

Д. А. Ткаленко, В. О. Лавренко, Ю. П. Вишневська

Поляризаційний опір при формуванні захисних фазових шарів за участю органічних лігандів

(Представлено членом-кореспондентом НАН України О. М. Григор'євим)

Встановлено основні кінетичні закономірності процесу формування захисних металорганічних плівок у кислих середовищах у присутності комплексотвірних інгібіторів корозії. Запропоновано еквівалентну схему межі розподілу метал/електроліт, яка враховує поляризаційний опір дифузії фазового шару та дозволяє визначати динаміку росту поляризаційного опору в часі при формуванні захисних шарів у присутності вказаних інгібіторів. На основі закону росту фазових плівок на поверхні металів було аналітично отримано співвідношення, що характеризує залежність коефіцієнта гальмування від концентрації інгібітора та враховує властивості захисної плівки і час її формування. Показано, що збільшується товщина та змінюються властивості захисної плівки в часі за параболічним законом, які підпорядковуються законам дифузійної кінетики.

Розв'язання актуальних задач у галузі протикорозійного захисту конструкційних матеріалів і ресурсозбереження потребує розробки нових та удосконалення існуючих методів захисту металів від корозійного руйнування. Розширення сфери застосування інгібіторного захисту ускладнюється наявністю істотних обмежень, що впливають з домінуючих уявлень про механізм гальмування корозійних процесів, які передбачають утворення повністю або частково заповненого мономолекулярного шару внаслідок адсорбції молекул органічного інгібітора на поверхні захисного металу [1, 2].

У попередніх роботах експериментально було доведено, що в присутності досліджених моноаміномонокарбонічних амінокислот, похідних гуанідину та ряду інших лігандів, на поверхні металу відбувається формування фазових шарів малорозчинних комплексних сполук інгібітора з катіонами кородуючого металу [3–5]. Встановлено, що після формування в кислотних розчинах такі шари впродовж тривалого часу зберігають захисні властивості в агресивних середовищах без інгібіторів та в повітряній атмосфері, а процес їх осадження може бути використаний для модифікування поверхні металу з метою підвищення корозійної стійкості та нанесення покриттів різного функціонального призначення. Однак розробка нових способів захисту металів від корозійного руйнування, що базуються на цілеспрямованому формуванні фазових металорганічних шарів, вимагає створення наукових засад методів контролю осадження і опосередкованої неруйнівної оцінки їх функціональних властивостей.

Методика проведення експерименту. Раніше нами був виявлений взаємозв'язок між часом формування захисної плівки, її морфологією та здатністю знижувати швидкість корозійного руйнування, а також встановлено, що при збільшенні часу експозиції зразків у заінгібованих розчинах значення ступеня захисту зростає [3, 4]. Тобто процес формування фазової плівки супроводжувався збільшенням її товщини та опірності. Однак застосування непрямих методів не дозволяє отримати миттєві значення швидкості корозії, що необхідні для аналізу динаміки формування вказаних шарів.

Кінетику росту захисних шарів досліджували з використанням методу поляризаційного опору та математичного моделювання із залученням законів та основних кількісних співвід-

