

РАЗРАБОТКА ИНГИБИТОРА КОРРОЗИИ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ С ДОБАВЛЕНИЕМ НАНОЧАСТИЦ ZrO_2

Цзя Лицзе, М.Е. Егамкулов, И.Н. Шевченко
Томский политехнический университет, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.
тел. (3822)-444-555
E-mail: mee6@tpu.ru

Введение

В последние годы в качестве антикоррозионных средств часто используют наночастицы (НЧ) металлов и их оксиды. Механизмы защиты от коррозии могут быть различны, однако, преимущественно, НЧ способны заполнять дефекты на поверхности материалов, размещаясь в щелях и трещинах, тем самым защищая металл от агрессивных агентов. Их используют как индивидуально, так и в составе растворов традиционных органических ингибиторов. В частности в работах [1, 2] показана возможность использования наночастиц оксида циркония в качестве ингибирующей добавки.

В нашей работе мы предлагаем использовать оксид циркония, полученный методом распылительной сушки. Преимуществом этих порошков является правильная сферическая форма, низкая агломерация и прочные межмолекулярные связи кристаллитов внутри частицы. Частицы использовали в работе в составе раствора органического ингибитора – полиэтиленгликоля. Для проведения эксперимента была использована низколегированная сталь марки У8А, в качестве модельного объекта.

Экспериментальные методики

Порошок оксида циркония получали из суспензии на установке Nanospray Drying В-90, по методике, описанной в работе [3].

Оценку коррозионной устойчивости проводили методом гравиметрии, выдерживая образцы в среде смеси азотной и соляной кислот ($HNO_3:HCl:H_2O = 20:30:50$, об.%) в течение различных промежутков времени. Перед испытанием образцы сталей выдерживали в водных растворах ПЭГ – 200 (концентрация от 5 до 20, об.%) с добавлением наночастиц ZrO_2 (концентрация от $5 \cdot 10^{-2}$ до $15 \cdot 10^{-2}$ %, масс) и без них в течение 5 минут.

Также для оценки изменения поверхности стали использовали растровую электронную микроскопию (LEO EVO 50 Zeiss, Германия).

Результаты и обсуждение

На первом этапе были определены наиболее эффективные концентрации полиэтиленгликоля (ПЭГ-200) и наночастиц оксида циркония в составе водного раствора ингибитора (рис. 1, 2).

Как видно из рис. 1, увеличение концентрации полиэтиленгликоля эффективно сказывается до 10 %, масс., затем наблюдается увеличение скорости потери массы. ПЭГ – это водорастворимый реагент и в данном случае на поверхности идут два основных процесса: растворение основного металла и переход молекул ПЭГ в раствор. На поверхности могут удерживаться только те молекулы, которые прочно адсорбированы на ней. При насыщении поверхности «лишние» молекулы ПЭГ диффундируют в раствор быстрее. Таким образом, вышеуказанная концентрация ПЭГ является оптимальной.

Кривая, отражающая влияние увеличения концентрации наночастиц оксида циркония на эффективность коррозионной защиты стали имеет иной характер и выходит на насыщение. Это связано с тем, что с определенной концентрации частицы оседают в

растворе ингибитора и не могут адсорбироваться на поверхности. Оптимальной концентрацией является значение 0,1 %, масс.

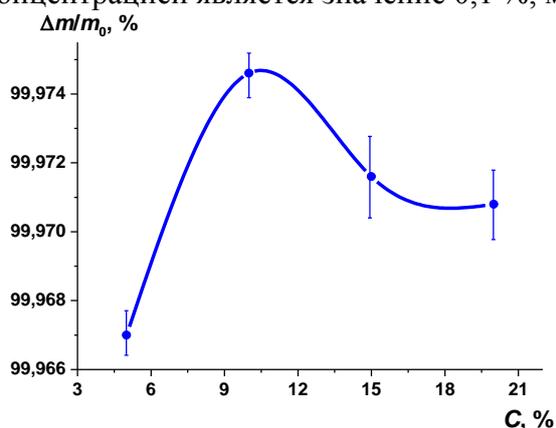


Рис. 1. Изменение массы образцов У8А в смеси кислот ($t=5$ мин), после обработки в растворе с различной концентрацией ПЭГ-200.

