

Adsorption model of organic compounds on metals, based on complex formation conception with charge transfer, and its application for corrosion inhibitors selection

Pogrebova I.S.

National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute», 37 Peremohy Av., 03056 Kyiv, Ukraine

The adsorption model of organic compounds on metals is proposed based on the representations about the formation of charge transfer complexes and their stabilization by means of charge and electronic interaction. The series of equations were obtained that establish the relations between the activation energies of adsorption processes, the conditions for the adsorption equilibrium on the metal and the physical and chemical properties of the reagents. The expediency of using the proposed model in the interpretation of various types of adsorption occurring on metals is shown. It has been established that in predicting adsorption, in addition to such fundamental properties as the potentials of ionization of organic compounds and the work of the electron output from the metal, it is necessary to take into account the electrical nature of substances and the φ -potential of the metal in the Antropov scale. The prospect of creating effective corrosion inhibitors of metals with the proposed model is shown taking into account the ways of the influence of adsorbed compounds on the kinetics of corrosion processes.

Keywords: adsorption, organic compounds, ionization potentials, metal potential, charge transfer

Модель адсорбції органічних сполук на металах, що основана на концепції утворення комплексів з переносом заряду, та її використання при підборі інгібіторів корозії

Погребова І.С.

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Київ, пр.Перемоги, 37, корп.№9, 01056

Захисна дія органічних інгібіторів корозії обумовлена їх адсорбцією на поверхні кородуючого металу і впливом адсорбованих частинок на парціальні реакції корозійного процесу [1-7]. У зв'язку з цим при підборі адсорбційних

інгібіторів корозії особливого значення набувають наукові підходи, які дають змогу прогнозувати адсорбцію і враховувати вплив на її протікання різних фізико-хімічних властивостей органічних сполук та металів.

Серед наукових підходів, які використовують нині при прогнозуванні адсорбції, найбільш широке застосування знайшов метод зведеної, або ϕ -шкали потенціалів Л.І. Антропова [8-9], заснований на врахуванні стаціонарного потенціалу кородуючого металу (E_c) та його нульової точки (E_N). У зведеній шкалі ϕ -потенціал електрода, який визначається як $\phi_c = E_c - E_N$, є мірою заряду його поверхні відносно до даного розчину. Це дозволяє прогнозувати електростатичну взаємодію органічних сполук з поверхнею кородуючого металу, враховувати їхні електричні властивості і вести раціональний підбір адсорбційних інгібіторів корозії для кожного конкретного корозійного процесу. Але поряд із електростатичною на поверхні металів протікає специфічна адсорбція, яка супроводжується частковим або повним переносом заряду (частіше від органічної сполуки до металу) та утворенням орбітальних (ковалентних або координаційних) зв'язків між адсорбатом та адсорбентом. Таке припущення підтверджується чисельними корелятивними залежностями між захисною дією інгібіторів корозії металів та їх різноманітними фізико-хімічними властивостями [1,2,6], найбільше використання серед яких знайшов перший потенціал іонізації органічних сполук (I), який є однією із основних їх фундаментальних характеристик.

Так, ще у роботах Н. Хаккермана були встановлені лінійні залежності між інгібуючою дією та потенціалами іонізації різних класів органічних сполук, що виявилось доцільним при розробці органічних інгібіторів корозії металів. Пізніше у роботах Е.А. Нечаєва [12-14] було показано, що на залежностях параметрів адсорбції від потенціалів іонізації органічних сполук часто спостерігаються максимуми (названі авторами «резонансними потенціалами», I_p), що свідчить про вибіркочну адсорбцію на поверхні металів. Застосування резонансного потенціалу як критерію адсорбційної активності металів виявилось корисним при підборі органічних добавок до електролітів

знежирення та електроосадження металів, виборі деяких інгібіторів корозії металів та ін. Але використання лише одного I_p -потенціалу не дозволяє враховувати потенціал кородуючого металу, природу агресивного середовища, електричну природу органічних сполук, що адсорбуються, будову подвійного електричного шару на межі розподілу метал-електроліт – фактори, які відіграють значну роль при інгібуванні корозії металів.

У дійсній роботі розглянута модель адсорбції органічних сполук на металах, основана на уявленнях про утворення комплексів з переносом заряду та їх стабілізації за рахунок зарядної (електростатичної) та електронної (орбітальної) взаємодії між адсорбатом та адсорбентом. Показано необхідність комплексного використання при прогнозуванні адсорбції потенціалу іонізації та зарядного числа органічних сполук, роботи виходу електрона та ϕ -потенціала металу. Встановлена користь застосування цієї моделі, та врахування шляхів впливу адсорбційних частинок на реакції корозійного процесу, при розробці ефективних інгібіторів корозії металів у водних агресивних середовищах.

