

УДК 541.132

Д.А.Ткаленко, А.О. Омельчук, Ю.П. Вишневська, Н.М. Компаніченко

**КОМПЛЕКСОУТВОРЮЮЧІ РЕАГЕНТИ АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ  
ЯК ІНГІБІТОРИ КОРОЗІЇ МЕТАЛІВ**

Проаналізовано критерії підбору інгібіторів корозії металів комплексоутворюючого типу (велике значення констант стабільності та низька розчинність комплексів). З урахуванням таких критеріїв запропоновано використовувати в якості інгібіторів речовини, що традиційно застосовуються у кількісному хімічному аналізі (оксихінолін, купферон). Встановлено, що вибрані речовини забезпечують високий гальмуючий ефект; запропонована система прогнозування є ефективною.

На цей час одним із найбільш поширених засобів захисту металів від корозії залишається застосування інгібіторів. Згідно з сучасними уявленнями, захисна дія інгібіторів пов'язана зі змінами в стані поверхні металу, що захищається, і в кінетиці часткових реакцій, які лежать в основі корозійного процесу. Відповідно інгібітори поділяють на пасиваційні та адсорбційні. Більшість адсорбційних інгібіторів відноситься до класу поверхнево-активних речовин (ПАР) (частіше органічних). У результаті їх адсорбції відбувається гальмування катодної (катодні інгібітори) або анодної (анодні інгібітори) реакцій, що лежать в основі корозійного процесу. Пасивуючі інгібітори сприяють утворенню на поверхні металу захисної плівки, що перешкоджає прямому контакту металу з агресивним середовищем.

Взаємозв'язок адсорбції та інгібуючої дії ПАР було виявлено вже в перших роботах, присвячених вивченню механізму дії інгібіторів кислотної корозії [1—3]. В якості одного з принципів, що дає підґрунтя для підбору інгібіторів і передбачення інгібуючих властивостей ще не вивчених ПАР, слід відмітити запропоновану Л.І. Антроповим концепцію  $\Phi$ -шкали потенціалів. В її основу покладена визначальна роль заряду поверхні металу, електростатична взаємодія поверхні металу та заряджених часток інгібітору. Останнім часом захист металів від корозії інгібіторами частіше пов'язують з хімічною адсорбцією, при цьому особливе значення надають молекулярній структурі інгібіторів, електронній густині на атомах їх функціональних груп. У цьому напрямку багато досліджень виконується з гетероциклічними сполуками, оскільки в них елект-

ронна густина на реакційному центрі може сильно змінюватися при введенні різних замісників. При цьому постулюється утворення при адсорбції донорно-акцепторних поверхневих комплексів за участю  $\pi$ -електронів інгібітору та вакантних  $d$ -орбіталей металу [4, 5]. Такі погляди використовуються у більшості останніх публікацій про механізм та природу дії органічних інгібіторів. Захоплення розглянутими уявленнями про причини гальмуючої дії інгібіторів є, мабуть, не завжди виправданим. Це можна показати на прикладі бензотриазолу (БТА). Дійсно, було встановлено, що захисна дія інгібіторів типу БТА обумовлена формуванням полімерних плівок метал—БТА [6—8]. Крім того, недавно було встановлено, що дифеніламін значно гальмує корозійні процеси на поверхні заліза завдяки утворенню на поверхні металу полімерних плівок органічного походження [9]. Таким чином, деякі з питань корозійного захисту металів слід вважати ще не вирішеними і створення узагальненої теорії інгібіторної дії різних речовин є актуальною задачею.

