

Вікторія ВОРОБІЙОВА, Олена ЧИГИРИНЕЦЬ, Юрій ФАТЄЄВ

МЕХАНІЗМ АТМОСФЕРНОЇ КОРОЗІЇ СТАЛІ В ПРИСУТНОСТІ ІЗОПРОПІЛОВОГО ЕКСТРАКТУ ГРЕБЕНІВ ВИНОГРАДУ

*Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»
пр. Перемоги, 37, м. Київ, 03056. E-mail: corrosionlife@yandex.ua*

Victoriya VOROBYOVA, Olena CHYGYRYNETS', Yuriy FATYEYEV

MECHANISM OF ATMOSPHERIC CORROSION OF STEEL IN THE PRESENCE OF 2-PROPANOL EXTRACT OF GRAPES CREST

*National Technical University of Ukraine "Kyiv Polytechnic Institute"
37, Peremogy Avenue, Kyiv, 03056, Ukraine. E-mail: corrosionlife@yandex.ua*

ABSTRACT

The use of volatile inhibitors is the most effective and technological method of protection against atmospheric corrosion (AC) of the equipment which is complex in configuration and different in metals composition and size .

Despite the long list of volatile inhibitors of atmospheric corrosion (VIAC), their composition is not always consistent with the security conditions of their use, therefore, the development and the search for environmentally safe VIAC on the basis of non-toxic vegetable origin is an urgent problem. In the previous work it was shown that the isopropanolic extract of volatile compounds of the grapes crest in the conditions of periodic moisture condensation provided effective protection of carbon Steel 3 from atmospheric corrosion. The protection level was 78%. However, it has not been established which chemical compounds included in the composition of the extract, determine its protective properties. It addition to it, the nature of formation of protective films on the steel surface, the mechanism of action of these films on the process of inhibition of the steel corrosion rate and on the private electrode reactions have not been studied.

KEY WORDS: *atmospheric corrosion, isopropanolic extract, composition of volatile inhibitors, films, electrode reactions.*

ВСТУП

Застосування легких інгібіторів є найбільш ефективним і технологічним методом захисту від атмосферної корозії (АК) складного за конфігурацією, різного за складом металів та габаритами обладнання [1-4].

Незважаючи на великий перелік легких інгібіторів атмосферної корозії (ЛІАК), їх склад не завжди відповідає умовам безпеки їх використання, тому розробка та пошук екологічно безпечних ЛІАК на основі нетоксичного рослинного походження є актуальною проблемою [1, 2]. У попередній роботі [3] було показано, що ізопропанольний екстракт легких сполук гребенів винограду в умовах періодичної конденсації вологи забезпечував ефективний захист вуглецевої сталі Ст 3 від атмосферної корозії. Ступінь захисту складав 78%. Однак не було встановлено, які хімічні сполуки, що входять до складу екстракту, зумовлюють його захисні властивості. Крім того, не вивчена природа утворення захисних плівок на поверхні сталі, механізм дії цих плівок на процес гальмування швидкості корозії сталі та на часткові електродні реакції.

МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ. ОБҐРУНТУВАННЯ ВИБОРУ ОБ'ЄКТІВ

Ізопропанольний екстракт гребенів винограду готували шляхом настоювання в ізопропіловому спирті протягом однієї доби у закритій ємності попередньо подрібненої рослинної сировини за співвідношення твердої частини до спирту, як 1 г до 10 мл.

Отриманий екстракт, як кінцевий продукт, представляв собою рідину світло- каштанового кольору із запахом ізопропілового спирту. Компонентний склад легких сполук рослинного

екстракту вивчали методом хромато-мас-спектрометрії (ГХ-МС) на газовому хроматографі "FINIGAN FOCUS" з мас-селективним детектором фірми Termo Electronics. Компоненти екстрактів ідентифікували, зіставляючи час утримування піків на хроматограмі та повних мас-спектрів окремих компонентів з відповідними результатами для чистих сполук у бібліотеці мас-спектрів "NIST-5", а також з використанням лінійних індексів утримування.

