

Д. А. Ткаленко, Ю. П. Вишневська, М. Д. Ткаленко, М. В. Бик,
член-кореспондент НАН України В. Д. Присяжний

Механізм гальмування корозії металів комплексоутворюючими інгібіторами

В основу нового підходу до трактування впливу ряду органічних сполук на швидкість корозії металів покладена гіпотеза про те, що гальмування корозії відбувається завдяки утворенню на поверхні металів захисних шарів, які складаються з комплексних металоорганічних сполук. Такі сполуки утворюються за рахунок взаємодії органічних речовин, що вводяться ззовні, з катіонами металу, що піддається корозії. Запропонований підхід можна, на наш погляд, використовувати для прогнозування захисної дії багатьох органічних сполук. З іншого боку, він може бути покладений в основу трактування гальмуючої дії вже відомих інгібіторів. Концепція перевірена при дослідженні інгібуючої дії низки амінокислот, а також полімерів: карбоксицелюлози, трифенілфосфіноксиду і полігексаметиленгуанідину. Встановлено, що ріст полімолекулярного шару у часі підпорядковується параболічному закону, товщина шару становить понад 200 нм. Обґрунтовано метод визначення кінетики росту шару, який базується на вимірюванні поляризаційного опору.

Одним з принципів, що давав підстави для вибору інгібіторів та прогнозування адсорбційних і захисних властивостей ПАР, слугувала запропонована Л. І. Антроповим концепція ϕ -шкали потенціалів. В її основу була покладена визначальна роль заряду поверхні металу, а також фізична (електростатична) взаємодія поверхні металу з зарядженими частинками інгібітора. Останнім часом захист металів від корозії частіше пов'язують з хімічною адсорбцією, надаючи особливого значення молекулярній структурі інгібіторів, електронній густині на атомах їх функціональних груп, потенціалам іонізації, електронегативності. Поряд з адсорбційними теоріями існують і інші підходи до розкриття механізму дії інгібіторів. Так, в роботах [1–5] звертається увага на можливість впливу на корозійну поведінку металів утворення стійких і малорозчинних металоорганічних комплексних сполук і органічних солей. Однак в літературних джерелах відсутня вичерпна інформація щодо закономірностей утворення і природи захисної дії шарів з таких сполук.

У даному повідомленні досліджено випадки, коли гальмуючий ефект інгібіторів можна пояснити утворенням малорозчинних комплексів органічних речовин з катіонами кородуючого металу. На думку авторів, з таких металоорганічних комплексів формується шар, що виконує роль дифузійного бар'єру і опору для переносу зарядів і, врешті-решт, сприяє зниженню швидкості корозійного процесу [6]. З хімії координаційних сполук відомо, що присутність у ліганді атомів O, N, S, P сприяє утворенню міцних комплексів. Міцність таких комплексів збільшується в указаному ряду при переході від кисню до фосфору. Аналогічна закономірність виявляється і при аналізі гальмуючого ефекту речовин з даними атомами. Це вказує на прямий зв'язок між комплексоутворенням і захисною дією речовин, що вводяться в систему.

До речовин, які містять одночасно атоми O, N і S, відносяться цистеїн, ацетилцистеїн і метіонін. Зважаючи на це, вказані амінокислоти можна розглядати як потенційні інгібі-

тори корозії. І саме тому ряд амінокислот було обрано для демонстрації перспективності використання запропонованої авторами концепції.

Із застосуванням гравіметричного методу визначення швидкості корозії, а також з використанням результатів поляризаційних вимірювань було встановлено, що деякі амінокислоти є ефективними інгібіторами корозії заліза (сталі) і міді в розчинах сірчаної кислоти. Так, при їх введенні у 0,5 моль/л розчин H_2SO_4 ступінь захисту сталі може досягати 80–90%, завдяки чому вони були рекомендовані для використання як “зелені” інгібітори [7].

Як видно з табл. 1, прослідковується взаємозв’язок між величинами констант стійкості комплексів, їх розчинністю та ступенем захисту металу. Дійсно, перші чотири амінокислоти з катіонами заліза утворюють мало розчинні комплекси з високою константою стійкості. Тобто у даному випадку виконуються обидві умови (критерії) осадження на поверхні металу захисних шарів — висока константа стійкості та низька розчинність. Хоча гліцин утворює стійкі комплекси, його комплекси мають високу розчинність у водних розчинах, з них не можуть сформуватися захисні шари і тому його введення у агресивне середовище не приводить до зниження швидкості корозійного руйнування сталі. Не сприяє отриманню позитивного ефекту і використання мелітової кислоти, оскільки при цьому не виконується друга необхідна умова — константа стійкості комплексів, утворених за участю цієї кислоти, є недостатньо високою.

