

УДК 620.193

## ПАССИВАЦИЯ СТАЛИ В УСЛОВИЯХ ЕЕ ЗАЩИТЫ ПЛЕНКОЙ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИЦИИ АЛКАНОВ С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ВЕЩЕСТВАМИ

© Е.Д. Таныгина, Л.Е. Цыганкова, В.И. Вигдорович

*Ключевые слова:* пассивация; сталь; адсорбция; пленка; алкан; амины.

Методами потенциостатической поляризации исследовано электрохимическое поведение углеродистой стали Ст3, покрытой пленкой композиции на основе алканов  $n\text{-C}_{15}\text{H}_{32}$  или  $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$ , содержащей 10 мас.% гомологической смеси первичных аминов  $\text{C}_{10-16}\text{H}_{21-33}\text{NH}_2$ , в растворе NaCl. Показано, что пассивация стали обусловлена адсорбцией азотсодержащих соединений на поверхности металла из защитной пленки.

### ВВЕДЕНИЕ

Для повышения коррозионной стойкости металлов часто используется введение в агрессивную среду ингибиторов окислительного типа, способствующих пассивации металла. Пассивация может быть обусловлена образованием оксида, либо труднорастворимых солей или комплексов с ионами корродирующего металла. В [1] обнаружена необычная пассивация железа в буферированном растворе фенилантранилата натрия (ФАН  $\text{NaOOC}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ). Экспериментально наблюдаемая картина была аналогична таковой, которая имеет место при введении в раствор нитрита натрия, ускоряющего рост оксида. При достаточной концентрации ФАН, не обладающего окислительными свойствами, железо не только пассивируется быстрее, но и при восстановлении запассивированного электрода не обнаруживается «оксидная» задержка потенциала. Позднее было показано, что возможность такой «безоксидной» пассивации железа происходит за счет хемосорбции анионов фенилантранилата натрия, которые выступают донорами электронов [2–3]. Сочетание антиокислительных и пассивирующих свойств по отношению к железу в нейтральных водных средах солей алифатических карбоновых кислот было показано и на примере олеата натрия (ОЛН,  $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa}$ ) [3–4]. Закономерности адсорбционной пассивации железа анионами кислот различной природы обобщены в [5].

В нейтральных растворах (0,1 ÷ 0,5 моль/л NaCl) на анодных поляризационных кривых, снятых из катодной области потенциалов, на углеродистой стали, покрытой пленкой минерального масла, содержащего 10 мас.% ТВК-1 [6] или гомологическую смесь алифатических аминов [7], наблюдается широкая область потенциалов, внутри которой находится потенциал коррозии  $E_{\text{кор}}$ , где скорость электродных реакций ( $i_j \approx 10^{-3}\text{--}10^{-2}$  А/м<sup>2</sup>) практически не зависит от  $E$ . При катодных потенциалах электродной реакцией является восстановление растворенного  $\text{O}_2$ , а при анодных – ионизация железа.

Наличие такой области показывает, что защитная пленка эффективна не только при  $E_{\text{кор}}$  (саморастворение стали), но и в широкой катодной и анодной облас-

тях. Подобное явление можно назвать «псевдопассивацией», поскольку наличие  $i_j \neq f(E)$  нельзя, по крайней мере, в катодной области рассматривать как пассивацию в классическом ее понимании.

Для выяснения природы указанного эффекта независимости скорости парциальных электродных реакций от потенциала нами изучено поведение углеродистой стали Ст3, покрытой пленкой композиции на основе алканов  $n\text{-C}_{15}\text{H}_{32}$  или  $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$ , содержащей 10 мас.% гомологической смеси первичных аминов  $\text{C}_{10-16}\text{H}_{21-33}\text{NH}_2$ , в растворе NaCl. Специально использован чистый углеводородный растворитель (ч. д. а.), чтобы упростить трактовку результатов.

