

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

## Цистеїн як інгібітор корозії сталі у кислих середовищах

*Отримано нові та проаналізовано наявні літературні дані про процеси комплексоутворення; розвинено нові принципи вибору інгібіторів корозії металів з високою захисною здатністю. На прикладі цистеїну показано застосовність концепції вибору інгібіторів за здатністю утворювати малорозчинні металоорганічні комплекси з іонами металу, що розчиняється, а також застосовність запропонованої концепції для пояснення електрохімічної і корозійної поведінки заліза в розчинах сірчаної кислоти з домішками цистеїну. Дану концепцію можна використовувати для цілеспрямованого вибору екологічно чистих інгібіторів.*

Згідно з даними публікацій корозійного характеру, дія інгібіторів обумовлена їх електростатичною взаємодією з поверхнею металу (фізична адсорбція) [1–3]. Останнім часом захист металів від корозії часто пов'язується з хімічною адсорбцією, яка супроводжується перенесенням електронів з атомів інгібітора на незаповнені d-орбіталі металу [1, 2]. Автори цього повідомлення стверджують, що в більшості випадків гальмівний ефект багатьох інгібіторів обумовлений утворенням малорозчинних комплексів цих речовин з катіонами металу, що розчиняється [4–5]. Якщо утворений комплекс має низьку розчинність, практично в місці утворення катіона, тобто на поверхні металу, то з такого комплексу формується шар, що виконує роль дифузійного бар'єра і бар'єра для перенесення зарядів. Це зрештою повинно призводити до зниження швидкості іонізації металу, тобто до гальмування корозійного процесу. Така концепція має прогностичні властивості. Дійсно, інформація про константи стабільності вірогідних у цій системі комплексів, а також про їх розчинність дає змогу передбачити, чи може дана речовина виконувати роль інгібітора корозії, обраного для розгляду металу.

Мета авторів даного повідомлення — отримання додаткової інформації, яку можна використовувати для обґрунтування запропонованої концепції. За органічну домішку брали цистеїн, який є привабливою амінокислотою, що містить аміногрупу і SH-групу, тобто одночасно містить два атоми, які можуть виконувати роль донорів електронів. З іншого боку, було враховано, що цистеїн є екологічно чистою речовиною, використання якої як інгібітора не може призвести до забруднення природного середовища. Однак головним при виборі цистеїну була інформація про те, що ця речовина здатна утворювати малорозчинні металоорганічні комплекси з катіонами важких та перехідних металів, причому константи стабільності (stability constants) таких комплексів мають досить високі значення [6]. Здатність цистеїну утворювати малорозчинні комплексні сполуки з катіонами металів, зокрема з катіонами заліза, надало підстави для припущення про можливе використання його як інгібітор корозії заліза.

**Методика проведення експериментів.** Швидкість корозії заліза визначали традиційним масометричним методом. Корозійним дослідженням передувала обробка зразків із сталі 08-кп розміром 20 × 20 мм, загальною робочою площею 8 см<sup>2</sup>. Зразки знежирю-

вали протягом 30 хв при 70 °С, промивали дистильованою водою, поміщали на 1 добу в ексікатор і занурювали у відповідні розчини на 168 год. Після закінчення експерименту зразок виймали, промивали дистильованою водою, просушували фільтрувальним папером, витримували 1 добу в ексікаторі, а також зважували на аналітичних терезах з точністю  $1 \cdot 10^{-5}$  г.

Потенціали вимірювали відносно хлоросрібного електрода порівняння. Отримані значення потенціалів зводили до водневої шкали. Перед проведенням поляризаційних вимірювань електрод витримували 30 хв у досліджуваному розчині до встановлення постійного значення потенціалу, який приймали за корозійний. Поляризаційні криві отримували за допомогою потенціостата П-5848 у потенціодинамічному режимі, швидкість розгортки потенціалу дорівнювала 1 мВ/с. Криві знімали при скануванні потенціалу спочатку в анодному, а потім у катодному напрямках з заходом в область катодного виділення водню. Як робочий електрод використовували пластинку зі сталі 08-кп розміром  $10 \times 10 \times 0,5$  мм, неробочу поверхню якої покривали кислотостійким лаком КС-19. За допоміжний електрод використовували платинову пластинку.

