

ZORAN JANKOVIĆ¹, BOSILJKA LJUBIČIĆ¹
SAŠA MIĆIN^{2*}

¹“V&Z-zaštita“ d.o.o., Banja Luka, Republika Srpska,

²“Ekvator“ d.o.o., Banja Luka, Republika Srpska

Naučni rad

ISSN 0351-9465, E-ISSN 2466-2585

UDC:620.197.3

doi:10.5937/ZasMat1504522J



Zastita Materijala 56 (4)

522 - 526 (2015)

Uloga i mehanizam dejstva inhibitora u rastvorima za nagrizanje čelika

IZVOD

Kiselno nagrizanje (bajcovanje) ima osnovni zadatak, bez obzira koja se kiselina upotrebljavala, da ukine korozione produkte sa predmeta prije nego što počne da nagriza osnovni materijal. Dejstvo kiseline na osnovni materijal izaziva gubitak metala i kiseline kao i nastajanje grešaka kod bajcovanja. Da bi se spriječilo ovo neželjeno sporedno dejstvo u rastvor za nagrizanje dodaje se inhibitor. U ovom radu testirali smo inhibitorsko dejstvo tri različita neorganska inhibitora u rastvoru HCl i H₂SO₄ i jednog organskog inhibitora u rastvoru H₃PO₄ u procesu bajcovanja čunčisanog čelika. Istraživanje je provedeno upotrebom gravimetrijske metode. Dobijeni rezultati ukazuju na zaštitnu vrijednost inhibitora preko 98% u svim testiranim koncentracijama HCl i H₂SO₄, dok je inhibitorsko dejstvo organskog inhibitora u rastvoru H₃PO₄ pri temperaturi od 60°C izostalo.

Ključne riječi: bajcovanje, inhibitor, čelik, zaštitna vrijednost inhibitora.

1. UVOD

Čelik je metal koji zbog svojih mehaničkih osobina i niske cijene koštanja ima široku primjenu u mnogim industrijama, zbog čega istraživanja vezana za inhibiciju korozije čelika imaju teorijski i praktičan značaj [1,2]. Upotreba inhibitora i jedna od najekonomičnijih metoda kojom se redukuje korozivno nagrizanje metala [3,4]. Pod inhibitorima korozije podrazumjevaju se supstance koje posreduju u korozionu sredinu, obično u malim količinama, mogu u velikoj mjeri da smanje brzinu elektrohemijske korozije metala i legura. Njihova primjena je veoma značajna u kiselim rastvorima za nagrizanje metala koji se koriste u pripremi površine metala za galvanizaciju ili hromsku zaštitu ili lakiranje, prilikom čišćenja kamencia u sistemima gdje cirkuliše voda, deaeracionim kolonama, parnim kotlovima, kontejnerima za vodu, uređajima za pretakanje itd. Posebnu pažnju, zbog značaja i vrijednosti objekta, potrebno je posvetiti u čišćenju kotlovnica. Čišćenje parnih kotlova kao i svako drugo industrijsko čišćenje, izvodi se kiselinama koje obavezno moraju biti inhibirane, tako da obezbijede optimalnu zaštitu materijala na postrojenjima.

Autor za korespondenciju: Sasa Mićin

E-mail: smicin@teol.net

Rad primljen: 13. 05. 2015.

Rad korigovan: 19. 06. 2015.

Rad prihvacen: 04. 07. 2015.

