

В. І. Воробйова, О. Е. Чигиринець, С. Ю. Ліпатов,
Е. О. Чигиринець

ВИЗНАЧЕННЯ ПРОТИКОРОЗІЙНОЇ ТРИВКОСТІ ПАРОФАЗНОГО ІНГІБІТОРУ В УМОВАХ ПЕРІОДИЧНОЇ КОНДЕНСАЦІЇ ВОЛОГИ

Оцінена протикорозійна ефективність екстракту шроту ріпаку як леткого інгібітору атмосферної корозії в залежності від часу формування захисної плівки на маловуглецевій сталі в умовах періодичної конденсації вологи.

На сьогоднішній день найбільш технологічним і ефективним методом протикорозійного захисту під час зберігання або транспортування металевих виробів є використання летких інгібіторів атмосферної корозії (ЛІАК). Завдяки достатньо високій пружності пари леткі інгібітори досягають межі поділу метал – повітря та, адсорбуючись на поверхні, забезпечують надійний захист металевих виробів. Важливою перевагою ЛІАК є їх технологічність, оскільки в умовах атмосферної корозії консервація ними зазвичай зводиться до внесення джерела інгібітору в упаковку з металовиробами, а розконсервація - до видалення пакувального матеріалу. Однак довгий час вважалося, що інтенсивна конденсація вологи всередині такого простору перешкоджає застосуванню ЛІАК через те, що викликані нею теплообмінні процеси призводять до локального зниження поверхневої концентрації ЛІАК та ініціювання процесу корозії. Існує кілька шляхів запобігання корозії, яка виникає в умовах інтенсивної конденсації вологи на металевих поверхнях. Один з них полягає у використанні ЛІАК, що утворюють з водою азеотропні суміші, але на сьогоднішній день такий спосіб не достатньо вивчений [1]. Інший шлях ефективного захисту металів від корозії в досить жорстких умовах полягає у використанні ЛІАК, здатних формувати на поверхні металу тонкі захисні шари, що міцно утримуються поверхнею металу та важко десорбуються у конденсовану на металевій поверхні вологу. Зазвичай, як ефективні парофазні інгібітори використовуються нітроти, хромати, фосфати, бензоати, нітробензоати, нітрофеноляти, нітрофталати, фосформістячі сполуки та ін. Однак підвищення вимог екологічної безпеки обмежує застосування багатьох з летких інгібіторів або їх сумішей. У той же час, розробка та впровадження спеціально синтезованих інгібіторів пов'язана з високою вартістю дрібносерійного випуску та складністю налагодження їх промислового виробництва. У зв'язку з цим актуальним є питання створення нових летких інгібіторів атмосферної корозії, що відрізняються не тільки простотою отримання та ефективністю інгібування в умовах періодичної конденсації вологи, але й екологічною безпекою.

На сьогодні для створення протикорозійних засобів перспективним є використання рослинної сировини, що вже є джерелом природно синтезованих органічних сполук, які відрізняються не тільки безпечністю, але й щорічною поновлюваністю та низькою собівартістю. Так, авторами було встановлено, що джерелом протикорозійно активних органічних сполук для створення ЛІАК можуть слугувати відходи, що утворюються при одержанні олії з насіння ріпаку (родина *Brassicaceae*). Показано, що ізопропанольний екстракт шроту ріпаку забезпечує ефективний протикорозійний захист сталі від атмосферної корозії (91% в умовах періодичної конденсації вологи протягом 21 доби за результатами гравіметричних випробувань) [2].

Відомо, що ефективність захисту металів леткими фракціями інгібуючих сполук залежить від багатьох факторів, зокрема швидкості процесу формування адсорбційної плівки з газопарової фази [3]. При цьому інгібуючі властивості утвореної плівки будуть залежати перш за все від хімічної природи складових композиції леткого інгібітору.

Оскільки встановлено [4], що газопарова фаза екстракту шроту ріпаку має багатокомпонентний склад, то очевидно, що й випаровування летких сполук ізопропанольного екстракту буде відбуватись в певній послідовності в залежності від фізико-хімічних властивостей його складових сполук. Ймовірно це, в свою чергу, буде позначатися й на захисних властивостях адсорбційної плівки, що формується на поверхні металу, в залежності від часу експозиції зразка в паровій фазі екстракту.