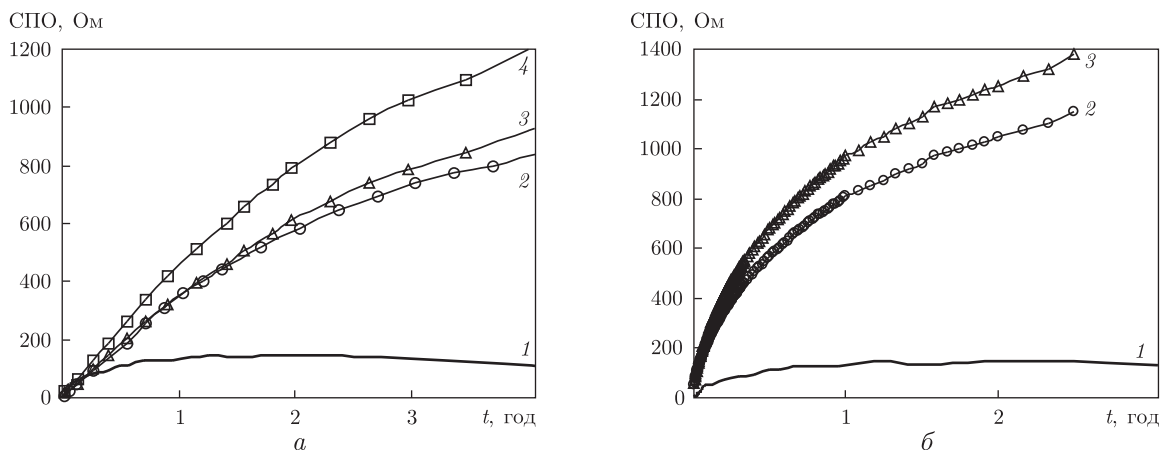


Рис. 1. Залежність поляризаційного опору сталевго електрода від тривалості контакту:
 а: 1 – 0,5 моль/л H_2SO_4 , 2 – 0,5 моль/л H_2SO_4 + 5 г/л метіоніну, 3 – 0,5 моль/л H_2SO_4 + 5 г/л цистеїну, 4 – 0,5 моль/л H_2SO_4 + 5 г/л АЦЦ;
 б: 1 – 0,5 моль/л H_2SO_4 , 2 – 0,5 моль/л H_2SO_4 + 5 г/л ПГМГ, 3 – 0,5 моль/л H_2SO_4 + 5 г/л ПГМБ

ношень, характеризуючих зростання фазових плівок на поверхні металів [5–7]. Формування металорганічних шарів здійснювалось *in situ* на поверхні зразків сталі марок 08 кп та Ст. 20 у 0,5 моль/л розчинах H_2SO_4 з додаванням органічних лігандів: цистеїну (Ц), ацетилцистеїну (АЦЦ), метіоніну, полігексаметиленгуанідину (ПГМГ) та полігексаметиленбігуанідину (ПГМБ).

Поляризаційний опір (ПО) визначали за допомогою приладу Р5126, який вимірює та автоматично компенсує активний омичний опір електроліту та пасивувальних плівок, які можуть утворюватись на поверхні, що дозволяє виділити в чистому вигляді ПО корозійної системи [8]. Як параметр, що безпосередньо пов'язаний з товщиною плівки, використовували значення сумарного поляризаційного опору (СПО).

Результати та їх обговорення. Аналіз динаміки росту ПО в присутності амінокислот та похідних гуанідину (рис. 1) свідчить про значне підвищення величини ПО протягом усього часу експозиції зразків у заінгібованих розчинах, яке не можна пояснити явищами фізичної (електростатичної) адсорбції або хемосорбції, що зумовлено швидкістю проходження таких процесів.

У попередніх роботах було запропоновано тлумачення механізму інгібування в даних системах, це передбачає формування захисної фазової плівки з продуктів взаємодії інгібітора з катіонами кородуючого металу, яка може відігравати роль дифузійного бар'єру [3–5]. У випадку, 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 , а й опір дифузії R_d , який за даних умов буде визначатися дифузійним опором плівки. Тому вимірювану величину в подальшому будемо називати СПО і позначатимемо як $R_p + R_d$, а приріст цієї величини в часі будемо відносити в основному за рахунок зміни параметрів та властивостей сформованих плівок.

При збільшенні товщини плівки зростає її опір і при цьому збільшується СПО $R_p + R_d$ електрохімічної системи в цілому. Таким чином, за умови $R_p + R_d \gg R_p$ характер зміни $R_p + R_d$ у часі в першому наближенні відображає кінетику росту захисної плівки. Отже, аналіз характеру зміни в часі $R_p + R_d$ дозволяє зробити ряд висновків як щодо

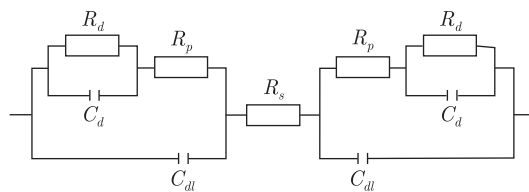


Рис. 2. Еквівалентна схема електрохімічної системи за участю в електроліті комплексотвірних інгібіторів та утворення фазових захисних шарів

властивостей плівки (її щільності, проникності), так і про природу лімітуючої стадії, що визначає швидкість її росту.

З урахуванням вищевказаного в даному повідомленні нами запропоновано еквівалентну схему електрохімічної системи, що дозволяє визначити динаміку росту поляризаційного опору в часі при формуванні фазових металорганічних шарів за участю органічних лігандів (рис. 2).

