

УДК 544.3.01

## ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ В СМЕСЯХ ЛЕТУЧИХ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ ПО ДАННЫМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ

Ануфриенко Е.П., Щербина А.А., Хасбиуллин Р.Р., Гончарова О.А.

*Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН*

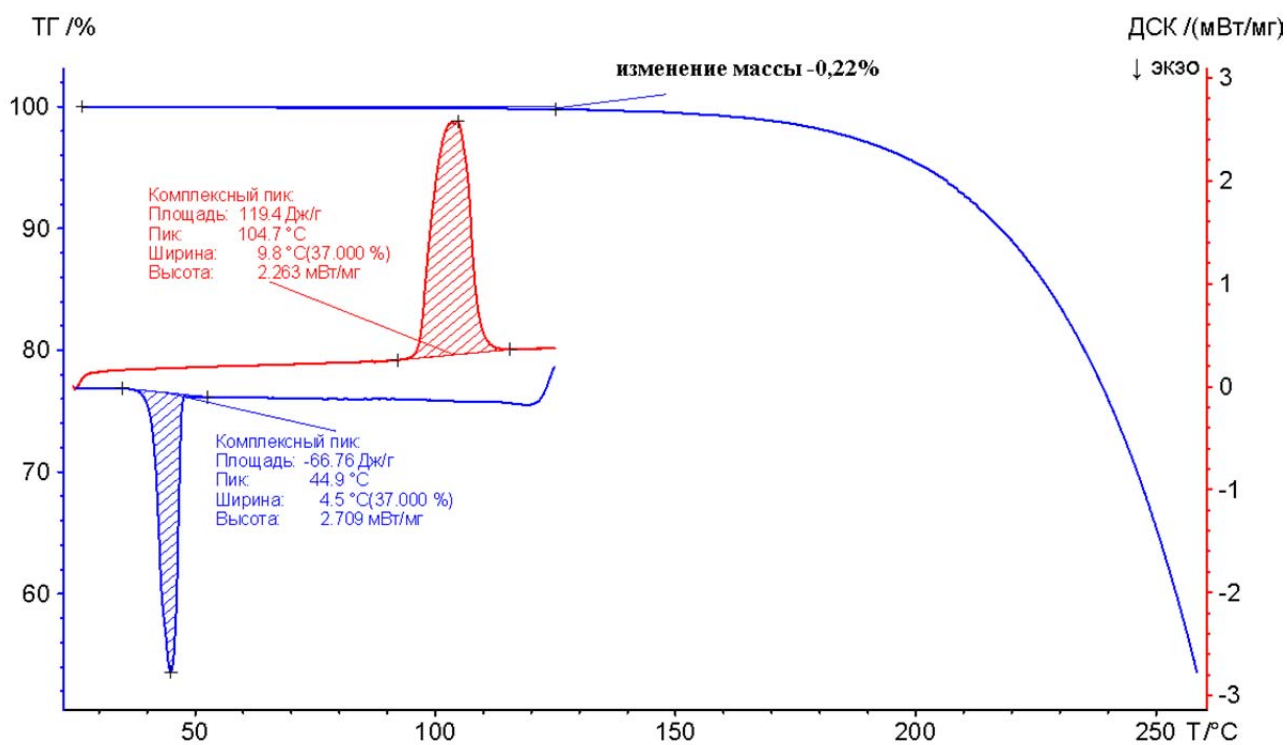
Традиционно для защиты металлов от коррозии применяют различные летучие ингибиторы и их смеси, а также композиции с полимерными защитными пленками [1, 2]. Так смесевой ингибитор ИФХАН 112 вводят в состав полиолефина для защиты черных и цветных металлов от атмосферной коррозии [3]. Естественно, для оптимизации этой задачи необходима количественная информация о растворимости компонентов ингибитора друг в друге, их растворимости в полиолефиновых матрицах, фазовой структуре получаемых композитов, парциальном давлении пара.

Цель настоящей работы – изучение методом ДСК совместимости компонентов и построение диаграммы фазового состояния ингибитора коррозии ИФХАН 112.

