

ВЛИЯНИЕ ВОДНОГО ЭКСТРАКТА ПЛОДОВ КОНСКОГО КАШТАНА НА КОРРОЗИЮ СТАЛИ Ст. 3 В ВОДЕ

**В.В. Паршутин^{*}, Н.С. Шолтоян^{*}, С.П. Сидельникова^{*}, А.В. Коваль^{*},
И.И. Булхак^{**}, О.А. Болога^{**}, В.Н. Шофранский^{**}**

^{}Институт прикладной физики АНМ,
ул. Академией, 5, г. Кишинев, МД–2028, Республика Молдова, vlad.parshutin40@mail.ru
^{**}Институт химии АНМ,
ул. Академией, 3, г. Кишинев, МД–2028, Республика Молдова*

Традиционно в травильном производстве использовали ингибиторы растительного происхождения (муку, отруби, дрожжи и др.), замедлявшие растворение металла и препятствовавшие появлению травильной хрупкости [1]. В начале XX века были получены патенты на ингибирование коррозии при травлении металлов крахмалом, смолами и маслами, измельченным жмыхом, животными белками (отходами мясной и молочной промышленности) и др. В 30-х годах в качестве травильных присадок начали использовать различные вещества, содержащиеся в растениях, применяя для этого, например, высушенные стебли и листья чистотела. И лишь во второй половине этого века для защиты металлов в кислых средах применили водные экстракты растений: семян пажитника, люпина, плодов дум-пальмы, баклажана и др. [2].

В свете современных санитарно-гигиенических и экологических требований существует необходимость замены токсичных ингибиторов на не менее эффективные, но дешевые и безопасные при эксплуатации. Поэтому разработка экологически безопасных ингибирующих композиций с высокой эффективностью действия на основе продуктов растительного происхождения является актуальной.

В Молдавии широко распространены деревья конского каштана. Плоды, кора, древесина, ветви и цветы последних содержат большое количество дубильных веществ, основой которых являются танины. Цель данной работы – исследование влияния водного экстракта (Э) плодов конского каштана на коррозию Ст. 3 в воде.

Водные экстракты плодов конского каштана имеют сложный состав. Они содержат флавоноиды, каротиноиды, углеводы (гексозы и пентозы) и продукты их поликонденсации и распада (уроновые кислоты, геммицеллюлозы, фурфурол и др.), гликозид эскулин и тритерпенсапонины под общим названием эсцин, а также дубильные вещества (танины) [3–10]. Азота очень мало, обычно 0,2–0,5% от всех танинов. Белка в их составе нет. Соотношение компонентов в вытяжке зависит от степени измельченности материала, температуры и времени экстрагирования. Экстракты характеризуются высоким содержанием дубильных веществ.

Компонентами вытяжки, способными существенно влиять на коррозионный процесс, являются дубильные вещества, основа которых танины (таниды), а также недубящие вещества (сахар, простейшие фенолы и органические кислоты) [6, 11–14]. Экстракты характеризуются доброкачественностью, то есть содержанием дубильных веществ, выраженным в процентах от общего количества растворенного вещества, состоящего из танидов и нетанидов.

В водных экстрактах конского каштана преобладают гидролизуемые (пирогалловые) танины, являющиеся сложными эфирами галловой кислоты или родственных ей дигалловой и тригалловой кислот с многоатомным спиртом. В молекулах танинов обычно находится несколько бензольных ядер, обязательно содержащих в качестве заместителей целый ряд оксигрупп.

Таким образом, все танины являются производными многоатомных фенолов, то есть полифенолами. Бензольное ядро соединено со вторым компонентом посредством кислородного атома (этерические связи). Танины содержат большое число фенольных гидроксильных групп, на их долю приходится 15–30% от молекулярного веса танинов [6]. В составе танинов – около 50% углерода.

Гидролизуемые танины легко гидролизуются с образованием одного моносахарида (глюкоза, рамноза или хамамелоза). Это продукты, в которых составные мономеры связаны между собой че-

рез эстерические ($\text{—} \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} \text{—} \text{O} \text{—} \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} \text{—}$) или гликозидные ($\text{—} \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} \text{—} \text{O} \text{—} \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} \text{—}$) связи. Раство-

ренные в воде, они образуют коллоидные растворы с кислой реакцией и обладают вязущим вкусом и сильнодубящим действием. С солями трехвалентного железа дают черно-зеленые или сине-черные окрашивания. Танинные вытяжки обладают свойствами буферных растворов. Одна из наиболее характерных особенностей танинов – сорбционная активность, обусловленная главным образом их способностью к присоединению посредством водородных связей.

Комплексообразующие свойства танинов связаны с наличием в его ароматическом кольце соединений по меньшей мере двух гидроксильных и/или карбоксильной групп, способных образовывать с катионами металла, например Fe^{2+} , ионную или донорно-акцепторную связь [15]. Поскольку реакционноспособные группы находятся в о-положении друг к другу, образующиеся при этом комплексы имеют хелатное строение и довольно устойчивы.

Методика эксперимента

Коррозионной средой служила кишиневская водопроводная вода, по химическому составу среднежесткая или умеренно жесткая [16]. По суммарному содержанию хлорид- и сульфат-ионов (выше 150 мг/л) вода по классификации И. Л. Розенфельда [17] относится к сильноагрессивным средам.

