

Poladın korroziasına keçirici polimer örtüklərin təsiri

R.M. Həsənzadə¹,
S.K. Bilgic, k.e.d.²

¹"Neftqazəlmütədqiqatlayihə" Institutu,

²Ankara Universiteti

e-mail: hasanzade.r@bk.ru

Açar sözlər: keçirici polimer örtüklər, sulfat turşusu, quzuqulağı turşusu, korroziya.

Влияние электропроводящих полимерных покрытий на коррозию стали

R.M. Гасанзаде¹, С.К. Билгич, д.х.н.²
¹НИПИнефтегаз,
²Анкарский университет

Ключевые слова: электропроводящие полимерные покрытия, серная кислота, щавелевая кислота, коррозия.

Исследованы однослойные покрытия полипиррола (PPY) и полианилина (PANI), которые были сформированы на стальной поверхности путем электрополимеризации в растворе, состоящем из 0.1 М мономера и 0.3 М щавелевой кислоты, на коррозию низкоуглеродистой стали в 1 М сернической среде. Плотность коррозионного тока стальных электродов, покрытых однослойными полимерными покрытиями, становилась больше с увеличением времени погружения, однако через 180 мин. оказалась ниже в сравнении с плотностью тока стали без покрытия. Согласно экспериментальным результатам, делается вывод о том, что для предотвращения образования стали в 1 М сернической среде, однослойные покрытия обладают лучшей эффективностью ингибирования.

В 1 М сернической среде знак потенциала стального электрода, покрытого PPY, приближается к отрицательному, а стального электрода, покрытого PANI – к положительному. В этой же среде через 180 мин. после погружения эффективность стали, покрытой PPY, составила 46.6 %, а стали, покрытой PANI 35.4 %.

Influence of electrically conductive polymer coatings on steel corrosion

R.M. Hasanzadeh¹, S.K. Bilgic², Dr.Sc. in Ch.
¹"Oil Gas Scientific Research Project" Institute,
²Ankara University

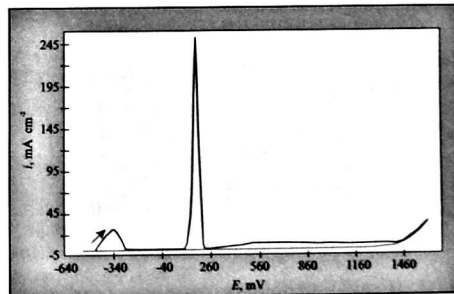
Keywords: electrically conductive polymer coatings, sulfur medium, oxalic acid, corrosion.

The paper studies the influence of one-layer polypyrrole (PPY) and polyaniline (PANI) coatings formed on steel surface via electropolymerization in solution consisting of 0.1 M monomer and 0.3 M of oxalic acid on corrosion of low-carbon steel. The density of corrosion current of steel electrodes covered with one-layer polymeric coatings rises by increasing of submergence time; however, after 180 minutes it turned out to be lower than the density of steel without coating. According to the experimental results, it is concluded that for prevention of steel formation in 1 M sulfuric medium, one-layer coatings have better inhibiting efficiency.

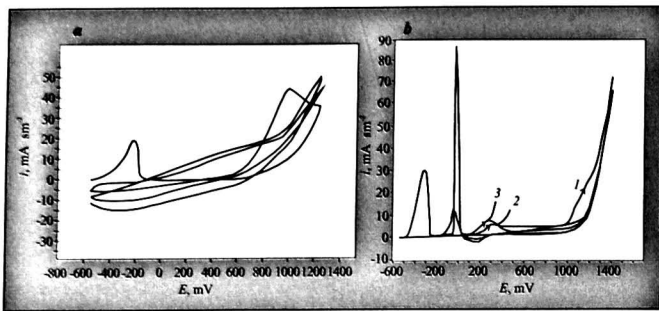
In 1 M sulfuric medium, the sign of steel electrode potential covered with PPY is negative, and the sign of that with PANI turned to positive. In this medium after 180 minutes from submergence, the efficiency of steel with PPY is equal to 46.6 %, and of steel with PANI comprised 35.4 %.

Metal və ərintilərin polimerlərlə örtülməsi üçün elektropolimerləşmə prosesinin potensialı metal və ərintinin həllolma potensialından aşağı olmalıdır. Hər bir metal və ərintinin passivlik xüsusiyyəti temperatur, pH və potensiala bağlıdır. Polimerlərlə hazırlanan bəzəti örtüklərin korroziyadan mühafizədə təsirli olduqları məlumdur. Tərkibində π-rabitəsi olan və ya ikiqat rabitə əmələ gətirən polimerlər yaxşı keçiricilik göstərir [1–5].

