

# ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ИМПЕДАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ОЦЕНКИ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИНГИБИТОРА КОРРОЗИИ НА ОСНОВЕ МАСЛА ПИХТЫ И НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЦИНКА ПОЛУЧЕННЫХ РАЗНЫМИ СПОСОБАМИ

*Чэнь Сюань, магистр гр.4БМ22,  
Шевченко И.Н., аспирант гр. А1-48,  
Ли Сяоянь, магистр гр.4БМ22,  
Лямина Г.В., к.х.н., доцент ОМ ИШНПТ  
НИ ТПУ, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30  
E-mail: syuan2@tpu.ru*

## **Введение**

Основной проблемой при эксплуатации сталей является коррозия, приводящая к ухудшению ее механических свойств. Использование ингибиторов коррозии может замедлить процесс разложения металла и увеличить срок службы изделий, однако проблема остается актуальной, и разработчики антикоррозионных составов пытаются увеличить их эффективность [1]. В частности, добавка наночастиц металлов и их соединений к традиционным защитным составам позволяет увеличить их антикоррозионные свойства [2–4].

Для синтеза наночастиц существует ряд методик, позволяющих получать порошки схожего состава, но с разными свойствами, обусловленными их морфологией [5]. Наиболее популярные методы синтеза наночастиц используемые в области контроля коррозии – химические [7]. В настоящей работе нами использовано несколько методов получения наночастиц из суспензий. Полученные частицы оксида цинка смешивали с маслом пихты [8].

Так как использование наночастиц в антикоррозионных составах зачастую меняет механизм электрохимических процессов, в качестве метода оценки эффективности ингибитора использовали метод электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС). ЭИС успешно используется в области контроля коррозии благодаря широкому спектру получаемой информации о электрохимической кинетике на границах раздела электрод-среда, что позволяет определять механизм и скорость диффузии агрессивной среды к защищаемому материалу [9].

Цель данной работы – методом электрохимической импедансной спектроскопии сравнить антикоррозионный эффект масла пихты с добавками наночастиц оксида цинка, полученных разными способами на примере стали У8А.

## **Экспериментальные методики**

Для подготовки прекурсоров готовили 1 М растворы нитрата цинка. Из полученного раствора осаждали гидроксид цинка добавлением NaOH. Полученные частицы разделяли от растворителя методами фильтрации (ZnO1), нанораспылительной сушки (Nanospray Drying B-90) (ZnO2) [9] и СВЧ-сушки (ZnO3).

Ингибитор готовили, смешивая масло пихты с НЧ ZnO (0,15 %, масс.) [10] при помощи вихревой мешалки в течение 30 секунд (Вортекс Daihan VM-10).

Поверхность стальных образцов (У8А) подготавливали шлифовкой наждачной бумагой (Р320) и последующей очисткой этиловым спиртом. Перед испытанием образцы протирали тканью, смоченной в растворе ингибитора, и сушили при комнатной температуре в течение 30 минут.

Для получения диаграмм Найквиста и Бode использовали потенциостат-гальваностат CorrTest CS310 (CorrTest Instruments, China). В качестве рабочих электродов использовали изолированные стальные пластины (0,25 см<sup>2</sup>), в качестве вспомогательных электродов и электродов сравнения – насыщенные хлорсеребряные электроды. В качестве фонового электролита использовали 0,1М HCl. Регистрацию данных проводили в потенциостатиче-

ском режиме с амплитудой развертки 10 мВ в диапазоне частот от  $10^{-1}$ – $10^5$  Гц. Аппроксимацию результатов измерений импеданса проводили с использованием ПО ZView.

### Результаты и обсуждение

При оценке свойств ингибиторов методом ЭИС была использована модель эквивалентной цепи, представленная на рис. 1. Здесь  $R_s$  – сопротивление электролита,  $C_{dl}$  и  $R_{dl}$  – емкость и сопротивление переносу заряда на границе между сталью и электролитом.