Скорость коррозии определяли гравиметрически. Эффект действия ингибитора количественно оценивали по критерию степени защиты, определяемому по формуле $z=(k-k_1)/k \cdot 100\%$, где k_1 и k – скорости коррозии металлов соответственно с применением ингибитора и без него. Степень защиты характеризует полноту подавления коррозии. Для оценки эффективности ингибиторов использовали также коэффициент торможения $\gamma=k/k_1$, показывающий, во сколько раз снижается скорость коррозии в результате действия ингибитора.

Действие ингибитора на электрохимическое поведение стали оценивали по величине стационарного потенциала и по анодным потенциодинамическим кривым. Последние снимали на фоне 0,1N раствора Na_2SO_4 . Использовали потенциостат ПИ-50-1.1 со скоростью развертки $5 \cdot 10^{-3}$ В/с и стандартную электрохимическую ячейку с плоским электродом (рабочая площадь 1 см^2), с изолированными боковыми и задней поверхностями. Потенциалы измеряли относительно хлорсеребряного электрода, а затем пересчитывали их значения относительно нормального водородного электрода.

Для изучения продуктов коррозии, образовавшихся на поверхности стали и осевших на дно стакана, проводили рентгенофазовый анализ на универсальных дифрактометрах HZG-4B и ДРОН-3M при кобальтовом излучении и инфракрасную спектроскопию на спектрофотометрах Specord-M80 и Spectrum 100-FT-IR, Perkin-Elmer. Фазовый состав определяли непосредственно на прокорродированных образцах, а для ИК-спектров использовали соскобы продуктов коррозии, а также высушенные продукты экстрагирования – выпариванием экстрактов на водяной бане или испарением в условиях естественной конвекции при комнатной температуре. Наличие продуктов взаимодействия ионов железа с ингибитором и фрагментами его разложения изучали с помощью УФ-спектров поглощения растворов, полученных с использованием спектрофотометра Specord40.

Экстракт готовили следующим образом: 300 г высушенных и измельченных плодов конского каштана заливали 1 литром дистиллированной воды и кипятили в автоклаве в течение 1, 2 и 3 часов (соответственно растворы Э1, Э2 и Э3). Остывший экстракт процеживали, а затем добавляли в коррозионную среду в количестве 50–150 мл/л.

Результаты экспериментов и их обсуждение

При использовании экстракта в качестве ингибитора не наблюдается монотонного убывания скорости коррозии от времени испытаний во всем временном диапазоне (рис. 1), как это было при использовании, например, тиосемикарбазида [16]. Из рисунка видно, что происходит резкое падение скорости коррозии в промежутке от 24 до 72 часов испытаний, при этом время экстрагирования ингибитора не влияет на ход кривой. Однако после 72 часов происходит увеличение скорости коррозии; чем больше время экстрагирования, тем выше скорость коррозии. Например, при 240 часах испытаний влияние ингибитора ослабевает, но все же скорость коррозии меньше, чем в воде без ингибитора.

Длительность экстрагирования при продолжительности испытаний 24 часа почти не сказывается на величине скорости коррозии (рис. 2, кривая 1). С увеличением времени испытаний образцов появляется минимум на кривой, соответствующий Э1 (рис. 2). Он особенно заметен при продолжительности испытаний 120 часов. При Э2 и Э3 скорость коррозии увеличивается, при этом тем больше, чем выше длительность испытаний (рис. 2, кривые 2–4).

При Э1 концентрация ингибитора, равная 50 мг/л, обеспечивает снижение коррозионных потерь в 1,5 раза (степень защиты 34,9%) при продолжительности испытаний 24 часа (табл. 1). Максимум защитного действия наступает при 72–120 часах испытаний ($\gamma=4,9-5,0$, а $z=79,4-80,1\%$). С дальнейшим увеличением времени испытаний коррозионные потери растут: при 240 часах $\gamma=1,8$, а $z=45,5\%$. Близкие закономерности наблюдаются и для Э2 и Э3 соответственно. С увеличением концентрации ингибитора до 100-150 мг/л действие его усиливается: например, для 72 часов испытаний коэффициент торможения $\gamma=6,2$ (при $z=83,9\%$) для 100 мг/л и $\gamma=6,4$ (при $z=84,4\%$) для 150 мг/л. Однако закономерности их изменения остаются прежними.

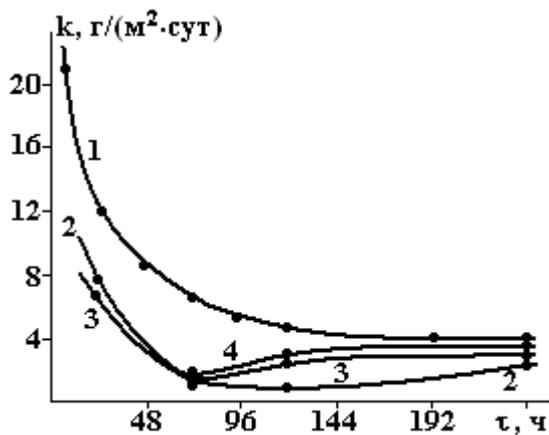


Рис. 1. Влияние продолжительности испытаний на скорость коррозии при концентрации ингибитора 50 мг/л в воде без ингибитора (1), при добавлении Э1 (2), Э2 (3) и Э3 (4)

