

УДК 620.197.3

DOI 10.36910/6775.24153966.2021.71.14

З.В. Слободян, Л.А. Маглатюк, Р.Б. Купович, Ю.Я. Максінко
Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів
КОРОЗІЙНО-ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ПОВЕДІНКА СТАЛІ 20
В ІНГІБОВАНИХ 5%-ИХ РОЗЧИНАХ ДЕЯКИХ КИСЛОТ

Показано, що екстракт шкаралупи горіха (Juglans regia L.) за концентрацій 1...3 г/л захищає від корозії сталь 20 у 5% розчинах хлоридної та лимонної кислот в діапазоні температур 298–333°K на 87% та 54% відповідно. Вища ефективність екстракту в HCl може бути результатом синергічного впливу хлорид-іону. Електрохімічні дослідження підтвердили відмінності у його захисній дії на сталь 20 в залежності від типу кислоти, хоча в обох кислотах екстракт шкаралупи горіха є інгібітором змішаної дії з переважанням гальмування анодної реакції.

Ключові слова: швидкість корозії, еко-інгібітори, ступінь захисту, густина струму, анодна реакція.

З.В. Слободян, Л.А. Маглатюк, Р.Б. Купович, Ю.Я. Максишко
КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СТАЛИ 20
В ИНГИБИРОВАННЫХ 5%-ЫХ РАСТВОРАХ НЕКОТОРЫХ КИСЛОТ

Показано, что экстракт скорлупы ореха (Juglans regia L.) при концентрациях 1...3 г/л защищает от коррозии сталь 20 в 5% растворах хлоридной и лимонной кислот в диапазоне температур 298–333°K на 87% и 54% соответственно. Более высокая эффективность экстракта в HCl может быть результатом синергического влияния хлорид-иона. Электрохимические исследования подтвердили отличия в его защитном действии на сталь 20 в зависимости от типа кислоты, хотя в обеих кислотах экстракт скорлупы ореха является ингибитором смешанного действия с преобладающим торможением анодной реакции.

Ключевые слова: скорость коррозии, эко-ингибиторы, степень защиты, плотность тока, анодная реакция.

Z.V. Slobodian, L.A. Mahlatiuk, R.B. Kupovich, Ju.Ya. Maksishko
CORROSION-ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR OF 20 STEEL
IN SOME INHIBITING 5% ACID SOLUTIONS

It has been shown that the extract of nut-shell (Juglans regia L.) in concentration 1...3 g/l protect 20 steel against corrosion in 5% hydrochloric and lemon acids in 298 – 333° K temperature diapason by 87% and 54% respectively. More highly efficiency of extract in HCl may be result of chlorid – ion synergetic influence. Electrochemical investigations confirmed the difference in its protective action in dependence of acid type, although extract of nut-shell in those acids is the inhibitor of mixed action with prevalence of inhibition of anodic reaction.

Key words: corrosion rate, eco-inhibitors, degree of protection, current density, anodic reaction.

Постановка проблеми. Різке погіршення екологічного стану довкілля, зокрема катастрофічне зменшення запасів питної води, забруднення рік, водойм, ґрунтів та атмосфери токсичними відходами, вимагає нагальної зміни підходів до виробництв, утилізації відходів та інш. Помітний негативний внесок у забруднення навколишнього середовища належить корозії. Звичайно, протикорозійні заходи (використання корозійнотривких матеріалів, захисних покриттів, інгібіторів корозії) значно покращують ситуацію. Однак, часто самі агенти захисту, наприклад інгібітори, покриття, інгібовані плівки містять небезпечні речовини. В зв'язку з тим, в останні десятиліття суттєво зріс інтерес до еко-безпечних протикорозійних матеріалів. Зокрема, отримання еко-інгібіторів (green inhibitors) з відновлюваних природних джерел є перспективним напрямком не лише з екологічної, але й з економічної точки зору.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Відчутно зросла кількість наукових досліджень та практичних розробок ефективних інгібіторів на базі перероблення рослинної сировини, в тому числі з відходів деревозаготівельної та переробної промисловостей, виноробної, харчової галузей народного господарства [1,2].

