

УДК 620.197.3

<https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2020.60.107>

Ольга ГУЛАЙ¹, Василина ШЕМЕТ¹, Василь ЖИЛКО², Олена КЛИМОВИЧ²

ІНГІБІТОРНА ЕФЕКТИВНІСТЬ І СКЛАД ЕКСТРАКТУ КОРИ ДУБА

¹Луцький національний технічний університет,
вул. Львівська, 75, м. Луцьк, Україна
hulay@i.ua

²Волинський науково-дослідний експертно-криміналістичний центр МВС України,
вул. Винниченка, 43, м. Луцьк, Україна

Ваговим методом доведено інгібувальний ефект спиртового екстракту дубової стружки у кислому та нейтральному корозійноактивних середовищах на корозію сталі 08кп та чавуну СЧ15. Стаціонарний потенціал сталі 08кп під впливом екстракту дубової кори (5 %) змістився у 3 % розчині NaCl (киснева деполяризація) в бік більш від'ємних значень; у 5 % розчині HCl (воднева деполяризація) – в бік менш від'ємних значень. Методом газової хроматографії з мас-селективним детектуванням (GC/MS) з'ясовано, що діючою речовиною в екстракті є суміш природних танінів – поліфенольних сполук із молекулярною масою від 500 до 3000. Інгібувальний ефект природних танінів посилюється, ймовірно, виявленими силосановими сполуками.

Ключові слова: швидкість корозії, «зелені» інгібітори, екстракт кори дуба.

Вступ

Актуальною проблемою матеріалознавства є пошук і підбір ефективних інгібіторів корозії з комплексом властивостей, які дають змогу не тільки домагатися вияву високого захисного ефекту, а й в умовах конкретного виробництва зберігати технологічний режим, а також виключити екологічні ризики.

У галузі науки про корозію амбітна парадигма циклічної економіки (*circular economy*) останнім часом призвела до використання екстрактів із рослин (в меншій мірі, з агропродовольчих відходів) як зелених інгібіторів проти корозії металів [1]. З'ясовано, що для зниження швидкості корозії можна використовувати натуральні продукти, рослини та їхні екстракти. Природні речовини отримують з відновлювальних джерел, і, що важливо, вони екологічно безпечні. Надання «нового життя» відходам має стати золотим правилом для всіх виробничих процесів тепер і у майбутньому.

Основні компоненти рослинних екстрактів – поліфеноли, флавоноїди, диглюкозиди, стероїди, каротени, протеїни, заміщені нафтохінони, амінокислоти та ін. Інгібіторні властивості цих сполук, функціональні групи яких містять Нітроген,

Оксиген, Сульфур і Фосфор, подвійні зв'язки, ароматичні кільця, визначаються їхньою здатністю адсорбуватись на поверхні металу.

Використання природних інгібіторів для зниження швидкості корозії в розчинах сірчаної кислоти було досліджено ще в 1930 році [2]. Надалі ці дослідження активно продовжилися, внаслідок чого було з'ясовано, що «зеленими» інгібіторами кислотної корозії є велика кількість рослин. Для сповільнення корозії металів можливе застосування натуральних продуктів, рослин і їхніх екстрактів. Для зниження швидкості кислотної корозії використовують екстракт опунції, лавсонії, листя алое вера, люфі циліндричної, шкірку апельсина або авокадо, тютюн, чорний перець, гранат, насіння рицини, аравійську камідь, лігнін, коріандр, гібіскус, та ін. [3–6].

Роль інгібіторів полягає у формуванні бар'єра одного або кількох молекулярних шарів проти корозійної атаки. Ця захисна дія часто пов'язана з хімічною та/або фізичною адсорбцією, що охоплює зміни заряду адсорбованої речовини та перенесення заряду з однієї фази на іншу. Отримана адсорбована плівка виконує функцію бар'єра, який відокремлює метал від корозійного середовища, а ефективність гальмування залежить від механічних, структурних і хімічних характеристик адсорбційних шарів, що утворюються в конкретних умовах [7].