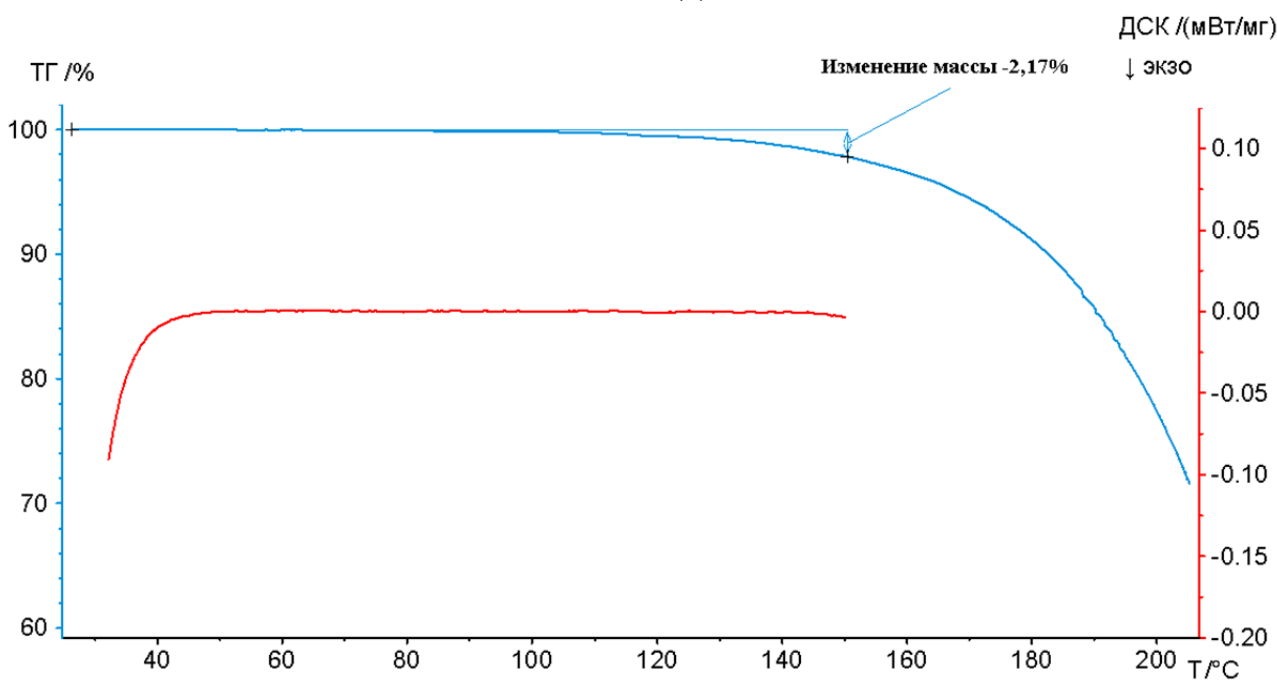
В качестве объектов исследования использовали «летучие» компоненты 1 и 2, входящие в состав смесевой композиции ИФХАН 112. Исследования проводили на модельных смесях ингибиторов, которые были получены механическим смешением порошков при комнатной температуре. Состав композиций изменяли в интервале от 15 до 85 мас. %.

Измерение температуры плавления ( $T_{пл}$ ), теплоты плавления ( $\Delta H_{пл}$ ), температуры кристаллизации ( $T_{кр}$ ) и теплоты кристаллизации ( $\Delta H_{кр}$ ) проводили на калориметре DSC 204 F1 «Phoenix» («Netzsch») и термовесах TG 209 F1 «Iris» («Netzsch»). Скорость нагрева и охлаждения составляла 10 К/мин.

На рис. 1 представлены типичные термограммы и дериватограммы индивидуальных компонентов 1 и 2 ИФХАНа 112. Можно видеть, что температура плавления 1 компонента составляет 104,7°C, а компонент 2 не имеет температуры плавления.



(а)



(б)

Рис. 1. ДСК и ТГ термограммы компонента 1 (а) и компонента 2 (б)

Интенсивное испарение компонента 1 начинается при температуре 135°C (рис. 1), потеря массы до этого момента составляет 0,22 мас. %. В отличие от компонента 1, компонент 2 не кристаллизуется и характеризуется более высокой скоростью испарения, так при температуре 135°C потеря его массы составляет около 2 мас. %, то есть можно предположить, что газовая фаза смеси ком-

понентов будет обогащена компонентом 2. Принципиальное значение имеет и то, что компонент 1 находится в метастабильном состоянии, что выражено в сильно запаздывающей кристаллизации.

