

УДК 541.13:541.183:541.138

А.А. Кітук, Є.Д. Рубльова, Н.Г. Банник, К.М. Щербакова, В.В. Малая

ІМПЕДАНСОМЕТРИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ДОБАВОК ВОДИ НА ШВИДКІСТЬ КОРОЗІЇ НИЗЬКОВУГЛЕЦЕВОЇ СТАЛІ У НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОМУ ЕВТЕКТИЧНОМУ РОЗЧИННИКУ ETHALINE

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро

Методом вимірювання електродного імпедансу досліджено вплив води на швидкість корозії низьковуглецевої сталі у низькотемпературному евтектичному розчиннику Ethaline. Отримані кількісні характеристики процесу корозійного руйнування металевих зразків, встановлені особливості протікання цього процесу та висвітлено його механізм шляхом підбору еквівалентної електричної схеми. Показано, що зі збільшенням вмісту води у цій іонній рідині спостерігається помітне підвищення швидкості корозії. Виявлено, що зростання корозійної активності суміші Ethaline з появою води у її складі пов'язаний, насамперед, зі зміною фізико-хімічних властивостей даної суміші. Продемонстровано, що зі збільшенням кількості води у досліджуваній іонній рідині відбувається зменшення густини та в'язкості. Подібні зміни фізико-хімічних параметрів можуть бути результатом руйнування водневих зв'язків, наявних між компонентами суміші, що в свою чергу приводить до збільшення швидкості доставки деполяризатора до поверхні кородуючих зразків і, як наслідок, до пришвидшення корозії.

Ключові слова: корозія, імпеданс, іонна рідина, низькотемпературний евтектичний розчинник, низьковуглецева сталь.

Вступ

Значний інтерес до низькотемпературних евтектичних розчинників (DESs – deep eutectic solvents) обумовлений їх численними перевагами перед «традиційними» органічними та неорганічними розчинниками. DESs екологічно безпечні, дешеві, прості у синтезі, зручні у використанні та при транспортуванні, можуть бути застосовані у найрізноманітніших галузях науки і техніки [1–3]. За своєю природою DESs – це рідкі евтектичні суміші, що характеризуються надзвичайно низькими температурами кристалізації. Евтектична суміш *Ethaline* є однією з найрозповсюдженіших DES: вона використовується як основа електролітів для одержання гальванічних осадів хрому, нікелю, цинку, міді, олова, різноманітних сплавів і композитів [4–10]. Проте для успішного застосування зазначеної DES важливою задачею є накопичення та узагальнення інформації про корозійне поведіння суміші *Ethaline* стосовно конструкційних матеріалів [11–13].

Останнім часом велику увагу привернуло питання про використання електролітів на ос-

нові іонних рідин з додаванням певної кількості води [14,15]. Як зазначалось у літературних джерелах [13,15], поява води у складі DESs приводить до низки позитивних змін у властивостях цих розчинників: додавання навіть невеликої кількості води до евтектичної суміші сприяє суттєвому зниженню температури кристалізації [15], що значною мірою розширює температурний інтервал застосування DESs, також з появою води помітно зменшується в'язкість та густина розчинів [13].

Однак разом з позитивними змінами у властивостях DESs при введенні води слід очікувати і появу деяких негативних моментів на кшталт корозії конструкційних матеріалів обладнання, що буде знаходитись у безпосередньому контакті з водовмісними розчинами. Питання встановлення впливу води у складі DESs на їх корозійну активність є слабкодослідженим і вельми актуальним, саме тому надана робота спрямована на розкриття особливостей корозійного процесу у низькотемпературних евтектичних розчинниках (на прикладі суміші *Ethaline*) з різним вмістом води.

Методика експерименту

Суміш *Ethaline* (суміш холіну хлориду (ChCl) з етиленгліколем (Etgl) у молярному співвідношенні 1 до 2, відповідно) готували шляхом змішування компонентів при температурі 75°C до утворення гомогенної безбарвної рідини. Для термостатування застосовували термостат FlüssigkeitsthermostateBaureihe U/UH8 ($\pm 0,01^\circ\text{C}$). Після 24 годин термостатування рідини відфільтровували під вакуумом через фільтр Шотта.

Одержану іонну рідину у подальшому використовували для приготування серії розчинів *Ethaline*, що містили різну кількість води від 10 до 90 об.%. Усі розчини готували безпосередньо перед виконанням експерименту, беручи до уваги гігроскопічність розчинника *Ethaline*.