Тому доцільним є вивчення захисних властивостей адсорбційної плівки на поверхні металу в залежності від часу її формування. Для цього необхідним є дослідження зміни складу екстракту в процесі випаровування його летких сполук, що дозволить визначити компоненти, що вносять основний вклад в формування захисного шару.

У роботі досліджена протикорозійна ефективність екстракту шроту ріпаку, утвореного при його холодному віджимі. Для екстрагування хімічно активних речовин з рослинної сировини використали ізопропіловий спирт. Екстракт готували шляхом настоювання попередньо подрібненої рослинної сировини в ізопропіловому спирті протягом доби при співвідношенні тверда частина: екстрагент - 1:10.

Протикорозійну тривкість плівок, сформованих на поверхні металу, оцінювали електрохімічним методом поляризаційного опору, розробленого і модифікованого на кафедрі ТЕХВ НТУУ «КПІ» для випадку корозії в умовах конденсації вологи на поверхні металу [5]. Про динаміку процесу адсорбції захисної плівки летких речовин на поверхні металу судили за зміною електрохімічної поведінки металу, витриманого в парі летких сполук рослинної сировини. В якості модельного електроліту атмосферної корозії використали 1 н Na_2SO_4 . Поляризаційні електрохімічні дослідження проводили на установці, що включає потенціостат ПИ-50-1, програматор П-8 і мішалку ММ-5. В якості робочого електроду використовували зразок сталі марки Ст3 площею $0,385\text{cm}^2$, запресований в тефлон. Перед дослідженнями зразки Ст 3 зачищали наждачним папером різної зернистості (1/0,2/0,3/0), знежирювали та витримували в ексикаторі протягом 1 доби. Як електрод порівняння використовували сульфатно-закисний, а допоміжного - платиновий. Значення потенціалів перераховували за нормальною водневою шкалою. Оцінку інгібуючих властивостей захисних плівок проводили після 24, 48, 72 та 96 годин обробки зразка в паровій фазі екстракту шроту ріпаку в присутності однакової кількості інгібітору (у співвідношенні 1мл інгібітору на 100 мл замкнутого об'єму).

Ідентифікацію органічних сполук екстракту шроту ріпаку проводили методом ІЧ – спектроскопії [6]. Для досліджень були взяті свіжо приготовані ізопропанольні екстракти, а також екстракти після витримки протягом 2 і 4 діб на відкритому повітрі за температури 25°C . Для природного випаровування об'єм екстракту становив 10 мл, площа дзеркала поверхні випаровування - 1cm^2 .

Аналіз поляризаційних кривих (рис. 1.) показав, що досліджуваний екстракт шроту ріпаку є летким інгібітором корозії, який гальмує як катодну, так і анодну реакції корозійного процесу, а оптимальним та достатнім часом для формування захисної плівки на поверхні металу є попередня обробка зразка протягом 48 годин в паровій фазі екстракту шроту ріпаку.

Так, анодна крива у розчині 1 н Na_2SO_4 також має вигляд, типовий для металів, що схильні до пасивації (рис.1). Безструмовий (стаціонарний) потенціал ($E_{\text{ст}}$) сталі у фоновому розчині становить $E_{\text{ст}} \approx -0,39$ В. Критична густина струму пасивації ($i_{\text{кр}}$) становить $i_{\text{кр}} \approx 0,13$ A/cm^2 . Однак на катодній кривій не чітко виражена ділянка, що відповідає граничному дифузійному струму.