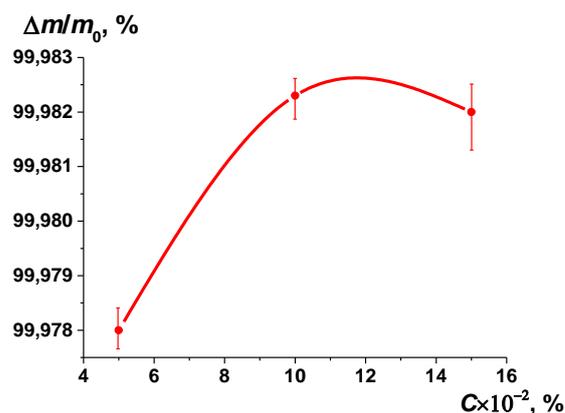


Рис.2. Изменение массы образцов У8А смеси кислот ($t=5$ мин), после обработки в растворе ПЭГ-200 ($C = 10$ %, масс), содержащем НЧ ZrO_2 различной концентрации.

На рис. 3 представлены сравнительные кривые потери массы стальных образцов до и после выдержки в растворе ингибитора с оптимальными концентрациями ПЭГ и наночастиц ZrO_2 . Агрессивная среда была использована нами для ускорения процесса коррозии и исключения возможных процессов пассивации, связанных с образованием оксидов.

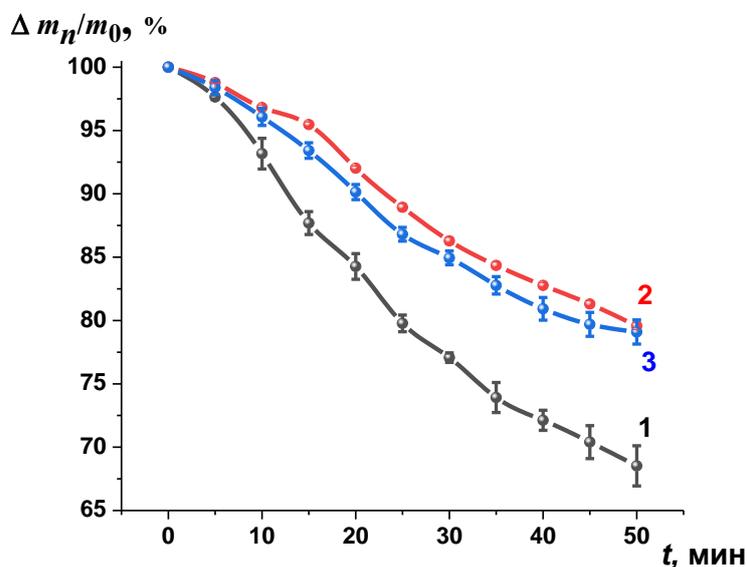


Рис. 3. Потеря массы стали У8А в смеси кислот HNO_3-HCl :

- 1 – образец до обработки;
- 2 – образец после выдержки в ПЭГ-200;
- 3 – образец после выдержки в ПЭГ-200 с НЧ ZrO_2 .

Видно, что использование ингибиторов эффективно даже в такой агрессивной среде. Сталь без ингибитора значительно быстрее теряет массу (кривая 1). Вместе с тем, добавление наночастиц оксида циркония практически не оказывает влияния на процесс защиты, по сравнению с раствором ПЭГ без НЧ.

Для объяснения этого явления были получены РЭМ изображения образцов (рис. 4). На изображениях *а* и *в*, рис. 4, видны слоистые структуры, это материал самой стали. Светлые частицы, преимущественно овальной формы, это полиэтиленгликоль. Частицы оксида циркония сложно увидеть при таком разрешении микроскопа, однако, хорошо видно, что при их добавлении поверхность металла покрыта более полно.

