

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

## Трифенілфосфіноксид — інгібітор для захисту заліза від корозії у кислих середовищах

*Inhibitive influence of triphenylphosphineoxide (Ph)<sub>3</sub>P=O on iron corrosion in acid solutions is found. Inhibitive effect shows up in the deceleration of both anode and cathode processes. It is assumed that its appearance is related to the formation of a surface layer of slightly dissolutive complex compounds which appear as a result of the reaction of triphenylphosphineoxide with cations of the dissolving metal.*

Одним з найефективніших методів захисту металів від корозії є застосування інгібіторів, серед яких домінуюче місце займають органічні сполуки. До них належать, у першу чергу, аміни та гетероциклічні сполуки, що містять у своєму складі атоми азоту, кисню й сірки [1–3]. Вважається, що саме вказані атоми виконують роль активних центрів, відповідальних за адсорбцію органічних сполук на поверхні металів, а отже, і за той ефект, який досягається на практиці при використанні зазначених органічних сполук. Аналіз літературних даних показує, що природа та причини гальмувального впливу цих інгібіторів корозії не є до кінця з'ясованими. При обговоренні експериментальних результатів зазвичай брали до уваги структуру органічних сполук, природу активних центрів, електронну густину на цих центрах, здатність органічних сполук до донорно-акцепторної та  $\pi$ -електронної взаємодії з поверхнею металів. Значно меншою мірою для захисту металів від корозійного руйнування застосовували органічні сполуки, що містять фосфор [1–3]. У літературі нами не знайдено достовірної інформації про механізм дії фосфоровмісних сполук, які здатні гальмувати корозійний процес (винятком є солі фосфорної і фосфористої кислот). Тому нами проведено корозійні дослідження з використанням за інгібітор однієї з синтезованих фосфороорганічних сполук — трифенілфосфіноксиду (Ph)<sub>3</sub>P=O (далі ТФФО).

Експерименти проводили з ТФФО, отриманим на кафедрі органічного синтезу Національного технічного університету “Київський політехнічний інститут”. Корозійно-електрохімічні дослідження проводили з використанням сталі кп08 у 0,5 М розчинах H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 18 °С. Потенціали вимірювали відносно хлоросрібного електрода порівняння. У даному повідомленні вони представлені у водневій шкалі. Анодно-катодні поляризаційні криві знімали зі швидкістю 1 мВ/с. Зйомка кривих починалася від стаціонарного потенціалу спочатку в анодному напрямі до +0,3 В, а потім у катодному — до –0,6 В. Для визначення швидкості корозії сталі у кислих розчинах застосовували традиційний масометричний метод. При цьому зразки досліджуваного металу у вигляді пластинки розміром 2 × 3 см<sup>2</sup> завішували у розчинах чистої сірчаної кислоти і кислоти, в яку до насичення вводився ТФФО. Необхідно відзначити, що у довідковій літературі (наприклад, [4]) є інформація про те, що ТФФО у воді не розчиняється. Нашими попередніми дослідженнями доведено, що розчинність ТФФО у воді та водних розчинах дійсно досить низька, проте у вибраному для дослідження розчині сірчаної кислоти він все таки розчиняється у кількості приблизно 0,05 г/л. У роботі використовували розчини, в які вводився ТФФО в надлишку (0,5 г/л), тобто використовували

розчини, насичені по ТФФО. Тривалість експозиції зразків 240 год. У кожний з розчинів завішували по три зразки. Результати вимірювання швидкості корозії усереднені.

Поведінка сталі у двох різних розчинах кислоти відрізнялася вже в перші години експозиції. Через 2 год поверхня сталі у розчині без ТФФО була темно-сірою, водень виділявся у вигляді дрібних бульбашок, які легко відривалися від поверхні сталі. У розчині, що містить ТФФО, через 2 год поверхня залишалася абсолютно світлою, безперервного виділення водню не спостерігалось, хоча поверхня була вкрита відносно великими бульбашками, що прилипали до поверхні сталі. Останнє може свідчити про те, що змочуваність електрода розчином після введення ТФФО різко знизилася. Через 240 год у розчині чистої кислоти електрод практично розчинився — він перетворився на тонку крихку пластинку. У розчині з ТФФО поверхня сталі залишалася світлою. Під мікроскопом на ній можна було навіть спостерігати сліди механічної зачистки, яку проводили перед початком експерименту. З даних табл. 1 видно, що втрата маси електродів у розчині з інгібітором значно нижча, ніж у чистому розчині кислоти. Ступінь захисту інгібітора ТФФО достатньо високий і становить понад 70%. Для того щоб мати первинну інформацію про механізм дії ТФФО, який помітно гальмує корозійний процес, було виміряно стаціонарні (корозійні) потенціали заліза у двох розчинах і отримано поляризаційні криві, наведені на рис. 1.

