

УДК 620.197

ЗМІНА ПОЛЯРИЗАЦІЙНОГО ОПОРУ ПІД ЧАС ФОРМУВАННЯ ЗАХИСНИХ ФАЗОВИХ ШАРІВ ЗА УЧАСТІ ОРГАНІЧНИХ ЛІГАНДІВ

Д. А. ТКАЛЕНКО, Ю. П. ВИШНЕВСЬКА,
Ю. С. ГЕРАСИМЕНКО, І. Ф. ХІРХ-ЯЛАН

Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут"

Встановлено основні кінетичні закономірності формування захисних металоорганічних плівок у кислих середовищах за присутності комплексоутворювальних інгібіторів корозії. Запропоновано еквівалентну схему межі розподілу метал/електроліт, яка враховує поляризаційний опір дифузії фазового шару та призначена для аналізу динаміки його росту в часі під час формування захисних шарів за участі таких інгібіторів. Показано, що товщина і захисні властивості плівки збільшуються у часі за параболічним законом і підпорядковуються законам дифузійної кінетики.

Ключові слова: корозія, комплексоутворювальні інгібітори, фазові шари.

Сучасні методи корозійного моніторингу, діагностики і контролю дають змогу значно підвищити ефективність комплексних заходів протикорозійного захисту, знизити частоту виходу обладнання з ладу та попередити виникнення аварійних ситуацій. Однак достовірність результатів корозійного моніторингу при застосуванні інгібіторів корозії визначається точністю моделей, які відображають перебіг процесів у досліджуваній системі і покладені в основу контрольно-виміральної апаратури та методів обробки одержаних результатів. Класичні підходи до аналізу впливу інгібіторів на кінетику електродних процесів базуються на домінуючих уявленнях про адсорбційну природу захисної дії інгібіторів корозії та передбачають розрахунок ізотерм і енергій адсорбції, необхідних для визначення її типу [1, 2]. Водночас експериментально доведено, що зниження швидкості корозійного руйнування сталі за присутності амінокислот, похідних гуанідину та ряду інших лігандів обумовлене формуванням на її поверхні фазових шарів малорозчинних комплексних сполук інгібітора з катіонами кородуючого металу [3–5].

Таким чином, дослідження динаміки формування фазових металоорганічних шарів за участі органічних лігандів та формалізація виявлених закономірностей у вигляді узагальненої моделі дасть змогу значно підвищити точність та репрезентативність результатів корозійного моніторингу в таких системах.

Методика експерименту. Метод поляризаційного опору (ПО) широко застосовують для вирішення задач корозійного моніторингу, оскільки в багатьох випадках спостерігають обернено пропорційну залежність між ПО та швидкістю корозії. Визначаючи ПО за двохелектродною схемою, використовують електрохімічний перетворювач (давач), який складається з двох однакових електродів, жорстко закріплених один відносно одного. Еквівалентну електричну схему такої електрохімічної системи подають як поєднання опору R_p і відповідної поляризаційної ємності C_p та омичного опору електроліту R_s .

Для визначення поляризаційного опору використовували прилад P5126, який вимірює і автоматично компенсує омичний опір електроліту та пасивувальних плі-

вок, які можуть утворюватись на поверхні, що дає можливість виділити у чистому вигляді поляризаційний опір корозійної системи [6].

Раніше встановили [5, 7], що зі збільшенням часу експозиції зразків у заінгібованих розчинах, ступінь захисту зростає. Отже, формування фазової плівки супроводжується збільшенням її товщини та опірності, а застосування методу поляризаційного опору дає змогу одержати миттєві значення швидкості корозії, необхідні для аналізу динаміки формування захисних шарів.

Нижче проаналізували динаміку зміни поляризаційного опору у часі за допомогою математичного моделювання із залученням законів і основних кількісних співвідношень, що характеризують ріст фазових плівок на поверхні металів [4, 8, 9].

