

УДК 620.197.3

Т.В. ДАНИЛОВА, студент гр. 193 (ТГПУ)

И.Н. ШЕВЧЕНКО, аспирант гр. А1-48 (ТПУ)

Научный руководитель Г.В. ЛЯМИНА, к.х.н., доцент (ТПУ)

г. Томск

РАЗРАБОТКА «ЗЕЛЕНОГО» ИНГИБИТОРА КОРРОЗИИ СТАЛИ У8А НА ОСНОВЕ МАСЛА ПИХТЫ С ДОБАВЛЕНИЕМ НАНОЧАСТИЦ

Исследование процессов коррозии и разработка методов защиты металлов относятся к актуальным научно-техническим задачам. Одним из распространенных методов вышеупомянутой защиты является применение ингибиторов, позволяющих снизить скорость коррозии металлов и сплавов, которые контактируют с агрессивной средой в производственных условиях [1]. Хроматные покрытия использовались для защиты сплавов от коррозии на протяжении десятилетий. Тем не менее, в ряде стран уже существуют законодательные акты, ограничивающие использование хромированных покрытий вследствие их канцерогенного эффекта. Благодаря этому в последние годы «зеленые» ингибиторы коррозии — в частности, масла и экстракты растений, — начали использоваться в качестве альтернатив традиционным ингибиторам коррозии металлов. Эти экологически чистые альтернативы привлекли внимание исследователей вследствие своей экономичности, минимализации ущерба окружающей среде и возможности применения в различных областях промышленности [2]. Кроме этого, в качестве замены токсичных соединений могут служить наночастицы металлов и их оксидов, которые благодаря своим активным свойствам и малым размерам способны размещаться в щелях и трещинах на поверхности металлов.

Цель данной работы — провести анализ современных исследований в области «зеленых» ингибиторов коррозии, на основе чего разработать собственный ингибитор с использованием масла пихты и наночастиц оксида цинка.

В изученной работе [3] представлен экологичный способ получения из *Opuntia dillenii* масла семян с целью его дальнейшего применения в качестве ингибитора коррозии железа в растворе кислотных дождей (0,2 г/л Na_2SO_4 , 0,2 г/л NaHCO_3 и 0,2 /л NaCl , подкисленные серной кислотой при $\text{pH } \frac{1}{4} 3,6$) после 24-часового погружения при комнатной температуре. Результаты показали, что железо сильно корродировало в растворе неингибированного кислотного дождя, тогда как присутствие ингибитора значительно снижало скорость растворения железа из-за взаимодействия ингибирующих молекул с поверхностью железа. Эффективность защиты увеличилась вместе с ростом концентрации ингибитора и достигла максимального значения 94,34% при 0,1% ингибитора. Также добавление ингибитора на основе масла семян *Opuntia dillenii* изменило потенциал коррозии $E_{\text{кор}}$ в положительном направлении.

В другой изученной статье [4] в качестве ингибитора коррозии для мягкой стали в кислой среде использовался пектин, экстрагированный кислотным или ферментативным гидролизом жома сахарной свеклы. Продолжительность ис-

пытания составляла 2 и 24 часа при температурах 25, 40 и 60°C. Вышеуказанный ингибитор был очень эффективен в снижении скорости коррозии даже при низких концентрациях (80% при 0,25 г/л).

Кроме этого, изучалось влияние ацетонового экстракта из *Thaumatomoccus daniellii* Benn (*T. daniellii*) на коррозию мягкой стали в кислой среде [5]. Было обнаружено, что ингибирование коррозии увеличивается с увеличением концентрации, времени и температуры; при этом скорость коррозии снижается. В 0,001–0,0103% ингибитор из ацетонового экстракта листьев *T. daniellii* дал скорость коррозии 0,003 г/ч·см² с эффективностью ингибирования 50%.

Для детального сравнения разного рода «зеленых» ингибиторов была проведена критериальная оценка их свойств (см. табл. 1). Исходя из данных таблицы, экстракт из семян *Opuntia Dillenii* является лучшим зеленым ингибитором коррозии по эффективности ингибирования (94,34%), — однако это растение распространено только в тропических и субтропических регионах. Преимущество в доступности растения и способе получения больше у пектина, полученного из жома сахарной свеклы. Эффективность такого ингибитора составляет 91,5-94%, а растение-источник распространено повсеместно. У экстрактов из листьев *Paederia Foetida* и *Thaumatomoccus daniellii* Benn худшие показатели и по эффективности ингибирования (73,77% и 83% соответственно), и по доступности растений, так как они произрастают в специфических регионах, а не повсеместно.