1. Модель адсорбції органічних сполук на металах, основана на концепції утворення комплексів з переносом заряду

В рамках адсорбційної моделі, основаної на уявленнях про утворення поверхневих комплексів з частковим переносом заряду [15-20], процес адсорбції молекули ПАР (SAS) із розчинника (L) на металі (M) може бути представлений обмінною реакцією:



а зміна стандартної вільної енергії адсорбції SAS на металі ($-\Delta G_A^0$) – рівнянням:

$$-\Delta G_A^0 = \vartheta_A \cdot \Delta G_{SAS-L}^0 + \vartheta_B \cdot \Delta G_{L-M}^0 - \vartheta_C \cdot \Delta G_{SAS-M}^0, \quad (2)$$

де ΔG_{SAS-L}^0 , ΔG_{L-M}^0 , ΔG_{SAS-M}^0 – відповідно стандартні енергії утворення комплексів SAS-L, L-M, SAS-M, а ϑ_A , ϑ_B , ϑ_C , ϑ_D – стехіометричні коефіцієнти, які характеризують повноту їх утворення.

Стандартна вільна енергія утворення поверхневого комплексу у рамках такого підходу може бути визначена із співвідношення:

$$-\Delta G_{SAS-M}^0 = \Delta \vec{G}_*^0 - K_{ch} \cdot \Delta G_{SAS-M(ch)}^0 - K_{sp} \cdot \Delta G_{SAS-M(sp)}^0, \quad (3)$$

в якому $\Delta \vec{G}_*^0$ – стандартна енергія переносу заряду (електрону) від донора (частіше SAS) до акцептора (частіше M); $\Delta G_{SAS-M(ch)}^0$, $\Delta G_{SAS-M(sp)}^0$ – стандартні енергії стабілізації цих комплексів відповідно за рахунок електростатичної (зарядної) та специфічної (орбітальної або ковалентної) взаємодії, а K_{ch} , K_{sp} – коефіцієнти, які враховують їхню частку в адсорбційному процесі.

У більш загальному випадку з використанням такого підходу у ці рівняння повинні бути введені додаткові складові, які враховують енергії взаємодії між молекулами SAS та розчинником (ΔG_{SAS-L}^0) і молекулами розчинника та металом (ΔG_{L-M}^0). Введення цих складових у рівняння (2) дозволяє враховувати внесок у протікання загального адсорбційного процесу фізичної адсорбції, обумовленої виштовхуванням молекул води з поверхні металу адсорбованими сполуками.

Отже, стандартна вільна енергія адсорбції органічної сполуки (SAS) на металі (M) формально може бути представлена рівнянням:

$$-\Delta G_A^0 = \gamma_A \cdot \Delta G_{SAS-L}^0 + \gamma_B \cdot \Delta G_{L-M}^0 + \gamma_C \cdot \Delta \vec{G}_*^0 - \gamma_C K_{ch} \cdot \Delta G_{SAS-M(ch)}^0 - \gamma_C \cdot K_{sp} \cdot \Delta G_{SAS-M(sp)}^0, \quad (4)$$

яке враховує основні види адсорбції органічних сполук на металах [5,20]: фізичну, обумовлену електростатичною взаємодією між адсорбатом і адсорбентом та виштовхуванням молекул води молекулами SAS з поверхні металу (1, 2, 4 члени правої частини рівняння (4)); специфічну першого роду, яка визначається в значній мірі зарядною взаємодією між адсорбатом та адсорбентом (3 і 4 члени частини рівняння (4)); специфічну другого роду, обумовлену насамперед хімічною природою реагентів (3 і 5 члени правої частини цього рівняння).

Із енергетичного циклу, який відображає утворення на поверхні металу адсорбційного комплексу (рис. 1), витікає, що при $E=E_N$ стандартна енергія

переносу заряду $\Delta \vec{G}_*^0$ від незарядженої молекули SAS до металу визначається наступними рівняннями:

$$\Delta \vec{G}_*^0 = \alpha_1 \cdot (I_{(L)} - \omega_{(L)}^{\bar{e}}), \quad (5)$$

$$\Delta \vec{G}_*^0 = \alpha_1 \cdot (I_{(L)} - A_{\Gamma(P)}^{\bar{e}} + A_{\Gamma(P)}^{\bar{e}} + V_{M/L}^0 \cdot F - A_{\Gamma(X)}^{SAS} + Z_1 \cdot \chi_{V/F} \cdot F + A_{\Gamma(X)}^{SAS}), \quad (6)$$

$$\Delta \vec{G}_*^0 = \alpha_1 \cdot (I - \omega^{\bar{e}} + V_{M/L}^0 \cdot F + Z_1 \cdot \chi_{V/L} \cdot F), \quad (7)$$