При формуванні на поверхні металу досить щільної плівки характер наростання її товщини описується параболічним законом росту [6, 7], який можна представити таким виразом:

$$h^2 = kt = (2DC)t, \quad (1)$$

де D і C — коефіцієнт дифузії і концентрація частинок, які 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 ПО $R_p + R_d$. Встановлено, що в розглянутих нами випадках характер зміни $R_p + R_d$ у часі підпорядковується параболічному закону і відповідно описується рівнянням

$$R_p + R_d = (2DC)^{0,5} \rho t^{0,5}, \quad (2)$$

де ρ — ефективний питомий опір шару.

Раніше було зазначено [5], що з підвищенням концентрації інгібітора нахил прямих у координатах СПО — \sqrt{t} збільшується:

$$h = (2DC)^{0,5} t^{0,5}. \quad (3)$$

Це підтверджує правдивість даного рівняння та вказує на наявність уповільненої дифузійної стадії в товщі захисного шару.

Порівняльний аналіз експериментальних даних, що відображають динаміку формування захисних шарів в присутності похідних гуанідину [5] та амінокислот, дає змогу виділити основні кінетичні закономірності, що характерні для даних лігандів. Нахил кривих в координатах \lg СПО — $\lg t$ (рис. 3) дозволяє уточнити показник степеня в останньому рівнянні. Як видно з рисунка, експериментальні дані для похідних гуанідину в білогарифмічних координатах відображаються прямими лініями з нахилом $n = 0,51$. Такі нахили близькі до показника степеня, що відповідає дифузійному режиму росту плівки ($n = 0,5$).

У той самий час, для цистеїну та ацетилцистеїну (див. криві 1, 2 на рис. 3) характерна зміна нахилу від $n = 0,65$ до $n = 0,5$ при досягненні значення $\lg t = 0,35$, що можна

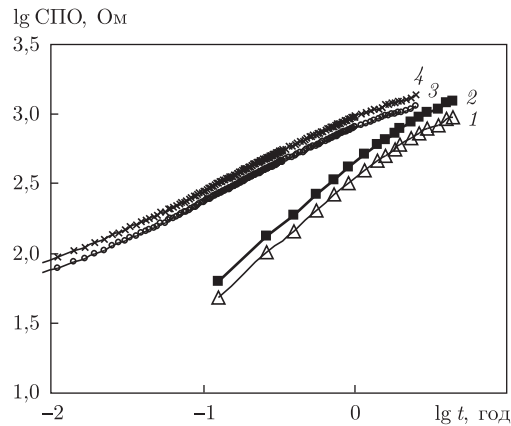


Рис. 3. Залежність поляризаційного опору сталевого електрода від тривалості контакту з 0,5 моль/л розчином H_2SO_4 , що містить 5 г/л інгібітора, в подвійних логарифмічних координатах: 1 – Ц; 2 – АЦЦ, 3 – ПГМГ, 4 – ПГМБ

пояснити ущільненням захисної плівки. Тобто на початковому етапі формування фазового шару відбувається утворення поруватої плівки, подальше збільшення товщини якої супроводжується зниженням швидкості виділення водню та ущільненням захисної плівки за рахунок утворення та осадження комплексних сполук безпосередньо в її порах. Після ущільнення фазового шару нахил кривих досягає значення $n = 0,5$. Таким чином, отримані експериментально нахили узгоджуються з розрахунковими значеннями та відповідають рівнянню для чисто дифузійного режиму росту плівки [6, 7]:

$$\lg h = \lg k + 0,5 \lg t = 0,5 \lg(2DC) + 0,5 \lg t. \quad (4)$$

Порівняльний аналіз результатів досліджень динаміки росту захисних шарів у присутності ПГМГ й Ц та їх морфології методами SEM і AFM [4] дозволяє зробити висновок, що нахил експериментальних кривих у координатах $\lg \text{СПО} - \lg t$ наближається до $n = 0,5$ у випадку формування щільних фазових шарів. Значення похідної як відношення приросту СПО до часу в білогарифмічних координатах дає змогу визначити момент переходу від початкового етапу формування до усталеного режиму росту плівки з дифузійним контролем. Слід зазначити, що після досягнення деякої граничної товщини плівки її подальше зростання буде обмеженим в результаті встановлення динамічної рівноваги між процесами формування та часткового розчинення захисного шару в агресивному середовищі.

