

**Ю.П. ВИШНЕВСКАЯ**, НГУУ “КПИ”,  
**Д.А. ТКАЛЕНКО**, докт. хим. наук, НГУУ “КПИ”,  
**С.К. ПОЗНЯК**, канд. техн. наук, НИИФХ проблем (БГУ),  
**М.В. БЫК**, канд.хим.наук, НГУУ “КПИ”,  
**Л.С. ЦЫБУЛЬСКАЯ**, канд. физ.-мат.наук, НИИФХ проблем (БГУ)

## **КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ И КАТОДНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ КИСЛОРОДА В ПРИСУТСТВИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ИНГИБИТОРОВ**

Введення органічних сполук, що містять атоми N і S, в кислотні розчини знижує швидкість корозії міді і заліза завдяки утворенню на металевій поверхні бар'єрного шару з металоорганічних комплексів. Запропоновано метод оцінки товщини такого шару, заснований на аналізі впливу органічних речовин на граничний струм катодного відновлення розчиненого кисню.

It was shown that addition of N and S containing organic compounds to acid solutions reduces corrosion rate of copper and iron due to forming of barrier layer from metalloorganic complexes on the metal surface. The method of estimation of thickness of such layer, based on the analysis of influencing of organic substances on the limiting current of cathode reduction of the dissolved oxygen, was offered.

**Вступление.** В качестве одного из принципов, которые дают основания для подбора ингибиторов и предвидения ингибирующих свойств еще не изученных добавок, следует отметить концепцию  $\varphi$ -шкалы потенциалов [1, 2]. Такая концепция учитывает в основном электростатическое взаимодействие заряженной поверхности металла с заряженными частицами вводимого вещества. В последнее время защита металлов от коррозии часто связывается с химической адсорбцией (хемосорбцией), которая сопровождается переносом электронов некоторых атомов на незаполненные *d*-оболочки металла [3, 4]. В качестве атомов, которые рассматриваются как реакционные центры, в состав большинства органических ингибиторов входят атомы азота, серы, кислорода, фосфора. В соответствии с этой теорией ингибирующие свойства многих соединений определяются электронной плотностью на указанных атомах. Считается, что с увеличением электронной плотности на реакционном центре хемосорбционные связи между ингибитором и металлом усиливаются и поэтому усиливается тормозящий эффект ингибитора.

К интересным веществам, которые содержат одновременно O, N и S, относятся цистеин, ацетилцистеин, метионин и некоторые другие аминокисло-

ты. В виду этого они привлекают внимание как потенциальные ингибиторы коррозии. В известной нам литературе ингибирующее действие аминокислот, интерпретируется с использованием традиционных представлений: практически во всех работах предполагается, что ингибирующее действие органических веществ обусловлено их хемосорбцией или физической адсорбцией на поверхности металла в соответствии с той или иной изотермой адсорбции (Лэнгмюра, Фрумкина, Фрейндлиха, Темкина и др.).

**Цель работы и методика ее проведения.** Целью данной работы является обоснование гипотезы о том, что вводимые в качестве ингибиторов органические соединения способствуют снижению скорости коррозии за счет формирования на поверхности металлов фазовых металлоорганических соединений (3D-слоев). Первые представления по этому вопросу нами были сформулированы при исследовании коррозионного поведения железа в кислых растворах [5]. Для доказательства таких представлений в дальнейшем проводились электрохимические и коррозионные исследования на медном электроде в тех же средах. При этом использовалось то обстоятельство, что стационарный потенциал меди имеет намного более положительное значение по сравнению с железом. Благодаря этому в интервале потенциалов, ограниченном процессами катодного выделения водорода и анодного растворения меди, удавалось наблюдать формирование и электрохимическое превращение фазовых слоев, составленных из металлоорганических комплексов меди. В данной работе использовался аналогичный прием – железный электрод был заменен на медный электрод. Это позволило наблюдать за изменением скорости катодного восстановления растворенного кислорода после введения в раствор различных количеств ингибитора. В качестве органической добавки использовался цистеин.

