

УДК 665.7.038.5

ВЛИЯНИЕ НИЗКОЩЕЛОЧНОГО СУЛЬФОНАТА КАЛЬЦИЯ НА КОРРОЗИЮ МЕДИ

А. Н. АВРАМЁНОК

(Представлено: канд. техн. наук, доц. А. А. ЕРМАК)

В статье представлены результаты влияния низкощелочного сульфоната кальция на процесс коррозии меди. Описан механизм протекания коррозии медных изделий в растворе электролита. Показано, что использование низкощелочного сульфоната кальция в качестве ингибитора коррозии изделий из меди способствует дополнительному ингибированию её поверхности и предотвращает дальнейшее протекание коррозии.

Введение. В современном мире проблема коррозии является повсеместной. Из-за коррозии металлических изделий вся промышленность в мире несет финансовые потери. Однако, этот вопрос затрагивает не только финансовую сторону, а также и экологическую, поскольку в процессе разрушения трубопроводов или же емкостей и т.п. может произойти утечка вредных химикатов, загрязняющие почвы, воду и воздух.

Медь является одним из самых стойких к коррозии металлов. Медь подвергается окислению на воздухе образуя оксидную пленку, защищающую её от воздействия агрессивной среды. В связи с этим медь находит широкое применение в различных отраслях промышленности, в том числе машиностроении и нефтехимии. Её используют для производства теплообменного и прочего оборудования, которое подвергается воздействию агрессивных сред. Однако в определенных условиях изделия из меди также подвержены коррозионному разрушению. Наличие в среде серосодержащих или хлор содержащих веществ приводит к неминуемому её разрушению.

Один из самых распространенных видов разрушения металлических изделий – электрохимическая коррозия. Защитить медное изделие от данного вида коррозии можно с помощью гальванической пары большей активности, например, железа. В данной гальванической паре медь является катодом, из-за чего в процессе электрохимической коррозии при разрушении железа электроны от него переходят к меди, защищая её до тех пор, пока железо полностью не разрушится.

Наиболее распространенным способом защиты металлов от коррозии является использования различных ингибирующих составов. Механизм их действия достаточно сложен. Считается, что изначально происходит физическая адсорбция ингибитора на поверхности защищаемого металла, далее образуется защитная пленка коллоидно-дисперсного ингибитора и в конце образуются поверхностные химические соединения [1, 2]. Низкощелочные сульфонаты кальция проявляют хорошие антикоррозионные свойства по отношению к углеродистым сталям [2]. Однако, исследования по влиянию на медь, детали из которой входят в состав различных машин и механизмов, сульфонатных присадок не проводились.

Основная часть. Для проведения исследований были использованы медные пластинки со следующим элементным составом (в % масс.): медь – 99,600; железо – 0,209; кремний – 0,055; марганец – 0,0105; алюминий – 0,0102; цирконий – 0,0039; магний – 0,0023; примеси других элементов – 0,1091. Элементный состав стали был определен при помощи оптико-эмиссионного спектрометра SPECTROPORT. Свойства низкощелочной сульфонатной присадки приведены в таблице 1.

Таблица 1. – Свойства низкощелочного сульфоната кальция

Показатели	Значения
Вязкость кинематическая при 100°C, мм ² /с	25.0
Температура вспышки в открытом тигле, °C	220
Щелочное число, мг КОН/г	16
Содержание кальция %масс	2.40
Содержание сульфатной золы, %масс	8.0

Полученный ИК-спектр можно интерпретировать следующим образом:

- 2955-2856 см⁻¹ – симметричные и асимметричные валентные колебания –CH, –CH₂ и –CH₃-групп;
- 1601 см⁻¹ – валентные колебания ароматического кольца;
- ~1450 см⁻¹ – характеризует наличие карбонатов;
- 1375 см⁻¹ – деформационные колебания –CH₃-групп;

- присутствие пиков с волновым числом 1206 - 1051 см^{-1} с высокой долей вероятности может говорить о наличии в образце связей $\text{SO}_3\text{-Ca}$;
- 1204 см^{-1} – асимметричные валентные колебания O-SO_2 -групп;
- 1079-1048 см^{-1} – симметричные валентные колебания O-SO_2 -групп;
- 863-833 см^{-1} – внеплоскостные деформационные колебания -CH- групп для 1,4-замещенных аренов;
- 723 см^{-1} – полоса поглощения появляется из-за искривления $\text{-CH}_2\text{-}$ (прямая цепь, содержащая более 7 атомов углерода). [3]

