



УДК 541.135

© 2008

Ю. П. Вишневська, Т. Ю. Нижник, Д. А. Ткаленко, І. М. Астрелін

### Вплив полігексаметиленгуанідину на електрохімічну та корозійну поведінку заліза в сірчаноокислих електролітах

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

*The addition of polyhexamethyleneguanidine to acid sulfate electrolytes leads to a decrease of the iron (steel) corrosive destruction rate. It is due to the barrier layer formation on the iron electrode surface. Such a layer consists of slightly soluble products of the interaction of polyhexamethyleneguanidine with iron cations. Metal cations are formed the near electrode/electrolyte interface as a result of the corrosion process. A basis for this thesis is that, in many cases, the formation of protective layers is connected with the interaction of organic inhibitors with cations which are obtained from the metal dissolution. In accordance with such a supposition at the choice of organic inhibitors, it is necessary to take the stability constant of metallorganic compounds (complexes) and their solubility in the test medium into account.*

Існує великий клас органічних сполук, які широко використовуються для зниження швидкості корозії металів. Згідно з роботами [1–3], дія таких органічних речовин (інгібіторів) пояснюється їх адсорбцією на поверхні металу. У більшості робіт корозійного характеру дія інгібіторів пов'язується з їх електростатичною взаємодією з поверхнею металу (фізична адсорбція) або з утворенням донорно-акцепторних комплексів між  $\pi$ -електронами інгібітора та вакантними  $d$ -орбіталами металу (хемосорбція) [1, 2]. Такі погляди використовуються майже в усіх останніх публікаціях про механізм та природу впливу органічних інгібіторів. Захоплення згаданою теорією є не завжди виправданим. Це можна показати на прикладі бензотриазолу (БТА). Вже відомо, що захисна дія інгібіторів типу БТА обумовлена утворенням полімерних плівок метал-БТА на поверхні металу [4]. Слід відзначити, що інгібуючий ефект органічних сполук може бути пов'язаний з утворенням шарів речовин, які виконують роль захисного бар'єру [5]. Такі плівки можуть утворюватися на поверхні металів за рахунок самовільного окиснення або відновлення органічних сполук на поверхні електрода, полімеризації, утворення малорозчинних органічних солей [6]. Крім того, було встановлено, що дифеніламін значно гальмує корозійні процеси на поверхні заліза завдяки утворенню на ньому непровідних полімерних плівок органічного походження [7]. У нашій роботі [8]

захисна дія ряду органічних речовин (цистеїн, метіонін, пурін, карбоксиметилцелюлоза) пояснюється їх здатністю утворювати малорозчинні фазові плівки комплексних сполук з катіонами металів, які піддаються корозії. Дана робота є продовженням робіт, спрямованих на обґрунтування останньої тези — визначення ефективності та вивчення природи захисної дії хлоридної солі полігуанідину, зокрема солі полігексаметиленгуанідину (ПГМГ).

При виборі інгібітора для проведення досліджень використовували структурну подібність ПГМГ та карбаміду, тіокарбаміду, метилолтіосечовини. З іншого боку, було враховано, що ПГМГ є екологічно чистою речовиною, тому як інгібітор її використання не може призвести до забруднення природного середовища. Головним при виборі ПГМГ була інформація про те, що ПГМГ здатен утворювати малорозчинні металоорганічні комплекси з катіонами важких та перехідних металів, причому константи стабільності (*stability constants*) таких комплексів мають досить високі значення; останнє було покладено в основу технології вилучення металів із стічних вод і очищення питної води [9]. Отже, здатність ПГМГ утворювати малорозчинні комплексні сполуки з катіонами металів, зокрема з катіонами заліза, дає підстави для припущення про можливе застосування його як інгібітора корозії металів.

Для проведення експериментів брали сталь кп-08, яка містить відносно невелику кількість домішок і тому є зразковим матеріалом для проведення корозійних вимірювань. Експерименти проводили в чистому 0,5 моль/л розчині сірчаної кислоти та у такому ж розчині, який містив 0,5 або 2 г/л ПГМГ. Швидкість корозії визначали традиційним масометричним методом. Зразки для таких експериментів готували зі сталеві стрічки товщиною 0,3 мм і габаритними розмірами 2 × 2 см. Перед експериментами вони піддавалися механічній обробці та зачищалися “віденським вапном”. Зразки на 7 діб занурювали в сірчаноокислий розчин, що знаходився у контакті з повітрям, при температурі (18 ± 1) °С. Для визначення механізму впливу ПГМГ на параметри анодної та катодної реакцій сумарного процесу корозії проводили поляризаційні вимірювання. Поляризаційні криві одержували за допомогою потенціостата ПП-50.1 у потенціодинамічному режимі зі швидкістю сканування потенціалу 1 мВ/с. Найявність поляризаційних кривих також давала можливість оцінювати швидкість корозії сталі ( $A/cm^2$ ) по положенню точки перетину лінійних (тафелевих) ділянок анодних та катодних поляризаційних кривих. Ступінь захисту від корозії ( $Z$ , %) визначали за формулою  $Z = 100(i_0 - i_k)/i_0$ , де  $i_0$  та  $i_k$  — швидкість корозії відповідно у відсутності та у присутності інгібітора в електроліті.