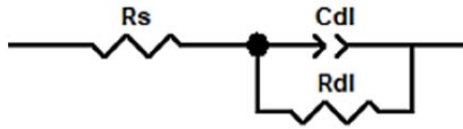


Рис. 1. Модель эквивалентной цепи сталей У8А и Ст3 в 0.1 МНCl

Для расчета емкости двойного электрического слоя (ДЭС) использовалась формула:

$$C_{dl} = (Y_0 \cdot R_{dl}^{1-n})^{1-n},$$

где  $Y_0$  – значение, характеризующее количественное соотношение между резистивными и емкостными характеристиками в СРЕ элементе,  $n$  – коэффициент СРЕ элемента, выражающий отношение моделируемого элемента к идеальному конденсатору,  $R_{dl}$  – сопротивление переносу заряда.

Кривые, полученные на основе модели эквивалентной цепи, представлены на рис. 2.

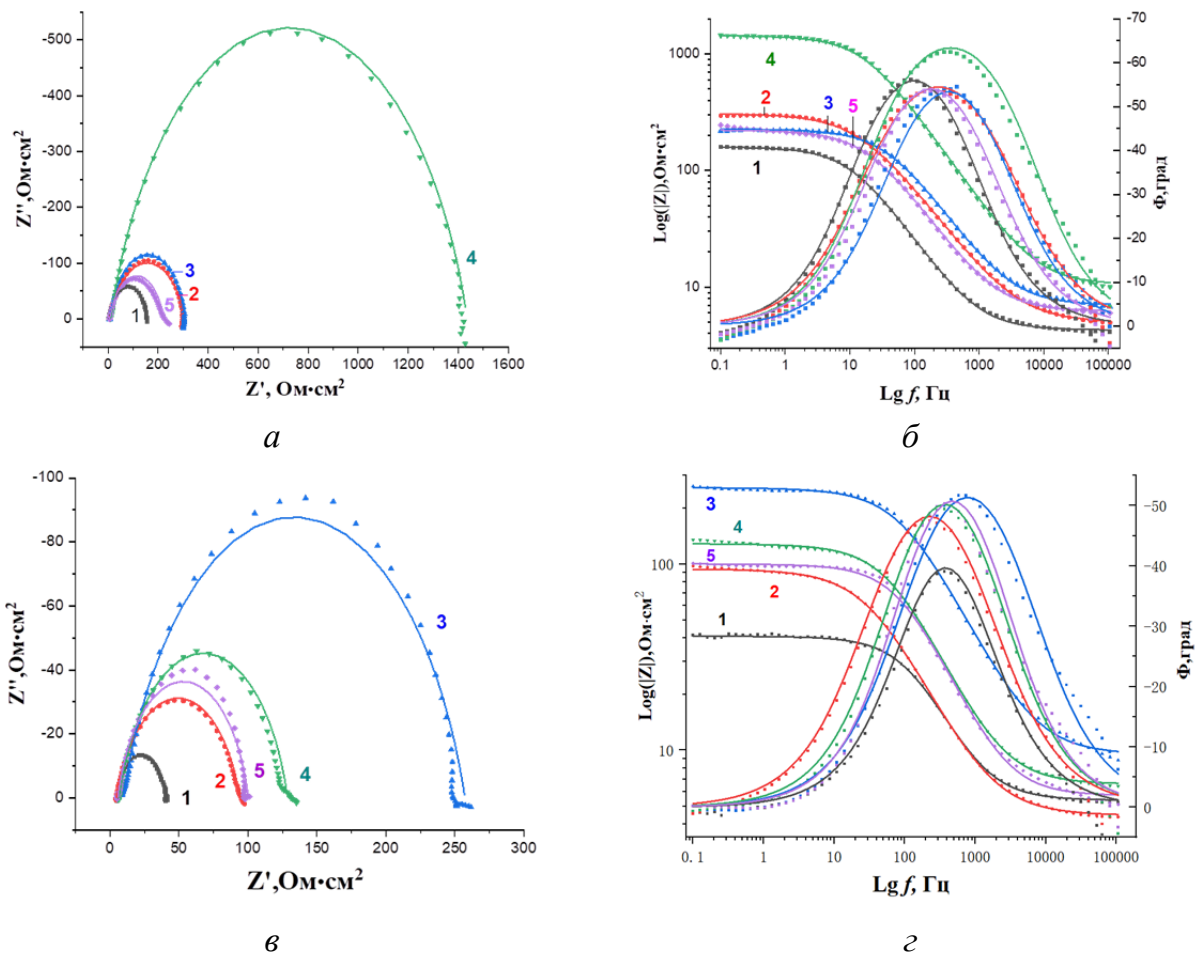


Рис. 2. Диаграммы Найквиста (а, в) и Бодэ (б, г) для У8А (а, б) и Ст3 (в, г) в растворе 0,1 М НCl: 1 – без ингибитора; 2 – МП; 3 – МП-ZnO1; 4 – МП-ZnO2; 5 – МП-ZnO3

Диаграммы, построенные в координатах Найквиста, демонстрируют улучшение антикоррозионных свойств, при использовании покрытия на основе МП для обеих сталей (рис. 2, а, в, кривые 2). Добавление наночастиц приводит к дальнейшему росту сопротивления (рис. 2, а, в, кривые 3–5). Исключение составляют НЧ, полученные методом СВЧ сушки для стали У8А.

Для стали У8А ингибитор, содержащий частицы оксида цинка, подготовленные методом нанораспылительной сушки, обеспечивает наиболее эффективную антикоррозионную защиту, в то время как для стали Ст3 – методом фильтрации. Это видно по максимальным значениям диаметров окружностей 4 и 3 на рис. 2, а и в, соответственно. В частности, для стали У8А использование МП-ZnO<sub>2</sub> привело к увеличению сопротивления с 155,1 Ω см<sup>2</sup> до 1425 Ω см<sup>2</sup>. Усиленные антикоррозионные свойства сохраняются во всем диапазоне задаваемых частот, что демонстрируют диаграммы Боде (рис. 2, б, г).

