

УДК 620.197.3

## ВПЛИВ ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНИХ ІНГІБІТОРІВ НА КОРОЗІЙНУ АКТИВНІСТЬ МАСТИЛЬНО-ОХОЛОДЖУВАЛЬНОЇ РІДИНИ

З. В. СЛОБОДЯН<sup>1</sup>, З. М. ІЛЬНИЦЬКИЙ<sup>2</sup>, Л. А. МАГЛАТЮК<sup>1</sup>,  
Р. Б. КУПОВИЧ<sup>1</sup>, І. В. СЕМЕНЮК<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів;

<sup>2</sup> НВК "ГАЛИЧИНА", Дрогобич;

<sup>3</sup> Відділення фізико-хімії горючих копалин  
Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка, Львів

Для підвищення санітарної безпечності мастильно-охолоджувальних рідин (МОР) запропоновано інгібітори природного походження – рамноліпіди (РБК), сурфрактанти (СРК) та екстракти рослинної сировини (ТИС). Встановлено, що за концентрації 0,8 г/л вони захищають сталь 20 у 5%-му розчині МОР на 74...77%, мідь – на 44...69%, а товарний інгібітор на основі амінів захищає сталь 20 на 96%, але стимулює корозію міді. Виявлено, що композиції РБК, СРК та ТИС є інгібіторами змішаної дії. Струми корозії на сталі 20 та міді в їх присутності корелюють зі швидкостями корозії, отриманими гравіметрично.

**Ключові слова:** *мастильно-охолоджувальні рідини, рамноліпіди, сурфрактанти, інгібітор ТИС, поляризаційні криві, швидкість корозії, потенціал корозії, струм корозії, граничний дифузійний струм, константи Тафеля.*

Сучасні мастильно-охолоджувальні рідини (МОР) є багатокомпонентними водними композиціями, що містять оливи, емульгатори, спирти, гліколі, бактерициди тощо. Залежно від призначення можуть містити антифрикційні, протизадирні, антизношувальні, антиоксидантні та протипінні присадки і компоненти, що поліпшують змочування металевої поверхні [1]. Такі складники повинні забезпечувати якісне охолодження, змащування, диспергування та полегшувати деформування металу. Роздільно вивчати ефекти дії МОР складно через їх одночасне проявлення в різних зонах контакту, особливо під час корозії, спричиненої водою – активним корозійним агентом, дія якого може посилюватись за наявності в розчині сполук сірки та хлору. Тому надати МОР протикорозійні властивості – важливе наукове та практичне завдання.

Оскільки водні розчини МОР нейтральні або слаболужні, визначальною стадією швидкості корозії металу тут є киснева деполаризація. Тому для інгібіторного захисту за цих умов придатні як органічні, так і неорганічні сполуки, які задовільно розчиняються або емульгуються в МОР (борати, нітроти, морфолін, бензотриазол, азотисті основи різних фракцій кам'яновугільних смол) [2]. Крім того, деякі присадки (ненасичені жирні кислоти, амінофосфати, диалкілдитіофосфати, триетаноламінові мила нафтових, жирних та сульфокислот) теж виявляють захисні властивості [3]. Однак більшість цих реагентів посилюють шкідливий вплив МОР на довкілля не лише під час технологічних операцій, але й на стадії їх утилізації. Тому, щоб знизити екологічні ризики, необхідно використовувати в складі МОР низькотоксичні речовини.

Нижче досліджено протикорозійні властивості напівсинтетичної МОР (водного розчину на мінеральній основі з поліакриламідом; ТУ У 13810574001-98) [4]

*Контактна особа:* З. В. СЛОБОДЯН, e-mail: maglatyuk@ipm.lviv.ua

з додатками екологічно чистих інгібіторів на основі екстрактів дуба (ТИС) [5], рамноліпідів (РБК) та сурфрaktanта (СКР), розроблених у Відділенні фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка, та для порівняння – промислового інгібітора на основі амінів (у подальшому – інгібітор А).