Формували металоорганічні шари *in situ* на поверхні зразків сталі марок 08кп та Ст.20 в 0,5 М розчинах H_2SO_4 з додаванням органічних лігандів: цистеїну, ацетилцистеїну (АЦЦ), метіоніну (МТІ), полігексаметиленгуанідину (ПГМГ) та полігексаметиленбігуанідину (ПГМБ).

Сумарний поляризаційний опір використовували як параметр, безпосередньо пов'язаний з товщиною плівки.

Результати та їх обговорення. Аналіз динаміки росту ПО у часі за присутності амінокислот та похідних гуанідину (рис. 1) показав, що збільшення часу експозиції зразків у заінгібованих розчинах призводить до значного підвищення ПО. Такий характер зміни ПО впродовж тривалого часу не можна пояснити явищами фізичної (електростатичної) адсорбції або хемосорбції через швидкість протікання цих процесів.

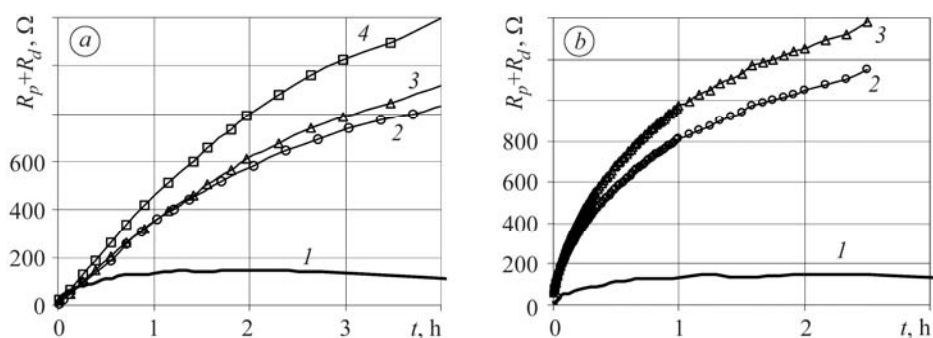


Рис. 1. Залежність сумарного поляризаційного опору сталевго електрода від тривалості контакту: *a*: 1 – 0,5 М H_2SO_4 ; 2 – 0,5 М H_2SO_4 + 5 г/л МТІ; 3 – 0,5 М H_2SO_4 + 5 г/л цистеїну; 4 – 0,5 М H_2SO_4 + 5 г/л АЦЦ; *b*: 1 – 0,5 М H_2SO_4 ; 2 – 0,5 М H_2SO_4 + 5 г/л ПГМГ; 3 – 0,5 М H_2SO_4 + 5 г/л ПГМБ.

Fig. 1. Dependence of the total polarization resistance of steel electrode on the contact time: *a*: 1 – 0.5 М H_2SO_4 ; 2 – 0.5 М H_2SO_4 + 5 g/l MTN; 3 – 0.5 М H_2SO_4 + 5 g/l cysteine; 4 – 0.5 М H_2SO_4 + 5 g/l ACC; *b*: 1 – 0.5 М H_2SO_4 ; 2 – 0.5 М H_2SO_4 + 5 g/l PHMH; 3 – 0.5 М H_2SO_4 + 5 g/l PHMB.

Раніше експериментально довели [4, 5, 10, 11], що за присутності лігандів на поверхні металу формується захисна фазова плівка з продуктів взаємодії інгібітора з катіонами кородуючого металу, яка може відігравати роль дифузійного бар'єру. Коли плівка формується з неелектропровідного матеріалу, її опір визначається іонною провідністю електроліту в порах плівки. Отже, вимірювана приладом величина включає не лише опір переходу R_p , але й опір дифузії R_d , який за цих умов буде визначатися дифузійним опором плівки. Тому вимірювану величину в подальшому називатимемо сумарним поляризаційним опором (СПО) і позначатимемо як $R_p + R_d$, а її приріст в часі відноситимемо, в основному, за рахунок зміни параметрів та властивостей сформованих плівок.

