

УДК 620.197.3

## ФОРМУВАННЯ НАНОРОЗМІРНИХ ЗАХИСНИХ ПОКРИВІВ НА СПЛАВАХ ЗАЛІЗА З ПОДАНДОВМІСНИХ РОЗЧИНІВ

О. С. ШЕПЕЛЕНКО<sup>1</sup>, М. Д. САХНЕНКО<sup>1</sup>, В. Г. ШТАМБУРГ<sup>2</sup>, О. Д. РОШАЛЬ<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут";

<sup>2</sup> ДВНЗ "Український державний хіміко-технологічний університет", Дніпропетровськ;

<sup>3</sup> Інститут хімії при Харківському національному університеті ім. В. Н. Каразіна

Показано високу ефективність комплексів подандів – відкритоланцюгових аналогів краун-етерів – в інгібуванні корозії конструкційних сплавів заліза у нейтральних водних розчинах. Запропоновано механізм керування швидкістю самочинних електродних процесів на сталі комплексами цинку з модифікованими подандами.

**Ключові слова:** модифіковані поданди, інгібітор, протикорозійний захист, мультиелектродні системи, поверхневі плівки, сплави заліза.

Під час створення електролітів різного функціонального призначення широко використовують речовини комплексотвірного типу (ліганди), що міцно зв'язують катіони металів. Такі сполуки значну роль відіграють як регулятори швидкості електроосадження металів у гальванотехніці, інгібітори корозії, модифікатори поверхні електродів. Однак механізм уповільнення швидкості корозії металів сполуками зазначеного типу доволі складний [1]. Найпоширеніший спосіб підбору таких інгібіторів – визначити константу дисоціації та розчинності комплексів металу, який захищають, тобто встановити зв'язок між хімічними властивостями захисної плівки, яка утворюється на кородувальному металі під впливом комплексу, та інгібувальною здатністю введеної речовини. Вважають, що з підвищенням стабільності поверхневих комплексів та зменшенням їх розчинності зростає захисна здатність інгібіторів [2]. Однак існують високоефективні інгібітори, що утворюють розчинні комплекси [1], захисна дія яких обумовлена адсорбцією комплексонатів з металевою поверхнею. Таким чином, широкий спектр механізмів захисту практично унеможливує прогнозування взаємозв'язку структури комплексу та її впливу на корозійний процес, що обумовлює важливість визначення впливу природи речовин на кінетику та механізм фарадеївських реакцій. Комплекси та комплексонати металів здатні утворювати на поверхні металу ультратонкі (нанорозмірні) захисні покриття з високою теплопровідністю, що особливо важливо під час використання в системах водяного охолодження та обігріву. Їх популярність в протикорозійному захисті пояснюється ще і здатністю утримувати в розчинах солі твердості, що попереджує накипоутворення та шламовідкладення в теплообмінних системах.

Раніше [3, 4] квантово-хімічними розрахунками просторової та енергетичної структури молекул подандів (відкритоланцюгових аналогів краун-етерів) та їх комплексів з металами спрогнозовано високі інгібіторні властивості стосовно корозії металів. Результатами практичних корозійних досліджень підтверджено ефективність використання таких речовин для захисту сплавів алюмінію та міді. Також визначено, що модифікування подандів бічними фрагментами з високим позитивним зарядом призводить до збільшення негативного заряду дентатних центрів (посилюються їх донорні властивості) і, відповідно, вони виявляють знач-

но більшу схильність до координації з металами. Водночас результати розрахунків свідчать про нерівномірність розподілу електронної густини вздовж молекули поданду, що обумовлено низькою провідністю етиленових містків, тому за рахунок впливу індуктивного ефекту високополяризованих замісників заряд крайніх дентатних центрів від'ємніший, а модифіковані поданди з коротшим (полі)етерним ланцюгом виявляють вищі захисні властивості.

