ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

Nr 35 Chemia z.5 1961

ZBIGNIEW OSTROWSKI
Katedra Chemii Fizycznej

WPŁYW DODATKU NIEKTÓRYCH INHIBITORÓW ORGANICZNYCH NA WRAŻLIWOŚĆ STALI NA DZIAŁANIE WODORU KATODOWEGO

Streszczenie: Przeprowadzono badania wytrzymałości mechanicznej drutu stalowego na skręcanie po poddaniu go polaryzacji katodowej w 1N H_2SO_4 i 3N HCl w obecności kilku organicznych inhibitorów. Stwierdzono słabe hamowanie wnikania wodoru do metalu powodowane dodatkiem różnych amin, nieco lepsze na skutek dodatku niektórych sulfotlenków alkilowych symetrycznych i alkilowo-benzylowych, a zupełnie dobre przez stosowanie sulfotlenków dwualkilowych asymetrycznych.

Inhibitory otrzymane (1), (2) i przebadane (3) na skuteczność hamowania procesu rozpuszczania się żelaza w procesie trawienia kwasami mineralnymi sprawdzono na skuteczność przeciwdziałania tzw. "kruchości wodorowej" stali niskowęglowej tzw. żelaza "armco". Przez "kruchość wodorową" rozumie się spadek wytrzymałości mechanicznej stali spowodowany wnikaniem wodoru w ciągu elektrolizy do metalu.

W oparciu o wyniki prac Śmiałowskiego i Szklarskiej-Śmiałowskiej (4) jak i Forysta i Śmiałowskiego (5) przebadano kilka skutecznie hamujących sulfotlenków i amin w porównaniu z innymi znanymi inhibitorami.

Metodyka doświadczeń

Skuteczność przeciwdziałania tzw. "kruchości wodorowej" określano na podstawie prób wytrzymałości na skręcanie drutu stalowego poddanego uprzednio polaryzacji katodowej.

Drut stalowy (Armco - o składzie chemicznym zbliżonym do stali "2" stosowanej w cytowanej pracy (5)) poddano zmiękczeniu i usunięciu organicznych zanieczyszczeń z powierzchni przez wyżarzanie w temp. 900°C w przeciągu 2 godzin w atmosferze wodoru, poczym pozostawiono go do wolnego ostygnięcia w piecu.

Przed każdym pomiarem przemywano próbki drutu długości 20 cm i średnicy 0,5 mm chloroformem, wodą destylowaną i osuszano bibułą filtracyjną. Dla uniknięcia zbyt dużego rozrzutu wyników dzielono każdą próbkę na dwie części, z których jedną poddano bezpośrednio próbie skręcania, drugą natomiast polaryzacji katodowej.

Skręcanie dokonywano na maszynie systemu Amslera.

Drut uchwycony w obu końcach szczękami, których odległość od siebie wynosiła 60 mm był naciągnięty z siłą 250 g.

Jedna ze szczęk obracała się z częstotliwością 1 obrotu/3 sek, aż do zerwania się drutu. Ilość obrotów wahała się przy próbkach niepolaryzowanych od 80 - 105.

Polaryzację katodową prowadzono przy gęstości prądowej 0,1 A/cm² w temp. 22 - 25°C w naczyniu, w którym przestrzeń anodowa od katodowej nie były oddzielone. Czas trwania polaryzacji wynosił 10 min.

Polaryzację katodową przeprowadzono w roztworach 1 n H_2SO_4 i 3 n HCl, które sporządzono z roztworów stężonych ("czystych") produkcji krajowej.

Drut stalowy poddany polaryzacji po wypłukaniu wodą i wytarciu do sucha bibułą był natychmiast poddawany próbie na skręcanie.

Wytrzymałość na skręcanie wyrażoną w procentach wyliczono ze wzoru

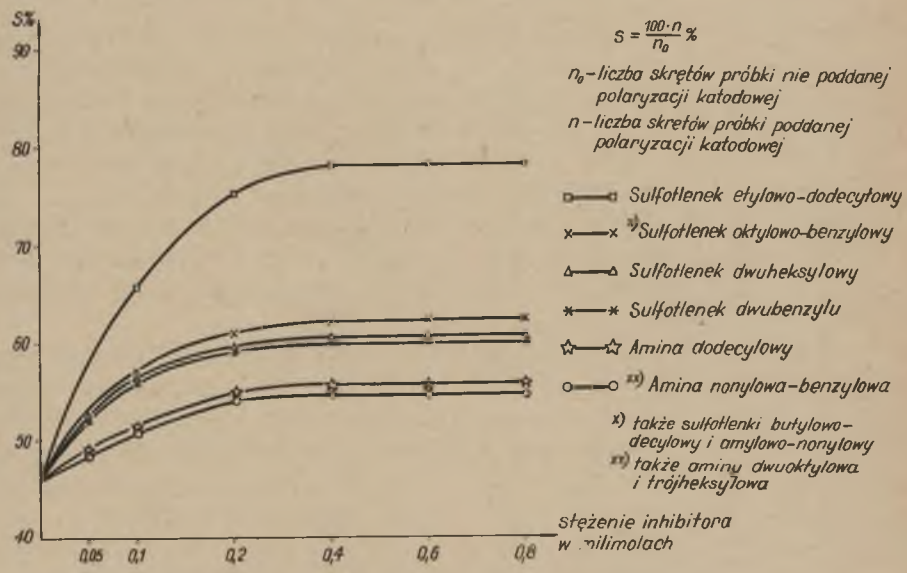
$$S = \frac{100\ n}{n_o}\ \%$$

gdzie n jest liczbą skrętów próbki poddanej uprzednio polaryzacji katodowej, n_o liczbą równoległej próbki nienasyconej wodorem.

