

Ю. П. Вишнеvsька, Д. А. Ткаленко

Вплив карбоксиметилцелюлози на електрохімічну та корозійну поведінку заліза у сірчаноокислих електролітах

(Представлено членом-кореспондентом НАН України В. Д. Присяжним)

Addition of carboxymethylcellulose to sulfate electrolytes leads to a decrease of the corrosive destruction rate of iron (steel). It is due to the formation of a barrier layer on the iron electrode surface. Such a layer consists of little soluble products of co-operation of carboxymethylcellulose with iron cations, which appear near the electrode/electrolyte interface. A ground of the thesis that the formation of protective layers is conditioned in many cases by the co-operating of organic inhibitors with cations of dissolved metals is brought. In accordance with such a supposition at the choice of organic inhibitors, it is necessary to take into account the stability constant of the appearing metalorganic compounds (complexes) and their solubility in the examined environment.

Швидкість саморозчинення металів в агресивних середовищах після введення інгібіторів може знижуватися за рахунок формування на поверхні металу захисних плівок або завдяки утворенню додаткового стрибка потенціалу в подвійному електричному шарі [1–5]. У першому випадку утворюється бар'єрний шар, який відокремлює метал від агресивного середовища, у другому — підвищується енергія активації реакцій, відповідальних за корозійне руйнування металів. Не викликає сумніву, наприклад, що після введення у водні розчини фосфатовмісних інгібіторів на поверхні сталей самовільно формується захисна плівка фосфатів міді й заліза [2, 5]. У багатьох випадках самовільне формування на поверхні шарів з малорозчинних сульфідів приводить до зниження швидкості корозії [2]. Відомий анодний (електрохімічний) захист базується на утворенні на поверхні металів захисних плівок, що складаються, головним чином, з оксидів металу. Цікавим є випадок, коли захисні шари формуються при катодній поляризації металу [6]. У цьому випадку захисні шари утворюються на поверхні металів за рахунок підключування прилеглого до металу шару розчину і, як наслідок, осадження з розчину малорозчинних гідроксидів кальцію або магнію. Розглянуті вище захисні шари мають в основному неорганічну природу і формуються за участю металу і неорганічних матеріалів, що вводяться в систему.

Існує великий клас органічних сполук, які широко використовуються для зниження швидкості корозії металів. Згідно з роботами [1–6], дія таких органічних речовин (інгібіторів) обумовлена їх адсорбцією на поверхні металу. У більшості робіт корозійного характеру постулюється утворення при адсорбції донорно-акцепторних комплексів між π -електронами інгібітора та вакантними d -орбіталями металу [4, 5]. Такі погляди використовуються майже в усіх останніх публікаціях про механізм та природу дії органічних інгібіторів. Захоплення цієї теорією є, мабуть, надмірним і не завжди виправданим. Це можна показати на прикладі бензотриазолу (БТА). Ще 30 років тому була встановлена значна ефективність БТА як інгібітора корозії. Але тільки недавно встановлено природу його дії та особливості його впливу на швидкість корозії металів: показано, що захисна дія інгібіторів типу БТА зумовлена утворенням полімерних плівок метал-БТА на поверхні металу [7–9]. Відзначалося, що

інгібуючий ефект органічних сполук може бути пов'язаним з утворенням шарів речовин, які виконують роль захисного бар'єру [10]. Такі плівки можуть утворюватися на поверхні металів за рахунок самовільного окиснення або відновлення органічних сполук на поверхні електрода, полімеризації, утворення малорозчинних органічних солей. Це було однозначно показано на прикладі використання солей піридинових основ [11]. Крім того, дифеніламін значно гальмує корозійні процеси на поверхні заліза завдяки утворенню на поверхні металу непровідних полімерних плівок органічного походження [12]. У роботі [13] захисна дія ряду органічних речовин пояснюється їх здатністю утворювати нерозчинні фазові плівки комплексних сполук. Підкреслюється, що до складу таких комплексних сполук входять не атоми металу, а катіони цих металів, тобто продукти розчинення (органічна сполука входить у взаємодію не з поверхнею металу, а з іонами металів, які утворилися на межі розподілу завдяки саморозчиненню металу). Таким чином, нові дані свідчать про те, що у багатьох випадках захисна дія органічних інгібіторів пов'язана з утворенням полімерних плівок або плівок з малорозчинних металоорганічних комплексів.