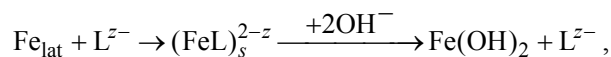
Щоб застосувати такі сполуки для інгібування корозії поліметалевих теплообмінних систем, необхідно вирішити проблему захисту сплавів заліза, стосовно яких поданди агресивні (рис. 1). Відомо [1], що нерозчинні комплекси деяких органічних сполук можуть утворюватися за умови великого співвідношення активностей металу та ліганду в об'ємі розчину. Щоб покращити умови комплексоутворення в приелектродному шарі та сформувати суцільну захисну фазову плівку на сталевій поверхні, використали відомий підхід [5], за яким в робочий розчин вводили катіони цинку, які можуть бути комплексоутворювачами за взаємодії з подандами та входить до складу поліядерних подандних комплексів.

З огляду на перспективу застосування досліджували корозійну поведінку сталі Ст.3 у фоновому розчині з рН = 10,5 складу ( $\text{mg/dm}^3$ ): натрію сульфат – 148, натрію хлорид – 165, натрію карбонат – 138, передбаченого комплексом методів кваліфікаційної оцінки охолоджувальних рідин (ДСТУ 28084-94) [6], а також з додаванням подандів та солей цинку. Досліджували поданди з триалкіламонієвими бічними замісниками загальної структури:  $\text{R}_3\text{N}^+(\text{O})_n^+\text{NR}_3 \cdot 2\text{Br}^-$ , де R = Me, Et, Bu (поданд I) та дибромід 1,8-ди-S-тіуроній-3,6-діоксаоктана:  $^+\text{NH}_2 = \text{C} - \text{S} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{O} \diagup \end{array} \text{S} - \text{C} = ^+\text{NH}_2 \cdot 2\text{Br}^-$  (поданд II). Швидкість корозії визначали

методом поляризаційного опору [7] з потенціодинамічних залежностей, отриманих за допомогою потенціостата ПИ-50-1 зі швидкістю сканування потенціалу 1 мВ/с. Перед кожним вимірюванням поверхню робочого електрода механічно оновлювали та занурювали у фоновий розчин на 45 min, щоб встановився стаціонарний потенціал ( $E_{\text{const}}$ ). Як протиелектрод використали платинову сітку. Потенціали подано відносно насиченого аргентумхлоридного електрода порівняння. Ступінь захисту від корозії оцінювали як  $Z = 100(j_0 - j_k)/j_0$ , де  $j_0$  та  $j_k$  – швидкість корозії відповідно у фоновому та інгібованому розчинах.

Вуглецева сталь Ст.3 у хлоридно-сульфатно-карбонатному фоновому розчині активно кородує, тоді як за присутності комплексонів її поведінка суттєво змінюється. Результати досліджень інгібіторної ефективності ди(триалкіламіно)-заміщених подандів демонструють незначне стимулювання корозійного руйнування сталі, а стаціонарний потенціал електрода дещо зсувається у від'ємний бік (рис. 1).

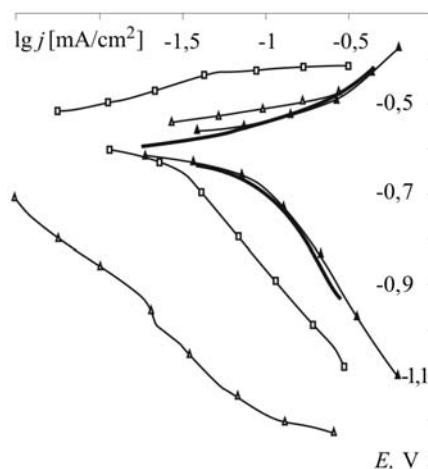
Результати квантово-хімічних розрахунків просторової будови комплексів, утворених подандами з триалкіламонієвими бічними замісниками та атомами феруму, вказують на неможливість існування міцних зв'язків між лігандами та комплексоутворювачем. Для визначення впливу триалкіламонійного фрагменту молекули заміщеного поданду на корозію проведено тестування сталі в розчинах триетилбензиламоній хлориду, що має аналогічний до досліджених подандів високополяризований фрагмент. Ця сполука, введена у фоновий розчин в кількості 1,5 mM, виявилася індиферентною до фарадеївських процесів на сталі, тому активація поверхні електрода ди(триалкіламіно)-заміщеними подандами не залежить від енергетичного впливу бічних амонієвих замісників. Стимулювання корозії подандами відбувається, головню, через наявність в їх структурі дентатних кисневих центрів за механізмом:



де  $L$  – частинка поданду в розчині;  $L_s$  – в приелектродному шарі;  $Fe_{lat}$  – атом кристалічної ґратки.