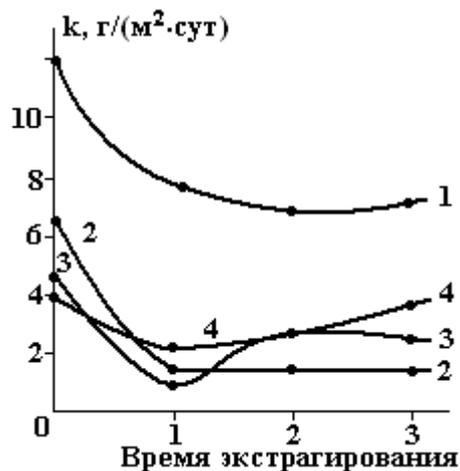


Рис. 2. Влияние добавок Э1, Э2 и Э3 на скорость коррозии (концентрация ингибиторов – 50 мг/л) при продолжительности испытаний, ч: 1–24; 2–72; 3–120; 4–240

Таблица 1. Влияние времени экстрагирования, времени испытаний и концентрации ингибитора на параметры коррозионного процесса Ст. 3 в воде

Концентрация ингибитора, мг/л	Экстракт	Время испытаний τ, ч	Коэффициент торможения γ	Степень защиты z, %
50	Э1	24	1,5	34,9
		72	4,9	79,4
		120	5,0	80,1
		240	1,8	45,5
50	Э2	24	1,7	42,6
		72	4,0	74,7
		120	1,7	41,5
		240	1,5	32,3
50	Э3	24	1,6	38,6
		72	5,4	81,5
		120	1,8	42,8
		240	1,1	10,5
100	Э1	24	2,6	61,6
		72	6,2	83,9
		120	4,8	79,1
		240	3,5	71,5
150	Э1	24	2,7	63,0
		72	6,4	84,4
		120	4,9	79,6
		240	3,6	72,3

Раствор танинов имеет кислую реакцию, причем pH среды тем меньше, чем больше время экстрагирования плодов. Наиболее кислая среда наблюдается в растворе с добавкой 50 мг/л Э1 – pH

равно 3,9 (рис. 3, 4). С ростом времени экстрагирования кислотность среды уменьшается. Например, при добавке ингибитора Э2 рН раствора становится равным 4,15, а Э3 – 4,65. После погружения образцов в коррозионную среду с ингибитором в промежутке времени испытаний 24–72 часа кислотность её повышается для всех ингибиторов. Однако при увеличении времени испытаний образцов до 240 часов рН раствора с добавкой Э1 остается неизменным, а при добавлении Э2 и Э3 возрастает, а среда несколько подщелачивается. Но в любом случае кислотность среды после испытаний выше, чем до их проведения (рис. 3 и 4).

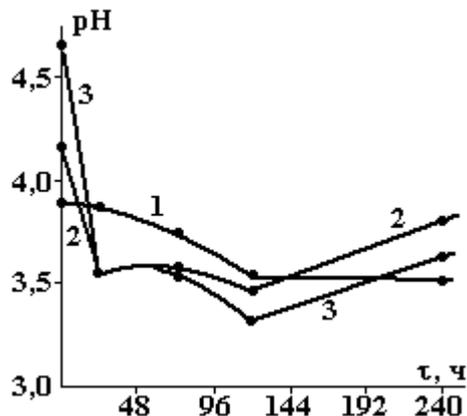


Рис. 3. Влияние продолжительности испытаний на рН раствора (концентрации ингибиторов – 50 мл/л) для ингибиторов Э1 (1), Э2 (2), Э3 (3)



Рис. 4. Влияние добавки Э1, Э2 и Э3 на рН раствора (концентрации ингибиторов – 50 мл/л) при длительности испытаний, ч: 1 – 0; 2 – 24; 3 – 72; 4 – 120; 5 – 240

До коррозионных испытаний раствор имел слабо-коричневую окраску. В процессе коррозии происходит его потемнение, и в конце испытаний раствор становится фиолетово-черным. На кривых светопоглощения в УФ части спектра (рис. 5) наблюдаются два перегиба: минимум светопоглощения при длине волны $\lambda = 260$ нм и максимум при $\lambda = 280$ нм. Избирательное светопоглощение в определенной области части спектра часто бывает связано с наличием в молекулах различного строения определенных групп атомов. Так, максимум поглощения в этой области обусловлен соединениями, в составе которых находится группа C=O [6]. Эта особенность, помимо наличия хинонных гидроионов, может зависеть от присутствия в их структуре карбоксильных или сложных эфирных связей, так как в эти сочетания атомов также входит группировка C=O. С увеличением концентрации ингибитора величина максимума оптической плотности раствора уменьшается (рис. 6, кривая 2). Подобный характер изменения оптической плотности раствора наблюдается и в минимуме (рис. 6, кривая 1), тогда как степень защиты растет с увеличением концентрации ингибитора (рис. 6, кривая 3). Считают [6], что в растворах растительных дубильных веществ оптическая плотность пропорциональна концентрации таннидов и может быть использована для их количественного определения. Усиленное светопоглощение может быть связано и с окислением танидов [6], в результате чего в молекулах появляются хинонные группировки, образующие водородные связи с неизменёнными оксигруппами, вследствие чего возникают структуры типа хингидронов. Это проявляется в понижении рН раствора и его потемнении.

