

УДК 620.193

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ В УСЛОВИЯХ СЕРОВОДОРОДНОЙ И УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ В РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРАХ HCl

### Сообщение 1. ПОТЕНЦИАЛ КОРРОЗИИ

© С.Е. Синютина, В.И. Вигдорович, Е.К. Оше

Sinyutina S.E., Vигdorovitch V.I., Oshe E.K. The utilization of photo-electrical polarization for investigating the steel surface state in the conditions of hydrogen-sulfide and carbonic-acid corrosion in the HCl diluted solutions. The electro-physical properties of the steel surface were studied using a photoelectrical polarization method in the solutions of HCl containing H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub> and some organic amines. The effect of inhibitor interaction with the lattice of surface oxide depends on the nature of addition, its concentration, composition of the solutions.

#### ВВЕДЕНИЕ

Коррозионное поведение металлических материалов в растворах электролитов часто определяется их поверхностными свойствами, обусловленными, в свою очередь, электрофизическими характеристиками поверхностных оксидов. Такая картина наблюдается не только на запассивированных металлах, но и при растворении их в активном состоянии. В настоящем сообщении для изучения электрофизических свойств поверхностного оксида использован метод фотоэлектрической поляризации, позволяющий оценить и их стехиометрические характеристики.

#### ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДА

При освещении оксидов в собственной области оптического поглощения наблюдается пространственное разделение возникающих неравновесных электронов и дырок в пределах единой поверхностной фазы (внутренний фотоэффект). Причем на одной из границ раздела Me/Me<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, возникает избыток неравновесных отрицательных зарядов, на другой – положительных. Возникающая в результате подобного пространственного разделения зарядов ЭДС фотоэлектрической поляризации измерима при подключении установки к исследуемому и вспомогательному электродам.

Разделение зарядов реализуется как за счет неравномерной диффузии электронов и дырок, если  $dK > 1$ , где  $d$  – толщина оксидного слоя,  $K$  – коэффициент поглощения света, и  $\theta < \tau$  ( $\theta$  – постоянная времени Максвелла,  $\tau$  – время рекомбинации электронов и дырок), так и в результате возникновения электрического поля пространственного заряда на границах раздела или  $p$  –  $n$  -перехода в оксиде.

В дальнейшем при интерпретации результатов авторы [1–3] исходили из предположения, что поверхностный оксид однороден и вырожден, а распределение темновых (равновесных) и световых (неравновесные условия) электронов и дырок подчиняется статистике

Максвелла – Больцмана,  $d < L$ , где  $L$  – дебаевская длина экранирования. Разделение неравновесных носителей заряда имеет диффузионную природу.

Концентрации темновых электронов ( $n_0$ ) и дырок ( $p_0$ ) можно выразить уравнениями:

$$n_0 = N_C \exp[-(E_C - F_0)], \quad (1)$$

$$p_0 = N_V \exp[-(E_V - F_0)], \quad (2)$$

$N_C$  и  $N_V$  – плотности состояний в свободной и валентной зонах,  $E_C$  – энергия дна свободной зоны,  $F_0$  – уровень Ферми (все в единицах кТ).

Для световых (неравновесных) носителей заряда соответственно имеем:

$$n = N_C \exp[-(E_C - F_{\Pi})], \quad (3)$$

$$p = N_V \exp[-(E_V - F_P)], \quad (4)$$

$F_{\Pi}$  и  $F_P$  – соответственно электронный и дырочный квазиуровни Ферми.

Из (1) и (2) следует

$$\ln \frac{p_0}{n_0} = \ln \frac{N_V}{N_C} - E_C - E_V - 2F_0.$$

Сочетание (3) и (4) дает

$$\ln \frac{p}{n} = \ln \frac{N_V}{N_C} - E_C - F_{\Pi} - E_V - F_P.$$

Для реальных оксидов, как скомпенсированных полупроводников, имеем

$$N_D - N_A \ll n_0, p_0,$$

$N_D$  и  $N_A$  – концентрации донорных и акцепторных дефектов (примесей) в оксиде. Такие соединения можно