Імпедансометричні дослідження процесу корозії сталі у *Ethaline* виконували з використанням потенціостата Potentiostat/Galvanostat/ZRAReference 3000 (Gamry Instruments, Inc.) і відповідного програмного забезпечення у триелектродній скляній термостатованій комірці (температура дорівнювала 298 K). Робочим електродом слугувала сталевая пластина (марка сталі Ст3пс) з площею поверхні 2 см², у якості електрода порівняння використовували срібний дріт, допоміжного – графітовий електрод з високорозвиненою поверхнею. Робочий електрод перед виконанням експерименту ретельно готували наступним чином: обробляли електрод шліфувальним папером, знежирювали поверхню електрода, промивали дистильованою водою, висушували фільтрувальним папером. Для кожного нового експерименту використовували новий сталевий зразок, умови підготовки для усіх електродів були однакові.

Годографи імпедансу отримували за стаціонарного потенціалу. Використаний діапазон частот змінного струму від 10⁻² до 10⁵ Гц, амплітуда коливань сягала 5 мВ. Підбір еквівалентних схем і розрахунок їх параметрів проводили з використанням програми Gamry Elchem Analyst методом Levenberg-Marquardt Method.

Густина досліджуваних DESs (ρ) визначали пікнометричним методом (об'єм пікнометра 5 мл), та розраховували за формулою

$$\rho = \frac{m_{\text{IP}} - m_0}{m_{\text{H}_2\text{O}} - m_0}, \quad (1)$$

де m_0 – маса порожнього пікнометра; $m_{\text{H}_2\text{O}}$ – маса пікнометра, заповненого дистильованою

водою до заданого рівня; m_{IP} – маса пікнометра, заповненого досліджуваною рідиною до заданого рівня.

Динамічну в'язкість (η) DESs визначали методом капілярного витікання з використанням скляного термостатованого віскозиметра ВПЖ-3. В'язкість розраховували за формулою

$$\eta = K \cdot \rho \cdot \tau, \quad (2)$$

де K – стала для даного віскозиметра; ρ – густина досліджуваної рідини; τ – час витікання рідини з вимірювального резервуара.

Опір сумішей *Ethaline* з різним вмістом води визначали за допомогою реохордного містка Кольрауша Р-38 (частота змінного струму 510 Гц). Для визначення питомої електропровідності розчинів (χ) встановлювали сталу комірку (К), для цього використовували розчин КСІ з концентрацією 0,02 н. Розрахунок питомої електропровідності розчину виконували за рівнянням:

$$\chi = \frac{K}{R}, \quad (3)$$

де R – опір досліджуваного розчину у даній комірці.

Усі експерименти виконували за умов природної аерації DESs.

Результати та їх обговорення

Імпедансометричний метод дослідження процесу корозії дозволяє не лише отримати кількісні характеристики процесу коррозійного руйнування дослідних зразків, а ще й встановити особливості протікання цього процесу, висвітлити механізм шляхом підбору еквівалентної електричної схеми, що достовірно моделює дослідну систему.

Годографи імпедансу, що були одержані для сталевих зразків марки Ст3пс у розчинах *Ethaline* з різним вмістом води, наведені на рис. 1. Як видно з наданих результатів, на годографах імпедансу спостерігаються дещо приплюснуті півкола різного радіуса. Викривлення форми кола робить неможливим використання для моделювання цієї системи простої схеми Ершлера-Рендлса, що включає опір розчинника, опір електрохімічного процесу та ємність подвійного електричного шару (ПЕШ) на межі поділу електрод/розчинник. Як правило, подібне викривлення кола пов'язують, у першу чергу, з шорсткістю поверхні електрода і замість параметра ємності у еквівалентній схемі використовують елемент сталої фази, що дозволяє враховувати не-

однорідність поверхні електрода.

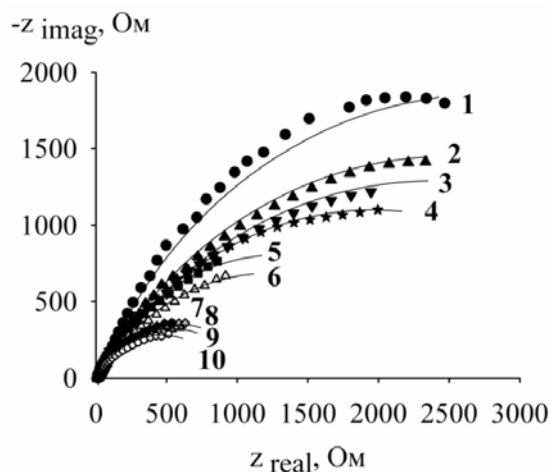


Рис. 1. Годографи імпедансу, що одержані для сталевих зразків марки Ст3пс у розчинах *Ethaline* з різним вмістом води, об. %: 1 – 0; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 30; 5 – 40; 6 – 50; 7 – 60; 8 – 70; 9 – 80; 10 – 90

