

О.І. Сиза¹, О.М. Савченко¹, О.Д. Сміян², Л.М. Капітанчук²

Наноструктурні процеси при інгібіторному захисті сталі модифікованою рослинною олією

¹Чернігівський державний технологічний університет, вул. Шевченко, 95, м. Чернігів
14027, Україна, e-mail: syza@rambler.ru

²Інститут електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України, вул. Боженка, 11, м. Київ,
03150, Україна, тел/факс (044) 287-2366

З'ясовано механізм захисної дії розроблених інгібіторів на основі модифікованої гірчиної олії в 3% NaCl (ступінь захисту $Z = 95-98\%$). Теоретично обґрунтовано і експериментально доведено механізм утворення наноструктурної плівки на поверхні сталі 20 при інгібіторному захисті. Вперше запропоновано модель структури захисної плівки. Доведено, що вона має товщину 60-40 нм, полімолекулярну будову, неоднорідна за хімічним складом.

Ключові слова: інгібітор, модифікована гірчична олія, наноструктурні процеси, механізм дії.

Стаття поступила до редакції 01.09.2005; прийнята до друку 15.01.2006.

Вступ

Під час використання металевих конструкцій у промисловості гостро постає проблема їх захисту від корозії та подовження терміну служби. Одним із найбільш ефективних й економічних методів боротьби з корозією є інгібування. Застосування інгібіторів особливо поширене в нафтовидобувній, нафтопереробній і хімічній промисловості для захисту від руйнувань зовнішніх і внутрішніх поверхонь труб, апаратів у циркуляційних охолоджувальних системах, реакторів і резервуарів для переробки і збереження хімічних продуктів тощо.

Сучасні інгібітори досить ефективні, але більшість з них екологічно небезпечні та не виявляють універсальної дії в агресивних середовищах з різним значенням рН. Ці недоліки відсутні в нових інгібіторах, створених на основі рослинної сировини. Так, результати дослідження протикорозійної активності інгібуючих добавок (інгібіторів МГ-ЧДТУ, МГС), які розроблено на основі модифікованої гірчиної олії, показали, що вони є ефективними та екологічно безпечними сповільнювачами корозії сталі в нейтральних, кислих і лужних середовищах як за кімнатної (ступінь захисту $Z = 95\%-99\%$), так і за підвищеної ($Z = 91-95\%$) температур [1-3]. Залежно від рН середовища, на поверхні сталі в цих випадках спостерігається утворення захисних плівок різної товщини, структури, кольору та щільності. Для з'ясування

структури і складу плівок, умов їх формування та впливу на захист сталі від корозії необхідне знання механізму їх утворення і протикорозійної дії. Це і було метою даної роботи.

І. Теоретичні аспекти

В літературі не вдалося виявити інформацію про дослідження адсорбції органічних жирів типу гірчиної олії на поверхні металу і впливу цього процесу на корозійну стійкість сталі. Проте є низка досліджень, в яких розглядається адсорбція поверхнею металу молекул жирних кислот.

Відомо, що рослинні жири є естерами триатомного спирту гліцерину і жирних карбонових кислот (переважно ненасичених). Зокрема, до складу гірчиної олії входять жирні кислоти (%): стеаринова (до 0,5%); пальмітинова (до 0,2 %); олеїнова (22-30%); ліноленова (8-12%); лінолева (14-30%); ерукова (11-53%); ейкозанова (7-14%). Тому розглянемо спочатку основні здобутки в цьому напрямку досліджень, бо тут може бути багато спільних процесів.

Автори [4,5] вважають, що під час адсорбції поверхнево-активних речовин (наприклад, солей жирних кислот) із водного розчину полярна група взаємодіє із поверхнею металу, а вуглеводневий ланцюг направлений в розчин. Довголанцюгові гідрофобні радикали, орієнтовані перпендикулярно до поверхні, створюють екрануючий шар, що захищає поверхню металу від руйнування. За даними

[5] утворенню щільно упакованих, добре орієнтованих шарів сприяє дисперсійна взаємодія між неполярними частинами молекули, яка викликає зміни їх упаковки в ході полімолекулярної адсорбції.