Rad je dostupan na sajtu: www.idk.org.rs/casopis

Kiseline kao što su hlorovodonična, sumporna i fluorovodonična, se često koriste za uklanjanje korozivnih produkata [5-7]. Bez obzira koja se kiselina upotrebljava, zadatak rastvora za bajcovanje (nagrizanje) je da ukloni produkte korozije sa površine predmeta prije nego što počne nagriza metal. Neželjeno sporedno dejstvo procesa bajcovanja je dejstvo kiseline na osnovni materijal, što izaziva gubitak i materijala i kiseline, kao i nastajanje grešaka na površini metala. Inhibitor u rastvoru za nagrizanje ima zadatak da spriječi neželjene procese, odnosno da bude nagrižen osnovni materijal. Kad je u pitanju željezo, sa pogodno odabranim inhibitorom, gubitak metala je za 90% niži nego kod bajcovanja sa čistom kiselinom. Na osnovu uštede koja nastaje zbog toga što nije rastvoren metal smanjuje se i potrošnja kiseline.

Prema tome, koroziono djelovanje agresivnih komponenata u elektrolitu se u praksi vrlo često smanjuje ili suzbija primjenom inhibitora korozije metala. Po svojoj prirodi inhibitori korozije su jedinjenja koja se adsorbuju na površini metala pomoću Coulombovih (Kulon), Van der Waalsovih (Van der Vals) ili valentnih sila. Moguća je adsorpcija na površini metala pri jednovremenom djelovanju više vrsta sila.

Inhibitori se prema svojoj hemijskoj prirodi dijele na organske i neorganske inhibitore. Neorganske supstance moraju da oksidišu metal, stvarajući pasivni sloj na njegovoj površini. Molekuli organskih spojeva moraju biti strukturno veliki, posjedovati π veze, aktivni centar ili grupu. Ova svojstva

daju mogućnost da se prekrije velika površina na metalu, sa čvrsto vezanim filmom. Brojna su organska jedinjenja koja sadrže azot, kiseonik i /ili sumpor, a koja su se u kiselj sredini pokazala kao odlični inhibitori korozije čelika [1,7,8].

Mehanizam djelovanja inhibitora može biti: anodni (usporavaju anodnu reakciju), katodni (usporavaju katodnu reakciju) i mješoviti (usporavaju i katodnu i anodnu reakciju). Inhibitori mijenjaju vrijednost nultog ili adsorpcionog potencijala, međutim, iz promjene ovih parametara ne mogu se uvijek objasniti eksperimentalni rezultati ukoliko je inhibirajući efekat veći od onog koji se mogao očekivati. U ovakvim slučajevima ispoljavaju se oba, a ponekad i više mehanizama. Opna organskog porijekla, koja se stvara na površini metala, može da mijenja sastav dvojnog sloja, a prema tome i kinetiku elektrohemijjskih reakcija i istovremeno izoluje metal od dejstva korozione sredine, što otežava prolaz jona metala iz rešetke u rastvor [5,8].

Kod izbora inhibitora mora se imati u vidu da inhibitori pored uticaja na bajcovanje moraju imati i zaštitno dejstvo. Tako npr. tiourea je jedan od boljih inhibitora za željezo u sumpornoj i fosfornoj kiselini, dok je za bajcovanje aluminijuma u fosfornoj kiselini ova supstanca potpuno nepodesna, što su pokazala praktična ispitivanja, iako se u literaturi navodi kao jedna od mogućnosti. Ovaj primjer pokazuje da literaturne podatke treba kritički posmatrati i prije uvođenja u pogon ispitati; isto tako da jedan inhibitor u istoj kiselini rijetko zaštićuje različite materijale [6,7].

Izbor inhibitora prije svega zavisi od vrste kiseline koja se koristi za bajcovanje i od radne temperature. Sona i fluorovodonična kiselina npr. primjenjuje se pod drugim temperaturnim uslovima nego sumporna i fosforna kiselina ili organske kiseline. Inhibitori za fosfornu kiselinu vrlo često djeluju i u sumpornoj i azido-sulfonskoj kiselini, dok ima relativno malo jedinjenja koja djeluju i u sonj kiselini. Ako se za pospone sonje zahtijeva obimna upotreba inhibitora, veći će se moraju uzeti komercijalni inhibitori za bajcovanje, koji po pravilu sadrže više jedinjenja. Dejstvo inhibitora kupljenih na tržištu nije jednako u svim kiselinama, zato je preporučljivo prije upotrebe u pogonu jedno laboratorijsko ispitivanje. U ovom radu je ispitana zaštitna vrijednost komercijalnih inhibitora u različitim kiselim rastvorima i temperaturnim uslovima u procesu bajcovanja (nagrizanja) čelika.

