

РОЗДІЛ II. МЕХАНОХІМІЯ

УДК 620.197.3

О.І. Сиза, д-р техн. наук

Чернігівський державний технологічний університет, м. Чернігів, Україна

Ю.В. Квашук, асистент

Чернігівський національний педагогічний університет імені Т.Г. Шевченка, м. Чернігів, Україна

О.М. Савченко, канд. техн. наук

Чернігівський державний технологічний університет, м. Чернігів, Україна

МЕХАНІЗМ ДІЇ ІНГІБІТОРІВ КОРОЗІЇ НА ОСНОВІ РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ

О.И. Сизая, д-р техн. наук

Черниговский государственный технологический университет, г. Чернигов, Украина

Ю.В. Квашук, ассистент

Черниговский национальный педагогический университет имени Т.Г. Шевченко, г. Чернигов, Украина

О.Н. Савченко, канд. техн. наук

Черниговский государственный технологический университет, г. Чернигов, Украина

МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ НА ОСНОВЕ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

O.I. Syza, Doctor of Technical Sciences

Chernihiv State Technological University, Chernihiv, Ukraine

Yu.V. Kvashuk, assistant

Chernihiv National Pedagogical University named T.H. Shevchenko, Chernihiv, Ukraine

O.M. Savchenko, PhD in Technical Sciences

Chernihiv State Technological University, Chernihiv, Ukraine

MECHANISM OF CORROSION INHIBITORS BASED ON VEGETABLE RAW MATERIALS

Наведені результати визначення складу активних компонентів інгібіторів на основі рослинної сировини – ГС-1 та РС-ЧДТУ. Встановлено основні закономірності механізму протикорозійної дії інгібіторів та особливості їх адсорбції на поверхні сталі. Досліджена будова та структура захисної плівки на поверхні металу.

Ключові слова: інгібітор корозії, рослинна сировина, механізм дії, адсорбція, захисна плівка.

Приведены результаты исследования состава активных компонентов ингибиторов коррозии на основе растительного сырья – ГС-1 и РС-ЧДТУ. Установлены основные закономерности механизма противокоррозионного действия ингибиторов и особенности их адсорбции на поверхности стали. Исследовано строение и структура защитной пленки на поверхности металла.

Ключевые слова: ингибитор коррозии, растительное сырье, механизм действия, адсорбция, защитная пленка.

The results of definitions the composition of the active components of corrosion inhibitors based on vegetable raw materials – ГС-1 and РС-ЧДТУ are given. Main principles of the mechanism of anti-corrosion action of inhibitors and characteristics of their adsorption on the surface of the steel are determined. Studied the structure of the protective film on the metal surface.

Key words: corrosion inhibitor, vegetable raw materials, mechanism of action, adsorption, protective film.

Постановка проблеми. Метали, що традиційно застосовуються для виготовлення обладнання харчової промисловості, у багатьох випадках виявляються недостатньо корозійностійкими, оскільки більшість середовищ характеризуються підвищеною агресивністю, що обумовлена використанням у харчових технологіях підвищених і низьких температур, значних швидкостей потоків продукції, тривалої витримки середовищ у стані спокою, змін рН розчинів у широкому діапазоні і багатьма іншими факторами. Як результат, прокородовані метали змінюють свій мікрорельєф, збільшуючи невиробничі втрати цінної продукції, а також трудові витрати на очищення, миття і дезінфекцію обладнання. Крім того, частки зруйнованого металу можуть потрапляти в продукцію, погіршуючи її смакові якості і санітарно-гігієнічні характеристики [1].

Ефективним засобом захисту металів від корозії є розроблення та впровадження протикорозійного інгібування. Аналіз широкого спектра інгібіторів, що пропонуються

до використання в різних галузях харчової промисловості, наприклад, ХОСП-10 «Унікол», ЧС, КПП-3, показав, що більшість з них за токсикологічними показниками не відповідають екологічним та санітарно-гігієнічним вимогам. Тому актуальною проблемою сьогодення є розроблення ефективних, нетоксичних та доступних інгібіторів, що мають широку сировинну базу для виробництва. Значний інтерес у цьому відношенні представляє рослинна сировина України.

Мета статті. Головною метою цієї роботи є дослідження механізму дії розроблених інгібіторів на основі рослинної сировини.

