

*Анна КІТИК, Єлизавета РУБЛОВА, Наталія БАННИК, Дмитро БОГДАНОВ,
Вячеслав ПРОЦЕНКО, Фелікс ДАНИЛОВ*

ОСОБЛИВОСТІ КОРОЗІЇ НИЗЬКОВУГЛЕЦЕВОЇ СТАЛІ У НОВОМУ ТИПІ ІОННИХ РІДИН – НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНИХ ЕВТЕКТИЧНИХ РОЗЧИННИКАХ

*ДВНЗ “Український державний хіміко-технологічний університет”
просп. Гагаріна, 8, м. Дніпро, 49005. E-mail: kitykanna7@gmail.com*

*Anna KITYK, Yelyzaveta RUBLOVA, Nataliya BANNYK, Dmytro BOHDANOV,
Vyacheslav PROTSENKO, Felix DANYLOV*

THE FEATURES OF CORROSION OF MILD STEEL IN A NEW TYPE OF IONIC LIQUIDS, DEEP EUTECTIC SOLVENTS

*Ukrainian State University of Chemical Technology
Gagarin Ave., 8, Dnipro, 49005, Ukraine. E-mail: kitykanna7@gmail.com*

ABSTRACT

Over the past decades, the attention of a large number of scientists has been focused on the new type of ionic liquids called deep eutectic solvents (DESs). DESs have such attractive properties as simplicity of synthesis, high chemical and thermal stability, incombustibility, non-volatility, non-toxicity, a wide range of electrochemical stability; therefore they can be widely used in many areas, for example, in organic synthesis, synthesis of nanomaterials, oil industry, electrochemical industry (electrodeposition of metals, alloys and composites, electropolishing, the creation of highly efficient current sources), in machine and rocket construction, in catalysis, biocatalysis and others.

One of the most common components of DESs is choline chloride, an ecologically safe quaternary ammonium salt, which can form eutectics with proton donors resulting in very low crystallization temperatures. The most widespread DESs based on the choline chloride are *Ethaline* and *Reline* (the eutectic mixtures of choline chloride with ethylene glycol or urea in a molar ratio of 1:2, respectively). A big number of research papers showed different possibilities of using *Ethaline* and *Reline* solvents, however, the issue of properties of these mixtures remains insufficiently studied. A deep understanding of the nature of the *Ethaline* and *Reline* solvents can open the way to industrial use of this new solvent.

The features of corrosion of mild steel in deep eutectic solvents were investigated using a voltammetric method, which allowed obtaining quantitative characteristics of the rate of corrosion of mild steel. The eutectic mixtures *Ethaline* and *Reline* are characterized by various corrosion activities to mild steel. The eutectic mixture *Ethaline* is more corrosive than *Reline* due to differences in physical and chemical properties. Voltammetric experiments showed that the process of corrosion of mild steel in *Ethaline* and *Reline* occurs with oxygen depolarization. The differences in rates of corrosion and corrosion potentials of steel samples in *Ethaline* and *Reline* are due to the different concentrations of oxygen in the near-electrode layers. The concentration of oxygen in the near-electrode layer depends not only on the solubility of oxygen in the solvents, but also on the rate of its diffusion to the surface of the samples; the diffusion rate is determined by the physical and chemical properties of the solvents under consideration.

KEY WORDS: *deep eutectic solvent, eutectic mixture, corrosion, voltammograms.*

ВСТУП

Більшість розчинників, які використовують у сучасній промисловості, токсичні та агресивні середовища і, незважаючи на усі заходи безпеки під час роботи з ними, не завжди вдається уникнути забруднення повітря, ґрунту, води та виходу з ладу промислового обладнання [1]. Потенційним шляхом вирішення цієї суттєвої проблеми може стати

використання низькотемпературних евтектичних розчинників (*deep eutectic solvents, DES*), які наразі розглядають як перспективну альтернативу як воді, так і “традиційним” токсичним органічним розчинникам. Новітні іонні рідини широко застосовують у багатьох галузях, наприклад, в органічному синтезі, синтезі наноматеріалів, нафтовій та електрохімічній промисловості (електроосадження металів, сплавів і композиційних матеріалів, для електрополірування, створення високоєфективних джерел струму), в машино- та ракетобудуванні, у каталізі, біокаталізі тощо [1–5]. Значний інтерес до *DES* зумовлений їх численними перевагами, серед яких їх екологічність, термічна та хімічна стійкість, полярність, електропровідність, широке “вікно” електрохімічної стабільності, висока розчинність більшості солей, варіативність будови та властивостей.