Powstarzalność wyników była dobra, rozrzut nie wynosił bowiem więcej niż 5%.

Wyniki doświadczeń

Na rys. 1 przedstawiono rezultaty doświadczeń nad wpływem kilku inhibitorów na kruchość wywoływaną katodową polaryzacją w zależności od stężenia molowego inhibitorów w 3 n HCl. Takie same próby dokonywane w roztworze 1 n H_2SO_4 dały analogiczne rezultaty.



Zależność „kruchości wodorowej" żelaza „armco" wywoływanej katodową polaryzacją w 3 n HCl od stężenia inhibitora w roztworze

Rys. 1

Stwierdzono, że skuteczność hamowania kruchości wywoływanej wnikaniem wodoru na skutek polaryzacji katodowej drutu stalowego jest niewielka z jednym wyjątkiem. Do doświadczeń wybrano optymalnie działające inhibitory z poszczególnych szeregów homologicznych (3) sulfotlenki etylowo-dodecylowy, oktylowo-benzylowy, dwuheksylowy, dwubenzylowy oraz aminy dodecylową i nonylowo-benzylową.

Jak wynika z doświadczeń najsłabiej działają aminy, ich dane pomiarowe wyrażające "kruchość wodorową" wynoszą maksymalnie 55% tzn. hamują ten proces w 9%. Dzieje się tak, mimo iż amina dodecylowa I-rzędowa wykazała

bardzo skuteczne hamowanie rozpuszczania się żelaza w roztworach HCl (3). Sulfotlenki dwuheksylowy i oktylowo-benzylowy działają słabo- chociaż nieco skuteczniej od amin a podobnie jak sulfotlenek dwubenzylu (optymalnie 62% tj. 16% podwyższają wytrzymałość materiału).

Na tym tle uwydatnia się zupełnie dobre działanie sulfotlenku etylowo-dodecylowego (optymalnie 80% tj. wzrost wytrzymałości o 32%). W takim samym stopniu działają również dwa inne sulfotlenki asymetryczne butylowo-decylowy i amylowo-nonylowy, u których już uprzednio (3) stwierdzono bardzo dobre własności inhibicyjne.

Wnioski

Przeprowadzone doświadczenia wykazały, że badane inhibitory poza hamowaniem procesu rozpuszczania się żelaza w kwasie solnym i siarkowym (3) wykazują również hamowanie wnikania wodoru do wnętrza metalu w ciągu polaryzacji katodowej. Najsłabiej działają przy tym aminy, nieco lepiej sulfotlenki dwuheksylowy i oktylowo-benzylowy, które można pod tym względem porównać ze sulfotlenkiem dwubenzylu (14).

Znacznie lepiej od wymienionych działają sulfotlenki etylowo-dodecylowy, butylowo-decylowy i amylowononylowy, które już w jednej z poprzednich prac (3) wykazały bardzo dobre własności inhibicyjne i wybijały się skutecznością działania spośród innych badanych inhibitorów.

Przy wykonywaniu niniejszej pracy korzystano z uprzejmości Pana Profesora Wiktora Legeżyńskiego, Kierownika Zakładu Wytrzymałości Materiałów Politechniki Śląskiej, który udostępnił pomieszczenia i urządzenia tego Zakładu, za co Mu składam serdeczne podziękowania.

LITERATURA

1. Z.Ostrowski, W.Leśniański Roczniki Chem. 30, 981 (1956)

2. Z.Ostrowski, W.Leśniański, Roczniki Chem. 31, 1327

3. Z.Ostrowski, Chim. Acta Hung 20, 215, (1959)

4. M.Śmiałowski, Z.Szklarska-Śmiałowska, Prace Konferencji Elektrochemicznej, Warszawa 1957.

5. J.Foryst, M.Śmiałowski, Prace Konferencji Elektrochemicznej, Warszawa 1957 r.

Резюме

Преведено исследования механической устойчивости железной провослови на свертывание после катодной поляризации в 1N H_2SO_4 и 3N HCl в присутствии некоторых органических ингибиторов. Установлено небольшое торможение вникания водорода в металл под влиянием некоторых амин, немного лучшее в присутствии добавок некоторых симетрических алкильных или алкильно-бензильных сильфоксидов, а совсем хорошее в случае употребления диалкильных асиметрических сульфоксидов.

Summary

The investigations of the iron wire resistivity for twisting after cathodic polarisation in 1 N H_2SO_4 and 3 N HCl in addition of small amounts of organic inhibitors has been carried out. The slight stoping of the hydrogen penetration into metal in presence of amines, a little better in presence of symmetrical dialcylsulphoxides or alcyl-benzyl-suphoxides and satisfactorily good in presence of asymmetrical dialcyl-sulphoxides has been proved.