рассматривать как собственные полупроводники и, следовательно,  $p_0 \approx n_0$ . С учетом этого, получим

$$V_{\text{ЭДС ФЭП}} = \frac{\kappa T}{e} \ln \frac{p}{n}$$

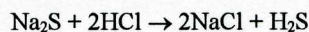
Опуская ряд промежуточных рассуждений и выкладок, окончательно имеем [1–3]:

$$V_{\text{ЭДС ФЭП}} = \frac{\kappa T}{e} \ln \frac{[V_K^{n+}]^0}{[V_A^{n+}]^0}$$

Следовательно, знак ЭДС ФЭП фотоэлектрической поляризации указывает, какая из двух стехиометрических компонент (электроны, дырки) преобладает в оксиде. Абсолютная величина ЭДС позволяет количественно оценить соотношение этих компонент.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Измерение ЭДС фотоэлектрической поляризации проведено на стали Ст3 на установке автора метода непосредственно в электрохимической ячейке, включенной в схему для проведения электрохимических измерений и снабженную кварцевым окном для освещения рабочего электрода и дополнительным платиновым электродом для измерения ЭДС ФЭП. Прямоугольную модуляцию светового потока осуществляли с помощью вращающегося диска с секторным вырезом шириной, позволяющей выполнить условие  $t_c < t_T$  ( $t_c$  и  $t_T$  – времена освещения и затемнения) и  $t_c \ll RC$ , где  $RC$  – постоянная времени окисленного электрода. Сигнал ФЭП через разделительную емкость подавался на вход усилителя, а затем – на вход низкочастотного осциллографа, на экране которого наблюдалась величина ЭДС и знак ФЭП. Измерения проведены на частоте прерывания света 2 Гц при длительности импульса УФ-света (ртутная лампа)  $t_c = 2 \cdot 10^{-2}$  с, соотношение  $t_c/RC = 1,2 \cdot 10^{-2}$  в 5 мМ растворах HCl, содержащих 100 мг/л H<sub>2</sub>S и 1,7 г/л CO<sub>2</sub>. H<sub>2</sub>S (80 мг/л) вводили насыщением фоновых растворов газообразным сероводородом, получаемым по реакции



с последующим йодометрическим титрованием и корректировкой до нужной концентрации. Насыщение растворов CO<sub>2</sub> проводили при гравиметрическом контроле. В качестве ингибиторов коррозии стали использовали анилин, анизидин, броманилин, гексадециламин, эмульгин (смесь высших алифатических аминов и C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>NH<sub>2</sub>), алкилпропилендиамин (АПДА) с R = C<sub>17</sub>–C<sub>20</sub>, АМДОР-М и диэтанолламин.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Отрицательная величина ЭДС фотоэлектрической поляризации, наблюдаемая в момент погружения стали в фоновый раствор HCl, быстро растет до нуля и далее происходит инверсия ее знака (рис. 1). В результате пятиминутной выдержки ее величина достигает ста-

ционарного значения порядка 40 мкВ. Близкая картина реализуется в присутствии алкилпропилендиамина (АПДА), но устанавливающаяся величина ЭДС ФЭП положительного знака понижена до 35 мВ. Замена АПДА на АМДОР-М приводит к нулевому начальному сигналу ЭДС (кривая 3 рис. 1), который за три минуты достигает 20 мкВ и далее не изменяется. Наконец, в присутствии эмульгина и диэтанолламина сразу наблюдается отклик системы положительного знака, неизменный во времени (кривые 5 и 6 рис. 1). То же характерно для присутствия диэтанолламина, но величина ЭДС ФЭП существенно возрастает (55 мкВ). Подобное влияние оказывает анилин, анизидин и броманилин.