Встановлено, що корозійний потенціал електрода мало залежить від присутності або відсутності ТФФО. Прямий хід анодних кривих практично збігається для цих двох випадків. Слід звернути увагу на той факт, що для розчинів чистої сірчаної кислоти на зворотному ході анодної поляризаційної кривої в області потенціалів  $-0,1 \dots -0,3$  В виявляється активація поверхні металу (у цій області потенціалів величина анодного струму на зворотній кривій майже на порядок вища, ніж на кривій прямого ходу). У розчинах, що містять ТФФО, така активація не спостерігається. Навпаки, у вказаній області потенціалів на зворотному ході реєструються навіть менші струми, ніж на прямому ході. Крім того, в цьому випадку зворотна крива перетинає вісь потенціалів при потенціалах більш позитивних, ніж крива прямого анодного ходу ( $-0,18$  В замість  $-0,245$  В), і дещо більш позитивних, ніж корозійний потенціал. З наведеного рисунка також видно, що більшою мірою відрізняються катодні ділянки поляризаційних кривих, які отримані у двох різних розчинах. Дійсно, у катодній області швидкість електрохімічного процесу (ним є виділення водню) у присутності ТФФО знижується більш ніж на порядок. Істотно відрізняються між собою тафелеві

Таблиця 1. Результати масометричної оцінки ефективності ТФФО як інгібітора корозії

Склад розчину	Номер зразка	$m_n$ , г (початкова маса)	$m_k$ , г (кінцева маса)	$\Delta m$ , г	$\Delta m_{\text{сер}}$ , г	$\gamma$ , % (ступінь захисту)
0,5 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	0,61400	0,36900	0,245	—	—
	2	0,66000	0,42100	0,239	0,24345	—
	3	0,69100	0,44465	0,24635	—	—
0,5 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + + 0,5 г/л (Ph) <sub>3</sub> P=O	4	0,63405	0,56195	0,0721	—	—
	5	0,64505	0,57545	0,0696	0,0699	71,28
0,5 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + + 0,5 г/л (Ph) <sub>3</sub> P=O + 2 г/л KI	6	0,63480	0,56685	0,06795	—	—
	7	0,61665	0,58995	0,0267	—	—
	8	0,62725	0,61345	0,0138	0,0187	92,32
9	0,62525	0,60975	0,0155			
0,5 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + + 0,5 г/л (Ph) <sub>3</sub> P=O + + 2 г/л KI + 2 г/л Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	10	0,64105	0,61940	0,02165	0,0214	91,21
	11	0,62440	0,60240	0,022		
	12	0,64195	0,62140	0,02055	—	—

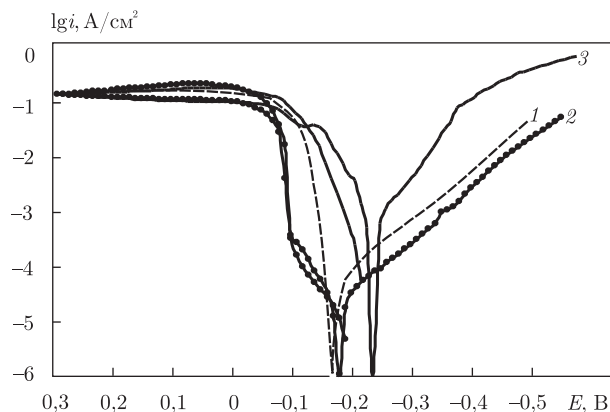


Рис. 1. Анодно-катодні вольт-амперні характеристики залізного електрода у 0,5 М розчинах сірчаної кислоти, які містять ТФФО, KI, ТФФО + KI, та у чистому 0,5 М водному розчині цієї кислоти: 1 – 0,5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0,5 г/л  $(\text{Ph})_3\text{P} = \text{O}$ ; 2 – 0,5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0,5 г/л  $(\text{Ph})_3\text{P} = \text{O}$  + 0,5 KI; 3 – 0,5  $\text{H}_2\text{SO}_4$

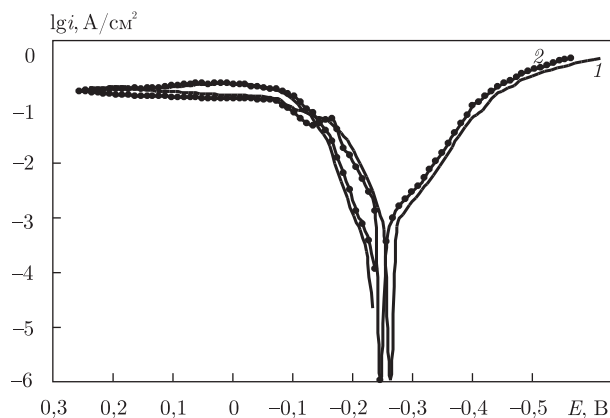


Рис. 2. Анодно-катодні поляризаційні криві, що отримані на залізному электроді у 0,5 М чистому розчині сірчаної кислоти та з додаванням 0,5 г/л ТФФ: 1 – 0,5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 2 – 0,5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0,5 г/л  $(\text{Ph})_3\text{P}$