Одним із найбільш поширених компонентів *DES* є холін хлорид – екологічно безпечна четвертинна амонієва сіль, яка може утворювати з багатьма донорами протонів евтектичні суміші з низькими температурами кристалізації [1, 2, 6, 7]. Найпоширенішими *DES* на основі холіну хлориду є *Ethaline* і *Reline* (евтектичні суміші холіну хлориду з етиленгліколем і карбамідом із молярним співвідношенням компонентів 1:2 відповідно). Значна кількість досліджень демонструє різноманітні можливості використання розчинників *Ethaline* і *Reline*, проте відчувається певний брак інформації щодо корозійних властивостей цих евтектичних сумішей [7]. Глибоке розуміння природи розчинників *Ethaline* і *Reline*, їх корозійних властивостей може відкрити шлях до промислового використання цих новітніх розчинників.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Евтектичні суміші *Ethaline* і *Reline* отримували шляхом змішування холіну хлориду з етиленгліколем і карбамідом у молярному співвідношенні 1:2 за температури 75°C до утворення гомогенних безбарвних рідин. Через 24 hours одержувані суміші відфільтровували під вакуумом, використовуючи фільтр Шотта.

Поляризаційні залежності отримували у скляній триелектродній комірці в потенціостатичному режимі з використанням потенціостата Potentiostat/Galvanostat/ ZRA Reference 3000 (Gamry Instruments, Inc.) і відповідного програмного забезпечення. При отриманні вольтамперограм (ВАГ) у якості робочого електрода використовували запресований у тефлон дріт СтЗпс з діаметром 2 mm, для імпедансних вимірювань – сталеві пластини тієї ж марки площею 2 cm². Електрод порівняння – срібний дріт, допоміжний – графітовий електрод.

Вольтамперометричні вимірювання виконували в умовах природної аерації розчинників, діапазон використовуваних температур 25÷80°C, діапазон швидкостей сканування потенціалу 20÷500 mV·sec⁻¹. Після кожного вимірювання поверхню електрода оновлювали шліфуванням. Всі виміри здійснювали, використовуючи автоматичну IR компенсацію.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Особливості корозії низьковуглецевої сталі у новому типі іонних рідин – низькотемпературних евтектичних розчинниках досліджували, застосовуючи вольтамперометричний метод, що дало змогу отримати кількісні показники швидкості корозії низьковуглецевої сталі.

Вольтамперограми сталевих електродів у розчинниках *Ethaline* і *Reline*, отримані за різних швидкостей сканування потенціалу, наведені на рис. 1.

Розгортку потенціалу електрода при отриманні ВАГ із різними швидкостями здійснювали від стаціонарного потенціалу у напрямку катодної ділянки, а потім – в анодний бік. На катодній ділянці ВАГ спостерігали невеличкий граничний струм електровідновлення розчиненого у евтектичних сумішах кисню (його присутність зумовлена виконанням експерименту в умовах природної аерації розчинників); при потенціалах, від’ємніших за -1,2 V, спостерігали різкий ріст струму виділення водню з наявних у іонних рідинах донорів протону.

На анодних ділянках ВАГ (при потенціалі > -0,2 V) спостерігали пік струму розчинення сталевих електродів. Подальша розгортка потенціалу в анодний бік демонструвала зниження струму розчинення, що, ймовірно, пов’язано з пасивацією поверхні сталевих зразків. Різкий ріст анодного струму при потенціалах ~1,8–2 V, швидше за все, викликаний електроокисненням компонентів розчинника. Зауважимо, що струми розчинення

низьковуглецевої сталі за усіх досліджуваних швидкостей сканування потенціалу у розчиннику *Ethaline* більші, ніж ті, що спостерігались для розчинника *Reline*.