Автори [6] за ізотермами поверхневого тиску встановили тип поверхневої плівки і визначили розміри і форму молекул кислот: пальмітинової, лауринової ($C_{11}H_{23}COOH$), міристинової ($C_{13}H_{27}COOH$). Різке збільшення поверхневого тиску при стисканні плівки відповідає утворенню суцільного мономолекулярного шару, в якому молекули щільно прилягають одна до одної. Дослідження показали, що речовини з однією і тією ж функціональною групою незалежно від довжини радикалу мають однакові значення площі, на якій розміщений 1 моль речовини і площі, яку займає безпосередньо одна молекула. Наприклад, для всіх жирних кислот площа, яку займає одна молекула дорівнює $0,205 \text{ нм}^2$. Тому, якщо на молекулу поверхнево-активної речовини припадає значно більша площа, тобто вона може вільно переміщуватись вздовж поверхні, тоді її вуглеводневий радикал, як правило, лежить на поверхні. В суцільному мономолекулярному шарі вуглеводневі радикали орієнтуються вертикально, утворюючи так званий «тин Ленгмюра». Ленгмюр вперше встановив цей факт, що дозволило розрахувати товщину поверхневої плівки. Товщина плівки відповідає довжині радикалу, і тому можна визначати відстань між вуглецевими атомами, тобто довжину, яка приходить на групу CH_2 . Ця довжина складає $0,143 \text{ нм}$. Рентгенографічні дослідження показали значення $0,154 \text{ нм}$, що вказує на кореляцію

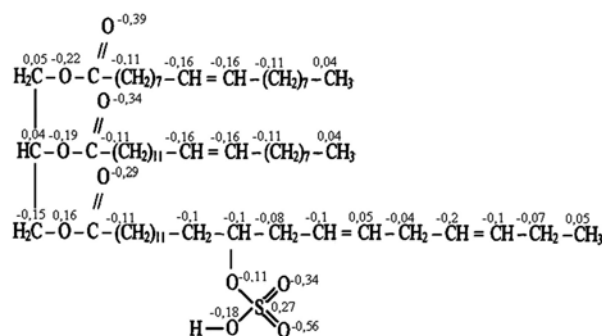


Рис. 1. Електронні заряди на реакційних центрах молекули модифікованої гірчичної олії (метод MNDO/d).

результатів.

Автори [7,8] досліджували адсорбцію солей ненасичених жирних кислот на поверхні алюмінію. Так, при тривалому збереженні зразка алюмінію на повітрі [7] збільшення кількості олеату натрію, необоротно зв'язаного з металом, зумовлено розривом подвійних зв'язків та полімеризацією. Проте пізніше [8], під час дослідженні адсорбції низки солей ненасичених жирних кислот методом ІЧ-спектроскопії на оксиді алюмінію не було виявлено полімеризації адсорбованого шару, на що вказує наявність в спектрі поглинання смуг при 3030 і

3080 см^{-1} , характерних для подвійних зв'язків солей вивчених високомолекулярних кислот. В роботі [9] показано особливості адсорбції олеату натрію із водних розчинів на поверхні окисненого заліза. Авторів висловили припущення, що перший моношар олеату натрію на пасивному залізі являє собою комплексну сполуку, яка утворена за рахунок взаємодії карбоксильної групи із поверхнею металу. Але експериментальними даними цю тезу не підтверджено.

Таким чином, аналіз літературних джерел дозволяє зробити припущення, що високий захисний ефект використання інгібіторів на основі модифікованої рослинної олії можна пояснити формуванням на поверхні металу наноструктурної плівки з моно- або полімолекулярною будовою. Проте таке твердження не є очевидним, оскільки за складом модифікована олія відрізняється від жирних кислот наявністю триатомного спирту гліцерину та сульфогрупи, а до складу інгібіторів МГС та МГ-ЧДТУ входять також N-, S-, O-вмісні сполуки. Все це буде впливати як на процес адсорбції, так і на процес утворення захисної плівки та її будову. Тому згадана гіпотеза потребує експериментального підтвердження.

II. Експериментальна частина

Для підтвердження висунутої гіпотези необхідно з'ясувати склад і товщину захисного шару, механізм його утворення та розробити модель наноструктури плівки на поверхні металу.

Контроль за вмістом і розподілом хімічних елементів в приповерхневому шарі металу здійснювався методами локального мас-спектрального аналізу з лазерним [10] зондом (прилад EXO-4M, ІЕЗ, Україна) (на зразках з косим зрізом під кутом 10° до поверхні), методом Оже-електронної спектроскопії (мікрозондування та мікропрофілювання) на Оже-спектрометрі AES-2000 приладового комбайну-лабораторії LAS-2000 (RIBER, Франція) а також мікрорентгеноспектральним аналізом на приладі „Comebax”.

Вимірювання методом локального мас-спектрального аналізу з лазерним зондом проводились з локальністю 150 мкм при максимальній чутливості по водню $10^{-7}\%$ (10^{-4} ppm), по кисню та по вуглецю – $10^{-6}\%$. Крок аналізу поверхнею складав $0,5 \text{ мм}$, по косому зрізу – $0,1 \text{ мм}$. Інформаційна глибина аналізу – $0,1 \text{ мм}$.