Tədqiqatda polad nümunəsi səthinə keçirici polimer olan polipirrol (PPY) və polianilin (PANI) [4, 5] elektrokimyəvi sintez ilə təbəqə şəklində örtülmüşdür. PPY örtüyü üçün 0.1 M pirol (PY)+ +0.3 M quzuqulağı turşusu (QT) mühitində tədqiqat aparılmışdır. PANI örtüyü üçün PPY örtüyündə istifadə olunan PY-un qatılığı ilə eyni qatılıqda anilindən (ANI) istifadə edilərək, 0.3 M QT mühitində dopinq edilmişdir. Bu yolla polad elektrodun səthi PANI təbəqəsi ilə örtülmüşdür. 1 M H₂SO₄ məhlulunda PPY və PANI örtülmüş və örtülməmiş polad elektrodların korroziya parametrləri müqayisə edilmişdir. Korroziya ölçmələri üçün Tafel ekstrapolasiya üsulu tətbiq edilmişdir.



Şəkil 1. 0.3 M QT məhlulunda az karbonlu poladın passivlik sahəsinin cəryan sıxlığı-potensial əslişliyi



Şəkil 2. a – 0.3 M QT + 0.1 M PY məhlulunda polad səthinə PPY-un elektroçökməsi (ilk 3 tsikl), b – 0.3 M QT + 0.1 M ANI məhlulunda polad səthinə PANI-nin elektroçökməsi (ilk 3 tsikl)

Bu mühitdə tarazlıq potensialından etibarən anod istiqamətdə əldə edilən cərəyan sıxlığı-potensial qrafikindən görüldüyü kimi polad 540-dan 200 mV-a qədər aktiv sahədə, 200-dən 1400 mV-a qədər passiv sahədə olmaqla passivlik göstərir. Tsiklik asılılıqından görüldüyü kimi irəli istiqamətdə potensial dəyişdirilərkən 350 mV-da oksidləşmə-passivləşmə piki, geri döndüşdə isə 160 mV-da təkrar passivləşmə piki ortaya çıxır (şəkil 1).

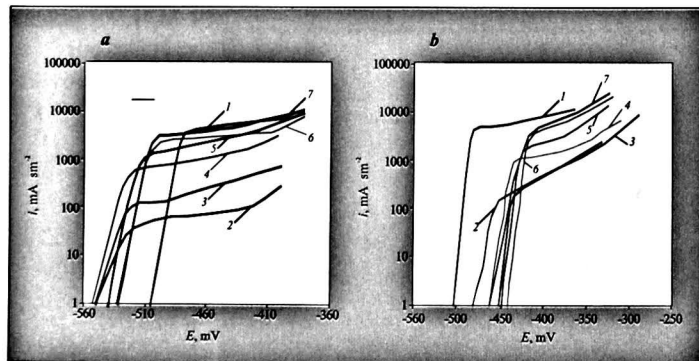
Bundan sonra passiv sahə bilindiği üçün o sahədə tədqiqatlar aparılmışdır. Polad üzərinə ayrı-ayrılıqda hər dəfə 0.3 M QT və örtülməsi istənilən polimerin 0.1 M monomerinin məhlulundan istifadə edərək təbəqə kimi PPY və PANI ilə örtülmüşdür (şəkil 2).

PPY və PANI örtülmüş polad elektrodun 1 M H₂SO₄ məhlulunda 3 saatlıq batırılma müddətinə qədər əldə edilən cərəyan-potensial əyriələrindən çıxarılan anod Tafel əyriləri qurulmuşdur (şəkil 3).

Cədvəldə təcrübənin nəticələri verilmişdir. Cədvəldəki E_{kor} – korroziya sistemində metalın elektrod potensialı, b_a – anod Tafel əyrisinin mailliyi, i_{kor} – korroziya cərəyan sıxlığı və η – inhibitorluq effektivliyini göstərir. İnhibitorluq effektivliyi aşağıdakı tənliklə hesablanmışdır:

$$\eta(\%) = \left(\frac{i_0 - i_1}{i_0} \right) \cdot 100$$

Bu tənlikdə i₀ qiymətləri örtülməmiş poladın 1 M H₂SO₄ mühitindəki, i₁ qiymətləri isə PPY və PANI örtülmüş poladın