**Матеріали та методика.** Гравіметричним методом за відомою методикою [6] вивчали вплив 0,5 та 0,8 г/л інгібіторів у 5%-му водному розчині напівсинтетичної МОР на швидкість корозії дискових зразків зі сталі 20 діаметром 20 mm та мідних прямокутних пластин 15×20 mm (марка М2, ГОСТ 859) за температури 25°C, яку розраховували за формулою

$$K_m = \Delta m / (S \cdot \tau),$$

де  $\Delta m$  – зменшення ваги зразка після зняття продуктів корозії, г;  $S$  – площа зразка,  $\text{cm}^2$ ;  $\tau$  – час, h.

Ефективність інгібіторного захисту оцінювали, розраховуючи коефіцієнт гальмування швидкості корозії  $\gamma = K_m / K_{\text{inh}}$ , та ступінь захисту від корозії

$$Z_{\text{corr}} = (K_m - K_{\text{inh}}) / K_m \cdot 100\% ,$$

де  $K_m$ ,  $K_{\text{inh}}$  – швидкості корозії в неінгібованому та інгібованому середовищах,  $\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$ .

Електрохімічні дослідження виконували на потенціостаті IPC-Pro, робочі електроди – циліндричний зразок зі сталі 20 з площею робочої поверхні 0,0628  $\text{cm}^2$  та міді площею 1,1972  $\text{cm}^2$ ; електрод порівняння – насичений хлорид-срібний. Розгортка потенціалу 1 mV/s. Константи Тафеля визначали графічно-аналітичним методом [7]. Готували поверхню зразків в обох методиках згідно з ГОСТ 9.509-89 та 9.308-85.

**Результати та їх обговорення.** Гравіметрично виявили знижену корозійну тривкість (6 балів) сталі 20 та міді у неінгібованій МОР (табл. 1). У МОР з додатком інгібітора А, який завжди присутній у товарному продукті, сталь 20 практично не кородує, швидкість її корозії знижується у 25 разів. Однак інгібітор не лише захищає мідь, а навпаки, стимулює корозію, що може бути результатом комплексоутворення іонів міді  $\text{Cu}^{2+}$  з амінами інгібітора як лігандів. Візуально підтверджує цей процес інтенсивне посиніння початково безбарвного розчину.

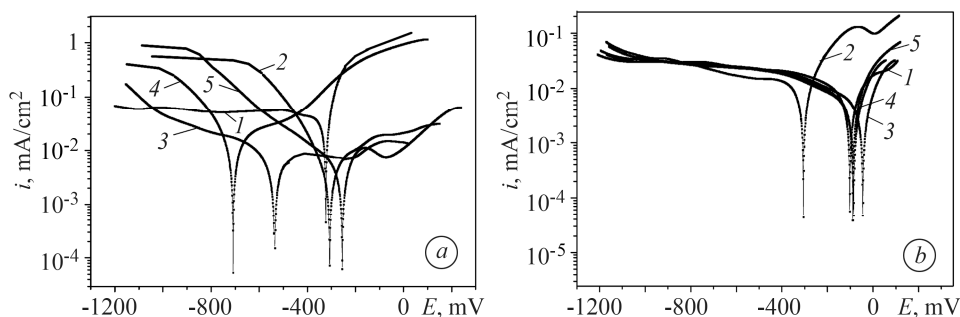
**Таблиця 1. Вплив інгібіторів на швидкість корозії  $K_m$  сталі 20 та міді у 5%-му розчині МОР ( $t = 25^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 167$  h)**

Метал	Середовище	$K_m \cdot 10^5$ , $\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$	$P$ , mm/year	$\gamma$ , time	$Z$ , %
Сталь 20	МОР	0,920	0,1	–	–
	МОР + інгібітор А*	0,037	0,004	24,9	96
	МОР + СКР**	0,217	0,020	4,2	77
	МОР + РБК**	0,236	0,026	3,9	74
	МОР + ТИС***	0,220	0,025	4,2	76
Мідь	МОР	0,158	0,018	–	–
	МОР + інгібітор А	1,420	0,158	–	–
	МОР + СКР	0,049	0,005	3,2	69
	МОР + РБК	0,095	0,010	1,7	40
	МОР + ТИС	0,089	0,009	1,8	44

**Примітка:** А\* – суміш заміщених амінів (0,5 г/л); СКР\*\*, РБК\*\* – концентрація 0,5 г/л; ТИС\*\*\* – концентрація 0,8 г/л.