Оже-спектри реєструвалися з розподільчою енергетичною здатністю $3,4 \text{ eV}$ і оброблялися на ЕВМ. Енергія первинного електронного пучка складала 3 keV , а струм зонду – $5 \cdot 10^{-7} \text{ А}$. Інформація знімалася з поверхні $1000 \times 1000 \text{ мкм}$, інформаційна глибина аналізу $25\text{--}30 \text{ Å}$. Під час профілювання, поверхня досліджуваних зразків бомбардувалась йонами аргону (йонне травлення) з енергією 4 keV . Швидкість травлення складала 40 Å/хв . Похибка під час вимірювань складала на приладах EXO-4M 8--

10% на рівні $10^{-6}\%$ мас в шарі завтовшки 0,3 мм, на LAS-2000 – 15% ат. (з внутрішнім стандартом) на рівні $10^{-1}\%$ в шарі завтовшки 1-2 мм.

Як показали попередні дослідження [1-3], інгібітори МГ-ЧДТУ та МГС близькі за протикорозійною ефективністю незважаючи на різний склад. До рецептури інгібітору МГ-ЧДТУ входять похідні бензімідазолу, а інгібітор МГС має в своєму складі рослинну речовину до складу якої входять аллілізотіоціанати і сполуки силіцію, присутні також сліди диметилсульфіду та сірководню.

Жирні карбонові кислоти гірчиної олії мають від одного до трьох подвійних зв'язків, завдяки чому можливі процеси сульфатування та нейтралізації. В результаті утворюється поверхнево-активна речовина аніонного типу (рис. 1), яка має гідрофобні (неполярна вуглеводнева частина) та гідрофільні (полярна частина, що представлена реакційно-активними групами $-O-C=O$, $-OSO_3H$) ділянки [1].

Крім того нейтралізація сульфатованої гірчиної олії по гідрофільній частині здійснювалась діетиламіном або натрій гідроксидом, тобто до складу інгібітору МГ-ЧДТУ входять також протоновані катіони диетиламіну та похідних бензімідазолу.

Досліджували зразки сталі 20 після експозиції 24 години у 3% NaCl: 1) без інгібітору; 2) з добавкою інгібітору МГС; 3) з добавкою інгібітору МГ-ЧДТУ. Кількість інгібітору – 5 г/л. Після експозиції в агресивному середовищі зразки сталі 20 були ретельно промиті дистильованою водою і висушені. Поверхня зразка 3 залишилася без змін (гладка, без корозійних ушкоджень), на поверхні зразка 2 з'явилась суцільна світло-сіра плівка із кольорами мінливості, на поверхні зразка 1 спостерігали сліди корозії.

Методом мікрорентгеноспектрального аналізу на приладі „Comebax” підтверджено склад сталі 20 та однорідність системи після витримки в інгібованому розчині 3 % NaCl, що вказує на відсутність корозійних руйнувань.

В результаті проведення досліджень методом локального мас-спектрального аналізу з лазерним зондом було встановлено, що незалежно від складу рідини, в якій експонувався зразок, концентрація домішкових елементів (гідрогену, кисню, карбону) в приповерхневому шарі металу вища за їх об'ємну концентрацію (рис. 2). Виявлено також, що розподіл згаданих домішок вздовж поверхні взаємодії металу з рідиною є неоднорідним, а в об'ємі приповерхневої зони завтовшки 0,4-0,5 мм – практично рівномірний. Встановлено також, що введення в 3 % водний розчин NaCl інгібітора веде до суттєвого (в 2 рази) зменшення концентрації карбону та більш рівномірного розподілу кисню та гідрогену на поверхні сталі 20. Отже, як і слід було очікувати, введення інгібітору в агресивний розчин впливає на процеси, які відбуваються лише на поверхні металу.

Співставлення Оже-спектрів приповерхневих шарів сталі (рис. 3) після їх експозиції в розчинах різного складу свідчить про наявність захисної

плівки на поверхні зразків 2 і 3 (табл. 1, рис. 4). Характерними особливостями цих плівок є:

1. У поверхневому шарі на глибині виходу електронів 4 нм кількість феруму в зразку 2 у 2,7 рази, а в зразку 3 у 4,9 рази більша, ніж у зразку 1. Існування захисної плівки на поверхні сталі перешкоджає виходу феруму у вигляді первинних продуктів корозії. На глибині ~ 160 нм концентрація феруму в зразках відрізняється несуттєво.