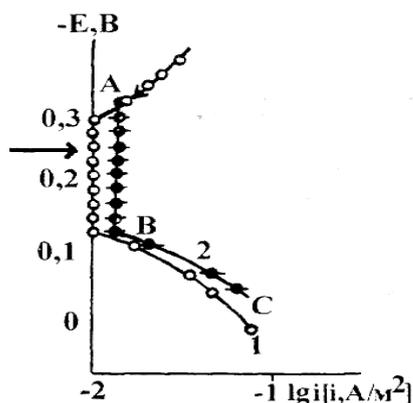
### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Потенциостатические циклические (3 цикла) поляризационные измерения проводили на стали Ст3 в 0,5 М растворе NaCl в трехэлектродной ячейке с разделенным шлифом катодным и анодным пространствами при комнатной температуре. Шаг потенциала 0,02 В, выдержка на точке 30 с, электрод сравнения – насыщенный хлорид-серебряный, вспомогательный – гладкая платина. Потенциалы пересчитаны на нормальную водородную шкалу.

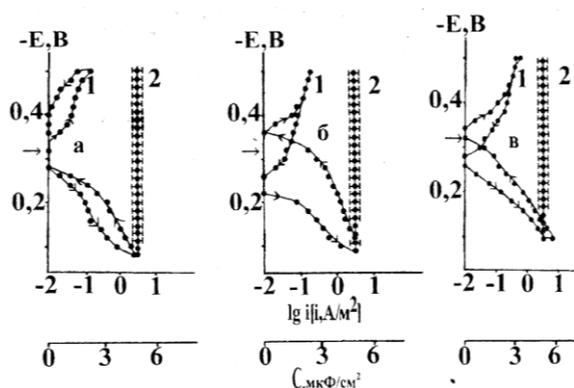
Поверхность электрода покрывали тонкой пленкой (20 мкм) защитной композиции на основе алкана  $n\text{-C}_{15}\text{H}_{32}$ , содержащей 10 мас.% гомологической смеси первичных аминов  $\text{C}_{10-16}\text{H}_{21-33}\text{NH}_2$ . В ряде случаев исследован состав на основе алкана  $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$ , содержащий 10 мас.%  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NH}_2$ .

В первом цикле поляризации рабочий электрод, армированный в оправку из эпоксидной смолы с отвердителем полиэтиленполиамином, выдерживали 50 мин. при  $E = -0,5$  В, затем сдвигали потенциал в анодном направлении до  $E - E_{\text{кор}} = 0,15 \div 0,20$  В (рис. 1). Далее, не извлекая из раствора, электрод поляризовали в обратном направлении до  $-0,5$  В. Затем вновь выдерживали при этом потенциале (in situ) заданное время (от 5 до 60 мин. в различных опытах) и повторяли (до 3-х раз) циклирование.

Емкостные измерения проводили с использованием моста переменного тока Р-5021.



**Рис. 1.** Катодная и анодная ветви поляризационной кривой (1) углеродистой стали Ст3, покрытой пленкой на основе  $n\text{-C}_{15}\text{H}_{32}$ , содержащей 10 мас.% гомологической смеси  $\text{C}_{10-16}\text{H}_{21-33}\text{NH}_2$ , в 0,5 М растворе NaCl. 2 – скорость процесса по данным химического анализа на железо в растворе при  $E = \text{const}$ . Комнатная температура, неподвижный электрод, атмосфера – воздух. Стрелкой показан  $E_{\text{кор}}$



**Рис. 2.** Поляризационные кривые прямого (из катодной области) и обратного хода на стали Ст3, покрытой пленкой на основе алкана  $n\text{-C}_{15}\text{H}_{32}$ , содержащего 10 мас.% аминов гидрированных талловых кислот (1), и влияние потенциала на емкость электрода (2) в 0,5 М растворе NaCl. Комнатная температура, атмосфера – воздух. Циклы: а – исходный, б – 2-й, в – 3-й. Время выдержки электрода при потенциале  $-0,5$  В в условиях повторного и последующего циклирования – 5 мин. Стрелки: параллельная оси токов показывает  $E_{\text{кор}}$ , на кривых – направление поляризации

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Показанная на рис. 1 кривая получена посредством поляризации стального электрода из катодной области, кривая 2 – пересчетом в электрические единицы скорости ионизации железа по данным химического анализа раствора после выдержки электрода при заданном потенциале в области постоянства внешнего тока в интервале  $E_A \leq E_{\text{кор}} \leq E_B$ . Дополнительно анализировались растворы и после выдержки электрода при потенциалах вне этой области (рис. 1). Легко видеть, что кривые 1 и 2 рис. 1 близки. Наблюдаемое расхождение объясняется изменением состояния поверхности стали при проведении исследований различными методами. Важно,

что при достижении определенного анодного  $E_a$  потенциала участок с  $i_j \neq f(E)$  переходит в область, характерную для зависимости (в координатах  $\lg i, E_a$ ), соответствующей требованиям электрохимической кинетики.