З рис. 1 видно, що поява води у складі евтектичної суміші *Ethaline* та збільшення її кількості приводить до помітних змін у годографі імпедансу. Навіть невелика кількість води (10 об. % H_2O) у дослідному розчиннику сприяє суттєвому зменшенню радіуса півкола, а при переході фактично до водного розчину (90 об. % H_2O) величина радіуса зменшується майже на порядок.

Одержані годографи імпедансу можна описати електричною еквівалентною схемою, що наведена на рис. 2, де R_{sol} відповідає опору розчину, R_{corr} – опору корозійного процесу, CPE – елементу сталі фази. Значення R_{sol} визначається за положенням півкола у спектрі, R_{corr} за його радіусом. Таким чином, з рис. 1 можна зробити висновок, що з появою води у евтектичній суміші *Ethaline* опір корозійного процесу зменшується у порівнянні з неводним розчинником, а швидкість корозії збільшується. Зі збільшенням вмісту води у *Ethaline* опір корозії продовжує зменшуватись, тобто розчин стає все більш корозійно агресивним стосовно низьковуглецевої сталі.

З наведених у таблиці даних видно, що з появою води у *Ethaline* та зі збільшенням її кількості спостерігаються зміни електричного опору розчинника, тобто зміни у електропровідності. При зростанні вмісту води від 10 об. % до 50 об. % опір розчинника зменшується, а подаль-

ше збільшення кількості води від 50 об. % до 90 об. % приводить до певного збільшення електричного опору водовмісної суміші *Ethaline*.

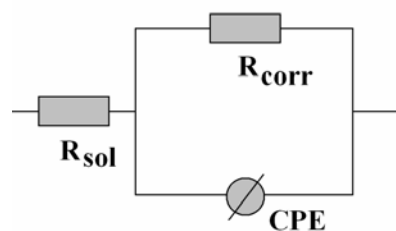


Рис. 2. Електрична еквівалентна схема системи сталевий електрод марки Ст3пс/евтектична суміш *Ethaline*

Опір процесу корозії зі зростанням вмісту води у DES зменшується, що свідчить про прискорення процесу корозійного руйнування сталевих зразків.

Як відмічалось у попередній роботі [13], у розчинах DES на основі холін хлориду відбувається пітингова корозія низьковуглецевої сталі, що є звичайним для середовищ багатих на хлорид аніони. Утворення пітингу приводить до змін у поверхні електрода: вона стає більш неоднорідною, що має наслідком зменшення параметра n (таблиця). Збільшення неоднорідності поверхні веде до зростання її ефективної площі та зростання ємності ПЕШ (дивись значення C у таблиці).

Параметри електричної схеми заміщення системи сталевий зразок/розчин *Ethaline* з різним вмістом води (від 0 до 90 об. %)

φH_2O , %	R_{sol} , Ом	R_{corr} , Ом	CPE	
			C , $\Phi \cdot c^{-n}$	n
0	22,33	5589	$32,48 \cdot 10^{-6}$	0,751
10	15,68	4991	$258,6 \cdot 10^{-6}$	0,738
20	13,83	4735	$520,0 \cdot 10^{-6}$	0,726
30	11,13	3902	$726,0 \cdot 10^{-6}$	0,714
40	6,72	3216	$1,144 \cdot 10^{-3}$	0,705
50	5,24	2486	$1,151 \cdot 10^{-3}$	0,691
60	5,56	1699	$1,501 \cdot 10^{-3}$	0,685
70	5,85	1276	$1,550 \cdot 10^{-3}$	0,682
80	6,38	1056	$1,660 \cdot 10^{-3}$	0,670
90	8,41	914	$1,760 \cdot 10^{-3}$	0,665

Примітка: $S_{електрода} = 2 \text{ см}^2$.