Дана робота є продовженням робіт, спрямованих на обґрунтування цієї тези. Її метою є визначення ефективності та вивчення природи захисної дії карбоксиметилцелюлози (КМЦ). Відомо, що КМЦ використовується як сорбційний матеріал для вилучення важких та кольорових металів з водних розчинів [14]. Це стало можливим завдяки певній структурі КМЦ, а саме тому, що як у протонаній, так і в сольовій формі КМЦ обмінює свої катіони (протони та катіони лужних металів) на катіони металів, що знаходяться у розчині, з утворенням малорозчинних сполук, які можна легко вилучати з розчину, наприклад шляхом фільтрування або центрифугування. Здатність КМЦ утворювати малорозчинні комплексні сполуки з катіонами металів і, зокрема, з катіонами заліза дає підстави для припущення про можливе використання її як інгібітора корозії металів.

Для проведення експериментів використовувалася сталь кп-08, яка містить відносно невелику кількість домішок і тому часто слугує як зразковий матеріал для проведення корозійних вимірювань. Експерименти проводили у чистому 0,5 М розчині сірчаної кислоти та у такому самому розчині, який містив 5 г/л КМЦ. Швидкість корозії визначалася традиційним масометричним методом. Зразки для таких експериментів готувалися із сталльної стрічки товщиною 0,3 мм і габаритними розмірами $2 \times 2 \text{ см}^2$. Перед експериментами їх піддавали механічній обробці та зачищали "віденським вапном". Зразки на 7 днів занурювалися у сірчаноокислий розчин, що знаходився у контакті з повітрям і мав температуру $(18 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$. Швидкість корозії визначалася також шляхом екстраполяції до перетину лінійних ділянок анодних та катодних поляризаційних кривих. Поляризаційні криві одержували за допомогою потенціостата "ПІІ-50.1" у потенціодинамічному режимі зі швидкістю сканування потенціалу 1 мВ/с після витримки зразків у розчині 0,2, 1,0 або 3,0 год.

Результати масометричних досліджень, які наведено у табл. 1, свідчать про те, що швидкість корозійного руйнування зразків у розчинах, які містять КМЦ, значно нижча, ніж у фоновому розчині, тобто при наявності у розчині КМЦ спостерігається ефект інгібування. На відміну від контрольних зразків, які були вражені нерівномірною корозією та мали темний, майже чорний колір, зразки, що витримувалися у розчинах у присутності КМЦ, були первісного вигляду і зберегли світло-сірий колір. Після семидобової витримки у розчині з КМЦ на зразках спостерігався слабкий наліт молочно-білого кольору.

На рис. 1 наведено анодні та катодні поляризаційні криві, одержані на зразках після різної витримки їх у контакті з досліджуваним розчином. При одержанні цих кривих потенціал електрода спочатку зміщували в анодному напрямі до +0,25 В, а потім у катодно-

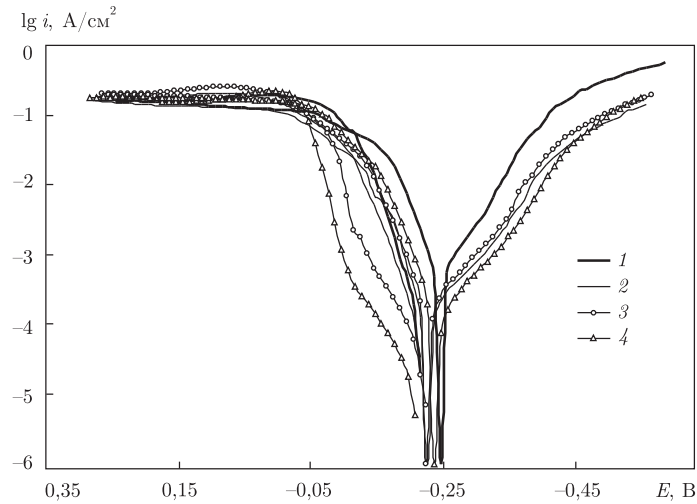


Рис. 1. Анодно-катодні вольт-амперні характеристики залізного електрода: 1 — 0,5 М H_2SO_4 ; 2 — 0,5 М H_2SO_4 + 5 г/л КМЦ (витримка 0,2 год); 3 — 0,5 М H_2SO_4 + 5 г/л КМЦ (витримка 1 год); 4 — 0,5 М H_2SO_4 + 5 г/л КМЦ (витримка 3 год)

