

Д. А. Ткаленко, Ю. П. Вишневська

Кінетика формування захисних шарів у присутності інгібіторів корозії металів

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

Введення похідних гуанідину в кислій розчині сірчаної кислоти призводить до зниження швидкості корозійного руйнування заліза (сталі). Це досягається завдяки утворенню на поверхні залізного електрода захисного (бар'єрного) шару. Такий шар складається із слабозчинних продуктів взаємодії похідних гуанідину з катіонами заліза, що з'являються поблизу межі розділу електрод/електроліт. Зростання захисного шару підлягають законам дифузійної кінетики.

У багатьох випадках зниження швидкості корозії при введенні органічних інгібіторів обумовлено формуванням на поверхні металу фазових 3D-шарів. Раніше [1–3] нами було показано, що такі шари складаються з малорозчинних комплексів органічних інгібіторів з катіонами кородуючого металу та виконують роль дифузійних бар'єрів; це підтверджується, наприклад, значним зниженням граничного струму відновлення кисню [4]. Утворення фазових 3D-шарів на поверхні металу зафіксовано методами растрової електронної мікроскопії (SEM) та атомно-силової мікроскопії (AFM).

Дана робота спрямована на вивчення кінетики формування захисних шарів у присутності органічних інгібіторів. Нами вивчено вплив на швидкість іонізації металу похідних гуанідину — полігексаметиленгуанідину (ПГМГ) та полігексаметиленбігуанідину (ПГМБ). Вибір таких речовин обумовлений їх здатністю до утворення стійких малорозчинних комплексів з катіонами важких та перехідних металів.

Гравіметричні дослідження проводили з пластинками із сталі 08 кп у фоновому 0,5 моль/л розчині H_2SO_4 та в такому самому розчині з додаванням ПГМГ й ПГМБ. Час експозиції 168 год. Отримані результати цих досліджень показали, що введення в розчини органічних добавок приводить до зниження швидкості корозійного руйнування сталі. Для кількісної оцінки захисного ефекту використовувалося значення ступеня захисту $Z = (\nu_0 - \nu_1)/\nu_0$, де ν_0 й ν_1 — швидкість корозії у фоновому розчині та в присутності інгібітора відповідно. При концентрації ПГМГ й ПГМБ 5 г/л величина Z становила відповідно 83 й 95%, що свідчить про доцільність практичного використання цих речовин як інгібіторів кислотної корозії металів.

Вольт-амперні характеристики реєструвались при скануванні потенціалу від стаціонарного значення спочатку в анодному напрямі, а потім одразу в катодному із заходом в інтервал потенціалів виділення водню (рис. 1). Аналіз вольт-амперних кривих показав, що ПГМГ й ПГМБ впливають як на анодний, так і катодний процеси. Це може свідчити про зменшення активної поверхні металу, тобто про блокувальний механізм дії інгібіторів. У випадку ПГМБ спостерігається дещо більше зниження струмів іонізації металу, що узгоджується з результатами гравіметричних досліджень.

Характерно, що в розглянутих випадках проявляється ефект “післядії”. Це означає, що витримані у заінгібованих розчинах зразки сталі деякий час можуть зберігати гальмівний

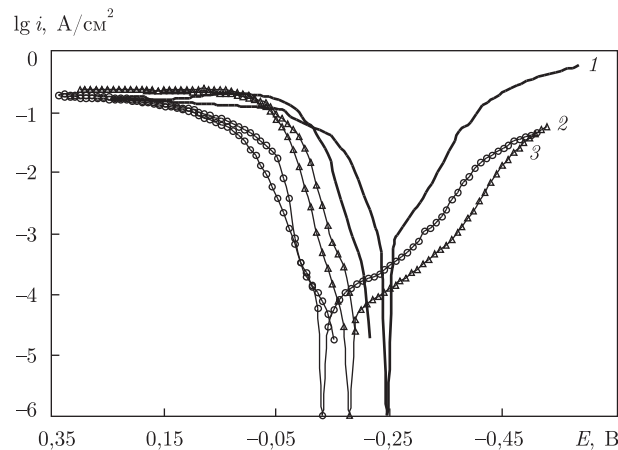


Рис. 1. Анодно-катодні поляризаційні криві, отримані на сталі 08кп у чистому 0,5 моль/л розчині H_2SO_4 (1) та у такому самому розчині з добавками 5 г/л ПГМБ (2) і 5 г/л ПГМГ (3)

ефект в агресивних розчинах, які не містять інгібіторів. Наявність такого ефекту є одним з доказів того, що природа інгібуючої дії не пов'язана з електростатичною адсорбцією, а зумовлена утворенням на поверхні металу фазового захисного шару, який складається з продуктів взаємодії органічних речовин з катіонами кородуючого металу.