Корозійний процес руйнування низьковуглецевої сталі у низькотемпературному евтектичному розчиннику *Ethaline* відбувається з кис-

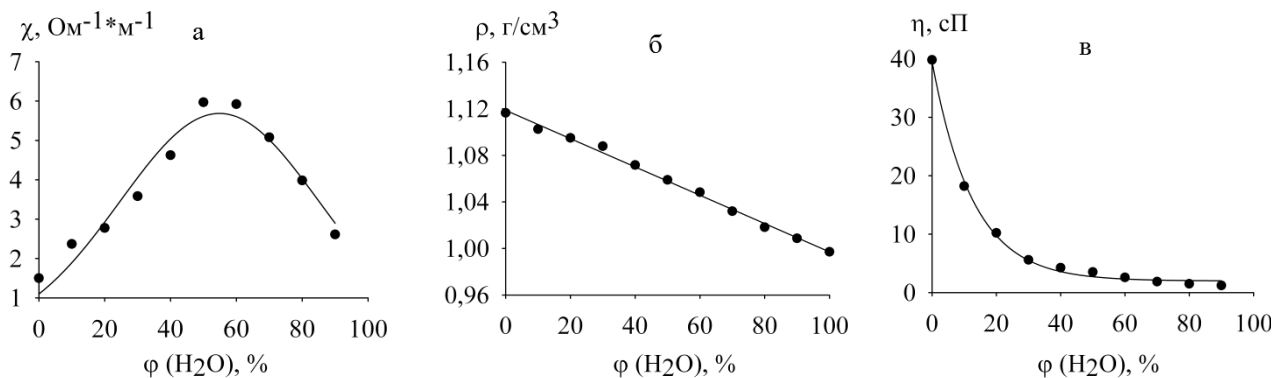


Рис. 3. Вплив вмісту води на питому електропровідність (а), густину (б) та в'язкість (в) розчинів *Ethaline*

невою деполяризацією і швидкість цього процесу лімітує стадія доставки деполяризатора до поверхні кородуючого зразка [13].

З отриманих даних випливає, що поява та збільшення кількості води у складі суміші *Ethaline* спричиняє зміни у фізико-хімічних властивостях цієї іонної рідини (рис. 3).

Екстремальна залежність зміни опору системи від концентрації води у її складі, що ми спостерігали з результатів імпедансних дослідів, підтверджується і при безпосередніх вимірюваннях електропровідності *Ethaline* з різним вмістом води (рис. 3,а). Напевне, поява невеликої кількості води у складі *Ethaline* приводить до зменшення в'язкості розчинника та збільшення рухливості часток, що беруть участь у перенесенні електричного струму, електропровідність розчину при цьому збільшується. Подальше збільшення кількості води у *Ethaline* веде фактично до зменшення концентрації переносників струму, електропровідність при цьому поступово зменшується. Крім того, не виключено, що за певної концентрації води у дослідному розчиннику відбувається зміна механізму перенесення заряду з «діркового» на «дифузійно-міграційний» [10].

Зі збільшенням кількості води у суміші *Ethaline* також спостерігається лінійне зменшення густини розчину (рис. 3,б) та достатньо різке зменшення його в'язкості (рис. 3,в). Подібні зміни фізико-хімічних параметрів можуть бути результатом руйнування водневих зв'язків, що були наявні між компонентами суміші і за рахунок яких було утворено евтектику.

Як видно з рис. 3,в, в'язкість розчину при введенні води у концентрації 90 об.% зменшується приблизно на порядок у порівнянні з «чистим» *Ethaline*. Унаслідок цього слід очікувати збільшення коефіцієнта дифузії розчиненого у результаті природної аерації *Ethaline* кисню та-

кож на порядок. Таким чином, можна зробити висновок, що зі збільшенням вмісту води у дослідному розчиннику відбувається зменшення в'язкості, що приводить до збільшення швидкості дифузії деполяризатора процесу корозії і це, у свою чергу, веде до прискорення корозійного руйнування сталевих зразків у водовмісних розчинах *Ethaline*. Відмітимо, що не виключено також збільшення розчинності кисню у *Ethaline* зі збільшенням кількості води у складі розчинника. На висвітлення цього питання буде спрямована наша наступна робота.

Висновки

Встановлено, що додавання води до *Ethaline* та збільшення її кількості приводить до суттєвого підвищення корозійної активності досліджуваної DES.

Показано, що збільшення швидкості корозії низьковуглецевої сталі у *Ethaline* при введенні води може бути обумовлено змінами у фізико-хімічних властивостях розчинника.