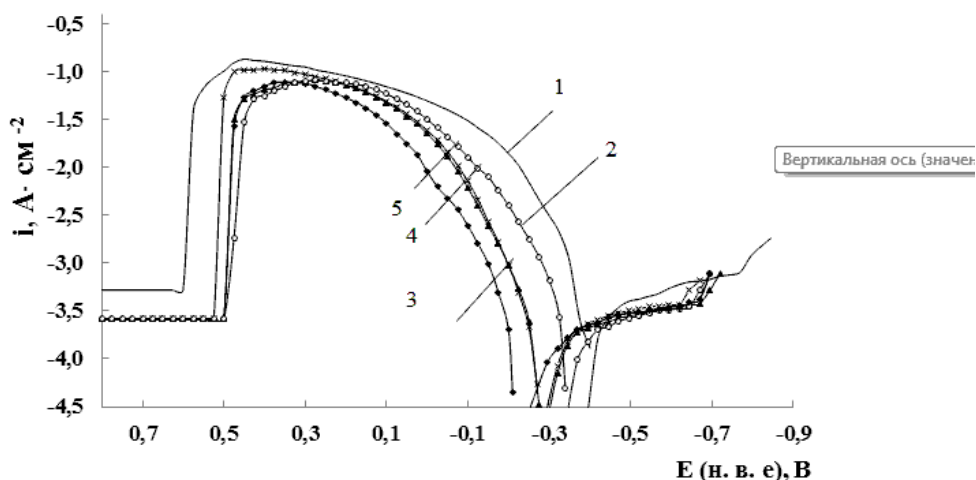


Рис. 1. Катодні і анодні поляризаційні криві сталі в розчині 1 н Na_2SO_4 без (1) і з плівкою, отриманою після формування 24, 48, 72, 96, годин (2 – 5) в паровій фазі ізопропанольного екстракту шроту ріпаку.

Аналіз поляризаційних кривих показав, що обробка металу леткими сполуками екстракту вже після 24 годин сприяє зсуву безструмового потенціалу в бік позитивних значень ($E_{\text{ст}} \approx -0,275$ В) та гальмуванню корозійного процесу. При цьому зменшується критичний струм пасивації сталі до $i_{\text{кр}} \approx 0,105$ $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Критичний струм розчинення при анодній поляризації знижується в 1,26 рази.

При збільшенні часу обробки металу леткими сполуками екстракту до 48 годин спостерігається збільшення поляризованості електроду та максимальне збільшення інгібуючої ефективності. Так, величина анодної поляризації сталі при $i=0,00021$ $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ становить 0,14 В, величина катодної поляризації сягає -0,073 В. Зниження критичного струму розчинення при анодній поляризації відбувається в 1,77 рази. Хоча на катодних поляризаційних кривих час формування захисної плівки в більшій мірі впливає на процес іонізації кисню, а не на значення дифузійного струму, тим не менш останній знижується. Поряд з цим, саме обробка зразка летким інгібітором протягом 48 годин призводить до зсуву потенціалу повної пасивації в бік позитивних значень, що сприяє розширенню інтервалу потенціалів пасивного стану сталі.

З подальшим збільшенням терміну витримки сталі в парі летких речовин екстракту до 72 та 96 годин протикорозійна ефективність дещо зменшується. Величини анодної та катодної поляризованості сталі при вище зазначеній густині струму також дещо знижується та складають для анодних поляризаційних кривих $\approx 0,12$ та 0,11 В, для катодних 0,052 В та 0,005 В, що свідчить про незначне зменшення швидкості гальмування корозійного процесу. На катодних кривих при збільшенні часу обробки інгібітором спостерігається незначне зниження дифузійного струму. Отже аналіз поляризаційних кривих свідчить, що залежність фізико-хімічних властивостей плівок, утворених на поверхні сталі протягом

різного часу витримки в парі летких фракцій шроту ріпаку, носить екстремальний характер.

Аналогічно екстремальний характер залежності захисних властивостей плівки на поверхні металу з максимумом інгібуючої ефективності після 48 годин обробки зразка ЛІАК підтверджується методом поляризаційного опору в умовах періодичної конденсації вологи на поверхні металу (рис.2).

