

## MOLIBDENIAN(VI) SODU JAKO INHIBITOR KOROZJI STALI WĘGLOWEJ

### SODIUM MOLYBDATE(VI) AS A CORROSION INHIBITR OF CARBON STEEL

**Joanna Trela**

**Mieczysław Scendo**

Uniwersytet Jana Kochanowskiego w Kielcach

Wydział Matematyczno-Przyrodniczy

Instytut Chemii

ul. Świętokrzyska 15 G

25-406 Kielce

e-mail: joanna.trela@ujk.edu.pl

**Abstract:** The influence of the concentration of sodium molybdate(VI) on the corrosion of S235 carbon steel in solutions contained chloride and nitrate(V) ions have been studied. For the research purpose a weight loss method has been used. It can be concluded that the addition of  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  to the aggressive environment reduces the weight loss of the sample. Inhibition efficiency and corrosion rate have been calculated. The efficiency inhibition of corrosion has been about 93%. It has been found that the corrosion rate of S235 steel, in a solution containing 100 mM sodium molybdate (VI) was about 14 times lower than in the solution without inhibitor. Therefore, the examined compound was an effective inhibitor of the corrosion of S235 carbon steel.

**Key words:** sodium molybdate(VI), carbon steel, inhibition efficiency.

#### Wprowadzenie

Stal węglowa (SW) znalazła szerokie zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu [1, 2]. Niestety, jednym z głównych problemów związanych z zastosowaniem stali węglowej jest jej niska odporność na korozję w agresywnych środowiskach [3]. Jedną z metod ochrony metali przed korozją jest wprowadzenie do środowiska inhibitorów, które nawet przy małym stężeniu znacznie zmniejszają szybkość korozji. Skutecznymi inhibitorami korozji są związki organiczne zawierające w swojej cząsteczce wiązanie  $\pi$  lub heteroatomy takie jak azot, tlen lub siarka [4, 5]. Skuteczność działania związku jako inhibitora korozji zależna jest głównie od jego zdolności do adsorpcji na powierzchni metalu [6, 7]. Mniej poznaną grupą związków są inhibitory nieorganiczne. Koszt stosowania inhibitorów nieorganicznych jest niski, niestety

większość z nich jest toksyczna, np. chromiany, azotyny, arseniany [8].

Związki molibdenianu nie są trujące [9], dlatego w literaturze pojawiły się nieliczne doniesienia, dotyczące inhibitowania stali węglowej przez molibdeniany [10]. Większość badań dotycząca inhibitujących właściwości molibdenianów prowadzona była w środowisku obojętnym lub zbliżonym do obojętnego [11, 12]. Efekt hamowania korozji w słabokwaśnym roztworze kwasu chlorowodorowego przez związki molibdenu zostały zbadane przez Mu i współpr. [10].

W literaturze mało jest doniesień na temat inhibitujących właściwości soli molibdenianowych w kwaśnych roztworach, dlatego celem niniejszej pracy było zbadanie wpływu stężenia molibdenianu(VI) sodu na korozję stali węglowej, S235 w roztworze chlorków i azotanów(V). Do pomiarów wykorzystano metodę grawimetryczną.

## Material i metody

### Materialy

Do pomiarów wykorzystano próbki stali węglowej, S235, której skład chemiczny przedstawiony jest w tabeli 1.

Próbki stali węglowej, S235, przed zanurzeniem w roztworze elektrolitu polerowane były za pomocą papieru ściernego o gradacji ziaren od 600 do 2500 aż do uzyskania lustrzanego

połysku. Po wypolerowaniu, powierzchnia próbek odtłuszczana była za pomocą alkoholu etylowego. Odtłuszczona powierzchnia przemywana była wodą redestylowaną, dokładnie suszona i zważona na wadze analitycznej. Następnie próbki zostały zanurzone do roztworów elektrolitu bez oraz z dodatkiem molibdenianu(VI) sodu. Stężenie inhibitora mieściło się w granicach od 40 do 100 mM.

