



В. И. Воробьева /к. т. н./, Е. Э. Чигиринец /д. т. н./,
Т. Н. Пилипенко /к. т. н./, И. Н. Трус /к. т. н./

Национальный технический университет
Украины «Киевский политехнический институт
им. И. Сикорского»
ГВУЗ «Украинский государственный химико-
технологический университет»

М. И. Скиба /к. т. н./

Противокоррозионная эффективность терпеновых соединений

V. I. Vorobyova /Cand. Sci. (Tech.),
O. E. Chygyrynets' /Dr. Sci. (Tech.),
T. M. Pilipenko /Cand. Sci. (Tech.),
I. M. Trus /Cand. Sci. (Tech.)/
M. I. Sciba /Cand. Sci. (Tech.)/

National Technical University of Ukraine
«Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute»

Ukrainian State University of Chemical Technology

Inhibitor effectiveness the compounds of terpene

Цель. Исследование противокоррозионных свойств терпенового соединения, а именно (2r)-(2-пропил)-(5s)-метил-(1r)-циклогексанола (ментола), в качестве летучего ингибитора атмосферной коррозии стали.

Методика. Оценка защитной эффективности ЛИАК в условиях, имитирующих атмосферную коррозию при конденсации как дистиллированной воды, так и минерализованной пленки влаги, проведена методом ускоренных испытаний. Электрохимическими методами исследовано влияние сформированной пленки на поверхности стали на кинетику протекания катодных и анодных процессов. Морфологию поверхности стали после нанесения ингибитора, изучено с помощью сканирующего микроскопа (SEM). Спектрофотометрическими методами подтвержден механизм защитного действия ингибитора.

Результаты. Степень защиты стали, обработанной ЛИАК, после 21 суток ускоренных модельных испытаний при конденсации деминерализованной пленки влаги составляет около 96,8 %, а минерализованной пленки влаги, в зависимости от степени агрессивности, ~48-70 %. Установлено, что эффективность действия поверхностной пленки зависит от времени ее формирования в атмосфере ЛИАК. Показано, что исследуемый ЛИАК является ингибитором смешанного типа, тормозящим как анодную, так и катодную реакции коррозионного процесса. На основе комплекса исследований установлено, что механизм защитного действия блокировочный. Исследуемое соединение обладает эффектом «защитного последствия».

Научная новизна. Впервые установлена эффективность представителя терпеновых соединений (2r)-(2-пропил)-(5s)-метил-(1r)-циклогексанола (ментола) как летучего ингибитора атмосферной коррозии для защиты стальных изделий. Доказано, что механизм защитного действия блокировочный. Установлено, что ингибитор обладает эффектом «защитного последствия».

Практическая значимость. Установленная ингибирующая эффективность представителя терпеновых соединений в качестве летучего ингибитора коррозии в совокупности с положительными экологическими показателями делает их конкурентоспособными по сравнению с существующими промышленными ингибиторами. (Ил. 4. Табл. 2. Библиогр.: 7 назв.)

Ключевые слова: атмосферная коррозия, сталь, летучий ингибитор коррозии, ментол.

Постановка проблемы. Летучие ингибиторы атмосферной коррозии (ЛИАК) находят широкое применение в практике защиты черных и цветных металлов преимущественно при транспортировке и хранении изделий и полуфабрикатов [1-4]. Большинство составов летучих ингибиторов представляют собой смесевые композиции органических веществ или синтезированные органические соединения. Последние, как правило, содержат функциональные группы, придающие не только достаточную летучесть веществу, но и способность к воздействию на

кинетику электродных реакций. Однако многие из разработанных составов промышленно не выпускаются главным образом из-за отсутствия дешевого и доступного сырья. На основе исследований широкого перечня растительных материалов авторами работы было установлено, что летучие экстрактивные соединения большинства из них обладают определенным уровнем противокоррозионных свойств и могут быть использованы для создания ингибиторов коррозии. Установлено, что основной вклад в торможение коррозионных процессов боль-

шинства видов растительного сырья обеспечивают альдегиды, кетоны, а также терпеновые соединения [5].