В основу викладеного в цій роботі підходу до трактування інгібіторного впливу ряду органічних сполук покладена гіпотеза про те, що гальмування корозії у багатьох випадках відбувається завдяки утворенню на поверхні металів захисних шарів, що складаються з комплексних металлоорганічних сполук [9—12]. Такі сполуки утворюються за рахунок взаємодії введених зовні органічних речовин з катіонами металу, що піддається корозії. Другою відмінністю нашого підходу є те, що в його основу кладеться взаємодія органічних сполук не з поверхнею металу, а з йонами металів, що утворилися на межі розпо-

© Д.А.Ткаленко, А.О. Омельчук, Ю.П. Вишневська, Н.М. Компаніченко, 2009

ділу метал—електроліт. При використанні такого підходу слід приймати до уваги дві вимоги. Перша з них — це велике значення константи стабільності (*stability constants*) можливих у даній системі комплексних сполук. Друга вимога — це низька розчинність одержуваних комплексних сполук. Таким чином, при виборі ефективних інгібіторів корозії слід звертати увагу в першу чергу на такі органічні сполуки, які відповідають обом вказаним вимогам. З використанням цього підходу можна прогнозувати поведінку органічних речовин як інгібіторів корозії. З іншого боку, він може бути покладений в основу трактування гальмуючої дії вже відомих інгібіторів.

До вибору інгібіторів можна підходити і більш спрощеним шляхом. Дійсно, навіть без детального аналізу можна сказати, що зазначеним вище вимогам відповідають певні групи широко використовуваних органічних сполук. Серед них можна знайти інгібітори корозії. До таких сполук можна віднести, наприклад, осаджувачі металів, які використовуються при кількісному аналізі розчинів на катіони металів. До них можна віднести також речовини, які використовуються для вилучення цінних або шкідливих металів з деяких розчинів шляхом їх осадження у вигляді твердої фази. В цій роботі ставиться за мету дослідження інгібіторної дії традиційних осаджувачів, що застосовуються в аналітичній хімії, а саме оксихіноліну (ОХ) та купферону (КФ). Про використання оксихіноліну в якості інгібіторів корозії згадується в довідниковій літературі, однак до цього часу остаточно природа його гальмуючого впливу не була визначена.

Експерименти проводили із залізними електродами у 0.5 М розчинах сірчаної кислоти. Концентрацію органічної добавки змінювали у межах 0—5 г/л. Ефективність інгібітору визначали традиційним масометричним методом та з використанням результатів поляризаційних вимірювань. Електроди виготовляли із сталі КП 08 товщиною 0.3 мм. Площа металу, що контактувала з розчином, складала 1.0 см<sup>2</sup>. У роботі всі виміряні відносно хлорсрібного електрода потенціали подані відносно водневого електрода. Зйомка потенціодинамічних кривих проводилася з використанням потенціостата ПИ-50-1.1 при швидкості зміни потенціалу 1 мВ/с. Перед проведенням експериментів електрод знаходився у контакті з розчином 30 хв. Потенціал, що встановлювався за цей час, приймали за стаціонарний (корозійний)

потенціал (*E*). Значення корозійного потенціалу і густину струму корозії визначали також шляхом екстраполявання потенціодинамічних поляризаційних кривих. При одержанні поляризаційних кривих на залізному електроді у чистому розчині кислоти та у присутності ОХ та КФ потенціал спочатку зміщували в анодному напрямку до +0.28 В, а потім у катодному напрямку до -0.55 В. Наявність таких поляризаційних кривих давала можливість оцінити швидкість корозії сталі в А/см<sup>2</sup> за положенням точки перетину лінійних (тафелевих) ділянок анодних і катодних поляризаційних кривих. Ступінь захисту від корозії *Z* визначається за формулою  $Z(\%) = 100(i_0 - i_k)/i_0$ , де *i*<sub>0</sub> та *i*<sub>к</sub> — швидкість корозії відповідно в чистому та в інгібованому електролітах.