Таблица 1. Корреляционная таблица зеленых ингибиторов коррозии

Название растения	Часть растения	Образец	Способ подготовки	Коррозионная среда	Эффективность ингибирования, (%)	Доступность растения
<i>Opuntia Dillenii</i> [3]	Семена	Железо	Экстракция	0,2 г/л (Na ₂ SO ₄ , NaHCO ₃ , NaCl)	94,34	Испания, Мексика, Ямайка, Куба, Пуэрто-Рико, Гаити
<i>Сахарная свекла</i> [4]	Пектин из жома	Мягкая сталь	Гидролиз	1M HCl	94	Россия, Франция, США, Германия, Турция
<i>Thaumatomoccus daniellii</i> Benn [5]	Лист	Низкоуглеродистая сталь	Экстракция	1M HCl	82	Страны западной Африки, Австралия, Сингапур
<i>Paederia Foetida</i> [6]	Лист	Мягкая сталь	Сушка	1M HCl	73,77	Китай, Индия, Бангладеш, Гавайские острова
<i>Terminalia Glaucescens</i> Planch [7]	Корень	Алюминий (6063)	Сушка с фильтрацией	0,3 M H ₂ SO ₄ и 3,5% NaCl	88,5	Страны Африки
<i>Pistacia terebinthus L</i> [8]	Ветки, листья и полды	Железо	Сушка и гидродистилляция	3% NaCl	86,4	Марокко, Португалия, Греция, Сирия

При использовании наночастиц также наблюдается положительный эффект в области ингибиции коррозии. Например, в работе [9] изучали процесс того, как водный экстракт кожуры красного лука опосредует синтез композита наночастиц серебра. В лабораторно смоделированном кислотном чистящем растворе (1M HCl) водные композиты AgNPs демонстрируют впечатляющий антикоррозионный эффект на поверхности стали X80, причём даже при малых концентрациях (25%). Водные композиты AgNPs термически и биохимически стабильны и по-прежнему обеспечивают эффективность 86% при 60°C даже после 120 дней хранения. Исследование стальной поверхности под микроскопом показывает достаточную защиту и уменьшение питтинга на 70,5%.

В изученной работе [10] сообщается о самовосстановлении двухслойных нанокомпозитных покрытий на основе эпоксидной смолы, предназначенных для уменьшения коррозии в различных промышленных применениях. Наночастицы оксида циркония (ZrO_2) использовались в качестве носителя для загрузки отдельно самовосстанавливающегося агента, полиэтиленимина и ингибитора коррозии имидазола. Загруженные наночастицы с имидазолом и полиэтиленимином были легированы в эпоксидную матрицу и нанесены на полированную стальную подложку для формирования предварительного и верхнего слоев нанокомпозитных покрытий соответственно. Взаимодействие химического связывания между различными видами ингибитора было подтверждено с помощью ИК-спектроскопии. Синергетический эффект самовосстановления и ингибитора коррозии в двухслойных нанокомпозитных покрытиях на основе эпоксидной смолы продемонстрировал зависимость высвобождения ингибитора и самовосстанавливающегося агента от pH и времени. Сравнительный анализ ЭДС, проведенный в растворе NaCl с концентрацией 3,5 мас.%, показывает, что двухслойные нанокомпозитные покрытия на основе эпоксидной смолы демонстрируют улучшенные характеристики коррозионной стойкости по сравнению с пустыми эпоксидными покрытиями и однослойными покрытиями, армированными эпоксидной смолой.

Рассмотрим экспериментальные методики. Нанопорошок ZnO, получали методом распылительной сушки на установке Nanospray Drying B-90 из суспензий гидроксида цинка, которые готовили методом прямого осаждения гидроксидом натрия из 1M раствора $Zn(NO_3)_2$. Ингибитор готовили, смешивая масло пихты (МП) с НЧ ZnO (0,15 %, масс.) в воде при перемешивании в течение 30 с (Вортекс Daihan VM-10).

Перед испытанием образцы протирали тканью, пропитанной раствором ингибитора, затем высушивали при комнатной температуре.

Измерение потери массы стальных образцов проводили в смеси концентрированных азотной и соляной кислот через равные промежутки времени.

Для изучения потенциала коррозионной защиты разных ингибиторов использовали метод вольтамперометрии с трехэлектродной ячейкой на потенциостате CorrTest CS310. В качестве фонового электролита использовали 0,1 М-растворы HCl и NaOH. В качестве рабочего электрода использовали подго-

твленные стальные образцы ($S = 0.25\text{см}^2$); в качестве вспомогательного электрода и электрода сравнения – насыщенные хлоридсеребряные электроды. Регистрацию кривых в режиме циклической вольтамперометрии — от -0.5 до 0.2 В, скорость развертки потенциала — 10 мВ/с.