му напрямі до $-0,55$ В. Для порівняння наведено також криві, одержані у чистому 0,5 М розчині H_2SO_4 . З рис. 1 видно, що криві, одержані після 12-хвилинної експозиції зразка, мало відрізняються від кривих, одержаних у контрольному розчині. Якщо зразок витримувати у розчині з КМЦ 1 год, спостерігається помітне зменшення як катодних, так і анодних струмів. Після витримки зразків у розчині протягом 3 год падіння струмів стає ще більш значнішим. Нахил катодних поляризаційних кривих, що описують процес катодного виділення водню, дещо збільшується (див. рис. 1, крива 1). На анодних кривих, що знімаються при зміщенні потенціалу у позитивному напрямі (крива 2), спостерігається ділянка зі значно зниженим струмом, на якій струм відносно мало залежить від потенціалу (область від $-0,28$ до $-0,1$ В). Після проходження цієї ділянки струм починає різко зростати. Таке явище у цій області потенціалів спостерігалось і раніше при вивченні багатьох інших інгібіторів корозії. У літературі воно пояснювалось десорбцією інгібітора при потенціалах більш позитивних, ніж $-0,1$ В. Зворотний хід анодної кривої (крива 3, потенціал змінюється у напрямі більш негативних значень) анодна густина струму перевищує ту, яка фіксується на прямому ході. Це стосується й області, що розміщується при потенціалах більш негативних, ніж $-0,1$ В. З цього можна зробити висновок, що при анодній поляризації відбувається активація поверхні заліза, причому ця активація має незворотний характер.

Таблиця 1. Результати масометричних досліджень

| Склад розчину | m_n , г | m_k , г | Δm , г | Δm , г | Ступінь захисту, % |
|--|-----------|-----------|----------------|----------------|--------------------|
| 0,5 М H_2SO_4 | 0,89500 | 0,82745 | 0,06755 | | — |
| | 0,87375 | 0,80965 | 0,06410 | 0,0655 | |
| | 0,88560 | 0,82075 | 0,06485 | | |
| 0,5 М H_2SO_4 + 5г/л КМЦ | 0,92715 | 0,89845 | 0,01870 | | 72,25 |
| | 0,86615 | 0,84845 | 0,01770 | 0,01818 | |
| | 0,85660 | 0,83845 | 0,18150 | | |

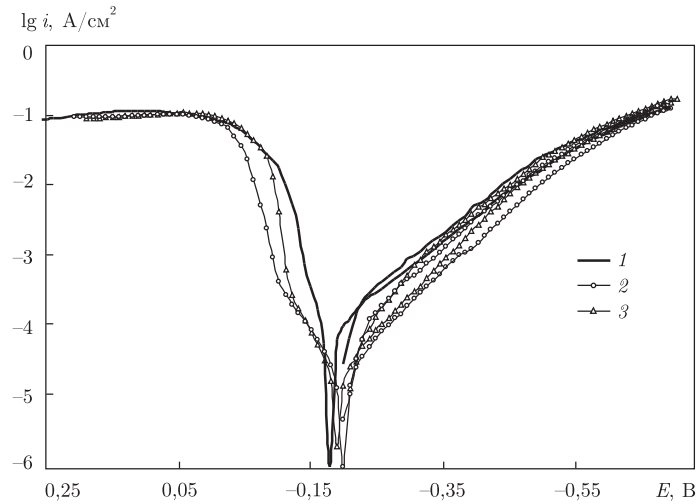


Рис. 2. Катодно-анодні вольт-амперні характеристики залізного електрода: 1 — 0,5 М H_2SO_4 ; 2 — 0,5 М H_2SO_4 + 5 г/л КМЦ (витримка 1 год); 3 — 0,5 М H_2SO_4 + 5 г/л КМЦ (витримка 3 год)

Загальний вигляд поляризаційних кривих істотно не змінюється, якщо при одержанні кривих потенціал спочатку зміщується від стаціонарного у катодному напрямі (в область виділення водню), а після досягнення максимального у цих експериментах катодного потенціалу змінюється у напрямі анодних потенціалів (рис. 2). З цих кривих видно, що попереднє перебування електрода у області катодного виділення водню не призводить до активації анодного розчинення металу — після попередньої катодної поляризації в анодній області також спостерігається гальмуючий вплив органічної домішки.

Вже на основі якісного аналізу як анодно-катодних, так і катодно-анодних поляризаційних кривих (рис. 1; 2) можна дійти висновку, що КМЦ впливає і на катодну, і на анодну парціальні реакції таким чином, що швидкість корозійного руйнування металу зменшується. Одержані поляризаційні криві дали змогу визначити струми корозії загально прийнятим електрохімічним методом — по перетину анодних та катодних кривих. Результати такого визначення наведено також у табл. 2. Порівняння даних таблиць показує, що швидкість корозії зменшується з часом перебування зразків у контакті з кислим розчином. Ступінь захисту, який визначено електрохімічним методом, дещо нижчий від того, який визначено масометричним методом. Але тут потрібно мати на увазі те, що при використанні масометричного методу зразки знаходилися у контакті з агресивним розчином набагато довше, ніж 3 год.

