

УДК 620.197

О.Е. Чигиринець, В.І. Воробйова

ВИЗНАЧЕННЯ ПРОТИКОРОЗИЙНОЇ ЕФЕКТИВНОСТІ РОСЛИННИХ ЕКСТРАКТІВ**Вступ**

Інтенсивний розвиток різних галузей промисловості вимагає постачання споживачам більшості видів продукції металургійного комплексу без корозійних ушкоджень. Для цього застосовуються традиційні види покриттів, які передбачають нанесення їх на металеву поверхню. Але для захисту дрібних деталей обладнання, металевих напівфабрикатів використання таких засобів не є економічно виправданим.

Аналіз вітчизняної і закордонної практики показує, що для тривалого захисту металопродукції в період транспортування і зберігання раціональніше використовувати розроблені на органічній основі леткі інгібітори корозії (ЛІК), які впливають на швидкості як катодної, так і анодної реакцій. Термін "леткі" стосується тільки механізму перенесення активного компонента з носія (плівки, паперу та ін.) до поверхні металевого виробу. Ефективність ЛІК забезпечується випаровуванням активного компонента і адсорбцією хімічно чистого мономолекулярного шару інгібітора на поверхні металу. Цей шар є гідрофобним і відокремлює метал від електроліту [1]. До складу таких інгібіторів входять сполуки з функціональними групами, що здатні впливати на кінетику електродних реакцій, які зумовлюють корозійний процес (NO_2^- , OH^- , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$, PO_4^{3-} , NH_3 та ін.). На відміну від контактних інгібіторів корозії до складу летких інгібіторів поряд з групами, які гальмують розвиток корозійного процесу, входять також такі, що надають речовині необхідну леткість. Тому ЛІК переважно є продуктом реакції слабкої основи (амінів аліфатичного, гетероциклічного або циклічного ряду та їх похідних) і слабкої органічної або неорганічної кислоти. Це насамперед нітрити, хромати, фосфати, бензоати, нітробензоати, нітрофеноляти, нітрофтальати, а також азоли, гетероалкіловані аміни, фосфоровмісні сполуки та ін. [1]. Дві сполуки – нітрит дициклогексиламіну і нітрит діізопропіламіну – беруть за основу для створення ЛІК. Останнім часом особ-

лива увага приділяється екологічним аспектам виробництва летких інгібіторів корозії, бо нітрити є канцерогенними.

Аналіз композицій летких інгібіторів корозії [1, 2] свідчить про те, що більшість із них розроблено на основі азотвмісних сполук, головним чином амінів (гетероалкілованих або аліфатичних), гетероциклічних сполук та похідних фенолу. Аміни, що входять до складу ЛІК, використовуються як інгібітори корозії чорних металів, а ряд гетероциклічних азотвмісних сполук – як інгібітори корозії кольорових металів. Таке комплексне використання інгібуючих речовин у композиціях ЛІК дає можливість забезпечити ефективний захист широкого асортименту металопродукції.

Іншою особливістю композицій летких інгібіторів є те, що вони містять хімічні сполуки з різною пружністю пари (леткістю). Більш леткі сполуки зазвичай захищають метал тільки на початковому етапі, а наявність менш летких сполук сприяє захисту металу в атмосферних умовах на подальших етапах його зберігання або транспортування, що забезпечує пролонговану антикорозійну дію композиції леткого інгібітора. Тому для реалізації такого ефекту в композиції вводять як менш леткі (наприклад, аміни), так і більш леткі сполуки (наприклад, похідні фенолу).

Проте наведені раніше високоефективні хімічні сполуки зазначених композицій мають ряд недоліків, а саме: дефіцитність, досить велику вартість та, нерідко, токсичність, що перешкоджає налагодженню широкого промислового виробництва так необхідних для металургії летких інгібіторів.

Оскільки йдеться про створення протикорозійних композицій промислового значення, то вибирати сировину необхідно із врахуванням, в першу чергу, екологічної безпечності та інфраструктури вітчизняної промисловості, на основі продуктів якої можна отримати протикорозійні композиції.