Зі збільшенням товщини плівки росте її опір і при цьому підвищується сумарний поляризаційний опір $R_p + R_d$ електрохімічної системи в цілому. Таким чином, за умови $R_p + R_d \gg R_p$ характер зміни $R_p + R_d$ в часі у першому наближенні відображає кінетику росту захисної плівки. Отже, аналіз характеру зміни в часі $R_p + R_d$, дає змогу зробити низку висновків як щодо властивостей плівки (її щільності, проникності), так і про природу лімітуючої стадії, що визначає швидкість її росту.

Враховуючи вищезазначене, запропонували еквівалентну схему електрохімічної системи, яка, окрім опору переносу заряду R_p і ємності подвійного електричного шару C_{dl} , включає опір дифузії R_d і ємність C_d захисного шару та призначена для аналізу динаміки росту поляризаційного опору в часі під час формування фазових металоорганічних шарів за участі органічних лігандів (рис. 2).

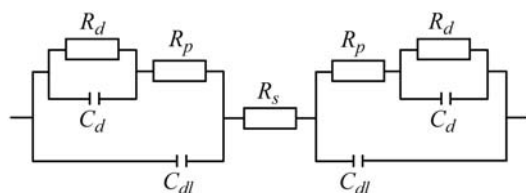


Рис. 2. Еквівалентна схема електрохімічної системи за присутності в електроліті комплексоутворювальних інгібіторів.

Fig. 2. Equivalent circuit model for electrochemical system with complexing type inhibitors.

Відомо [8, 9], що процес росту поруватої та рихлої плівки, яка утворюється, наприклад, під час окислення деяких металів в атмосфері кисню, описують співвідношенням

$$h = k \cdot t, \quad (1)$$

в якому h – товщина плівки; t – час; k – постійний коефіцієнт.

З рівняння (1) випливає, що між товщиною плівки h та часом t існує лінійна залежність. Ріст плівки при цьому не супроводжується самогальмівними процесами, а плівка не має захисних властивостей.

За формування на поверхні металу досить щільної плівки, характер наростання її товщини описується параболічним законом росту [8, 9], який можна подати виразом:

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

де D і C – відповідно коефіцієнт дифузії та концентрація частинок, що беруть участь у процесі росту плівки.

У першому наближенні можна припустити, що величина $R_p + R_d$ лінійно пов'язана з товщиною плівки. У такому випадку за параболічним законом має змінюватись з часом і поляризаційний опір електрохімічної системи. Встановлено, що у розглянутих випадках характер зміни $R_p + R_d$ у часі підпорядковується параболічному закону і відповідно описується рівнянням

$$R_p + R_d = (2 \cdot D \cdot C)^{0,5} \cdot \rho \cdot t^{0,5}, \quad (3)$$

де ρ – ефективний питомий опір шару.

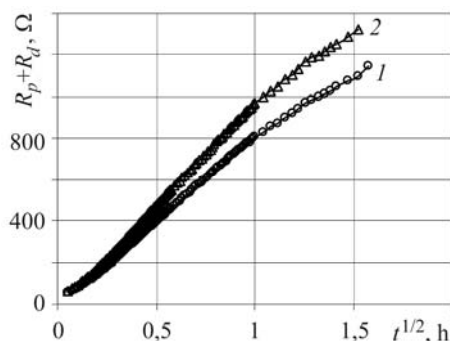
Графічне зображення параболічної залежності СПО від часу у координатах $R_p + R_d - t^{1/2}$ для ПГМГ і ПГМБ наведено на рис. 3. Як бачимо, у цих координатах параболічна залежність відображається прямими лініями. Показано [4, 8–11], що така параболічна залежність характерна для випадків, коли швидкість росту плівки обмежується швидкістю дифузії в ній реагентів або продуктів реакції.