2. MATERIJAL I METODE RADA

U ovom radu koristi se gravimetrijska metoda za određivanje brzine korozije i djelotvornosti inhibitora [8]. Korištene su tri vrste neorganskih inhibitora i to Rodine XL 1050A, Rodine XL 1050B i Rodine XL 1050C, a od organskih inhibitora tiourea.

Za eksperiment smo koristili dvije vrste čelika St.14.05 i St.14.45 dimenzija 50 x 100 mm.

Čelične pločice prije početka mjerenja su brušene SiC brusnim papirom finoće 600. Nakon toga su odmaščene etanolom, isprane dva puta destilovanom vodom, osušene na vazduhu i izvagane. Očišćene pločice su uronjene u osnovni rastvor (15% HCl; 5, 15 i 20 % H₂SO₄; 7,5% H₃PO₄). Po isteku vremena testiranja, sa pločica su otklonjeni korozioni proizvodi i ponovo je izmjerena masa pločice. Isti postupak je ponovljen dodavanjem inhibitora u osnovni rastvor.

Brzina korozije se dobije prema izrazu:

$$B_k = \frac{\Delta m}{S \Delta t} \quad (1)$$

gdje je:

B_k – brzina korozije g m⁻²s⁻¹

Δm – razlika u masi prije i nakon eksperimenta, g

Δt – vrijeme trajanja eksperimenta, s

S – površina uzorka, m²

Stepen djelotvornosti inhibitora se određuje prema sljedećem izrazu:

$$Z = \frac{B_{ko} - B_{ki}}{B_{ko}} \times 100\% \quad (2)$$

gdje je:

B_{ko} – brzina korozije bez inhibitora, g m⁻²s⁻¹

B_{ki} – brzina korozije uz dodatak inhibitora, g m⁻²s⁻¹

3. REZULTATI I DISKUSIJA

Rezultati dobijeni bajcovanjem cunderisanog čelika tj. čelika prekrivenog kovarinom (St.14.45) u 15% rastvoru HCl pri temperaturi od 20°C i sa tri različita inhibitora prikazani su u tabeli 1. Vidljivo je da je vrijeme skidanja kovarine najmanje primjenom inhibitora Rodine XL 1050A (9 min), a najduže primjenom inhibitora Rodine XL 1050C (20 min). Ovi rezultati ukazuju da primjena inhibitora Rodine XL 1050C nije pogodna za jedan rentabilan pogon.

Tabela 1 – Vrijeme nagrizanja cunderisanog čelika u sonj kiselini sa i bez inhibitora

| Koncentracija inhibitora (vol %) | Vrijeme skidanja cundera (min) |
|-----------------------------------|--------------------------------|
| Bez inhibitora | 9 |
| 0,05 % inhibitora Rodine XL 1050A | 9 |
| 0,05 % inhibitora Rodine XL 1050B | 12 |
| 0,05% inhibitora Rodine XL 1050C | 20 |

Testiranja zavisnosti veličine odnošenja materijala (čelični lim St 14.05) od različite koncentracije H₂SO₄ i različite temperature rastvora za inhibitor Rodine XL 1050A (koncentracija inhibitora 0,05%) pokazala su da povećavanje koncentracije H₂SO₄ u

osnovnom rastvoru i temperature ne utiču znatno na zaštitnu vrijednost ispitivanog inhibitora (tabela 2). Zabilježena zaštitna vrijednost navedenog inhibitora kreće se u intervalu od 98,0 do 99,1%, što

potvrđuje opravdanost korišćenja inhibitora za skidanje cundera sa čeličnog lima. Najveća zaštitna vrijednost ovog inhibitora zabilježena je u 15% rastvoru H_2SO_4 i temperaturi od $30^\circ C$ i iznosi 99,1%.