Мікрофотографії поверхні залізних зразків до та після витримки в кислих розчинах різного складу отримували за допомогою сканувального електронного мікроскопа. Мікрофотографії робили після 40-годинного витримання зразків у розчинах, подальшої промивки дистильованою водою та сушки. Зразки мали загальну площу  $16 \text{ см}^2$ . Їх попередньо піддавали поліруванню наждачним папером на основі карбиду кремнію марки 600. Для кожного експерименту використовували  $400 \text{ см}^3$  розчину.

**Експериментальні результати.** Попередніми візуальними спостереженнями доведено, що присутність цистеїну в розчині значно впливає на поведінку сталевих зразків. На відміну від контрольних зразків, які знаходилися в чистому розчині сірчаної кислоти і були вражені нерівномірною корозією та мали темний (майже чорний) колір, зразки, які витримувалися в розчинах у присутності 2,0–5,0 г/л цистеїну, не мали ознак корозії. Їх поверхня була білясто-сталювого кольору. В амінокислотному розчині на зразках візуально не спостерігалося інтенсивного виділення водню (хоча поверхня частково була вкрита прилиплими нерухомими бульбашками водню).

Результати масометричних досліджень підтвердили, що швидкість корозійного руйнування зразків у розчині, що містить цистеїн, значно нижча, ніж у фоновому. Визначена величина ступеня захисту  $Z = 80\%$  є типовою для більшості інгібіторів корозії, які широко використовуються на практиці. Таким чином встановлено, що в присутності в розчині цистеїну спостерігається досить помітний ефект інгібування. Відзначимо також, що у більшості випадків зі збільшенням тривалості перебування залізних зразків у розчинах (10 хв, 40 год, 168 год) ступінь захисту підвищується. Це пояснюється тим, що отримані значення  $Z$  є результатом усереднення швидкості корозії, яка змінюється (зменшується) з часом. Таке зменшення у часі швидкості корозії нами було зареєстроване з використанням результатів вимірювання поляризаційного опору (за методом Вагнера і Трауда).

Різкий спад швидкості корозії досягається при введенні в розчин вже відносно невеликих кількостей інгібітора. Після введення 2 г/л цистеїну ступінь захисту металу майже не змінюється (рис. 1). Це означає, що подальше збільшення концентрації цистеїну не є доцільним.

З метою визначення природи гальмівного впливу цистеїну проведено аналіз поляризаційних кривих. Насамперед було розглянуто анодні та катодні поляризаційні криві, що отримані на залізних зразках у чистому 0,5 моль/л розчині  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

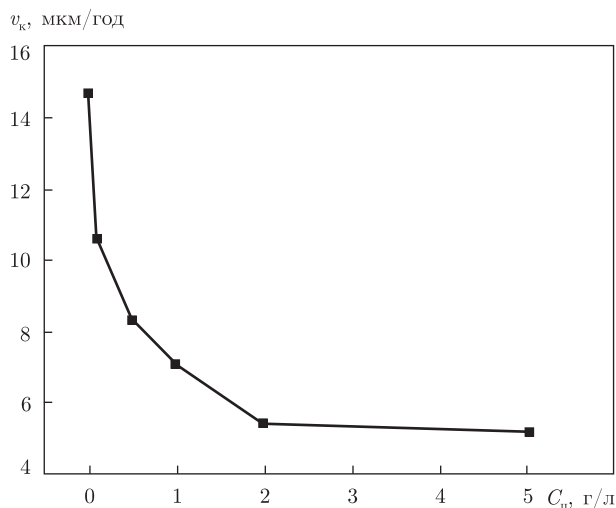


Рис. 1. Залежність швидкості корозії сталі від концентрації цистеїну в 0,5 моль/л  $H_2SO_4$

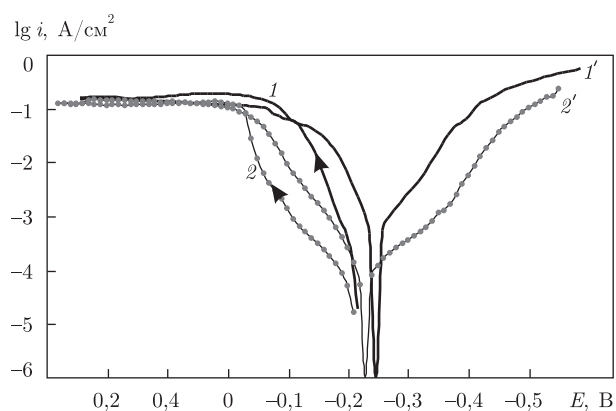


Рис. 2. Поляризаційні криві залізного електрода в розчинах:  
 1, 1' – 0,5 моль/л  $H_2SO_4$ ; 2, 2' – 0,5 моль/л  $H_2SO_4$  + 2 г/л цистеїну

