 M sulfuric acid by 70–91% and 90–94% at a temperature of 20°C, respectively. A mixture of MEAC (0,5%) with inorganic salts (0,01 M) protects steel at the specified temperature by 94–99%. As the temperature increases, the effectiveness of individual compounds and inhibitor mixtures decreases. The influence of components and their mixtures on particular electrode reactions of the corrosion process has been established. The degree of surface coverage with inhibitors and the free energy of adsorption were determined.

Keywords: *inhibitor, low carbon steel, sulfuric acid, amides.*