На рис. 2 представлены типичные термограммы для различных смесей компонентов ИФХАНа 112. Можно видеть, что введение в смесь компонента 2 (~ 15 мас. %) приводит к смещению температуры плавления системы приблизительно на 20 град. в область низких температур, при этом снижается величина  $\Delta H_{пл}$  с 118,3 до 66,8 Дж/г.

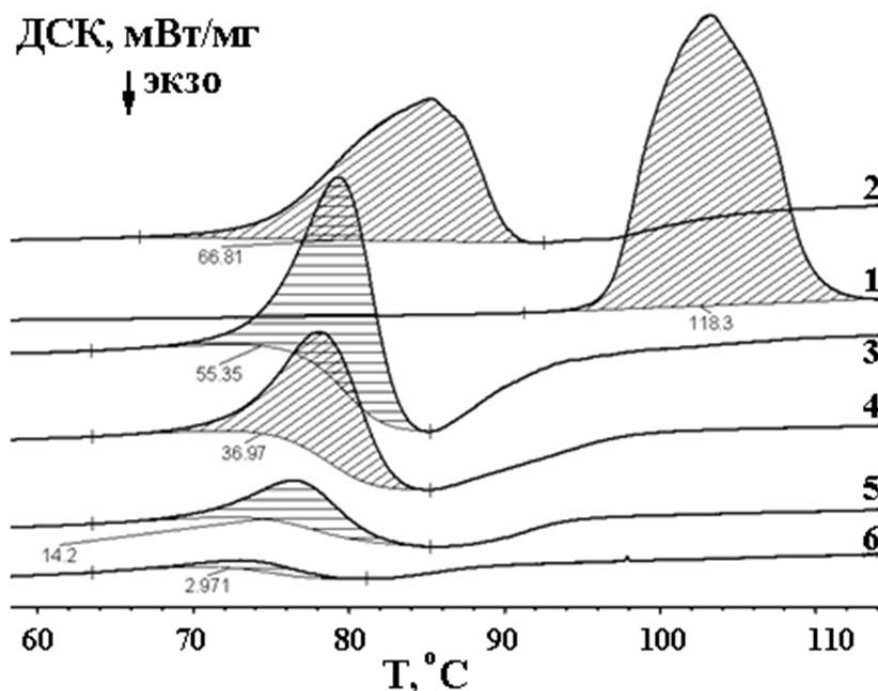


Рис. 2. ДСК термограммы смесей летучих ингибиторов коррозии с различным содержанием компонента 2: 1 – 0; 2 – 15; 3 – 30; 4 – 45; 5 – 60; 6 – 85 мас.%. Заштрихованная область под кривой соответствует теплоте плавления смеси ( $\Delta H_{пл}$ , Дж/г), величина теплового эффекта указана цифрами на графике

Дальнейшее увеличение содержания компонента 2 в смеси также приводит к смещению пика плавления в область более низких температур. Наименьшее значение теплоты плавления наблюдается для смеси с содержанием второго компонента 85 мас. %. По этим результатам построена диаграмма растворимости системы ингибиторы коррозии компонентов 1 – 2 (рис 3).

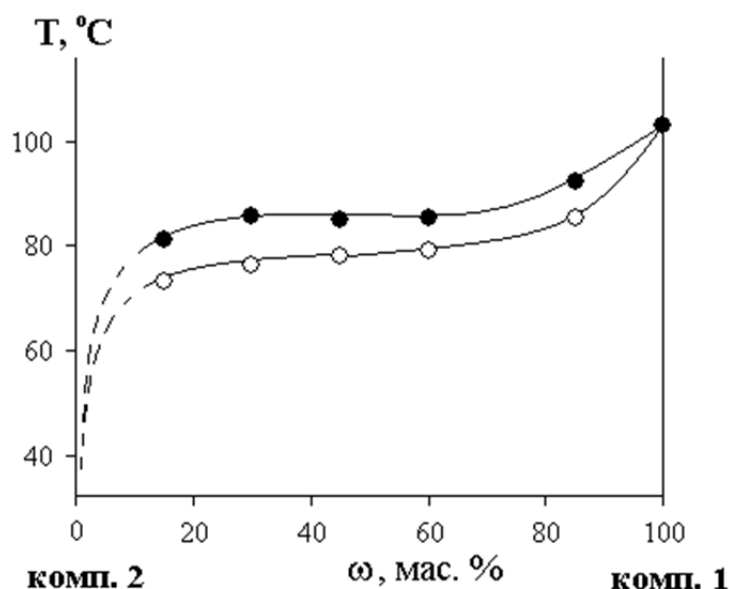


Рис. 3. Диаграмма фазового состояния системы ингибиторы коррозии компоненты 1 – 2

Термограмма нагревания и охлаждения реального ингибитора коррозии ИФХАН 112 представлена на рис. 4. Можно видеть, что термограмма имеет сложный вид, наблюдаются два максимума, которые нами не были зафиксированы на модельных смесевых системах.