На анодній поляризаційній кривій у фоновому електроліті (рис. 2, крива 1) можна виділити так звану область кінетичного контролю та ділянку граничного струму. Граничний струм має дифузійну природу, оскільки його величина визначається швидкістю доставки до поверхні електрода аніонів, які беруть участь у нейтралізації позитивного заряду катіонів металу [7]. На прямому ході анодної кривої можна виділити також чітку лінійну ділянку з тафелевим нахилом приблизно 30 мВ. Струми на зворотному ході кривої більші за струми прямого ходу. Крива зворотного ходу перетинає вісь потенціалів при значенні більш негативному, ніж стаціонарний потенціал. Порівнюючи струми в області активного розчинення на прямому та зворотному ходах зміни потенціалу, можна стверджувати, що поверхня металу на зворотному ході є більш активною. Це пов'язано з тим, що за час анодної поляризації знімається поверхневий шар, який частково пасивує метал навіть у так званій області активного розчинення.

Слід зазначити, що стаціонарний потенціал зразка у заінгібованому розчині має дещо більш позитивне значення, ніж у фоновому електроліті. В цьому випадку прямий хід анодної кривої розміщується в області значно менших величин струму (див. рис. 2, крива 2).

У присутності цистеїну зворотний хід анодних кривих також має інший вигляд: в інтервалі потенціалів від  $-0,05$  В до  $-0,20$  В швидкість іонізації металу тут набагато нижча, ніж у фоновому електроліті як на прямому, так і на зворотному ході. Якщо в чистому розчині зворотна крива перетинає вісь струму при потенціалах більш негативних, ніж стаціонарний потенціал (при  $-0,24$  В), то у присутності цистеїну перетин відбувається при більш позитивних значеннях потенціалу. Отже, у присутності цистеїну в анодній області потенціалів поверхня електрода блокується.

Після перетину осі струму зворотні поляризаційні криві переходять у область катодного виділення водню. З рис. 2 видно, що у присутності цистеїну швидкість катодного виділення водню майже у 10 разів менша, ніж у чистому розчині сірчаної кислоти.

Таким чином, у розчині вже з відносно невеликою кількістю цистеїну значно гальмуються як анодна, так і катодна реакції, які відповідають за корозійне розчинення металу. У більшості випадків це свідчить про блокування поверхні металу захисними шарами, яке призводить до зменшення швидкості корозійного руйнування і також про належність цистеїну до інгібіторів корозії змішаного типу. Про утворення на поверхні заліза досить товстих (немономолекулярних) захисних шарів свідчить серія фотографій, отриманих на сканувальному електронному мікроскопі (SEM) (деякі з них ілюструє рис. 3): у присутності цистеїну на поверхні сталі формується фазовий шар досить значної товщини, який має неоднорідну пористу структуру. Дійсно, у структурі плівки можна спостерігати великі за розмірами отвори, а також пластівці. В деяких місцях можна спостерігати й утворення кратерів. Характерним є те, що в розчинах з більшим вмістом цистеїну розміри окремих елементів структури менші за розміром, ніж у розчинах, які містять меншу кількість інгібітора.

**Результати та їх обговорення.** З урахуванням того, що при взаємодії цистеїну з катіонами металів утворюються малорозчинні металоорганічні комплекси, механізм його впливу на парціальні електродні реакції та на швидкість корозії в цілому можна представити таким чином.

Цистеїн має велику розчинність і після розчинення рівномірно розподіляється в усьому об'ємі електроліту, зокрема в приелектродному шарі. При контакті металевого електрода з агресивним середовищем відбувається іонізація металу, що супроводжується появою катіонів цього металу насамперед поблизу межі розподілу метал/електроліт. У присутності цистеїну катіони зв'язуються цим лігандом у комплексні сполуки, що мають низьку розчинність у цьому середовищі та осаджуються на поверхні електрода. При високих густинах струму відбувається досить швидке оновлення поверхні електрода за рахунок зняття багатьох шарів атомів металу разом з утворюваною плівкою металоорганічного комплексу, але при цьому на зворотному ході анодної кривої має місце значне зниження анодного струму в присутності цистеїну.

