

УДК 620.197:620.194:669.788

С.Д. Цибуля, канд. техн. наук**Н.П. Буяльська**, канд. техн. наук

Чернігівський державний технологічний університет, м. Чернігів, Україна

В.Г. Старчак, д-р техн. наук**Г.М. Мачульський**, канд. сільгосп. наук

Чернігівський національний педагогічний університет імені Т.Г. Шевченка, м. Чернігів, Україна

КОМПЛЕКСНЕ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ЯКОСТІ ЗАХИСТУ ВІД КОРОЗІЇ

На основі комплексного системного кореляційного аналізу «Електронна структура, термодинамічні параметри Іп – захисні, адсорбційні властивості» здійснено вибір оптимального синергіста в складі синергічної захисної композиції (СЗК) на вторинній сировині. При виборі оптимального інгібітора враховано: здатність складових до N-, O-, S-, C-протонування, депротонування, утворення карбаніонів; електронну структуру та термодинамічні параметри, в залежності від форми дії – молекулярної, катіонної, аніонної. Розроблена СЗК забезпечує комплексний захист сталі від загальної корозії, наводнювання та від основної причини техногенних аварій – корозійної втоми, корозійного розтріскування та водневої деградації, за рахунок модифікації поверхні металовиробів наномасштабними металохелатними плівками.

Вступ

Відомо, що корозійні процеси, особливо в кислих, лужних, H₂S-вмісних середовищах, супроводжуються наводнюванням, яке часто більш небезпечне, ніж, власне, корозія. Інтенсивність його залежить від багатьох факторів: структури сталі (зменшення поглинання водню в ряду – аустеніт, перліт, мартенсит, троостит; дрібнозерниста сталь поглинає водню більше ніж крупнозерниста). З маловуглецевої сталі водень десорбується (на 90%) протягом 7 діб (за одну добу – 50%). Десорбцію уповільнюють Ti, V, Cr, Zr, Nb. З підвищенням в сталі вмісту вуглецю, холодної деформації, мартенситної складової підсилюється воднева крихкість. У ланках, що збагачені воднем, формується пористість, тріщини. В деформованому фериті розчинність водню в 2...3 рази вище, ніж у недеформованому. Водень знижує температуру мартенситного перетворення, гальмує рухомість вакансій [1-4].

Водень, що потрапив до металу, змінює його адсорбційні властивості. Специфічна адсорбція Іп може частково виключити розряд Н⁺ та, таким чином, сприяти переносу електронів на ліганд (з утворенням π-дативних зв'язків). Протонування передреє стадії переносу заряду. Протонована молекула Іп відновлюється легше, ніж непротонована. За правилом електронегативності (ЕН) Шиката та Тачі: із збільшенням ЕН замісників у молекулі та числа подвійних зв'язків спостерігається полегшення відновлення молекул Іп. Певну роль в електронному переносі грають полярні (індукційні), мезомерні та стеричні ефекти замісників. Металохелатування відбувається за умови: С_L (С_{Н_хL}) більше С_М (С_L, С_{Н_хL}, С_М – концентрації вільних, зв'язаних лігандів, катіонів металу) [5; 6].

Мета роботи – провести вибір ефективного, поліфункціонального Іп на основі комплексного системного кореляційного аналізу.

Методи дослідження

Дослідження проведено за комплексною системою оцінки ефективності захисту сталі 20, 45 та ін. в корозійно-наводнювальних середовищах із застосуванням гравіволюмометрії, електрохімічних методів (потенціостат П5827М), фізико-механічних випробувань (на малоциклову втому – ІІ-2, корозійне розтріскування) [7-11]. За MNDO-PM3 здійснено розрахунок термодинамічних характеристик та електронної структури і визначено потенціальні найбільш активні адсорбційні центри (АЦ).

Результати експерименту та їх обговорення

Експериментальні дані представлено в табл. 1-3 та на рис. 1, 2.

Термодинамічні параметри та електронна структура Ін 1

Характеристики	Ін			
	Mol	Kat 1	Kat 2	An
ΔH_f , кДж/моль	102,41	683,59	895,32	38,67
I, eV	8,59	12,75	11,61	4,20
$-E_p$, eV	3095,09	3104,40	3102,15	3080,42
$-E_{ел}$, eV	22945,55	23435,17	23353,71	22954,85
μ , D	2,78	-	-	-
q, на:				
N ₃	-.10761	.39507	-.05922	-.10767
N ₁	.26137	.37190	.17340	.36066
S	.09270	.21121	.10692	.07360
O	-.31126	-.30120	-.14116	-.75638
Ph	-.57015	-.58648	-.60107	-.70859
Kat 1 – протонування по N ₃ , Kat 2 – по O.				