Затем при  $E_a$  на  $(0,1-0,15)$  В  $> E_{\text{кор}}$  без предварительной выдержки (in situ) проводили поляризацию в обратном направлении (из анодной области в катодную) с целью выявления петли гистерезиса (ПГ). Подтвердилось предположение, что действительно имеет место широкая ПГ, а участок с  $i_j \neq f(E)$  при обратном ходе исчезает, либо существенно сужается (рис. 2).

Несомненно, что наблюдаемое явление, связанное с наличием области с  $i = \text{const}$ , представляет важный практический интерес, т. к. существование и протяженность такого участка являются дополнительной характеристикой защитной эффективности составов.

Дело в том, что в катодной области  $i_k \neq f(E)$  характеризует наличие интервала потенциалов катодной защиты, в котором использование совместно с ней подобных масляных композиций может резко повысить действенность комбинированного метода. То же касается и широкой анодной области, где целесообразно использование подобных составов совместно с анодной защитой пассивирующихся металлов или даже вместо нее.

Наличие анодной области с  $i_a \neq f(E)$  стали можно было бы связать с ее пассивацией. Вместе с тем трудно предположить, что этот эффект обусловлен фазовой пассивностью, связанной с формированием поверхностных оксидов, в силу следующих обстоятельств:

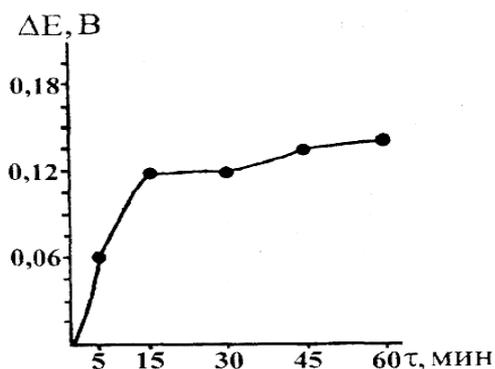
- амины гидрированных карбоновых кислот таллового масла в составе масляных пленок вряд ли могут выступать в роли стимуляторов появления оксидных образований;
- наличие  $\text{C}_{\text{ПАВ}}$  в масле при концентрации несколько меньшей критической не позволяет наблюдать подобный участок на единой поляризационной кривой;
- в нейтральных хлоридных средах это явление наблюдается и при  $E < E_{\text{кор}}$ , когда окисление металла подавлено (рис. 1).

Возможно, наличие подобной картины обусловлено пассивацией углеродистой стали адсорбированными молекулами ПАВ, входящими в состав защитной масляной пленки.

Особенность наблюдаемого нами явления заключается в следующем:

- пассивация углеродистой стали имеет место не только в анодной, но и в широкой катодной области (рис. 2). Конечно, этот термин по отношению к катодной реакции использовать, видимо, не совсем корректно. Обычно под пассивацией понимается резкое торможение или даже практически полное подавление анодного растворения металлов и сплавов посредством фазового (оксиды, соли ( $\text{CuCl}$ ) или адсорбционного воздействия (кислород  $\text{H}_2\text{O}_{\text{адс}}$  или типа случаев с ФАН, ОЛН). Однако если учесть резкое торможение соответствующей катодной реакции, то по аналогии наблюдаемое явление можно назвать катодной пассивацией. Причем в ряде случаев подобный эффект адсорбционной пассивности наблюдается исключительно в катодной области ( $E < E_{\text{кор}}$ ) и отсутствует при  $E > E_{\text{кор}}$ ;

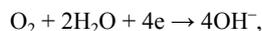
- углеродистая сталь пассивируется в результате адсорбции не анионов, а незаряженных частиц (первичные алифатические амины);



**Рис. 3.** Влияние времени выдержки стали Ст3 при потенциале  $-0,5$  В и последующем повторном циклировании электрода, покрытого пленкой на основе  $n\text{-C}_{15}\text{H}_{32}$ , содержащей 10 мас.% аминов гидрированных талловых кислот, в 0,5 М растворе NaCl на протяженность по потенциалу участка с  $i \neq f(E)$ . Комнатная температура, атмосфера – воздух

– пассиватор адсорбируется не из объема раствора, а из масляной пленки.