Нові екологічно чисті інгібітори слабше захищають сталь 20, ніж інгібітор А. Ступінь захисту СКР та РБК знаходиться в межах 74...77% і може підвищуватись зі збільшенням їх концентрації. Інгібітор ТИС за концентрації 0,8 г/л захищає сталь у розчині МОР на 76%, що на 20...30% нижче, ніж в нейтральних та кислих середовищах.

Інгібітори СКР, РБК та ТИС гірше захищають мідь, ніж сталь, особливо інгібітор РБК. Однак, незважаючи на це, на міді виявили своєрідний полірувальний ефект: поверхня набуває особливого блиску, який не зникає впродовж тривалого зберігання зразка. Щоб зрозуміти його причини, необхідні додаткові дослідження, пов'язані із виявленням можливого комплексоутворення "інгібітор-іони міді". Ступінь захисту міді інгібітором ТИС за цієї концентрації теж недостатній для практичного використання.



Поляризаційні криві сталі 20 (а) та міді (b) у 5%-му розчині МОР (1) та у ньому з додатком інгібітора А (2); сурфактанту (3); рамноліпиду (4) та ТИС (5).

Polarization curves of steel 20 (a) and copper (b) in the 5% lubricating-cooling liquid solution (1) and with addition of inhibitor A (2); surfactant (3); ramnolipid (4) and TIS (5).

**Таблиця 2. Електрохімічні характеристики сталі 20 та міді в 5%-му розчині МОР і з додатками інгібіторів ( $t = 25^{\circ}\text{C}$ )**

Матеріал	Середовище	$-E_{\text{corr}}$ , mV	$i_{\text{corr}}$		$b_a$	$b_c$
			mA/cm <sup>2</sup>			
Сталь 20	МОР	323	$2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-2}$	45	56
	МОР + інгібітор А	307	$4 \cdot 10^{-4}$	0,1	120	129
	МОР + СКР	538	$4 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-2}$	115	120
	МОР + РБК	709	$4 \cdot 10^{-4}$	0,3	117	94
	МОР + ТИС	255	$3 \cdot 10^{-4}$	–	120	118
Мідь	МОР	103	$8 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-2}$	85	80
	МОР + інгібітор А	306	$5 \cdot 10^{-4}$	$10^{-2}$	61	69
	МОР + СКР	45	$3,7 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	98	130
	МОР + РБК	85	$4 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-2}$	100	140
	МОР + ТИС	90	$5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-2}$	95	100

Первинну взаємодію цих інгібіторів з поверхнями сталі та міді оцінювали, аналізуючи поляризаційні криві (див. рисунок; табл. 2). Потенціал корозії на сталі 20 у розчині МОР та з додатком інгібіторів встановлюється за 15...16 min, а на міді – за 10...12 min, лише в товарній МОР з інгібітором А – через 18...20 min. Інгібування по-різному впливає на значення потенціалу: на сталі 20 інгібітори А

та ТИС частково його ушляхетнюють, а СКР та РБК зсувають в бік суттєво від'ємніших значень (табл. 2). На міді лише під впливом інгібітора А потенціал зсувається у від'ємний бік на 203 mV, а під впливом РБК та ТИС – лише на 13... 18 mV. Струми корозії на сталі 20 під впливом інгібіторів зменшуються в 5–6 разів, а на міді – в 1,6–2 рази. Інгібітор А, підвищуючи струм корозії міді на порядок, стимулює її розчинення в МОР. На сталі всі випробувані реагенти А, СКР та ТИС є інгібіторами змішаної дії, про що свідчать високі, порівняно з чистою МОР, значення констант Тафеля. Інгібітор РБК більше гальмує анодну реакцію.