Кінетику росту захисного шару досліджували методом поляризаційного опору (ПО), основи якого були розроблені в працях [5, 6]. Застосування методу ПО для корозійного моніторингу ґрунтується на тому, що в багатьох випадках спостерігається обернено пропорційна залежність між ПО та швидкістю корозії. Як правило, датчики для визначення ПО складаються з двох однакових жорстко закріплених на певній відстані електродів. Після їх занурення в агресивне середовище утворюється електрохімічна система, еквівалентну схему якої зазвичай представляють як поєднання омичного опору електроліту R_s , активного опору R_p і ємності C_{dl} двох меж розподілу електрод/електроліт [5, 6]. У серійних приладах для визначення ПО (наприклад, у приладі Р5126, що використовувався нами) передбачена компенсація омичного опору електроліту та плівок на поверхні.

Нами встановлено, що при контакті сталевих електродів датчика з розчинами, що містять ПГМГ й ПГМБ, величина ПО у часі збільшується на кілька порядків. Типовий вид еволюції ПО у часі показано на рис. 2. Очевидно, причиною такого значного зростання ПО не може бути зміна електропровідності електроліту. Оскільки ПО змінюється впродовж тривалого часу (кілька годин і навіть діб), його збільшення не можна також пояснити фізичною (електростатичною) адсорбцією інгібіторів, що має відбуватися значно швидше. Тому ми припускаємо, що вимірювана величина включає не лише опір перенесення заряду R_p , а й дифузійний опір плівок R_f , що формуються на поверхні електродів.

Вимірювану величину в подальшому будемо позначати як СПО (сумарний поляризаційний опір), а приріст цієї величини в часі будемо відносити в основному за рахунок зміни параметрів і властивостей утворюваних плівок.

Щоб врахувати утворення плівки, нами запропоновано використовувати еквівалентну схему електрохімічної системи, зображену на рис. 3. Ця схема відрізняється від відомих наявністю двох додаткових елементів R_f . На ній складові R_f відповідають дифузійному опору плівок, сформованих на поверхні обох електродів у присутності інгібіторів. Отже, зростання ПО у часі нами було пов'язано з формуванням захисного фазового шару (3D-шару).

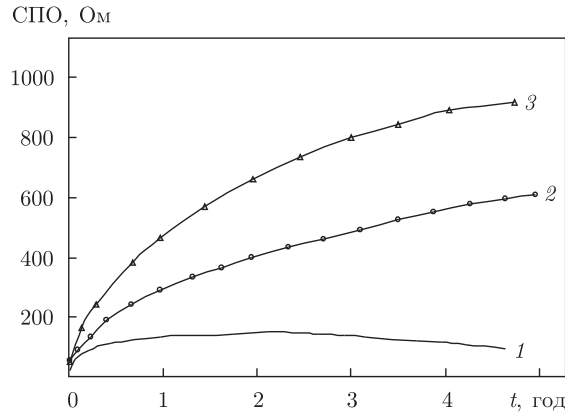


Рис. 2. Зміна у часі сумарного поляризаційного опору залізного електрода в розчинах, що містять похідні гуанідину:

1 — 0,5 моль/л H_2SO_4 ; 2 — 0,5 моль/л H_2SO_4 + 5 г/л ПГМГ; 3 — 0,5 моль/л H_2SO_4 + 5 г/л ПГМБ

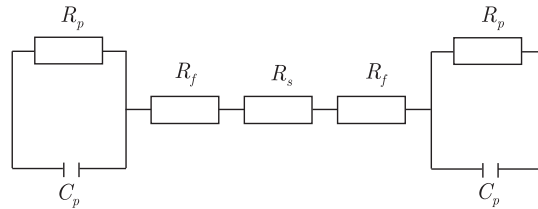


Рис. 3. Еквівалентна схема електрохімічної системи з двох електродів при наявності в електроліті комплексуювальних інгібіторів

Плівка, що сформована з продуктів взаємодії інгібітора з катіонами кордуючого металу, може відігравати роль як дифузійного бар'єру, так і активного омичного опору. У випадку формування плівки з неелектропровідного матеріалу її опір визначається іонною провідністю електроліту в порах плівки. При збільшенні товщини плівки зростає її електричний опір і при цьому збільшується сумарний поляризаційний опір електрохімічної системи в цілому. Таким чином, за умови $R_p + R_f \gg R_p$ характер зміни СПО у часі в першому наближенні може давати уявлення про кінетику росту захисної плівки і відповідно про кінетику зміни швидкості корозії металів. Характер зміни СПО у часі дозволяє зробити деякі висновки щодо властивостей плівки, а також природи лімітуючої стадії, що визначає швидкість її зростання.