Высказано предположение [6–7], что в области потенциалов с  $i_j \neq f(E)$  молекулы ПАВ, представляющие собой активное начало ингибирующих масляных композиций, адсорбируются на активных центрах (АЦ) поверхности. При этом в катодной области, начиная с потенциала адсорбции частиц пассиватора, они существенно подавляют процесс, протекающий на АЦ в нейтральных неокислительных средах по суммарному уравнению, приведенному ниже ( $E < E_{\text{кор}}$ ):



а в анодной – практически нацело затормаживает идущую на них же реакцию ионизации стали. В результате адсорбции частиц ПАВ в интервале  $E_A < E_{\text{кор}} < E_B$  и десорбции при  $E > E_B$  наблюдается широкая петля гистерезиса (рис. 2), т. к. при смене направления поляризации десорбировавшиеся при ( $E_B$ ) частицы не успевают вновь адсорбироваться и затормозить соответствующие парциальные электродные реакции. Следовательно, если создать условия, способствующие адсорбции молекул активного начала, то возможно обратимое устойчивое появление участка с  $i_j \neq f(E)$ .

Подобное описанному циклирование было проведено 6 раз, естественно, с шестикратной предварительной выдержкой в повторных циклах при  $E = -0,5$  В в течение 5, 15, 30 и 45 мин. Усредненная картина приведена на рис. 3. Легко видеть, что с увеличением продолжительности выдержки при достаточно высоком катодном потенциале ( $-0,5$  В), который отрицательней  $E_{\text{кор}}$  на 0,18–0,2 В, возрастает протяженность участка, характеризующегося независимостью скорости катодной или анодной парциальной электродной реакции от потенциала электрода.

Наличие области  $i_j \neq f(E)$  не определяется природой определенного ингибирующего поверхностно-активного вещества или фонового растворителя-основы. Нанесение на стальной (Ст3) электрод композиции на базе того же  $n\text{-C}_{15}\text{H}_{32}$ , но содержащей 10 мас.% первичного гексадециламина ( $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NH}_2$ ), последующая прямая его поляризация (из катодной области от по-

тенциала  $-0,5$  В) и обратная с трехкратным циклированием приводит к результатам, аналогичным описанным.

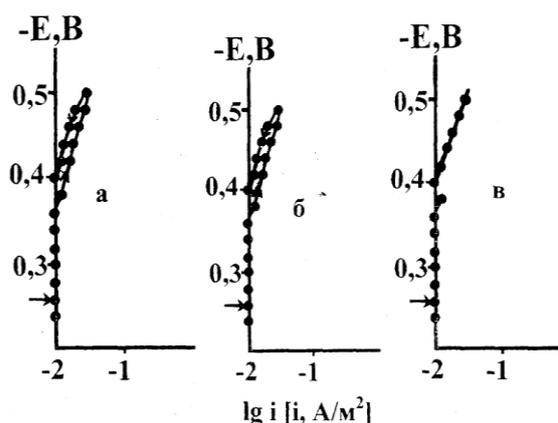
С заменой пентадекана на более легкий  $n$ -декан как растворитель-основу с ПАВ той же природы ( $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NH}_2$ ) были получены качественно подобные результаты.

В следующей серии экспериментов со сталью Ст3, покрытой пленками на базе  $n\text{-C}_{15}\text{H}_{32}$ , содержащем 10 мас.% гексадециламина, смену направления поляризации проводили с потенциала  $E < E_B$  на 0,02 В. В первом цикле смена направления поляризации с анодной на катодную незначительно снижает протяженность области  $i \neq f(E)$  (на 0,04 В, рис. 4а). Одновременно появляется сравнительно узкая петля гистерезиса. Во втором цикле с выдержкой стали при  $-0,5$  В в течение 5 мин. и последующей сменой направления поляризации картина остается прежней (рис. 4б).

При увеличении выдержки электрода при  $-0,5$  В до 60 мин. протяженность участка  $i_j \neq f(E)$  при прямом и обратном ходе вообще остается неизменной, а петля гистерезиса отсутствует (рис. 4в).