2. На поверхні металу на глибині до 4 нм спостерігається значне збільшення вмісту кисню у

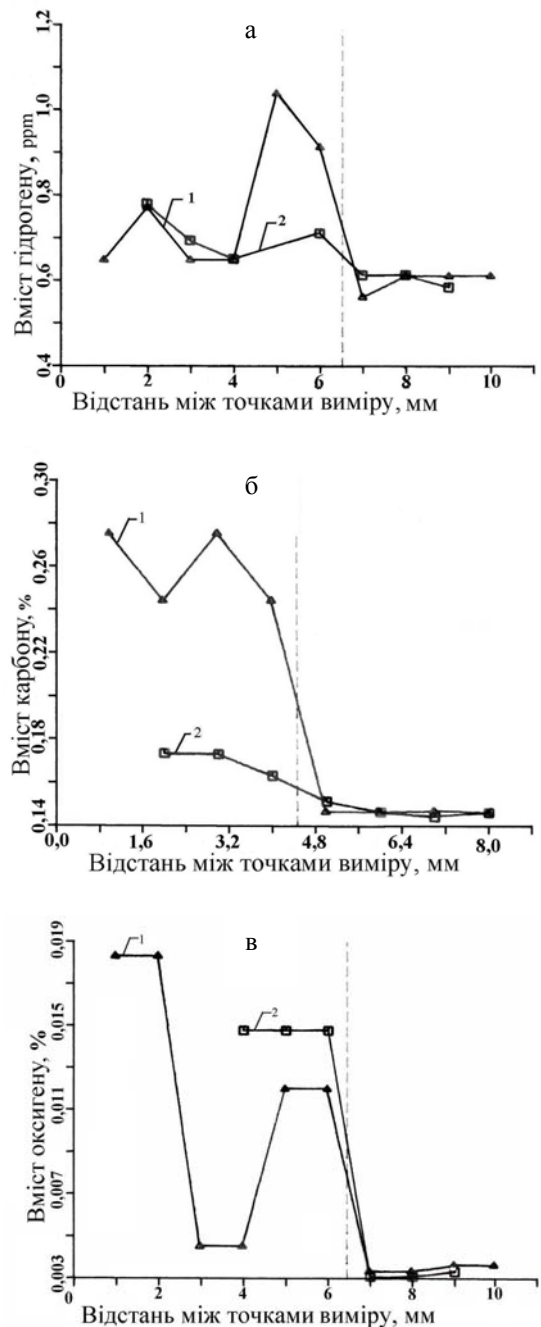


Рис. 2. Зміна вмісту гідрогену (а), карбону (б), кисню (в) в сталі 20: 1 – без інгібітору; 2 – з інгібітором МГС. Пунктиром позначено ліворуч розподіл по поверхні, а праворуч на глибині металу 0,1-1 мм.

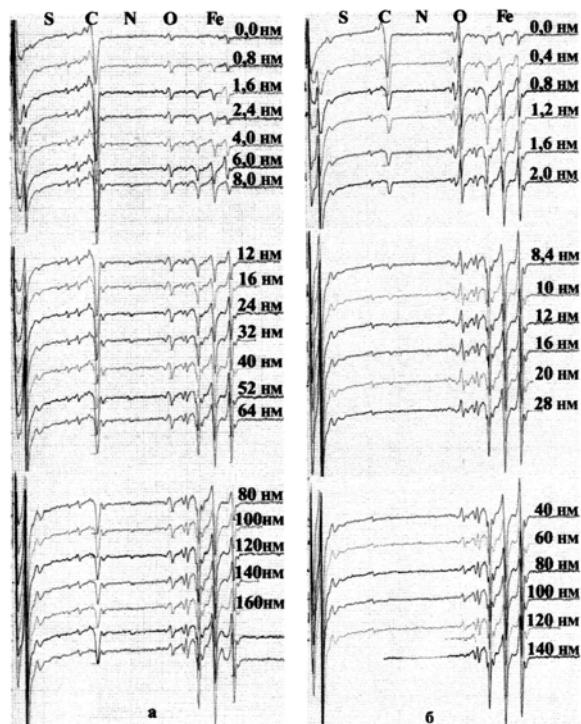


Рис. 3. Оже-електронні спектри поверхні сталі 20 після експозиції в 3% NaCl: без інгібітору (а); з інгібітором МГ-ЧДТУ (б).

зразках 2 і 3 порівняно зі зразком 1 (рис. 4, табл. 1), а захисна плівка зразка 2 на глибині 1,6 нм містить у 15,7 разів більше сульфору ніж зразок 1. Це

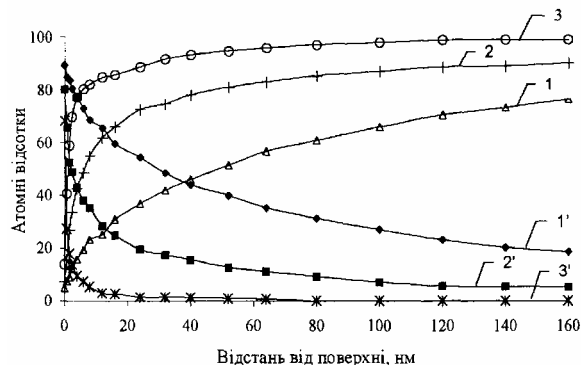


Рис. 4. Розподіл феруму (1 – 3) та карбону (1' – 3') по глибині від поверхні сталі 20 після експозиції в 3% NaCl: 1, 1' – без інгібітору; 2, 2' – з інгібітором МГС; 3, 3' – з інгібітором МГ-ЧДТУ.