Для обґрунтування отриманих співвідношень було також проведено дослідження впливу концентрації лігандів на характер зміни СПО. Встановлено, що зі збільшенням концентрації метіоніну в інтервалі від 0,5 до 5 г/л спостерігається зростання ПО, нахил прямих в координатах $\lg \text{СПО} - \lg t$ практично не змінюється. Аналіз рівняння (4) показує, що при формуванні плівки в режимі з чисто дифузійним контролем з підвищенням концентрації графік функції в координатах $\lg \text{СПО} - \lg t$ зміщується паралельно, відтинаючи на осі ординат величину $\lg(2DC)^{0,5}$, що відповідає новій концентрації.

Як було раніше показано [5], при підвищенні концентрації похідних гуанідину нахил прямих в координатах $\lg \text{СПО} - \lg t$ також зберігається, отже, у досліджених системах підвищення концентрації лігандів не приводить до зміни механізму росту захисної плівки.

Одним з найважливіших показників корозійного процесу є коефіцієнт гальмування γ , що виражається відношенням ν_0/ν_i , де ν_0 і ν_i – швидкість корозії у розчинах без інгібіто-

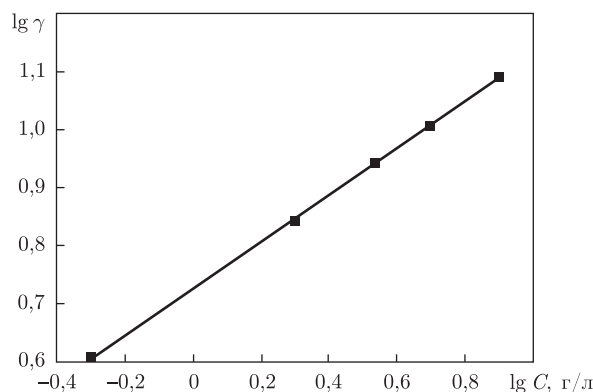


Рис. 4. Залежність логарифма коефіцієнта гальмування від логарифма концентрації метіоніну в 0,5 моль/л H_2SO_4

ра і з інгібітором відповідно. Оскільки ПО є величиною, оберненою до швидкості корозії, коефіцієнт гальмування можна представити виразом

$$\gamma = \frac{\nu_0}{\nu_i} = \frac{R_i}{R_0}. \quad (5)$$

З рівняння (5) випливає, що

$$R_i = \gamma R_0. \quad (6)$$

Якщо підставити даний вираз для R_i у базове рівняння (2), то отримаємо

$$\gamma R_0 = (2DC)^{0,5} \rho t^{0,5}$$

або

$$\gamma = \frac{(2DC)^{0,5} \rho t^{0,5}}{R_0}. \quad (7)$$

Рівняння (7) після логарифмування матиме такий вигляд:

$$\lg \gamma = -\lg R_0 + 0,5 \lg(2Dt) + \lg \rho + 0,5 \lg C, \quad (8)$$

яке для одного й того самого часу експозиції електрода у розчині ($t = \text{const}$) можна представити так:

$$\lg \gamma = \text{const} + 0,5 \lg C. \quad (9)$$

Відповідно до рівняння (9), графік залежності коефіцієнта гальмування від концентрації інгібітора в координатах $\lg \gamma - \lg C$ відображається прямою. Аналіз залежності був проведений, згідно з даними гравіметричних досліджень для концентрацій метіоніну, г/л: 0,5; 2; 3,5; 5; 8 та часу експозиції 168 год.

Як видно з рис. 4, у даних координатах графік демонструє пряму з нахилом 0,42. Деяке відхилення отриманого нахилу від теоретичного значення 0,5 можна пояснити частковим розчиненням захисної плівки в агресивному середовищі, що пов'язано з відносно

високою розчинністю утворених комплексних сполук у порівнянні з іншими дослідженими лігандами.

Отже, рівняння (9), що відоме з літератури як емпіричне, було аналітично отримано на основі закону росту фазових плівок на поверхні металів, а значення константи в умовах формування фазових металорганічних шарів відповідає виразу $-\lg R_0 + 0,5 \lg(2Dt) + \lg \rho$.