Через сутки испытаний на корродирующей поверхности образцу тонкая сравнительно плотная пленка темно-серого цвета, которая, постепенно утолщаясь, к 48 часам испытаний приобретает рыхлую структуру. Рыхлая часть удаляется с поверхности струей воды или ватным тампоном. С последующим ростом времени испытаний рыхлая пленка на корродирующей поверхности исчезает, нарастает плотная, блестящая фиолетово-черная пленка, которую можно только соскоблить ножом. Если при коррозии в чистой воде в составе пленки фиксируются лишь оксиды и гидроксиды железа, то при введении в раствор ингибитора в составе пленки после 48 часов испытаний появляются таннаты трехвалентного железа, интенсивность линий которых увеличивается с ростом времени испытаний.

ИК-спектроскопия может дать дополнительные сведения о составе как самих водных вытяжек, так и покровных слоев, появившихся на образцах в процессе коррозии. Согласно литературным данным о составе водных экстрактов на ИК-спектрах поглощения следует ожидать полосы поглощения: спиртов, фенолов, воды – $\nu(\text{OH})$, кислот $\nu(\text{COOH})$, кетонов $\nu(\text{C=O})$, эфира $\nu(\text{COOH})$ и альдеги-

дов $\nu(\text{COOR})$, а также полос поглощения ароматических колец [$\nu(\text{CH})$, $\nu(\text{CC})$, $\delta(\text{CCH})$, $\rho(\text{CH})$, $\gamma(\text{CCC})$].

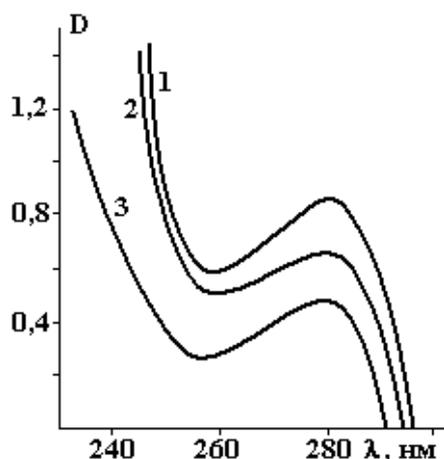


Рис. 5. УФ-спектры поглощения воды с добавкой Э1, мл/л: 1–50, 2–100, 3–150 после 72 часов коррозионных испытаний

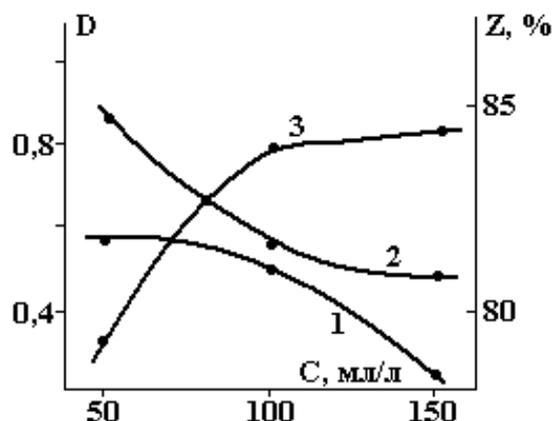


Рис. 6. Влияние концентрации ингибитора Э1 на интенсивность поглощения коррозионной среды в минимуме (1) и максимуме (2) кривой поглощения и степень защиты (3) при длительности испытаний 72 ч

Продукты экстрагирования, полученные выпариванием, представляют собой вещество в виде пластинок коричневого цвета различных оттенков. Наиболее темный – после выпаривания Э3. После высушивания на воздухе получены продукты в виде порошков: серого цвета – у Э1, грязно-серого – у Э2 и темно-коричневого цвета – у Э3. Исследования и анализ литературы [18–20] показывают (табл. 2) наличие в сухих остатках экстрактов следующих компонентов: вода $\nu(\text{OH})$ (при частотах $\approx 3500\text{--}3000_{\text{с}} \text{ см}^{-1}$); углеводородные группы различного происхождения (группы CH_3 , CH_2 , CH), имеющие полосы поглощения с максимумами при частотах $\approx 2960_{\text{п}}$, $2930_{\text{с}}$, $2880_{\text{п}}$ и $2870_{\text{с}} \text{ см}^{-1}$. Наличие альдегидных, кетонных или карбоксильных групп обнаружено при частотах $1750\text{--}1700_{\text{ср}} \text{ см}^{-1}$; ароматические кольца поглощают при частотах ≈ 1580 , 1560 и 1510 см^{-1} и др.

При частотах $1150_{\text{с}}$, $1075_{\text{с}}$ и $1020_{\text{с}} \text{ см}^{-1}$ наблюдаются полосы поглощения $\nu(\text{C-O})$ спиртовых и $\delta(\text{COC})$ сложноэфирных групп. Интенсивная полоса поглощения при частоте $\approx 710_{\text{с}} \text{ см}^{-1}$ относится к $\rho(\text{CH})$. Имеются и менее интенсивные полосы поглощения, которые также характеризуют наличие разного рода функциональных групп танинов в экстрактах.