Формулировка цели. В связи с повышающимися требованиями к экологической безопасности химических средств защиты от коррозии терпеновые соединения имеют ряд преимуществ, поскольку это в подавляющем большинстве нетоксичные либо малотоксичные вещества. Терпеновые соединения имеют высокую реакционную способность. Однако их противокоррозионные характеристики в качестве ЛИАК не достаточно изучены. Одним из наиболее распространенных представителей этого класса соединений является (2r)-(2-пропил)-(5s)-метил-(1r)-циклогексанол, или, как его еще называют, ментол, противокоррозионные свойства которого на данный момент исследованы только в кислой среде [6; 7]. В то же время остается не выясненным уровень его защитной эффективности как ингибитора атмосферной коррозии. Поэтому целью работы стало исследование противокоррозионных свойств терпенового соединения, а именно (2r)-(2-пропил)-(5s)-метил-(1r)-циклогексанола (далее – ментола) в качестве летучего ингибитора атмосферной коррозии стали.

Методика исследований. В качестве ЛИАК исследовали изопропанольный раствор ментола в концентрации 2 г/дм³. Для исследований использована сталь марки Ст 3. Оценка противокоррозионной эффективности ЛИАК оценивали методом ускоренных испытаний в условиях периодической конденсации влаги. Для конденсации использовали дистиллированную воду и следующие водные растворы, моделирующие атмосферную коррозию: раствор, содержащий 0,03 г/дм³ натрия хлорида и 0,05 г/дм³ натрия сульфата (ГОСТ 9.509-89); раствор 0,5 М натрия сульфата; раствор, содержащий 0,1 г/дм³ NaCl, 0,1 г/дм³ NaHCO₃, 0,1 г/дм³ Na₂SO₄ и раствор 3 % NaCl, моделирующий агрессивные условия эксплуатации металла.

Образцы размещали в герметичном сосуде с водным раствором электролита и емкостью с летучим ингибитором в термокамере, в которой поддерживали режим периодической конденсации влаги (один цикл испытаний – 8 часов при 40 °С и 16 часов при 25 °С). Длительность испытаний составляла 60 дней.

Общую оценку эффективности противокоррозионной защиты осуществляли по скорости коррозии стали, а также по внешнему состоянию образцов в процессе и после испытаний в соответствии с требованиями ГОСТ 9.905-82 и ГОСТ 9.509-89.

Также в работе исследованы ингибирующие свойства ЛИАК путем моделирования протека-

ния анодной и катодной реакций коррозии стали в 0,5 М растворе Na₂SO₄. Поляризационные исследования проводили на армированных в тефлон цилиндрических образцах с использованием потенциостата ПИ – 50 – 1 и программатора ПР – 8. Скорость развертки потенциала составляла 25 мВ/мин. Потенциал стального электрода измеряли относительно насыщенного хлорсеребряного электрода и пересчитывали на нормальную водородную шкалу; вспомогательным электродом служила платина.

«Эффект последствия» летучего ингибитора исследовали путем ускоренных испытаний образцов в условиях периодической конденсации влаги. Для этого предварительно выдержанные в газопаровой фазе ЛИАК в течение 5 дней и помещенные в герметичный сосуд с раствором электролита для конденсации влаги (1 н Na₂SO₄) образцы стали размещались в термокамере, в которой поддерживали режим периодической конденсации влаги в соответствии со схемой, описанной выше. Спектрофотометрические исследования электронной структуры проводили с помощью однолучевого спектрофотометра CARY 50 (Varian) в диапазоне длин волн 300...1100 нм.

Исследование морфологии поверхности полученных покрытий проводили с использованием сканирующего микроскопа (SEM) JSM-6390LV.