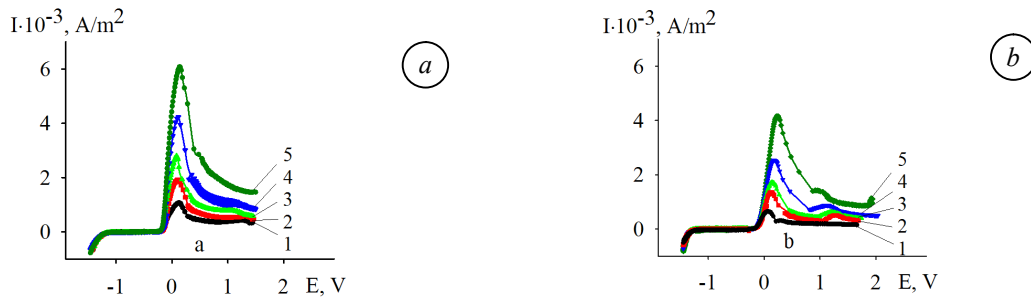


Рис. 1. ВАГ сталевго електрода у розчинниках *Ethaline* (a) і *Reline* (b), отримані за різних швидкостей сканування потенціалу, мВ/с: 1 – 20; 2 – 50; 3 – 100; 4 – 200; 5 – 500 ($t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$).
 Fig. 1. Voltammograms of the mild steel electrode in the *Ethaline* (a) and *Reline* (b) solvents with different scan rate, mV s^{-1} : 1 – 20; 2 – 50; 3 – 100; 4 – 200; 5 – 500 ($t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Як видно з наведених на рис. 2 даних, збільшення температури дослідження призводить до збільшення струмів піків розчинення сталі в обох розчинниках і, відповідно, до пришвидшення процесу корозійної деструкції зразків.

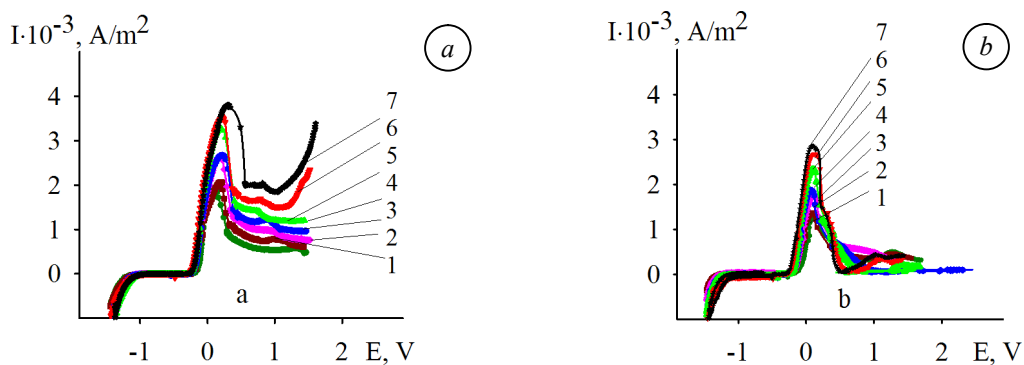


Рис. 2. ВАГ сталевго електрода у розчинниках *Ethaline* (a) і *Reline* (b), отримані при температурах, $^{\circ}\text{C}$: 1 – 25; 2 – 30; 3 – 40; 4 – 50; 5 – 60; 6 – 70; 7 – 80 ($v = 50\text{ mV/s}$).
 Fig 2. Voltammograms of the mild steel electrode in the *Ethaline* (a) and *Reline* (b) solvents at different temperatures, $^{\circ}\text{C}$: 1 – 25; 2 – 30; 3 – 40; 4 – 50; 5 – 60; 6 – 70; 7 – 80 ($v = 50\text{ mV s}^{-1}$).

Обробку отриманих ВАГ виконували у напівлогарифмічних координатах рівняння Тафеля. Кількісні параметри корозії, отримані зазначеним методом, наведені у таблиці.

Із наведених результатів видно, що корозійні потенціали сталевго електрода за усіх досліджених температур у розчиннику *Ethaline* більш від'ємні порівняно з потенціалами того ж електрода у *Reline*, що свідчить про більшу корозійну активність суміші *Ethaline* стосовно низьковуглецевої сталі. Відмітимо той факт, що значення корозійних потенціалів зі збільшенням температури дослідження зближуються. Таким чином, за відносно високих температур (70...80 $^{\circ}\text{C}$) випробувань корозійні активності дослідних сумішей стають практично однакові. За температур нижчих, ніж 70...80 $^{\circ}\text{C}$, швидкість корозії сталі у суміші *Ethaline* більша порівняно з *Reline*.