Виявлено, що зі збільшенням вмісту води у суміші *Ethaline* у результаті зменшення в'язкості помітно зростає коефіцієнт дифузії розчиненого у DES кисню і відповідно відбувається пришвидшення процесу корозії.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Nkuku C.A., LeSuer R.J. Electrochemistry in deep eutectic solvents // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2007. – Vol.111. – No. 46. – P.13271-13277.
2. Deep eutectic solvents (DESS) and their applications / E.L. Smith, A.P. Abbott, K.S. Ryder // *Chemical Reviews*. – 2014. – Vol.114. – No. 21. – P.11060-11082.
3. Natural deep eutectic solvents – solvents for the 21st century / A. Paiva, R. Craveiro, I. Aroso et al. // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. – 2014. – Vol.2. – No. 5. – P.1063-1071.

4. Abbott A.P., McKenzie K.J. Application of ionic liquids to the electrodeposition of metals // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2006. – Vol.8. – P.4265-2479.

5. *Electrodeposition* of zinc-tin alloys from deep eutectic solvents based on choline chloride / A.P. Abbott, G. Capper, K.J. McKenzie, K.S. Ryder // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2007. – Vol.599. – P.288-294.

6. *The use* of ionic liquids based on choline chloride for metal deposition: A green alternative? / K. Haerens, E. Matthejs, A. Chmielarz, B. Van der Bruggen // *Journal of Environmental Management*. – 2009. – Vol.90. – P.3245-3252.

7. *Electrodeposition* of copper composites from deep eutectic solvents based on choline chloride / Andrew P. Abbott, Khalid El Ttaib, Gero Frisch, Katy J. McKenzie, Karl S. Ryder // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2009. – Vol.11. – P.4269-4277.

8. Maharaja J., Raja M., Mohan S. Pulse electrodeposition of Cr–SWCNT composite from choline chloride based electrolyte // *Surface Engineering*. – 2014. – Vol.30. – No. 10. – P.722-727.

9. Li R., Chu Q., Liang J. Electrodeposition and characterization of Ni–SiC composite coatings from deep eutectic solvent // *RSC Advances*. – 2015. – Vol.5. – P.44933-44942.

10. Protsenko V.S., Bobrova L.S., Danilov F.I. Physicochemical properties of ionic liquids mixtures containing choline chloride, chromium (III) chloride and water: effects of temperature and water content // *Ionics*. – 2017. – Vol.23. – P.637-643.

11. *Corrosion* behaviour of ionic liquids / M. Uerdingen, C. Treber, M. Balsler, G. Schmitt, C. Werner. // *Green Chem*. – 2005. – Vol.7. – P.321-325.

12. AlHazzaa M., AlNashef I. Electrochemical corrosion behavior of steel, copper, and aluminum in selected ionic liquids // *Proceedings of the 7th Saudi Engineering Conference (Riyadh, Saudi Arabia, 2-5 December 2007)*. – Riyadh (Saudi Arabia), 2007. – P.193-204.

13. Фізико-хімічні властивості та корозійна активність низькотемпературних евтектичних сумішей Ethaline та Reline по відношенню до низьковуглецевої сталі / А.А. Кітик, Є.Д. Рубльова, О.О. Васильєва, Н.Г. Банник, К.С. Бурмістров // *Вопр. химии и хим. технологии*. – 2016. – № 5-6. – С.4-10.

14. *Effect* of water content on physicochemical properties and electrochemical behavior of ionic liquids containing choline chloride, ethylene glycol and hydrated nickel chloride / V.S. Protsenko, A.A. Kityk, D.A. Shaiderov, F.I. Danilov // *Journal of Molecular Liquids*. – 2015. – Vol.212. – P.716-722.

15. *Properties* and thermal behavior of natural deep eutectic solvents / R. Craveiro, I. Aroso, V. Flammia, T. Carvalho, M.T. Viciosa, M. Dionisio, S. Barreiros, R.L. Reis, A.R.C. Duarte, A. Paiva // *Journal of Molecular Liquids*. – 2016. – Vol.215. – P.534-540.

Надійшла до редакції 23.10.2017

ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE STUDY OF THE EFFECT OF WATER ADDITIVES ON THE RATE OF MILD STEEL CORROSION IN DEEP EUTECTIC SOLVENT ETHALINE

A.A. Kityk, Y.D. Rublova, N.G. Bannyk, K.M. Shcherbakova, V.V. Malaya

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

The effect of water on the corrosion rate of mild steel in deep eutectic solvent, Ethaline, was investigated by electrochemical impedance spectroscopy technique. Quantitative characteristics of the process of corrosive destruction of metallic samples have been obtained, the peculiarities of this process have been determined and its mechanism has been established by selecting an equivalent electrical circuit. It was shown that increasing of water content in this ionic liquid leads to an appreciable increase in the corrosion rate. It was stated that the growth of corrosion activity of Ethaline mixture can be associated with the appearance of water in its composition and it is chiefly connected with the changes of physicochemical properties of this mixture. With increasing the water content in the investigated liquid mixture, decreasing of viscosity and density are observed. These changes in physicochemical properties of Ethaline can be resulted from the destruction of hydrogen bonds, existing between the components of the mixture, that leads to an increase in depolarizer transport to the surface of the samples and, as a consequence, to the acceleration of the corrosion.