При длительном экстрагировании в ИК-спектрах некоторые полосы поглощения меняют свою интенсивность, что является следствием частичного гидролиза полинуклеарных танинов. И действительно, полоса $\nu(\text{C=O})(\text{COOH})$ при частоте $\approx 1700 \text{ см}^{-1}$ увеличивает свою интенсивность, тогда как другие полосы поглощения [$\nu(\text{C-O})$ -спиртовые и $\delta(\text{OCO})$ -сложноэфирные], наоборот, уменьшают свою интенсивность.

Результаты исследований соскобов с поверхности прокорродировавших образцов (табл. 2) показывают, что при любом времени экстрагирования в их составе присутствуют продукты взаимодействия ионов железа с экстрактом. Из этих данных видно, что в ИК-спектрах соскобов и высушенных продуктов совпадают интенсивности полос поглощения, соответствующих частотам воды $\nu(\text{OH})$ (при частоте 3500 см^{-1}), углеводородных групп различного происхождения (при частоте 2930 см^{-1}), альдегидных, кетонных или карбоксильных групп (при частоте $\approx 1710 \text{ см}^{-1}$). Однако существенные отличия в интенсивностях полос поглощения наблюдаются при частотах ≈ 1710 , 1620 , 1580 , 1370 , $1295\text{--}1260$ и $1150\text{--}1130 \text{ см}^{-1}$. Из этого можно сделать вывод, что все компоненты экстракта в той или иной мере участвуют в формировании покровной пленки. При этом время экстрагирования в определенной степени сказывается на составе продуктов коррозии, а основной состав покровной пленки формируется к 72 часам испытаний, оставаясь практически неизменным при дальнейших испытаниях.

В случае добавок Э1 и Э2 при всем времени испытаний гидролиз танинов слабо просматривается, но образуются гидросоединения железа (III) – $\nu(\text{Fe-O})$ при частоте $\approx 470_{\text{ср}} \text{ см}^{-1}$. Добавка их в воду приводит к одному и тому же составу покровной пленки, как было отмечено выше, несколько отличному от состава высушенных продуктов. При добавке Э3 состав соскобов более близок к составу высушенных или выпаренных продуктов.

Таблица 2. Колебательные частоты (см^{-1}) соскобов с прокорродировавшей поверхности стали Ст. 3 при различных временах испытаний, а также сухих остатков экстрактов

Проба	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{CH}_3)$ $\nu(\text{C-H})$	$\nu(\text{C=O})$ R-COOH	$\delta(\text{H}_2\text{O})$	$\nu(\text{C-C})$ $\delta(\text{CCH})$	$\delta(\text{CH}_3)$ $\delta(\text{CH}_2)$ $\nu(\text{C-O})$ R-COOH $\delta(\text{CCH})$	$\delta(\text{OH})$ $\nu(\text{OH})$ $\delta_{\text{S}}(\text{CH}_3)$ $\delta_{\text{S}}(\text{CH}_2)$ $\delta(\text{CH})$	$\beta(\text{CCH})$ $\nu(\text{C-O})$ R-COOH $\delta(\text{OH})$ $\nu(\text{OH})$ $\delta(\text{CCH})$	$\nu(\text{C-O})$ $\delta(\text{OH})$ $\nu_{\text{as}}(\text{C-O-C})$ $\delta(\text{CCH})$	$\nu(\text{C-O})$ $\delta(\text{OH})$ $\nu(\text{CC})$ $\nu_{\text{as}}(\text{C-O-C})$ $\delta(\text{CCH})$	$\delta(\text{CCH})$ $\nu(\text{CC})$ $\delta(\text{OH})$ R-COOH	$\beta(\text{CH})$ $\beta(\text{CCH})$	$\beta(\text{CCH})$ $\delta(\text{CH}_2)$ $\beta(\text{CH})$ $\rho(\text{CH})$
Высушенный Э1 при комнатной температуре	3500 _с	2970 _п 2930 _с 2875 _{сл} 2865 _{сп}	1750 _{сл} 1710 _п	1650 _с 1610 _{сп}	1575 _п 1555 _п 1530 _п	1475 _п 1410 _п	1380 _{сп} 1330 _п	1275 _п 1240 _п	1150 _{сп} 1100 _п	1075 _{сп} 1025 _с 1000 _п	990 _п 935 _п 900 _п	860 _{сл}	750 _п 720 _{сп}
Высушенный Э2 при комнатной температуре	3500 _с	2960 _п 2930 _с 2880 _п 2870 _{сп}	1710 _{сп}	1630 _с	1580 _{сп} 1545 _п 1530 _{сп}	1450 _п 1420 _п	1375 _{сп} 1335 _п 1300 _{сп}	1290 _п 1250 _п 1200 _п	1150 _{сп} 1100 _п	1075 _{сп} 1025 _{сп}	990 _п 940 _п	890 _п 860 _{сл}	760 _п 720 _с
Высушенный Э3 при комнатной температуре	3500 _с	2930 _с 2870 _{сп}	-	1625 _п 1600 _с	1500 _п	1425 _п 1400 _п	1380 _{сп} 1335 _п 1300 _{сп}	1280 _п 1225 _п 1200 _п	1155 _{сп} 1100 _п	1080 _{сп} 1020 _с	975 _п 935 _п	890 _п 870 _п	760 _п 710 _{сп}
Выпаренный Э1	3500 _{сп}	2930 _с 2870 _{сп}	1710 _{сп}	...	1590 _{сл}		1370 _{сл} 1330 _п	1295 _{сп} 1255 _п 1200 _п	1150 _п 1100 _п	1070 _п 1020 _{сп}	965 _{сп} 905 _{сл} 705 _{сп}
Выпаренный Э2	3500 _{сп}	2930 _{сп} 2865 _п	1700 _{сп}	1635 _п 1610 _п	1580 _с 1535 _п		1370 _{сл} 1310 _{сп}	1270 _{сл} 1240 _{сп}	1150 _п	1070 _{сп} 1020 _с	... 925 _п	890 _{сл} 855 _{сл} 820 _{сл}	760 _п 720 _{сп}
Выпаренный Э3	3500 _{сп}	2970 _п 2930 _{сп}	1700 _{сл}	...	1590 _с	1435 _п	1370 _п 1300 _{сл}	1270 _п	1130 _п 1100 _п	1060 _{сп} 1005 _с	970 _п	880 _{сл} 840 _{сл}	750 _п 700 _{сп}
Э1 Соскоб 72 ч	3500	2975 _п 2937 _{сп} 2860 _{сл}	1710 _{сл}	1615 _{сп}	1580 _п	1445 _п	1375 _п	1290 _{сл} 1240 _{сл}	1120 _п	1060 _{сп} 1010 _{сл}	960 _{сл}	870 _{сл} 815 _{сл}	750 _п 705 _{сп}
Э1 Соскоб 240 ч	3500 _с	2970 _п 2935 _{сп} 2870 _{сп}	1710 _{сл}	1625 _{сп}	1550 _п	1450 _п	1365 _п 1300 _п	1260 _{сл}	1140 _п	1050 _с 705 _{сп}
Э2 Соскоб 72 ч	3500 _{сп}	2980 _п 2935 _{сп} 2865 _п	...	1650 _{сп}			1300 _{сп}	1250 _п	1150 _{сп}	1060 _{сл} 1010 _{сл}	940 _п	...	750 _п 705 _{сп}
Э2 Соскоб	3500 _с	2975 _{сл} 2940 _с	...	1635 _{сп} 1600 _п	1560 _{сп}	1445 _п	1370 _п 1300 _{сл}	1270 _п 1230 _п	1140 _п	1065 _с 705 _с