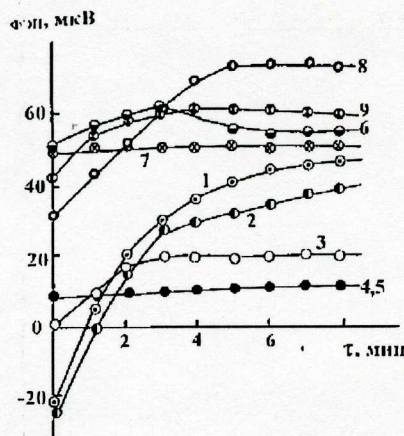


Рис. 1. Изменение ЭДС ФЭП во времени на стали Ст3 в 5 мМ фоновых растворах HCl (1) и содержащих 0,5 ммоль/л АПДА (2), АМДОР-М (3), гексадециламина (4), эмульгина (5), диэтанолламина (6), анилина (7), анизидина (8), броманилина (9). Комнатная температура. Потенциал коррозии

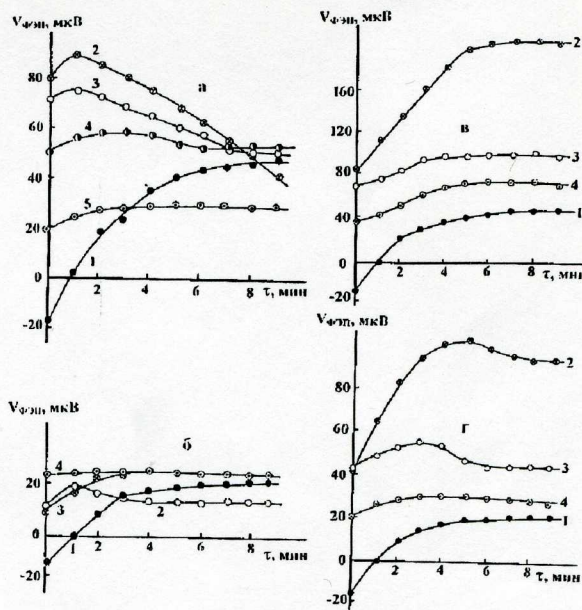


Рис. 2. Зависимость ЭДС ФЭП на стали Ст3 в 0,005 М растворах HCl, содержащих диэтанолламин (а), анилин (б), анизидин (в), броманилин (г) от концентрации добавки. Концентрация ингибитора коррозии, ммоль/л: 1 – 0; 2 – 0,15; 3 – 0,25; 4 – 0,5. Остальное см. подпись к рис. 1.

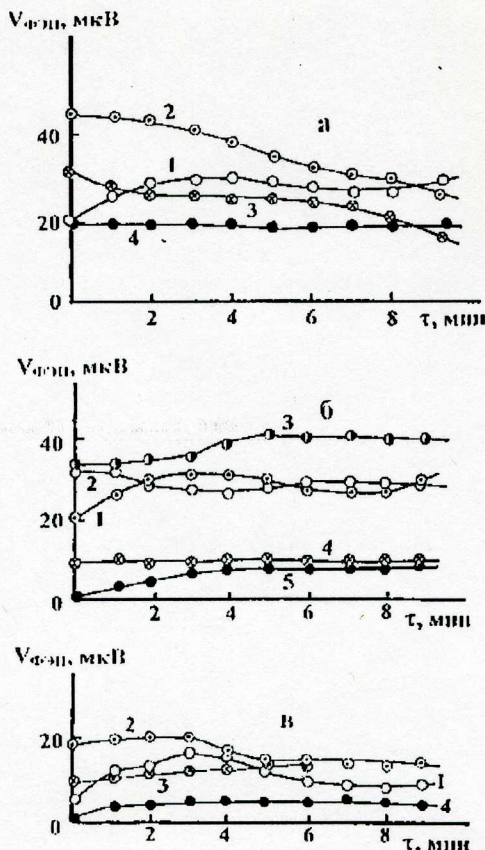


Рис. 3. Изменение ЭДС ФЭП во времени на стали Ст3 в 5 мМ растворах НС1 в присутствии 100 мг/л H<sub>2</sub>S (1) и содержащих дополнительно 0,5 ммоль/л ингибитора: а – анилина (2), анизида (3), броманилина (4); б – АМДОР-М (2), АПДА (3), гексадециламина (4), эмульгина (5). Остальное см. подпись к рис. 1.