Методика проведения коррозионных и электрохимических исследований в основном описана нами в работе [5]. Особенностью этой работы есть то, что потенциодинамические поляризационные кривые начинали снимать от коррозионного потенциала в катодном направлении (потенциал изменяли в направлении более отрицательных значений).

**Результаты и их обсуждение.** На катодных поляризационных кривых для меди, полученных в отсутствие цистеина, в области потенциалов  $(+0,25) \div (-0,25)$  В отн. с.в.э. обнаруживается четкая волна катодного восста-

новления растворенного кислорода. Поскольку восстановление протекает в диффузионном режиме, на основной части катодной волны регистрируется предельный ток. Предельный ток, наблюдаемый в чистом растворе кислоты, определяется скоростью диффузии растворенного кислорода через диффузионный слой электролита. Об этом свидетельствует его типичная для такого процесса величина  $10^{-4,5}$  А/см<sup>2</sup>. В присутствии цистеина на начальном участке кривой также обнаруживается предельный ток, но величина этого тока значительно ниже, чем в чистом растворе серной кислоты. Если бы катодное восстановление кислорода проходило в кинетическом режиме, снижение его скорости после введения органических добавок можно было бы объяснить мономолекулярной адсорбцией органического вещества на активных центрах и их частичной деактивацией. Но, как известно, в рассмотренных случаях скорость процесса определяется транспортной стадией (диффузией кислорода из объема электролита). Снижение же количества активных центров на поверхности в этом случае не может существенно повлиять на величину предельного диффузионного тока, поскольку при этом должен проявляться эффект «бокового подвода» деполяризатора [6]. Действительно, если бы в результате адсорбции на поверхности металла образовывалось большое количество мелких деактивированных участков или мономолекулярная сетка из органических молекул, толщина этих образований была бы намного меньше, чем толщина диффузионного слоя, и введение цистеина не повлияло бы на величину предельного тока [6]. Поэтому можно утверждать, что в рассматриваемом случае образуется не мономолекулярный слой, а относительно толстый фазовый слой, толщина которого соизмерима с толщиной диффузионного слоя.

Для оценки толщины фазового слоя использована схема, которая отображает ситуацию вблизи поверхности электрода в чистом растворе кислоты и в присутствии ингибитора. Из баланса потоков кислорода в пленке и в приэлектродном слое электролита с учетом того, что предельный ток после введения аминокислоты снижается в 4 раза, получено соотношение  $L = 3 \frac{D_T}{D_p}$ , в

котором:  $L$  – толщина пленки, а  $D_T$  и  $D_p$  – коэффициенты диффузии кислорода в пленке и в электролите соответственно. Если принять  $D_T = 10^{-8}$  см<sup>2</sup>/с, то из этого соотношения получим  $L$  на уровне 0,3 мкм, то есть 300 нанометров или 3000 ангстрем. При  $D_T = 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с толщина слоя составляет 30 000 ангстрем. Такие величины намного превышают диаметр органических молекул.

Отсюда следует, что ингибирующий эффект связан с образованием фазовых многомолекулярных слоев. Слои такой толщины легко обнаруживаются экспериментально, например, с использованием сканирующего электронного микроскопа. Иногда они могут наблюдаться даже визуально.

**Выводы.** Таким образом, результаты изучения влияния аминокислот и ряда других серосодержащих соединений на предельный ток восстановления кислорода подтверждают концепцию авторов о том, что во многих случаях тормозящий эффект используемых ингибиторов обусловлен образованием малорастворимых комплексов этих веществ с катионами растворяющегося металла [5, 7]. Согласно предложенной концепции, введенные вещества выполняют роль лигандов, которые связывают в комплекс катионы, образующиеся вблизи поверхности электрода в результате ионизации. Такая концепция имеет прогнозирующие свойства. Действительно, при наличии информации о константах стабильности вероятных в данной системе комплексов и их растворимости она позволяет определять, может ли рассмотренное вещество выполнять роль ингибитора коррозии данного металла.