Вивчали ефективність дії ізопропанольного екстракту на корозійно-електрохімічну поведінку сталі на зразках металу, виготовлених зі сталі Ст 3. Перед дослідженнями швидкості корозії гравіметричним методом зразки сталі (розміром 50x20x1 мм) зачищали шліфувальним папером різної зернистості, знежирювали ацетоном і зважували із точністю до $1 \cdot 10^{-4}$ г. Продукти корозії після проведення дослідів усували механічним шляхом за допомогою гумки для чорнил. Плівку ЛПАК на поверхні металу попередньо впродовж 24 год формували в парі ізопропанольного екстракту гребенів винограду за присутності пари дистильованої води.

Для встановлення впливу захисних поверхневих плівок на катодні та анодні електродні процеси атмосферної корозії сталі знімалися потенціодинамічні поляризаційні криві в трьох-електродній електрохімічній комірі в атмосфері повітря з відділенням аноліту від католіту (об'єм робочого розчину 60 мл). У роботі використовували сталевий електрод із сталі Ст 3 циліндричної форми, який був запресований у тефлон, допоміжний електрод – пластинка платини. Робочою поверхнею електрода був дисковий торець площею $0,385 \text{ см}^2$. Поляризаційні криві знімали в 0,5 М розчині Na_2SO_4 , що моделював агресивне середовище атмосферної корозії металів. Плівку ЛПАК на поверхні сталі попередньо формували, як і за корозійних випробувань. Більш докладно методики корозійних та електрохімічних досліджень описані в працях авторів [4].

Поляризаційні дослідження проводили з використанням потенціостата ПИ-50-1.1 і програнатора ПР-8. Потенціал сталі визначали відносно хлорсрібного електрода порівняння. Наведені в роботі потенціали електродів перераховані відносно нормального водневого електрода.

Дослідження морфології поверхні зразків металу без плівки та після формування на ній захисної плівки ЛПАК проводили на растровому електронному мікроскопі РЕМ-106И зі збільшенням у 100 разів.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Методом хромато-мас-спектрометрії було встановлено, що до складу легкої фракції ізопропанольного екстракту гребенів винограду входить близько 22 сполук, серед яких домінують альдегіди: бузковий альдегід (5,9%), коричний альдегід (5,8%), бензойний альдегід (2,6%), 2-гексаналь (2,4%), Е-цитраль (1,9%), а також терпенові сполуки: ліналоол (14,1%), гераніол (9,9%), карвакрол (8,9%), камфен (1,4%) і нерол (15,9%). Вміст складних ефірів і гетероциклічних сполук складав менше одного відсотку. Більшість перерахованих вище індивідуальних органічних сполук відомі, як легкі інгібітори корозії або є одними із компонентів їх композицій. Наприклад, встановлені альдегіди та терпени є основними інгібуючими леткими сполуками, що входять до складу ЛПАК на основі екстракту шроту ріпаку [2].

Аналіз літературних даних [1, 4] та результати попередніх досліджень [2-3] дозволили зробити висновок про те, що під час витримки сталевих зразків у атмосфері екстракту гребенів винограду на поверхні металу формується плівка із адсорбованих легких сполук. Швидкість процесу формування захисної плівки та її захисні властивості залежать як від хімічної природи складових композиції легкої інгібітору і властивостей поверхні металу, так і від умов формування плівки. При цьому може спостерігатись і екстремальний характер зміни захисних властивостей плівки.

Проведені пришвидшені корозійні випробування показали, що ця плівка ефективно захищає сталь від АК (табл. 1). Ступінь захисту, залежності від часу формування поверхневої плівки із легких фракцій екстракту, знаходиться в межах 41,3...88,9%, що дозволяє рекомендувати цей вид ЛПАК для захисту сталі Ст 3 від АК. Оптимальним часом для формування захисної плівки є витримка сталевих зразків у атмосфері екстракту впродовж 48-72 год.

Таблиця 1. Вплив часу обробки сталі (Ст 3) леткими сполуками екстракту гребенів винограду на її корозійну тривкість (упродовж 21 доби) в умовах періодичної конденсації вологи

Table 1 The impact of steel processing time (Steel 3) by volatile compounds of grapes crest on its corrosion resistance (within 21 days) under periodic condensation

Леткий інгібітор атмосферної корозії	Час формування плівки, h	Швидкість корозії, $K_m^-, g/m^2 \times h$	Ступінь захисту, %	Коефіцієнт гальмування, γ
Екстракт гребенів винограду	12	0,1102	41,33	1,70
	24	0,0873	53,51	2,20
	48	0,0465	75,24	4,03
	72	0,0306	88,90	6,14
Ізопропанол	72	0,1804	4,03	1,03
Без інгібітору	-	0,1879	-	-