Результаты и обсуждения. На рисунке 1 представлены кривые потери массы стали У8А, демонстрирующие эффективность используемого ингибитора.

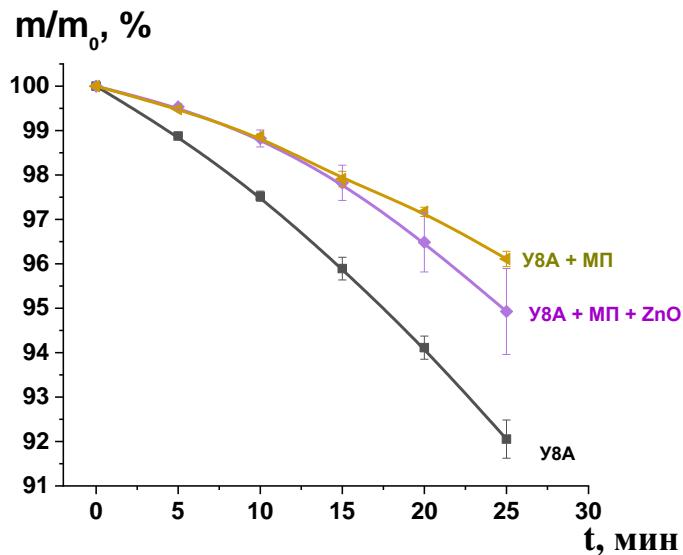


Рисунок 1. Потеря массы для стали У8А, обработанной ингибитором на основе масла пихты (МП) и НЧ ZnO в смеси $\text{HCl} – \text{HNO}_3$

Однако добавка наночастиц не приносит положительного эффекта, что отражено в большей потере массы на графике после 15 минут. Данный эффект, вероятно, связан с тем, что наночастицы в связке с раствором масла пихты негативно влияют на двойной электрический слой (ДЭС), тем самым увеличивая скорость коррозии. Для подтверждения этой гипотезы нами были выполнены электрохимические испытания (рис. 2).

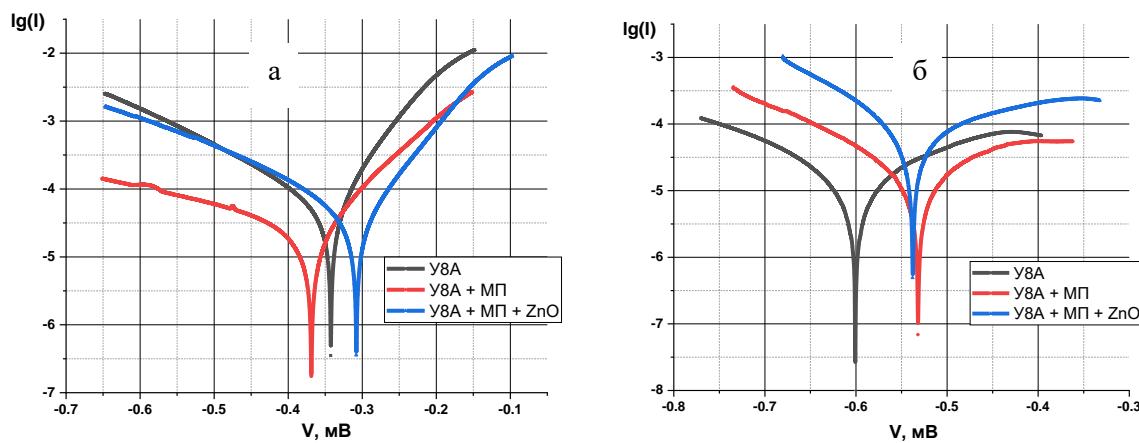


Рисунок 2. Поляризационные кривые стали У8А: (а – 0,1 М HCl ; б – 0,1 М NaOH)

Из графика Тафеля для кислой среды (см. рис. 3а) было установлено, что значение тока коррозии ($I_{\text{корр}}$) было снижено от 62,25 мА до 26,3 мА для мас-

ла пихты и до 39,014 мкА в случае добавки наночастиц. Таким образом, закономерность, полученная при гравиметрических испытаниях, сохраняется. Однако в этом случае при добавлении наночастиц к маслу пихты наблюдается увеличение потенциала на 61 мВ, что говорит об увеличении их вклада в коррозионную защиту.