Об'єкти і методи дослідження. Механізм дії інгібіторів ГС-1 (на основі гірчиці) та РС-ЧДТУ (на основі ріпаку) досліджували на сталі Ст3 – один з найбільш поширених конструкційних матеріалів, після нержавіючої сталі, для виготовлення різного виду обладнання харчової промисловості. Ця сталь широко застосовується, наприклад, у виробництві цукру та кондитерських виробів (корпуси і лопаті дифузійних апаратів, рамки і сітки дискових фільтрів, трубопроводи подачі дифузійного соку та сиропу); у виробництві спирту і лікєро-горілчанних виробів (корпуси бродильних чанів, резервуари для зберігання спирту, сортувальний і напірний чани, трубопроводи подачі спирту, змішувачі меляси) і т. д.

Для визначення складу діючих речовин інгібіторів використовували ЯМР 1H спектроскопію та хроматомас-спектрометрію.

Кінетику адсорбції вивчали за допомогою запису кривих спаду струму I в часі τ при введенні інгібітору до ланцюга електрода зі сталі 20, який потенціостатується (потенціостат П-5827). Виміри проводились у деаерованих розчинах (аргон, 1 година) при кімнатній температурі. За допомогою потенціостата до робочого електрода подавали потенціал на 0,1...0,6 В нижчий від стаціонарного. Розчин перемішували магнітною мішалкою зі швидкістю 100 об/хв. У систему вводили розчин інгібітору у фоні. Спад струму реєстрували за допомогою самописного потенціометра КСП-1. Отримані I, τ криві обробляли в координатах рівнянь Л.І. Антропова, С.М. Решетнікова [2].

Контроль за вмістом і розподілом хімічних елементів у приповерхневому шарі сталі Ст3 здійснювали методом Оже-електронної спектроскопії (мікрозондування та мікропрофілювання) на Оже-спектрометрі AES-2000 приладового комбайну-лабораторії LAS-2000 (RIBER, Франція). Оже-спектри реєструвались з розподільчою енергетичною здатністю 10 кеV і оброблялись на ЕОМ. Енергія первинного йонного пучка становила 1 кеV, а струм зонду – $2,4 \cdot 10^{-8}$ А. Інформація знімалась з поверхні 20×20 мкм, глибина аналізу – 2,5-3 нм. Під час профілювання поверхня зразків бомбардувалась йонами аргону (йонне травлення) з енергією 4 кеV. Швидкість травлення становила 4,0 нм/хв. Похибка під час вимірювань на LAS-2000 – 15 % ат. (з внутрішнім стандартом) на рівні 10^{-1} % у шарі завтовшки 1-2 нм.

Виклад основного матеріалу. На основі ЯМР-спектрів визначено склад діючих речовин інгібіторів ГС-1 та РС-ЧДТУ: входять ненасичені кислоти як у вільному стані, так і у складі гліцеридів, а також глікозиди, тіоглікозиди і продукти їх гідролізу.

Так, для інгібітору ГС-1 – синальбін (мультиплет в області 6,7, дублет 7,09 і синглет в області 7,0) і синігрин (дублети в області 6,5 та 7,5, синглет в області 7,0 м.д. – це підтвердження ароматичної частини, а мультиплети в області 3,2-3,8 – вуглеводневої частини). Причому останнього набагато менше, судячи зі спектрів – співвідношення цих речовин знаходиться в межах 7:1 (рис.1).

До складу інгібітору РС-ЧДТУ входить, крім синігрину, прогоїтрин (2-гідрокси-3-бутеніл глікозинолат), при гідролізі якого утворюється гоїтрин (CH_2 – 2-а мультиплета в області 4,3 і 4,6 м.д., СН – мультиплет 5,9 м.д., подвійний зв'язок – мультиплети 4,7 і 5 м.д.).