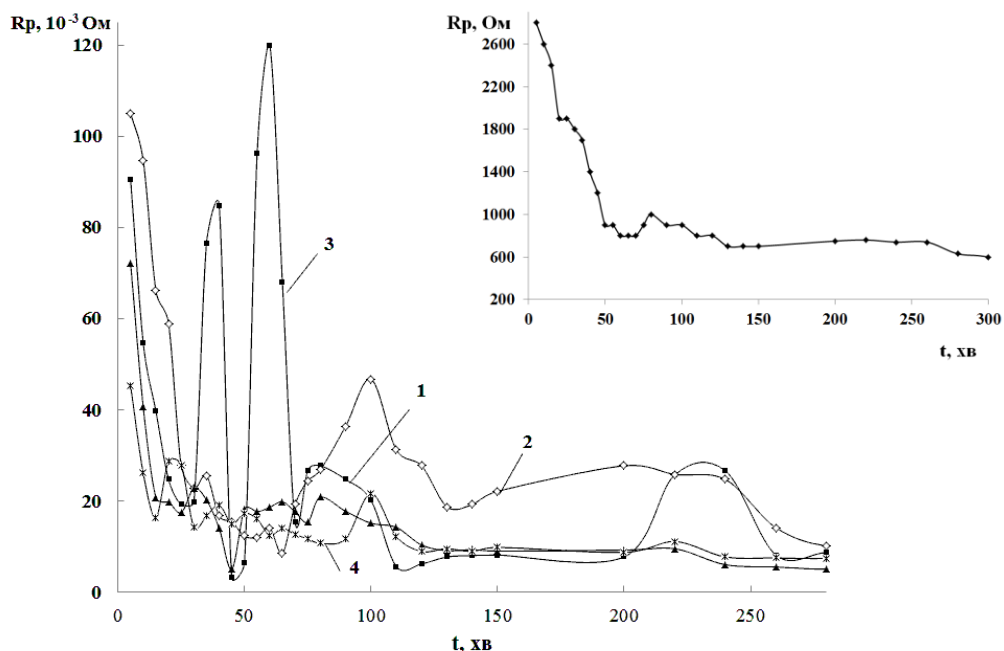


Рис. 2. Зміна поляризаційного опору в часі в умовах конденсації вологи а) на вихідній металевій поверхні, б) на датчиках оброблених екстрактом шроту ріпаку після формування 1 - 24, 2 - 48, 3 - 72, 4 - 96 годин в паровій фазі ізопропанольного екстракту шроту ріпаку

При утворенні безпосередньо на датчику плівки конденсованої вологи різке зниження R_p і, відповідно збільшення швидкості корозії, відбувається в перші години конденсації вологи. Відомо, що на поверхні технічних металів здебільшого спостерігається краплинна конденсація [7]. Так, у випробуваннях на незахищеній поверхні сталі 20 при вологості близької до 100 % зафіксована переважно краплинна або змішана конденсація. У всіх випадках продукти корозії розподілялися на поверхні датчика нерівномірно, у вигляді плям бурого кольору і знаходилися, як правило, під краплями вологи. При високій вологості площа осередків корозії складала від 50 до 100 % загальної площі поверхні датчика, а стабільні миттєві значення R_p коливалися від 2600 до 700 Ohm і встановлювалися через 90 – 110 хвилин вимірювань.

Як видно з графіків залежності поляризаційного опору від часу, на датчиках після обробки ЛІАК початкові значення R_p вищі, ніж на вихідній металевій поверхні, і залежать від часу формування захисної плівки, що ймовірно, впливає й на властивості захисного шару. Одержані характеристики $R_p - t$ для покриттів, отриманих на поверхні із парової фази, в незалежності від часу попередньої обробки мають певні коливання, що, вірогідно, пов'язано з поруватістю та нерівномірністю адсорбційного шару. Конденсація на оброблених

датчиках ЛІАК також переважно змішана або краплинна. Рівень корозійного ураження, визначений візуально, значно менший порівняно з вихідною поверхнею і складав в середньому від 10 до 20% після 24, 72 та 96 годин попередньої обробки зразка із парової фази екстракту шроту ріпаку і не більше 6 % загальної площі відповідно після 48 годин обробки.

Про захисну здатність отриманих плівок ЛІАК можна судити за більш високими значеннями поляризаційного опору і, відповідно, низькою швидкістю корозії за період випробувань. Аналіз результатів свідчить, що найвищу тривкість мала плівка, отримана за 48 годин процесу адсорбції летких сполук із екстракту шроту ріпаку (крива 3). Миттєві значення R_p на цьому покритті за перших 30 хвилин були в межах 2500 Ом і незначно зменшувалися з часом. Очевидно, що сформована плівка, є більш суцільною та має меншу поруватість, з чим і пов'язана її висока захисна властивість. Після обробки сталі інгібітором протягом 24, 72, та 96 годин, за перші 2-3 години вимірювань миттєві значення R_p мали більші коливання, що свідчить про більшу поруватість та меншу захисну здатність цих покриттів.