нахили катодних кривих: у чистих розчинах кислоти нахил становить 0,06 В, а у розчині з інгібітором — 0,12 В. Це означає, що введення у розчин домішки ТФФО сильно змінює стан поверхні електрода.

При додаванні йодиду калію спостерігається значний вплив як на катодну криву за рахунок дії ТФФО, так і на анодну криву за рахунок дії аніонів йодиду.

Виявлений інгібуючий вплив ТФФО, насамперед, свідчить про те, що ТФФО розчиняється у водних розчинах сірчаної кислоти. З наведених результатів також випливає, що інгібуючий ефект пов'язаний з уповільненням як анодного, так і катодного спряжених процесів і зумовлений, на нашу думку, формуванням на поверхні електрода шару слабозчинних комплексних сполук, які утворюються в результаті взаємодії ТФФО з катіонами металу, що розчиняється (у даному випадку заліза) [5]. Це узгоджується з такою інформацією: ТФФО є ефективним і активним лігандом при утворенні комплексів з катіонами перехідних металів [6].

Передбачається, що додаткова інформація про природу інгібуючого ефекту ТФФО буде отримана при ретельному фізико-хімічному вивченні стану поверхні кородуючого металу, а також при дослідженні залежності швидкості корозійного процесу від концентрації

Таблиця 2. Результати масометричної оцінки ефективності ТФФ як інгібітора корозії

Склад розчину	Номер зразка	$m_n$ , г (початкова маса)	$m_k$ , г (кінцева маса)	$\Delta m$ , г	$\Delta m_{\text{сер}}$ , г	$\gamma$ , % (ступінь захисту)
0,5 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	0,38200	0,05200	0,33	—	—
	2	0,36615	0,04900	0,31715	0,31625	—
	3	0,36475	0,06315	0,3016	—	—
0,5 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,5 г/л (Ph) <sub>3</sub> P	4	0,36555	0,16225	0,2033	—	—
	5	0,36200	0,16025	0,20175	0,20253	35
	6	0,35400	0,15145	0,20255	—	—

ТФФО. З практичної точки зору, подальше дослідження ТФФО як інгібітора корозії представляє інтерес, оскільки він є побічним продуктом, тому є необхідність в його раціональній утилізації.

На відміну від ТФФО трифенілфосфін (ТФФ) мало впливає на швидкість корозії заліза в розчинах сірчаної кислоти (рис. 2). Результати проведених масометричних вимірювань (табл. 2) узгоджуються з поляризаційними кривими, отриманими у присутності та відсутності ТФФ. Дійсно, як видно з рис. 2, поляризаційні криві в обох випадках практично збігаються; ТФФ не впливає на перебіг парціальних електродних реакцій. Це означає, що здатність до комплексоутворення і, відповідно, до гальмуючого впливу на корозійний процес визначається наявністю у складі ТФФО атома кисню. Можна припустити, що саме завдяки наявності у атома кисню неспарених електронів можливе утворення малорозчинних металоорганічних комплексів заліза, які блокують поверхню металу і, як наслідок, призводять до зниження швидкості іонізації металу.

1. Алцубеева А. И., Левин С. З. Ингибиторы коррозии металлов. – Ленинград: Химия, 1968. – 262 с.
2. Решетников С. М. Ингибиторы коррозии металлов. – Ленинград: Химия, 1986. – 142 с.
3. Гуменюк О. Л. Вплив N-, O-, S-вмісних гетероциклічних сполук на стан поверхні сталі в агресивних середовищах: Дис. ... канд. хім. наук. – Київ, 2006.
4. Трифенилфосфиноксид: Мини-справочник по химическим веществам (3340 веществ). – www.Химик.ru.
5. Vick M. V., Vishnevskaya Yu. P., Tkalenko D. A. About role of metallocomplexes at corrosion protection of metals by organic inhibitors in acid solutions // 57-th Annual Meeting of Intern. Soc. of Electrochem., 2006. – Abstr. S5-P – 116.
6. Химический энциклопедический словарь / Под ред. И. Л. Кнунянц. – Москва: Совет. энциклопедия, 1983. – 800 с.

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

Надійшло до редакції 11.09.2007