Характер впливу амінокислот на парціальні корозійні процеси на залізі можна оцінити з використання поляризаційних кривих (рис. 1). З цих кривих видно, що в інтервалі потенціалів від стаціонарного до значення 0,0 В відносно водневого електрода для всіх трьох досліджених амінокислот струми іонізації металу значно нижчі, ніж у фоновому розчині. Найбільшою мірою на хід поляризаційних кривих впливає ацетилцистеїн: при потенціалі –0,15 В струми іонізації в розчинах з цистеїном та метіоніном зменшуються на 1,5 порядки, з ацетилцистеїном — на 2,5 порядки величин. Введення амінокислот призводить до зниження не тільки анодних, але й катодних струмів. Це є ознакою того, що зниження швидкості корозії металу обумовлене блокуванням поверхні, яке майже однаковою мірою впливає як на анодні, так і на катодні парціальні процеси.

До екологічно чистих речовин, що можуть утворювати малорозчинні сполуки з катіонами металів, можна також віднести карбоксиметилцелюлозу (КМЦ), яка знаходить застосування як сорбційний матеріал для вилучення важких і кольорових металів з водних розчинів. За результатами гравіметричних досліджень, швидкість корозійного руйнування сталі кп08 у сірчанокислих розчинах, що містять КМЦ, набагато нижча, ніж у фоновому розчині [8]: при концентрації КМЦ 5 г/л ступінь захисту сталі від корозії становить 75%. Аналіз поляризаційних кривих показав, що після витримки зразків у розчинах з КМЦ спостерігається помітне зниження як катодних, так і анодних струмів. Це є свідченням

Таблиця 1. Протикорозійні властивості амінокислот

Амінокислота	Константа стійкості комплексу з катіонами феруму	Розчинність комплексу	Ступінь захисту сталі кп08 у 0,5 моль/л H_2SO_4 , %
Ацетилцистеїн	10^8	Низька	87,22
Цистеїн	10^6	Та сама	85,40
Метіонін	10^4	”	79,23
Лізин	10^5	”	52,40
Гліцин	10^8	Висока	Прискорює корозію
Мелітова кислота	$10^{0,5}$	Низька	Прискорює корозію

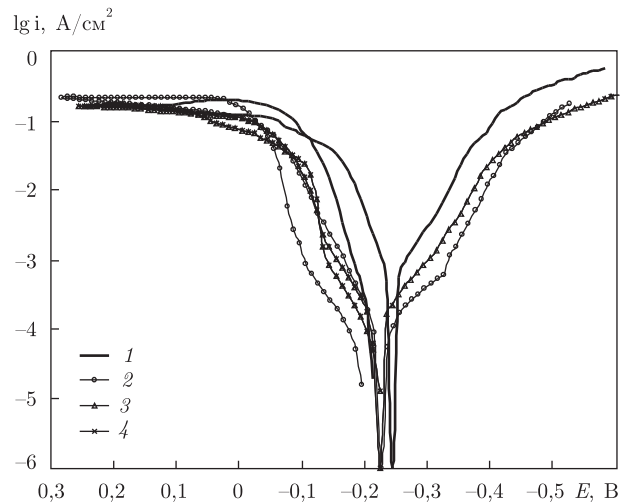


Рис. 1. Поляризаційні криві залізного електрода в розчинах: 1 — 0,5 моль/л H_2SO_4 ; 2 — 0,5 моль/л H_2SO_4 + 2 г/л ацетилцистеїну; 3 — 0,5 моль/л H_2SO_4 + 2 г/л цистеїну; 4 — 0,5 моль/л H_2SO_4 + 2 г/л метіоніну