Отже, результати наведених досліджень свідчать, що збільшення часу обробки металу леткими сполуками екстракту до 48 годин призводить до максимальної інгібуючої ефективності, що вказує на насичення поверхні інгібітором і встановлення найбільш міцного зв'язку між інгібітором і металом. Таку зміну можна пояснити з позиції того, що адсорбційні плівки летких інгібіторів, як правило, є багатшаровими [8]. Тому зміна її фізико-хімічних властивостей може бути обумовлена конкуруючим характером процесу адсорбції різних компонентів екстрактивної частини, що призводить до десорбції деяких сполук з поверхні.

До того ж авторами [4] в більш ранніх дослідженнях було встановлено, що екстракт шроту ріпаку є сумішшю органічних сполук, серед яких домінують глікозиди (27% від усіх ідентифікованих летких сполук): сахароза, гуанозин, ксантозин; бузковий альдегід (12%), кетон - 3,5-диметоксиацтофенон (11%), стероїди (β і γ -ситостерол, кампестерол та інші), а також насичені і ненасичені жирні кислоти (34%), представлені пальмітиною, олеїною, лінолевою і оцтовою кислотами. Тому доцільним було дослідження зміни складу екстракту в процесі випаровування його летких сполук для встановлення компонентів, що вносять основний вклад в інгібуючу ефективність саме після 48 годин формування адсорбційної плівки.

Так, методом ІЧ - спектроскопії були досліджені свіжо приготовлений ізопропанольний екстракт, екстракт після 2 діб випаровування, а також нелеткий залишок, утворений в природних умовах після 4 діб випаровування (рис.3).

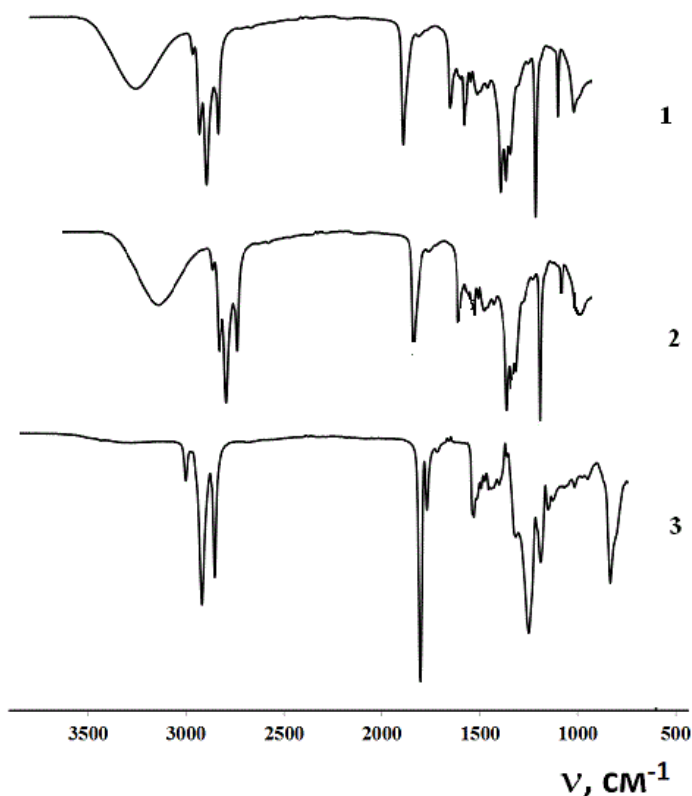


Рис. 3. ІЧ- спектри ізопропанольного екстракту шроту ріпаку
 1 – свіжо приготовлений екстракт шроту ріпаку; 2, 3 – екстракт шроту ріпаку після 48 та 96
 годин випаровування

Для свіжо приготовленого екстракту шроту ріпаку характерні смуги поглинання в області $2800 - 3000 \text{ cm}^{-1}$, що, мабуть, свідчить про присутність міжмолекулярного водневого зв'язку.