Українські дослідники [8–10] довели можливість рекомендувати інгібітор на основі екстракту дуба не лише для гальмування корозійних процесів, а й корозійно-втомного руйнування. Виділені екстракти з відходів переробки деревини та синтезовані на їхній основі синергічні композиції – ефективні інгібітори корозії середньовуглецевих сталей у нейтральних і кислих середовищах. Розроблена методика синтезу та отримано екологічно чисті інгібітори на основі екстрактів зі стружки дуба, однак дослідження для чавуну не проводились.

Мета дослідження – визначення корозійної стійкості сталі 08кп та сірого чавуну СЧ-15 (поширених конструкційних матеріалів обладнання харчової промисловості) у кислому та нейтральному середовищах в присутності екстрактів дубової кори; виявлення якісного складу екстракту.

Методика експерименту

Вихідною сировиною для отримання рослинних інгібіторів була кора дуба червоного європейського (*Quercus Robur*). Екстракцію виконували двома розчинниками: водою і 50 % водним розчином етилового спирту; 50 г подрібленої кори заливали 100 мл розчинника, настоювали за температури 18–20 °С протягом 72 год. Екстракт відфільтровували і використовували у подальших дослідженнях. Інтенсифікувати процес екстракції можна, використовуючи апарат Сокслета.

Дослідження структури зразків чавуну та сталі проводили на металографічному мікроскопі ММП-14Ц. Швидкість процесу корозії металів оцінювали ваговим методом за стандартними показниками [11].

Для визначення потенціалу корозії використовували установку, яка складалася з катодного вольтметра, електродів, досліджуваного й насиченого хлорид-срібного, з'єднаних через проміжну посудину з насиченим розчином КСІ електролітичними ключами, наповненими, відповідно, досліджуваним електролітом і насиченим розчином КСІ (для електрода порівняння). Ефективність інгібіторів корозії оцінюється ступенем захисту Z (в %) і коефіцієнтом гальмування Y (інгібіторний ефект) і визначається за формулами:

$$Z = \frac{K_1 - K_2}{K_1} * 100,$$

де K_1 і K_2 [г/(м²·год)] – швидкість розчинення металу в середовищі без інгібітору і з інгібітором, відповідно.

У повному захисті коефіцієнт Z дорівнює 100 %. Коефіцієнт гальмування виявив у скільки разів зменшується швидкість корозії в результаті дії інгібітору:

$$\gamma = \frac{K_1}{K_2}.$$

З метою якісного виявлення органічних компонентів у складі екстракту проводили дослідження методом газорідинної хроматографії з мас-селективним детектуванням. Екстракт аналізували на газовому хроматографі з мас-селективним детектуванням (хроматомас-спектрометр Shimadzu GCMS-QP2020) за таких умов: капілярна колонка – Rxi®-5ms, довжина – 30 м, діаметр – 0,25 мм, фаза – 0,25 мкм, постійний потік – 1,0 мл/хв., газ-носіє – гелій; Тпоч. = 80°C, нагрівання 8°C/хв до Т = 280°C, нагрівання 20°C/хв до Ткінц. = 300°C; автосамплер АОС-20i+s; інжектор – Split 20:1, детектор – мас-селективний. Режим роботи – за повним іонним струмом (SCAN), діапазон сканування 40-1000 а.о.м..

Результати досліджень та обговорення

У дослідженнях [9] з'ясовано, що вміст екстрактивних речовин, які виявляють інгібіторні властивості, у кори та стружки дуба, берези та сосни практично однаковий, тоді як екстракт кори дуба виявляє найбільший ефект післядії. Тому саме цей продукт обрано для дослідження захисту від корозії обладнання харчової промисловості [12].

Щоб виявити ефективність дії «зелених» інгібіторів корозії, випробування проводили в агресивному середовищі – розчині хлоридної кислоти концентрацією 5 %, а також у класичному модельному корозійноактивному середовищі – розчині хлориду натрію концентрацією 3 %. Проводили дві серії експериментів: перша – інгібітор вводили у корозійноактивне середовище, друга – зразки металу витримували у розчині інгібітору, висушували метал і проводили визначення його корозійної стійкості.