Проба	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{CH}_3)$ $\nu(\text{C-H})$	$\nu(\text{C=O})$ R-COOH	$\delta(\text{H}_2\text{O})$	$\nu(\text{C-C})$ $\delta(\text{CCH})$	$\delta(\text{CH}_3)$ $\delta(\text{CH}_2)$ $\nu(\text{C-O})$ R-COOH $\delta(\text{CCH})$	$\delta(\text{OH})$ $\nu(\text{OH})$ $\delta_s(\text{CH}_3)$ $\delta_s(\text{CH}_2)$ $\delta(\text{CH})$	$\beta(\text{CCH})$ $\nu(\text{C-O})$ R-COOH $\delta(\text{OH})$ $\nu(\text{OH})$ $\delta(\text{CCH})$	$\nu(\text{C-O})$ $\delta(\text{OH})$ $\nu_{\text{as}}(\text{C-O-C})$ $\delta(\text{CCH})$	$\nu(\text{C-O})$ $\delta(\text{OH})$ $\nu(\text{CC})$ $\nu_{\text{as}}(\text{C-O-C})$ $\delta(\text{CCH})$	$\delta(\text{CCH})$ $\nu(\text{CC})$ $\delta(\text{OH})$ R-COOH	$\beta(\text{CH})$ $\beta(\text{CCH})$	$\beta(\text{CCH})$ $\delta(\text{CH}_2)$ $\beta(\text{CH})$ $\rho(\text{CH})$
240 ч		2870 _{ср}											
Э3 Соскоб 24 ч	3500 _с	2970 _{сл} 2965 _{ср} 2870 _{ср}	1715 _{сл}	1625 _с	1575 _п	1440 _п	1368 _{сл} 1300 _{сл}	1260 _п ...	1125 _{ср}	1075 _с 1000 _{ср}	990 _п	880 _п 850 _{сл}	750 _п 705 _{ср}
Э3 Соскоб 120 ч	3500 _с	2970 _{сл} 2930 _с 2875 _с	1720 _п	1625 _с	1575 _п	1435 _{сл}	1375 _{ср} 1300 _{сл}	1260 _п	1130 _с	1070 _с 1000 _с	980 _п	885 _п 835 _п	760 _п 705 _с
Э3 Соскоб 240 ч	3500 _с	2970 _п 2925 _с 2865 _{ср}	1720 _п	1680 _п 1600 _п	1580 _п	1450 _п	1370 _{ср} 1300 _{сл}	... 1200 _п	1120 _с	1065 _с 1000 _{ср}	...	870 _{сл} 840 _{сл}	770 _п 720 _{ср}

Примечания: *п* – перегиб между полосами поглощения, *с* – сильная интенсивность полосы поглощения, *ср* – средняя интенсивность полосы поглощения, *сл* – слабая интенсивность полосы поглощения.