Також на спектрі присутні характерні смуги поглинання в області $690 - 900 \text{ cm}^{-1}$, які відносяться до коливань ароматичного заміщення (деформаційні коливання зв'язку C-H, а також деформаційні коливання $1200-1300 \text{ cm}^{-1}$, що відповідають спиртовим групам). Це, ймовірно, свідчить про присутність в екстракті ріпаку гуанозина та ксантозина. Смуги поглинання в області $800 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ відповідають деформаційним коливанням зв'язку $\delta (= \text{CH}_2)$.

Так само смуги поглинання в області $1600 - 1750 \text{ cm}^{-1}$ відносяться до валентних коливань карбонільної групи кетонів, коливань ароматичного кільця, а також вільних і пов'язаних карбоксильних груп, що свідчить про присутність цих сполук у досліджуваному екстракті і співпадає з даними газової хромато-мас-спектрометрії [4]. Смугу при 1160 cm^{-1} можна віднести до деформаційних коливань спиртових гідроксидів, що підтверджує присутність в екстракті стероїдів, що відносяться до тетрациклічних спиртів.

Поглинання $\nu (\text{COO}-)$ карбонових кислот лежить в тій же спектральній області, що і у альдегідів. Однак кислоти в досліджуваному екстракті можна ідентифікувати за більшої інтенсивності смуги $\nu \text{ C=O}$ ($\nu \sim 1500$). Крім того, в карбонових кислотах проявляється інтенсивне поглинання $\nu (\text{O-H})$ і $\nu (\text{C-O})$ в області $1420-1200 \text{ cm}^{-1}$. Як відомо, через високу поверхневу активність карбонових кислот, що обумовлено дифільністю їх будови, вони здатні

адсорбуватися на поверхні. Крім того, наявність подвійного зв'язку робить молекулу ще більш реакційно здатною.

Очевидно що, механізм адсорбції буде значно складніший, ніж у випадку фізичної адсорбції, що обумовлено високою реакційною здатністю вихідних сполук. Зважаючи на високу донорно-акцепторну здатність більшості речовин, вони можуть реагувати між собою і з молекулами розчинника (екстрагента). Враховуючи вищесказане, на ІЧ - спектрах після 4-х діб спостерігається значне посилення інтенсивності коливань в області $1700-1750\text{ см}^{-1}$, що не можна однозначно віднести до решти альдегідів і кислот в сухому залишку, а скоріше до часткових продуктів їх взаємодії і ароматичних стероїдів, які, як відомо, нелеткі.

Оскільки кисень карбоксильних груп має досить високу спорідненість до металевої поверхні (більшості перехідних металів), зокрема виступає у вигляді донорного атому при комплексоутворенні, то, безумовно, сполуки, що містять СОО- групи, здатні адсорбуватися на поверхні металу за допомогою не тільки ван-дер-ваальсових взаємодій, але і донорно-акцепторних зв'язків.

Як видно із спектрів, випаровування протягом 2 діб ізопропанольного екстракту призводить, хоча і не до суттєвого, але помітного розходження компонентного складу в порівнянні зі свіжо приготвленим. Малоінтенсивна смуга поглинання при 1610 см^{-1} свідчить про наявність в зразку меншої кількості сполук, що містять в молекулі бензолне кільце. Отже, можна очікувати, що після 48 годин випаровування бузковий альдегід, що міститься в екстракті в значній кількості перейшов у парову фазу. Менш інтенсивні смуги поглинання в області $690-900\text{ см}^{-1}$, які відносяться до коливань ароматичного заміщення (деформаційні коливання зв'язку С-Н, а також деформаційні коливання $1200-1300\text{ см}^{-1}$, які відповідають спиртовим групам, дають змогу очікувати, що молекули гуанозина та ксантозина перейшли в летку фазу. Відносна незмінність інтенсивності поглинання $\nu(\text{O-H})$ і $\nu(\text{C-O})$ в області $1420-1200\text{ см}^{-1}$ вказує все ж на значну кількість карбонових кислот в екстракті шроту ріпаку. Отже, можна очікувати, що випаровування карбонових кислот відбувається приблизно через 72 годин.