Tabela 1. Skład chemiczny stali węglowej, S235

Pierwiastek	C	S	P	Si	Mn	Cr	Ni	Cu
Skład % wag.	<0,22	<0,050	<0,050	0,10-0,35	<1,10	<0,30	<0,30	<0,30

Ubytek masy spowodowany działaniem środowiska korozyjnego rejestrowany był co 24 godziny od chwili zanurzenia próbki. Po tym czasie próbki stali wyjmowane były z roztworów, przepłukiwane wodą destylowaną, suszone i ważone na wadze analitycznej. Całkowity czas ekspozycji wynosił 720 godzin. Pomiar wykonywany był trzykrotnie. Ubytek masy próbki względem powierzchni obliczono z równania:

$$\Delta m = \frac{m}{A} \quad (1)$$

gdzie:

$m$  - ubytek masy metalu po 24 godzinach ekspozycji,  
 $A$  - powierzchnia próbki.

Szybkość korozji ( $CR$ ), stopień pokrycia powierzchni ( $\theta$ ) oraz wydajność inhibitowania ( $IE$ ) obliczono ze wzorów:

$$CR = \frac{k\Delta m^*}{\rho t S} \quad (2)$$

gdzie:

$k = 8760$ ,  
 $\Delta m^*$  - uśredniony ubytek masy metalu,  
 $\rho$  - gęstość stali ( $\rho = 7,875 \text{ g cm}^{-3}$ ),  
 $t$  - czas ekspozycji,  
 $S$  - powierzchnia próbki,

$$\theta = \frac{m - m_{inh}}{m} \quad (3)$$

$$IE(\%) = \left(1 - \frac{m_{inh}}{m}\right) \cdot 100 \quad (4)$$

gdzie:

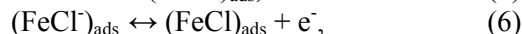
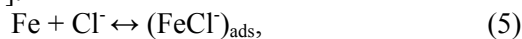
$m, m_{inh}$  - masy poszczególnych próbek względem powierzchni znajdujących się w elektrolicie odpowiednio bez i z dodatkiem inhibitora.

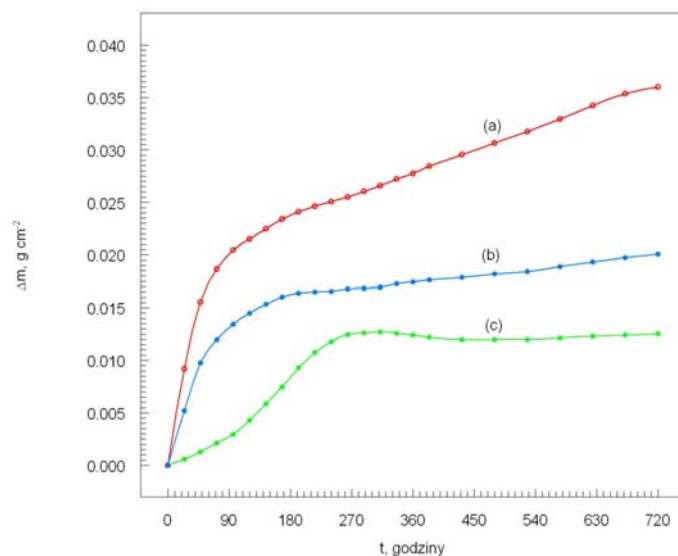
## Wyniki

W celu określenia wpływu kwasowości środowiska na korozję stali węglowej, S235 sporządzono następujące roztwory: a) 0,5 M NaCl, 0,5 M NaNO<sub>3</sub>, 0,1 M HCl, (b) 0,5 M NaCl, 0,05 M HCl i (c) 0,5 M NaNO<sub>3</sub>, 0,05 M HCl. Na rys. 1 przedstawiono wpływ czasu ekspozycji na zmianę masy próbek zanurzonych w badanych roztworach.

Z krzywych umieszczonych na rys. 1 wynika, że największy ubytek masy widoczny jest dla próbki zanurzonej w roztworze zawierającym 0,5 M NaCl, 0,5 M NaNO<sub>3</sub>, i 0,1 M HCl, krzywa (a). Zatem jest to najbardziej agresywne środowisko spośród badanych. Z tego powodu wyżej wymieniony roztwór używany będzie do dalszej części badań. Obniżenie stężenia obu soli skutkowało mniejszym ubytkiem masy próbki, krzywe (b) i (c).

