

ции, протекающие на стальном электроде в 0,1 н изопропанольном растворе хлороводорода.

Поступила в редакцию 14 ноября 2009 г.

Berdnikova G.G. Influence of nitrates-ions and copper ions (II) on electrochemical behavior of steel X18H10T in the diluted sour solutions.

Influences of nature of the anion of a background solution of sour electrolyte (chloride-ion, nitrate-ion, and phosphate-ion) in the

conditions of the room temperature on electrochemical behavior of steel X18H10T and passivating properties of copper cation additives (II), nitrates-ions and compositions on their basis is studied. Features of electrochemical behavior of X18H10T steel in isopropanol solutions of hydrogen chloride are revealed, indifference of the investigated ions-passivators in electrode reactions on steels is shown.

*Key words:* oxidizing type inhibitors; passivators; synergetic effect; protective action of inhibitor.

УДК 620.193

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАЩИТНОГО ДЕЙСТВИЯ ИНГИБИТОРОВ КЛАССА «ЭМ» ПРИ КОРРОЗИИ УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ МЕТОДОМ ИМПЕДАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

© Л.Е. Цыганкова, М.Н. Есина

*Ключевые слова:* импедансная спектроскопия; ингибитор; сероводород; эквивалентная схема; степень заполнения; сопротивление; заряд.

Методом импедансной спектроскопии исследована ингибиторная защита углеродистой стали от коррозии в средах, насыщенных сероводородом и углекислым газом. Рассчитаны степени заполнения поверхности стали ингибитором. Проанализирован механизм ингибирующего действия.

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время импедансная спектроскопия является одним из основных методов изучения электрохимических и коррозионных процессов. Метод измерения электрохимического импеданса дает возможность, не нарушая характера течения процессов, получить информацию о кинетике и механизмах коррозионного поведения металлов, процессов пассивации и формирования защитных пленок на металлах, а также адсорбционного поведения ингибиторов. Количественный анализ частотной зависимости импеданса на основе выбранной эквивалентной схемы позволяет интерпретировать ее элементы в соответствии с физико-химической природой процессов, протекающих на электродах [1, 2].

В [3–5] метод импедансной спектроскопии был использован при исследовании коррозии и ингибиторной защиты углеродистой стали в агрессивных средах, насыщенных сероводородом и/или углекислым газом.

Целью данной работы является исследование защитного действия ингибиторов ЭМ-1.4, ЭМ-1.5 при коррозии углеродистой стали в нейтральной среде, насыщенной одновременно сероводородом и углекислым газом, методом импедансной спектроскопии.

Исследованные ингибиторы представляют собой смесь ДЭТА с пальмитиновой (ЭМ-1.4) или стеариновой (ЭМ-1.5) кислотами.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Спектры импеданса изучали в диапазоне частот ( $\omega/2\pi$ ) 10 кГц – 0,05 Гц с амплитудой переменного напряжения 10 мВ, используя электрохимический изме-

рительный комплекс фирмы SOLARTRON (Великобритания), состоящий из анализатора импеданса SI 1255 и потенциостата SI 1287. Рабочий (Ст3,  $S_{эл} = 0,5 \text{ см}^2$ ) и вспомогательный платиновый электроды располагали в трехэлектродной ячейке. В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный. Потенциалы пересчитывали по н.в.ш. Образцы полировали и обезжировали ацетоном. Предварительная выдержка в рабочем растворе до начала измерения частотных спектров составляла 15 минут.

Обработку результатов измерения импеданса проводили по программе ZView, позволяющей выполнять расчеты по любым эквивалентным схемам с числом элементов до 20. В основу вычислений положен симплексный метод поиска экстремума функции многих переменных. Во избежание ситуации нахождения локального минимума функции расчет повторяется многократно с различными начальными значениями элементов схемы. Критерием оценки схем является среднее квадратичное отклонение  $s$ ; эквивалентная схема удовлетворительна при  $s \leq 5 \%$ .

Поляризационные измерения проведены на неподвижном электроде в потенциостатическом режиме с использованием потенциостата IPC-PRO. При избыточном давлении  $\text{CO}_2$  использовали герметичную пластмассовую ячейку емкостью 0,5 л с катодным и анодным пространствами, разделенными стеклянным фильтром. Поляризацию проводили из катодной области в анодную с шагом 20 мВ ( $E - E_{кор} = \pm 200 \text{ мВ}$ ) и выдержкой 30 секунд при каждом значении потенциала. Измерения дублировались не менее 3 раз.