підтверджує утворення комплексної сполуки при взаємодії кисню карбонільної групи або сульфогрупи і металу. Крім того, захисна плівка зразка 2 на глибині до 4 нм має значну кількість силіцію, який входить до складу оболонок рослинних клітин. Сполуки силіцію у складі інгібітору МГС поряд із сіркою забезпечують вплив на поверхню сталі шляхом комплексоутворення.

3. Кількість карбону у приповерхневих шарах зразків 2 і 3 як за даними Оже, так і за даними

локального мас-спектрального аналізу менша у порівнянні зі зразком 1 (рис. 2,3,4 – табл. 1). Це підтверджує теоретичні положення: при адсорбції ПАР із водного розчину полярна група взаємодіє із поверхнею металу, а вуглеводневий ланцюг спрямований в розчин; довголанцюгові гідрофобні радикали, орієнтовані перпендикулярно до поверхні, створюють екрануючий захисний шар і захищають поверхню металу від руйнування, а інгібітор адсорбується саме киснем карбонільних та полярних груп. У зразку 3 із заглибленням вміст структурно-вільного карбону різко зменшується і вже на глибині > 1,2 нм від поверхні фіксується карбід, а на глибині > 50 нм карбон взагалі відсутній. Це означає, що карбіди феруму залишаються неушкодженими, тобто структура металу на більших глибинах не змінюється. З розгляду даних, які представлено на рис. 3 і табл. 1 у зразка без інгібітору досить чітко простежується поступовий перехід карбону з карбиду до твердого розчину: піки в спектрі зразка 1, що відповідають структурно-вільному карбону значно більші, ніж ці ж піки у спектрі зразка 2 і 3. Зауважимо, що в зразку 1 карбід методом Оже-спектрометрії фіксується починаючи з глибини > 100 нм від поверхні, тоді як в зразку 2 – з глибини > 20 нм, а в зразку 3 – > 1,2 нм. Одночасно зростає кількість кисню в цих шарах у порівнянні зі зразком 1 – в 3 рази у зразку 2 та в 7 раз у зразку 3 на глибині 0,5 нм. Отже під впливом 3 % розчину NaCl без інгібітора відбувається активне руйнування карбиду, і даний процес значно сповільнюється в інгібованих розчинах зразків 2 і 3 (рис. 3,4, табл. 1).

4. Хемосорбційні процеси на поверхні сталі з утворенням металохелатної плівки зумовлюють також зменшення в 4-8 раз вмісту активатора корозії – хлору в приповерхневому шарі і в структурі плівки (45 нм) в зразку 2 у порівнянні зі зразком 1 або відсутність його взагалі у зразку 3. Ці процеси впливають і на зменшення в 3,3 рази вмісту кисню у структурі сталі на глибині від 120 до 160 нм при застосуванні інгібітора МГ-ЧДТУ (зразок 3).

Отже, наведені результати досліджень свідчать про наявність захисної плівки на поверхні металу при застосуванні інгібіторів МГС та МГ-ЧДТУ.

III. Обговорення результатів

Проведених дослідження свідчать, що захисна плівка, яка утворилася на поверхні сталі 20 під час експозиції у розчині з інгібіторами рослинного походження, на нанорівні має складну будову й складається принаймні з двох (або більше) шарів, які відрізняються як за хімічним складом, так і за наноструктурою. Загальна товщина такої плівки залежить від типу інгібітору, який використовувався: в інгібіторі МГС на зразку 2 утворюється захисна плівка завтовшки 120-160 нм, а в розчині з інгібітором МГ-ЧДТУ – біля 60 нм (зразок 3).

Відповідно до літературних даних [6] довжина, яка припадає на групу CH_2 складає 0,154 нм.

Оскільки модифікована гірчична олія містить жирні карбонові кислоти з вуглеводневими радикалами, які мають від 17 до 22 карбонів, то товщина мономолекулярного шару повинна бути не більша за 3,9 нм. Експериментальні дослідження, наведені вище (Оже-спектрометрія) свідчать, що наноструктура на поверхні інгібованого металу дорівнює або більше за 60 нм, (зразок 2 і 3), що дозволяє говорити про полімолекулярний характер адсорбції інгібіторів МГС та МГ-ЧДТУ. У більшості випадків мономолекулярний шар не компенсує повністю надлишок поверхневої енергії і вплив поверхових сил може поширюватись на другий, третій наступні адсорбційні шари.