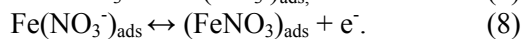
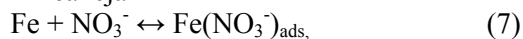
Mechanizm korozji stali w środowisku zawierającym jony chlorkowe i azotanowe jest dość złożony. W środowisku chlorków dochodzi do adsorpcji na powierzchni stali węglowej jonów chlorkowych zgodnie z poniższymi reakcjami [13]:



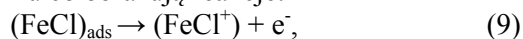


Rys. 1. Wpływ czasu ekspozycji na zmianę masy próbek stali, S235 zanurzonych do roztworów: (a) 0,5 M NaCl, 0,5 M NaNO<sub>3</sub>, 0,1 M HCl (pH 1,36); (b) 0,5 M NaCl, 0,05 M HCl (pH 1,54); (c) 0,5 M NaNO<sub>3</sub>, 0,05 M HCl (pH 1,58). Czas ekspozycji 720 godzin, temperatura 25°C.

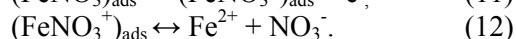
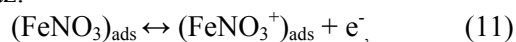
Powstały *chlorek żelaza(I)* adsorbując się na powierzchni stali, ogranicza procesy korozyjne. Zmniejszenie wpływu agresywnego środowiska azotanów na korozję stali, S235 w uzyskano w wyniku wytworzenia się na powierzchni warstwy *azotanu(V) żelaza(I)* zgodnie z poniższymi reakcjami:



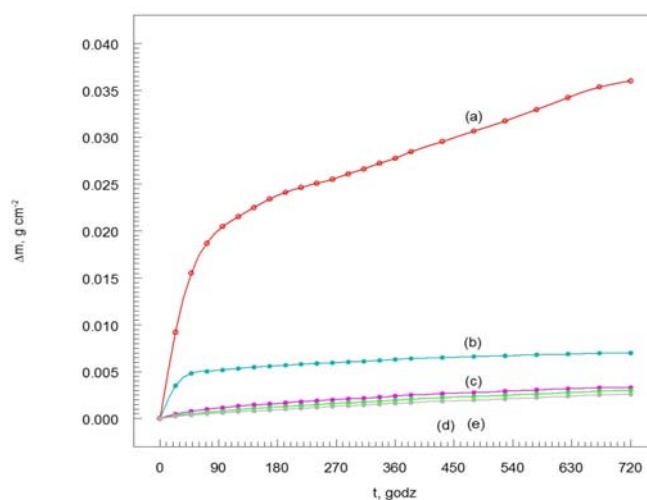
Zaadsorbowana warstwa  $(\text{FeCl})_{\text{ads}}$  i  $(\text{FeNO}_3)_{\text{ads}}$  nie jest szczelna, dlatego może ulegać rozpuszczeniu co obrazują reakcje:



oraz:



Kolejnym etapem badań było zbadanie wpływu stężenia molibdenianu(VI) sodu na korozję stali węglowej, S235. Badania prowadzone były w środowisku elektrolitu podstawowego z dodatkiem odpowiedniej ilości inhibitora. Na rys. 2 przedstawiony jest wpływ stężenia molibdenianu(VI) sodu na korozję stali węglowej, S235. Dla porównania na rys. 2 umieszczona została krzywa (a) dla roztworu elektrolitu bez dodatku inhibitora.



Rys. 2. Wpływ stężenia molibdenianu(VI) sodu na korozję stali węglowej, S235. Czas ekspozycji 720 godzin. Roztwory zawierały (a) 0, (b) 40, (c) 60, (d) 80 i (e) 100 mM Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, temperatura 25°C.

Wraz ze wzrostem stężenia molibdenianu(VI) sodu w roztworze, zaobserwować można mniejszy ubytek masy próbki stali węglowej (krzywe (b)-(e)). Największy ubytek masy zarejestrowano dla roztworu elektrolitu podstawowego bez inhibitora, krzywa (a). W przypadku roztworu zawierającego najwyższe stężenie inhibitora (krzywa (e)) zanotowano najmniejszy ubytek masy, którego wartość jest równa 0,0026 g. Masa próbki po ekspozycji w roztworze elektrolitu podstawowego zmniejszyła się czternastokrotnie w porównaniu z masą próbki zanurzoną do roztworu zawierającego 100 mM molibdenianu(VI) sodu.