Рабочий раствор содержал 50 г/л NaCl. Для создания сероводородной среды (100 мг/л  $\text{H}_2\text{S}$ ) в растворы

вводили рассчитанные количества сульфида натрия и HCl. Насыщение углекислым газом проводили из баллона высокого давления до 1 избыточной атмосферы. Давление в сосудах контролировали манометрически. Концентрация ингибиторов составляла 25–200 мг/л.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Частотный спектр импеданса (диаграммы Найквиста) для стали при  $E_{кор}$  в исследуемой среде, содержащей 100 мг/л H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub> (1 атм) и 200 мг/л ингибитора ЭМ-1.4, приведен на рис. 1. Он представляет собой две дуги, перекрывающиеся в емкостной полуплоскости.

Для обработки экспериментальных данных была использована эквивалентная схема (ЭС) (рис. 2), являющаяся модификацией модели, применявшейся в нейтральных хлоридных растворах [6]. В ней  $R_s$  – сопротивление раствора электролита,  $R_1$  – сопротивление переноса заряда в анодном процессе,  $C_a$ ,  $R_a$  – емкость и сопротивление адсорбции промежуточных соединений анодной реакции. Катодному процессу восстановления O<sub>2</sub>, протекающему в диффузионно-активационном режиме, отвечает последовательное соединение сопротивления переноса заряда  $R_2$  и диффузионного импеданса  $Z_D$ . Модификация эквивалентной схемы по сравнению с предложенной в [3] (которая недостаточно хорошо описывает экспериментальные графики импеданса изученных систем) заключается, во-первых, во введении параллельно с сопротивлением  $R_1$  цепочки  $C_a - R_a$ , которая описывает адсорбцию промежуточного соединения анодного процесса. Во-вторых, вместо конечного импеданса диффузии использован обобщенный конечный импеданс диффузии  $Z_D = R_D th(j\omega\tau)^p / (j\omega\tau)^p$ , где  $0 < p < 1$ ,  $R_D = RT\delta / (n^2 F^2 c_s D)$  – сопротивление массопереноса,  $\tau = \delta^2 / D$  – характеристическое время диффузии,  $\delta$  – толщина диффузионного слоя,  $D$  – коэффициент диффузии,  $c_s$  – поверхностная концентрация электроактивных частиц. Величина  $p \neq 0,5$  может быть обусловлена, например, диффузией к нерегулярной поверхности [7].

Предложенная эквивалентная схема удовлетворительно описывает экспериментальные спектры импе-

данса в рабочем растворе как в отсутствие, так и в присутствии исследуемых ингибиторов, сероводорода и углекислого газа. Это следует из удовлетворительного совпадения экспериментальных величин с рассчитанными на основе данной схемы (рис. 1). Численные значения элементов эквивалентной схемы приведены в табл. 1. Анализ полученных данных показывает, что введение ингибиторов вызывает увеличение сопротивления переноса заряда в анодной реакции  $R_1$ . Это свидетельствует о торможении ингибиторами анодного процесса.

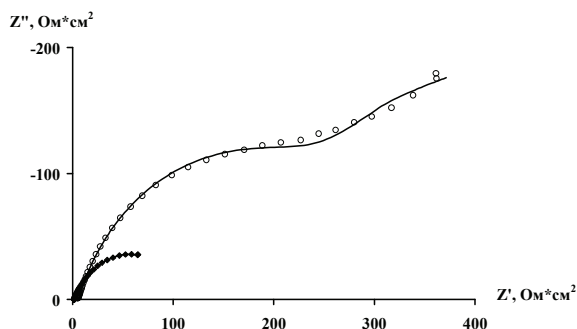


Рис. 1. Диаграмма Найквиста при  $E_{кор}$  в нейтральной среде, содержащей 100 мг/л H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub> (1 атм.) без (1) и в присутствии 200 мг/л ЭМ-1.4 (2) (Точки соответствуют экспериментальным данным, сплошная линия – данным, рассчитанным на основе эквивалентной схемы рис. 2)