У проведених дослідженнях використовували спиртовий екстракт кори дуба як найбільш ефективний інгібітор корозії. Оскільки екстракт є складною сумішшю органічних речовин, то визначити концентрацію активних речовин у ньому не вдалося. Тому враховували лише вміст екстракту загалом. Результати дослідження корозії ваговим методом наведено у табл. 1. Оскільки чавун має нижчу, ніж сталь 08кп, корозійну стійкість, то втрата маси була суттєво вищою в обох середовищах. Однак інгібувальний ефект екстракту кори дуба був близьким для обох матеріалів і становив від 39,22 % для сталі у середовищі HCl до 48,71 % для чавуну у середовищі NaCl.

За присутності екстракту виявлено зростання ступеня захисту та коефіцієнта гальмування зі збільшенням часу експозиції. Введення інгібітору корозії у корозійноактивне середовище спричиняє кращий ефект післядії, а витримання зразків металу у розчині інгібітору зумовлює утворення захисних плівок на поверхні, які ліпше захищають метал у початковий період дії агресивного середовища.

Таблиця 1

Корозійна стійкість чавуну та сталі при експозиції у корозійноактивних середовищах

Table 1

Corrosion resistance of cast iron and steel when exposed to corrosive media

Середовище	HCl			NaCl		
	0	5 %	на поверхні	0	3 %	на поверхні
чавун СЧ-15						
К _м , г/м ² год.						
24 год.	226,5	83,3	79,1	5,7	2,0	2,1
250 год.	37,21	22,23	28,5	1,15	0,59	0,75
Z, %	-	40,32	24,41	-	48,71	34,78
γ	-	1,67	1,31	-	1,95	1,53
сталь 08 кп						
К _м , г/м ² год.						
24 год.	4,62	2,82	2,48	1,80	1,00	0,87
250 год.	3,62	2,20	2,32	0,62	0,33	0,45
Z, %	-	39,22	35,91	-	46,77	27,42
γ	-	1,64	1,56	-	1,88	1,38

Стационарний потенціал корозії сталі 08кп, стандартне значення якого становить 440 мВ, під впливом екстракту дубової кори (5 %) змістився по-різному: у 3 % розчині NaCl (киснева деполяризація) в бік більш від'ємних значень; у 5 % розчині HCl (воднева деполяризація) – в бік менш від'ємних значень (рис. 1). В обох випадках спостерігається сильніший вплив інгібітору, нанесеного на поверхню металу, аніж введення його у корозійноактивне середовище.

Захисна дія інгібіторів на основі екстрактів дубової кори полягає у формуванні на поверхні сталі хемосорбційної плівки, що забезпечує гальмування електродних реакцій. Поверхня зразків набуває характерного для танатів заліза синьо-чорного забарвлення, а утворена захисна плівка міцно зчеплена з поверхнею металу. Мікроструктура поверхні зразків чавуну та сталі до та після обробки інгібітором зображена на рис. 2. Молекули природних танінів заповнюють мікротріщини й інші поверхневі дефекти, сприяючи підвищенню корозійної стійкості металу.

Крайові кути змочування водними розчинами екстракту дуба за досліджуваних концентрацій (68...70 градусів) є меншими, ніж крайові кути змочування водою (77...79 градусів), що корелює з даними [9]. Підвищення концентрації екстракту посилює змочування поверхні сталі, що є результатом превалювання адсорбції поверхнево-активних складових екстракту над адсорбцією молекул води.