### Dyskusja

W celu określenia skuteczności hamowania procesu korozji przez molibdenian(VI) sodu wyznaczono podstawowe parametry inhibitowania procesu korozji. Po upływie 720 godzin określono wartości *szybkości korozji (CR)*,

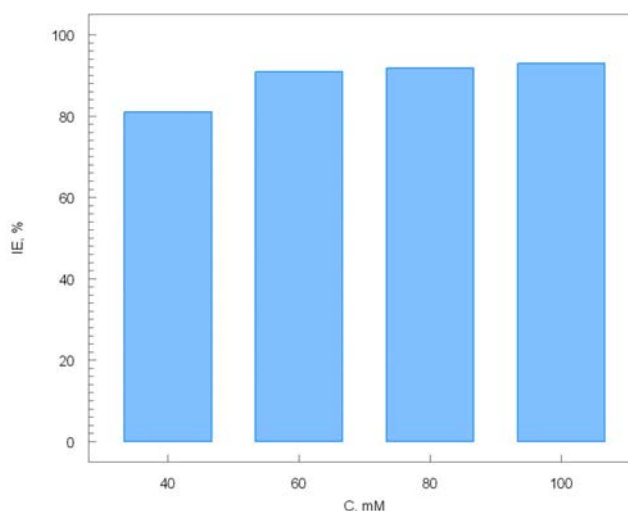
*stopnia pokrycia powierzchni ( $\theta$ )* oraz *wydajności inhibitowania (IE)* [13, 14]. W tabeli 2 przedstawiono obliczone wartości szybkości korozji oraz stopień pokrycia powierzchni. Skuteczność działania molibdenianu(VI) sodu jako inhibitora korozji stali węglowej w agresywnym środowisku chlorków i azotanów potwierdzają uzyskane wartości szybkości korozji i stopnia pokrycia powierzchni. Wartości przedstawione w tabeli 2 pokazują, że wraz ze wzrostem stężenia molibdenianu(VI) sodu maleje szybkość korozji. Wraz ze wzrostem stężenia inhibitora, następuje wzrost wartości pokrycia powierzchni stali. Z danych zamieszczonych w tabeli 2 wynika, że stopień pokrycia powierzchni stali węglowej w roztworze zawierającym 100 mM molibdenianu sodu jest największy. Oznacza to, że badany inhibitor tworzy szczelną warstwę chroniącą powierzchnię próbki przed dalszym działaniem agresywnego środowiska chlorków i azotanów.

Tabela 2. Szybkość korozji oraz stopień pokrycia powierzchni stali w roztworach bez dodatku inhibitora oraz z dodatkiem molibdenianu sodu.

Stężenie inhibitora [mM]	CR [mm/rok]	$\theta$
0,5 M NaCl, 0,5 M NaNO <sub>3</sub> , 0,1 M HCl	55,60	-
40	10,81	0,809
60	5,01	0,908
80	4,62	0,918
100	3,97	0,929

Konsekwencją wzrostu stężenia inhibitora jest również wzrost wydajności inhibitowania stali S235. Na rys. 3 przedstawiona została

wydajność inhibitowania w zależności od stężenia molibdenianu(VI) sodu.



Rys. 3. Wydajność inhibitowania korozji stali węglowej, S235 w roztworze elektrolitu podstawowego z dodatkiem 40, 60, 80 i 100 mM molibdenianu(VI) sodu, temperatura 25°C.

Wydajność inhibitowania wzrasta wraz ze wzrostem stężenia inhibitora w roztworze uzyskując wartość 93% dla stężenia 100 mM Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>. Na podstawie przeprowadzonych badań, stwierdzić można, że badany związek jest skutecznym inhibitorem korozji stali węglowej w roztworze zawierającym jony chlorkowe i azotanowe(V).