Измерение емкости стали Ст3, покрытой защитной пленкой, показало, что она остается постоянной практически во всей области исследуемых потенциалов (рис. 2) и находится в пределах 5 мкФ/см<sup>2</sup>. Емкость не меняется с выходом за пределы области  $i_j \neq f(E)$ , т. е. при  $E < E_A$  или  $E > E_B$ , когда скорости парциальных электродных реакций начинают изменяться в соответствии с требованиями электрохимической кинетики. Можно полагать, что практически неизменной остается и степень заполнения поверхности ингибитором. Связать неизменность емкости стали просто с наличием масляной пленки нельзя, т. к. независимыми экспериментами показано, что со снижением  $C_{\text{инг}}$  в масляной фазе она закономерно возрастает.

Следует полагать, что при нанесении композиции на основе ПАВ в растворителе-основе на поверхность



**Рис. 4.** Поляризационные кривые прямого (из катодной области) и обратного хода, полученные на стали Ст3, покрытой пленкой на основе  $n\text{-C}_{15}\text{H}_{32}$ , содержащего 10 мас.%  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NH}_2$ , в 0,5 М растворе NaCl. Комнатная температура, атмосфера – воздух. Циклы: а – исходный; б – 2-й; в – 3-й. Время выдержки электрода при потенциале  $E = -0,5$  В в условиях повторного циклирования в мин: б – 5; в – 60. Обратное циклирование начинали с  $E_A$ , меньше  $E_B$  на 0,02 В. Стрелки: параллельная оси токов указывает  $E_{\text{кор}}$ ; на кривых – направление циклирования

металла происходит перераспределение молекул ингибитора между металлической (адсорбция) и углеводородной (абсорбция) фазами.

При потенциале стали  $-0,5$  В молекулы исследуемых ПАВ способны адсорбироваться на активных центрах металлической поверхности. Энергия адсорбции в определенной мере зависит от заряда поверхности стали, который возрастает с анодным сдвигом потенциала. Учтем, что исследуемые амины являются веществами, представляющими собой диполи с дробными отрицательными зарядами на атоме азота, имеющем неподеленную электронную пару. Их адсорбция, видимо, определяется двумя эффектами – электростатическим и, вероятно, с большим вкладом донорно-акцепторным взаимодействием с металлом. Это коррелирует с тем, что рост  $E$  стали снижает  $\Delta N_{\text{адс}}$  и молекулы аминов десорбируются в начале с наименее энергетически активных центров поверхности. Определяющий вклад электростатического взаимодействия привел бы к обратным результатам.

Амины из масляной пленки адсорбируются при высоких отрицательных потенциалах. Это, в первом приближении, доказывает влияние продолжительности выдержки  $\tau_{\text{выд}}$  стали при потенциале  $-0,5$  В. С ее возрастанием от 5 до 60 мин. протяженность области  $i_j \neq f(E)$  по потенциалу увеличивается (рис. 3).

Следует предположить, что в значительной катодной области потенциалов амины способны адсорбироваться на активных центрах (АЦ), характеризующихся широким интервалом  $\Delta N_{\text{адс}}$ . В связи с этим  $\theta_{R-NH_2}$  велика и в ряде случаев даже приближается к 1, а емкость стали, соответственно, мала ( $\approx 5-6$  мкФ/см<sup>2</sup>) (рис. 2). Однако при  $E < E_A$ , видимо, сравнительно небольшая часть АЦ все же не занята частицами адсорбата, что позволяет протекать на них с заметной скоростью реакции восстановления кислорода (рис. 1–2). При достижении потенциала точки А (рис. 1) в результате увеличения положительного заряда поверхности отравляются и эти АЦ, т. к. на них становится термодинамически возможна адсорбция молекул аминов, что и обуславливает «катодную пассивность», т. е. пассивацию стали ингибитором в катодной области.

Такой подход не позволяет объяснить десорбцию аминов с наименее активных центров поверхности при потенциалах  $E \geq E_B$ , т. к. по-прежнему имеет место сдвиг заряда поверхности в положительную сторону. Можно, по крайней мере, в первом приближении принять, что в этой области зарядов ( $E \geq E_B$ ) происходит переориентация адсорбированных молекул аминов, в частности с тангенциальной (параллельной поверхности) на нормальную с их, опять-таки, частичной десорбцией и активацией части АЦ, что и приводит к возрастанию скорости анодной реакции (область ВС на рис. 1). Вновь доля таких центров невелика, поэтому подобная частичная активация АЦ не сказывается на величине емкости стали (рис. 2). Таким образом, степень заполнения поверхности металла ингибитором, даже приближающаяся к 1, не может быть однозначной характеристикой его защитной эффективности.