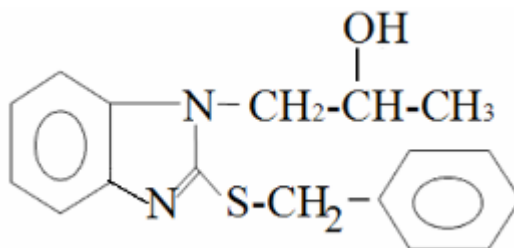


Рис. 1. Хімічна будова Ін 1

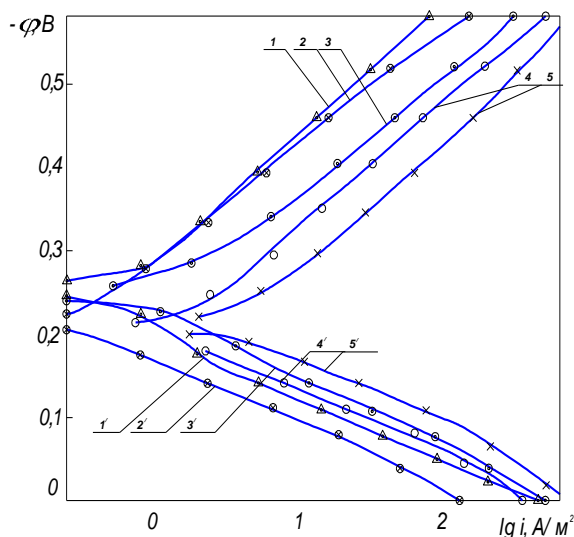


Рис. 2. Поляризаційні катодні (1–5) і анодні (1'–5') криві на сталі 45 у 2М НСІ: 1,1' – Ін 1; 2,2' – Ін 2; 3,3' – К; 4,4' – КУБ; 5,5' – без Ін

Максимальну реакційну здатність Ін 1 по утворенню металохелатів підтверджено даними табл.1 та захисними інгібуючими ефектами (рис. 2, табл. 2, 3), що дало змогу розробити синергічну захисну композицію (СЗК) на вторинній сировині (відходи ЧП «Хімволокно» – К, РХП «Азот» – КУБ).

Таблиця 2

Кінетичні та термодинамічні параметри корозії сталі у 2М НСІ

Ін	Густина струму, А/м ²			- φ _c , В	a _k , В	a _a , В	Rp, [*] / мОм·м ²	
	i _c	i _k	i _a				1	2
–	1,20	79,40	7,94	0,19	0,80	0,67	17,3	8,1
Ін 1	0,13	3,16	5,00	0,25	1,00	0,71	159,5	59,3

*/1 – сталь 20, 2 – сталь 45

Таблиця 3

Захисні ефекти Ін 1 у 2М НСІ

Сталь	γ ₁	γ ₂	γ ₃	γ _c	γ _x	γ _Σ	Z, %	β, %
20	1,6	6,5	6,1	9,2	5,0	14,2	93,0	75,3
45	1,7	5,5	6,2	7,3	6,1	13,4	92,5	71,8

Протонування молекули Ін 1 по піридиновому азоту (N₃-атому) приводить до значного підвищення позитивного заряду на N₁-, N₃-атомах та атомі S, що сприяє утворенню π-дативних зв'язків, з переносом заряду на ліганд (M \xrightarrow{e} L), із зв'язуючими молекулярними орбіталями (МО). Цьому сприяє обмеженість утворення π-донорно-акцепторних зв'язків із розрихляючими МО, за рахунок значної величини потенціалу іонізації катіону (1) – 12,75 еВ. Індуктивний ефект алкільного замісника підвищує хемосорбційну властивість ендотомів N та S. В результаті утворюються щільні екрануючі шари, що заважають перебігу електродних реакцій, у тому числі розряду іонів гідроксонію. Це підтверджується значним інгібуванням наводнювання (β=71,8...75,3%), а також парціальними інгібуючими ефектами γ₂ > γ₃ > γ₁, (сталь 20), та γ₃ > γ₂ > γ₁ (сталь 45). Це означає, що Ін 1 діє як активаційно-блокувальний. При протонуванні молекули Ін 1 по екзоатому O, можливість утворення π-дативних зв'язків менша за протонування по N₃-атому та вільної молекули Ін: позитивний заряд на N₁ знижується майже в 2 рази. Активізація Ін 1 здійснюється також за рахунок його дії як карбаніону при депротонуванні молекули. До того ж криві ЕКК (σ, E-криві) підтверджують його дію як аніоноактивного Ін (E(0) зміщується в негативний бік). Спостерігається активізація електронно-донорних центрів – на атомі O (електронна густина зростає майже в 2,5 рази), досягає максимального значення електронна густина на нуклеофільному центрі – на Ph. Це сприяє утворенню π-донорно-акцепторних зв'язків. До того ж складний замісник –S–CH₂–C₆H₅ по атому C₂ обумовлює позитивний мезомерний ефект (+M), який збагачує електронну густина в орто- та пара-положеннях Ph-кільця, що підсилює π-донорно-акцепторну взаємодію (L \xrightarrow{e} M), якій сприяє низьке значення I (в 2 рази менше за I_{mol} та в 3 рази за I_{kat}). Це інтенсифікує утворення π-металохелатів за донорно-акцепторним механізмом. Разом з тим, електронноакцепторний центр (на N₁-атомі) має теж високу активність, близьку до протонованої молекули (1).