#### Izoterma adsorpcji.

Przedstawia funkcję względnego nadmiaru powierzchniowego substancji adsorbującej się na powierzchni elektrody od jej aktywności czy stężenia w głębi roztworu. Izoterma adsorpcji

molibdenianu(VI) sodu na powierzchni badanej stali w środowisku zawierającym jony chlorkowe i azotanowe przedstawiona jest na rys. 4. Stwierdzono, że adsorpcja obu inhibitorów przebiega zgodnie z izotermą adsorpcji Langmuira [15], opisaną równaniem:

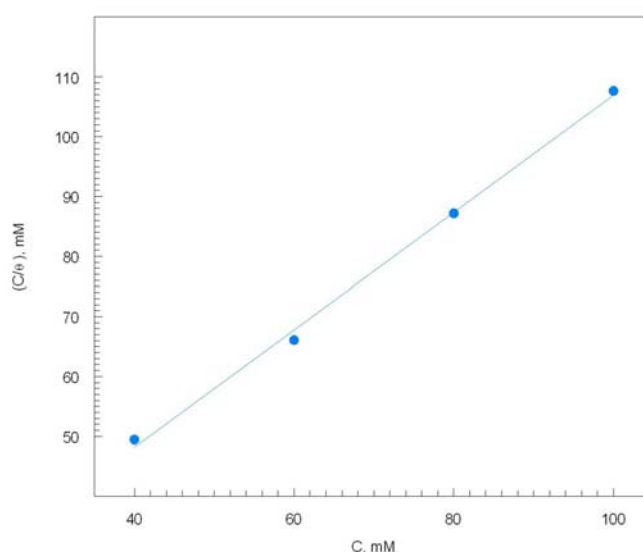
$$c/\theta = 1/K_{ads} + c \quad (13)$$

gdzie:

$K_{ads}$  - stała równowagi adsorpcji/desorpcji,

$c$  - stężenie inhibitora.

Parametry, które zostały wyznaczone na podstawie otrzymanej izotermy przedstawiono w tabeli 3.

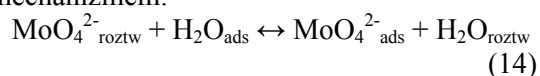


Rys. 4. Izoterma adsorpcji inhibitora na powierzchni stali węglowej, S235 zanurzonej do roztworu elektrolitu podstawowego dodatkiem molibdenianu(VI) sodu, temperatura 25°C.

Tabela 3. Współczynnik dopasowania liniowego, nachylenie izotermy, stała równowagi adsorpcji/desorpcji, oraz standardowa swobodna energia adsorpcji.

Środowisko	$r$	$b$	$K_{ads}$ [M <sup>-1</sup> ]	$\Delta G_{ads}^0$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]
0,5 M NaCl, 0,5 M NaNO <sub>3</sub> , 0,1 M HCl oraz molibdenian(VI) sodu	0,997	0,978	110	-21,59

Zgodnie z założeniami teoretycznymi dotyczącymi izotermy adsorpcji Langmuira założyć można, że cząsteczki inhibitora adsorbują się na *centrach aktywnych* zgodnie z mechanizmem:



Adsorpcja cząsteczek inhibitora zachodzi w monowarstwie. Centra aktywne na powierzchni próbki stali węglowej adsorbują tylko jedną cząsteczkę molibdenianu(VI) sodu. Na powierzchni metalu nie zachodzą oddziały-

wania między zaadsorbowanymi cząsteczkami inhibitora.

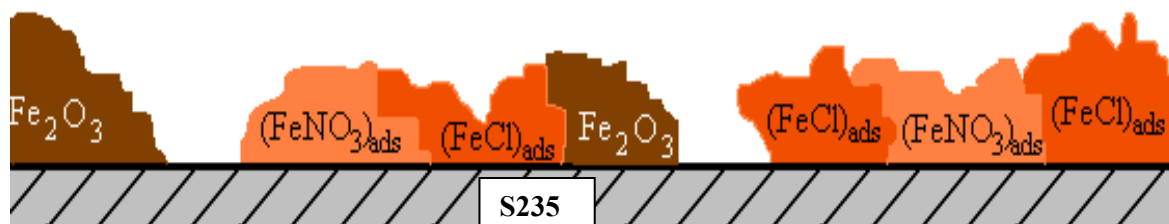
Z doniesień literaturowych [16] wiadomo, że jeśli standardowa swobodna energia adsorpcji ( $-\Delta G_{ads}^0$ ) przyjmuje wartości mniejsze od 20 kJ mol<sup>-1</sup> to wówczas występuje adsorpcja fizyczna. Natomiast gdy wartości,  $-\Delta G_{ads}^0$  oscylują ok. 40 kJ mol<sup>-1</sup> to pomiędzy cząsteczkami inhibitora, a powierzchnią metalu tworzy się wiązanie chemiczne (*chemisorpcja*). Standardowa energia swobodna adsorpcji dla molibdenianu(VI) sodu wynosi -21,59 kJ mol<sup>-1</sup>,

zatem cząsteczki badanego związku adsorbują się na metalicznej powierzchni stali węglowej, S235 za pomocą oddziaływań fizycznych.