Рис. 1. Вольтамперограми сталі у фоновому розчині та з додаванням поданду I ( $R = Et$ ) і солі цинку: — – фон; ▲ – 1,5 mM поданду; Δ – 1,5 mM поданду + 1,5 mM  $Zn^{2+}$ ; □ – 1,5 mM  $Zn^{2+}$ .

Fig. 1. Voltammograms of steel in supporting solution and with addition of podand I ( $R = Et$ ) and zinc salt: — – supporting electrolyte; ▲ – 1.5 mM podand; Δ – 1.5 mM podand + 1.5 mM  $Zn^{2+}$ ; □ – 1.5 mM  $Zn^{2+}$ .



Збільшення концентрації подандів до 10 mM лише стимулює анодну реакцію. Така поведінка імовірно пов'язана з утворенням важкорозчинних сполук за надлишку комплексоутворювача, тому такий інгібітор необхідно використовувати в композиції з катіонами-комплексоутворювачами для захисту за рахунок блокування активних ділянок поверхні. Додавання подандів до фоновому розчину солі цинку в еквімолярному співвідношенні підсилює їх інгібіторні властивості стосовно корозії сталі. При цьому гальмується переважно катодна реакція (рис. 1), що свідчить про участь в утворенні захисної плівки гідроксид-іонів, які генеруються в катодному процесі. Оскільки введення подандів у кількості 1,5 mM лише незначно зсуває стаціонарний потенціал сталі в додатний бік – до  $-0,55$  V, а за такого потенціалу в нейтральних середовищах на поверхні сплавів оксид, близький за складом до  $Fe_2O_3$ , не утворюється [5], то захист металу можна пов'язувати з утворенням плівок, що відрізняються за складом від оксидних.

Зміну стимулювального впливу подандів на інгібувальний з введенням препарату цинку можна пояснити утворенням комплексів подандами та цинком. При цьому блокуються дентатні центри ліганду, які, за відсутності в об'ємі розчину катіонів цинку, є активаторами корозії сталі. Інгібування заліза відбувається комплексними сполуками, які виявляють, як блокувальний, так і екранівний захисні ефекти. У приелектродному шарі за катодного відновлення кисню генеруються гідроксид-іони, які, за відсутності подандів та катіонів цинку, беруть участь у вторинних реакціях, зокрема утворюють  $Fe(OH)_2$ . За присутності ж у розчині подандів та  $Zn^{2+}$  іони двозарядного заліза можуть брати участь в утворенні поліядерних комплексів складу  $Zn_kFe_m(OH)_pL_r$  (заряди для спрощення запису випущено), а вільні  $OH^-$  іони зв'язують катіони цинку в нерозчинний гідроксид та блокують кородувальну поверхню. Той факт, що введення в розчин подандів солі цинку гальмує саме катодний процес (рис. 1), дає змогу припускати, що вирішальну роль в утворенні захисної плівки відіграють саме гідроксид-іони, які продукуються на її катодних ділянках. Таким чином, за використання подандів сумісно з катіонами цинку досягнуто високих результатів у протикорозійному захисті сплавів заліза у водних розчинах. Ефективніший захист сталі подандами сумісно з іонами цинку порівняно з індивідуальною дією іонів  $Zn^{2+}$  – класичного інгібітору ( $Z_{podand+Zn^{2+}} = 91...96,5\%$  проти  $Z_{Zn^{2+}} = 62\%$ ) свідчить, що блокування катодних ділянок поверхні нерозчинним гідроксидом цинку не єдине, що уповільнює корозію. Механізм інгібування сталі в розчинах подандів з додаванням солі цинку можна подати схемою реакцій (рис. 2), що перебігають під час формування захисного шару.

