

кських електролітах / [М.В. Ведь, М.Д. Сахненко, І.Ю. Єрмоленко, М.С. Панкратьєва] // Вісник НТУ "ХП". – 2009. – № 21. – С.37 – 42. 5. Ведь М.В. Каталітичні та захисні покриття сплавами і складними оксидами: електрохімічний синтез, прогнозування властивостей : монографія / М.В. Ведь, М.Д. Сахненко. – Харків: НТУ "ХП", 2010. – 280 с.

Надійшла до редколегії 15.05.10

УДК 541.138:620.193

Д.А. ТКАЛЕНКО, докт. хім. наук, НТУУ «КПІ», м. Київ

Ю.П. ВИШНЕВСЬКА, НТУУ «КПІ», м. Київ

М.В. БИК, канд. хім. наук, НТУУ «КПІ», м. Київ,

М.Д. ТКАЛЕНКО, канд. хім. наук, НТУУ «КПІ», м. Київ

ФАЗОВІ ЗАХИСНІ ШАРИ НА МЕТАЛАХ У ПРИСУТНОСТІ ПОХІДНИХ ГУАНІДИНУ

З використанням гравіметричного методу визначення швидкості корозії, вольтамперометрії та модифікованого методу поляризаційного опору встановлено, що похідні гуанідину ПГМГ і ПГМБ суттєво знижують швидкість корозії сталі в розчинах сірчаної кислоти. Гальмівний ефект обумовлений формуванням на поверхні металу фазових шарів з малорозчинних продуктів взаємодії ПГМГ і ПГМБ з катіонами заліза, що утворюються на межі розподілу метал/розчин. Особливості зміни корозійної поведінки металу в часі у присутності ПГМГ і ПГМБ визначаються сповільненою дифузійною стадією у фазовому шарі.

С использованием гравиметрического метода определения скорости коррозии, вольтамперометрии и модифицированного метода поляризационного сопротивления установлено, что производные гуанида ПГМГ и ПГМБ существенно снижают скорость коррозии стали в растворах серной кислоты. Эффект торможения обусловлен формированием на поверхности металла фазовых слоев с малорастворимых продуктов взаимодействия ПГМГ и ПГМБ с катионами железа, которые образуются на границы раздела металл/раствор. Особенности изменения коррозионного поведения металла во времени в присутствии ПГМГ и ПГМБ определяются замедленной диффузионной стадией в фазовом слое.

The steel corrosion in sulphuric acid solutions with addition of guanidine derivatives (polyhexamethyleneguanidine and polyhexamethylenebiguanidine) was studied with mass loss, voltammetric methods and modified method of polarization resistance. It has been shown that guanidine derivatives considerable reduce corrosion rate. A protective effect caused by layer of slightly soluble product formation, which formed at metal ions and guanidine derivatives interaction. The corrosion behavior of studied process can be explained by limiting diffusion stage of layer growth.

Ефект гальмування корозійних процесів, що спостерігається після введення органічних інгібіторів, може бути обумовлений формуванням на поверхні металу фазових захисних 3D-шарів [1, 2].

Нами було показано, що такі шари складаються з малорозчинних комплексів органічних інгібіторів з катіонами кородуючого металу і виконують роль дифузійних бар'єрів [1 – 3].

Це підтверджується зниженням граничного струму відновлення кисню на досліджуваних металах [4].

Зображення, отримані методами растрової електронної (SEM) та атомно-силової мікроскопії (AFM), також підтверджують наявність фазових шарів на поверхні металу, що захищається.

В даній роботі досліджується вплив похідних гуанідину – полігексаметиленгуанідину (ПГМГ) та полігексаметиленбігуанідину (ПГМБ) на швидкість корозії заліза у розчинах сірчаної кислоти.

Вибір ПГМГ і ПГМБ базувався на уявленнях про роль комплексоутворення при захисті металів від корозії і був зумовлений здатністю цих речовин утворювати малорозчинні металоорганічні комплекси з катіонами важких і перехідних металів [5].

Якісний аналіз впливу добавок ПГМГ та ПГМБ показав, що на відміну від контрольних зразків, що знаходилися у чистому 0,5 М розчині H_2SO_4 і через 168 годин були уражені нерівномірною корозією, зразки, що витримувалися у розчинах з ПГМГ та ПГМБ, не мали видимих ознак корозії та зберегли металевий блиск.

Результати гравіметричних досліджень показали, що величина ступеня захисту Z при концентрації інгібіторів 5 г/л досягає значень 83 % і 95 % відповідно.

Аналіз вольт-амперних кривих показав, що ПГМГ і ПГМБ впливають як на анодний, так і на катодний процеси на залізних електродах.

Це може свідчити про те, що досліджені інгібітори не змінюють механізм парціальних процесів, а тільки приводять до блокування активної поверхні металу. Дещо більше зниження парціальних струмів спостерігається у разі ПГМБ.