**Model warstwy ochronnej.**

Skuteczność ochrony powierzchni metalu przed procesem korozji zależy od budowy warstwy ochronnej. Adsorpcja molibdenianu(VI) sodu

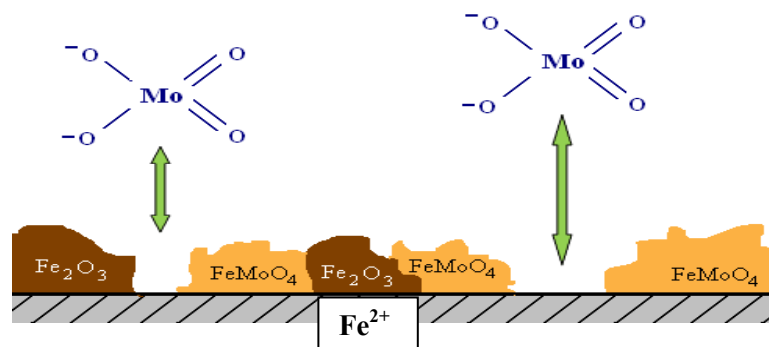
na powierzchni stali, S235 w środowisku korozyjnym, ma charakter fizyczny. Zgodnie z reakcjami (5)-(8) w środowisku jonów chlorkowych i azotanowych na powierzchni stali adsorbują się chlorki żelaza(I) oraz azotany(V) żelaza(I). Schemat powstałej warstwy przedstawiony jest na rys. 4.



Rys. 4. Model warstwy adsorpcyjnej powstałej na powierzchni stali zanurzonej do roztworu zawierającego 0,5 M NaCl, 0,5 M NaNO<sub>3</sub>, 0,1 M HCl.

W roztworze elektrolitu podstawowego molibdenian(VI) sodu występuje w postaci jonów MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Schemat warstwy ochronnej na powierzchni stali węglowej, w roztworze

zawierającym 0,5 M NaCl, 0,5 M NaNO<sub>3</sub>, 0,1 M HCl oraz badany inhibitor, przedstawiono na rys. 5.



Rys. 5. Schemat warstwy ochronnej na powierzchni stali, S235 w roztworze zawierającym 0,5 M NaCl, 0,5 M NaNO<sub>3</sub>, 0,1 M HCl oraz molibdenian(VI) sodu.

Na powierzchni stali zaadsorbowana warstwa (FeCl)<sub>ads</sub> i (FeNO<sub>3</sub>)<sub>ads</sub> ulega rozpuszczeniu zgodnie z reakcjami (9)-(12), w wyniku czego powstają jony żelaza(II). Znajdujące się w roztworach jony MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> mogą reagować z kationami Fe<sup>2+</sup>. Reakcję powstawania molibdenianu(VI) żelaza(II) przedstawia równanie reakcji:



Warstwa ochronna FeMoO<sub>4</sub> powstała na powierzchni stali węglowej w kwaśnym środowisku utrudnia wymianę masy pomiędzy

badaną stałą, a badanym roztworem, w wyniku czego dodatek molibdenianu(VI) sodu do roztworu powoduje spadek ubytku masy próbki.

**Podsumowanie**

Na podstawie przeprowadzonych badań wyciągnąć można następujące wnioski:

- Stal węglowa, S235 ulega korozji w środowisku zawierającym jony chlorkowe i azotanowe.

