

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

## Новий підхід до вибору інгібіторів корозії металів у водних розчинах кислот

*Показано, що введення O-, N-, S- й P-вмісних органічних сполук у кислотні розчини знижує швидкість корозії металів завдяки утворенню на їх поверхні бар'єрного шару металоорганічних комплексних сполук. Запропоновано та обгрунтовано критерії для вибору високоефективних інгібіторів корозії.*

Розробка методів захисту металів від корозії є необхідною мірою, оскільки від її успіхів залежать заощадження металофонду кожної країни та зниження кількості техногенних катастроф. Одним з найбільш економічних і поширених методів захисту металів залишається застосування інгібіторів, використання яких є можливим практично в усіх галузях промисловості. Воно базується на ефекті зниження швидкості іонізації металів (переходу металу в розчин у вигляді іонів) після введення в агресивне середовище певних як неорганічних, так і органічних речовин. Захисна дія інгібіторів пов'язана зі змінами в стані поверхні металу та змінами в кінетиці часткових (парціальних) реакцій сумарного корозійного процесу.

Вплив інгібіторів на корозійний процес проаналізовано в роботах Л. І. Антропова (1964) і Я. М. Колотиркіна (1967). Одним із принципів, що дає підстави для підбору інгібіторів і передбачення властивостей ще невивчених речовин, здатних виконувати роль інгібіторів, можна відзначити запропоновану Л. І. Антроповим концепцію  $\varphi$ -шкали потенціалів. Така концепція враховує в основному електростатичну взаємодію зарядженої поверхні металу із зарядженими частинками введених речовин. Останнім часом захист металів від корозії часто пов'язується з хімічною адсорбцією, що супроводжується переносом електронів деяких атомів (наприклад, азоту) на незаповнені d-оболонки металу.

Автори даного повідомлення відзначають, що в багатьох випадках ефект гальмування використовуваних інгібіторів обумовлений утворенням малорозчинних комплексів цих речовин з катіонами металів. Згідно з розроблюваною нами концепцією, введена речовина виконує роль лігандів, які зв'язують у комплекси катіони, що утворюються поблизу поверхні електрода, як в результаті самовільної іонізації (корозії), так і при примусовій іонізації (анодній поляризації). Якщо утворюваний комплекс має низьку розчинність, то з такого комплексу на поверхні металу повинен формуватися шар, який виконує роль дифузійного бар'єру і бар'єру для перенесення зарядів. Це зрештою повинно приводити до зниження швидкості іонізації металу, тобто до гальмування корозійного процесу. Така концепція має прогнозуєчі властивості. Дійсно, за наявності інформації про константи стабільності ймовірних у даній системі комплексів і їх розчинності вона дозволяє передбачити те, чи може обрана речовина виконувати роль інгібітора корозії цілком конкретного металу.

Таким чином, для оцінки захисної здатності органічних речовин корисним є використання констант стабільності ймовірних металоорганічних комплексів, які можна знайти, наприклад, у відомій базі даних Data Stability Constants. Розчинність комплексів оцінюється при аналізі будови органічних лігандів (зокрема, присутності в них ароматичних кі-

лець, довгих аліфатичних ланцюгів тощо). При розгляді нових речовин, для яких інформація про константи стабільності відсутня, останні можна оцінити з використанням теорії Пірсона (принципу м'яких і жорстких кислот та основ (МЖКО)). Теорія Пірсона широко застосовується в хімії комплексних сполук при вивченні можливості утворення, будови і стабільності комплексів. При цьому (треба відзначити) за кислоту або основу розглядається не моноклітний метал (наприклад, Fe), а його іони ( $\text{Fe}^{2+}$  або  $\text{Fe}^{3+}$ ). Статистичний аналіз даних показує, що  $\text{Fe}^{3+}$ , які є сильнішою кислотою в порівнянні з  $\text{Fe}^{2+}$ , утворюють міцніші комплекси з лігандами як сильнішими основами.

З хімії координаційних сполук відомо, що присутність у ліганді атомів O, N, S, P сприяє утворенню міцних комплексів, причому міцність таких комплексів збільшується при переході від кисню до фосфору. Аналогічну закономірність зазначено і при сумісному аналізі гальмівного впливу речовин — інгібіторів, і при наявності в їх складі вказаних атомів. Це свідчить про прямий зв'язок між комплексоутворенням і захисною дією введених у систему речовин, а також про те, що не випадково за інгібітори корозії часто використовуються речовини, що містять атоми O, N, S, P.

До речовин, які містять одночасно атоми O, N й S, належать цистеїн і метіонін. Оскільки зазначені амінокислоти містять у собі атоми O, N й S, вони привернули нашу увагу як потенційні інгібітори корозії. Із застосуванням масометричного методу визначення швидкості корозії, а також результатів поляризаційних вимірювань було встановлено, що обрані речовини є достатньо ефективними інгібіторами корозії заліза (сталі) і міді в розчинах сірчаної кислоти (ступінь захисту 80–90%). Їх можна використовувати як “зелені” інгібітори, що не забруднюють навколишнє середовище.