Изложение основного материала. Ускоренные испытания показали высокую степень ингибирующей эффективности ЛИАК при конденсации как дистиллированной воды, так и минерализованной пленки влаги (табл. 1). Эффективность ингибиторной защиты при конденсации дистиллированной воды составила около 96,8 %. При наличии в электролите агрессивных хлор- и сульфат-ионов (раствор NaCl + Na₂SO₄) степень защиты уменьшается, но остается на достаточно высоком уровне (70,6 %). Пленка, сформированная из газопаровой фазы исследуемого ЛИАК, обеспечивает средний уровень защиты (60,1 %) в течение 21 суток и при конденсации коррозионно агрессивного трехкомпонентного электролита (NaCl + Na₂SO₄ + NaHCO₃).

Исследование влияния сформированной пленки ЛИАК на скорость парциальных электродных процессов анодного окисления стали и катодного восстановления молекулярного кислорода в 0,5 М растворе Na₂SO₄ показали, что скорость анодных процессов значительно выше, чем скорость катодных процессов (рис. 1).

В фоновом растворе 0,5 М Na₂SO₄ стационарный электродный потенциал стали составляет $E_{ст} = -0,45$ В. При анодной поляризации электрода наблюдается его активное растворе-

Степень защиты образцов с защитной пленкой, сформированной из паровой фазы ЛИА на поверхности стали Ст 3, после ускоренных испытаний в условиях периодической конденсации влаги в атмосфере растворов солей различной агрессивности в течение 21 суток (%)

Раствор для конденсации влаги				
0,5 M Na ₂ SO ₄	0,03 г/дм ³ NaCl, 0,05 г/дм ³ Na ₂ SO ₄	3% NaCl	0,1 мг/дм ³ NaCl, 0,1 г/дм ³ NaHCO ₃ , 0,1 г/дм ³ Na ₂ SO ₄	Дистиллированная вода
64,7	70,6	48,8	60,1	96,8

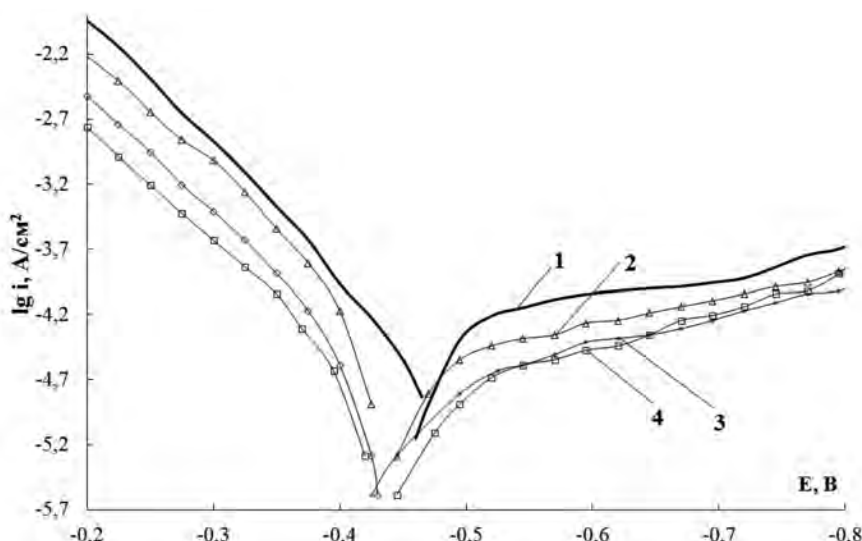


Рис. 1. Поляризационные анодная и катодная кривые на стали Ст 3 в растворе 0,5 M Na₂SO₄ без (1) и с пленкой, полученной после формирования в течение 24, 48, 72 часов (2-4) в паровой фазе изопропанольного раствора ментола

ние. На катодной кривой в этом растворе присутствует участок предельного диффузионного тока. Именно этот процесс зачастую является лимитирующей стадией в условиях атмосферной коррозии.

При использовании в качестве ЛИАК ментола (время формирования пленки 24 часа) наблюдается смещение стационарного потенциала в сторону более положительных значений (табл. 2), по-видимому, за счет торможения как анодного, так и катодного коррозионных процессов.