Дослідження морфології поверхні сталевих зразків дозволило встановити, що до витримки її в атмосфері летких органічних сполук екстракту на поверхні можна виділити тільки сліди подряпин, які залишилися після механічного полірування металу (рис. 1 *a*). На поверхні зразків сталі після їх витримки вже впродовж 24 год у парі летких сполук екстракту гребенів винограду сформувалася захисна плівка (рис. 1 *b*). Морфологія плівок залежно від часу формування має різний зовнішній вигляд. Так плівки, що формуються на поверхні сталі впродовж 24-48 год, мають більш «пухку» будову. Зі збільшенням часу формування захисної плівки до 72 год сформована плівка є гладшою та щільнішою.

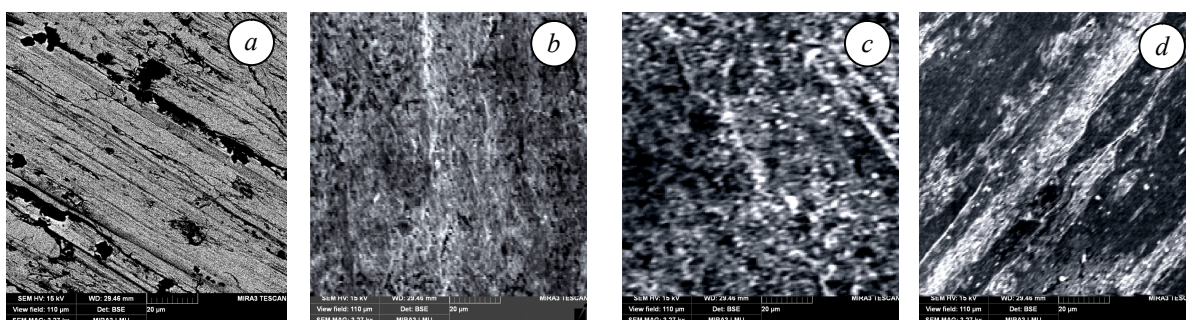


Рис. 1 Морфологія поверхні зразків: *a*) після механічної обробки, *b-d*) після 24, 48, 72 год витримки в атмосфері летких сполук екстракту гребенів винограду.

Fig. 1 Surface Morphology of samples: *a*) after machining; *b-d*) after 24, 48, 72 hours exposure to the atmosphere of volatile compounds of grapes crest.

Для встановлення механізму формування захисної плівки із поверхнею сталі Ст3 та причин формування захисної плівки з більш високими захисними властивостями знято ІЧ-спектр рослинного екстракту (рис. 2 *a*) та ІЧ-спектри поглинання плівки, сформованої на поверхні сталі після 24, 48 та 72 год витримки в атмосфері летких сполук ЛІАК (рис. 2 *b - 2d*).

Отримані результати свідчать, що саме після 48 год (рис. 2 *c*) формування плівки на ІЧ-спектрах спостерігається зменшення інтенсивності коливання в області $1800 \dots 1580 \text{ cm}^{-1}$, що більшою мірою характерно альдегідам, та спостерігається поява інтенсивних смуг поглинання в області $1680 \dots 1640 \text{ cm}^{-1}$, що притаманні $\nu (\text{C}=\text{C})$ групам та появою інтенсивних смуг поглинання валентних зв'язків в області $2800 \dots 2500 \text{ cm}^{-1}$, що відповідають двом групам сполук – димерним і тримерним аддуктам полімеризації.

Враховуючи вищезгадане, можна припустити, що модифікація захисних плівок під час їх формування пов'язана з хімічним перетворенням адсорбованих сполук рослинної сировини внаслідок взаємодії і адсорбованих сполук між собою, і участю у процесі формування атмосферного кисню, який сприяє окисненню хімічних сполук (наприклад, альдегідів) з подальшою їх поліконденсацією. Утворення поліконденсованих речовин призводить до суттєвого підвищення захисної здатності плівок, на що вказує поява димерних і тримерних аддуктів полімеризації та морфологія поверхні сталевих зразків.

Таким чином, можна зробити висновок, що механізм захисної дії ЛПАК при корозії сталевих зразків є адсорбційно-полімеризаційним.