Механізм формування такої плівки краще розглядати з квантово-механічної точки зору, виходячи з взаємодії води з поверхнею металу, і на підставі цього відслідковувати вплив інгібітору на поверхню того самого металу. Найкраще відбивають реальну картину зв'язування в молекули метод молекулярних локалізованих орбіталей [11]. В цьому

випадку молекулу води H_2O можна описати чотирма подвійно заповненими орбіталами, дві з яких спрямовані вздовж зв'язків $O-H$, а дві являють собою неподілені електронні пари і лежать в різних площинах. В такому випадку зв'язок H_2O з поверхнею металу здійснюється виключно через атом кисню, який є електронним донором, тоді як поверхня металу виступає як електронний акцептор [11]. Характерно, що процес супроводжується перенесенням електронного заряду з молекул H_2O на метал, що веде до зменшення роботи виходу електрону з металу.

Відомо також, що навіть за незначним ступенем покриття поверхні молекулами води виявляється тенденція до утворення поліасоціатів кількох молекул H_2O в результаті гідрогенових зв'язків, енергію яких можна співставити з міцністю зв'язків вода – метал. Ланцюжки з таких асоційованих полімолекул розташовуються, як правило, під кутом $\sim 60^\circ$ до поверхні, а між окремими ланцюжками які складаються з радикалів OH^\cdot , утворюються місткові

Таблиця 1

Вміст елементів у приповерхневому шарі сталі 20

Елемент		Відстань від поверхні, нм												
Інгібітор*		0	0,8	1,6	2,4	4	12	16	32	40	80	120	140	160
Fe	1	4,8	7,4	8,9	12,1	15,6	24,9	30,7	41,7	45,9	60,7	70,4	73,2	76,4
	2	7,0	15,5	26,8	33,7	42,6	61,6	65,9	74,5	77,2	85,3	88,6	89,1	90,1
	3	13,7	40,6	58,7	69,7	77,1	84,6	85,7	90,3	93,1	97,0	98,8	98,9	98,9
C	1	89,2	84,7	83,6	80,3	77,0	65,3	59,4	48,3	43,9	31,1	23,1	20,1	18,5
	2	80,2	65,6	52,5	48,8	42,8	28,3	24,7	17,3	12,1	9,2	5,6	5,5	5,4
	3	68,1	27,3	17,9	13,7	9,5	2,8	2,6	1,8	1,3	0,0	0,0	0,0	0,0
O	1	3,7	4,5	4,0	4,0	4,0	5,1	4,8	5,0	5,1	4,4	3,7	3,6	3,3
	2	8,3	12,2	12,0	9,9	8,6	7,6	6,7	5,7	4,6	3,8	3,7	3,6	3,5
	3	17,5	31,7	22,9	15,3	11,5	9,6	9,0	6,4	4,5	2,4	1,0	1,0	1,0
S	1	0,0	0,3	0,3	0,3	0,3	0,5	0,4	0,4	0,5	0,3	0,3	0,2	0,1
	2	0,1	0,6	4,7	2,5	0,4	0,3	0,3	0,2	0,2	0,3	0,2	0,2	0,2
	3	0,6	0,3	0,2	0,2	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Si	1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	2	1,6	3,5	1,8	4,2	3,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Cl	1	0,9	0,9	0,9	0,9	1,0	1,0	1,0	0,8	0,8	0,5	0,3	0,4	0,3
	2	0,0	0,8	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
	3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

*Примітка: 1 – без інгібітору; 2 – з інгібітором МГС; 3 – з інгібітором МГ-ЧДТУ.