Анодный ток растворения стали в присутствии ЛИАК при анодной поляризации (при

$E = -0,35$ В) уменьшается в 1,5 раза, а предельный диффузионный ток на катодной поляризационной кривой (при $E = -0,62$ В) – в 2,2 раза. Значение анодной и катодной поляризации после обработки ЛИАК составляет 0,012 и -0,05 В соответственно (табл. 2).

Постепенное увеличение времени формирования пленки до 48 часов приводит к увеличению ингибирующей эффективности сформированной защитной пленки, на что указывает уменьшение анодного тока растворения и значения предельного диффузионного тока на катодной поляризационной кривой. Торможение катодного процесса составляет 3,0 раза,

Параметры поляризационных кривых на Ст 3 в 0,5 н Na₂SO₄ с пленкой, полученной после формирования в течение 24-72 часов в паровой фазе изопропанольного раствора ментола

Время формирования пленки, часов	Стационарный потенциал, В	Электродная поляризация (ΔE), В		Коэффициент торможения, γ	
		Анодный процесс при $i=1,9 \cdot 10^{-5}$ А/см ²	Катодный процесс при $i=1,9 \cdot 10^{-5}$ А/см ²	Анодный процесс при $E = -0,35$ В	Катодный процесс при $E = -0,62$ В
0	-0,46	-	-	-	-
24	-0,43	0,012	-0,05	1,5	2,2
48	-0,42	0,015	-0,09	1,8	3,0
72	-0,42	0,022	-0,10	2,5	3,5

а анодного – 1,8 раза. Также наблюдается увеличение поляризуемости катодного и анодного процессов.

Последующее увеличение времени формирования пленки до 72 часов не приводит к существенному повышению уровня торможения катодной реакции коррозионного процесса, о чем свидетельствуют близкие значения граничного диффузионного тока (рис. 1, кривые 3 и 4). В то же время наблюдается незначительное уменьшение анодного тока растворения. Следовательно, можно сделать вывод, что минимально достаточным временем для формирования защитной пленки является предварительная обработка ингибитором в течение 48 часов.

Механизм торможения анодной стадии в процессе формирования пленки не меняется. Об этом свидетельствует неизменность коэффициента b в уравнении Тафеля, составляющего 0,1 В, а также линейный характер зависимости между плотностью тока и временем экспозиции образца в парах ЛИАК. Для катодного процесса наблюдаются относительно постоянные значения плотности тока уже после 48 часов формирования пленки, что свидетельствует об образовании однородной пленки.

Важной характеристикой летучих ингибиторов является способность сформированной пленки сохранять со временем свои защитные свойства (последствие) при отсутствии ЛИАК в коррозионной среде. В связи с этим в работе исследовано защитное последствие пленок, образованных на металле после предварительного экспонирования образцов в парах ЛИАК в соответствии с ГОСТ 9.308-85. Анализ полученных результатов показал, что пленка, образованная на поверхности стали из парогазовой фазы ЛИАК, обладает хорошим эффектом защитного последствия в условиях периодической конденсации влаги над водным раствором 1 н Na_2SO_4 в течение 20 суток. Скорость коррозии составила $0,1405 \text{ г/м}^2 \times \text{час}$, коэффициент торможения и степень защиты – 1,42 и 44,7 % соответственно.

Полученные данные подтверждают формирование на поверхности железа хемосорбционной пленки, которая является барьером для проникновения электролита к металлу. Наличие такого эффекта является одним из доказательств того, что природа ингибирующего действия не связана с электростатической адсорбцией, а обусловлена образованием на поверхности металла хемосорбционного слоя молекул ментола. Подтверждением тому являются результаты исследования морфологии поверхности стали после выдержки образцов в течение 72 часов в атмосфере исследуемого ЛИАК (рис. 2).