У випадках, коли на поверхні металу формується достатньо щільна плівка, характер зростання її товщини у часі описується параболічним законом росту пасивувальних шарів [7], який можна представити виразом:

$$h^2 = kt = (2DC) t, \quad (1)$$

де D й C — коефіцієнт дифузії й концентрація частинок, які беруть участь у процесі зростання плівки. У першому наближенні можна припустити, що величина СПО лінійно пов'язана з товщиною плівки. У такому разі за параболічним законом має змінюватися у часі і сумарний поляризаційний опір. Експериментально встановлено, що характер зміни $R_p + R_f$ у часі для ПГМГ й ПГМБ підпорядковується параболічному закону і описується рівнянням

$$\text{СПО} = R_p + R_f = (2DC)^{0,5} \rho t^{0,5}, \quad (2)$$

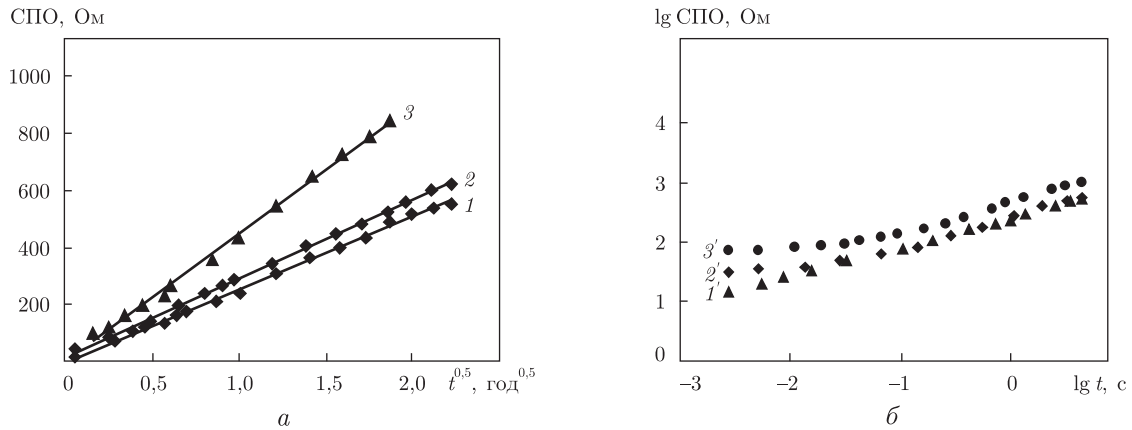


Рис. 4. Залежність СПО від часу експозиції у координатах СПО — $t^{0,5}$ (а) та в \lg СПО — $\lg t$ (б).
Склад електролітів: 1, 1' — 0,5 моль/л H_2SO_4 + 2 г/л ПГМГ; 2, 2' — 0,5 моль/л H_2SO_4 + 5 г/л ПГМГ; 3, 3' — 0,5 моль/л H_2SO_4 + 5 г/л ПГМБ

де ρ — ефективний питомий опір плівки. Графічне зображення в координатах СПО — $t^{0,5}$ даних, отриманих при використанні зазначених інгібіторів ПГМГ й ПГМБ, ілюструє рис. 4, а. З цього рисунка видно, що у вказаних координатах графіки мають вигляд прямих ліній. Така залежність СПО і відповідно товщини плівки характерна для умов, коли швидкість росту плівки обмежується швидкістю дифузії в ній реагентів або продуктів [7]. Це дозволяє стверджувати, що у розглянутому випадку плівка росте з дифузійним контролем.

Зображення залежності СПО від часу в координатах \lg СПО — $\lg t$ дозволяє за нахилом прямих уточнити показник степеня у рівнянні (2). Отримані в роботі нахили $n = \Delta \lg \text{СПО} / \Delta \lg t$ виявилися близькими за значенням до $n = 0,5$, тобто вони відповідають рівнянню

$$\lg h = \lg k + 0,5 \lg t = 0,5 \lg(2DC) + 0,5 \lg t \quad (3)$$

для чисто дифузійного режиму росту плівки [7].

Підвищення концентрації похідних гуанідину приводить тільки до невеликого зміщення графіків \lg СПО — $\lg t$ вгору по вісі ординат (див. рис. 4, б). Це свідчить про те, що при цьому механізмі росту захисної плівки не змінюється. З рівняння (3) дійсно випливає, що при підвищенні концентрації C нахил прямих повинен залишатися постійним, але прямі повинні зміщуватися вгору, відсікаючи на вісі ординат величину $\lg(2DC)^{0,5} \rho$, що відповідає новій концентрації.