Таким чином, було встановлено факт істотного зниження швидкості корозії залізних зразків у сірчанокиислому розчині після введення в нього карбоксиметилцелюлози. На наш погляд, це зумовлено формуванням на поверхні електрода шару продуктів взаємодії КМЦ

Таблиця 2. Залежність величини ступеня захисту від часу експозиції

| Склад розчину 0,5 М H_2SO_4 + 5 г/л КМЦ | |
|---|--------------------|
| Час експозиції, год | Ступінь захисту, % |
| 0,2 | 10,94 |
| 1 | 23,44 |
| 3 | 31,25 |
| 168 (масометричні вимірювання) | 72,25 |

з катіонами заліза. Останній процес не є швидким — блокуючий шар утворюється поступово в міру того, як проходить іонізація заліза з утворенням на межі розподілу електрод/електроліт катіонів заліза. При одержанні першої пари поляризаційних кривих (через 12 хв експозиції) біля поверхні ще не встигає утворитися достатня кількість іонів заліза. За рахунок корозійного процесу за 1 год утворюється вже така кількість катіонів заліза і, відповідно, продуктів їх взаємодії з КМЦ, що на поляризаційних кривих спостерігається помітний спад як катодних, так і анодних струмів, і це є причиною зниження швидкості руйнування металу.

Після витримки електрода у розчині протягом 3 год зазначений ефект стає ще більш помітнішим. Результати масометричних вимірів слід розглядати як усереднені за довгий проміжок часу (168 год). Більш низький ступінь захисту, визначений через 3 год, свідчить про те, що за 3 год не встигає сформуватися захисна плівка такого складу та товщини, яка формувалася та утримувалася на залізному електроді протягом 168 год. Напевне, стаціонарний стан на межі розподілу електрод/електроліт досягається протягом часу, що перевищує 3 год.

Згідно з роботою [14], продукти взаємодії КМЦ з катіонами заліза мають білий колір. Тому ми вважаємо, що тонкий білий шар на поверхні електрода після тривалої експозиції утворюється саме з таких продуктів.

Як вже зазначалося, на анодних поляризаційних кривих, одержаних після 1 та 3 год експозиції, при потенціалах $-0,1$ В і далі спостерігається помітне збільшення швидкості анодного розчинення заліза. Нами це пов'язується з електрохімічним розчиненням верхніх шарів атомів заліза, що супроводжується відшаруванням захисної плівки. Активація електрода, що відбувається при цьому, підтверджується тим, що значення граничних струмів анодного розчинення заліза, які встановлюються в області позитивних потенціалів у присутності та у відсутності КМЦ, практично рівні (див. ділянки кривих при $E > 0$). Саме завдяки такій активації зворотний хід поляризаційних кривих є аналогічним зворотному ходу кривих, одержаних у відсутності КМЦ (див. рис. 1). При попередньому проходженні катодного струму така активація не відбувається. Про це свідчить те, що на рис. 2 після попередньої катодної поляризації все ж таки проявляється гальмуючий вплив КМЦ на анодний процес. Це означає, що при експлуатації залізної конструкції у сірчаноокислих розчинах при відсутності зовнішнього струму сформована плівка не повинна руйнуватися, і вона може виконувати роль дифузійного бар'єру, який врешті-решт призводить до зменшення швидкості корозії.

З викладеного видно, що наші припущення про можливий гальмуючий вплив КМЦ на корозійний процес виправдалися, що КМЦ може розглядатися як досить ефективний інгібітор кислотної корозії заліза. Одержані результати дійсно свідчать про те, що гальмуючий вплив КМЦ на корозійні процеси зумовлений утворенням металокомплексних сполук між молекулами КМЦ та катіонами заліза, що утворюються у приелектродному шарі електроліту внаслідок процесу розчинення. Отже, при виборі ефективних інгібіторів корозії доцільно використовувати константи стабільності металокомплексів, а також інформацію про розчинність останніх [11, 13].