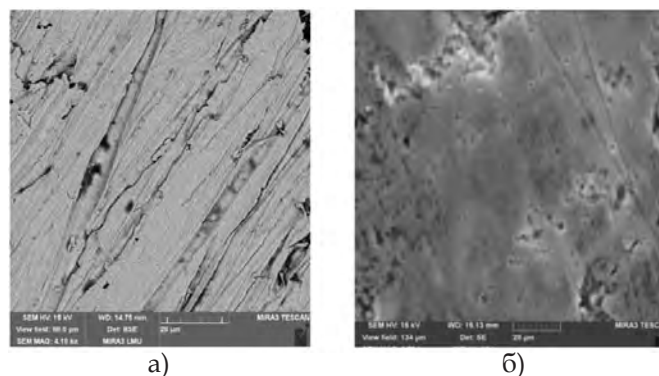


Рис. 2. Морфология поверхности стальных образцов:

а) без пленки (после механической обработки); после формирования пленки в течение 72 часов в газопаровой атмосфере; б) ментола

Так, результаты исследований поверхности после выдержки стали в газопаровой фазе летучих соединений показывают, что за этот период формируется защитная пленка без дефектов (рис. 2б), имеющая равномерную структуру.

Для выяснения механизма взаимодействия молекул ингибитора с поверхностью стали Ст 3 были сняты ИК-спектры ментола и ИК-спектры в отраженном свете с поверхности металла после обработки ингибитором (рис. 3).

Результаты ИК-спектрального анализа свидетельствуют, что после обработки поверхности стали изопропанольным раствором ингибитора основная линия поглощения деформационного колебания связи С-О-Н имеет меньшую интенсивность и уменьшена до 2747 см^{-1} . При этом образование новых связей не наблюдается, что указывает на адсорбцию ингибитора на поверхности металла без каких-либо преобразований или образования новых соединений. Подтверждением полученных данных являются результаты спектрофотометрического анализа полученных смывов с поверхности металла после обработки ингибитором коррозии, которые указывают на идентичность основного пика, свидетельствующего об отсутствии формирования новых соединений (рис. 4).

Таким образом, полученные результаты электрохимических, массометрических и спектральных методов анализа свидетельствуют о том, что ментол обеспечивает высокую ингибирующую эффективность при коррозии стали в условиях периодической конденсации влаги за счет формирования на поверхности металла хемосорбционной защитной пленки.

Выводы и перспективы развития направления. Установлено, что изопропанольный раствор ментола является эффективным ингибитором атмосферной коррозии смешанного действия, влияющим как на катодную, так и на