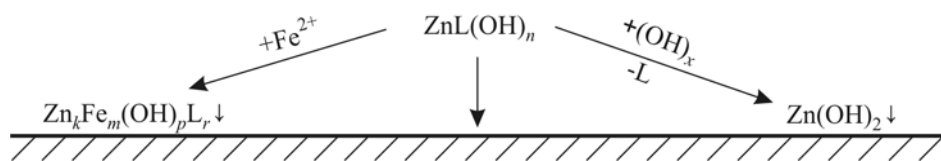


Рис. 2. Схема формування захисного шару на сталі за присутності в розчині подандів та катіонів  $Zn^{2+}$ .

Fig. 2. The scheme of a protective layer forming on steel in the presence of  $Zn^{2+}$  cations in podand-containing solutions.

На основі модифікованих подандів створено композицію протикорозійного захисту поліметалевих теплообмінних систем [8], один зі способів подальшого підвищення ефективності якої полягає у заміні кисневих дентатних центрів на атоми нітрогену, які за принципом жорстких та м'яких кислот мають вищу спорідненість до феруму та здатні утворювати міцніші поверхневі комплекси і фазові плівки. Суттєвого підвищення захисту можна досягти і подовженням бічних алкільних замісників, що зменшить ліофільність молекул, а модифікована такими сполуками поверхня матиме вищий ступінь гідрофобізації та хімічний опір, крім того, поверхневі комплекси, утворені подандами з довгими бічними ланцюгами, блокуватимуть більшу площу поверхні. Оскільки поданди, запропоновані як інгібітори корозії, містять бічні фрагменти з високим додатним зарядом, їх доцільно використовувати сумісно зі сполуками, що мають протилежні за знаком групи і за рахунок кулонівської взаємодії можуть утворювати на модифікованій подандами поверхні бі- або полішарові фазові покриття. Використовуючи принцип синергізму, пошаровим формуванням нанорозмірних плівок вдається підвищити інгібіторну здатність речовин порівняно зі захисною здатністю окремих компонентів, що і довели результати попередніх досліджень.

**РЕЗЮМЕ.** Показана высокая эффективность комплексов подандов – открытоцепных аналогов краун-эфиров – в ингибировании коррозии конструкционных сплавов железа в нейтральных водных растворах. Предложен механизм управления скоростью самопроизвольных электродных процессов на стали комплексами цинка с модифицированными подандами.

**SUMMARY.** Use of podand complexes as a highly efficient corrosion inhibitors of iron alloys in neutral aqueous solutions is shown. A rate control mechanism of electrode processes on a steel by complexes of zinc with modified podands is proposed.

1. Кузнецов Ю. И. Физико-химические аспекты ингибирования коррозии металлов в водных растворах // Успехи химии. – 2004. – 73, № 1. – С. 79–93.
2. Комплексоутворюючі реагенти аналітичної хімії як інгібітори корозії металів / Д. А. Ткаленко, А. О. Омельчук, Ю. П. Вишневіська, Н. М. Компаніченко // Укр. хім. журн. – 2009. – 75, № 7. – С. 52–56.
3. Поданди як інгібітори корозії у водних розчинах / О. С. Шепеленко, В. Г. Штамбург, В. Б. Дістанов та ін. // Вопр. химии и хим. технологии. – 2011. – № 4(2). – С. 289–292.
4. Теоретические предпосылки использования подандов в качестве ингибиторов коррозии / А. С. Шепеленко, Н. Д. Сахненко, В. Г. Штамбург и др. // Вісник НТУ “ХП”. – 2011. – № 31. – С. 64–67.
5. Кузнецов Ю. И., Бардашева Т. П. Ингибиторы коррозии металлов на основе комплексонов. Защита от коррозии алюминиевых сплавов цинкфосфонатами // Защита металлов. – 1988. – 24, № 2. – С. 234–240.
6. Тестування охолоджувальної рідини двигунів внутрішнього згорання: ДСТУ 28084-94. – К.: Держспоживстандарт України, 1994. – 18 с.
7. Чвірук В. П., Поляков С. Г., Герасименко Ю. С. Електрохімічний моніторинг техногенних середовищ. – К.: Академперіодика, 2007. – 324 с.
8. Патент 45971 МПК C23F 11/04, C23F 11/08. Інгібітор корозії та солевідкладення / М. Д. Сахненко, М. В. Вєдь, О. С. Шепеленко та ін. – Опубл. 10.12.2009; Бюл. № 23.

Одержано 09.11.2011