Tabela 2 – Zaštitna vrijednost inhibitora Rodine XL 1050 A pri različitim koncentracijama H_2SO_4 i različitim temperaturama

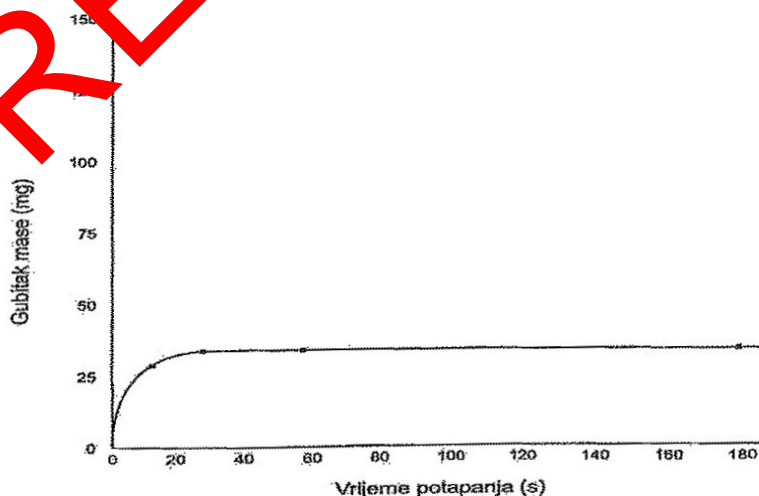
| Rastvor (% H_2SO_4) | Vrijeme bajcovanja (nagrizanja) (h) | Temperatura ($^\circ C$) | Masa odoš. u kis. bez inhibitora (mg) | Masa odoš. u inhibiranoj kiselini (mg) | Zaštitna vrijednost inhibitora (%) |
|------------------------|-------------------------------------|----------------------------|---------------------------------------|--|------------------------------------|
| 5 | 8 | 30 | 69,6 | 1,4 | 98,0 |
| 5 | 8 | 80 | 429,0 | 7,2 | 98,4 |
| 15 | 8 | 30 | 323,0 | 3,0 | 99,1 |
| 15 | 8 | 80 | 1180,0 | 14,4 | 98,3 |
| 20 | 8 | 80 | 1170,0 | 34,0 | 98,1 |

Na slikama 1 i 2 dato je vrijeme skidanja cundera i vrijednost odošenja materijala u HCl sa

inhibitorom Rodine XL 1050A i bez inhibitora kad je u rastvoru prisutan 20% željezo (II)-hlorid.



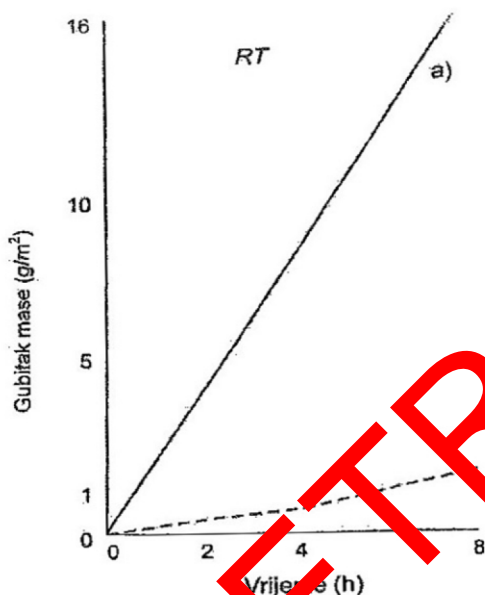
Slika 1 – Vrijeme skidanja cundera i masa odošenja čelične trake u 15% sonoj kiselini sa 20% $FeCl_2$ pri temperaturi od $70^\circ C$