- Dodatek molibdenianu(VI) sodu do roztworu zmniejsza wartość ubytku masy próbki.
- Wzrost stężenia molibdenianu(VI) sodu wywołuje obniżenie wartości szybkości korozji czternastokrotnie w stosunku do roztworu bez inhibitora.
- Stopień pokrycia powierzchni oraz wydajność inhibitowania stali węglowej, S235 rośnie wraz ze wzrostem stężenia inhibitora. Dla najwyższego badanego stężenia molibdenianu(VI) sodu (100 mM) wydajność inhibitowania wynosi 93%.
- Adsorpcja molibdenianu(VI) sodu na powierzchni stali węglowej, S235 zachodzi zgodnie z założeniami izotermi adsorpcji Langmuira. Badany inhibitor ulega adsorpcji fizycznej.

## Literatura

1. Badr, G.E., The role of some thiosemicarbazide derivatives as corrosion inhibitors for C-steel in acidic media, *Corrosion Science*, 2009, 51, pp. 2529-2536.
2. Torres, V.V., Amado, R. S., Faia de Sa, C., Fernandez, T.L., Inhibitory action of aqueous coffee ground extracts on the corrosion of carbon steel in HCl solution, *Corrosion Science*, 2011, 53, pp. 2385-2392.
3. Ghareba, S., Omanovic, S., Interaction of 12-aminododecanoic acid with a carbon steel surface: Towards the development of "green" corrosion inhibitors, *Corrosion Science*, 2010, 52, pp. 2104-2113.
4. Lebrini, M., Bentiss, F., Vezin, H., Lagrene 'e, M., The inhibition of mild steel corrosion in acidic solutions by 2,5-bis(4-pyridyl)-1,3,4-thiadiazole: Structure-activity correlation, *Corrosion Science*, 2006, 48, pp. 1279-1291.
5. Trela, J., Scendo, M., Wybrane zasady purynowe jako inhibitory korozji stali węglowej, *Ochrona przed korozją*, 2012, 55, s. 220-224.
6. Cheng, S., Chen, S., Liu, T., Chang, X., Yin, Y., Carboxymethylchitosan as an eco-friendly inhibitor for mild steel in 1 M HCl, *Materials Letters*, 2007, 61, pp. 3276-3280.
7. Naderi, E., Jafari, A.H., Ehteshamzadeh, M., Hosseini, M.G., Effect of carbon steel microstructures and molecular structure of two new Schiff base compounds on inhibition performance in 1M HCl solution by EIS, *Materials Chemistry and Physics*, 2009, 115, pp. 852-858.
8. Hinton, B.R.W., Corrosion Prevention and Chromates, the End of an Era? *Metal Finishing*, 1991, 89, pp. 55-61.
9. Jefferies, J., Bucher, B., New look at molybdate, *Materials Performance*, 1992, 31, pp. 50-53.
10. Mu, G., Li, X., Qu, Q., Zhou, J., Molybdate and tungstate as corrosion inhibitors for cold rolling steel in hydrochloric acid solution, 2006, *Corrosion Science*, 48, pp. 445-459.
11. Cansever, N., Cakir, A.F., Urgen, M., Inhibition of stress corrosion cracking of AISI 293 stainless steel by molybdate ions at elevated temperatures under salt crust, *Corrosion Science*, 1999, 4, pp. 1289-1303.
12. Virtanen, S., Surber, B., Nylund, P., Influence of  $\text{MoO}_4^{2-}$  anion in the electrolyte on passivity breakdown of iron, *Corrosion Science*, 2001, 43, pp. 1165-1177.
13. Ghareba, S., Omanovic, S., Interaction of 12-aminododecanoic acid with a carbon steel surface: Towards the development of 'green' corrosion inhibitors, *Corrosion Science*, 2010, 52, pp. 2104-2113.
14. Abboud, Y., Abourriche, A., Saffa, T., Berrada, M., Charrouf, M., Bennamara, A., Hannache, H., A novel azo dye, 8-quinolinol-5-azoantipyrene as corrosioninhibitor for mild steel in acidic media, *Desalination*, 2009, 237, pp. 175-189.
15. Scendo, M., Inhibitive action of the purine and adenine for copper corrosion in sulphate solutions, *Corrosion Science*, 2007, 49, pp. 2985-3000.
16. Noor, E.A., Al-Moubaraki, A.H., Thermodynamic study of metal corrosion and inhibitor adsorption processes in mild steel/1-methyl-4[4'(-X)-styryl pyridinium iodides/hydrochloric acid systems, *Materials Chemistry and Physics*, 2008, 110, pp. 145-154.