Вже попередні візуальні спостереження показали, що присутність ПГМГ у розчині значно впливає на поведінку сталевих зразків. На відміну від контрольних зразків, які знаходилися у чистому розчині сірчаної кислоти і були уражені нерівномірною корозією та мали темний, майже чорний колір, зразки, які витримувалися в розчинах у присутності ПГМГ, мали первісний вигляд і зберегли металевий блиск. У присутності ПГМГ на зразках візуально не спостерігалось виділення водню. Результати масометричних досліджень, які наведено у табл. 1, підтвердили, що швидкість корозійного руйнування зразків у розчинах, що містять ПГМГ, значно нижча, ніж у фоновому розчині. Визначена величина ступеня захисту  $Z$  є типовою для більшості інгібіторів корозії, які широко використовуються на практиці. Таким чином, встановлено, що при наявності у розчині ПГМГ спостерігається досить помітний ефект інгібування.

На рис. 1 наведено анодні та катодні поляризаційні криві, отримані на зразках при різних концентраціях ПГМГ. Для порівняння наведено також криві, отримані у чистому розчині 0,5 моль/л  $H_2SO_4$ . Слід зазначити особливість таких кривих: при їх зніманні потенціал

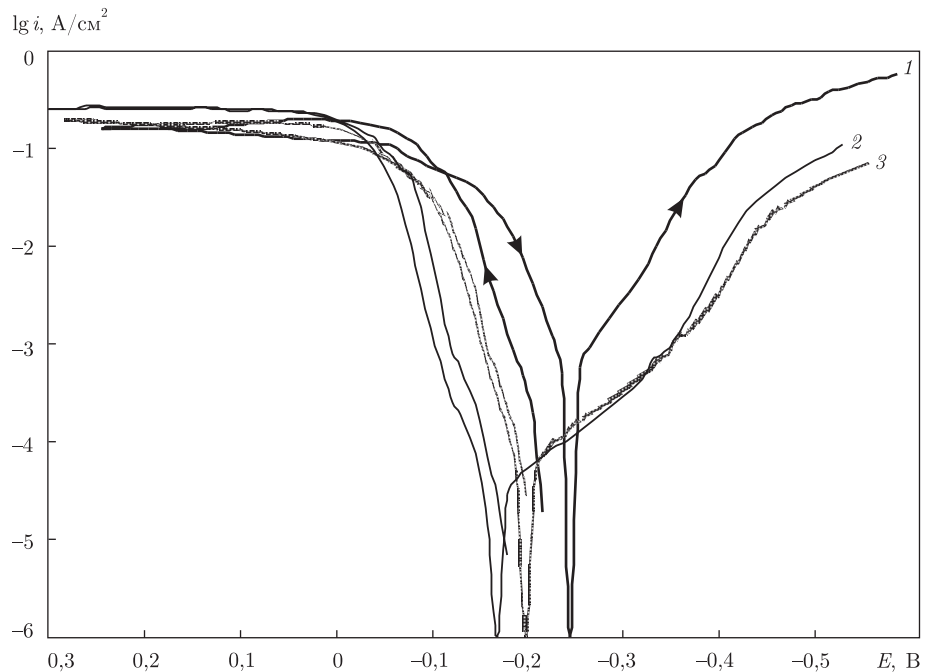


Рис. 1. Анодно-катодні вольт-амперні характеристики залізного електрода у сірчаноокислотних розчинах: 1 — 0,5 моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 2 — 0,5 моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0,5 г/л ПГМГ; 3 — 0,5 моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 2 г/л ПГМГ. (Потенціали наведено у вольтах відносно водневого електрода.)

спочатку зміщували від стаціонарного (корозійного) значення в анодному напрямі, а потім у катодному з безперервним заходом у область катодного виділення водню.