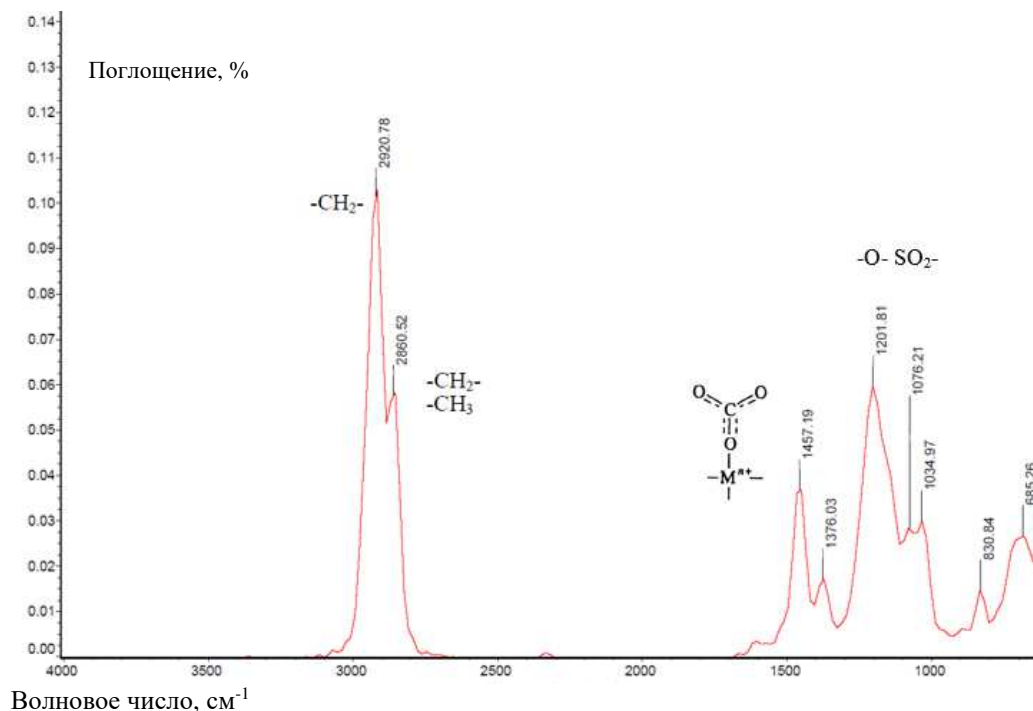


Рисунок 1. – ИК–спектр сульфонатной присадки

Антикоррозионная активность присадки определялась путем погружения медных пластинок, с нанесенным на их поверхность образцами, в раствор электролита и выдерживания их при комнатной температуре (20 ± 2) °C в течение 168 часов (ГОСТ 9.054-75, метод 4). Нанесение образцов проводилось путем полного погружения в них медных пластинок на 5 минут с последующим выдерживанием пластинок в подвешенном состоянии на воздухе в течение часа. Антикоррозионная (защитная) способность образцов оценивалась весовым методом по показателю коррозии (K), определяемому путем деления изменения массы пластинки за время испытания (в граммах), на площадь поверхности пластинки (в м^2).

В результате испытаний показатель коррозии исходной медной пластинки составил 1,9 г/м^2 . Показатель коррозии пластинки, покрытой базовым маслом НС-4, снизился до 1,2 г/м^2 . При добавлении к базовому маслу 5% масс. низкощелочной сульфонатной присадки величина показателя коррозии медной пластинки стала отрицательной и составила минус 0,2 г/м^2 .

В процессе коррозии исходной медной пластинки наблюдается уменьшение её массы, поскольку в раствор электролита переходят образующиеся соли меди. При этом раствор окрашивается в голубоватый цвет.

Увеличение массы пластинки в обработанной раствором сульфонатной присадки в базовом масле свидетельствует об образовании на поверхности продуктов коррозии, выступающих в качестве пассивирующего слоя.

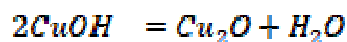
Из рисунка 2 видно, что на всех пластинках имеется кирпично-красный налет.