Важно подчеркнуть, что, согласно предложенной авторами концепции, в образовании защитных слоев принимают участие не сами металлы [2 – 4], а их катионы, появляющиеся вблизи электрода [5, 7]. Это принципиальное отличие разрабатываемой модели от общепринятых представлений. Оно позволяет эффективно и обоснованно использовать при подборе ингибиторов коррозии концепцию Пирсона (принцип мягких и жестких кислот и оснований), которая широко используется в химии координационных соединений при прогнозировании вероятности образования и стабильности металлоорганических комплексов [8]. Это замечание является уместным потому, что в коррозионной литературе, используя принцип МЖКО, за кислоты и основания принимают не катионы металлов, а сами металлы [2 – 4, 9]. На основе таких недостаточно обоснованных подходов делаются даже попытки разделить металлы на жесткие и мягкие кислоты.

**Список литературы:** 1. Антропов Л. И. Ингибиторы коррозии металлов / Антропов Л. И., Макушин Е. М., Панасенко В. Ф. – К. : Техника, 1981. – 181 с. 2. Антропов Л. И. Теоретическая электрохимия / Л. И. Антропов. – М. : Высшая школа, 1984. – 518 с. 3. Гуменюк О. Л. Дис. канд. хім. наук. 2006 р. 4. Решетников С. М. Кинетические модели анодного растворения металлов / С. М. Решетников, М. В. Рылкина // Защита металлов. – 2001. – Т. 37, № 5. – С. 517 – 520. 5. Ткаленко Д. А., Савченко Ю. В., Вишневецька Ю. П. Про вплив процесів комплексоутворення на корозійну поведінку металів в кислих середовищах / Д. А. Ткаленко, Ю. В. Савченко, Ю. П. Вишневецька //

Вісник НТУ „ХПІ”. – 2008. – № 16. – С. 26 – 30. **6.** Жук Н.П. Курс коррозии и защиты металлов / Н. П. Жук. – М. : Metallurgy, 1968. – 406 с. **7.** Вишневська Ю. П., Нижник Т. Ю., Ткаленко Д. А., Астрелін І. М. // Доп. Академії наук України. – 2008. – № 8. – С. 121 – 125. **8.** Гарновский А. Д. Жестко-мягкие взаимодействия в координационной химии / А. Д. Гарновский, А. П. Садименко, О. А. Осипов, Г. В. Цинцадзе. – Ростов на Дону : Рост, 1986. – 272 с. **9.** Кузнецов Ю. И., Подгорнова Л. П. // Коррозия и защита от коррозии. – 1989. – № 15. – С.132 – 184.

Поступила в редколлегию 15.04.09

УДК 541.138

**Ю.П. ВИШНЕВСКАЯ, Д.А. ТКАЛЕНКО**, докт. хим. наук,  
**М.В. БЫК**, канд. хим. наук, **О.В. САПКИН**, НТУУ “КПИ”

## **ВЛИЯНИЕ ГАЛОГЕНИДНЫХ ИОНОВ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ЖЕЛЕЗА В КИСЛЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ**

Запропонована і проаналізована нова модель, що пояснює інгібіторний вплив іонів йодиду та броміду на корозію заліза та міді в кислих розчинах електролітів. Показано, що вплив вказаних іонів підвищується у міру збільшення їх концентрації в електроліті. Використано уявлення про утворення на поверхні металів неорганічних комплексних сполук, що вміщують атоми кисню, галогену та металу, що піддається корозії.

New model explaining inhibitive influence of bromide and iodide ions on iron corrosion in acid electrolyte solutions was offered and analyzed. It is shown that the indicated ions reduce corrosion rate due to forming of polymeric complex compounds on metal surface. A supposition is used about the formation on the metals surface of inorganic complex compounds, which contain the atoms of oxygen, halogen and corroding metal.

**Вступление.** В отношении такой хорошо исследованной системы, как железо-водный раствор, имеется ряд вопросов, которые нельзя считать окончательно выясненными. Это было продемонстрировано, например, в нашей недавней работе, в которой показано, что поверхность железа в кислых растворах в действительности находится в частично запассивированном состоянии. Только недавно было показано, что так называемое химическое раство-