Аналіз науково-технічної літератури свідчить про те, що на сьогодні в практиці протикорозійного захисту досить часто використовують рослинну сировину. Широкий спектр органічних речовин, що містяться в рослинних відходах, дає можливість внаслідок різної хімічної обробки цілеспрямовано отримувати продукти із заданими властивостями. Тому ці відходи все частіше застосовуються при створенні нових екологічно безпечних продуктів, таких, наприклад, як лакофарбові покриття, сорбенти, перетворювачі іржі [3], консерваційні мас-

тила, інгібуючі добавки до кислот та лугів [4]. Перспективність використання рослинної сировини аргументована тим, що в Україні щорічно переробляються тисячі тонн рослинних культур, а отже, утворюється велика кількість відходів, перевагою яких є не тільки безпечність, а й щорічна поновлюваність та низька вартість.

Тенденція використовувати хімічно активні речовини рослинного походження в розробці нових протикорозійних препаратів і добавок спеціального призначення спостерігається як в Україні, так і за кордоном. Про це свідчать дослідження, результати яких опубліковано в провідних закордонних виданнях [5].

Аналіз промислового комплексу України показав, що перспективним є використання цілого ряду відходів. Це насамперед продукти переробки ріпаку, хміль, який вирощується у великих обсягах, кісточкові відходи плодово-ягідних культур, відходи виробництва ефірних олій.

Авторами досліджень [6] експериментально (ІЧ-спектроскопією, атомно-абсорбційним аналізом, мас-спектрометрією) встановлено, що основними класами органічних сполук, наявними в рослинній сировині (кісточкових відходах винограду, персика та ін.), є аліфатичні жирні кислоти, альдегіди, алкілбензоли, сірковмісні сполуки та широкий спектр похідних гваяколу, пірокатехіну і фенолів. Більшість зазначених сполук мають чітко виражені протикорозійні властивості. Отже, продукти та відходи рослинного походження можуть бути альтернативним багатотоннажним джерелом постачання багатьох органічних сполук, потенційно здатних гальмувати корозійні процеси на металі.

Постановка задачі

Із врахуванням того, що в Україні повністю відсутнє виробництво дешевих та ефективних легких інгібіторів корозії, метою даної статті є визначення принципової можливості використання нетоксичних природних речовин рослинного походження із значною сировинною базою для їх застосування в композиціях легких інгібіторів корозії. Для цього необхідно встановити протикорозійну ефективність легких фракцій екстрактивної частини рослинної сировини стосовно чорних металів.

Обґрунтування вибору об'єктів. Методика експерименту

Нами визначено протикорозійну ефективність екстрактів рослинної сировини, яка ви-

рощується в Україні в промислових обсягах, а саме: шишок хмелю, вичавок насіння ріпаку, шкаралупи волоського горіха, гілочок грона винограду та вичавок його насіння. Для порівняння властивостей додатково досліджено екстракти трави полину, хвої ялини, насіння кропу.

Для екстрагування хімічно активних речовин із рослинної сировини було використано ізопропіловий спирт, який часто вводять до складу ЛІК. Екстракти готувались настоюванням попередньо подрібненої рослинної сировини в ізопропіловому спирті протягом доби в співвідношенні 1:10.

За основу легкого інгібітора брали композицію, яка містила аліфатичний амін, гетероциклічну азотвмісну сполуку (ГАС) і розчинник, а як компонент на основі похідних фенолу – екстракти наведених вище рослин у такому масовому співвідношенні (%): амін – 3,5; ГАС – 0,5; екстракт рослинної сировини – 20; ізопропіловий спирт – 76. Ефективність отриманих композицій порівнювалась з нітритом дициклогексиламіну (НДА) – відомим легким інгібітором корозії, який вводився в ізопропіловий спирт у концентрації 70 %.