Це дає підстави вважати, що в досліджених системах плівка росте в режимі з дифузійним контролем. Враховуючи низьку швидкість протікання дифузійних процесів у твердій фазі, товщина плівки, а отже, і поляризаційний опір з часом

повільно збільшуються і досягають свого граничного значення через декілька годин [10]. Таким чином, поляризаційний опір i , відповідно, швидкість корозії змінюються впродовж тривалого часу за параболічним законом, що вказує на наявність уповільненої дифузійної стадії.

Рис. 3. Залежність сумарного поляризаційного опору від часу для сталевго електрода в розчинах:
1 – 0,5 М H_2SO_4 + 5 г/л ПГМГ;
2 – 0,5 М H_2SO_4 + 5 г/л ПГМБ.

Fig. 3. Dependence of the total polarization resistance on the exposure time for steel electrode in solutions:
1 – 0.5 M H_2SO_4 + 5 g/l PHMH;
2 – 0.5 M H_2SO_4 + 5 g/l PHMB.



Слід відзначити, що згідно з адсорбційною теорією інгібування, дифузійні обмеження у мономолекулярному шарі виключені повністю (окрім ефекту Лошкарьова, за якого спостерігається селективна проникність моношару). Водночас наближено розрахували інтенсивність дифузійного потоку інгібітора, щоб виключити можливість тривалого формування моношару за рахунок уповільненого надходження інгібітора до поверхні металу з об'єму електроліту.

Відповідно до першого закону Фіка, за концентрації ліганду 10^{-3} М/л, коефіцієнта дифузії інгібітора $\approx 10^{-5}$ cm^2/s та товщини дифузійного шару $\delta = 10^{-2}$ см [12], потік інгібітора до 1 cm^2 поверхні електрода становить $\Pi = D \cdot C / \delta = 10^9$ м/с. За такої швидкості доставки інгібітора і товщини шару ≈ 10 нм, що враховує геометричні параметри та конформацію молекул досліджених полімерних лігандів, час необхідний для утворення моношару становить ≈ 10 с.

Отже, дифузійний контроль під час формування захисного шару не пов'язаний з уповільненим надходженням інгібітора до поверхні металу з об'єму електроліту.

Аналіз експериментальних даних у координатах $R_p + R_d - t^{1/2}$ показує, що з підвищенням концентрації інгібітора нахил кривих збільшується відповідно до рівняння

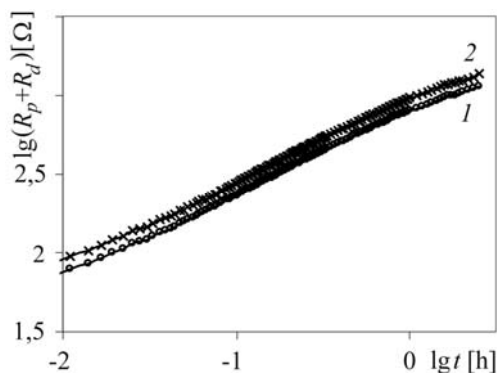
$$h = (2 \cdot D \cdot C)^{0,5} \cdot t^{0,5}, \quad (4)$$

що доводить його справедливості та вказує на уповільнену дифузійну стадію в товщі захисного шару.

Нахил кривих в координатах $\lg(R_p + R_d) - \lg t$ (рис. 4) дає змогу уточнити показник степеня в рівнянні (4).

Рис. 4. Залежність поляризаційного опору сталевго електрода від тривалості контакту з 0,5 М розчином H_2SO_4 , що містить 5 г/л інгібітора, в білогарифмічних координатах:
1 – 0,5 М H_2SO_4 + 5 г/л ПГМГ;
2 – 0,5 М H_2SO_4 + 5 г/л ПГМБ.

Fig. 4. Dependence of the polarization resistance on the exposure time in bi-logarithmic coordinates in solutions:
1 – 0.5 M H_2SO_4 + 5 g/l PHMH;
2 – 0.5 M H_2SO_4 + 5 g/l PHMB.