Характерно, що у розглянутих випадках проявляється «ефект післядії», тобто, утворений фазовий шар може захищати метал в розчинах, що не містять інгібітор протягом певного часу.

Така поведінка є додатковим свідченням утворення на поверхні фазових

захисних шарів з продуктів взаємодії інгібіторів з катіонами металу.

Кінетику росту захисного шару досліджували з використанням методу поляризаційного опору (ПО), основи якого були розроблені в роботах [6, 7].

На відміну від традиційної еквівалентної схеми [6] при аналізі характеру зміни ПО у часі використовували схему, що включала і омичний опір утворених на поверхні металу фазових шарів.

Встановлено, що при контакті залізних зразків з розчинами, що містять ПГМГ і ПГМБ, величина ПО з часом збільшується за параболічним законом на декілька порядків.

Ми припустили, що вимірювана величина включає не тільки опір переносу заряду R_p , але і омичний опір плівок R_f , що формуються на поверхні двох металевих електродів електрохімічно [6, 7].

Вимірювану величину ПО позначали як $R_p + R_f$, а приріст цієї величини в часі відносили, в основному, за рахунок зміни параметрів і властивостей поверхневих плівок.

Таким чином, зростання загального поляризаційного опору в часі нами вперше пов'язано з ростом захисного фазового шару (3D-шару).

Плівка, сформована з продуктів взаємодії інгібітору з катіонами кородуючого металу, може відігравати роль дифузійного бар'єру і активного омичного опору.

У випадку, коли плівка формується з неелектропровідного матеріалу її опір визначається іонною провідністю електроліту в порах плівки.

При збільшенні товщини плівки росте її опір і при цьому, збільшується сумарний поляризаційний опір $R_p + R_f$ електрохімічної системи в цілому.

Таким чином, при $R_p + R_f \gg R_p$ характер зміни $R_p + R_f$ в часі у першому наближенні дає уявлення про кінетику росту захисної плівки і, відповідно, про кінетику зміни швидкості корозії металів.

Характер зміни $R_p + R_f$ в часі дозволяє зробити висновки як щодо властивостей плівки (її щільність, проникність), так і про природу лімітуючої стадії, що визначає швидкість її росту (рисунок).

У випадках, коли на поверхні металу формується досить щільна плівка, характер наростання її товщини у часі описується параболічним законом росту [8], який можна представити виразом:

$$h^2 = k \cdot t = (2 \cdot D \cdot C) \cdot t, \quad (1)$$

де D і C – коефіцієнт дифузії і концентрація частинок, що беруть участь в

процесі росту плівки.