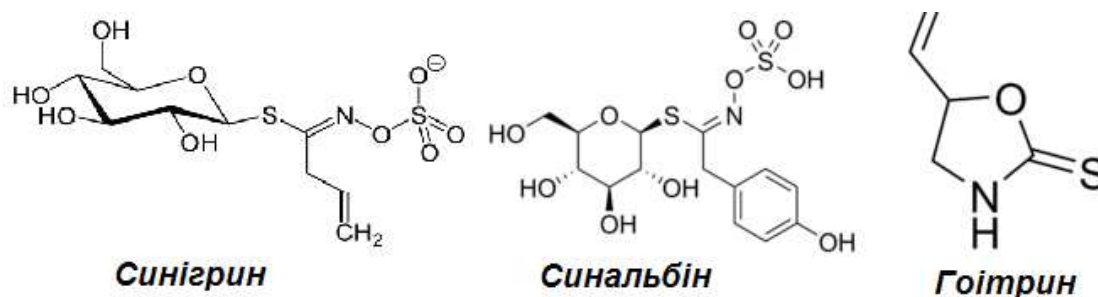


Рис. 1. Діючі речовини інгібіторів на рослинній сировині

Вивчення кінетики адсорбції розроблених інгібіторів здійснювали за допомогою запису кривих спаду струму в часі при введенні інгібітору до середовища, в якому знаходився електрод, що потенціостатується. Час встановлення постійного значення сили струму може характеризувати час досягнення адсорбційної рівноваги.

На рис. 2 представлені результати оброблення I , τ -кривих, які отримані при інгібуванні сталі 20 інгібіторами ГС-1 та РС-ЧДТУ у кислому і нейтральному середовищах відповідно.

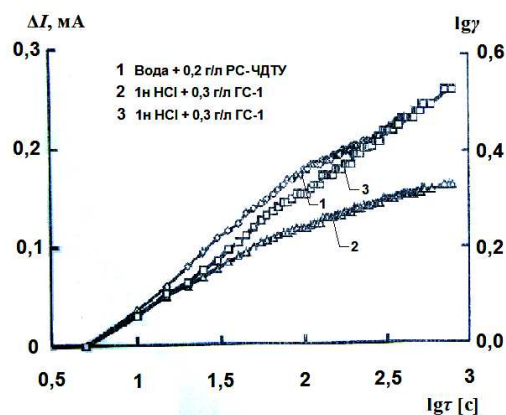


Рис. 2. Спад струму в ланцюгу електрода зі сталі 20, що потенціостатують: 1 – у водогінній воді $\Delta I = f(\lg \tau)$ при $\varphi = -0,6$ В; 2, 3 – у 1н НСІ при $\varphi = -0,65$ В: 2 – $\Delta I = f(\lg \tau)$, 3 – $\lg \gamma = f(\lg \tau)$

Встановлено, що у кислому розчині лінійна залежність спостерігається у координатах « $\lg \gamma - \lg \tau$ » та « $\Delta I - \lg \tau$ ». Це свідчить про виконання рівнянь $\lg \gamma = \lg (I_0/I) = k_2 \tau$ та $\Delta I = a_1 I + b I \lg \tau$, що вказує на реалізацію енергетичного та блокувального механізму дії інгібітору ГС-1 і адсорбцію його компонентів на рівномірно неоднорідній поверхні сталі. Постійне значення струму встановлюється більше ніж за 30 с, що підтверджує можливість комплексоутворення між інгібітором і металом, а не тільки електростатичний характер адсорбційної взаємодії [3].

Починаючи з другої хвилини досліду відбувається відхилення від лінійної залежності у координатах « $\Delta I - \lg \tau$ », що узгоджується з ізотермою адсорбції на неоднорідній поверхні твердого тіла за класифікацією Брунауера (теорія полімолекулярної адсорбції БЕТ) [4]. Полімолекулярний характер адсорбції інгібітору підтверджується і візуальними спостереженнями – згущення інгібітору навколо металевого зразка на відстані 5 мм від поверхні.

У нейтральному середовищі лінійна залежність спостерігається тільки у координатах « $\Delta I - \lg \tau$ ». У такому випадку можна стверджувати про адсорбцію за блокувальним механізмом на рівномірно-неоднорідній поверхні.

Молекули першого шару хемосорбуються за рахунок взаємодії адсорбент-адсорбат з утворенням хімічних сполук, а наступні полімолекулярні шари адсорбуються за рахунок фізичної адсорбції, яка обумовлена міжмолекулярними силами взаємодії.

Таким чином, на поверхні сталі при інгібуванні може відбуватись як хемосорбція, так і фізична адсорбція з подальшим утворенням полімолекулярних шарів.

Контроль за вмістом і розподілом хімічних елементів у приповерхневому шарі металу здійснювали методом Оже-електронної спектроскопії. Досліджували зразки зі сталі Ст3 після витримки протягом 168 годин у нейтральному (водогінна вода) та 3 годин у кислому (1н HCl) середовищах з інгібіторами РС-ЧДТУ та ГС-1 відповідно і без них.