Склад екстракту складний і досі мало досліджений. У [13] методом інфрачервоної спектроскопії за функціональними групами: гідроксильними (–OH) та карбоксильними (–COOH) проведена структурно-групова оцінка вмісту поліфенолів у спектрах витяжки кори дуба. У складі витяжки кори виявлені прості феноли та фенолкарбонові кислоти, ефіри фенолкарбонових та оксикорічних кислот. Досліджено макро- та мікроелементний склад густого екстракту кори дуба та кори дуба атомно-абсорбційним спектроскопічним методом [14]. Виявлено наявність 19 елементів та їхній кількісний вміст. У корі дуба переважає кальцій, магній і кремній; у густому екстракті кори дуба – кальцій, калій і магній.

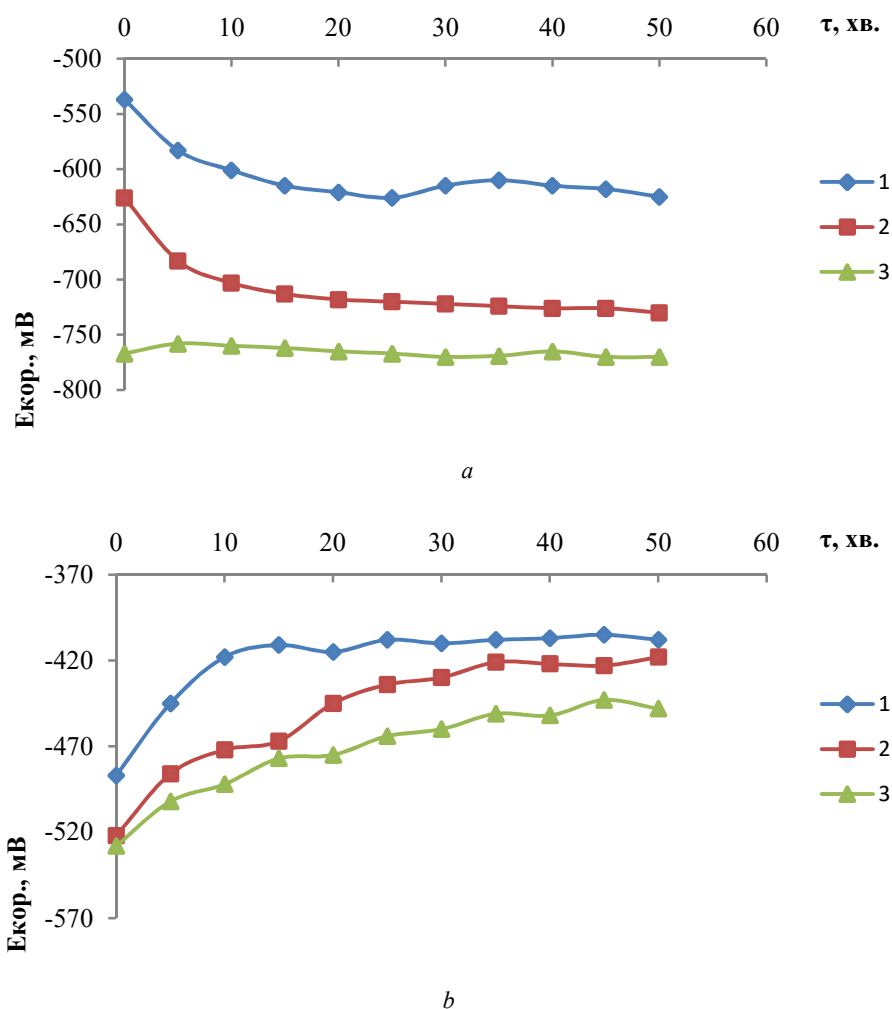


Рис. 1. Зміна в часі потенціалу сталі 08кп у 3 % розчині NaCl (а) та 5 % розчині HCl (b): 1 – без інгібітору; 2 – інгібітор у розчині; 3 – інгібітор на поверхні металу.

Fig. 1. Time change of 08kp steel potential in 3 % NaCl solution (a) and 5% HCl solution (b): 1 – without inhibitor; 2 – inhibitor in solution; 3 – inhibitor on the metal surface.