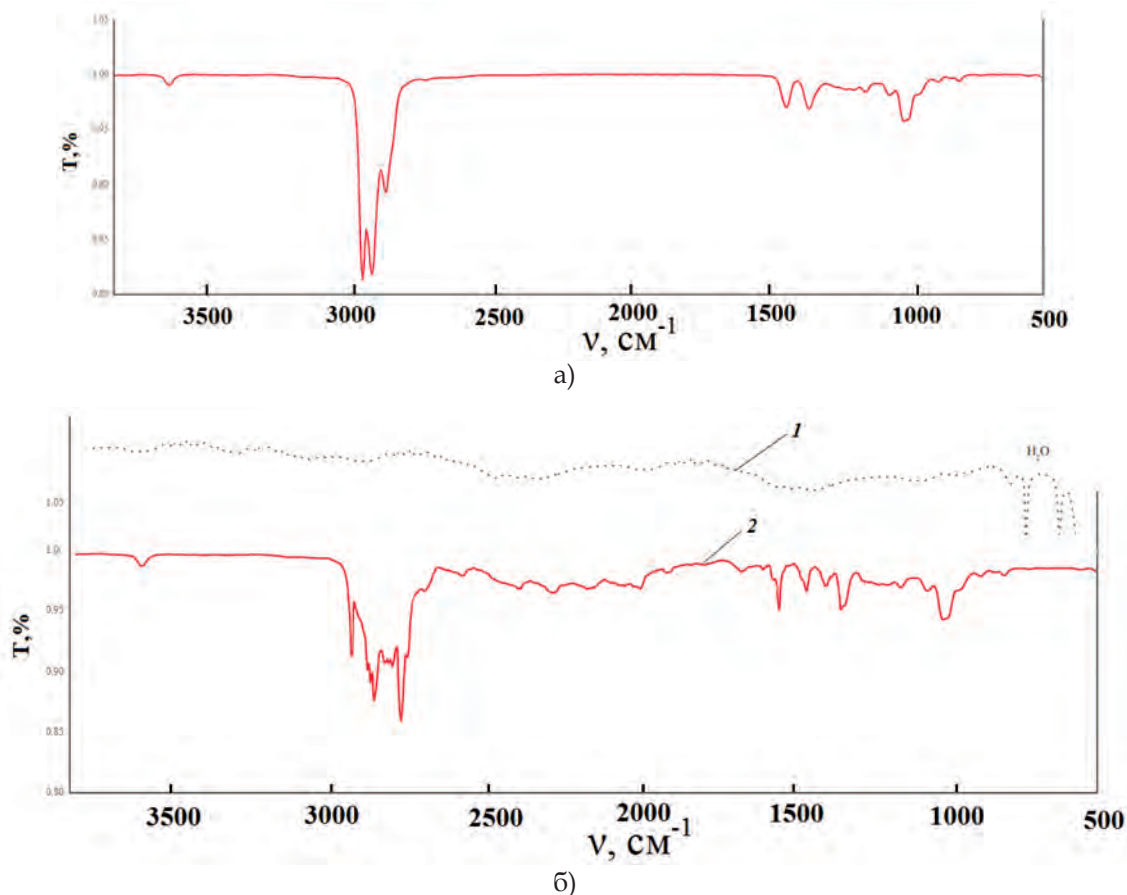


Рис. 3. ИК-спектры ментола (а) и поверхности стали после механической подготовки (1) и обработанной ингибитором коррозии (2) (б)

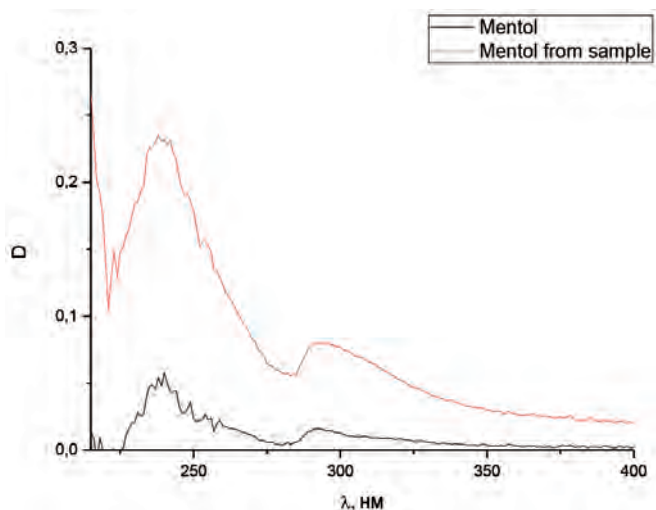


Рис. 4. Спектрофотометрические кривые изопропанольного раствора ментола и изопропанольного смыва, полученного с поверхности металла после обработки ингибитором

анодную реакции коррозии, и обладающим эффектом «защитного последействия». Механизм защитного действия основан на блокировке поверхности металла химически адсорбированными молекулами соединения.