Відомо, що трифенілфосфіноксид (ТФФО) є сильним лігандом. Він та його комплекси мають досить низьку розчинність. Тому не дивно, що, як було показано в нашій лабораторії, введення ТФФО у розчини кислот приводить до істотного зниження швидкості корозії сталі.

Обравши за основу розроблювану нами концепцію, при практичному розв'язанні задач корозійного захисту можна вдатися до більш простого підходу при виборі інгібіторів — використання речовини з інших областей техніки, де є можливість утворення міцних малорозчинних металоорганічних сполук. Наприклад, можна відразу передбачити, що роль інгібіторів корозії будуть виконувати речовини, які в кількісному хімічному аналізі на певні метали застосовуються як осаджувачі цих металів. Нами вперше проведено випробовування як інгібіторів корозії заліза в 0,5 моль/л розчині сірчаної кислоти традиційно використовуваних в аналітичній хімії купферону та бензоларсонової кислоти. Вже сам факт, що вказані речовини застосовуються для кількісного осадження невеликих кількостей катіонів міді й заліза, свідчить про те, що, по-перше, утворювані при цьому комплексні сполуки мають високі значення констант стабільності і, по-друге, що металоорганічні сполуки мають досить низьку розчинність. Експериментально встановлено, що, дійсно, вибрані для перевірки осаджувачі значно знижують швидкість корозії металів (у випадку бензоларсонової кислоти ступінь захисту 99%).

У практиці вилучення з розчинів катіонів цінних металів, а також очищення стічних вод і питної води від забруднень як сорбенти часто застосовуються органічні сорбенти. Такі сорбенти вводяться в робоче середовище в розчинній формі (наприклад, карбоксиметилцелюлоза (КМЦ) і полігексаметиленгуанідин (ПГМГ)). Проте після сорбції катіонів певних металів КМЦ й ПГМГ утворюють тверду фазу, яка потім може фільтруватися і піддаватися подальшій переробці. При реалізації даних технологій до введених у розчини речовин

також поставлено такі основні вимоги, як можливість формування стабільних комплексів і низька розчинність останніх. Це було підставою для випробування цих речовин як інгібіторів корозії металів. Нами проводилися експерименти із сталевими зразками в 0,5 моль/л розчинах сірчаної кислоти. Ці експерименти підтвердили припущення про те, що КМЦ і ПГМГ можна використовувати як достатньо дешеві та екологічно чисті інгібітори корозії сталі в кислих середовищах (ступінь захисту 90%).

Характерним є те, що в усіх розглянутих випадках виявляється так звана післядія. Це означає, що після витримки металів у розчинах, які містять досліджені органічні домішки, після їх занурення в агресивні розчини, що не містять такі домішки, якийсь час зберігається ефект гальмування. Така поведінка металів свідчить про те, що природа гальмуючого ефекту не пов'язана з електростатичною адсорбцією і що під час знаходження металів у першому (заінгібованому) розчині на їх поверхні сформувався захисний шар з продуктів взаємодії введених органічних речовин з катіонами металу, що піддається корозії. Встановлено, що бар'єрні шари (заздалегідь сформовані у розчинах, які містять інгібітор) здатні захищати метали і від атмосферної корозії.

Близьким за ідеологією до описаного вище є підхід, заснований на самовільному формуванні на поверхні металів захисних плівок з полімерною структурою. Якщо в агресивний розчин ввести, наприклад, дифеніламін, швидкість корозії знижується завдяки самовільному утворенню на поверхні металу полімерної плівки, відповідно, до відомої схеми окиснювальної полімеризації.

Достатньо перспективним є розроблюваний нами підхід, в якому одночасно використовуються два ефекти: комплексоутворення і полімеризація. Відповідно до нього на поверхні металу в контакт з агресивним середовищем утворюється шар так званих координаційних полімерів. Формування останніх відбувається на межі розподілу метал / розчин за участю катіонів цього металу, що одночасно виконують роль як комплексоутворювача, так і каталізатора полімеризації.

*Національний технічний університет України  
"Київський політехнічний інститут"  
Міжвідомче відділення електрохімічної  
енергетики НАН України, Київ*

*Надійшло до редакції 27.11.2008*

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

### **New method to choose inhibitors of metal corrosion in acidic aqueous solutions**

*It is shown that the addition of O, N, S, and P containing organic compounds to acid solutions reduces the corrosion rate of metals due to the formation of a barrier layer from metalloorganic complexes. Criteria for the choice of effective corrosion inhibitors are formulated.*