За результатами гравіволюмометрії, поляризаційними кривими, даними витривалості сталі в умовах циклічного та статичного навантаження (МЦКВ, МЦВВ, КР) встановлено оптимальні концентрації складових у СЗК: 10г/л К (КУБ)+1 ммоль/л Ін 1. Це відповідає співвідношенню C_L (C_{H,L})=5...7 См. Активною складовою К, КУБ є амідні групи в складі ε-К, його олігомерів, де атоми С, N, O мають sp²-гібридизацію і проявляють негативний індукційний та мезомерний ефекти (σ-константи Гамета σ_m = 0,28, σ_n = 0,36, σ_n⁻ = 0,61). Це активізує протонування як по N-, O-, так і С-атомам. СЗК діє як Ін з блокувальною дією γ₃ > γ₂ > γ₁ > γ₄. Ефективність захисту сталі 20 у 2М НСІ із СЗК складає (при ε=0,2%): Z=97,5 та β=75%. γ_{сн}^N=1,9; K_{КР} (сталь 45, ε=0,4%) дорівнює 120, γ_{сн}=1,5...3,5. Наявність стійкої металохелатної захисної плівки підтвер-

джено Оже-, ІЧ-спектрами (Jamp 10S, UR-10) та рентгеноспектральним аналізом (Superprobe 733 Jeol). Характерно, що розроблена СЗК має екологічні переваги: 4 клас небезпеки – малонебезпечні речовини, тоді як такі технічні Іп, як ХОСП-10, уротропін, МСДА, МДА мають 2 клас небезпеки – високонебезпечні речовини.

Висновки

Комплексний системний кореляційний аналіз «Електронна структура, термодинамічні параметри Іп – захисні, адсорбційні властивості» дає можливість здійснити вибір оптимального синергіста в складі СЗК на вторинній сировині, з активізацією його дії в молекулярній, катіонній, аніонній формах Іп, що забезпечує високу якість захисту сталі від корозії, наводнювання, малоциклової втоми, корозійного розтріскування.

Список використаних джерел

1. Сучасне матеріалознавство ХХІ сторіччя / відп. редактор акад. І.К. Походня. – К.: Наук. думка, 1998. – 658с.
2. Механіка руйнування матеріалів і міцність конструкцій / під ред. акад. В.В. Панасюка. – Львів: Каменярь, 1999. – Т.1 – 352 с., Т.2 – 346 с., Т.3 – 286с.
3. Шаповалов В.И. Флокены и контроль водорода в стали / Шаповалов В.И., Трофименко В.В. – М.: Металлургия, 1987. – 160с.
4. Похмурський В.І. Корозійно-механічне руйнування зварних конструкцій / Похмурський В.І., Мелехов Р.К., Круцан Г.М. – Київ: Наук. думка, 1995. – 262 с.
5. Organic electrochemistry. An Introduction and Guide / edited by M.Baizer. Corporate Research Depart. St. Louis Missouri. – New York: Marcel Dekker, 1973. – 732р.
6. Помогайло А.Д., Уфлянд Н.Е. Макромолекулярные металлохелаты / Помогайло А.Д., Уфлянд Н.Е. – М.: Химия, 1991. – 304с.
7. Старчак В.Г. Комплексная система контроля и оценки эффективности защиты сталей от коррозионно-механических разрушений в наводороживающих средах / Старчак В.Г. – Чернигов: ВСНТО, 1983. – 69с.
8. Старчак В.Г. Повышение стойкости стали в электрохимических процессах: автореф. дис. ... докт. техн. наук: 05.17.14, 05.17.03 / Старчак В.Г.; КПИ. – Киев, 1988. – 37 с.
9. Наукові основи підвищення екологічної безпеки металоконструкцій модифікацією їх поверхні в протикорозійному захисті / В.Г. Старчак, Н.П. Буяльська, С.Д. Цибуля та ін. // Фіз.-хім. механіка матеріалів. Спец. випуск. – 2004. – №4. – Т. 2. – С. 853-859.
10. Старчак В.Г. Роль гетероатомов в образванні металлохелатних наноструктур при поверхностній модифікації матеріалів / Старчак В.Г., Алексеенко С.А., Буяльська Н.П. // Наноструктурное материаловедение. – 2008. – IV-XII. – С.70-84.
11. Старчак В.Г. Екологічна безпека конструкційних матеріалів / Старчак В.Г., Бондар О.І. – К.: ДЕІ, 2008. – 40с.