Стаціонарні потенціали зразків у обох заінгібованих розчинах мають дещо більш позитивні значення, ніж у фоновому електроліті. На зворотному ході анодних поляризаційних кривих для фонового електроліту в області активного розчинення заліза (інтервал  $-0,11 \dots -0,23$  В) спостерігаються більш високі густини анодного струму. Це збігається з наведеними раніше даними і пояснюється активуванням поверхні металу при високих анодних потенціалах за рахунок знімання разом з шарами атомів металу і пасивувального шару [10]. В присутності ПГМГ зворотний хід анодних кривих має принципово інший

Таблиця 1. Результати масометричного дослідження корозії сталі. Час перебування зразків у розчинах 168 год

Склад розчину	$m_n$ , г (маса зразка до експозиції)	$m_k$ , г (маса зразка після експозиції)	$\Delta m$ , г (втрата маси)	$\Delta m_{\text{сер}}$ (середнє значення)	Ступінь захисту, %
0,5 моль/л $\text{H}_2\text{SO}_4$	0,89500	0,82745	0,06755	0,0655	—
	0,87375	0,80965	0,0641		
	0,88560	0,82075	0,06485		
0,5 моль/л $\text{H}_2\text{SO}_4$ + + 0,5 г/л ПГМГ	0,68730	0,65435	0,03295	0,0276	57,86
	0,63265	0,60455	0,0281		
	0,64195	0,61485	0,0271		
0,5 моль/л $\text{H}_2\text{SO}_4$ + + 2 г/л ПГМГ	0,87635	0,86420	0,01215	0,01215	81,45
	0,88515	0,87300	0,01215		
	0,91545	0,89460	0,01216		

вигляд: у вказаному інтервалі потенціалів активація металу не відбувається, навпаки, швидкість іонізації металу тут набагато нижча, ніж у фоновому електроліті і на прямому ході анодних поляризаційних кривих (слід звернути увагу на те, що значення густини струму наведено у логарифмічних координатах). Якщо у чистому розчині зворотна крива перетинає вісь струму при більш негативних потенціалах, ніж стаціонарний потенціал (при  $-0,24$  В), то у присутності ПГМГ такий перетин відбувається при більш позитивних значеннях потенціалу. Все це свідчить про те, що у присутності ПГМГ в анодній області потенціалів активація металу не відбувається, а поверхня електрода додатково пасивується.

Після перетину вісі струму зворотні поляризаційні криві переходять в область катодного виділення водню. У присутності ПГМГ швидкість катодного виділення водню майже у 10 разів менша, ніж у чистому розчині сірчаної кислоти (див. рис. 1). Це спостерігається в обох випадках: як у розчинах з  $0,5$  г/л ПГМГ, так і у розчинах з  $2,0$  г/л ПГМГ. В обох випадках густини катодного струму відрізняються відносно мало.

Таким чином, при наявності у розчині відносно невеликої кількості ПГМГ значно гальмуються як анодна, так і катодна реакції, що відповідають за корозійне розчинення металу. У більшості випадків це свідчить про блокування поверхні металу захисними шарами, яке призводить до зменшення швидкості корозійного руйнування. Поляризаційні криві, отримані у розчині, що містить  $2$  г/л ПГМГ, за своєю формою та положенням мало відрізняються від кривих, отриманих у розчині, що містить  $0,5$  г/л ПГМГ. Однак точка перетину відповідних анодної та катодної кривих у розчині з  $2$  г/л ПГМГ розміщується нижче, ніж аналогічна точка у випадку розчину з  $0,5$  г/л ПГМГ. Це відповідає результатам масо-метричних вимірювань. З іншого боку, дана інформація свідчить про те, що навіть при досить невеликій концентрації ПГМГ ( $0,5$  г/л ПГМГ) досягається помітний гальмувальний ефект, який можна використовувати на практиці.

При взаємодії ПГМГ з катіонами металів утворюються малорозчинні металоорганічні комплекси, отже, механізм його впливу на парціальні електродні реакції та на швидкість корозії в цілому можна представити таким чином.