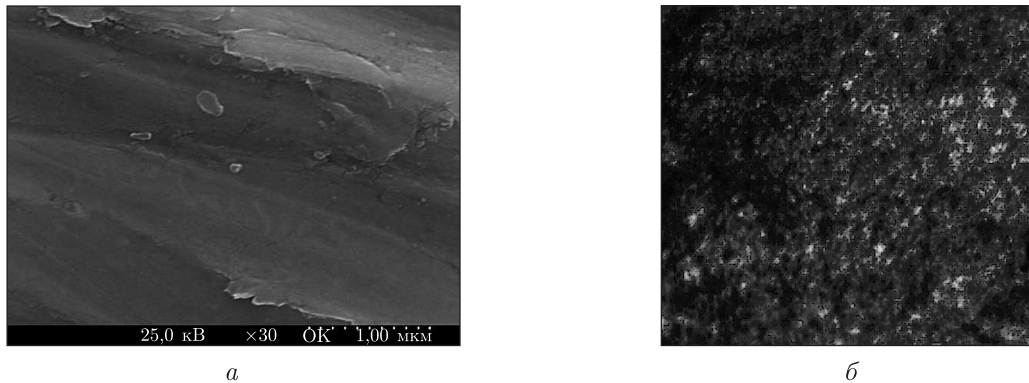


Рис. 2. Зображення поверхні сталевих зразків, що отримано методом SEM після витримки в розчинах: а — без витримки; б — 0,5 моль/л H_2SO_4 + 5 г/л КМЦ протягом 168 год

формування шару, що механічно блокує поверхню металу. Зображення, що отримані за допомогою растрового електронного мікроскопа (SEM), підтверджують формування фазових шарів на поверхні сталевих зразків (рис. 2).

Аналогічні результати були нами отримані при використанні як органічної домішки полігексаметиленгуанідину (ПГМГ) та полігексаметиленбігуанідину (ПГМБ) [9]. Основним критерієм при виборі ПГМГ та ПГМБ була їх здатність до утворення міцних малорозчинних металоорганічних комплексів з катіонами перехідних металів. Вже попередні візуальні спостереження показали, що присутність даних речовин у сірчаноокислих розчинах значно впливає на поведінку і зовнішній вигляд сталевих зразків. Гравіметричні дослідження показали, що при концентрації 2 г/л ПГМГ та ПГМБ ступінь захисту становила 88 та 84% відповідно, що свідчить про помітний гальмуючий ефект.

Трифенілфосфіноксид (ТФФО) також відноситься до сильних органічних лігандів. У той же час він сам і його комплекси мають досить низьку розчинність. Таким чином, ТФФО відповідає двом сформульованим критеріям — висока константа стійкості та низька розчинність його комплексних сполук. Тому не дивно, що введення ТФФО в кислі роз-

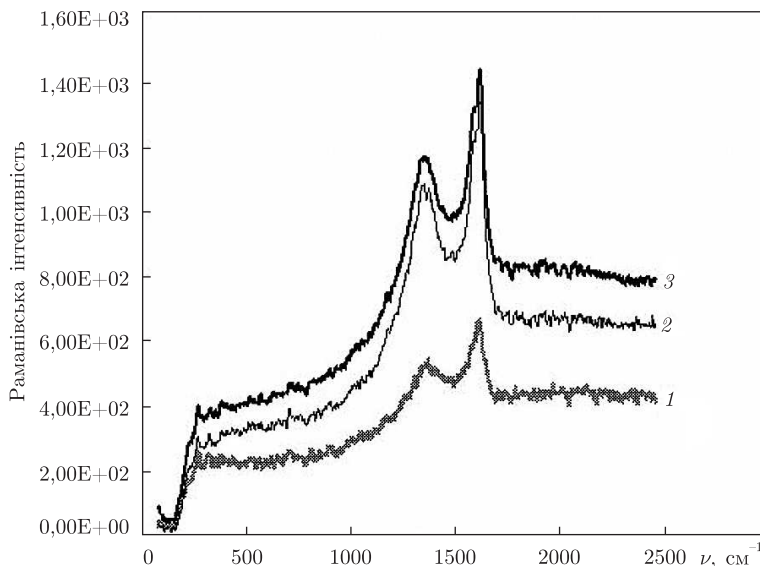


Рис. 3. Спектри комбінаційного (раманівського) розсіювання сталевих зразків після витримки в розчинах: 1 — 0,5 моль/л H_2SO_4 + 2 г/л цистеїну; 2 — 0,5 моль/л H_2SO_4 + 2 г/л КМЦ, 3 — 0,5 моль/л H_2SO_4 + 2 г/л ПГМГ

чини призводить до значного зниження швидкості корозії сталі (ступінь захисту досягає 98%) [10].