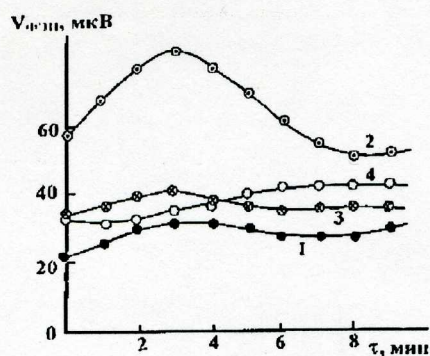


Рис. 4. Зависимость ЭДС ФЭП на стали Ст3 в 0,005 М растворах НС1, содержащих 100 мг/л H<sub>2</sub>S и АПДА, от концентрации добавки. Концентрация, ммоль/л: 1 – 0; 2 – 0,15; 3 – 0,25; 4 – 0,5. Остальное см. подпись к рис. 1.

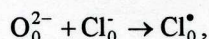
Таким образом, все вещества, имеющие в молекуле аминогруппы, и, очевидно, протонирующиеся в рабочем растворе, качественно оказывают одинаковое действие. Эффект существенно зависит от концентрации добавки. Так, в присутствии 0,15 ммоль/л диэтанолamina (рис. 2а) уже не удается наблюдать в начальный период ЭДС ФЭП отрицательного знака. Рост концентрации диэтанолamina с 0,15 до 0,5 мМ, напротив,

снижает стационарную величину ЭДС (рис. 3), а зависимость ЭДС – *t* проходит через максимум. В присутствии анилина стационарная величина отклика системы по абсолютной величине возрастает, а время ее достижения снижается и для 0,5 ммоль/л анилина практически равно нулю (рис. 2б). Влияние концентрации анизида (рис. 2в) и броманилина (рис. 2г) на ЭДС<sub>ст</sub> подобно таковому для диэтанолamina, но экстремумы на кривых практически отсутствуют.

При введении H<sub>2</sub>S в исходный фоновый раствор начальный участок с ЭДС ФЭП отрицательного знака отсутствует (кривая 1 рис. 3а), а величина отклика снижается во времени. Добавки 0,5 мМ анизида и броманилина ее несколько снижают, анилин уменьшает ЭДС только первые 8–9 минут, затем картина меняется на обратную (рис. 3а). Снижает ЭДС фотоэлектрической поляризации эмульгин, АМДОР-М ее практически не изменяет, а АПДА – увеличивает (рис. 3б). С<sub>АПДА</sub> в пределах 0,25–0,50 мМ практически не сказывается, снижение его концентрации до 0,15 мМ повышает стационарную величину ЭДС, а ее зависимость от продолжительности выдержки электрода в растворе проходит через максимум (рис. 4). При одновременном содержании в растворе H<sub>2</sub>S и СО<sub>2</sub> (рис. 3в) добавки диэтанолamina и гексадециламина практически не меняют ЭДС ФЭП, которая в присутствии эмульгина ниже, чем в фоновом растворе.

### ОБСУЖДЕНИЕ

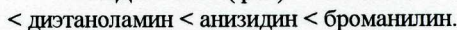
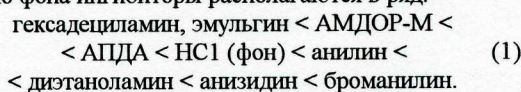
Отрицательная ЭДС ФЭП, наблюдаемая в начальный период в фоновом растворе соляной кислоты, указывает на присутствие на поверхности стали оксидной пленки с отклонением от стехиометрии в сторону недостатка кислорода и *n*-типом проводимости. Снижение отрицательной ЭДС ФЭП и инверсия знака связаны с изоморфным замещением иона кислорода в оксиде железа ионом хлора по реакции



где O<sub>0</sub><sup>2-</sup> – ион кислорода в оксиде в регулярной позиции, Cl<sub>0</sub><sup>-</sup> – ион хлора в растворе, Cl<sub>0</sub><sup>\*</sup> – ион хлора в кислородной подрешетке в позиции замещения с эффективным положительным зарядом.