Слід зазначити, що у випадку, коли катодна поляризаційна крива знімається від стаціонарного (корозійного) потенціалу після деякої витримки металу в розчині з цистеїном (без попередньої анодної поляризації), то на ній теж виявляється такий самий гальмівний вплив цистеїну на катодне виділення водню, як і на кривих, зображених на рис. 2. Загалом, це свідчить про те, що, по-перше, процес відтворення захисного шару відбувається досить швидко, а, по-друге, для його утворення не потрібно стимулювати іонізацію металу, тобто для утворення захисного шару цілком достатньо тих катіонів, які утворюються в приелектродному шарі за рахунок самовільного розчинення металу. Такі уявлення про ситуацію поблизу поверхні електрода підтверджуються зіставленням результатів масоетричного дослідження та результатів визначення швидкості корозії при опрацюванні отриманих по-

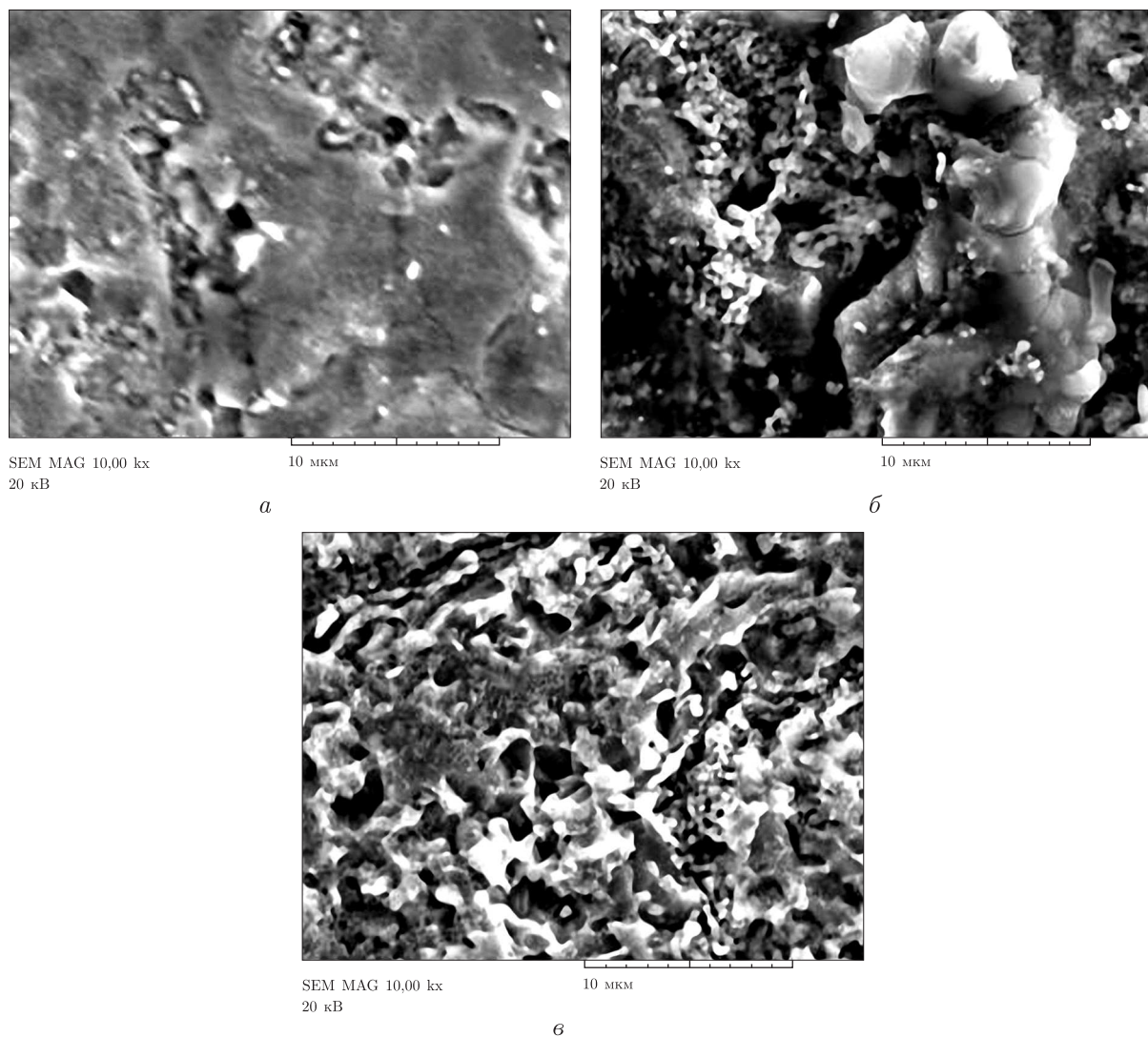


Рис. 3. Фотографії вуглецевої сталі, що отримані на сканувальному електронному мікроскопі в розчинах: *a* – 0,5 моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , *б* – 0,5 моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0,5 г/л цистеїну, *в* – 0,5 моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 2,0 г/л цистеїну