Особливістю таких інгібіторів є природня багатокомпонентність їх складу: це флавоноїди, каротени, диглюкозиди, нафтохінони, амінокислоти, стероїди, протеїни, поліфеноли та інш. [3]. Ефективність еко-інгібіторів є достатньо високою [4,5], зокрема, в

© З.В. Слободян, Л.А. Маглатюк, Р.Б. Купович, Ю.Я. Максінко

кислих середовищах. Аналіз літературних даних [6,7] та власних результатів [8,9] дозволяє стверджувати, що найвищі захисні властивості виявляють сполуки, що містять атоми нітрогену, кисню, сульфуру з їх неподільними парами електронів, ароматичні кільця, подвійні зв'язки. Саме це забезпечує їм можливість взаємодії з поверхнею металу шляхом фізичної або хімічної адсорбції. Зауважено, що адсорбційна здатність сполук, що є складовими рослинних екстрактів, залежить від типу гетероатомів у функціональних групах і зростає в ряду $O < N < S < P$.

Доступність сировини та відносна простота отримання рослинних екстрактів робить їх особливо привабливими в країнах Азії, Африки та Латинської Америки. Останні десятиліття українські дослідники, розробляючи еко-інгібітори, модифікатори іржі, пігменти використовували відходи олійної (шріт ріпака, соняшника), деревообробної (тирса, стружка, кора дуба, сосни) та інш. промисловостей [10].

Постановка завдань. Метою роботи було розширення сировинної бази для синтезу еко-інгібіторів, а саме, отримання екстракту з шкаралупи волоських горіхів (*Juglans regia* L.) та вивчення його протикорозійних властивостей стосовно сталі 20 у кислих середовищах.

Викладення основного матеріалу. Відомо, що отримання якісних екстрактів потребує попередньої підготовки вихідної сировини, бо концентрація активних компонентів у водній витяжці напряму залежить від ступеня подрібнення вихідного матеріалу.

Розроблена методика підготовки субстрату та отримання екстракту полягала в наступному. Вихідну сировину – шкаралупу горіха волоського висушували за температури 313°K, подрібнювали під пресом та у кульковому млині до дисперсності 80 меш (0,177мм). Екстракцію активних складових здійснювали дистильованою водою за температури 363°K впродовж 12 год. Розчин відстоювали, декантували, екстракт упарювали. Вихід кінцевого продукту становив 38..43%. Отриманий мастикоподібний концентрат коричневого кольору добре розчинний у воді та в хлоридній і лимонній кислотах.

Оцінку протикорозійних властивостей екстракту здійснювали гравіметричним методом [11] на дискових зразках із сталі 20 у стані постачання за температур 298, 313, 333°K. Корозійним середовищем слугували 5%-ні розчини хлоридної та лимонної кислот (х.ч.). Концентрації інгібітора становили 1, 2 та 3 г/л; час випроб – 2 год.

Швидкість корозії K_m (г/см²год) розраховували за формулою

$$K_m = (m_1 - m_2) / S \cdot \tau, \quad (1)$$

де m_1 – початкова вага зразка, г; m_2 – вага зразка після експозиції в корозивному середовищі та усунення продуктів корозії, г; S – загальна площа зразка, см²; τ – час експозиції зразка в корозивному середовищі, год.

Ступінь захисту (Z , %) розраховували за формулою

$$Z, \% = (K_m - K_i / K_m) \cdot 100\%, \quad (2)$$

де K_m і K_i – швидкість корозії в неінгібованому та інгібованому середовищах, відповідно.

Ефективність інгібіторного захисту оцінювали, розраховуючи коефіцієнт гальмування швидкості корозії γ :

$$\gamma = \frac{K_m}{K_{inh}} \quad K_m / K_i, \quad (3)$$

де K_m , K_i – швидкості корозії в неінгібованому та інгібованому середовищах, г/(см²·год);

Механізм захисної дії інгібітора досліджували на потенціостаті IPC-Pro з програмним забезпеченням. Робочим електродом слугував циліндричний зразок зі сталі 20, запресований у фторопласт, електродом порівняння – насичений хлорид-срібний, допоміжним – платиновий. Розгортка потенціалу становила 1 мВ/с. Струм корозії, константи Тафеля визначали з поляризаційних кривих графо-аналітичним способом.