Як бачимо, експериментальні дані для похідних гуанідину в білогарифмічних координатах відображаються прямими лініями з нахилом $n = 0,51$, який близький до показника степеня, що відповідає рівнянню для чисто дифузійного режиму росту плівки ($n = 0,5$)

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

Щоб обґрунтувати одержані співвідношення, також дослідили вплив концентрації лігандів на характер зміни сумарного поляризаційного опору. Встановили, що зі збільшенням концентрації метіоніну в інтервалі від 0,5 до 5 г/л зростає поляризаційний опір, а нахил кривих в координатах $\lg(R_p + R_d) - \lg t$ практично не змінюється (рис. 5).

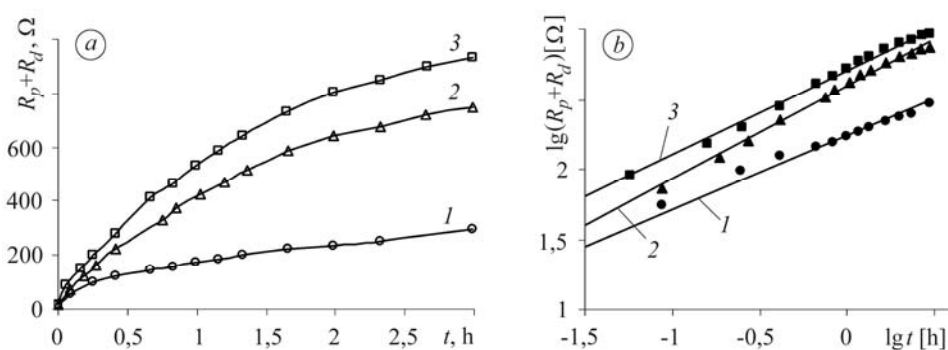


Рис. 5. Залежність поляризаційного опору сталевго електрода від тривалості контакту з 0,5 М розчином H_2SO_4 у присутності метіоніну в прямих (а) та білогарифмічних координатах (б): 1 – 0,5 г/л МТІ; 2 – 2 г/л МТІ; 3 – 5 г/л МТІ.

Fig. 5. Dependence of the polarization resistance of steel electrode on the exposure time in direct (a) and bi-logarithmic coordinates (b) in solutions: 1 – 0.5 M H_2SO_4 + 0.5 g/l MTI; 2 – 0.5 M H_2SO_4 + 2 g/l MTI; 3 – 0.5 M H_2SO_4 + 5 g/l MTI.

Аналіз рівняння (5) показує, що за формування плівки в режимі з чисто дифузійним контролем, з підвищенням концентрації графік функції в координатах $\lg(R_p + R_d) - \lg t$ зміщується паралельно, відтворюючи на осі ординат величину $\lg(2 \cdot D \cdot C)^{0,5}$, що відповідає новій концентрації.

З підвищенням концентрації похідних гуанідину нахил кривих в координатах $\lg(R_p + R_d) - \lg t$ також зберігається, а отже, у досліджених системах збільшення концентрації лігандів не призводить до зміни механізму росту захисної плівки.

Таким чином, використовуючи метод поляризаційного опору, дослідили кінетику формування фазових металоорганічних шарів за участі органічних лігандів та показали справедливість застосування запропонованих узагальнених моделей для аналізу динаміки росту захисних шарів у досліджених системах.

ВИСНОВКИ

Дослідження динаміки росту фазових шарів зі застосуванням методів поляризаційного опору та математичного моделювання дали змогу встановити основні кінетичні закономірності формування захисних металоорганічних плівок у кислих середовищах за присутності комплексоутворювальних інгібіторів корозії.

Запропоновано еквівалентну схему межі розподілу метал/електроліт, яка враховує поляризаційний опір дифузії фазового шару та призначена для аналізу динаміки його росту в часі під час формування захисних шарів за участі комплексоутворювальних інгібіторів.