Візуальний огляд зразків після експозиції в агресивних середовищах виявив початкові ознаки корозії. Поверхня сталі втратила первинний блиск та набула рівномірного забарвлення сірого кольору після витримки у 1н HCl. Відзначено, що у воді зміни поверхні металу помітні візуально вже на другий день. Продукти корозії у вигляді бурого осаду випадають на дно склянки. Зразки після інгібованих середовищ набули легких райдужних кольорів, що свідчить про утворення на їх поверхні плівки певної товщини.

Витримка в інгібованих середовищах сприяє зростанню вмісту феруму в приповерхневих шарах сталі, що практично співпадає з його розподілом у контрольному зразку, поверхня якого вкрита оксидною плівкою, сформованою на повітрі (рис. 3). Пояснюється це тим, що адсорбція інгібітору може відбуватися як на металах, у яких є вакантні електронні орбіталі, так і на оксидах металів, які мають дефекти і здатні приймати електрони. Таким чином, поверхня сталі вкривається захисною плівкою, яка складається з оксиду феруму та комплексних сполук феруму з інгібітором. Утворюється щільний шар, який ускладнює дифузію йонів-активаторів до поверхні металу.

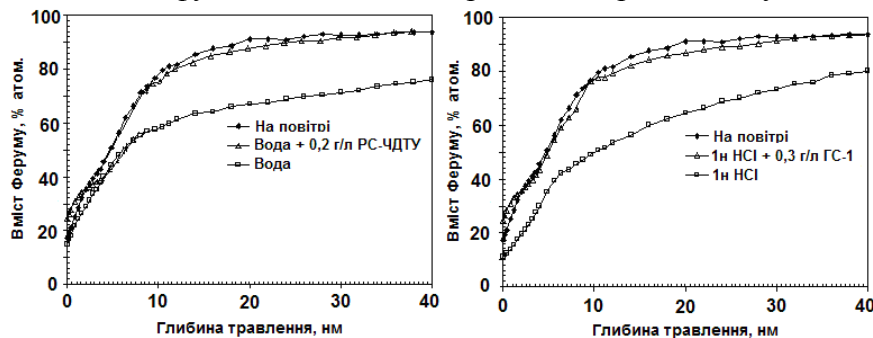


Рис. 3. Залежність вмісту феруму від глибини травлення

Вміст карбону на поверхні сталі в агресивних середовищах значно збільшився у порівнянні з контрольним зразком (рис. 4). У зразку на повітрі карбон у приповерхневому шарі має переважно органічну природу: після промивки у воді й етиловому спирті за умови експерименту і неминучих забруднень із вакуумної комірки приладу. Значний вміст карбону при дії неінгібованих середовищ зумовлений, очевидно, активацією йонами хлору та кисню поверхні сталі, що вкривається шаром пухких продуктів корозії і поглинає сполуки карбону з розчину і повітря. Крім того, ферум у вигляді розчинних продуктів корозії переходить у водний розчин, а карбон залишається у приповерхневих шарах сталі.

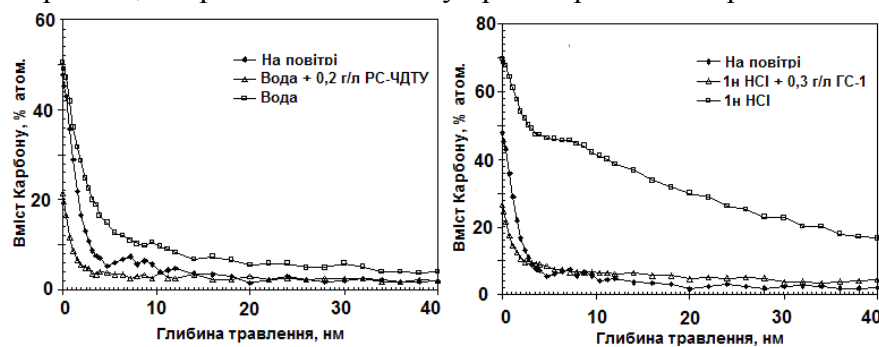


Рис. 4. Залежність вмісту карбону від глибини травлення

У випадку інгібованого середовища вміст карбону менший, ніж у неінгібованому і стабілізується на глибині 5-10 нм від поверхні. На відміну від зразків, які були в агресивних розчинах, вміст карбону не тільки зменшився, але тепер він складається із фону

основного металу і карбону молекул інгібітору. Оскільки вміст карбону в контрольному зразку поступово наближається до 0, можна зробити висновок, що в інгібованих середовищах практично увесь карбон має органічну природу. Завдяки утворенню на поверхні сталі ефективної захисної плівки, дифузія окисників (кисню і хлору) значною мірою ускладнена, що пояснює дуже незначний вміст або взагалі відсутність у приповерхневих шарах карбону з неорганічних продуктів корозії.