зв'язки [12]. Коли до води-розчинника додаються інгібітори на рослинній основі, які містять аніони, то це не тільки впливає на взаємодію рідина-метал, але й веде до зміни ступеню орієнтації молекул H_2O та характеру прикріплення цього диполя до металу в адсорбованому моношарі – з негативного кінця – оксигенового (що є звичайним) – на позитивний – гідрогеновий. Одночасно змінюється і ємність щільної частини подвійного електричного шару на поверхні металу та величина електродного потенціалу [13]. В результаті на міжфазній поверхні рідина (водний розчин $NaCl$ з інгібітором) – метал виникає більш міцний зв'язок молекул рослинних жирів з поверхневими атомами металу, а раніше адсорбовані молекули води витискуються. Молекули інгібітору утворюють своєрідний „тин Ленгмюра”, в якому вони вишукуються вже сторч до поверхні. Так утворюється перший моноатомний шар захисної плівки на поверхні металу. Оскільки зв'язок між першим та наступними шарами молекул інгібітору дещо менший за величиною, то поступове нарощування шарів цих молекул буде продовжуватись доти, доки зв'язок чергового адсорбційного шару з молекулами жирів попереднього шару не стане співставимим або меншим за величину зв'язку цього шару з молекулами розчинника (води). В разі наявності в розчині хімічних елементів чи сполук, які мають схильність до утворення комплексних сполук, картина може змінитись. На нашу думку, саме така ситуація спостерігається в результаті введення до складу інгібітору сполук силіцію та сульфору. Цілком ймовірно, що утворення комплексних сполук веде до формування в зовнішніх шарах адсорбату додаткових місткових зв'язків, що підсилює міжмолекулярні та міжшарові зв'язки та сприяє збільшенню товщини захисної плівки. В нашому випадку (використання інгібітору МГС) товщина захисної плівки у порівнянні з інгібітором МГ-ЧДТУ (в якому відсутні силіцій та сульфур) практично подвоюється – відповідно з 60 нм до 120-140 нм.

Розглянемо тепер механізм захисної дії згаданої плівки. За літературними даними [14] сульфатування, тобто приєднання сульфатної кислоти за подвійними зв'язками, відбувається лише на 10 % - 12 %, більша ж частина подвійних зв'язків залишається вільними. Відомо, що високі адсорбційні і захисні властивості сполук зумовлені наявністю кратних зв'язків з рухливими π -елекtrонами в їхній структурі [15]. Це вказує на можливість міжмолекулярної та внутрішньомолекулярної полімеризації гідрофобних вуглеводневих радикалів, яка супроводжується розривом подвійних зв'язків у молекулах та посилює міцність зв'язку адсорбованих шарів інгібіторів із поверхнею металу. Крім того, за даними [16] можливе утворення пероксидів ($-O-O-$) за подвійними зв'язками під дією атмосферного кисню, що забезпечує збільшення кількості оксигеновмісних адсорбційних центрів інгібітору.

Базуючись на розрахунках електронних зарядів (рис. 1) можна прогнозувати механізм дії інгібіторів. Взаємодія модифікованої гірчиної олії з поверхнею

металу в основному відбувається на тих реакційних центрах, де сконцентрована найбільша електронна густина. Це оксигени: карбонільної групи, складно-ефірної ($-0,22$; $-0,34$; $-0,34$; $-0,39$) та сульфогрупи ($-0,34$; $-0,56$; $-0,18$). Взаємодія відбувається за донорно-акцепторним механізмом шляхом переносу електронної густини із негативно заряджених центрів на вільні d-орбіталі феруму. Тобто відбувається активне комплексоутворення донорно-акцепторного типу (метал – ліганд). Незначний внесок дає позитивний заряд сульфору сульфогрупи ($0,27$), який забезпечує утворення π -дативних зв'язків з утворенням металохелатних комплексів, з переносом електронної густини з металу на ліганд (зворотна координація). Для інгібітору МГС додатково відбувається адсорбція алілізотіоціонатів за рахунок неподільних пар сульфору, а для МГ-ЧДТУ – протонованої молекули похідних бензімідазолу по активним атомам нітрогену.

Експериментальні дані, з урахуванням запропонованих механізмів формування захисних плівок та їх дії, дають можливість створити відповідну модель наноструктури такої плівки, яка утворюється у приповерхневих шарах сталі 20 під час використання інгібіторів на основі сульфатованої рослинної олії (рис. 5).

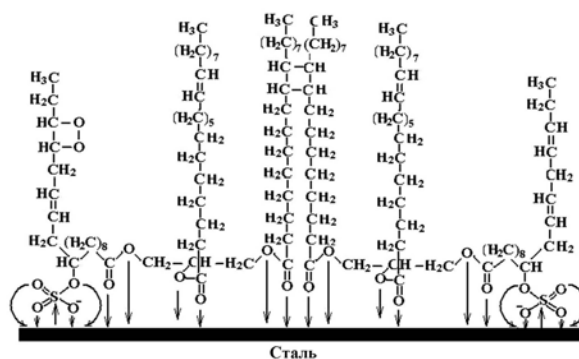


Рис. 5. Модель наноструктури приповерхневих шарів у загальному вигляді при дії інгібіторів на основі сульфатованої гірчиної олії.

Висновки

Методами локального мас-спектрального аналізу, Оже-електронної спектроскопії та мікрорентгеноспектрального аналізу в інгібованих розчинах 3% $NaCl$ на поверхні сталі 20 виявлено наявність суцільних захисних наноструктурних плівок, які за хімічним складом являють собою комплексні сполуки, що утворені завдяки π -донорно-акцепторній взаємодії з поверхнею металу оксигенів карбонільної, складно-ефірної та сульфогруп інгібіторів розроблених на основі модифікованої гірчиної олії. Вперше запропоновано механізм формування, модель наноструктури згаданих захисних плівок та механізм їх захисної дії. Доведено, що вони мають товщину 60-140 нм, полімолекулярну будову, неоднорідні за хімічним складом.