Slika 2 – Vrijeme skidanja cundera i masa odošenja čelične trake u 15% sonoj kiselini sa 20% $FeCl_2$ pri temperaturi od $70^\circ C$. Koncentracija inhibitora 0.1%

Gubitak mase ispitivanog materijala u 15% HCl sa 20% FeCl₂ i temperaturi od 70°C bez inhibitora je najmanji nakon vremena potapanja materijala od 20 i 40 s i iznosi 50 mg, dok je nakon 180 s gubitak mase znatno veći i iznosi 150 mg (slika 1). Ako primjenimo inhibitor Rodine XL 1050 A u koncentraciji od 0,1% u isti rastvor, možemo zapaziti da je gubitak mase znatno manji i iznosi 30 mg. Ovaj gubitak mase je isti i nakon vremena potapanja od 20 s i 180 s, što znači da se gubitak mase ispitivanog materijala produžavanjem vremena bajcovanja nije promjenio.

Inhibitor se može dodavati u znatno koncentrovane kiseline i kod viših temperatura, bez štetnih uticaja na kvalitet metala koji se obrađuje, kao što je pojava vodonikove krtosti. Da bi se mogla koristiti viša temperatura rastvora za bajcovanje, inhibitor mora biti termički stabilan i treba imati ravnomjerno inhibiranje. Ova pravila važe i za povećanje koncentracije kiseline.



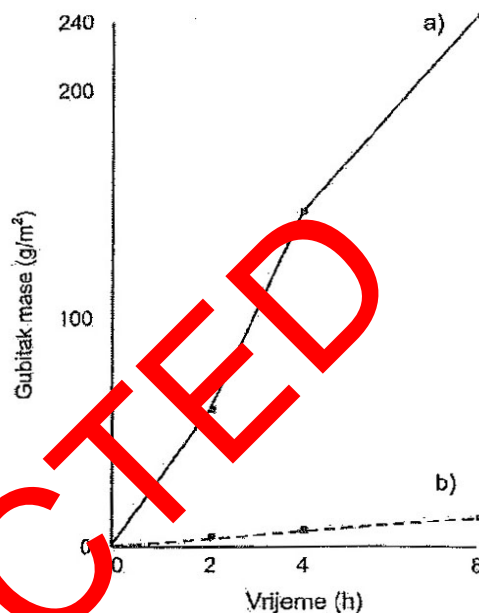
Slika 3 – Gubitak mase čelika u 15% sonoj kiselini pri 20°C: a) rastvor kiseline bez inhibitora, b) rastvor kiseline sa inhibitorom

Na slikama 3 i 4 prikazan je gubitak osnovnog materijala (čelika) u 15% rastvoru HCl pri temperaturi od 20°C i 50°C sa inhibitorom Rodine XL 1050 A i bez primjene inhibitora.

Zbog ovakve zavisnosti pretpostavljeno je da se djelovanje inhibitora zasniva na njihovoj adsorbiciji na površini metala. Zavisnost brzine korozije od koncentracije inhibitora ima oblik izoterme adsorpcije samo pri malim koncentracijama inhibitora u agresivnoj sredini. Pri većim koncentracijama inhibitora njihovo dejstvo slabi, a u izvjesnim slučajevima dolazi čak i do povećanja brzine korozije pri većim koncentracijama inhibitora [8].

Gubitak mase ispitivanog materijala nakon vremena potapanja od 8 h u 15% rastvoru HCl i pri temperaturi od 20°C bez primjene inhibitora je 15

g/m², dok je sa primjenom inhibitora nakon 8 h od potapanja ispitivanog materijala zabilježen gubitak od 1 g/m² (slika 3). Sa povećavanjem temperature rastvora gubitak mase ispitivanog materijala se povećava, tako da poslije 8 h od potapanja materijala u 15% rastvoru HCl i pri temperaturi od 50°C bez primjene inhibitora gubitak mase osnovnog materijala iznosi 240 g/m², a sa primjenom inhibitora ova vrijednost je znatno manja i iznosi 10 g/m² (slika 4).