З метою встановлення якісного складу екстракту кори дуба провели дослідження методом газової хроматографії з мас-селективним детектуванням (GC/MS). Отримані хроматограми зображено на рис. 3. Обробку та ідентифікацію піків проводили на основі порівняння хроматографічних та мас-спектральних даних із бібліотечними даними відкритих джерел (NIST 2017 і Wiley 5th Edition). У складі екстракту виявлено органічні речовини, наведені у табл. 2.

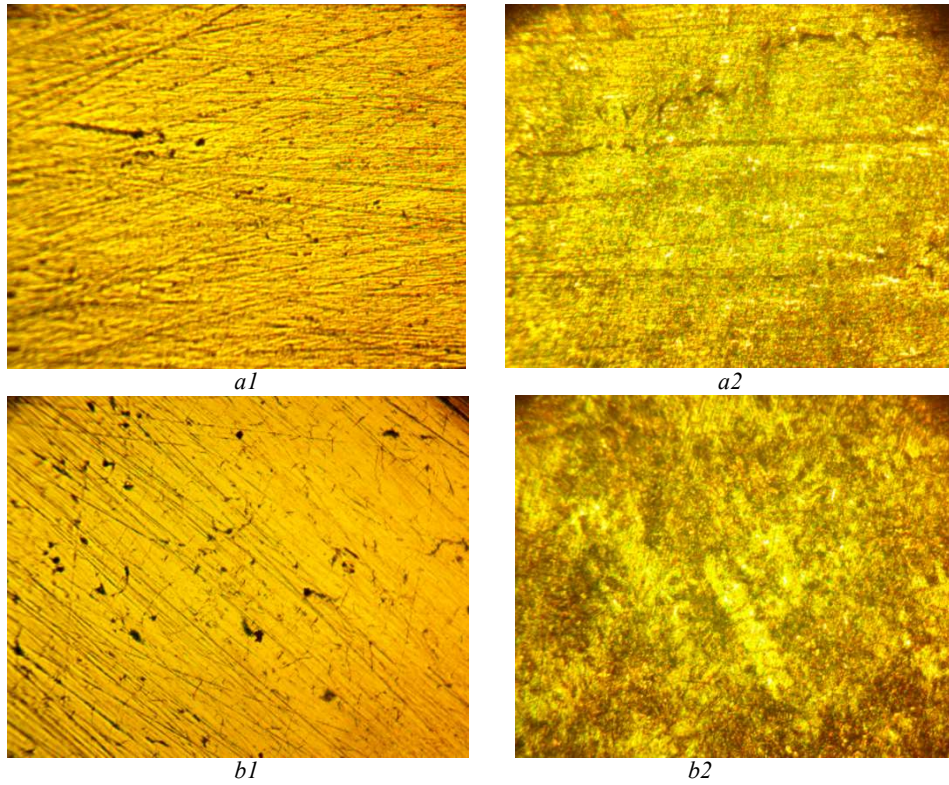


Рис. 2. Мікроструктура поверхні сталі 08кп (*a*) та чавуну СЧ-15 (*b*):
1 – без обробки; 2 – після обробки інгібітором.

Fig. 2. Microstructure of the surface of the 08kp steel (*a*) and cast iron SC-15 (*b*):
1 – without processing; 2 – after treatment with an inhibitor.

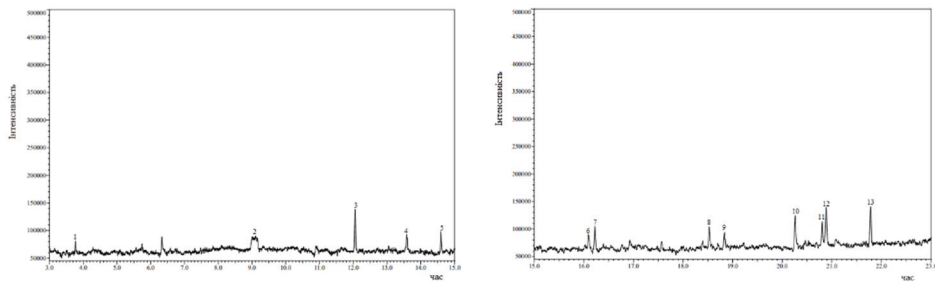


Рис. 3. Хроматограма спиртового екстракту кори дуба.