У всіх розглянутих випадках проявляється “ефект післядії”. Це означає, що після витримки металів у заінгібованих розчинах гальмуючий вплив органічних речовин зберігається протягом тривалого часу і після перенесення металів у чисті розчини кислоти. Така поведінка металів свідчить щонайменше про те, що природа гальмуючого ефекту не пов’язана з електростатичною адсорбцією і що, як ми вважаємо, під час знаходження металів у першому розчині на їх поверхні сформувався захисний шар з продуктів взаємодії введених органічних речовин з катіонами металу. В деяких випадках такий шар можна зареєструвати навіть без використання спеціальних оптичних приладів. Так, після витримки в розчині з КМЦ протягом 168 год на залізних зразках візуально спостерігається наліт біло-молочного кольору. Відомо, що продукти взаємодії КМЦ з катіонами заліза мають білий колір, тому можна припустити, що саме вони і формують захисний шар.

Утворення фазових (трирозмірних) шарів з металоорганічних сполук можна виявити з використанням сучасних фізичних і фізико-хімічних методів. Так, на зображеннях, отриманих на растровому електронному мікроскопі (SEM) і атомно-силовому мікроскопі (AFM), можна спостерігати утворені фазові шари і отримувати інформацію про їх структуру. Аналіз сколу зразків за допомогою атомно-силового мікроскопа показав, що після введення в 0,5 моль/л розчину H_2SO_4 ряду амінокислот (цистеїну, ацетилцистеїну, метіоніну) на поверхні сталі утворюється захисний шар товщиною понад 200 нм, в той час як при фізичній адсорбції формуються шари, товщина яких сумірна з розмірами молекули. Такого ж порядку величини були отримані запропонованим нами електрохімічним методом, заснованим на аналізі характеру зміни граничного струму катодного відновлення розчиненого кисню.

Дослідження поверхні металів після їх контакту з заінгібованими розчинами проводили також за допомогою раманівської спектроскопії (рис. 3). Оскільки комплексні сполуки, що утворюються в результаті взаємодії катіонів кородуючого металу та органічних лігандів,

є аморфними, то визначити елементний склад таких систем даний метод не дозволяє. Проте дозволяє якісно оцінити товщину утворених шарів. Дійсно, чим більша товщина шару, тим менше значення інтенсивності раманівського випромінювання самої металічної основи (заліза). З наведеного рисунка видно, що при використанні трьох вказаних органічних речовин шар з найбільшою товщиною утворюється при використанні цистеїну.

Про утворення фазових захисних шарів також свідчить характер наростання в часі сумарного поляризаційного опору (СПО), який включає не тільки опір переносу заряду через межу розподілу електрод/електроліт, але й омичний опір електроліту і різних шарів на поверхні металу. Встановлено, що СПО збільшується з часом (протягом кількох годин) і росте за параболічним законом, характерним для росту плівок з непровідного матеріалу в дифузійному режимі (наприклад, оксидів при окисленні металів у присутності кисню).

Результати вимірювання СПО однозначно виключають фізичну (електростатичну) адсорбцію, а також ставлять під сумнів формування мономолекулярних шарів “поверхневих комплексів інгібітора з металом”.

Наші дослідження проводилися в кислих розчинах (0,5 моль/л розчин H_2SO_4), проте деякі отримані при цьому висновки можна поширити на системи, що включають нейтральні та слаболужні розчини. В таких середовищах також можуть утворюватися захисні шари з комплексних сполук, що містять катіони металу, причому, оксиди і гідроксиди, що в цьому випадку утворюються на поверхні металу, можуть слугувати джерелом катіонів при побудові металоорганічних структур [2, 12]. Можна, припустити, що у випадку нейтральних середовищ [1, 3] після введення в них органічних кислот або їх натрієвих солей гальмуючий ефект досягається не стільки за рахунок гідрофобності аніонів і їх адсорбції на поверхні металу, а завдяки тому, що в результаті обмінних реакцій утворюються малорозчинні комплексні сполуки (або органічні солі) катіонів заліза.

В основу трактування впливу ряду органічних сполук на швидкість корозії металів покладено уявлення про те, що гальмування корозійного процесу обумовлене формуванням на поверхні металів захисних шарів з комплексних металоорганічних сполук. Такі сполуки утворюються в результаті взаємодії органічних речовин з катіонами металу, що піддається корозійному руйнуванню. Запропонований підхід можна застосовувати для прогнозування захисної дії багатьох органічних сполук, враховуючи два критерії: перший — високе значення константи стійкості комплексних металоорганічних сполук, другий — низька розчинність таких комплексів в досліджуваному агресивному середовищі. У ряді випадків такий підхід може бути покладений і в основу інтерпретації гальмуючого впливу вже відомих інгібіторів. Встановлено, що комплексні сполуки утворюють полімолекулярний шар, який виконує роль дифузійного бар'єра. Це підтверджує інформація, отримана методами SEM і AFM. Товщина захисного шару становить понад 200 нм. Про кінетику його росту дозволяє судити характер зміни сумарного поляризаційного опору. При підборі органічних інгібіторів (лігандів), здатних утворювати міцні металоорганічні комплекси, доцільно застосовувати концепцію МЖКО з урахуванням того, що у цьому випадку як комплексоутворювачі виступають катіони металів.