- [1] О.Н. Савченко, О.И. Сизая. Использование модифицированных растительных масел в противокоррозионной защите стали // *Экотехнологии и ресурсосбережение*, (4), сс. 14-18 (2004).
- [2] О.М. Савченко, О.И. Сиза. Модифікація рослинних масел як метод підвищення протикорозійних властивостей інгібіторів і лакофарбових матеріалів на їх основі // *Вісн. Черніг. держ. технол. ун-ту*, (21), сс. 188-195 (2004).
- [3] О.М. Савченко, О.И. Сиза. Ингибиторная защита системы теплообменного оборудования промышленных предприятий от коррозии и бактериального загрязнения // *Экотехнологии и ресурсосбережение*, (3), сс. 20-24 (2005).
- [4] П.А. Ребиндера, Г.И. Фукса. *Успехи коллоидной химии*. Наука, М, 100 с. (1973)
- [5] І.А. Розенфельд, А.І. Лоскутов, В.Н. Алексеев. Адсорбция олеата натрия и воды на окисленной поверхности алюминия // *Изв. АН СССР. Сер. Химическая*, (2), сс. 254-259 (1982).
- [6] Ю.Г. Фролов. *Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. Учебник для вузов*. 2-е изд., перераб. и доп., Химия, М., 464 с. (1988).
- [7] И.Л. Розенфельд, А.И. Лоскутов, Ю.И. Кузнецов и др. Адсорбция олеата натрия и влияние её на растворение алюминия, железа и их сплавов в нейтральной среде // *Защита металлов*, **17**(6), сс. 699-706 (1981).
- [8] Р.А. Булгакова, М.Н. Полтева, В.П. Персианцева, Н.П. Соколова. Исследования адсорбции ряда ненасыщенных жирных кислот на окиси алюминия методом ИК-спектроскопии // *Коллоид. журн.*, **47**, (4), сс. 782-786 (1985).
- [9] Ю.И. Кузнецов, Н.П. Андреева, Н.П. Соколова, Р.А. Булгакова. Совместная адсорбция анионов олеиновой и фенилантраниловой кислот на пассивном железе // *Защита металлов*, **39**(5), сс. 511-517 (2003).
- [10] О.Д. Смиян, Е.П. Хабаров, А.Г. Кружков. Лазерный микроанализатор газов в металлах // *Программа и тезисы докладов XV Коллоквиума ЦЗЛ ЦНИИЧМ*, Черметинформация, М., сс. 156-157 (1973).
- [11] Г.М. Жидомиров, И.Д. Михайкин. Кластерное приближение в квантово-механических исследованиях хемосорбции и поверхностных структур // *Итоги науки. Строение молекул и химическая связь*, **9**, сс. 1-21 (1984).
- [12] О.Д. Сміян. Атомний механізм взаємодії речовини середовища з металом, що деформується // *Фізика та хімія твердого тіла*, (4), сс. 662-674 (2002).
- [13] А.М. Кузнецов. Адсорбция воды на металлических поверхностях // *Соровский общеобразовательный журнал*, (2), сс. 5-9 (2000с.).
- [14] Ф.В. Неволін. *Химия и технология синтетических моющих средств*. Пищевая промышленность, М., 424 с. (1971).
- [15] С.М. Решетников. *Ингибиторы кислотной коррозии металлов*. Химия, Л., 144 с. (1986).
- [16] О.І. Кононський. *Органічна хімія*. Дакор, К., 568 с. (2003).

O.I. Syza¹, O.N. Savchenko¹, O.D. Smiyan², L.M. Kapitanchuk²

Nanostructural Processes at Inhibitor Protection of Steel the Modified Vegetable Oil

¹Chernigov State Tehnological University, 14027, Chernigov, 95, Shevchenko str., e-mail: syza@rambler.ru

²E.O.Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine, 11 Bozhenko Str, Kyiv, 03150, Ukraine, tel/fax (380 44)227-23-66

The mechanism of protective action inhibitors is found out on the basis of the modified mustard oil in 3 % NaCl (a degree of protection Z = 95-98 %) are developed. The mechanisms of formation nanostructural a film on a surface of steel 20 at inhibitor protection theoretically and experimentally are proved. For the first time the model of structure of a protective film is offered. It is proved, that it has thickness of 60 - 140 nanometers, a polymolecular structure, non-uniform behind a chemical compound.