Показано, що товщина і захисні властивості плівки збільшуються у часі за параболічним законом і підпорядковуються законам дифузійної кінетики. Вияв-

лені закономірності та одержані співвідношення дають змогу підвищити репрезентативність результатів корозійного моніторингу технологічних середовищ шляхом удосконалення контрольно-вимірювального обладнання, методів обробки одержаних даних та їх параметризації з використанням уточнених моделей.

РЕЗЮМЕ. Установлено основные кинетические закономерности формирования защитных металлоорганических пленок в кислых средах в присутствии комплексообразующих ингибиторов коррозии. Предложена эквивалентная схема границы раздела металл/электролит, которая учитывает поляризационное сопротивление диффузии фазового слоя и предназначена для анализа динамики его роста во времени при формировании защитных слоев при участии таких ингибиторов. Показано, что толщина и защитные свойства пленки растут во времени согласно параболическому закону и подчиняются законам диффузионной кинетики.

SUMMARY. The main regularities of the formation of protective metal organic films in acid solution in the presence of complexing corrosion inhibitors were established. The equivalent chart of the interface metal/electrolyte which accounts the polarization resistance of phase layer diffusion was proposed. It is used for the analysis of the layer growth dynamics with time when forming the protective layers with participation of such inhibitors. The thickness of the phase film and its protective properties increase according to the parabolic law and obey the laws of diffusion kinetics.

1. Решетников С. М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов. – Л.: Химия, 1986. – 142 с.
2. Антропов Л. И., Погребова И. С. Связь между адсорбцией органических соединений и их влияние на коррозию металлов в кислых средах // Итоги науки и техники. Сер. Коррозия и защита металлов. – М.: ВИНТИ, 1973. – 2. – С. 27–112.
3. Ткаленко Д. А., Ткаленко М. Д., Мазанко С. О. Макрокинетический подход к анализу действия ингибиторов коррозии металлов // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 1996. – Спец. вип. – С. 222–225.
4. Кинетика формирования защитных слоев на металлах в присутствии органических ингибиторов коррозии / Д. А. Ткаленко, Ю. П. Вишневская, А. В. Носков, М. В. Бик // Тезисы докл. II Междунар. науч.-техн. конф. “Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии” (21–25 июня 2010 г.). – Россия: Плѣс, 2010. – С. 51.
5. *Inhibitory effect of cysteine in acid media* / D. A. Tkalenko, G. Venkatesvaran, Yu. P. Vishnevskaya, et al. // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. – 2010. – 46, № 5. – P. 609–614.
6. Герасименко Ю. С., Белоусова Н. А. Способ определения скорости коррозии в условиях диффузионного контроля и пассивации. Заявка №94076425 от 28.07.94. МКИ: G01 №27/26/Пром. власність. Офіц. бюлетень. – 1996. – № 1. – С. 292.
7. Використання процесів комплексоутворення при захисті металів від корозійного руйнування / Ю. П. Вишневська, Д. А. Ткаленко, Ю. В. Савченко, М. В. Бик // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2008. – Спец. вип. № 7. – С. 606–611.
8. Жук Н. П. Курс коррозии и защиты металлов. – М.: Металлургия, 1968. – 406 с.
9. Рибков В. І. Твердофазна хімічна кінетика і реакційна дифузія. – К.: ІПМ НАН України, 2002. – 314 с.
10. Фазові захисні шари на металах у присутності похідних гуанідину / Д. А. Ткаленко, Ю. П. Вишневська, М. В. Бик, М. Д. Ткаленко // Вісник НТУ “ХП”. – 2010. – № 30. – С. 86–90.
11. Комплексоутворюючі інгібітори корозії металів у кислих середовищах / Д. А. Ткаленко, Ю. П. Вишневська, Л. С. Цибульська та ін. // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2010. – Спец. вип. № 8. – С. 475–480.
12. Концентрационные изменения в приэлектродных слоях в процессе электролиза / В. С. Кублановский, А. В. Городынский, В. Н. Белинский, Т. С. Глушак. – К.: Наук. думка, 1978. – 212 с.

Одержано 16.08.2011