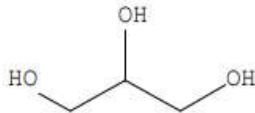
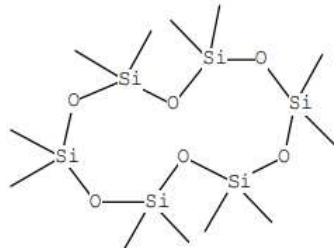
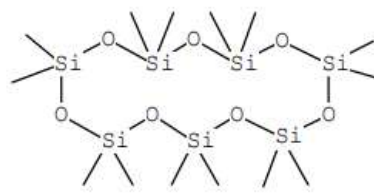
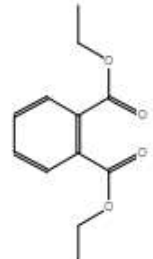
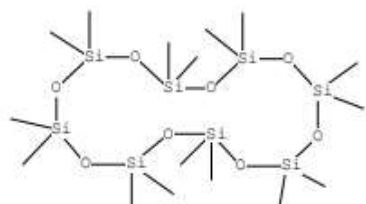
Fig. 3. Chromatogram of alcohol extract of oak bark.

Якісний склад спиртового екстракту кори дуба

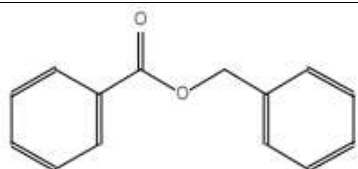
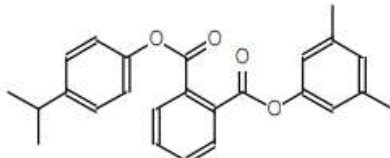
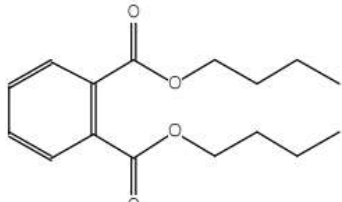

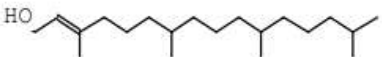
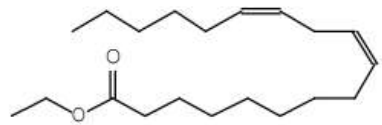
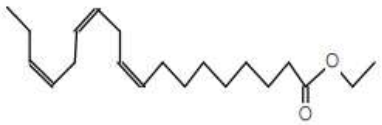
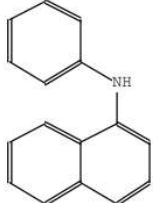
Таблиця 2

Qualitative composition of alcohol extract of oak bark

Table 2

Номер піка	Назва	Молекулярна формула	Графічна формула
1	Гліцерин	$C_3H_8O_3$	
2	Додекаметил-циклогексасилоксан	$C_{12}H_{36}O_6Si_6$	
3	Тетрадекаметил-циклогептасилоксан	$C_{14}H_{42}O_7Si_7$	
4	Диетилфталат	$C_{12}H_{14}O_4$	
5	Гексадекаметил-циклооктасилоксан	$C_{16}H_{48}O_8Si_8$	

Продовження табл. 3
Continuation of Table 3

Номер піка	Назва	Молекулярна формула	Графічна формула
6	Бензилбензоат	$C_{14}H_{12}O_2$	
7	3,5-диметилфеніл-4-ізопропілфеніловий ефір фталевої кислоти	$C_{25}H_{24}O_4$	
8	Дибутилфталат	$C_{16}H_{22}O_4$	
9	Етиловий ефір гексадеканої кислоти	$C_{18}H_{36}O_2$	
10	Фітол	$C_{20}H_{40}O$	
11	Ефір лінолевої кислоти	$C_{20}H_{36}O_2$	
12	Етиловий ефір 9,12,15-октадекатрієнової кислоти	$C_{20}H_{34}O_2$	
13	N-феніл-1-нафтиламін	$C_{16}H_{13}N$	