Вміст кисню у зразках, що знаходились на повітрі, поступово зменшується і стабілізується на глибині 28-30 нм від поверхні (рис. 5). За наявності інгібіторів у розчинах – в обох випадках його вміст значно менший, порівняно з середовищем без інгібіторів, і стабілізується на глибині 25-30 нм від поверхні (практично співпадає з контрольним зразком на повітрі). Це свідчить про утворення захисної плівки, яка перешкоджає доступу кисню до поверхні сталі.

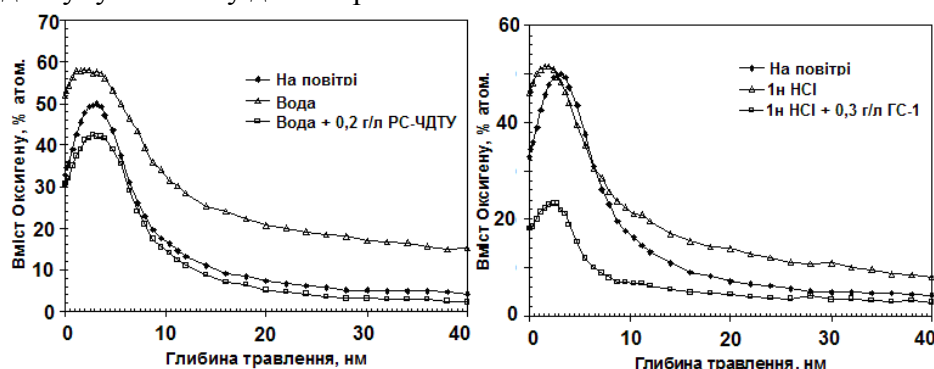


Рис. 5. Залежність вмісту кисню від глибини травлення

Для зразка з інгібованого РС-ЧДТУ розчину нітроген і сульфур (рис. 6) визначаються на глибині до 6-8 нм. Хоча характер їх розподілу неоднозначний, наявність нітрогену і сульфору дозволяє зробити висновок про утворення поверхневих сполук за рахунок хемосорбції інгібітору на поверхні сталі. Такі сполуки і виконують роль захисної плівки.

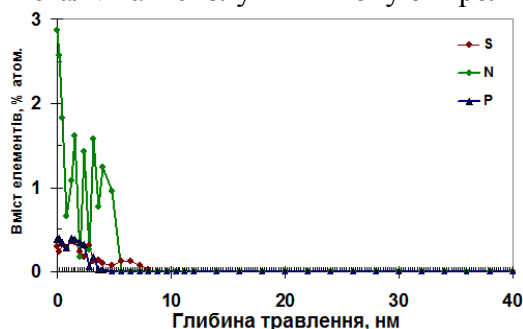


Рис. 6. Залежність вмісту нітрогену та сульфору від глибини травлення для інгібітору РС-ЧДТУ

Таким чином, за результатами Оже-спектрів можна зробити висновок, що в агресивних середовищах без інгібіторів сліди окиснювачів (кисню і хлору) спостерігаються на глибині більше 40 нм, що свідчить про наявність продуктів корозії і показує глибину мікронерівностей поверхні металу. А сумарний вміст кисню і феруму у зразках з повітряно-оксидною плівкою на глибині 25-40 нм дорівнює майже 100% атом., інші елементи не виявлені, тобто поверхневі впадини металу заповнені оксидами феруму й інгібітори рослинного походження адсорбуються також на оксидному шарі. Отримані дані корелюють з результатами досліджень [5].

Фотографії поверхні зразків після експозиції в агресивних та інгібованих розчинах підтверджують наявність захисної плівки (рис. 7). Поверхня сталі після витримки в агресивних середовищах вкрита продуктами корозії, а зразки, які пройшли оброблення в інгібованих розчинах, – без ознак корозійних уражень.