Слід відзначити, що про можливість утворення комплексних сполук в корозійних системах згадувалося у роботі [15], де, однак, розглядалися лише системи з лужними електролітами, крім того, тут припускалася можливість утворення комплексів БТА тільки з катіонами лужноземельних металів, які вводилися у електроліти ззовні. У добре відомих роботах Ю.І. Бабея і З.В. Слободян результати дослідження корозії сталі також аналізувалися

з урахуванням утворення комплексних сполук між органічними речовинами та катіонами Zn^{2+} , Ni^{2+} та Co^{2+} , що вводилися в електроліт ззовні разом з ПАР. На відміну від згаданих робіт у даній статті стверджується, що у випадку з КМЦ комплекси утворюються з катіонами металу, що піддається корозійному руйнуванню (з катіонами заліза). Це означає, що згадані вище відомі підходи істотно відрізняються від тих, які обґрунтовуються нами. Другою відмінністю запропонованого підходу є те, що в його основу покладено взаємодію органічних сполук не з поверхнею металу, а з іонами металів, які утворилися на межі розподілу завдяки саморозчиненню металу. Такий підхід, на нашу думку, можна використовувати для прогнозування захисної дії багатьох органічних сполук. Це якраз і було показано на прикладі КМЦ. Що стосується КМЦ, то можливою її широкому використанню може сприяти те, що вона є доступною, дешевою та екологічно чистою речовиною.

Роботу виконано при частковій фінансовій підтримці Державного фонду фундаментальних досліджень України (проект 03/07/00168).

1. Кабанов Б. Н. Электрохимия металлов и адсорбция. – Москва: Наука, 1966. – 224 с.
2. Антропов Л. И., Макушин Е. М., Панасенко В. Ф. Ингибиторы коррозии металлов. – Киев: Техника, 1981. – 181 с.
3. Кузнецов Ю. И., Подгорнова Л. П. Ингибирование коррозии металлов гетероциклическими хелатор-агентами // Коррозия и защита от коррозии: Итоги науки и техники. – ВИНТИ АН СССР, 1989. – 15. – С. 132–184.
4. Гуменюк О. Л. Вплив N-, O-, S-вмісних гетероциклічних сполук на стан поверхні сталі в агресивних середовищах: Дис. ... канд. хім. наук. – Київ, 2006.
5. Решетников С. М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов. – Ленинград: Химия, 1986. – 144 с.
6. Григорьев В. П., Эжлик В. В. Химическая структура и защитное действие ингибиторов коррозии. – Ростов-на-Дону: Изд-во Ростов. гос. ун-та, 1978. – 184 с.
7. Antonijević M. M., Milić S. M., Serbula S. M., Bogdanović G. D. The influence of chloride ions and benzotriazole on the corrosion behavior of Cu37Zn brass in alkaline medium // Electrochim. Acta. – 2005. – 50. – P. 3693–3701.
8. Gallant D., Pezolet M., Simard S. Inhibition of cobalt active dissolution by benzotriazole in slightly alkaline bicarbonate aqueous media // Ibid. – 2007. – 52. – P. 4927–4941.
9. Tromans D., Li G. Growth of passivating CuBTA films on copper in aqueous chloride/benzotriazole solutions // Electrochem. and Solid-State Lett. – 2002. – 5. – P. 35–38.
10. Ткаленко Д. А., Ткаленко М. Д., Мазанко С. О. Макрокинетический подход к анализу действия ингибиторов коррозии металлов // Матеріали 3-ї Міжнар. конф.-виставки “Проблеми корозії та протикорозійного захисту конструкційних матеріалів”: Корозія-1996. – (28–30 трав. 1996 р.). – Львів. – С. 222–225.
11. Кравченко С. А., Ткаленко Д. А., Чмиленко Н. А. Об определяющей роли пассивационных явлений при использовании ингибиторов коррозии металлов // Вісн. Харк. нац. ун-ту. Хімія. – 2002. – № 549. – Вып. 8(31). – С. 164–171.
12. Вишневецкая Ю. П., Бык М. В., Ткаленко Д. А. О механизме ингибиторного действия дифениламина // Физ.-хим. механика материалов. – 2007. – № 3. – С. 114–117.
13. Vick M. V., Vishnevskaya Yu. P., Tkalenko D. A. About role of metallocomplexes at corrosion protection of metals by organic inhibitors in acid solutions // 57-th Annual meeting of Intern. Soc. of Electrochem. – 2006. – Abst. S. 5. – P. 116.
14. Franco A. P., Recio M. A. L., Szpoganicz B. et al. Complexes of carboxymethylcellulose in water. Part 2. Co^{2+} and Al^{3+} remediation studies of wastewaters with Co^{2+} , Al^{3+} , Cu^{2+} , VO^{2+} and Mo^{6+} // Hydrometallurgy. – 2007. – 87. – P. 178–189.
15. Бабей Ю. И., Слободян З. В., Семенишин 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.

НТУ України “Київський політехнічний інститут”
Міжвідомче відділення електрохімічної енергетики
НАН України, Київ

Надійшло до редакції 16.10.2007