Следует отметить, что в спектрах всех соскобов при взаимодействии образцов с раствором, содержащим ингибитор, появляется полоса поглощения средней интенсивности при частоте $\approx 520 \text{ см}^{-1}$, которая, вероятно, относится к $\nu(\text{Fe-O})$ другого типа гидроксида железа (III), например $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeO}(\text{OH})$, $\text{Fe}_2\text{O}(\text{OH})_4$ и др.

Поляризационные измерения показали, что стационарный потенциал стали в водопроводной воде в момент погружения равен -185 мВ (рис. 7). За первые 10 минут он сдвигается в отрицательную сторону до -275 мВ , а за 180 минут достигает значения -305 мВ . При дальнейшем увеличении времени выдержки $\varphi_{\text{ст}}$ изменяется незначительно.

С добавлением в воду экстракта стационарный потенциал значительно сдвигается в положительную сторону тем больше, чем больше время экстрагирования (рис. 7). При добавлении Э1 $\varphi_{\text{ст}}$ до 3 минут выдержки сдвигается в отрицательную сторону на 20 мВ, а с дальнейшим увеличением времени выдержки медленно облагораживается на 40 мВ. Облагораживание $\varphi_{\text{ст}}$ может обуславливаться не только ингибированием растворения стали, но и облегчением катодного процесса, например из-за подкисления раствора [21]. Примерно та же картина, но выраженная менее ярко наблюдается и при добавке Э2. Добавление Э3 приводит к самым малым значениям $\varphi_{\text{ст}}$, но при этом изменение времени выдержки практически не сказывается на величине стационарного потенциала.

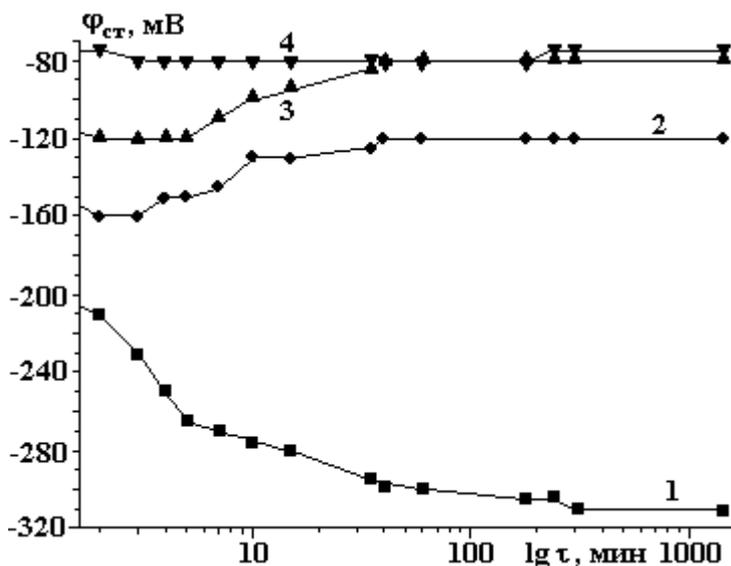


Рис. 7. Изменение значений стационарного потенциала в водопроводной воде и в присутствии экстрактов при концентрации 50 мг/л . 1 – вода; 2 – Э1; 3 – Э2; 4 – Э3

Следует отметить, что добавление в воду Э1, Э2 и Э3 приводит к стабилизации значений стационарного потенциала после 40 минут выдержки образца.

Разбавление экстракта водой сдвигает значения $\varphi_{\text{ст}}$ в отрицательную сторону тем больше, чем больше степень разбавления (табл. 3). При этом время испытаний практически не сказывается на величине потенциала.

Анодные потенциодинамические кривые, снятые на фоне $0,1\text{Н Na}_2\text{SO}_4$ (рис. 8), показывают появление затруднений анодного процесса при добавлении в среду экстрактов, полученных при разном времени экстрагирования. Больше всего снижает значения анодных токов добавка Э2. Наибольший рост анодного тока наблюдается при применении Э3.

Анализируя вышеизложенное и литературные данные, можно высказать некоторые предположения о механизме ингибирования коррозии стали в воде водными экстрактами. По-видимому, он включает адсорбцию ингибитора, определяющую изменение стационарного потенциала стали в первые минуты процесса. Сорбционная активность обусловлена главным образом способностью танинов к присоединению посредством водородных связей [6]. Параллельно происходит ионизация железа до $\text{Fe}(\text{II})$, взаимодействие его ионов с ингибитором, образование комплексов с $\text{Fe}(\text{II})$ и, как результат, – подкисление приэлектродного слоя. Скорее всего рыхлая пленка, формирующаяся на поверхности образца к 48 часам испытаний, включает, наряду с оксидами и гидроксидами железа, и комплексы $\text{Fe}(\text{II})$. Одновременно в результате окисления таннидов в их молекулах появляются хинонные группировки, которые образуют водородные связи с неизменными оксигруппами, вследствие чего возникают структуры типа хингидронов, что проявляется в потемнении раствора и понижении его pH. Появление таких структур сказывается и на изменении светопоглощения в ультрафиолетовой части

спектра. При наличии в растворе продуктов коррозии скорость окисления таннидов кислородом воздуха увеличивается. Происходят окисление Fe(II) до Fe(III) и взаимодействие последнего с ингибитором с образованием нерастворимых комплексов (таннатов), осаждающихся в порах оксидно-гидроксидной пленки и повышающих её защитное действие. Комплексообразование обуславливает ещё большее подкисление приэлектродного слоя, что в свою очередь улучшает растворимость продуктов коррозии и их преобразование в танаты. Наличие продуктов взаимодействия железа с ингибитором подтверждается ИК-спектроскопией. Раствор изменяет свой цвет от фиолетового до глубокого черного, а покровная пленка приобретает темно-фиолетовый цвет, что характерно для танатов Fe(III).