Библиографический список / References

1. Андреев Н. Н. Физико-химические аспекты действия летучих ингибиторов коррозии металлов / Н. Н. Андреев, Ю. И. Кузнецов // Успехи химии. – 2005. – Т. 24, № 8. – С. 755–767.
Andreev N. N., Kuznecov Ju. I. *Fiziko-himicheskie aspekty dejstvija letuchih ingibitorov korrozii metallov*. *Uspеhi himii*. 2005. Vol. 24, no. 8, pp. 755-767.
2. Da-quan Zhang. Volatile corrosion inhibitor film formation on carbon steel surface and its inhibition effect on the atmospheric corrosion of carbon steel / Zhang Da-quan, A Panb Zhong-xun, Qing-yi, Gaoa Li-xin, Zhou Guo-ding // *Applied Surface Science*. – 2006. – Vol. 253, № 3. – P. 1343–1348.
3. Андреев Н. Н. О защите стали от коррозии растворами летучих ингибиторов / Н. Н. Андреев, Ю. И. Кузнецов, Т. В. Федорова // *Защита металлов*. – 2001. – Т. 37. – №1. – С. 5–13.
Andreev N. N., Kuznetsov Ju. I, Fedorova T.V. *O zashhite stali ot korrozii rastvorami letuchih ingibitorov*. *Zashhita metallov*. 2001. Vol. 37, no. 1, pp. 5-13.
4. Кузнецов Ю. И. Органические ингибиторы атмосферной коррозии металлов / Ю. И. Кузнецов // *Вестник Тамбовского университета*. – 2013. – Т. 18, № 5. – С. 2126–2131.

Kuznecov Ju. I. *Organicheskie inhibitory atmosfernoj korrozii metallov*. Vestnik Tambovskogo Universiteta. 2013. Vol. 18, no. 5, pp. 2126-2131.

5. Chygyrynets' O. E. A study of rapeseed cake extract as eco-friendly vapor phase corrosion inhibitor / O. E. Chygyrynets', V. I. Vorobyova // Chemistry and Chemical Technology. – 2014. – Vol. 8, № 2. – С. 235-242.

6. Premkumar P. Effect of menthol on corrosion of copper in HCl environment / P. Premkumar, K. Kannan, M. Natesan // Bulletin of Materials Science. – 2010. – Vol. 33, issue 3. – P. 307-311.

7. Znini M. Chemical Composition and Inhibitory Effect of Mentha Spicata Essential Oil on the Corrosion of Steel in Molar Hydrochloric Acid / Znini M., Boukla M., Majidi L., Kharchouf et al. // International Journal of electrochemical science. – 2011. – № 6. – P. 691-704.

Purpose. Study anticorrosive properties terpene compounds, namely (2r)-(2-propyl)-(5s)-methyl-(1r)-cyclohexanol, further menthol as a volatile corrosion inhibitor atmospheric steel.

Methodology. Evaluation of protective efficacy LIAK in simulated atmospheric corrosion by condensation as distilled water, and mineralized film of moisture carried by accelerated tests. Electrochemical methods to study the effect of the film formed on the surface of steel on the kinetics of the cathodic and anodic processes. The morphology of the steel surface after the application of

the inhibitor, was studied using a scanning microscope (SEM). Spectrophotometric method confirmed the mechanism of the protective effect of the inhibitor.

Findings. Protection to steel treated LIAK after 21 days accelerated test model by condensation with demineralised water film is about 96,8 %, and the moisture film saline, depending on the aggressiveness of ~ 48-70 %. It was found that the effectiveness of the surface of the film depends on the time of its formation in the atmosphere LIAK. It is shown that the analyzed LIAK is a mixed type inhibitor, inhibiting both anodic and cathodic corrosion reaction process. On the basis of complex research found that the mechanism of the protective effect of blocking. The test compound has an effect of «protective aftereffect».

Originality. First established efficacy representative terpene compounds (2r)-(2-propyl)-(5s)-methyl-(1r)-cyclohexanol (menthol) as a volatile corrosion inhibitor for atmospheric protection of steel products. It is proved that the mechanism of the protective effect of blocking. It is found that the inhibitor has the effect of «protective-effect».

Practical value. Representative inhibitory efficacy installed terpene compounds as volatile corrosion inhibitor in combination with positive environmental performance makes them competitive with existing commercial inhibitors.

Key words: atmospheric corrosion, steel, volatile corrosion inhibitor, menthol.

Поступила 27.05.2016