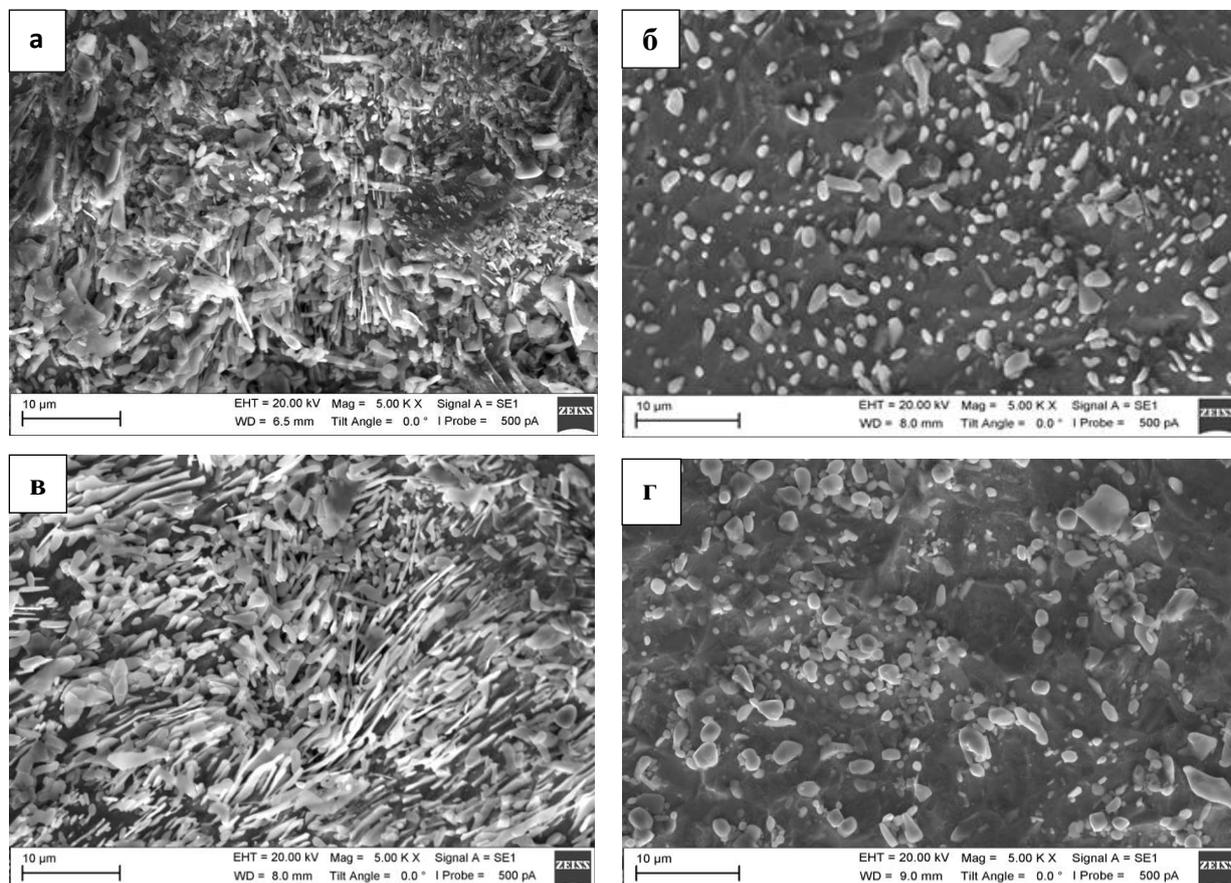


Рисунок 4. РЭМ изображения стали У8А обработанной ПЭГ-200 (*а*, *б*) и ПЭГ-200 с НЧ ZrO_2 (*в*, *г*), до (*а*, *в*) и после (*б*, *г*) выдержки в смеси кислот.

После выдержки в смеси кислот слоистая структура полностью стравливается и поверхность становится более гладкой (рис. 4, *б*, *г*). При этом частицы ингибитора также диффундируют в раствор. Никакой существенной разницы между поверхностями, выдержанными в растворе ПЭГ с наночастицами (рис. 4, *г*) и без (рис. 4, *б*) не выявлено. Единственное, что можно заметить, сравнивая эти образцы, это укрупнение частиц ингибитора. Возможно, это связано с тем, что молекулы ПЭГ адсорбируются на поверхности частиц ZrO_2 , вызывая агломерацию частиц и ускоряя тем самым их диффузию в раствор.