1. Кузнецов Ю. И. Роль комплексобразования в ингибировании коррозии // Защита металлов. – 1990. – 26, № 6. – С. 954–964.
2. Кузнецов Ю. И., Андреева Н. П. Об адсорбции органических соединений на пассивном железе // Там же. – 1995. – 31, № 3. – С. 289–291.
3. Кузнецов Ю. И. Физико-химические аспекты ингибирования коррозии металлов в водных растворах // Успехи химии. – 2004. – 73, № 1. – С. 79–93.

4. *Бабей Ю. И., Слободян З. В., Семеншин Д. И.* Влияние соединений переходных металлов с бензотриазолом на коррозию и коррозионно-усталостное разрушение среднеуглеродистой хромистой стали // *Защита металлов.* – 1983. – **19**, № 4. – С. 617–620.
5. *Приходько Г. И.* Щелочные марганцево-цинковые элементы с защитными добавками-заменителями оксида ртути: Дис. . . . канд. техн. наук. 05.17.03. – Харьков, 1992.
6. *Материалы* науч.-техн. конф. “Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование. Экологически безопасные технологии”, 19–20 нояб. 2008. – Минск: НИИ ФХП БГУ, 2008. – С. 205–208.
7. *Тр. Междунар. научн. конф.* “Современные проблемы физической химии и электрохимии растворов”, 1–4 дек. 2009. – Харьк. НИИ химии ХНУ им. В. Н. Каразина, 2009. – С. 165–168.
8. *Вишневецька Ю. П., Ткаленко Д. А.* Вплив карбоксиметилцелюлози на електрохімічну і корозійну поведінку заліза в сірчаноокислих розчинах // *Доп. НАН України.* – 2008. – № 5. – С. 141–146.
9. *Вишневецька Ю. П., Нижник Т. Ю., Ткаленко Д. А., Астрелін І. М.* Вплив полігексаметилenguанідину на електрохімічну та корозійну поведінку заліза у сірчаноокислих електролітах // *Там само.* – 2008. – № 8. – С. 121–126.
10. *Вишневецька Ю. П., Родионов В. Н., Ткаленко Д. А., Бык М. В.* Трифенилфосфиноксид – новый ингибитор для защиты железа от коррозии в кислых средах // *Защита металлов.* – 2009. – **45**, № 3. – С. 324–325.
11. *Khaled M. I.* Evaluation of cysteine as environmentally friendly corrosion inhibitor for copper in neutral and acidic chloride solutions // *Electrochimica Acta.* – 2007. – **52**. – P. 7811–7819.
12. *Кузнецов Ю. И., Андреева Н. П., Соколова Н. П. и др.* О конструировании структуры адсорбционных пленок анионов мексенаминовой и фенилундекановой кислот на пассивном железе // *Защита металлов.* – 2007. – **43**, № 4. – С. 339–345.

*НТУ України “Київський політехнічний інститут”
Міжвідомче відділення електрохімічної енергетики
НАН України, Київ
Інститут відновлюваних джерел енергії
НАН України, Київ*

Надійшло до редакції 16.02.2010

D. A. Tkalenko, Yu. P. Vyshnevskaya, M. D. Tkalenko, M. V. Byk,
Corresponding Member of the NAS of Ukraine **V. D. Prysyzhnyi**

The inhibition mechanism of metal corrosion with complexing inhibitors

A new approach based on the surface protection layer formation is proposed to explain the inhibitive action of metalloorganic complexes. These complexes are formed on a surface as a result of the interaction of metal ions with organic compounds. Such an approach can be useful to predict the inhibitive action of new and well-known organic compounds. It is confirmed for aminoacids (cysteine, acetylcysteine, methionine) and polymeric compounds (carboxymethylcellulose, triphenylphosphineoxide and polyhexamethylenguandine) by SEM and AFM. Its growth is described by a parabolic law which indicates the ability to form thick layers (up to hundreds of nm) at the diffusion control. Adsorption isotherms cannot be used for the corrosion behavior interpretation in such systems. The ohmic resistance increase on metallic electrodes is a characteristic feature of such systems. A new method based on polarization resistance measurements is proposed to study the growth of protective layers.