Таблица 3. Влияние степени разбавления ЭЗ на величину стационарного потенциала $\varphi_{ст}$, мВ

τ , мин	Степень разбавления			
	неразбавленный	1:2	1:4	1:8
0	-75	-85	-90	-100
1	-75	-85	-90	-100
2	-75	-85	-90	-100
3	-80	-85	-90	-98
5	-80	-85	-90	-98
6	-80	-85	-90	-98
22	-80	-85	-90	-98
60	-80	-85	-90	-97
180	-80	-85	-90	-95
210	-80	-85	-85	-90
1440	-75	-85	-85	-90

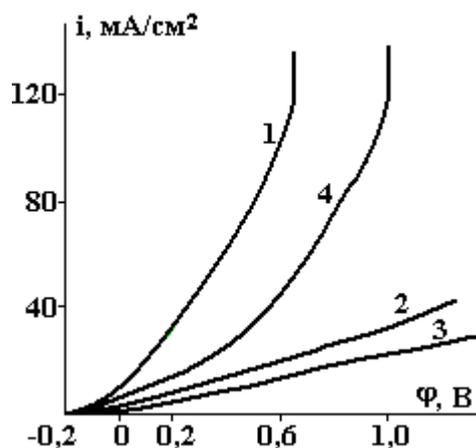


Рис. 8. Потенциодинамические поляризационные кривые Ст. 3 в 0,1Н растворе Na_2SO_4 (1) в зависимости от добавки: 2 – Э1, 3 – Э2, 4 – Э3

Постепенная выработка экстракта приводит к постепенному подщелачиванию раствора и увеличению скорости коррозии. Необходима коррекция содержания ингибитора в растворе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Путилова И.Н., Балезин И.А., Баранник В.П. *Ингибиторы коррозии металлов*. М., 1958.
2. Saleh R.M., Ismail A.A., Hosary A.A. Corrosion inhibition by naturally occurring substances: The effect of fenugreek lupine, doum beet and solanum melongena extracts on the corrosion of steel, Al, Zn and Cu in acids. *Corros. Prev. and Contr.* 1984, **31**(1), 21–23.
3. Носаль М.А., Носаль И.М. *Лекарственные растения в народной медицине*. Киев, 1959.
4. Заприметов М.Н. *Основы биохимии фенольных соединений*. М., 1974.
5. Мацку Я., Крейга И. *Атлас лекарственных растений*. Братислава, 1972.
6. Михайлов А. И. *Химия дубящих веществ и процессов дубления*. М., 1953.
7. Физер Л., Физер М. *Органическая химия*. М., 1970.
8. Каррер П. *Курс органической химии*. М., 1962.
9. Гликозиды. *Химическая энциклопедия*. Т. 1, М., 1988, с. 576–577.

10. Халецкий А. М. *Фармацевтическая химия*. Л., 1966.
11. Chirița A. *Taninați vegetali și sintetici*. București, 1981.
12. Дубящие вещества. *Химическая энциклопедия*. Т. 1, М., 1961.
13. Дубильные вещества. *Химическая энциклопедия*. Т. 2, М., 1990.
14. Танин. *Химическая энциклопедия*. Т. 4, М., 1995.
15. Иванов Е., Кузнецов Ю. И. О влиянии танина на растворение железа в водных средах. *Защита металлов*. 1988, **24**(1), 36–43.
16. Паршутин В. В., Шолтоян Н. С., Сидельникова С. П. и др. Влияние тиосемикарбазида на коррозию стали в воде. *Электронная обработка материалов*. 2005, **41**(5), 77–88.
17. Розенфельд И. Л. *Ингибиторы коррозии*. М., 1977.
18. Беллами Л. *Инфракрасные спектры сложных молекул*. М., 1963.
19. Беллами Л. *Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул*. М., 1971.
20. Свердлов Л. М., Ковнер М. А., Крайнов Е. П. *Колебательные спектры многоатомных молекул*. М., 1970.
21. Иванов Е., Кузнецов Ю. И. Коррозионное поведение железа в растворах танина. *Защита металлов*. 1990, **26**(1), 48–53.

*Поступила 23.03.10
После доработки 21.10.10*

Summary

The process of low-carbon steel corrosion in the water with additive of water extract of fruits horse chestnuts by gravimetric, electrochemical and physico-chemical (UV- and IR-spectroscopy, X-ray analysis) methods was studied. It was shown that the time of extraction and of additive concentration appreciably affected on decrease of steel corrosion rate (to value 6.4), supporting of protection degree to 84%. The possible mechanism of inhibitor action was proposed.