Отметим, что величина емкости стали, близкая к 5 мкФ/см<sup>2</sup>, позволяет предположить наличие полимолекулярной адсорбции алифатических аминов. Однако

независимо от того, носит адсорбция  $R-NH_2$  моно- или полимолекулярный характер, можно утверждать, что переход молекул ингибитора из углеводородной фазы на поверхность металла протекает в рамках процесса самоорганизации защитной пленки. Если принять возможную ажурность распределения активных центров по поверхности металла и, следовательно, ажурность строения самой пленки ингибитора, то можно говорить о ее мономолекулярной (толщиной в одну молекулу) или о ее наноструктуре. Таким образом, пассивация металла, покрытого углеводородной (масляной) пленкой, ингибиторами, видимо, связана с образованием наноструктур.

Предложенная интерпретация позволяет объяснить и быструю десорбцию аминов с наименее активных центров при  $E \geq E_B$  и сравнительно медленную адсорбцию в области  $E < E_A$ .

## ВЫВОДЫ

1. Пассивация органическими соединениями, способными вступать в донорно-акцепторные взаимодействия с железом или сталью, является в анодной области потенциалов достаточно общим явлением, заключающимся в блокировке активных центров поверхности металла, ответственных за его ионизацию.

2. В ряде случаев возможна и «катодная» пассивация, если в катодной области потенциалов подавляется восстановление деполяризатора также в результате блокировки адсорбатом соответствующих активных центров поверхности.

3. Пассивация стали в хлоридном солевом растворе в условиях присутствия на ее поверхности пленки защитной масляной композиции, содержащей амины, практически не зависит от природы масла и определяется величиной потенциала.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Кузнецов Ю.И., Розенфельд И.Л., Кербелева И.Я., Найденов Е.В., Балашова Н.Н. О связи защитного действия ингибирующих анионов с окисной пассивацией железа в нейтральных растворах // Защита металлов. 1978. Т. 14. № 3. С. 253.
2. Кузнецов Ю.И., Соколова Н.П., Булгакова Р.А., Андреева Н.П., Олейник С.В. Влияние рН-раствора на адсорбцию фенилантранилата натрия на железе // Защита металлов. 1993. Т. 29. № 1. С. 80-88.
3. Олейник С.В., Кузнецов Ю.И., Веселый С.С., Комахидзе М.Г. Адсорбция N-фенилантранилата натрия на железном электроде в нейтральных средах // Электрохимия. 1992. Т. 28. № 6. С. 856-863.
4. Розенфельд И.Л., Лоскутов А.И., Кузнецов Ю.И., Попова Л.И., Олейник С.В., Алексеев В.Н. Адсорбция олеата натрия и влияние ее на растворение алюминия, железа и их сплавов в нейтральных средах // Защита металлов. 1981. Т. 17. С. 699-704.
5. Кузнецов Ю.И. Об адсорбционной пассивации железа анионами органических кислот // Электрохимия. 2004. Т. 41. № 12. С. 1503-1510.
6. Вигдорovich В.И., Трифонова О.Н., Поликарпов В.М. Электрохимическая оценка защитной эффективности масляных композиций на основе КОСЖК, ТВК-1 и трансформаторного масла // Химия и химическая технология. 2005. Т. 48. № 6. С. 75-78.
7. Шубина А.Г. Высшие алифатические амины как полифункциональные компоненты антикоррозионных консервационных материалов на масляной основе: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Тамбов, 2002. 20 с.

Поступила в редакцию 2 февраля 2012 г.

Tanygina E.D., Tsygankova L.E., Vigdorovich V.I. STEEL PASSIVATION IN CONDITION OF ITS PROTECTION BY FILM ON BASE OF COMPOSITION OF ALKANES WITH NITROGEN CONTAINING SUBSTANCES

Electrochemical behavior of carbon steel covered by the composition film on base of  $n\text{-C}_{15}\text{H}_{32}$  or  $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$  alkanes containing 10 wt.%  $\text{C}_{10-16}\text{H}_{21-33}\text{NH}_2$  primary amines homologous mixture has

been studied in the NaCl solution by the potentiostatic polarization methods. It is shown that steel passivation is conditioned by nitrogen containing compounds adsorption from the protective film on the metal steel.

*Key words:* passivation; steel; adsorption; film; alkane; amines.