Встановлено, що за концентрації екстракту горіхової шкаралупи 1 г/л швидкість корозії сталі 20 в обох розчинах помітно знижується (рис.1 *a, б*). Подальше збільшення концентрації екстракту до 2 та 3 г/л несуттєво підвищує його ступінь захисту. Захисна ефективність екстракту в 5% HCl за вказаних температур є помітно вищою, ніж у лимонній кислоті, що може бути результатом синергічного впливу хлорид-іону, який адсорбуючись на поверхні сталі, утворює перехідні містки, зв'язані з компонентами екстракту. Підвищення температури пришвидшує корозійний процес, як в неінгібованому так і в інгібованому середовищах. Однак максимальні ступені захисту та відповідно коефіцієнти гальмування спостерігались за температури 313°K ($Z = 87\%$ та $\gamma = 7,9$ у хлоридній кислоті супроти $Z = 54,5\%$ та $\gamma = 2,2$ – у лимонній). Така особливість, ймовірно, пов'язана з превалюванням саме за такої температури адсорбційних процесів над десорбційними.

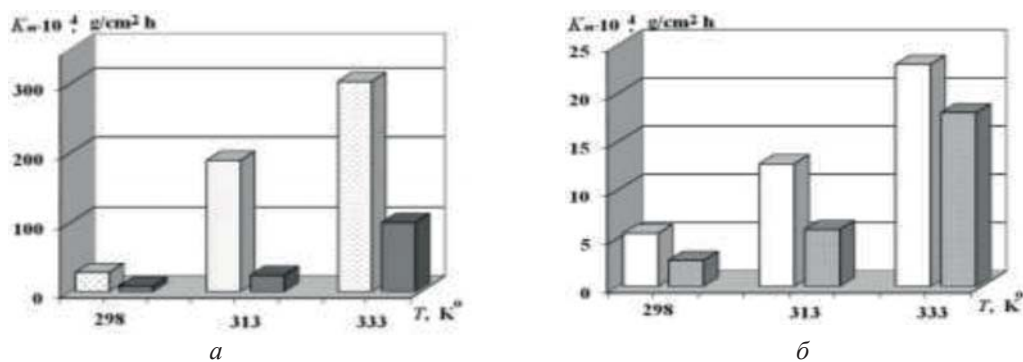


Рис. 1. Вплив екстракту горіхової шкаралупи (1 г/л) на швидкість корозії сталі 20 у 5%-их розчинах хлоридної (*a*) та лимонної (*б*) кислот за температур 298, 313, 333°K.

Електрохімічні дослідження підтвердили відмінності у поведінці екстракту в лимонній і хлоридній кислотах. Так, встановлення стаціонарного потенціалу сталі 20 в хлоридній кислоті відбувається поступовим плавним зсувом в бік менш негативних значень і досягненням стабільних значень вже через 700 с від початку експозиції. Підвищення концентрації екстракту від 1 до 3 г/л веде до посилення ушляхетнення стаціонарного потенціалу (рис. 2*a*). В лимонній кислоті за досліджених концентрацій екстракту стаціонарний потенціал сталі 20 протягом перших 150 с експозиції зразка зсувається в більш негативний бік. Збільшення концентрації інгібітора робить цей зсув меншим. Стаціонарний потенціал досягає стабільних значень лише після 1200 с (рис. 3*a*). Такі залежності можуть бути наслідком протікання певної хімічної взаємодії компонентів інгібітора з функціональними групами лимонної кислоти.

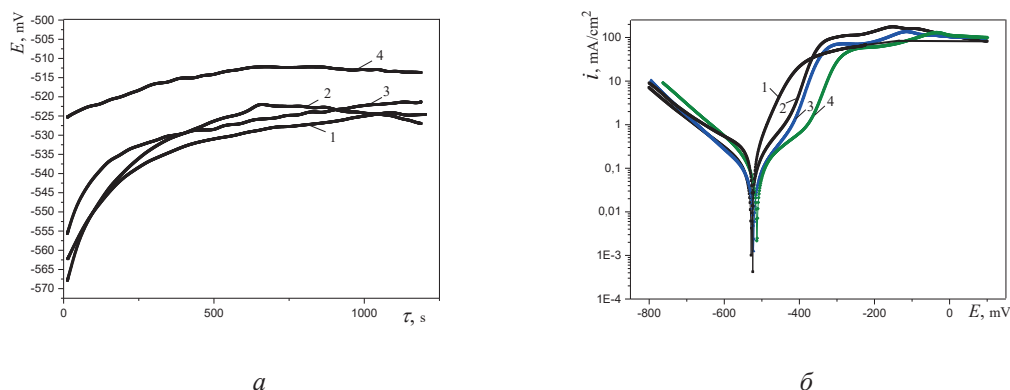


Рис. 2. Встановлення стаціонарного потенціалу (а) та поляризаційні криві (б) сталі 20 в хлоридній кислоті (1) та з додатком екстракту горіхової шкаралупи: 2 – 1 г/л; 3 – 2 г/л; 4 – 3 г/л.