Таким чином, нами встановлені основні кінетичні закономірності процесу формування захисних металорганічних плівок у кислих середовищах в присутності комплексотвірних інгібіторів корозії. Представлена еквівалентна схема межі розподілу метал/електроліт дозволяє враховувати поляризаційний опір дифузії фазового шару та аналізувати динаміку росту поляризаційного опору в часі при формуванні захисних шарів за участю органічних лігандів. Запропоновано метод опосередкованої оцінки фізичних властивостей таких шарів. На основі закону росту фазових плівок на поверхні металів було аналітично отримано співвідношення, що характеризує залежність коефіцієнта гальмування від концентрації інгібітора з урахуванням властивості захисної плівки та часу її формування.

Виявлені закономірності та отримані співвідношення дають змогу використовувати метод ПО для дослідження динаміки формування і контролю осадження фазових металорганічних шарів та опосередкованої неруйнівної оцінки їх функціональних властивостей.

1. Решетников С. М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов. – Ленинград: 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. – Москва: ВИНТИ, 1973. – Т. 2. – С. 27–112.
3. Tkalenko D. A., Venkatesvaran G., Vishnevskaya Yu. P. et al. Inhibitory effect of cysteine in acid media // Protection Metals and Phys. Chem. Surfaces. – 2010. – 46, No 5. – P. 609–614.
4. Ткаленко Д. А., Вишневіська Ю. П., Цибульська Л. С. та ін. Комплексоутворюючі інгібітори корозії металів у кислих середовищах // Фіз.-хім. механіка матеріалів: Пробл. корозії та протикорозійн. захисту матеріалів. – 2010. – Спец. вип., № 8. – С. 475–480.
5. Ткаленко Д. А., Вишневіська Ю. П. Кінетика формування захисних шарів у присутності інгібіторів корозії металів // Доп. НАН України. – 2011. – № 9. – С. 121–125.
6. Жук Н. П. Курс коррозии и защиты металлов. – Москва: Металлургия, 1968. – 406 с.
7. Рибков В. І. Твердофазна хімічна кінетика і реакційна дифузія. – Київ: Ін-т пробл. матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, 2002. – 314 с.
8. Герасименко Ю. С., Белоусова Н. А. Способ определения скорости коррозии в условиях диффузионного контроля и пассивации. – Заяв. № 94076425 от 28.07.94. МКИ: G01N 27/26/Пром. власність // Офіц. бюл. – 1996. – № 1. – С. 292.

НТУ України “Київський політехнічний інститут”
Інститут проблем матеріалознавства
ім. І. М. Францевича НАН України, Київ

Надійшло до редакції 20.05.2013

Д. А. Ткаленко, В. О. Лавренко, Ю. П. Вишневіська

Поляризаційне опротивлення при формуванні фазових шарів з участю органічних лігандів

Установлені основні кінетичні закономірності процесу формування захисних металорганічних плівок в кислих средах в присутності комплексоутворюючих інгібіторів корозії. Предложена еквівалентна схема межі розподілу метал/електроліт, уключаюча поляризаційне опротивлення дифузії фазового шару та призначена для аналізу динаміки росту поляризаційного опротивлення во времени при формуванні захисних шарів в присутності вказаних інгібіторів. На основі закону рос-

та фазовых пленок на поверхности металлов было аналитически получено соотношение, характеризующее зависимость коэффициента торможения от концентрации ингибитора с учетом свойств защитной пленки и времени ее формирования. Показано, что толщина увеличивается и защитные свойства пленки изменяются во времени по параболическому закону, которые и подчиняются законам диффузионной кинетики.

D. A. Tkalenko, V. O. Lavrenko, Yu. P. Vyshnevskya

Polarization resistance at the formation of protective phase layers with organic ligands

It is discovered that a decrease in the rate of corrosion in the presence of organic ligands is due to the formation of slightly soluble metallorganic complexes on the metal surface. An equivalent circuit model for the electrochemical system with complexing type inhibitors is proposed. The quantitative correlation between the growth rate of metallorganic layers, their protective properties, exposure time, and concentration of the inhibitor has been obtained for the first time. The phase film thickness increases, and its protective properties vary by the parabolic law in time and obey the laws of diffusion kinetics.