Slika 4 – Gubitak mase čelika u 15% sonoj kiselini pri 50°C: a) rastvor kiseline bez inhibitora, b) rastvor kiseline sa inhibitorom

Visoke temperature pri primjeni organskih inhibitora mogu uticati na raspadanje organskih supstanci, što u procesu bajcovanja dovodi do potpunog uništavanja inhibitora. U tabeli 3 prikazani su rezultati primjene različitih koncentracija tiouree u 7,5% fosfornoj kiselini na temperaturi od 60°C i na osnovu ovih rezultata možemo konstatovati da se brzina korozije nije smanjila primjenom koncentracije tiouree od 0,1 i 5,0%, u odnosu na brzinu korozije u rastvoru bez inhibitora, tako da je za obje testirane koncentracije inhibitora zaštitna vrijednost jednaka nuli.

Tabela 3 – Brzina korozije čeličnog lima primjenom različitih koncentracija tiouree u rastvoru fosforne kiseline

| Koncentracija tiouree (vol %) | Brzina korozije (g/m ² h) | Zaštitna vrijednost (%) |
|-------------------------------|--------------------------------------|-------------------------|
| Bez inhibitora | 18,84 | - |
| 0,1 | 18,80 | 0 |
| 5,0 | 18,79 | 0 |

Da bi bio djelotvoran, inhibitor mora biti ne samo sposoban inhibirati koroziju nego i biti prisutan u odgovarajućoj količini na površini metala [8]. Neki inhibitori, prisutni u nedovoljnoj koncentraciji, samo mijenjaju raspodjelu, ali ne i intenzitet korozije. Stoga je značajno odrediti koncentraciju inhibitora koja

sigurno štiti od korozije. S druge strane, zbog ekoloških i ekonomskih razloga treba izbjegavati suvišnu potrošnju inhibitora. Uobičajne koncentracije inhibitora iznose 0,05-0,3%, daljim povećanjem uglavnom ne dobijamo veće zaštitno dejstvo.

Na osnovu rezultata testiranja zaštitne vrijednosti inhibitora Rodine XL 1050A pri različitim koncentracijama u 15% rastvoru HCl, na temperaturi od 80°C i 13 minutnom vremenu potapanja čelične pločice, možemo konstatovati da se zaštitna vrijednost inhibitora neznatno povećala prilikom primjene pet puta veće koncentracije inhibitora (tabela 4). Zaštitna vrijednost testiranog inhibitora pri koncentraciji 0,2% iznosila je 99,6%, a pri koncentraciji 1,0% zaštitna vrijednost je 99,9%. Međutim, inhibitor je znatno smanjio brzinu korozije čelika. U rastvoru bez inhibitora brzina korozije iznosi 532,90 g/m²h, dok je u rastvoru sa 1% inhibitorom Rodine XL 1050A brzina korozije 1,68 g/m²h, a u rastvoru sa 0,2% brzina korozije iznosi 1,84 g/m²h.

Tabela 4 – Zaštitna vrijednost inhibitora Rodine XL 1050A pri različitim koncentracijama (testirani materijal čelični lim St 14.05)

| Koncentracija inhibitora (vol %) | Brzina korozije (g/m ² h) | Zaštitna vrijednost (%) |
|----------------------------------|--------------------------------------|-------------------------|
| Bez inhibitora | 532,90 | - |
| 0,2 | 1,84 | 99,6 |
| 1,0 | 1,68 | 99,9 |