Şəkil 3. a – 1 M H₂SO₄ məhlulunda (1) örtülməmiş və müxtəlif batırılma müddətlərində PPY örtülmüş poladın anod Tafel əyriləri: batırıldıqdan (2) dərhal sonra, (3) 10 dəq., (4) 50 dəq., (5) 100 dəq., (6) 150 dəq., (7) 180 dəq. sonra; b – 1 M H₂SO₄ məhlulunda (1) örtülməmiş və müxtəlif batırılma müddətlərində PANI örtülmüş poladın anod Tafel əyriləri: (2) batırılmadan dərhal sonra, batırılmadan (3) 10 dəq., (4) 50 dəq., (5) 100 dəq., (6) 150 dəq., (7) 180 dəq. sonra.

yənə eyni mühitdəki korroziya cərəyan sıxlıqlarını göstərir.

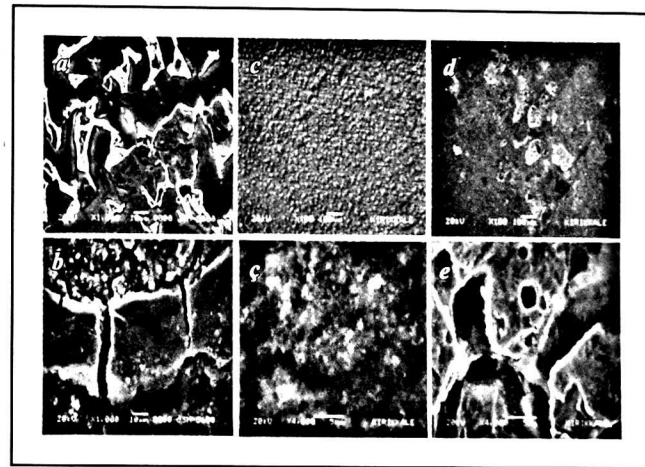
Cədvəldən görüldüyü kimi, E_{kor} qiymətləri örtülməmiş polad halında -505 mV potensial qiymətində PPY örtülmüş poladla 10-cu və 50-ci dəqiqələr üçün sabit qalmış 100-cü dəqiqədə isə daha mənfi qiymətə sürüşmüşdür. Anod Tafel polarlaşma əyriələrindən əldə edilən b_a qiymətləri arasında bir mütənasiblik görünür. Batırılmadan dərhal sonra korroziya cərəyan sıxlığı azalmışdır. 3 saata qədər saxlanılan batırılmalarda səthdə PPY örtülmüş poladın korroziya cərəyan sıxlığı qiymətləri batırılma müddətindən asılı olaraq mütənasib artmışdır. Lakin cərəyan sıxlıqları örtülməmiş polada görə aşağıdır. Bu vəziyyət poladın zamanla H₂SO₄ mühitindəki SO₄²⁻ və H⁺ ionlarının təsiri ilə korroziyaya məruz qaldığını göstərir. Batırılma müddətinin artmasıyla polimer örtüyün məsələlərindən ionlar səthdə korroziya məhsulları əmələ gətirir və bu məhsullar səthi örtərək korroziya sürətini azaldır. PPY örtülmüş polad turş mühitdə bir saatdan sonra səthindəki polimer örtüyün deformasiyaya məruz qalaraq zamanla keçiriciliyi artır və polad-polimer ara səthinə gələn ionların sayı artır. Batırılmanın daha sonrakı müddətlərində isə poladdakı Fe metalı ilə H⁺ ionu arasındakı reaksiya nəticəsində Fe metalı Fe²⁺ halında həll olur.

İşçi mühit olaraq seçdiyimiz 1 M H₂SO₄ mühitindəki H⁺ qatılığı, həm suyun, həm də H₂SO₄-ün həll olmasından asılıdır.

İşçi mühit olaraq seçdiyimiz 1 M H₂SO₄ mühitindəki H⁺ qatılığı, həm suyun, həm də H₂SO₄-ün həll olmasından asılıdır.