ляризаційних кривих. Уявлення про інгібуючий вплив також підтверджуються даними, що дійсно цистеїн утворює міцні комплексні сполуки з катіонами перехідних металів [6].

Згідно з базою даних Stability Constant Database [6], константа стабільності комплексної сполуки цистеїн- $\text{Fe}^{2+}$  дорівнює  $10^6$ . Це свідчить про те, що комплекси  $\text{Cys} \cdot \text{Fe}^{2+}$  досить стійкі. Про можливість утворення таких комплексів на практиці йде мова в роботі Massabni з співавторами [8], які є спеціалістами в галузі координаційної хімії, де розглядається структура такого типу комплексів. Згідно з запропонованою структурою, ліганд координується з іонами металу через карбоксильну й аміногрупи. Полімерний октаедр, або псевдооктаедрична структура, запропонований для комплексів на підставі результатів магнітних вимірювань, аналізу інфрачервоного та абсорбційного спектрів. Такі полімери мають незначну розчинність у воді та в органічних розчинниках. Це є одним з доказів полімерної структури комплексів. Можна припустити, що на поверхні залізних електродів, які витримували

впродовж 2-х годин у розчині 0,5 моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$  у присутності цистеїну, спостерігається утворення саме такої нової фази, яка включає комплексні сполуки.

Для використаного цистеїну (як і для більшості амінокислот) характерною є так звана післядія. Це проявляється в тому, що після витримки в заінгібованих розчинах та подальшої ретельної промивки у воді метали проявляють здатність деякий час зберігати корозійну стійкість і у розчинах, що не містять інгібітори. Післядія зумовлена тим, що в присутності інгібітора на поверхні металу утворюються міцні захисні плівки. При електростатичній, тобто фізичній, адсорбції зазначена післядія була б неможливою. Завдяки формуванню захисних плівок у розчинах, які містять інгібітори розглянутого типу, зростає також стійкість металів проти атмосферної корозії. Це можна практично використати для захисту металів від корозійного руйнування при їх тимчасовому зберіганні у повітряному середовищі.

Про наявність поверхневих плівок свідчать також наші попередні експерименти по визначенню поверхневого натягу на межі поділу метал/вода. Було встановлено, що змочуваність поверхні водою значно знижується після витримки металу в розчинах, що містять цистеїн.

Важко собі уявити, як при фізичній адсорбції інгібіторів може утворюватися багатомолекулярний захисний шар. Дійсно, взаємодія другого та наступного шарів інгібітора з поверхнею металу в цьому випадку є малоймовірною. Мікрофотографії свідчать про те, що шар, утворений з металоорганічних комплексів, не є мономолекулярним, він має 3D-структуру. Це свідчить про те, що інгібуючий вплив цистеїну пов'язаний не з електростатичною (фізичною) адсорбцією, як це стверджується, наприклад у роботі [9], а з утворенням на поверхні фазового шару. Такий фазовий шар не є цілком суцільним, оскільки процес корозії супроводжується виділенням водню, що повинен відводитися від поверхні електрода через плівку. З серії фотографій, отриманих для розчинів з концентрацією цистеїну 0,1–5,0 г/л, встановлено, що зі збільшенням вмісту інгібітора зменшуються розміри отворів у плавці. Це можна пояснити, на наш погляд, тим, що при збільшенні вмісту інгібітора зменшується кількість утвореного водню, який розрихлює існуючий захисний шар.