Эффективность антикоррозионных свойств покрытия оценивали по формуле:

$$\eta = \frac{R_{dl.1} - R_{dl.0}}{R_{dl.1}} \cdot 100 \%,$$

где  $R_{dl.1}$  – сопротивление переносу заряда для образца стали с покрытием,  $R_{dl.0}$  – сопротивление переносу заряда чистой стали.

В табл. 1. представлены основные характеристики, полученные методом ЭИС для покрытий на основе масла пихты и наночастиц. На основании значений эффективности защиты можно сделать основной вывод, что способ получения наночастиц и, как следствие, их различная морфология неоднозначно влияют на конечные свойства ингибитора. Однако можно отметить, что частицы, полученные СВЧ-сушкой во всех случаях дают наименьший вклад в антикоррозионную защиту.

Таблица 2

*Параметры коррозии, полученные методом ЭИС в 0.1М HCl*

Ингибитор коррозии	$R_s, \Omega \text{cm}^2$	$R_{dl}, \Omega \text{cm}^2$	$C_{dl}$	$\eta, \%$
У8А	4.283	155.1	0.24	–
У8А+МП	4.975	302.9	0.14	48.79
У8А+МП+ZnO1	6.849	301.1	0.24	48.48
У8А+МП+ZnO2	10.49	1425	0.15	89.12
У8А+МП+ZnO3	6.185	216.6	0.11	28.39
Ст3	5.373	35.62	0.25	–
Ст3+МП	4.453	89.76	0.18	60.32
Ст3+МП+ZnO1	9.461	247.9	0.13	85.63
Ст3+МП+ZnO2	6.554	122.1	0.19	70.83
Ст3+МП+ZnO3	5.682	94.57	0.22	62.33

### Выводы

1. Показано, что сопротивление переноса заряда в ряду Ст3, Ст3–МП, Ст3–МП–ZnO1 составляет 35.62, 89.76 и 247.9 Ω'cm<sup>2</sup>, соответственно. Эффективность ингибитора составила 60.32 % и 85.63 % для Ст3–МП и Ст3–МП–ZnO1, соответственно.