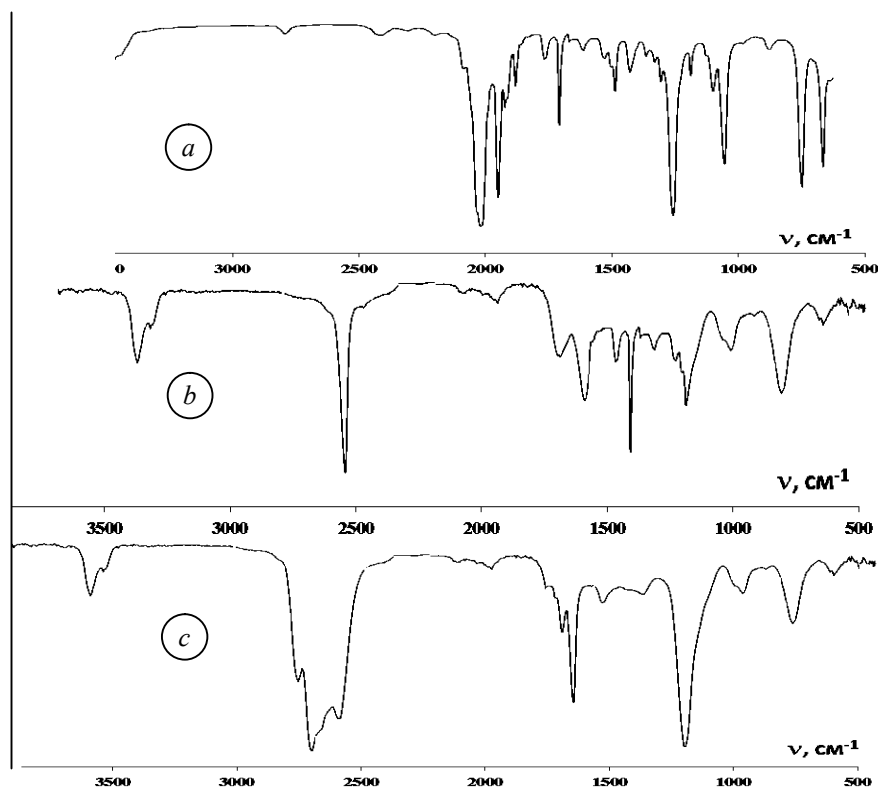


Рис. 2. ІЧ-спектри поглинання ізопропанольного екстракту гребенів винограду (a) та ІЧ-спектри відображення на поверхні сталі Ст 3, обробленої леткими сполуками рослинного екстракту протягом 48 (b) та 72 (c) год.

Fig. 2. IR-absorption isopropyl crests grape extract (a) and IR spectra displayed on the surface of the Steel 3, the treated volatile compounds within the herbal extract 48(b), 72 (c) hours.

Для встановлення впливу поверхневих плівок на часткові електродні процеси корозії сталевих зразків були проведені електрохімічні дослідження, які включали визначення впливу часу формування поверхневих плівок на стаціонарні потенціали корозії та швидкість катодних і анодних поляризаційних кривих у 0,5 М розчині Na_2SO_4 .

Стаціонарний потенціал сталі у фоновому розчині 0,5 М Na_2SO_4 становить -0,45 В. За анодної поляризації електроду спостерігається активне анодне розчинення сталі. На катодній кривій за потенціалів більш негативних, ніж $E = -0,55$ В виникає ділянка граничного струму. Саме цей процес, зазвичай, і є лімітуючою стадією корозії сталі в умовах атмосферної корозії. Поляризаційні катодні та анодні криві, отримані для сталі, як електродів після формування на поверхні захисної плівки протягом різного часу, показали, що відбувається гальмування обох часткових електродних процесів, що зумовлене зсувом потенціалу корозії в позитивний бік. Оптимальним і достатнім часом для формування захисної плівки на поверхні металу є попередня обробка зразка протягом 48 год у паровій фазі екстракту даної рослинної сировини.

Наведені на рис. 3 поляризаційні криві вказують на те, що катодний процес контролюється стадією дифузії кисню, а анодний – іонізацією металу, тобто кінетикою реакції. При збільшенні часу формування поверхневих плівок швидкість анодного процесу практично не змінюється. Гальмування відбувається тільки на початковому етапі формування плівок, у подальшому швидкість анодного процесу практично залишається постійною.