ПГМГ має велику розчинність і після розчинення рівномірно розподіляється в усьому електроліті, зокрема і в приелектродному шарі. При контакті металевого електрода з агресивним середовищем відбувається іонізація металу, що супроводжується появою катіонів цього металу, в першу чергу, поблизу межі розподілу метал/електроліт. У присутності ПГМГ катіони зв'язуються цим лігандом у комплексні сполуки, які мають низьку розчинність у середовищі і осаджуються на поверхні електрода. Можна припустити, що в умовах зовнішньої анодної поляризації процес іонізації прискорюється, завдяки чому і спостерігається такий значний спад анодного струму на зворотній анодній кривій, а також зниження швидкості катодного виділення водню. Слід звернути увагу на те, що при високих густинах струму відбувається досить швидко оновлення поверхні електрода за рахунок зняття багатьох шарів атомів металу разом з утворюваною плівкою металоорганічного комплексу, але при цьому на зворотному ході анодної кривої не тільки не спостерігається активація поверхні, як у фоновому електроліті, а й має місце значне зниження анодного струму. Якщо катодна поляризаційна крива знімається від стаціонарного (корозійного) потенціалу після деякої витримки металу в розчині з ПГМГ (без попередньої анодної поляризації), то на ній також виявляється такий самий гальмувальний вплив ПГМГ на катодне виділення водню, як і на кривих, зображених на рис. 1. Усе це загалом свідчить про те, що, по-перше, процес відтворення захисного шару відбувається досить швидко, а, по-друге, для його утворення не потрібно стимулювати іонізацію металу, тобто для утворення захисного ша-

ру цілком достатньо тих катіонів, які утворюються у приелектродному шарі за рахунок самовільного розчинення металу. Такі уявлення про ситуацію поблизу поверхні електрода підтверджуються зіставленням результатів масометричного дослідження та результатів визначення швидкості корозії при опрацюванні отриманих поляризаційних кривих.

Таким чином, на прикладі ПГМГ підтверджено доцільність підходу при виборі інгібіторів [5–8], згідно з яким органічні речовини, що вводяться як інгібітор, повинні утворювати з катіонами металів, які розчиняються, малорозчинні сполуки (у даному випадку металоорганічні сполуки, в інших — це можуть бути малорозчинні солі тощо). З іншого боку, показано, що з використанням концепції, що розробляється авторами, можна пояснити всі особливості електрохімічної та корозійної поведінки заліза у сірчанокислотних розчинах, які містять ПГМГ. Наявність запропонованого підходу сприяє цілеспрямованому підбору інгібіторів корозії, особливо тих, які є екологічно чистими.

*Роботу виконано за фінансової підтримки МОН України, проект 2924 ф.*

1. Решетников С. М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов. – Ленинград: Химия, 1986. – 144 с.
2. Гуменюк О. Л. Вплив N-, O-, S-вмісних гетероциклічних сполук на стан поверхні сталі в агресивних середовищах: Дис. ... канд. хім. наук. – Київ, 2006.
3. Кузнецов Ю. И., Подгорнова Л. П. Ингибирование коррозии металлов гетероциклическими хелатор-агентами // Коррозия и защита от коррозии. – Москва: ВИНТИ, 1989. – С. 132–184. – (Итоги науки и техники; Т. 15).
4. Tromans D., Li G. Growth of passivating CuBTA films on copper in aqueous chloride/benzotriazole solutions // Electrochem. and Solid-State Lett. – 2002. – 5. – P. 35–38.
5. Ткаленко Д. А., Ткаленко М. Д., Мазанко С. О. Макрокинетический подход к анализу действия ингибиторов коррозии металлов // Матеріали 3-ї Міжнар. конф.-виставки “Проблеми корозії та проти-корозійного захисту конструкційних матеріалів”. – Корозія-1996 (28–30 трав. 1996 р.). – Львів: Б. в., 1996. – С. 222–225.
6. Кравченко С. А., Ткаленко Д. А., Чмиленко Н. А. Об определяющей роли пассивационных явлений при использовании ингибиторов коррозии металлов // Вісн. Харк. нац. ун-ту. – 2002. – № 549, вип. 8(31). – С. 164–171.
7. Vishnevskaya Yu. P., Byk M. V., Tkachenko D. A. О механизме ингибиторного действия дифениламина // Физ.-хим. механика материалов. – 2007. – № 3. – С. 114–117.
8. Vick M. V., Vishnevskaya Yu. P., Tkachenko D. A. About role of metallocomplexes at corrosion protection of metals by organic inhibitors in acid solutions: 57-th Annual meeting of Internat // Soc. Electrochem. – 2006. – Abst. S5. – P. 116.
9. Нижник Т. Ю. Извлечение ионов тяжелых металлов из водных растворов с использованием азотсодержащего полимерного реагента: Дис. ... канд. техн. наук. – Киев, 2007.
10. Vishnevskaya Yu. P., Tkachenko D. A., Byk M. V., Rupp V. A. To the Tafel Slopes at the Anodic Dissolution of Iron in Sulfuric Electrolytes Protection of Metals // Soc. Electrochem. – 2007. – 43, No 5. – P. 492–494.

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

*Надійшло до редакції 04.02.2008*