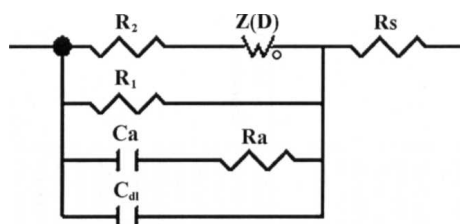


Рис. 2. Эквивалентная схема, моделирующая поведение углеродистой стали при потенциале коррозии в исследуемых растворах, насыщенных сероводородом и углекислым газом

Таблица 1

Численные значения параметров эквивалентной схемы, представленной на рис. 4, в рабочем растворе в присутствии 100 мг/л сероводорода, углекислого газа (1 атм) и ингибиторов серии ЭМ-1.4, ЭМ-1.5

Элемент схемы	Фон	ЭМ-1.4				ЭМ-1.5			
		Концентрация, мг/л				Концентрация, мг/л			
		25	50	100	200	25	50	100	200
$R_2$ , Ом	0,13	0,14	0,45	0,50	1,761	0,33	0,34	2,83	4,14
$R_D$ , Ом	1722	2469	5370	7887	14210	3040	5897	13881	13181
$\tau$ , с	25	25	26	33	36,5	23	12	37	14
$p$	0,88	0,88	0,86	0,79	0,77	0,88	0,82	0,52	0,74
$R_1$ , Ом	88	124	203	340	604	98	251	416	693
$C_a$ , мФ	501	907	410	488	842	3601	3691	2424	219
$R_a$ , Ом	0,17	0,59	1,2	2,5	4,2	0,34	0,30	0,11	9,25
$C_{dl}$ , мФ	136	124	37,6	34	19	87	67	6	13,6
$R_s$ , Ом	1,75	1,9	3	3,5	4,3	1,8	3	3,75	4

Сопротивление переноса заряда в катодной реакции  $R_2$  значительно меньше, чем  $R_D$ , т. е. восстановление  $O_2$  протекает с преобладанием диффузионных ограничений. При введении ингибиторов  $R_2$  изменяется незначительно, свидетельствуя о слабом влиянии ингибиторов на кинетику катодного процесса. Таким образом, исследованные продукты серии «ЭМ» являются ингибиторами анодного действия.

Ингибиторы вызывают снижение емкости двойного электрического слоя  $C_{dl}$  на электродах, что обусловлено их адсорбцией на поверхности металла. Снижение емкости двойного слоя увеличивается с ростом концентрации ингибиторов (табл. 1). По величине емкости двойного электрического слоя можно получить данные о степени заполнения поверхности металла ингибитором  $\Theta$ , величина которой рассчитывается по формуле:

$$\Theta = (C_0 - C)/(C_0 - C_1),$$

где  $C_0$ ,  $C$  и  $C_1$  – емкости двойного электрического слоя в растворе без добавок ингибитора, с добавкой ингибитора и при максимальном заполнении электрода частицами ингибитора соответственно.

Для нахождения величины  $C_1$  необходимо экстраполировать зависимость  $C_{dl} = f(1/C_{инг})$  до пересечения с осью ординат (рис. 3).

Величина отрезка, отсеженного на оси ординат, представляет собой  $C_1$ . Рассчитанные значения степени заполнения поверхности стального электрода ингибиторами ЭМ-1.4 и ЭМ-1.5 приведены в табл. 2. Несмотря на небольшой разброс данных, наблюдается тенденция увеличения  $\Theta$  с ростом концентрации ингибитора в растворе.

Анализ поляризационных кривых показывает, что в исследуемых средах добавки ЭМ-1.4 и ЭМ-1.5 затормаживают анодную реакцию, что согласуется с результатами импедансных измерений. Потенциал коррозии при этом смещается в положительную сторону (рис. 4).

Из поляризационных кривых можно рассчитать величины защитного эффекта по формуле:

$$Z, \% = 100 \cdot ((i_{фон} - i_{инг}) / i_{фон}),$$

где  $i_{фон}$  и  $i_{инг}$  – скорости коррозии в фоновом и ингибированном растворе соответственно.

По данным сопротивления переноса заряда анодной реакции  $R_1$  также рассчитывали защитный эффект ингибиторов по уравнению:

$$Z, \% = 100 \cdot (R_{1,инг} - R_{1,фон}) / R_{1,инг}.$$

Полученные данные удовлетворительно согласуются с результатами поляризационных измерений (табл. 3).