Характер поляризаційних кривих сталі 20 в 5% HCl свідчить, що екстракт є інгібітором змішаної дії з переважаючим впливом на анодну реакцію. В присутності екстракту спостерігається поява ділянок початкової пасивації; константа Тафеля анодної реакції b_a зростає від 35 мВ у HCl до 95 мВ в присутності 3 г/л екстракту. Вплив інгібітора на водневу деполаризацію менш помітний: b_k збільшується від 45 мВ до 60 мВ. Струми корозії під впливом екстракту зменшуються з 10^{-2} мА/см² до $2 \cdot 10^{-3}$ мА/см², що задовільно узгоджується з результатами гравіметричних випроб.

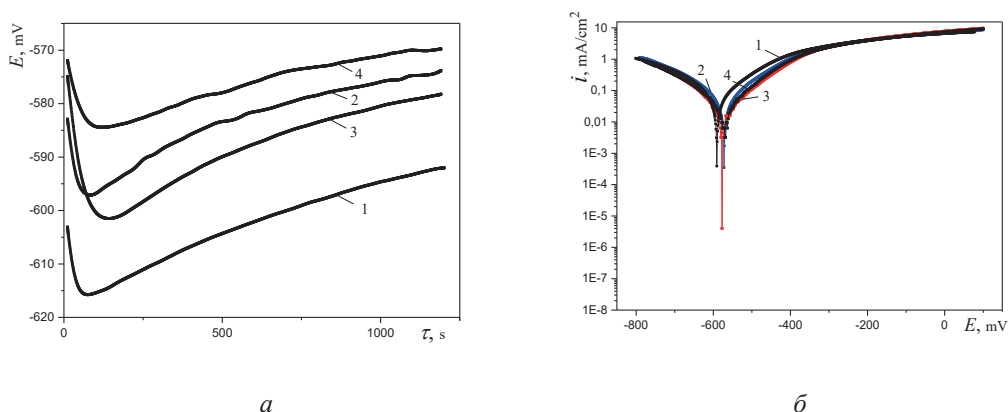


Рис. 3. Встановлення стаціонарного потенціалу (а) та поляризаційні криві (б) сталі 20 в лимонній кислоті (1) та з додатком екстракту горіхової шкаралупи: 2 – 1 г/л; 3 – 2 г/л; 4 – 3 г/л.

В лимонній кислоті стосовно сталі 20 екстракт горіхової шкаралупи теж виявляє властивості інгібітора змішаної дії: нахили анодних і катодних кривих відрізняються мало, константа Тафеля анодної реакції b_a зростає від 45 мВ до 70 мВ в присутності 3 г/л екстракту. Вплив інгібітора на водневу деполаризацію ще менше виражений, ніж у HCl: b_k під впливом інгібітора збільшується лише на 10 мВ. Струми корозії при цьому зменшуються з 10^{-3} мА/см² до 10^{-4} мА/см², що теж корелює з гравіметричними даними.

Відомо, що теплообмінне обладнання (напр. системи опалення) часто містить мідні та алюмінієві елементи конструкцій, які в кислотних розчинах можуть не лише самі кородувати, але іони цих металів здатні посилювати корозію один одного. У зв'язку з тим додатково проведені дослідження впливу екстракту шкаралупи горіха на швидкість корозії міді та алюмінію у 5% розчинах хлоридної та лимонної кислот, які широко

використовуються для очищення теплообмінного обладнання від солевідкладень та продуктів корозії. Екстракт за концентрації 1 г/л гальмує швидкість корозії обох металів в цих розчинах. Вищі показники ефективності інгібіторного захисту спостерігалися стосовно алюмінію в обох кислотах: 87% в хлоридній кислоті та 71% - в лимонній. Ступінь захисту міді в обох кислотах нижчий: 52% та 58% відповідно (табл.).