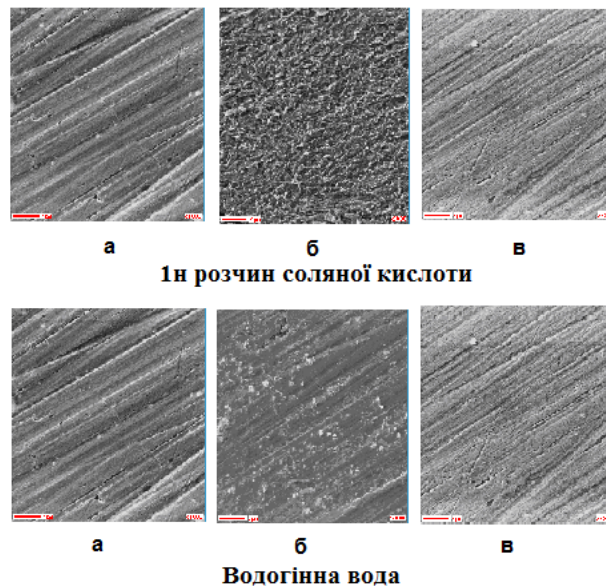


Рис. 7. Фотографії поверхні сталі Ст3 при збільшенні у 4000 разів: а – контрольний зразок; б – зразок після травлення в агресивному середовищі; в – зразок після травлення в інгібованому розчині

Отже, як підтверджено ЯМР-спектрами, основними діючими речовинами інгібітору ГС-1 є тіоглікозиди синальбін та синігрин. Взаємодія інгібітору ГС-1 з поверхнею металу може відбуватися по реакційних центрах, на яких сконцентрована найбільша електронна густина. Синігрин є фактично плоскою молекулою. Авторами показано [6], що проста конфігурація молекул при їхній адсорбції на поверхні металу дозволяє одержати більш щільне упакування, через яке дифузія йонів-активаторів ускладнена більше ніж через адсорбційний шар складних молекул. Алілглікозинолати у водних розчинах гідролізуються і розщеплюються, що пояснює дещо знижену протикорозійну ефективність дії інгібітору ГС-1 у нейтральному середовищі [7].

Основними діючими речовинами інгібітору РС-ЧДТУ є тіоглікозиди синігрин та прогоїтрин, при гідролізі якого утворюється гоїтрин. Гоїтрин проявляє основні властивості і за кислотного корозійного процесу відновлюються атомарним водородом, що пояснює зниження протикорозійної активності інгібітору РС-ЧДТУ у кислотних розчинах у порівнянні з ГС-1 [7].

Таким чином, проведені дослідження свідчать, що захисна плівка, яка утворилась на поверхні сталі Ст3 після витримки зразків у розчинах з інгібіторами рослинного походження, має складну будову і складається принаймні з двох (або більше шарів), які відрізняються за хімічним складом і структурою.

Висновки. Встановлено основні закономірності механізму протикорозійної дії інгібіторів РС-ЧДТУ, ГС-1 та особливості їх адсорбції на поверхні сталі, що вказують на реалізацію енергетичного і блокувального механізму дії інгібіторів та адсорбцію його компонентів на рівномірно-неоднорідній поверхні сталі.

Доведено методом Оже-спектроскопії наявність захисної плівки на поверхні сталі, яка характеризується полімолекулярною будовою та неоднорідністю хімічного складу: при інгібуванні протікають процеси комплексоутворення між активними адсорбційними центрами інгібіторів і ферумом або його оксидами та обмінні реакції між ними.

Список використаних джерел

1. Тищенко Г. П. Корозія і захист від корозії в харчовій промисловості / Г. П. Тищенко, М. В. Бурмістр. – Дніпропетровськ : УДХТУ, 2002. – 461 с.
2. Романов В. В. Методы исследования коррозии металлов / В. В. Романов. – М. : Металлургия, 1965. – 280 с.

3. *Решетников С. М.* Ингибиторы кислотной коррозии / С. М. Решетников. – Л. : Химия, 1986. – 144 с.
4. *Фридрихсберг Д. А.* Курс коллоидной химии : учебник / Д. А. Фридрихсберг. – Л. : Химия, 1984. – 386 с.
5. *Королев А. А.* Механизм действия экологически безопасного ингибитора ФЕС при защите стали / А. А. Королев, О. И. Сизая // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2008. – № 2. – С. 23-29.
6. *Розенфельд И. Л.* Ингибиторы атмосферной коррозии / И. Л. Розенфельд, В. П. Парсианцева. – М. : Наука, 1985. – 278 с.
7. *Вплив технологічних факторів на корозійну тривкість сталей в харчових виробництвах / Ю. Квашук, О. Сиза, О. Савченко, В. Челябієва // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2012. – Спец. випуск № 9. – Т.1. – С. 226-231.*