В умовах зовнішньої анодної поляризації при високих позитивних потенціалах (при наближенні до граничного струму на анодних поляризаційних кривих) швидкість іонізації збільшується і відповідно збільшується швидкість втрати маси металу. Тому після досягнення певних критичних умов металоорганічна плівка втрачає зв'язок з металом і метал активується. Цим пояснюється різке підвищення густини анодного струму при досягненні потенціалу  $-0,10$  В. В області граничного струму захисний шар на поверхні металу відсутній, тому спостерігається рівність граничних анодних струмів у чистих розчинах кислоти та у розчинах, що містять цистеїн. Однак при зсуві потенціалу від граничного струму в катодному напрямі з вибраною швидкістю сканування ( $1,0$  мВ/с) у присутності цистеїну анодні струми менші, ніж у чистому розчині кислоти. Це вказує на те, що формування і самозаліковування захисного шару відбувається з відносно великою швидкістю.

Таким чином, для розробки нових підходів до вибору ефективних інгібіторів корозії металів з високою захисною здатністю отримано нову та проаналізовано наявну з літератури інформацію про використання процесів комплексоутворення при захисті металів від корозійного руйнування. У даному випадку на прикладі цистеїну вдалося підтвердити корисність підходу при виборі інгібіторів, згідно з яким органічні речовини, що вводяться як інгібітор, утворюють з катіонами металів, які розчиняються, малорозчинні металоорганічні сполуки. З іншого боку, показано, що з використанням наведеної концепції можна пояснити особливості електрохімічної та корозійної поведінки заліза в сірчанокислотних

розчинах, які містять цистеїн. Наявність розглянутого підходу сприяє цілеспрямованому підбору інгібіторів корозії, особливо тих, які є екологічно чистими та доступними. Визначено вимоги при виборі ефективних органічних інгібіторів корозії: а) велике значення константи стабільності можливих у даній системі комплексних сполук; б) низька розчинність металоорганічних сполук у досліджуваному агресивному середовищі; в) екологічність.

*Автори щиро вдячні індійським колегам G. Venkateswaran, Sangeeta Keny та K. P. Muthe (Bhabha Atomic Research Centre Trombay, Mumbai-400085, India) за SEM-мікрофотографії та за корисне обговорення рукопису статті.*

1. Решетников С. М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов. – Ленинград: Химия, 1986. – 144 с.
2. Гуменюк О. Л. Вплив N-, O-, S-вмісних гетероциклічних сполук на стан поверхні сталі в агресивних середовищах / НАН України. Ін-т хімії поверхні: Дис. . . . канд. хім. наук. – Київ, 2006.
3. Антропов Л. И., Погребова И. С. Связь между адсорбцией органических соединений и их влиянием на коррозию металлов в кислых средах // Итоги науки и техники. Сер. Коррозия и защита металлов. – Москва: ВИНТИ. – 1973. – Т. 2. – С. 27–112.
4. Вишнеvsька Ю. П., Ткаленко Д. А. Роль реакцій комплексоутворення в процесах корозії металів // Вісн. НТУ “Харківський політехнічний інститут”. – 2008. – № 32. – С. 34–39.
5. Byk M. V., Vishnevskaya Yu. P., Tkachenko D. A. About role of metal complexes at corrosion protection of metals by organic inhibitors in acid solutions // 57th Annu. Meet. Int. Soc. of Electrochem. – 2006. – Abst. S5. – P. 116.
6. Krämer R. Stability Constant Database. – Heidelberg: Universität Heidelberg, 1998.
7. Ткаленко Д. А., Вишнеvsькая Ю. П., Бык М. В. Влияние анионного состава электролитов на процесс анодного растворения металлов подгруппы железа // Физикохимия поверхности и защита металлов. – 2008. – № 4. – С. 445–448.
8. Massabni A. C., Corbi P., Melnikov P., Zaharias M. A. Four new metal complexes with the amino acid deoxyalliin // J. Chem. Soc. – 2005. – 16. – P. 718–722.
9. Khaled M. I. Evaluation of cysteine as environmentally friendly corrosion inhibitor for copper in neutral and acidic chloride solutions // Electrochim. acta. – 2007. – 52. – P. 7811–7819.

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

*Надійшло до редакції 19.01.2009*

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

### **Cysteine as a corrosion inhibitor for steel in acid medias**

*The new and available information about the processes of complex formation used for the development of new approaches to the selection of metal corrosion inhibitors with high protective ability is analyzed. By the example of cysteine, it is proposed to choose the inhibitors which form little soluble metalloorganic complexes with cations of dissolving metals. With the presented conception, the features of the electrochemical and corrosive behavior of Fe in sulfuric solutions which contain cysteine are explained. The considered approach is useful in the purposeful choice of corrosion inhibitors, especially those which are environmentally safe and accessible.*