Для лучшего сцепления НЧ с поверхностью металла и предотвращения вышеописанного явления мы изменили методику нанесения ингибитора. Вместо обычного погружения металла в раствор ПЭГ с наночастицами, сталь протирали мягкой тканью предварительно смоченной в растворе ингибитора. Результаты представлены на рис. 5.

Видно, что предложенная методика оказалась эффективной. Добавление наночастиц в данном случае снижает скорость растворения металла (кривая 3, рис. 5), что особенно заметно после 20 минут проведения процесса.

Таким образом, предложенные растворы ПЭГ-200 с добавлением наночастиц оксида

циркония могут быть использованы в качестве недорогого, имеющего простую технологию получения, ингибитора электрохимической коррозии низколегированных сталей.

Выводы

1. Установлены оптимальные концентрации эффективных компонентов ингибитора коррозии стали У8А: C (ПЭГ–200) = 10 %, масс; C (НЧ ZrO_2) = 0,1 %, масс.

2. Показано, что применение ингибитора позволяет увеличить коррозионную устойчивость стали У8А на 35,6 % в случае использования ПЭГ и на 33,4 % в случае использования раствора ПЭГ с наночастицами оксида циркония при нанесении ингибитора «методом погружения».

3. Показано, что применение ингибитора позволяет увеличить коррозионную устойчивость стали У8А на 15,85 % в случае использования ПЭГ и на 37,2 % в случае использования раствора ПЭГ с наночастицами оксида циркония при нанесении ингибитора «методики протирки».

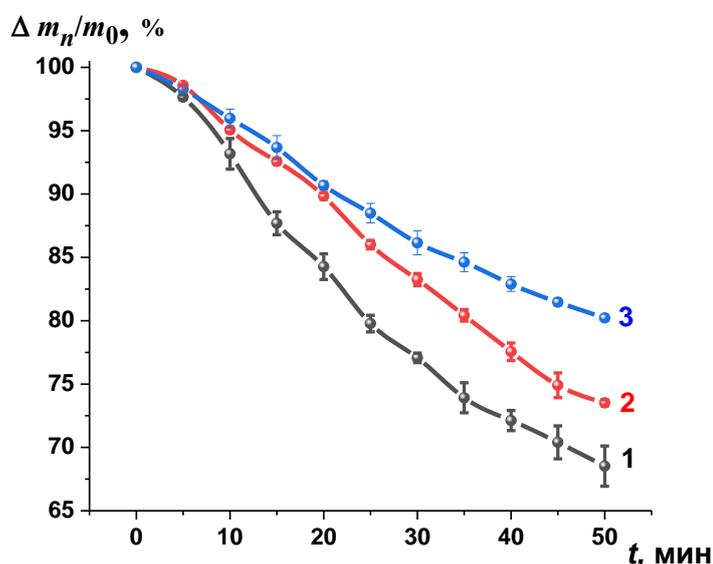


Рис.5. Потеря массы стали У8А в смеси кислот HNO_3-HCl :

- 1 – образец до обработки;
- 2 – образец после выдержки в ПЭГ-200,
- 3 – образец после выдержки в ПЭГ-200 с НЧ ZrO_2

Список литературы:

1. Fatimah S., Kamil M.P., Know J.H., Kaseem M., Ko Y.G. Dual incorporation of SiO_2 and ZrO_2 nanoparticles into the oxide layer on 6061 Al alloy via plasma electrolytic oxidation: Coating structure and corrosion properties // Journal of Alloys and Compounds. — 2017. — Vol. 707. — P. 358-364.
2. Elbasuney Sh., Gobara M., Zorinyan M., Maraden A., Naeem I. The significant role of stabilized colloidal ZrO_2 nanoparticles for corrosion protection of AA2024 // Environment Nanotechnology, Monitoring & Management. — 2019. — Vol. 12. 100242. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2019.100242>
3. Lyamina. G., Pella, A., Khasanov, O., Petyukevich, M., Vaitulevich, E. Synthesis of $Al_2O_3-ZrO_2$ powders from differently concentrated suspensions with a spray drying technique AIP Conference Proceedings. — 2016. — Vol. 1772: Prospects of Fundamental Sciences Development (PFSD-2016). — [020011, 6 p.]. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4964533> <http://earchive.tpu.ru/handle/11683/35022>