Таким чином, при випаровуванні екстракту шроту ріпаку в природних умовах протягом 96 діб більша частина екстракту випаровується, що знаходить своє відображення в ІЧ-спектрах. Нелеткий осад, що залишився, являє собою маслянисто в'язку рідину, і становить 2-3% від початкової маси екстракту. Дослідження складу нелеткого залишку екстракту показало, що в ньому присутні деякі спирти і ароматичні сполуки, включаючи стероїди.

Крім того, саме після 72-96 годин експозиції металу в ізопропанольному екстракті шроту ріпаку, як показують дослідження, закінчується і формування адсорбційної плівки на його поверхні, на що вказує відносна стабільність інгібуючої ефективності. При цьому більш тривала витримка (48 годин і більше) зразків у парі екстракту до підвищення інгібуючих властивостей не призводить.

Отже, на основі електрохімічних методів дослідження та ІЧ – спектроскопії можна свідчити, що основний внесок в інгібуючу ефективність екстракту шроту після 48 годин формування захисного шару, вірогідно, вносять бузковий альдегід, кетон 3,5 – диметоксиацетофенон, а також гуанозин та ксантозин. При цьому подовження часу формування адсорбційного шару до 72 та 96 годин призводить до деякого зниження захисної здатності плівки, ймовірно, пов'язано з конкуруючим характером адсорбції сполук екстракту.

Висновки

1. Екстракт шроту ріпаку забезпечує ефективний протикорозійний захист як леткий інгібітор атмосферної корозії в умовах періодичної вологи.

2. Встановлено, що залежність фізико-хімічних властивостей плівки, утвореної на поверхні сталі протягом різного часу витримки в парі летких фракцій шроту ріпаку, носить екстремальний характер з максимумом інгібуючої ефективності після 48 годин обробки ЛІАК.

3. Максимальну інгібуючу ефективність екстракту шроту після 48 годин формування захисного шару забезпечують такі органічні сполуки екстракту, як бузковий альдегід, кетон 3,5 – диметоксиацетофенон, а також гуанозин та ксантозин.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Андреев Н. Н. Физико-химические аспекты действия летучих ингибиторов коррозии металлов / Н. Н. Андреев, Ю. И. Кузнецов // Успехи химии. – 2005. – Т. 74, № 8. – С. 755–767.
2. Чигиринець О. Е. Визначення протикорозійної ефективності рослинних екстрактів / О. Е. Чигиринець, В. І. Воробйова // Наукові вісті «КПІ». – 2010. – № 6. – С. 152–155.
3. Андреев Н. Н. О защите стали от коррозии растворами летучих ингибиторов / Н. Н. Андреев, Ю. И. Кузнецов, Т. В. Федотова // Защита металлов. – 2001. – Т. 37, № 1. – С. 5–13.
4. Воробйова В. І., Чигиринець О. Е. // Матеріали 1 Всеукраїнської наукової конференції студентів, магістрів, аспірантів та молодих вчених “Екологія, неоекологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування”, Харків, 29 листоп. – 1 груд. 2012 р. – Х., 2012. - С. 140-141.
5. Білоусова Н. А. Експресна методика визначення протикорозійної тривкості пасивних покриттів в умовах конденсації вологи / Н. А. Білоусова, К. П. Антрощенко, Ю. С. Герасименко // Проблеми корозії та протикорозійного захисту конструкційних матеріалів. Спец. вип. – 2008. -№ 6, т. 2. – С. 685-689.
6. Горшов В. С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ / В. С. Горшов, В. В. Тимашев, В. Г. Савельев. – М. : Металлургия, 1981. – 333 с.
7. Розенфельд И. Л. Атмосферная коррозия металлов / Розенфельд И. Л. – М. : Изд-во АН СССР, 1960. – 372 с.
8. Da-quan Zhang. Volatile corrosion inhibitor film formation on carbon steel surface and its inhibition effect on the atmospheric corrosion of carbon steel / Da-quan Zhang, Zhong-xun An, Qing-yi Pan, Li-xin Gao, Guo-ding Zhou // Applied Surface Science. – 2006. – Т. 253. – С. 1343–1348.