Результати масометричних досліджень свідчать про те, що швидкість корозійного руйнування сталі КП-08 у розчинах, що містять 2 г/л ОХ і КФ, значно нижча, ніж у фоновому розчині, тобто при наявності у розчині цих речовин дійсно спостерігається ефект інгібування. Ступінь захисту речовин ОХ та КФ становить відповідно 73 та 65 %. На відміну від контрольних зразків, які були вражені нерівномірною корозією та мали темний, майже чорний колір, зразки, які витримували у розчинах у присутності ОХ та КФ, зберігали світло-сірий колір.

На анодній поляризаційній кривій, одержаній у чистому розчині сірчаної кислоти (рис. 1. крива 1), можна чітко виділити лінійну ділянку з тафелевим нахилом 30 мВ/дек, а також ділянку граничного струму. На зворотному ході кривої (по-

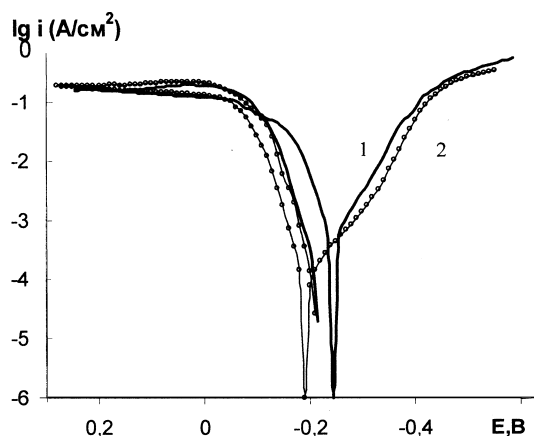


Рис. 1. Анодно-катодні вольт-амперні характеристики залізного електрода: 1 — 0.5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 2 — 0.5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 5 г/л ОХ.

тенціал зміщується у негативному напрямку) після потенціалу  $-0.1$  В струми значно перевищують ті, що реєструються на прямому ході. Така активація електрода пов'язується нами з руйнуванням при високій густині струму оксидних шарів, що частково пасивують метал навіть у так званій області активного розчинення [13]. Після зміни полярності струму при потенціалах близько  $-0.25$  В починається ділянка, яка відповідає катодному виділенню водню. У присутності ОХ прямий хід анодних кривих практично співпадає з прямим ходом у чистому розчині. Але анодна хвиля на зворотному ході у присутності ОХ зміщується не вправо, а вліво. У цьому випадку в анодній області при одному і тому ж значенні потенціалу реєструються менші струми, ніж у чистому розчині кислоти. Меншу швидкість йонізації заліза на зворотному ході можна пояснити тим, що, на відміну від корозійної ситуації, в умовах поляризації поблизу електрода утворюється більша кількість катіонів заліза і, відповідно, більш товстий (або більш щільний) шар металокомплексних сполук. Завдяки утворенню такого шару у присутності ОХ зменшуються і струми катодного відновлення водню. Отже, ОХ впливає і на катодну, і на анодну парціальні реакції таким чином, що швидкість корозійного руйнування металу зменшується. Це підтверджується результатами визначення швидкості корозії як загальноприйнятим електрохімічним методом (по положенню точки перетину екстрапольованих анодних і катодних ділянок кривих), так і масометричним методом.

Подібні результати було одержано і при використанні в якості інгібітору купферону (КФ) (рис. 2). На кривих, одержаних на залізному електроді у присутності КФ, також спостерігається зниження як анодних, так і катодних парціальних струмів. Це сприяє зниженню швидкості корозії, вимірної масометричним методом.

На поляризаційних кривих, одержаних на залізному електроді, не вдається виявити хвилі, що відповідають електрохімічним перетворенням комплексних сполук. Це пояснюється тим, що при потенціалах таких можливих перетворень виділяється водень і цей катодний процес маскує всі інші. Щоб уникнути такого маскування, у подальшому експерименти проводилися з мідними електродами, оскільки як процес відновлення катіонів міді, так і відновлення її комплексів перебігає при набагато більш позитивних потенціалах.