Основною діючою речовиною в екстракті є суміш природних танінів – поліфенольних сполук із молекулярною масою від 500 до 3000. Інгібувальний ефект природних танінів посилюється, ймовірно, виявленими силоксановими сполуками, які поліпшують адгезію до поверхні металу. Речовини формують на поверхні металу адсорбційні шари, фазові танатні сполуки, що й зумовлює їхні інгібіторні властивості.

ВИСНОВКИ

Виявлено зниження швидкості корозії сталі 08кп та сірого чавуну СЧ-15 у кислому та нейтральному середовищах під впливом екстракту кори дуба. При нанесенні інгібітору на поверхню металу спостерігається вищий інгібувальний ефект у перші 24 год, тоді як введення інгібітору у корозійноактивне середовище має пролонговану дію до 250 год. Захисна дія екстрактів та інгібіторів на основі екстрактів рослинної сировини, зокрема, дубової кори, полягає у формуванні на поверхні металу хемосорбційної плівки, що забезпечує гальмування електродних реакцій.

Перспективність подальших досліджень пов'язана з екологічними та економічними аспектами використання інгібіторів на основі екстрактів рослинної сировини.

ЛІТЕРАТУРА

1. Magni M, Postiglione E, Marzorati S., Verotta L., Trasatti S. P. Green Corrosion Inhibitors from Agri-Food Wastes: The Case of Punica granatum Extract and Its Constituent Ellagic Acid. A Validation Study. Processes. 2020. Vol. 8(3). P. 272. (<https://doi.org/10.3390/pr8030272>).
2. Raja P. B., Sethuraman M. G. Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media – A review. Mater. Lett. 2008. Vol. 62 (1). P. 113–116. (<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.04.079>).
3. Chidiebere M. A., Ogukwe C. E., Oguzie K. L., Eneh C. N., Oguzie E. E. Corrosion Inhibition and Adsorption Behavior of Punica granatum Extract on Mild Steel in Acidic Environments: Experimental and Theoretical Studies. Ind. Eng. Chem. Res. 2012. Vol. 51(2). P. 668–677. (<https://doi.org/10.1021/ie201941f>).
4. Ogunleye O. O., Arinkoola A. O., Eletta O. A., Agbede O. O., Osho Y. A., Morakinoye A. F., Hamed J. O. Green corrosion inhibition and adsorption characteristics of Luffa cylindrica leaf extract on mild steel in hydrochloric acid environment. Heliyon. 2020. Vol. 6(1): e03205. (<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03205>).
5. Ayeni F.A., et al. Investigation of Sida acuta (Wire Weed) Plant Extract as Corrosion Inhibitor for Aluminium-Copper-Magnesium Alloy in Acidic Medium. J. Min. Mater. Charact. Eng. 2014. Vol. 2(4). P. 286–291. (<https://doi.org/10.4236/jmmce.2014.24033>).
6. Ebenso E. E. Corrosion Inhibition Studies of Some Plant Extracts on Aluminium in Acidic Medium. Mater. Chem. Phys. 2003. Vol. 79. P. 58–62. ([https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(02\)00446-7](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00446-7)).
7. Rani B. E., Basu B. B. J. Green inhibitors for corrosion protection of metals and alloys: an overview. Int. J. Corros. 2012. (<https://doi.org/10.1155/2012/380217>).
8. Khaburs'kyi Y. M. Corrosion-Resistant Properties of the Extracts of Plant Raw Materials in Solutions of Hydrochloric Acid. Mater. Sci. 2015. Vol. 51. P. 131–137. (in Ukrainian) (<https://doi.org/10.1007/s11003-015-9819-7>).