4. ZAKLJUČAK

U ovom radu je ispitivana zaštitna vrijednost komercijalnih inhibitora u različitim kiselim rastvorima i temperaturnim uslovima u procesu nagrizanja čelika. Ispitivanje je izvršeno primjenom gravimetrijske metode. Inhibitor Rodine XL 1050A i Rodine XL 1050B su djelotvorni u vrlo kratkom vremenu, dok je inhibitor Rodine XL 1050C pokazao znatno produženje vremena balisanja i nije pogodan za jedan rentabilan postupak. Zabilježena zaš-

titna vrijednost za inhibitor Rodine XL 1050A u različitim koncentracijama HCl i H₂SO₄ je preko 98%. Rezultati istraživanja ukazuju na termičku stabilnost ovog inhibitora na temperaturi do 80°C i njegovo ravnomjerno dejstvo. Povećavanjem koncentracije inhibitora Rodine XL 1050A za pet puta zaštitna vrijednost inhibitora se neznatno povećala. Organski inhibitor tiourea nije pokazao inhibitorsko dejstvo na temperaturi od 60°C.

5. LITERATURA

- [1] M.Abdallah, H.A.Basim, I.Zaafarany, A.S.Fouda (2012) The Inhibition of Carbon Steel Corrosion in Hydrochloric Acid Solution using Some Phenolic Compounds, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7, 282-304.
- [2] S.A.Ali, M.T.Saeed, S.U.Rahman (2003) The isoxazolidines: a new class of corrosion inhibitors of mild steel in acidic medium, *Corros. Sci.*, 45 (2), 253-266.
- [3] A. S.Fouda, A.S.Ellisy (2009) Inhibition effect of 4-phenylthiazole derivatives on corrosion of 304L stainless steel in HCl solution, *Corros. Sci.*, 51 (4), 868-875.
- [4] K. F.Khaled, M. Mackerran (2003) Investigation of the inhibitive effect of *ortho*-substituted anilines on corrosion of iron in 1 M HCl solutions, *Electrochim. Acta.*, 48 (10), 2715-2723.
- [5] J. Mandić (2010) XVII Jugoslovenski simpozijum o koroziji i zaštiti materijala, Beograd, SRJ, zbornik radova b. 279-290.
- [6] P.Selvakumar, B.K.Balanaga, C.Thangavelu (2005) Corrosion inhibition study of Stainless steel in Acidic medium – An Overview, *Res. J. Chem. Sci.*, 3(4), 87-95.
- [7] M.Sobhi, M.Abdallah, K.S.Khairou (2012) Sildenafil citrate (Viagra) as a corrosion inhibitor for carbon steel in hydrochloric acid solutions, *Monatshefte fur Chemie*, 143 (10), 1379-1387.
- [8] M.G.Pavlović, D.Stanojević, S. Mladenović (2012) Korozija i zaštita materijala, Tehnološki fakultet, Zvornik.
- [9] E.Stupnišek-Lisac (2007) Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, FKIT, Zagreb

ABSTRACT

THE ROLE AND ACTION MECHANISM OF INHIBITORS IN SOLUTIONS FOR ETCHING STEEL

Acid etching has a major task, regardless of which acid is used, to cancel all corrosion products from objects before it starts to erode base material. The effect of acid on base material causes metal and acid loss, as well as formation of etching defects. In order to prevent this undesired side effect, inhibitor is added in etching solution. In this paper we tested the inhibitory effect of three different inorganic inhibitors in HCl and H₂SO₄ solutions and one organic inhibitor in H₃PO₄ solution in the process of etching rust steel. The research was conducted using gravimetric method. Obtained results indicate protective value of inhibitor in over 98 % in all tested concentrations of HCl and H₂SO₄, while the inhibitory effect of organic inhibitor in H₃PO₄ solution at the temperture of 60°C was absent.

Keywords: etching, inhibitor, steel, protective value of inhibitor.

Scientific paper

Paper received: 13.05.2015.

Paper corrected: 19.06.2015

Paper accepted: 04.07.2015.

Paper is available on the website: www.idk.org.rs/casopis