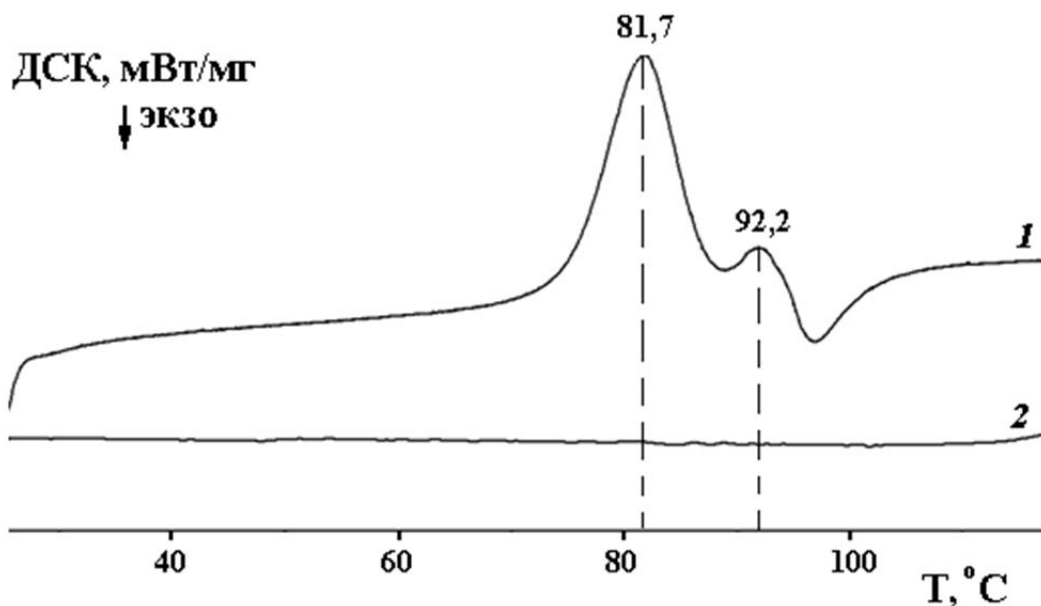


Рис. 4. ДСК термограмма летучего ингибитора коррозии ИФХАН 112 в режиме нагревания (1) и охлаждения (2)

Первый максимум  $81,7^{\circ}\text{C}$  мы относим к  $T_{\text{пл}}$  кристаллов компонента 1, второй, менее выраженный пик плавления  $92,2^{\circ}\text{C}$ , мы связываем с процессами вторичной кристаллизации, происходящими в режиме подъема температуры.

Структурные перестройки в расплавах нами также наблюдались методом оптической микроинтерферометрии.

В заключение отметим, что при охлаждении системы от 120°C кристаллизация компонентов не наблюдается, т.е. реальная система находится в метастабильном состоянии. Эти эффекты целесообразно учитывать при расчетах скорости испарения летучих ингибиторов коррозии и создании материалов на их основе.

#### **Литература:**

1. Гончарова, О.А. Формирование наноразмерных слоев на металле летучими органическими соединениями для повышения защиты от атмосферной коррозии [Текст] / О.А. Гончарова, Ю.И. Кузнецов, Н.Н. Андреев, Е.А. Надькина // Коррозия: материалы, защита. – 2014, № 6. – С. 20-26.
2. Андреев, Н.Н. Физико-химические аспекты действия летучих ингибиторов коррозии металлов [Текст] / Н.Н. Андреев, Ю.И. Кузнецов // Успехи химии. – Т. 74. – 2005, № 8. – С. 755-767.
3. Андреев, Н.Н. Разработка научных принципов защиты металлов от коррозии органическими летучими ингибиторами [Текст] : дис. ... докт. хим. наук : 05.17.03 / Н.Н. Андреев ; ИФХЭ РАН. – М., 2004. – 317с.