Таблиця

Вплив екстракту шкаралупи горіха на корозійні характеристики міді та алюмінію у 5% розчинах хлоридної та лимонної кислот (концентрація інгібітора 1 г/л, $\tau = 2$ год., $t^{\circ}\text{K} = 298$)

Метал / Середовище	Мідь			Алюміній		
	$K_m \cdot 10^4$ г/см ² го д	Z, %	γ , раз	$K_m \cdot 10^4$ г/см ² го д	Z, %	γ , раз
5% HCl	0,46	-	-	19,8	-	-
5% HCl + екстракт	0,21	52	2,1	2,6	87	7,6
5% лимонна кислота	0,26	-	-	10,4	-	-
5% лимонна кислота + екстракт	0,11	58	1,4	3,1	71	3,4

Таким чином використання екстракту в промивних кислотних розчинах здатне забезпечити задовільний захист не лише вуглецевої сталі, але й алюмінію та міді. Як було показано раніше [9] підвищення показників ефективності інгібіторного захисту може досягатися шляхом використання еко - безпечних синергістів. Передбачається створення на основі екстракту шкаралупи горіха синергічних композицій з природними полісахаридами.

Висновки. Розроблена методика отримання водного екстракту з горіхової шкаралупи з наступним його кондиціонуванням. Показано, що в діапазоні досліджених концентрацій 1...3 г/л екстракт гальмує швидкість корозії сталі 20 в середовищі 5% хлоридної та лимонної кислот, в т.ч. і за підвищених температур. Максимальний захист в обох середовищах спостерігається при 313°K.

Встановлено, що екстракт шкаралупи горіха є еко-безпечним інгібітором змішаної дії з переважним гальмуванням анодної реакції. Підвищення показників захисної ефективності може бути досягнене шляхом створення на основі екстракту синергічних еко-композицій.

Список використаних джерел.

1. *Sastri V.S.* Green Corrosion Inhibitor: theory and practice, New Jersey, USA: John Wiley&Sons, Inc. 2011.
2. *Sharma S.K.* Green Corrosion Chemistry and engineering, Weinhelm, Germany: Wiley – VCH Verlag, GmbH, 2012, pp.430.
3. *Raja P. B. and Seturaman M. G.* Natural products as corrosion inhibitors for metals in corrosive media. Materials Letters. 2008. № 62. P. 113–116.
4. *Amitha Rani B.T. and Bharathi Bai J. Basu.* Green Inhibitors for Corrosion Protection of Metals and Alloys: An Overview. International Journal of Corrosion. 2012. ID380217. P. 1–15.
5. *Younes Shirmohammadli, Davood Efhamisizi, Antonio Pizzi.* Tannins as sustainable raw material for green chemistry: A review. Industrial Grops& Products. 2018. № 126. P. 316–332.

6. Behpour M., Ghoreishi S. M., Rhyatkashani M., Soltani N. Green approach to corrosion inhibition of mild steel in two acid solutions by extract of punica granatum peel and main constituents. *Materials Chemistry and Physics*. 2012. № 131. P. 621–633.

7. Abdel-Gaber A. M., Abd-El-Nabey B. A., Saadawy M. The role of acid anion on the inhibition of the acidic corrosion of steel by lupine extract // *Corrosion science*. 2009. Vol. 51. № 5. P. 1038–1042.

8. Слободян З., Хабурський Я., Горак Ю. Екстракти дубової кори – «зелені» інгібітори корозії середньовуглецевих сталей у нейтральних та кислих середовищах. *Вісник ТНТУ*. 2012. №4 (68). С. 73–80.

9. Слободян З. В., Маглатюк Л. А., Купович Р. Б., Хабурський Я. М. Композиції на основі екстрактів з кори та стружки дуба – інгібітори середньовуглецевих сталей у воді. *Фіз.- хім. механіка матеріалів*. 2014. № 5. С. 58–66.

10. Слободян З. В., Маглатюк Л. А., Купович Р. Б., Хабурський Я. М. Особливості захисної дії інгібіторів на основі екстрактів рослинної сировини стосовно вуглецевих сталей у нейтральних та кислих середовищах. *Наукові нотатки*. – 2019. – Міжвузівський збірник наукових праць. Луцький національний технічний університет. – С. 319–326.

11. Томашов Н. Д., Жук П. Н., Титов В. А., Веденева М. А. *Лабораторные работы по коррозии и защите металлов*. - М.: Металлургия, 1971. – 280 с.

Рецензенти:

1. Карпенко Олена Володимирівна, д.т.н., проф., завідувач відділу хімії і біотехнології горючих копалин Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка.
2. Зінь Іван Миколойович, д.т.н., пров. наук. співроб. відділу корозії та протикорозійного захисту Фізико-механічного інституту ім. Г.В.Карпенка НАН України.