Дослідження захисних властивостей ЛІК здійснювались за двома методиками. Перша методика передбачала нанесення інгібіторів зануренням зразків металу безпосередньо в розчин досліджуваного ЛІК та подальше експонування в ексикаторі, на дні якого була дистильована вода. За другою методикою нанесення інгібіторів здійснювалось експонуванням металу в парі ЛІК протягом трьох діб у закритій ємності. Після цього металеві зразки розміщувались у герметичному ексикаторі з дистильованою водою та посудиною з інгібітором. Для прискорення корозійних процесів за обома методиками ексикатори витримувались у термокамері, в якій забезпечувався режим періодичної конденсації вологи (1 цикл протягом 8 год при температурі 40 °С і 16 год при температурі 25 °С). Загальна тривалість випробувань на основі першої методики становила 45 діб, а на основі другої – 21 добу.

Порівняльні дослідження швидкості корозії здійснювались на зразках із сталі 20 (розмір 50×24×1 мм) візуально та гравіметричним методом, за яким розраховувався масовий показник K_m^- та ступінь захисту металу Z [7]. Зміна маси зразків фіксувалася на аналітичних вагах з похибкою $1 \cdot 10^{-5}$ г. Перед випробуваннями плоскі зразки металу зачищались шліфувальним папе-

ром різної зернистості, знежирювались ацетоном. Продукти корозії знімалися травленням в інгібованому 10 %-ному розчині НСІ протягом 1 хв.

Протикорозійна ефективність рослинної сировини

Результати досліджень наведено в таблиці. Аналіз результатів показує, що всі досліджувані композиції летких інгібіторів на основі екстрактів рослинної сировини забезпечують захист від корозії за умов періодичної конденсації вологи.

Слід зазначити, що ефективність захисної дії дослідженими леткими інгібіторами залежить від способу обробки металу інгібітором. Так, внаслідок контактного нанесення розчину інгібітора ступінь захисту металу Z дещо нижчий (від 48,3 до 93,4 %), ніж при нанесенні композиції з пари (від 91,7 до 99,6 %). Напевно, це пов'язано з різним складом плівки, утвореної в результаті контакту металу з розчином інгібітора та сформованої з адсорбованих із пари органічних сполук. Очевидно, що плівка, яка утворена за участю летких фракцій рослинної сировини, має більші захисні властивості.

Максимальний ступінь захисту металу спостерігається внаслідок застосування ЛІК з екстрактами насіння ріпаку і винограду та шишок хмелю. Мінімальну захисну здатність мають ЛІК з екстрактом насіння кропу.

Отримані результати свідчать про те, що запропоновані композиції летких інгібіторів корозії на основі екстрактів рослинної сировини

ни при їх нанесенні з парової фази мають вищі захисні властивості порівняно із стандартним летким інгібітором НДА.

Результати дослідження динаміки захисної дії інгібіторів корозії наведено на рис. 1.

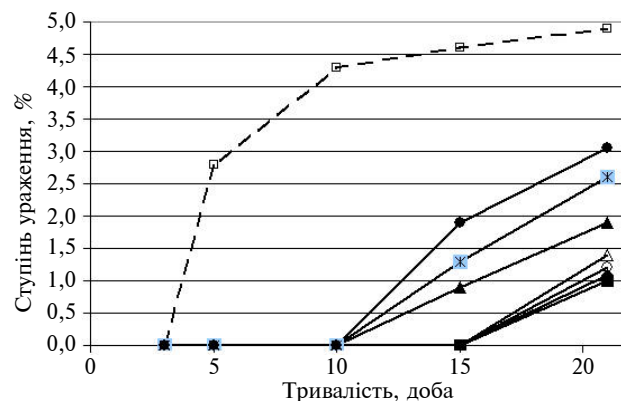


Рис. 1. Динаміка процесу корозії у вологій атмосфері зразків сталі 20, які оброблено леткими інгібіторами корозії за методикою 2; —□— — ЛІК₁; —■— — ЛІК₂; —▲— — ЛІК₃; —●— — ЛІК₄; —✕— — ЛІК₅; —○— — ЛІК₆; —△— — ЛІК₇; —◆— — ЛІК₈; —□— — НДА

Аналіз результатів показує, що леткі інгібітори корозії з екстрактами рослинної сировини забезпечують більш стабільний захист як у початковий період випробувань, так і при тривалому використанні. Перші істотні корозійні ураження на зразках після обробки леткими інгібіторами на основі рослинної сировини з'являлися в середньому після 20 діб випробувань, а на зразку з інгібітором НДА — вже через 5 діб.