Появление в оксиде центров с положительным зарядом – центров рекомбинации неравновесных электронов, снижает отрицательную ЭДС ФЭП. Инверсия знака происходит, когда по мере увеличения числа замещений скорость рекомбинации электронов превышает скорость рекомбинации дырок на анионных вакансиях и время жизни электронов станет меньше времени жизни дырок.

По своей фотоэлектрической активности относительно фона ингибиторы располагаются в ряд:



Известно, что изменение электрофизических свойств поверхностного оксида, в том числе и ЭДС ФЭП, свидетельствует о прочной хемосорбционной

связи добавки с адсорбентом (оксид) по механизму донорно-акцепторного взаимодействия (ДАВ). При этом чем сильнее ДАВ, тем значительно изменение электрофизических свойств, и ЭДС ФЭП в том числе. В соответствии с рядом (1), по защитному эффекту ингибирующие добавки располагаются в тот же ряд. Ингибиторы с длинным углеводородным радикалом (гексадециламин и эмульгин, в меньшей степени АМДОР-М, АПДА) образуют мутные растворы и поглощают УФ-свет, т. е. метод ФЭП для этих систем оказался малоэффективным.

Концентрационные эффекты анилина выражены довольно слабо (рис. 2б). Однако производные анилина – броманилин и анизидин обнаруживают четкую концентрационную зависимость (рис. 2в, г). ЭДС ФЭП последовательно уменьшается относительно фона с увеличением концентрации, что может быть связано со снижением ДАВ по мере увеличения концентрации добавок за счет развития межмолекулярных взаимодействий адсорбат – адсорбат. Аналогичная картина наблюдается в присутствии диэтанолamina (рис. 2а).

В присутствии сероводорода в растворе кислоты инверсия знака ЭДС ФЭП происходит быстрее. Можно полагать, что в присутствии  $H_2S$  центры рекомбинации неравновесных электронов появляются в результате замещения кислорода в кислородной подрешетке ионами  $HS^-$  или  $S^{2-}$  продуктами диссоциации сероводорода [5]. Введение ингибиторов коррозии приводит к изменению положительной ЭДС ФЭП, которая вначале возрастает во времени, но быстро стабилизируется.

В присутствии сероводорода добавки АПДА и анилин увеличивают относительно фона положительную ЭДС ФЭП, АМДОР-М практически не изменяет сигнал, а анизидин и броманилин снижают ЭДС ФЭП. По-видимому, присутствие сероводорода ослабляет

ДАВ анизидина и броманилина с поверхностным оксидом, в то время как для АПДА и АМДОР-М оказывает обратный эффект (рис. 3).

Концентрационная зависимость ЭДС ФЭП АПДА в сероводородсодержащих средах проходит через минимум при концентрации 0,25 ммоль/л (рис. 4).

Введение  $CO_2$  снижает эффективность  $H_2S$  как электронодонорной добавки (рис. 3в). Диэтанолamin практически не меняет амплитуду сигнала, гексадециламин, эмульгин ее незначительно снижают.

## ВЫВОДЫ

1. Методом ФЭП показано, что исследуемые органические амины при потенциале коррозии взаимодействуют с поверхностным оксидом как доноры электронов.
2. При увеличении концентрации ряда добавок их донорно-акцепторное взаимодействие с оксидом уменьшается за счет развития межмолекулярных взаимодействий «адсорбат – адсорбат».
3. Для ингибиторов, образующих коллоидные растворы, метод ФЭП малоэффективен.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Оше Е.К., Розенфельд И.Л. // Коррозия и защита металлов. М.: Наука, 1970. С. 189-194.
2. Оше Е.К., Розенфельд И.Л. // Коррозия и защита металлов. М.: Наука, 1970. С. 195-201.
3. Оше Е.К., Розенфельд И.Л. // Новые методы исследования коррозии металлов. М.: Наука, 1973. С. 35-46.
4. Оше Е.К., Розенфельд И.Л. // Коррозия и защита металлов (Итоги науки и техники). М.: ВИНТИ, 1978. Т. 7. С. 111-158.
5. Суңцов И.В., Антоненко В.М. // Защита металлов. 1975. Т. 11. № 3. С. 361-365.

Поступила в редакцию 17 января 2003 г.