Keywords: corrosion; electrochemical impedance spectroscopy; ionic liquid; deep eutectic solvent; mild steel.

REFERENCES

1. Nkuku C.A., LeSuer R.J. Electrochemistry in deep eutectic solvents. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2007, vol. 111, pp. 13271-13277.

2. Smith E.L., Abbott A.P., Ryder K.S. Deep eutectic solvents (DESs) and their applications. *Chemical Reviews*, 2014, vol. 114, pp. 11060-11082.

3. Paiva A., Craveiro R., Aroso I., Martins M., Reis R.L., Duarte A.R.C. Natural deep eutectic solvents—solvents for the 21st century. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2014, vol. 2, pp. 1063-1071.

4. Abbott A.P., McKenzie K.J. Application of ionic liquids to the electrodeposition of metals. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2006, vol. 8, pp. 4265-2479.

5. Abbott A.P., Capper G., McKenzie K.J., Ryder K.S. Electrodeposition of zinc-tin alloys from deep eutectic solvents based on choline chloride. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2007, vol. 599, pp. 288-294.

6. Haerens K., Matthejs E., Chmielarz A., Van der Bruggen B. The use of ionic liquids based on choline chloride for metal deposition: A green alternative? *Journal of Environmental Management*, 2009, vol. 90, pp. 3245-3252.

7. Abbott A.P., Ttaib K.E., Frisch G., McKenzie K.J., Ryder K.S. Electrodeposition of copper composites from deep eutectic solvents based on choline chloride. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2009, vol. 11, pp. 4269-4277.

8. Maharaja J., Raja M., Mohan S. Pulse electrodeposition of Cr–SWCNT composite from choline chloride based electrolyte. *Surface Engineering*, 2014, vol. 30, pp. 722-727.

9. Li R., Chu Q., Liang J. Electrodeposition and characterization of Ni–SiC composite coatings from deep eutectic solvent. *RSC Advances*, 2015, vol. 5, pp. 44933-44942.

10. Protsenko V.S., Bobrova L.S., Danilov F.I. Physicochemical properties of ionic liquid mixtures containing choline chloride, chromium (III) chloride and water: effects of temperature and water content. *Ionics*, 2017, vol. 23, pp. 637-643.

11. Uerdingen M., Treber C., Balsler M., Schmitt G., Werner C. Corrosion behaviour of ionic liquids. *Green Chemistry*, 2005, vol. 7, pp. 321-325.

12. AlHazzaa M., AlNashef I., Electrochemical corrosion behavior of steel, copper, and aluminum in selected ionic liquids. *Proceedings of the 7th Saudi Engineering Conference*. Saudi Arabia, Riyadh, 2007, pp. 193-204.

13. Kityk A.A., Rublova Y.D., Vasil'eva E.A., Bannyk N.G., Burmistrov K.S. Fizyko-khimichni vlastyvoli ta koroziina aktyvnist' nyz'kotemperaturnykh evtekychnykh sumishei Ethaline i Reline po vidnoshenn'yu do nyz'kovugletsevoyi stali [Physicochemical properties and corrosion activity of deep eutectic solvents *ethaline* and *reline* towards mild steel]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2016, no. 5-6, pp. 4-10. (in Ukrainian).

14. Protsenko V.S., Kityk A.A., Shaiderov D.A., Danilov F.I. Effect of water content on physicochemical properties and electrochemical behavior of ionic liquids containing choline chloride, ethylene glycol and hydrated nickel chloride. *Journal of Molecular Liquids*, 2015, vol. 212, pp. 716-722.

15. Craveiro R., Aroso I., Flammia V., Carvalho T., Viciosa M.T., Dionisio M., Barreiros S., Reis R.L., Duarte A.R.C., Paiva A. Properties and thermal behavior of natural deep eutectic solvents. *Journal of Molecular Liquids*, 2016, vol. 215, pp. 534-540.