Таблиця. Показники швидкості корозії сталі 20 (періодична конденсація вологи, 40 °С) за наявності летких інгібіторів

ЛІК	Вид рослинної сировини в інгібуючій композиції	Показники швидкості корозії			
		Методика 1		Методика 2	
		K_m^- , г/(м ² ·год)	Z , %	K_m^- , г/(м ² ·год)	Z , %
ЛІК ₁	Шишки хмелю	16,61	80,8	4,91	98,3
ЛІК ₂	Вичавки насіння ріпаку	5,25	93,4	3,68	98,8
ЛІК ₃	Гілочки грона винограду	29,24	66,2	3,68	98,8
ЛІК ₄	Вичавки насіння винограду	21,71	82,7	1,22	99,6
ЛІК ₅	Шкаралупа волоського горіха	34,93	59,6	6,14	97,8
ЛІК ₆	Хвоя ялини	14,89	82,7	4,91	98,3
ЛІК ₇	Трава полину	40,09	54,9	7,36	97,5
ЛІК ₈	Насіння кропу	44,67	48,3	24,54	91,7
НДА	—	24,62	71,6	29,55	89,7
Без інгібітора	—	88,48	—	284,55	—

Відзначено високу захисну здатність композицій на основі рослинних препаратів (нанесення за методикою 2) після тривалих корозійних випробувань в агресивних умовах вологої атмосфери (рис. 2). Так, ступінь корозійного ураження металу при захисті ЛІК на основі рослинної сировини майже вдвічі менший, ніж при використанні відомого інгібітора НДА.

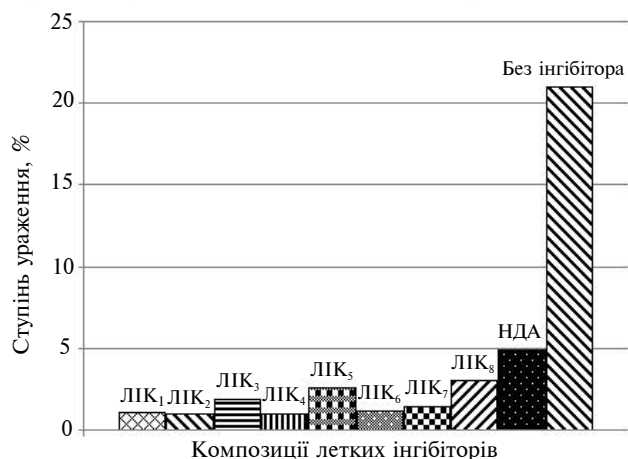


Рис. 2. Ступінь ураження поверхні зразків, які оброблено леткими інгібіторами, після 21 доби експонування при температурі 40 °С та відносній вологості 100 %

Оскільки композиції летких інгібіторів корозії на основі рослинної сировини продемонстрували свою ефективність на різних етапах розвитку корозійного процесу, то це є свідченням того, що рослинні екстракти вміщують фракції органічних сполук з різною молярною масою. Це, в свою чергу, забезпечило наявність речовин з різною леткістю, що й позначилось на довготривалій ефективності композиції в цілому. Різний рівень захисних властивостей ЛІК на рослинній сировині, ймовірно,

зумовлений як кількісним, так і якісним складом екстракту.

Висновки

Прискореними випробуваннями за умов періодичної конденсації вологи підтверджено, що органічні речовини рослинного походження можна використовувати як складовий компонент летких інгібіторів корозії. Встановлено, що розроблені з екстрактами рослинної сировини композиції ЛІК мають кращі захисні властивості порівняно з відомим НДА. Слід очікувати, що на основі рослинної сировини можна одержувати ефективні антикорозійні композиції летких інгібіторів, які здатні захищати продукцію металургійної промисловості в агресивних умовах періодичної конденсації вологи щонайменше протягом 20 діб.