Вольтамперометричні дослідження показали, що корозія низьковуглецевої сталі у розчинниках *Ethaline* і *Reline* відбувається з кисневою деполяризацією. Різні швидкості корозії та корозійні потенціали сталевих зразків у *Ethaline* і *Reline*, очевидно, зумовлені різною концентрацією кисню у приелектродному шарі. Концентрація кисню у приелектродному шарі залежить не тільки від розчинності кисню у дослідних розчинниках, а ще й від швидкості його дифузії до поверхні кородуючих зразків (швидкість дифузії визначається фізико-хімічними властивостями розчинників).

Таблиця. Корозійні потенціали (E_{corr}) і струми корозії (i_{corr}) сталевго електрода у *Ethaline* і *Reline*
 Table. Corrosion potentials (E_{corr}) and corrosion currents (i_{corr}) of mild steel electrode in *Ethaline* and *Reline*

t, °C	E_{corr} , mV	$i_{corr} \cdot 10^{-3}$, A/m ²	E_{corr} , mV	$i_{corr} \cdot 10^{-3}$, A/m ²
	<i>Ethaline</i>		<i>Reline</i>	
25	-459	11,8	-445	8,7
30	-463	13,7	-453	9,6
40	-469	14,1	-462	10,2
50	-476	14,5	-466	10,4
60	-483	16,2	-470	11,4
70	-490	16,3	-484	15,1
80	-498	17,8	-496	17,2

Як відомо, розчинник *Reline* характеризується значно більшою динамічною в'язкістю проти *Ethaline*, а це, безумовно, може означати меншу швидкість дифузії деполаризатора до поверхні кородуючих сталевих зразків. Таким чином, можна зробити висновок, що більша швидкість корозії сталі у розчиннику *Ethaline* зумовлена меншою його в'язкістю і більшою швидкістю дифузії у ньому розчиненого кисню. Збільшення температури викликає зменшення в'язкості розчинників, за високих температур (70...80°C) в'язкості розчинників стають практично однакові, і швидкості корозії сталі у дослідних розчинниках також зближуються.

ВИСНОВКИ

Евтектичні суміші *Ethaline* і *Reline* характеризуються різними корозійними активностями стосовно низьковуглецевої сталі. Евтектична суміш *Ethaline* є корозійно агресивнішою порівняно з *Reline*, що пояснюється відмінностями у фізико-хімічних властивостях дослідних розчинників: в'язкість розчинника *Ethaline* менша, швидкість транспортування деполаризатора до поверхні металу більша, і тому, швидкість корозії більша. Проте відзначимо, що збільшення температури призводить до зближення параметрів в'язкості розчинників і, відповідно, швидкості корозії низьковуглецевої сталі у *Ethaline* і *Reline* за високих температур стають також практично однаковими.

ЛІТЕРАТУРА

1. Smith E.L., Abbott A.P., Ryder K.S. Deep eutectic solvents (DESS) and their applications // Chem. Rev. – 2014. – V. 114. – P. 11060–11082.
2. Zhang Q.H., Vigier K.D., Royer S., Jerome F. Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications // Chem. Soc. Rev. – 2012. – V. 41. – P. 7108–7146.
3. Kudłak B., Owczarek K., Namieśnik J. Selected issues related to the toxicity of ionic liquids and deep eutectic solvents—a review // Environ. Sci. Pollut. Res. – 2015. – V. 22. – P. 11975–11992.
4. Zhao H., Baker G.A. Ionic liquids and deep eutectic solvents for biodiesel synthesis: A review // J. Chem. Technol. Biotechnol. – 2013. – V. 88. – P. 3–12.
5. Zainal-Abidin M.H., Hayyan M., Hayyan A., Jayakumar N.S. New horizons in the extraction of bioactive compounds using deep eutectic solvents: A review // Anal. Chim. Acta. – 2017.
6. Protsenko V.S., Kityk A.A., Shaiderov D.A., Danilov F.I., Effect of water content on physicochemical properties and electrochemical behavior of ionic liquids containing choline chloride, ethylene glycol and hydrated nickel chloride // J. Mol. Liq. – 2015. – V. 212. – P. 716–722.
7. Abbott A.P., Capper G., Davies D.L., McKenzie K.J., Obi S.U. Solubility of metal oxides in deep eutectic solvents based on choline chloride // J. Chem. Eng. Data. – 2016. – V. 51. – P. 1280–1282.