Elektrod	Batırılma müddəti, dəq.	-E _{kor} , mV	b _a , mV	i _{kor} , mA sm ⁻²	η, %
Örtülməmiş polad	---	505	112	3930	---
Polad/PPY	Dərhal sonra	550	70	40	99.0
	10	550	189	80	98.0
	50	550	227	500	87.3
	100	540	172	850	78.4
	150	530	415	1700	56.7
Polad/PANI	180	530	245	2100	46.6
	Dərhal sonra	480	70	80	98.0
	10	460	101	100	97.5
	50	460	167	530	86.5
	100	450	133	1000	74.6
	150	440	154	1900	51.7
	180	440	135	2500	36.4

1 M H₂SO₄



Şəkil 4. Örtülməmiş poladın a – 1000 dəfə və 30 dəq. saxlanılaraq; b – 1000 dəfə, PANI örtülmüş poladın 1 M H₂SO₄ mühitində saxlanılmadan; c – 100 dəfə; ç – 4000 dəfə və 180 dəq. saxlanıldıqdan sonrakı; d – 100 dəfə; e – 4000 dəfə böyüdülmüş elektron mikroskopda alınmış şəkilləri

Şəkil 4-də poladın 1 M H₂SO₄ mühitində saxlanılmadan və 30 dəq. saxlanılaraq fərqli böyütmədə SEM şəkilləri verilir. Polad 1 M H₂SO₄ mühitində saxlanıldıqda səthində dəmir oksid və hidrokisidləri olan korroziya məhsulları qat təşkil edir.

Həmçinin şəkil 4-də PANI örtülmüş poladdan 1 M H₂SO₄ mühitində saxlanılmadan və 180 dəq. saxlanılaraq fərqli böyütmə ilə SEM şəkilləri verilmişdir. Birqatlı polimer örtük nümunəsi kimi verilmiş SEM şəkilləri örtüyün korroziyaya davamlılığını göstərir. Buna görə polad səthdə örtülmüş PANI səthi tamamilə əhatə edir və 4000 dəfə böyütmə halında belə məsələ yoxdur və 180 dəq. sonra 1 M H₂SO₄ mühitində deformasiya və çuxurlar formalaşır.

Nəticə

Az karbonlu polad elektrodunun 0.3 M QT mühitində passivlik sahəsi öyrənilmiş və 200–1400 mV potensial qiymətlərində passiv olduğu təyin edilmişdir. Buna görə keçirici polimerlərin təyin edilmişdir. Buna görə keçirici polimerlərin PPY və PANI polad səthində elektroçökməsi bu sahədə təbəqə örtük polimerlərlə PPY, PANI aparılmışdır. Polimer örtükdə mühit olaraq 0.3 M QT seçilmiş və tsiklik cərəyan sıxlığı-potensial asılılıqlar alınaraq ilk tsikldə poladın aktiv sahəsində səthin passivləşdiyi, polimerlə örtüldüyü və sonrakı tsikllərdə aktivlik piki müşahidə olunmamışdır. Polimerin əmələ gəldiyi potensialda aktivlik sahəsində polimer birbaşa polad səthinə çökmüş-

dür. Müəyyən olunmuşdur ki, 1 M H₂SO₄ mühitində 180 dəqiqəlik batırılma müddətində PPY örtülmüş poladın 46.6 %, PANİ örtülmüş poladın inhibitorluq effektivliyi isə 36.4 % təşkil edir. PPY örtüyün tək təbəqə örtüklər arasında ən yaxşı effektivlik göstərdiyi nəticəsinə gəlinmişdir.

1 M H₂SO₄ mühitində gözləmədən (salıb bir-

başə təcrübə apararaq) və müxtəlif müddətlərdə gözləyərək örtülməmiş poladın mikroquruluş görüntüsündə poladın korroziyaya məruz qaldığı müşahidə olunur. Tək təbəqə keçirici polimer örtülmüş poladla örtülməmiş polad müqayisə edildikdə tək təbəqə polimer örtük səthi daha az korroziyaya uğrayır.

Ədəbiyyat siyahısı

1. *Андреев И.Н.* Введение в коррозиологию. – Казань: Изд-во Казанского государственного технологического университета, 2004, 140 с.
2. *Жарский И.М., Иванова Н.П., Куис Д.В., Свидунович Н.А.* Коррозия и защита металлических конструкций и оборудования. – Минск: Высшая школа, 2012, 303 с.
3. *Медведева М.Л., Мурадов А.В., Прыгаев А.К.* Коррозия и защита магистральных трубопроводов и резервуаров. – М.: Изд-во РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, 2013, 250 с.
4. *Klimartin, P.A., Trier L., Wright, G.A.* Corrosion inhibition of polyaniline and poly(o-methoxyaniline) on stainless steels // *Synthetic Metals*, 2002, 131(1-3); pp. 99-109.
5. *Cruz J., Martinez R., Genesca J, Garcia-Ochoa E.* Experimental and theoretical study of 1-(2-ethylamino)-2-methylimidazole as an inhibitor of carbon steel corrosion in acid media // *Journal of Electroanalytical chemistry*, 2004, 556; pp. 111-121.