9. *Slobodyan Z. V., Mahlatyuk L. A., Kupovych R. B., Khaburs'kyi Ya. M.* Compositions based on the extracts of oak bark and chips as corrosion inhibitors for medium-carbon steels in water. *Mater. Sci.* 2015. Vol. 50(5). P. 687–697. (in Ukrainian) (<https://doi.org/10.1007/s11003-015-9773-4>).
10. *Slobodyan Z. V., Mahlatyuk L. A., Khaburs'kyi Ya. M., Kupovych R. B.* The influence of plant extracts on corrosion and corrosion-fatigue fracture of steel in tap water. *Mater. Sci.* 2016. Vol. 52(1). P. 119–125. (in Ukrainian). (<https://doi.org/10.1007/s11003-016-9935-z>).
11. *Fokin M. N., Zhigalova K. A.* Methods of corrosion testing of metals / Ed. Ya. M. Kolotyrykina. М., 1986. 80 p. (in Russian).
12. *Hulai O. I., Shemet V. Ya.* Current stability of cast iron in the conditions of production of tomato products. *Mod. Sci. Res.* 2018. Vol. 1(3). P. 9–15. (in Ukrainian). (<https://doi.org/10.30889/2523-4692.2018-03-01-023>).
13. *Hrybova N. Y.* Polyphenols content determination in herbals extracts. *Biol. Sys.: Theor. Innovat.* 2019. Vol. 10 (3). P. 5–12. (in Ukrainian) (<https://doi.org/10.31548/biologiya2019.03.005>).
14. *Khokhlenkova N. V.* The study of macro- and microelement composition of dense oak bark extract. *Fitoterapia. Mag.* 2013. Vol. 2. P. 55–57. (in Ukrainian).

SUMMARY

Olha HULAI¹, Vasylyna SHEMET¹, Vasyil ZHILKO², Olena KLYMOVYCH²
INHIBITOR EFFICACY AND COMPOSITION OF OAK BAR EXTRACT

¹*Lutsk National Technical University,
Lvivska Str., 75, 43018 Lutsk, Ukraine,
hulai@i.ua*

²*Volyn Scientific Research Forensic Center of the MIA of Ukraine,
Vynnychenka Str., 43, 43000 Lutsk, Ukraine*

Regional and international researchers have proven that natural products, plants and their extracts can be used to reduce the corrosion rate. Such studies are relevant because natural inhibitors are obtained from renewable sources, therefore they are environmentally friendly. Ukrainian scientists have investigated the inhibition effect of oak bark extracts, but no such studies have been performed on cast iron. What is more, it has not been established which substances cause this effect. The purpose of the study is to determine the corrosion resistance of 08kp steel and gray cast iron SCh-15 (common structural materials of food industry equipment) in acidic and neutral environments in presence of oak bark extracts; to define the qualitative composition of the extract.

Structure of cast iron and steel samples was studied on a metallographic microscope MMP-14C. The corrosion rate of metals was evaluated by weight. To determine the corrosion potential, we used a setting of a cathode voltmeter, electrodes (test and saturated chloride-silver), an intermediate vessel with a saturated KCl solution and electrolytic keys filled with the test electrolyte and saturated KCl solution (for the comparison electrode). The extract was analyzed on a Shimadzu GCMS-QP2020 gas chromatograph with mass-selective detection.

Using weight method, the inhibition effect of oak shavings alcohol extract was proved in acidic and neutral corrosive environments. Under the influence of oak bark extract (5%), the stationary potential of steel 08kp has shifted: in 3% NaCl solution (oxygen depolarization) – towards more negative values; in 5% HCl solution (hydrogen depolarization) – to less negative values. Gas chromatography with mass-selective detection (GC/MS) revealed that the active substance in the extract is a mixture of natural tannins –

polyphenolic compounds with a molecular weight of 500 to 3000. The inhibition effect of natural tannins is probably enhanced by siloxane compounds.

Keywords: corrosion rate, «green» inhibitors, oak bark extract.

Стаття надійшла: 29.01.2020.
Після доопрацювання: 16.02.2020.
Прийнята до друку: 25.02.2020.