Для катодного процесу зменшення граничної густини струму відбувається пропорційно до часу формування плівки. Слід зазначити, що зменшення катодного струму переважно відбувається тільки після 48 год формування плівки, тобто за час, коли на поверхні сталі утворюється щільна плівка. Співставлення даних корозійних досліджень і даних зміни швидкості катодних і анодних процесів дозволяє зробити висновок, що гальмування швидкості корозії сталі за атмосферної корозії зумовлено гальмуванням процесу проникнення кисню повітря до поверхні металу, тобто визначається проникливістю плівки.

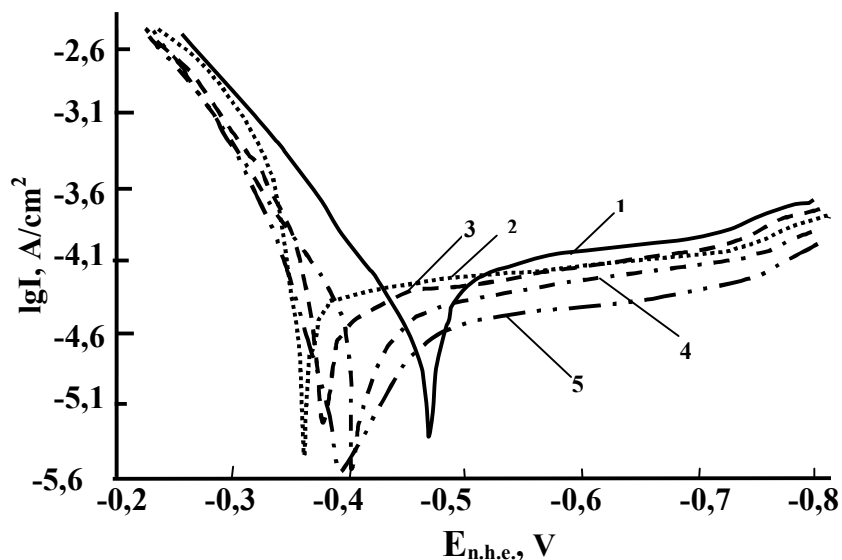


Рис. 3 Поляризаційні анодна та катодна криві на сталі Ст3 у розчині 0,5 М Na_2SO_4 без (1) і з плівкою, отриманою після 12, 24, 48, 72 (2–5) годин формування в паровій фазі екстракту гребенів винограду.

Fig. 3. Polarization behaviour of mild Steel 3 in 0,5 M Na_2SO_4 without (curve 1) and with film formed after 12, 24; 48 and 72 h (curves 2–5) in the vapour phase of extract of grapes crest.

ВИСНОВКИ

За результатами прискорених випробувань в умовах вологої атмосфери та поляризаційних досліджень у модельному електроліті з'ясовано, що екстракт гребенів винограду забезпечує високий рівень протикорозійного захисту металу. Формування плівки з максимальними захисними характеристиками закінчується після 72 годин експонування сталі Ст 3 в парі летких сполук екстракту. Процес гальмування швидкості корозії сталевих зразків при АК зумовлений адсорбційно-полімеризаційним механізмом.

ЛІТЕРАТУРА

1. Андреев Н.Н. Физико – химические аспекты действия летучих ингибиторов коррозии металлов / Н.Н. Андреев, Ю.И. Кузнецов // Успехи химии. – 2005. – 24, № 8. – С. 755–767.
2. Чигиринець О.Е. Протикорозійні властивості екстракту шроту ріпаку як легкого інгібітору атмосферної корозії сталі / О.Е.Чигиринець, В.І. Воробйова // Фізико хімічна механіка матеріалів. – 2013. – № 3. – С. 39–45.
3. Воробьева В.И. Использование отходов переработки винограда для защиты металла от атмосферной коррозии / В.И. Воробьева, Е.Э. Чигиринец, М.И. Воробьева, С.Ю. Липатов // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2015. – №.1 – С. 35–41.
4. Чигиринець О.Е. Дослідження механізму дії ізопропанольного екстракту шроту ріпаку на процеси атмосферної корозії міді / О.Е. Чигиринець, Ю.Ф. Фатєєв, В.І. Воробйова, М.І. Скиба // Фізико хімічна механіка матеріалів. – 2015. – № 5. – С. 67–75.