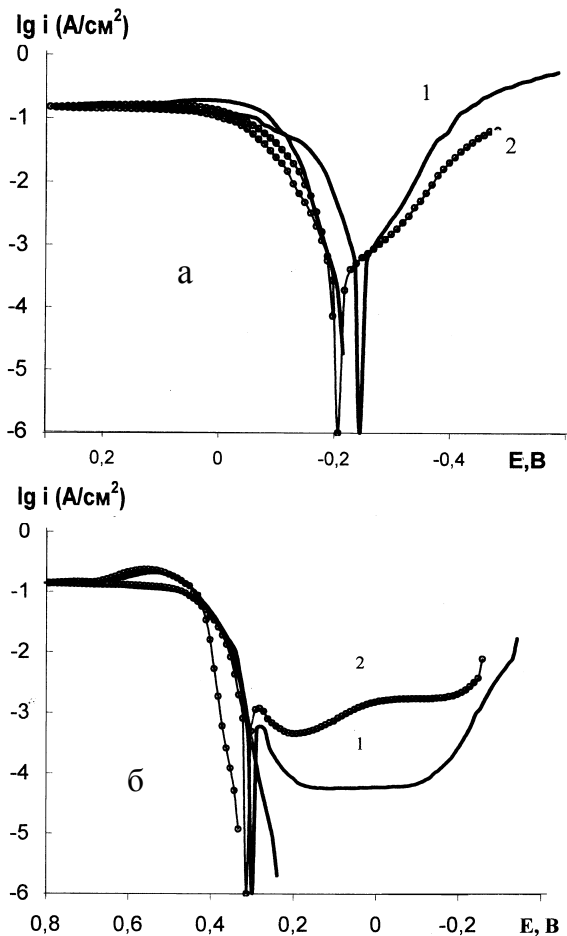


Рис. 2. Анодно-катодні вольт-амперні характеристики залізного (а) і мідного (б) електродів: 1 —  $0.5$  М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 2 —  $0.5$  М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  +  $5$  г/л КФ.

На рис. 2, б представлено поляризаційні криві, одержані на мідному електроді при зміщенні потенціалу від стаціонарного значення спочатку в анодному, а потім у катодному напрямку з безперервним переходом з області анодного розчинення міді в область катодного виділення водню. У чистому  $0.5$  М розчині  $\text{H}_2\text{SO}_4$  стаціонарний потенціал міді складає  $0.23$  В. Він є близьким до рівноважного потенціалу мідного електрода при концентрації йонів міді біля поверхні електрода на рівні  $10^{-3}$  г-екв/л. При відносно невеликому відхиленні від стаціонарного потенціалу на поляризаційній кривій спостерігається лінійна ділянка з тафелевим нахилом  $30$  мВ/дек. Останній співпадає з тафелевим нахилом, що теоретично одержують при припущенні, що мідь переходить у дивалентний стан. При високих значеннях по-

тенціалу спостерігається граничний струм, що, як нами було показано у роботі [14], обмежується швидкістю доставки до поверхні металу аніонів. На зворотному ході поляризаційна крива перетинає вісь струму при потенціалах більш позитивних, ніж стаціонарний потенціал. Це пояснюється збільшенням концентрації йонів міді біля поверхні електрода за рахунок попереднього анодного розчинення. Про накопичення йонів міді у приелектродному шарі електроліту свідчить поява при потенціалах біля 0.28 В катодного піку. Безсумнівно, цей катодний пік відповідає катодному відновленню накопичених у приелектродному шарі йонів міді. Після досягнення катодного піку катодний струм падає. Спад струму відбувається до значень  $10^{-4.3}$  А/см<sup>2</sup>, що відповідають катодному відновленню розчиненого в електроліті кисню. Одержуваний після -0.1 В ріст катодного струму пов'язаний з катодним виділенням водню.