Согласно [8], наибольшее значение в торможении коррозионного процесса на металлах ингибиторами имеют блокировочный и энергетический эффекты. В соответствии с этим для блокировочного действия ингибитора зависимость  $Z$  от  $\Theta$  выражается уравнением

$$Z = \Theta$$

и представляет собой прямую линию, проходящую через начало координат под углом  $45^\circ$ .

Используя приведенные в таблице 3 величины, построена зависимость  $Z$  от  $\Theta$  (рис. 5).

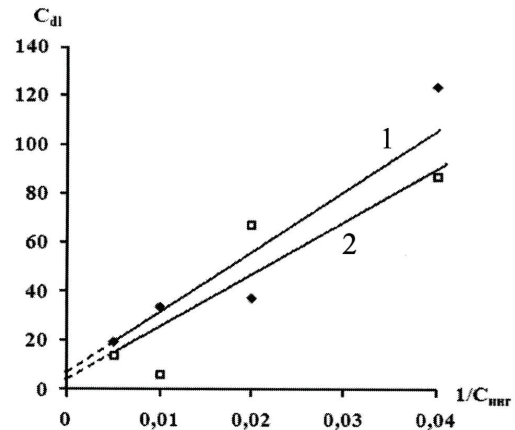


Рис. 3. Зависимость емкости двойного электрического слоя  $C_{dl}$ ,  $\mu\text{Ф}$  от  $1/C_{инг}$  в рабочем растворе, содержащем 100 мг/л  $H_2S$  и  $CO_2$  (1 атм.), в присутствии ингибиторов ЭМ-1.4 (1) и ЭМ-1.5 (2)

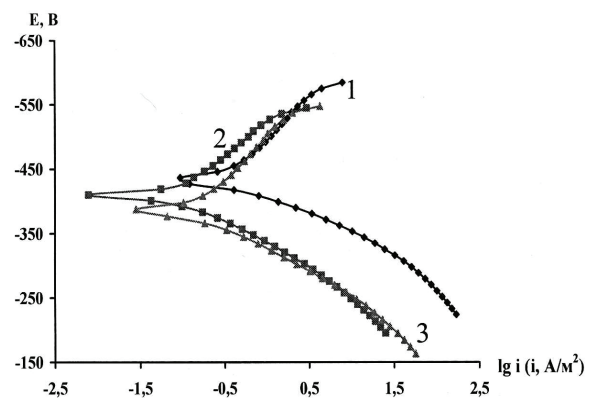


Рис. 4. Потенциостатические поляризационные кривые стали Ст3 в среде, содержащей 50 г/л NaCl,  $H_2S$  (100 мг/л),  $CO_2$  (1 атм), без (1) и в присутствии ингибиторов ЭМ-1.4 (2), ЭМ-1.5 (3) в концентрации 200 мг/л

Таблица 2

Величины степеней заполнения поверхности стали  $\Theta$  ингибиторами в рабочем растворе, содержащем 100 мг/л  $H_2S$  и  $CO_2$  (1 атм.)

Ингибитор	ЭМ-1.4				ЭМ-1.5			
Концентрация ингибитора, мг/л	25	50	100	200	25	50	100	200
Степень заполнения $\Theta$	0,09	0,76	0,79	0,90	0,37	0,52	0,98	0,93

Скорости коррозии стали и значения защитного эффекта в присутствии ингибиторов ЭМ-1.4 (25–200 мг/л) и ЭМ-1.5 (25–200 мг/л), определенные по данным электрохимических измерений на стали Ст3 в растворе, содержащем  $H_2S$  (100 мг/л) и  $CO_2$  (1 атм.)