Объясняется это тем, что при коррозии меди образуется в основном малорастворимый оксид меди (Cu_2O). Образованию оксида меди (I) предшествует адсорбция гидроксид-ионов, их взаимодействие с медью с образованием CuOH и отрыв электрона:

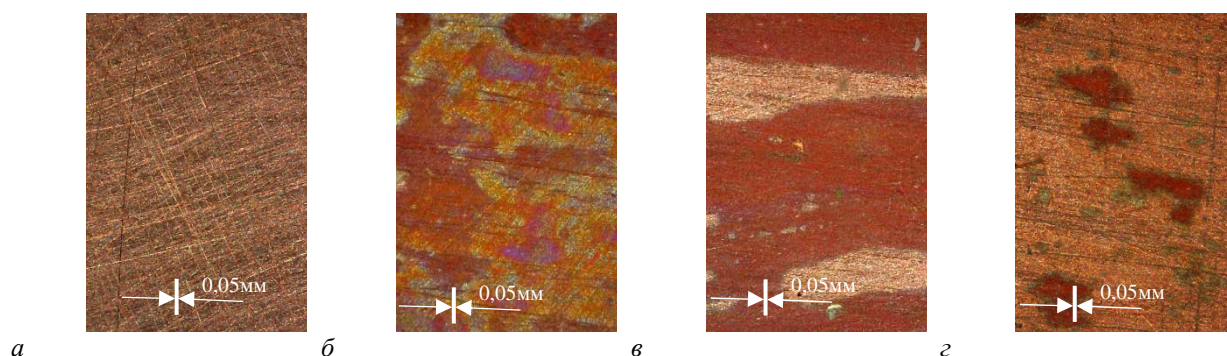
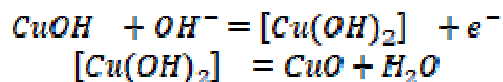


Гидроксид меди (I) имеет желтый цвет, поэтому наряду с кирпично-красными отложениями на многих пластинках имеется желтоватый налет [4].

Однако основная часть CuOH дегидратируется с образованием оксида Cu_2O по реакции:



Оксид меди (I) весьма пористый и легко проницаемый для раствора, поэтому он не может пассивировать поверхность металла. Введение в растворы анионов активаторов Cl^- , SO_4^{2-} даже при невысоких концентрациях приводит к ускорению окисления меди (причем наиболее значительное в присутствии хлорид-ионов), которое сопровождается образованием $\text{Cu}(\text{OH})_2$ голубого цвета, с его последующей дегидратацией до CuO черного цвета:



a - исходная; *б* - не обработанная ингибирующим составом; *в* - обработанная базовым маслом; *г* - обработанная раствором сульфонатной присадки в базовом масле

Рисунок 2. – Внешний вид поверхности медных пластинок после пребывания в растворе электролита (168 ч)

На рисунке 2, *г* можно наблюдать явно выделенные участки с зеленым налетом. В процессе коррозии меди, после окисления её до оксидов и реагирования с водой и углекислым газом или карбонатами происходит образование нерастворимой в воде патины зеленого цвета, состоящей из дигидрокарбоната меди (II), $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$. Вероятно, в результате этого продукты коррозии не переходят в раствор и накапливаются на поверхности медной пластинки образуя при этом защитный слой, препятствующий протеканию дальнейшего разрушения меди.

Вывод. Использование низкощелочного сульфоната кальция в качестве ингибитора коррозии изделий из меди приводит к отложению продуктов коррозии на их поверхности, состоящих преимущественно из дигидрокарбоната меди (II), что способствует дополнительному ингибированию её поверхности и предотвращает дальнейшее протекание коррозии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шехтер, Ю.Н. Защита металлов от коррозии (ингибиторы, масла и смазки / Ю.Н. Шехтер. – М.: Химия, 1964. – 120 с.
2. Аннаев, Г. Антикоррозионные свойства сульфонатных присадок / Г. Аннаев [и др.] // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия В, Промышленность. Прикладные науки. - 2024. - № 1(49). - С. 107-111. – DOI: 10.52928/2070-1616-2024-49-1-107-111.
3. Тарасевич, Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы / Б.Н. Тарасевич. – М.: МГУ имени М.В. Ломоносова Химический факультет, 2012. – 55 с.
4. Лесных, Н.Н. Особенности питтингового поражения меди в водных растворах / Н. Н. Лесных и др. // Вестник ВГУ, серия: Химия. Биология. Фармация. – 2008. – № 1 – С. 20-25.