У присутності КФ спостерігається помітне зміщення анодної поляризаційної кривої у напрямку більш позитивних потенціалів. Менші значення анодного струму в інтервалі 0.3—0.4 В можуть свідчити про певне гальмування анодного процесу. На зворотних кривих, окрім хвилі виділення водню, реєструються ще дві катодні хвилі. Перша відносно невелика катодна хвиля відповідає, як і у випадку чистого розчину, катодному відновленню “вільних” катіонів міді (не зв'язаних у комплекс). Далі в інтервалі потенціалів 0.2 — -0.2 В спостерігається велика катодна хвиля, в межах якої проходить струм на 1.5 порядку більший, ніж струм катодного відновлення розчиненого кисню. На наш погляд, у межах цієї хвилі відбувається відновлення катіонів міді, що входять до складу утворених на поверхні комплексних сполук. Дійсно, розряд останніх повинен проходити при більш негативних потенціалах, ніж розряд “вільних” катіонів.

Як видно з наведеного, появу додаткового катодного струму над хвилею відновлення розчиненого кисню в області потенціалів 0.2 — -0.2 В можна пояснити присутністю на поверхні електрода шару малорозчинного продукту анодного процесу. Характер кривих у цій області потенціалів дійсно свідчить про те, що тут відбувається відновлення деполіаризатора, який знаходиться у локалізованому стані на поверхні електрода. Цей деполіаризатор накопичується на поверхні тільки в присутності у розчині КФ. Тому можна ствер-

джувати, що таким деполіаризатором є металоорганічний комплекс, що утворюється між КФ та катіонами міді. Анодна поляризація сприяє формуванню таких комплексів, оскільки завдяки йонізації у безпосередній близькості до поверхні утворюється необхідна для цього кількість катіонів міді. Кількість електрики, яка проходить через електрод у зазначеній області потенціалів, може слугувати основою для обчислення кількості накопиченого на поверхні комплексу і, відповідно, товщини осаду. Результати обчислень показують, що такий осад може складатися з декількох сот молекулярних шарів.

Таким чином, на прикладі використання ОХ і КФ вдалося підтвердити корисність підходу до раціонального вибору інгібіторів [5—8], згідно з яким деякі органічні речовини, що вводяться в якості інгібіторів, утворюють з катіонами кородуючих металів малорозчинні сполуки. З іншого боку, показано, що речовини, які відповідають визначеним вимогам, проявляють гальмуючий вплив на корозійні процеси. До таких речовин можна віднести осаджувачі, що використовуються в аналітичній хімії.

**РЕЗЮМЕ.** Проаналізовані критерії підбору інгібіторів корозії металів комплексообразующего типа (большие значения констант стабильности и низкая растворимость комплексов). С учетом таких критерієв предложено использовать в качестве інгібіторів вещества, которые традиционно применяют в количественном химическом анализе (оксихинолин, купферон). Установлено, что выбранные вещества обеспечивают высокий тормозящий эффект, а, следовательно, предложенная система прогнозирования является эффективной.

**SUMMARY.** The criteria of complex type iron corrosion inhibitors selection was analyzed. As the criteria were chosen stability constants and complex solubility. With such criteria propose to use Oxyquinoline and Cupferron which usually use as reagents in quantitative analysis. Chosen substances have provided high inhibition effect so this prediction system is appropriate.

1. Кабанов Б.Н. Электрохимия металлов и адсорбция. -М.: Наука, 1966.
2. Антропов Л.И., Макушин Е.М., Панасенко В.Ф. Ингибиторы коррозии металлов. -Киев: Техника, 1981.
3. Кузнецов Ю.И., Подгорнова Л.П. // Коррозия и защита от коррозии. (Итоги науки и техники), ВИНТИ АН СССР. -1989. -15. -С. 132—184.
4. Гуменюк О.Л. Дис. ... канд. хім. наук. -Київ, 2006.