В щелочной среде использование как масла пихты, так и масла пихты с добавлением НЧ оксида цинка привело к увеличению тока коррозии с 30,6 до 63,47 и 151,52 мкА соответственно. Однако для каждого из используемых ингибиторов было зафиксировано увеличение потенциала на 68 мВ для чистого масла и на 62 мВ для масла с добавлением НЧ.

Исходя из полученных значений параметров коррозии (табл. 2), можно сделать вывод об эффективности применяемого ингибитора в кислой среде.

Таблица 2. Параметры коррозии стали У8А, измеренные в режиме потенциодинамических испытаний

образец	0,1 М HCl			0,1 М NaOH		
	$I_{кор}$, мкА	Скорость, $мм/см^2$	$E_{кор}$, мВ	$I_{кор}$, мкА	Скорость, $мм/см^2$	$E_{кор}$, мВ
У8А	62,25	0,73	-343	30,608	0,35906	-601
У8А + МП	26,3	0,30856	-369	63,47	0,74467	-532
У8А + МП + НЧ	39,014	0,45768	-308	151,52	1,7775	-538

Заключение

1. По результатам гравиметрических испытаний было показано, что масло пихты является эффективным ингибитором, увеличивающим коррозионную стойкость и уменьшающим количество растворяемого металла в 2 раза по сравнению с чистой сталью. Добавление в масло НЧ не привело к увеличению эффективности ингибирования в среде концентрированных кислот.

2. По результатам потенциодинамических испытаний в разбавленных электролитах было показано, что масло пихты является эффективным ингибитором в кислой среде, снижая скорость коррозии в 2,35 раза (и в 1,62 раза при добавлении НЧ оксида цинка). В щелочной среде использование данного ингибитора нецелесообразно.

Список литературы:

1. Шипигузов И.А., Колесова О.В., Вахрушев А.Л., Пойлов В.З. Современные ингибиторы коррозии // Вестник ПНИПУ. Химическая технология и биотехнология. – №1. – 2016. – С. 114–129
2. Shang Z, Zhu J. Overview on plant extracts as green corrosion inhibitors in the oil and gas fields // Journal of Materials Research and Technology. – №15. – 2021. – P. 5078-5094
3. Rehioui M., Abbout S., Benzidia B., Hammouch H., H. Erramli, Ait Daoud N., Badrane N., Hajjaji N.. Corrosion inhibiting effect of a green formulation based

on Opuntia Dillenii seed oil for iron in acid rain solution // Heliyon. – №7. – 2021. – Электронный ресурс. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e06674>

4. Abou-Elseouda W. S., Abdel-karimb A. M., Hassana E. A., Hassana M. L.. Enzyme- and acid-extracted sugar beet pectin as green corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solution // Carbohydrate Polymer Technologies and Applications. – №2. – 2021. – P/ 1–12 (100072)
5. Aigbogun J. A., Adebayo M. A.. Green inhibitor from Thaumatococcus daniellii Benn for corrosion mitigation of mild steel in 1M HCl // Current Research in Green and Sustainable Chemistry. – №4. – 2021. – P. 1–10 (100201)
6. N. Hossain , M. A. Chowdhury, A.K.M. Parvez Iqbal, Md S. Islam, N. Y. Sheikh Omar, A.Z.A. Saifulla. Paederia Foetida leaves extract as a green corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution // Current Research in Green and Sustainable Chemistry. – №4. – 2021. – P. 1–8 (100191)
7. O. D. Olakolegan, S. S. Owoeye, E. A. Oladimeji, O.e T. Sanya. Green synthesis of Terminalia Glaucescens Planch (Udi plant roots) extracts as green inhibitor for aluminum (6063) alloy in acidic and marine environment // Journal of King Saud University – Science. – №32. – 2020. – P. 1278–1285
8. M. Barbouchi, B. Benzidia, A. Aouidate, A. Ghaleb, M. E. Idrissi, M. Choukrad. Theoretical modeling and experimental studies of Terebinth extracts as green corrosion inhibitor for iron in 3% NaCl medium // Journal of King Saud University – Science. – №32. – 2020. – P. 2995–3004
9. Ituen E., Singh A., Yuanhua L., Akaranta O.i. Biomass-mediated synthesis of silver nanoparticles composite and application as green corrosion inhibitor in oilfield acidic cleaning fluid // Cleaner Engineering and Technology. – №3. – 2021. – P. 1–13 (100119)
10. S. Habib, A. Hassanein, R. Kahraman, E. M. Ahmed, R.A. Shakoor. Self-healing behavior of epoxy-based double-layer nanocomposite coatings modified with Zirconia nanoparticles // Materials & Design. – №207. – 2021. – P. 1–12 (109839)