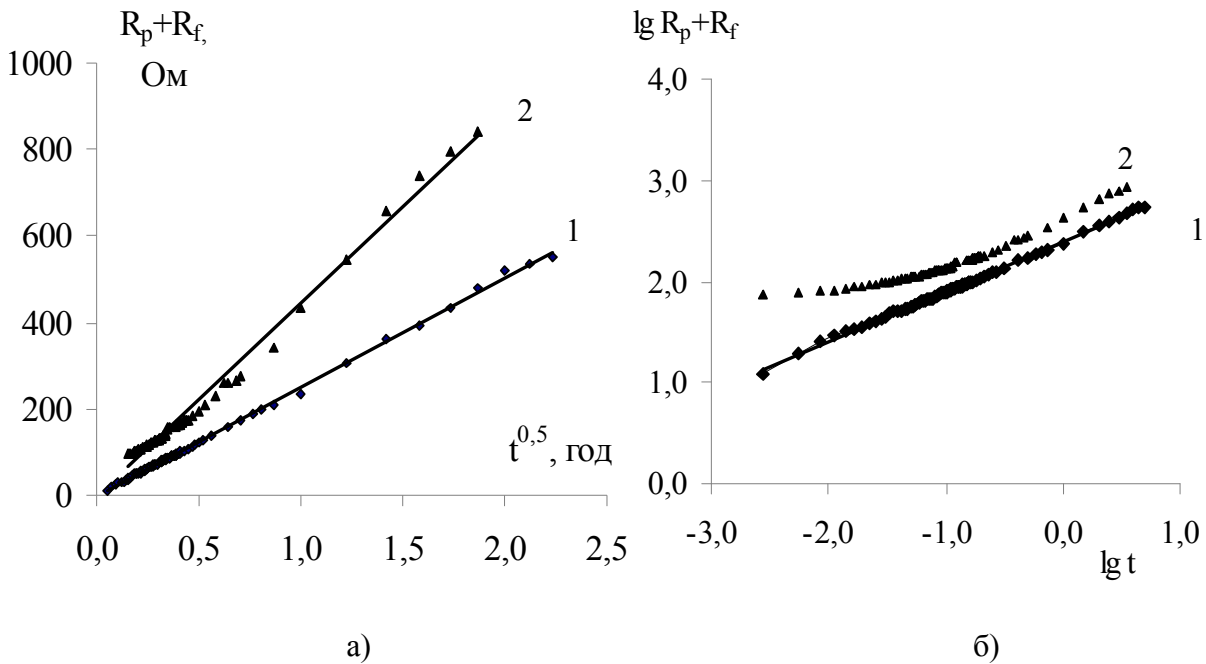


Рисунок – Зміна поляризаційного опору в часі в розчинах:
 1 – 0,5 М H₂SO₄ + 5 г/л ПГМГ, 2 – 0,5 М H₂SO₄ + 5 г/л ПГМБ у координатах:
 а) $(R_p + R_f) - t^{0,5}$, б) $\lg(R_p + R_f) - \lg t$

У першому наближенні можна допустити, що величина $R_p + R_f$ лінійно пов'язана з товщиною плівки. У такому разі, за параболічним законом повинен змінюватися з часом і поляризаційний опір $R_p + R_f$.

Справедливість співвідношення:

$$R_p + R_f = (2 \cdot D \cdot C)^{0,5} \cdot \rho \cdot t^{0,5} \quad (2)$$

підтверджується даними, наведеними на рисунку, де ρ – питомий опір плівки.

Представлення результатів у координатах $\lg(R_p + R_f) - \lg t$ дозволяє уточнити показник степеня в рівнянні (2).

Нахил кривих в цих координатах близький до $n=0,5$; що узгоджується з рівнянням (3):

$$\lg h = \lg K + 0,5 \lg t = 0,5 \lg(2 \cdot D \cdot C) + 0,5 \lg t \quad (3)$$

для чисто дифузійного режиму росту плівки [8]. Зміна поляризаційного опору в часі, представлена у координатах $R_p + R_f - t^{0,5}$ описується лінійною залежністю.

Таким чином, ця залежність підпорядковується рівнянням, що були виведені нами на основі використання законів масопереносу з дифузійним контролем.

Висновки.

З використанням гравіметричного методу визначення швидкості корозії, вольтамперометрії та модифікованого методу поляризаційного опору встановлено, що гальмівний ефект ПГМГ і ПГМБ обумовлений формуванням на поверхні металу фазових шарів з малорозчинних продуктів взаємодії ПГМГ і ПГМБ з катіонами заліза.

Особливості зміни корозійної поведінки металу в часі у присутності використаних інгібіторів можна інтерпретувати на основі уявлень про те, що кінетика росту фазових шарів і, отже, характер зміни швидкості корозії металу визначаються швидкістю сповільненої дифузійною стадії у фазовому шарі.

Запропонований критерій доцільно використовувати при підборі та визначенні механізму гальмівної дії інгібіторів корозії металів.

Список літератури: 1. *Vishnevskaya Yu. P.* About role of metalocomplexes in corrosion protection of metals by organic inhibitors in acid solutions / *Yu. P. Vishnevskaya, D.A. Tkachenko, M.V. Bick* // 57-th Annual meeting of Internat. Soc. of electrochemistry. – 2006. – S. 5. – P. 116. 2. *Вишневецька Ю.П.* Використання процесів комплексоутворення при захисті металів від корозійного руйнування / [Ю.П. Вишневецька, Д.А. Ткаченко, Ю.В. Савченко, М.В. Бик] // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2008. – № 7. – С. 606 – 611. 3. *Ткаченко Д.А.* Новые подходы к выбору ингибиторов коррозии / [Д.А. Ткаченко, Ю.П. Вишневецька, М.В. Бик, С.О. Кравченко] // Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование. Экологически безопасные технологии: материалы научно-техн. конференции, 19-20 ноября 2008 г. – Минск, 2008. – С. 205 – 208. 4. *Вишневецька Ю.П.* Коррозия металлов и катодное восстановление кислорода в присутствии органических ингибиторов / [Ю.П. Вишневецька, Д.А. Ткаченко, С.К. Позняк и др.] // Вісник НТУ «ХП». – 2009. – № 29. – С. 7 – 11. 5. *Нижник Т.Ю.* Извлечение ионов тяжелых металлов из водных растворов с использованием азотсодержащего полимерного реагента: дис. ... канд. техн. наук / *Т.Ю. Нижник*. – К., 2007. 6. *Новицкий В.С.* Коррозионный контроль технологического оборудования / *В.С. Новицкий, Л.М. Писчик*. – К.: Наукова думка, 2001. – С. 124 – 128. 7. *Герасименко Ю.С.* Развитие метода поляризационного сопротивления и разработка на его основе коррозионно-измерительной техники: дис. ... докт. техн. наук: 23.06.81. – К., 1981. – 383 с. 8. *Жук Н.П.* Курс коррозии и защиты металлов / *Н.П. Жук*. – М.: Металлургия, 1968. – 406 с.

Надійшла до редколегії 30.05.10