5. Решетников С.М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов. -Л.: Химия, 1986.
6. Antonijevic M.M., Milic S.M., Serbula S.M., Bogdanovic G.D. // Electrochim. Acta. -2005. -**50**. -P. 3693—3701.
7. Gallant D., Pezolet M., Simard S. // Ibid. -2007. -**52**. -P. 4927—4941.
8. Tromans D., Li G. // Electrochem. and Solid-State Lett. -2002. -**5**. -P. 35—38.
9. Вишневецкая Ю.П., Бык М.В., Ткаленко Д.А. // Физико-химическая механика материалов. -2007. -№ 3. -С. 114—117.
10. Кравченко С.А., Ткаленко Д.А., Чмиленко Н.А. // Вісн. Харків. націон. ун-ту. -2002. -Вип. 8(31). Хімія, № 549. -С. 164—171.
11. Bick M.V., Vishnevskaya Yu.P., Tkalenko D.A. // 57-th Annual meeting of Internat. Soc. of Electrochemistry. -2006. -Abstr. S5-P-116.
12. Ткаленко Д.А., Ткаленко М.Д., Мазанко С.О. // Матеріали 3-ї Міжнарод. конф.-виставки “Проблеми корозії та протикорозійного захисту конструкційних матеріалів”. -Корозія-1996 (28-30 травня 1996 р.). -Львів. -С. 222—225.
13. Vishnevskaya Yu.P., Tkalenko D.A., Byck M.V., Rupp V.A. // Protection of Metals. -2007. - **43**, №. 5. -P. 492—494.
14. Вишневецкая Ю.П., Ткаленко Д.А., Бик М.В., Присяжний В.Д. // Доп. НАН України. -2007. -№ 10. -С. 123—126.

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. Вернадського  
НАН України, Київ  
Національний технічний університет України  
“Київський політехнічний інститут”

Надійшла 05.12.2008

УДК 544.654.2:546.98

**В.С. Кублановский, В.Н. Никитенко, К.П. Руденко**

## **ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ *бис*-ИМИНОДИАЦЕТАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ (II) НА ПАЛЛАДИЕВОМ ЭЛЕКТРОДЕ**

Синтезированы иминодиацетатные и *бис*-иминодиацетатные комплексы палладия (II). Методами ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа проведена идентификация синтезированных комплексов палладия (II). Определен ионный состав иминодиацетатного электролита в зависимости от равновесной концентрации лиганда и pH раствора. Определены кинетические параметры (токи обмена и кажущиеся коэффициенты переноса электрона) электровосстановления *бис*-иминодиацетатных комплексов палладия (II) из электролита, содержащего избыток свободного лиганда. Показано, что скорость электродного процесса лимитируется диффузией восстанавливающихся ионов к поверхности электрода и реакцией перехода.

Благодаря высокой стабильности в жестких условиях, стойкости против механического и эрозийного износа, особенно при высоких температурах, электротехническим, оптическим, каталитическим и антикоррозионным свойствам функциональные гальванические покрытия металлами платиновой группы незаменимы во многих отраслях промышленности.

Палладий и его комплексные соединения широко используются на практике, в частности, в неорганических и органических синтезах, гальванотехнике, аналитической химии, электрохимии, биологии, медицине [1].

В гальванотехнике для нанесения функциональных покрытий металлами и сплавами, отли-

чающихся высокими защитными и декоративными свойствами, широко используются электролиты на основе комплексонов, поскольку они нетоксичны, устойчивы и легко утилизируются. Способность комплексонов к координации с другими лигандами и торможению электродного процесса в целом или отдельных его стадий позволяет управлять соответствующими электродными процессами и, следовательно, структурой и свойствами получаемых покрытий. Поэтому исследованию кинетики и механизма восстановления комплексов палладия (II) в последнее время уделяется повышенное внимание [2—8].

Аминоацетатные (глицинатные) комплексы палладия (II) хорошо исследованы в литературе,

© В.С. Кублановский, В.Н. Никитенко, К.П. Руденко, 2009