Таким чином, електрохімічні характеристики швидкості корозійних процесів на сталі 20 та міді в інгібованих розчинах МОР корелюють з відповідними гравіметричними показниками корозії.

### ВИСНОВКИ

Виявлено, що сталь 20 та мідь у неінгібованому 5%-му розчині МОР володіють низькою корозійною тривкістю (6 балів). Товарний інгібітор на основі амінів, захищаючи сталь 20 на 96%, стимулює корозію міді. Інгібітори СКР, РБК та ТИС за концентрації 0,8 г/л та температури 25°C захищають сталь 20 на 74...77%, а мідь – на 44...69%. Встановлено, що СКР, РБК та ТИС є інгібіторами змішаної дії. Струми корозії на сталі 20 під їх впливом зменшуються в 5–6 разів, а на міді – в 1,6 рази, що корелює зі швидкостями корозії, отриманими гравіметрично. Щоб забезпечити ефективність захисту еко-інгібіторами сталі та міді таку ж, як товарного інгібітора, передбачають ввести в склад додаткові синергісти.

*РЕЗЮМЕ.* Для повышения санитарной безопасности смазочно-охлаждающих жидкостей (СОЖ) предложены ингибиторы природного происхождения – рамнолипиды (РБК), сурфактанты (СКР) и экстракты растительного сырья (ТИС). Установлено, что при концентрации 0,8 г/л они защищают в 5%-ом растворе СОЖ сталь 20 на 74...77%, медь – на 44...69%, а товарный ингибитор на основе аминов защищает сталь 20 в этом растворе на 96%, но стимулирует коррозию меди. Выявлено, что композиции РБК, СКР и ТИС – ингибиторы смешанного действия. Токи коррозии на стали 20 и меди в их присутствии коррелируют со скоростями коррозии, полученными гравиметрически.

*SUMMARY.* To increase the sanitary safety of lubricating-cooling liquids (LCL), the use of eco-inhibitors of natural raw materials – ramnolipids (RBC), surfactants (SKR) and extracts of plant raw materials (TIS) has been proposed. It is established that eco-inhibitors at a concentration of 0.8 g/l protect the steel 20 in a medium of 5% LCL aqueous solution by 74...77% and copper by 44...69%. A commercial amine-based inhibitor protects steel 20 in this solution by 96%, but stimulates the copper corrosion. It is shown that compositions of RBC, SKR and TIS are inhibitors of mixed action. The values of the corrosion currents observed on steel 20 and copper in their presence correlate with the corrosion rate coefficients obtained gravimetrically.

1. Бердичевский Е. Г. Смазочно-охлаждающие технологические средства для обработки материалов: Справ. – М.: Машиностроение, 1984. – 224 с.
2. Латышев В. Н. Повышение эффективности СОЖ. – М.: Машиностроение, 1985. – 64 с.
3. Мартинюк О. Г. Підвищення протикорозійних властивостей інгібованих олігомер-вмісних мастильно-охолоджувальних рідин: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Львів, 2002. – 20 с.
4. Abdullah Dar. M. A review: plant extracts and oils as corrosion inhibitors in aggressive media // Industrial Lubrication and Tribology. – 2011. – 63, № 4. – P. 227–233.
5. Слободян З., Хабурський Я., Горак Ю. Екстракти дубової кори – “зелені” інгібітори корозії середньовуглецевих сталей у нейтральних та кислих середовищах // Вісник Терноп. держ. техн. ун-ту. – 2012. – № 4. – С. 73–80.
6. Лабораторные работы по коррозии и защите металлов / Н. Д. Томашов, П. Н. Жук, В. А. Титов, М. А. Веденеева. – М.: Металлургия, 1971. – 280 с.
7. Улиг Г. Г., Ревы Р. У. Коррозия и борьба с ней. – Л.: Химия, 1989. – 456 с.

Одержано 12.06.2018