Параметр	Фон	ЭМ-1.4				ЭМ-1.5			
		Концентрация, мг/л				Концентрация, мг/л			
		25	50	100	200	25	50	100	200
$i_c$ , А/м <sup>2</sup>	0,374	0,355	0,168	0,094	0,087	0,335	0,266	0,21	0,141
$Z_{эл}$	–	5	55	75	77	10	29	44	62
$Z_{имп}$	–	29	56	74	85	10	65	79	81

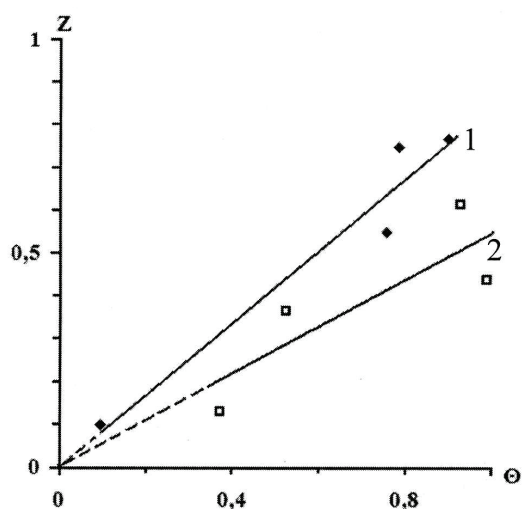


Рис. 5. Зависимость  $Z$  от  $\Theta$  при ингибировании коррозии стали в рабочем растворе, содержащем 100 мг/л сероводорода,  $CO_2$  (1 атм.), в присутствии добавок ЭМ-1.4 (1) и ЭМ-1.5 (2)

Из рис. 5 видно, что в присутствии ЭМ-1.4 и ЭМ-1.5 в растворе наблюдается линейная зависимость между  $Z$  и  $\Theta$ , проходящая через начало координат, следовательно, они являются ингибиторами блокировочного действия.

#### ВЫВОДЫ

1. Методом импедансной спектроскопии исследовано ингибирующее действие продуктов серии «ЭМ» по отношению к коррозии углеродистой стали в хлоридных растворах, содержащих добавки сероводорода и углекислого газа.

2. Предложена эквивалентная схема, моделирующая импеданс стального электрода, на основе которой рассчитаны величины элементов этой схемы, в частности, емкости двойного электрического слоя, позволяющие рассчитать степени заполнения поверхности стали ингибитором.

3. Рост сопротивления переноса заряда в анодной реакции с введением ингибиторов в раствор и увеличением их концентрации при незначительном влиянии на соответствующую величину в катодной реакции свидетельствует о том, что исследуемые продукты являются ингибиторами анодного действия. Это подтверждается результатами поляризационных измерений.

4. Линейная зависимость между величиной защитного эффекта  $Z$  и степенью заполнения поверхности  $\Theta$  позволяет отнести исследованные продукты к ингибиторам блокировочного типа.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Сафонов В.А. Импедансная спектроскопия для изучения и мониторинга коррозионных явлений // Электрохимия. Т. 29. № 1. С. 152-160.
- Стойнов З.Б., Графов Б.М., Савова-Стойнова Б., Елкин В.В. Электрохимический импеданс. М.: Наука, 1991.
- Цыганкова Л.Е., Ким Я.Р., Кичигин В.И., Видорович В.И. // Практика противокоррозионной защиты. 2005. № 4 (38). С. 31-40.
- Цыганкова Л.Е., Иващенко С.С., Кичигин В.И. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2006. Т. 8. № 2. С. 105.
- Ким Я.Р., Цыганкова Л.Е., Кичигин В.И. // Коррозия, материалы, защита. 2005. № 8. С. 30-36.
- Bonnel A., Dabosi F., Deslouis C., Duprat M., Keddam M., Tribollet B. // J. Electrochem. Soc. 1983. V. 130. № 4. P. 753.
- Pajkossy T., Nyikos L. // Electrochim. Acta. 1989. V. 34. № 3. P. 171.
- Антропов Л.И., Погребова И.С. Коррозия и защита от коррозии // Итоги науки и техники. М.: ВИНТИ, 1973. Т. 2. С. 27-112.
- Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Батраков В.В. Адсорбция органических соединений на электродах. М.: Наука, 1968. 333 с.

Поступила в редакцию 14 ноября 2009 г.

Tsygankova L.E., Yesina M.N. Research of protective action of inhibitors of "AM" class in conditions of corrosion of carbonaceous steel using the impedance spectroscopy method.

The method of impedance spectroscopy investigates inhibitor protection of a carbonaceous steel against corrosion in the environments sated with hydrogen sulphide and carbonic gas. Degrees of filling of a surface by the inhibitor became calculated. Mechanism of inhibiting actions is analyzed.

Key words: impedance spectroscopy; inhibitor; hydrogen sulphide; equivalent scheme; filling degree; resistance; charge.