2. Показано, что сопротивление переноса заряда в ряду У8А, У8А–МП, У8А–МП–ZnO2 составляет 155.1, 302.9 и 1425 Ω' cm<sup>2</sup>, соответственно. Эффективность ингибитора составила 48.79 % и 89.12 % для У8А–МП, У8А–МП–ZnO2, соответственно.

Работа выполнена при частичной поддержке Госзадания «Наука» номер 075-03-2023-105 на оборудовании ЦКП НОИЦ НМНТ ТПУ, поддержанного проектом Минобрнауки России № 075-15-2021-710.

## Список литературы

1. Шипигузов И.А., Колесова О.В., Вахрушев В.В., Казанцев А.Л., Пойлов В.З., Лановецкий С.В., Черезова Л.А. Современные ингибиторы коррозии // Химическая технология и биотехнология. – 2016. – № 1. – С. 114–129.
2. Eman A.K., Amal H., Rania E.M. Magnetite nanoparticles/polyvinyl pyrrolidone stabilized system for corrosion inhibition of carbon steel // Egyptian Journal of Petroleum. – 2018. – Vol. 27. – P. 919–926.
3. Abd-Elaal A.A., Elbasiony N.M., Shaban S. M., Zaki E.G. Studying the corrosion inhibition of some prepared nonionic surfactants based on 3-(4-hydroxyphenyl) propanoic acid and estimating the influence of silver nanoparticles on the surface parameters // Journal of Molecular Liquids. – 2018. – Vol. 249. – P. 304–317.
4. Kamarajan G., Benny Anburaj D., Porkalai V., Muthuvel A., Nedunchezian G. Green synthesis of ZnO nanoparticles using *Acalypha indica* leaf extract and their photocatalyst degradation and antibacterial activity // Journal of the Indian Chemical Society. – 2022. – Vol. 99. – 100695.
5. Shen X.-Y., Zhai Y.-C., Zhang Y.-H. Preparation and characterization of ultrafine zinc oxide powder by hydrothermal method // Transaction of Nonferrous Metals Society of China. – 2010. – Vol. 20. – P. 236–239.
6. Singh G., Devi A., Mohit, Satija P., Sushma, Vikas, Gonzalez-Silvera D., Espinosa-Ruiz C., Esteban M.E. ES IPT silatranyl framework and their hybrid silica nanoparticles for recognition of Zn<sup>2+</sup> ions: Synthesis, antioxidant, cytotoxicity and molecular docking approach as xanthine oxidase inhibitor // Inorganica Chimica Acta. – 2022. – Vol. 542. – P. 121–126.
7. Ruiz A.M., Hernández H.H., Hernández J.M., et al. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS): A Review Study of Basic Aspects of the Corrosion Mechanism Applied to Steels. – IntechOpen, 2020. – 168 p.
8. Соловьёва Е.С., Адамович Т.А. Состав и свойства эфирного масла пихты сибирской *abies sibirica* Ldb., произрастающей в разных районах Кировской области // Химия растительного сырья. – 2020. – № 3. – С. 291–297.
9. Лямина Г.В., Илела А.Э., Качаев А.А., Амантай Д., Колосов П.В., Чепрасова М.Ю. Получение нанопорошков оксида алюминия и циркония из растворов их солей методом распылительной сушки // Бутлеровские сообщения. – 2013. – Т. 33. № 2. – С. 119–124.
10. Лямина Г.В., Шевченко И.Н., Данилова Т.В. Разработка ингибитора коррозии на основе суспензий наночастиц оксида цинка для сталей в кислых средах // Бутлеровские сообщения. – 2022. –Т. 71. – № 7. – С. 20–28.