Аналіз лінійних ділянок графіків у координатах СПО — $t^{0,5}$ (рис. 4, а) показує, що з підвищенням концентрації ПГМГ їх нахил збільшується у відповідності з рівнянням (4):

$$h = (2DC)^{0,5} \cdot t^{0,5}. \quad (4)$$

Більший кут нахилу у випадку ПГМБ можна пояснити більш високим значенням коефіцієнта дифузії D та/або електропровідності утворюваних плівок (див. рівняння (3)). На властивості плівок впливають такі параметри, як щільність й пористість. Те, що СПО у розчинах, що містять ПГМБ, дещо вищий, ніж у розчинах з ПГМГ, може свідчити про формування більш товстих та більш щільних плівок. Останнє узгоджується з результатами гравіметричного визначення швидкості корозії заліза в розчинах з ПГМГ й ПГМБ.

Нарешті слід зазначити, що якби на поверхні металу формувалася мономолекулярний шар речовини, подібний до адсорбційного шару, повинна була б справджуватися напівлогарифмічна залежність СПО від часу експозиції. Насправді ж при використанні похідних гуанідину в координатах СПО — $\lg t$ прямі лінії не було отримано.

Таким чином, з використанням гравіметричного методу визначення швидкості корозії, вольт-амперометрії та модифікованого методу поляризаційного опору встановлено, що похідні гуанідину ПГМГ й ПГМБ гальмують процес корозійного руйнування заліза в розчинах сірчаної кислоти. Встановлено, що інгібуючий ефект обумовлений формуванням на поверхні металу фазових шарів з малорозчинних продуктів взаємодії ПГМГ й ПГМБ з катіонами заліза, що утворюються в результаті розчинення заліза на межі розподілу метал/розчин. Особливості зміни корозійної поведінки металу в часі у присутності використаних органічних інгібіторів корозії можна інтерпретувати на основі уявлень про те, що кінетика зростання фазових шарів і, як наслідок, характер зміни швидкості корозії металу визначаються швидкістю сповільненої дифузійної стадії усередині фазового шару.

Робота виконана при підтримці гранту Президента України GP/F32.

1. *Vishnevskaya Yu. P., Tkachenko D. A., Bick M. V.* About role of metal complexes at corrosion protection of metals by organic inhibitors in acid solutions // 57-th Ann. meet. of Intern. Soc. of electrochem. S5, 27 Aug. – 01 Sept. 2006. – Edinburgh, 2006. – P. 116.
2. *Вишневіська Ю. П., Ткаченко Д. А., Савченко Ю. В., Бик М. В.* Використання процесів комплексоутворення при захисті металів від корозійного руйнування // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2008. – № 7. – С. 606–611.
3. *Ткаченко Д. А., Вишневіська Ю. П., Бик М. В., Кравченко С. А.* Новые подходы к выбору ингибиторов коррозии // Материалы науч.-техн. конф. “Ресурсо – и энергосберегающие технологии и оборудование. Экологически безопасные технологии”, 19–20 нояб. 2008 г. – Минск: Белорус. гос. технол. ун-т, 2008. – С. 205–208.
4. *Вишневіська Ю. П., Ткаченко Д. А., Позняк С. К. и др.* Коррозия металлов и катодное восстановление кислорода в присутствии органических ингибиторов // Вісн. нац. тех. ун-ту “Харківський політехнічний інститут”. – 2009. – 29. – С. 7–11.
5. *Новицкий В. С., Писчик Л. М.* Коррозионный контроль технологического оборудования. – Киев: Наук. думка, 2001. – С. 124–128.
6. *Герасименко Ю. С.* Развитие метода поляризационного сопротивления и разработка на его основе коррозионно-измерительной техники: Дис. ... д-ра техн. наук: 23.06.81. – Киев, 1981. – 383 с.
7. *Жук Н. П.* Курс коррозии и защиты металлов. – Москва: Металлургия, 1968. – 406 с.

НТУ України “Київський політехнічний інститут”

Надійшло до редакції 28.02.2011

D. A. Tkachenko, Yu. P. Vishnevskaya

Kinetics of the formation protective layers in the presence of metal corrosion inhibitors

The addition of guanidine derivatives leads to a decrease of the rate of the iron corrosive destruction. It is achieved due to the formation of a protective (barrier) layer on the iron electrode surface. Such a layer consists of slightly soluble products of the interaction of guanidine derivatives with iron cations which appear near-by the electrode/electrolyte interface. The protective layer growth obeys the diffusive kinetic laws.