Із врахуванням обсягів сировинної бази та протикорозійної ефективності було встановлено, що перспективними видами рослинної сировини для створення промислової технології синтезу летких інгібіторів корозії є хміль, вичавки насіння ріпаку і винограду.

Досліджені композиції ЛІК з органічними сполуками рослинного походження мають покращені екологічні властивості та водночас забезпечують стабільну і ефективну захисну дію.

З метою створення промислової технології виготовлення ЛІК на основі багатотоннажних рослинних відходів подальші дослідження необхідно спрямувати на розробку і вдосконалення методів видалення та модифікації летких фракцій рослинної сировини, детального вивчення їх хімічного складу, фізико-хімічних властивостей та механізму дії стосовно чорних і кольорових металів.

О.Э. Чигиринец, В.И. Воробьева

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОТИВОКОРОЗИОННОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАСТИТЕЛЬНЫХ ЭКСТРАКТОВ

Определена противокоррозионная эффективность экстрактов различных видов растительного сырья, являющихся перспективным источником для создания нетоксичных ингибиторов коррозии, в том числе летучих. Показано, что разработанные на основе алифатического амина, гетероциклического азотсодержащего соединения, изо-

O.E. Chygyrynets, V.I. Vorobyova

RESEARCH INTO ANTICORROSION EFFICIENCY OF VEGETABLE EXTRACTS

This study suggests the anticorrosion protection of extracts of various types of vegetable resources. It is a promising source for developing nontoxic corrosion inhibitors, including volatile ones. We show that compositions of volatile corrosion inhibitors based on the aliphatic amine, heterocyclic nitrogen containing compounds, isopropanol vegetable ext-

пропанольных экстрактов растительного происхождения композиции летучих ингибиторов коррозии при их нанесении как из газовой фазы, так и контактным методом демонстрируют более высокие защитные свойства, чем известный нитрит дициклогексиламина, и обеспечивают антикоррозионную защиту углеродистой стали в условиях периодической конденсации влаги. Особенностью предложенных композиций на основе растительных экстрактов является то, что они эффективны как в начальный период коррозионных испытаний, так и на его последних стадиях.

racts at their application both from a gas phase as well as by a pin method demonstrate better protective properties than the known nitrite of dicyclohexylamine. They also provide the anticorrosion protection of carbon steel under the conditions of periodic condensation of moisture. Crucially, the proposed compositions based on vegetable extracts are effective both in the initial and last stages of corrosion tests.

1. Розенфельд И.Л., Персианцева В.П. Ингибиторы атмосферной коррозии. — М.: Наука, 1985. — 264 с.
2. Патент № 2169209, Россия, МПК C23F 11/02. Летучий ингибитор коррозии / В.А. Алферов, С.В. Хлебникова, В.В. Долгов. — Заявл. 27.04.2000; Опубл. 20.06.2001; Бюл. 17.
3. Чигиринец Е.Э. Новый порошковый преобразователь ржавчины на основе персиковой косточки // Пробл. коррозії та протикорозійного захисту конструкційних матеріалів: Спецвипуск журн. "Фізико-хімічна механіка матеріалів". — Львів: Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України. — 2002. — 2, № 3. — С. 659–663.
4. Ogyzji E.E. Ингибирование коррозии Al в кислых и щелочных средах экстрактом *Sansevieria trifasciata* // Corrosion Sci. — 2007. — 49, N 3. — P. 1527–1539.
5. Rajendran S., Ganga Sri V., Arosckiaselvi J. Corrosion inhibition by plant extracts // Bull. Electrochem. — 2005. — 21, N 9. — P. 367–377.
6. Чигиринець О.Е. Прокородований метал і як його захистити лакофарбовим покриттям // Сучасні проблеми металургії. Системні технології: Наук. пр. — Дніпропетровськ. — 2006. — 9. — С. 82–91.
7. Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. — М.: Металлургия, 1976. — 470 с.

Рекомендована Радою
хіміко-технологічного факультету
НТУУ "КПІ"

Надійшла до редакції
11 листопада 2010 року