в яких відповідно $I_{(L)}$ і I – перші потенціали іонізації молекули SAS у воді й у вакуумі, $\omega_{M(L)}^{\bar{e}}$ і $\omega_M^{\bar{e}}$ – роботи виходу електрона з металу в цих же середовищах; $V_{M/L}^0$ – вольт-потенціал на межі поділу M/L при E_N ; Z_1 – зарядне число іонізованої (окисненої) частинки; $A_{\Gamma(P)}^{\bar{e}}$ – реальна енергія гідратації електрона; $A_{p(X)}^{\bar{e}}$ – хімічна енергія гідратації іонізованої частинки; $\chi_{V/L}$ – поверхневий потенціал на межі вакуум-розчинник; F – число Фарадея; α_1 – коефіцієнт переносу заряду від SAS до металу (від 0 до 1), або частка енергії, яка йде на цей процес (вважається, що окиснення – прямий процес, тоді як у кінетиці – зворотний). При цьому $\omega_{M(L)}^{\bar{e}}$ і $\omega_M^{\bar{e}}$ пов'язані між собою співвідношенням: $\omega_{M(L)}^{\bar{e}} = \omega_M^{\bar{e}} + V_{M/L}^0 \cdot F - A_{\Gamma(P)}^{\bar{e}}$.

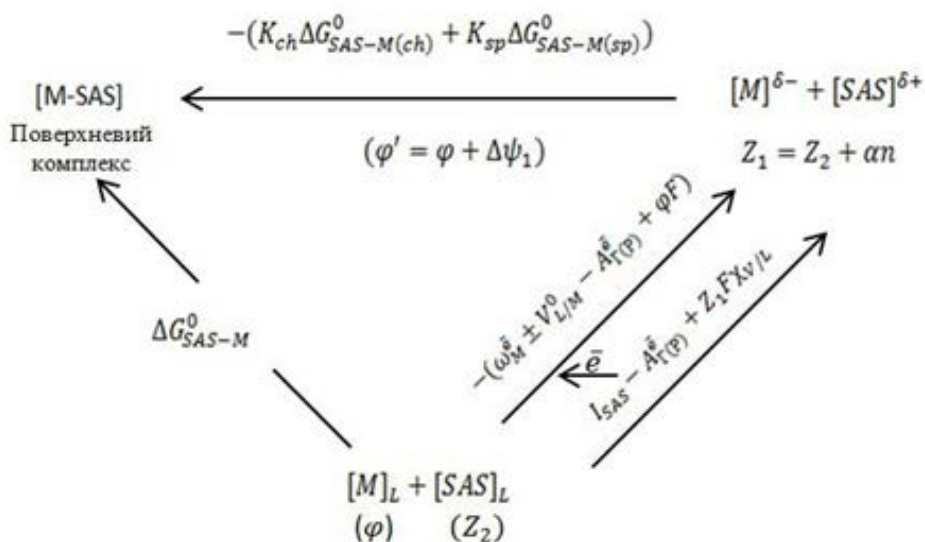


Рис. 1. Енергетичний цикл утворення поверхневого комплексу при адсорбції SAS на М з донорною функцією SAS і акцепторною металу

При $E \neq E_N$, тобто при відхиленні потенціалу металу від його нульової точки, в рівняння (7) має бути внесена поправка $\Delta V_{M/L}$, яка враховує відповідну зміну вольта-потенціалу і в першому наближенні відповідає ϕ -потенціалу металу в шкалі Антропова: $|\Delta V_{M/L}| = |\phi|$. Останнє витікає із наступних співвідношень:

$$\Delta V_{M/L} = g_{M/L(q)} + g_{M/L(dip)} + g_{M/L(ads)} - g_{M/L(dip)}^0 - (\chi_{M/L} - \chi_{M/L}^0), \quad (8)$$

$$\phi = E - E_N = g_{M/L(q)} + g_{M/L(dip)} + g_{M/L(ads)} - g_{M/L(dip)}^0, \quad (9)$$

де $g_{M/L}$, $g_{M/L}^0$, $\chi_{M/L}$, $\chi_{M/L}^0$ – гальвані і поверхневі стрибки потенціалу при E та E_N відповідно; $g_{M/L(q)}$, $g_{M/L(dip)}$, $g_{M/L(ads)}$ – іонний, дипольний та адсорбційний стрибки $g_{L/M}$ – потенціалу при даному потенціалі E , $g_{L/M(dip)}^0$ – дипольний стрибок гальвані-потенціалу при E_N , різницею $(\chi_{M/L} - \chi_{M/L}^0)$ в першому приближенні можна знехтувати.

Таким чином, для донорної функції SAS та акцепторної металу стандартна енергія переносу заряду повинна дорівнювати:

$$\Delta \vec{G}_*^0 = \alpha_1 \cdot (I - \omega_M^{\bar{e}} + V_{M/L}^0 \cdot F + Z_1 \cdot \chi_{V/L} - \phi \cdot F), \quad (10)$$

а для зворотнього процесу переносу заряду від металу (донор) до молекули SAS (акцептор):

$$\Delta \vec{G}_*^0 = \alpha_2 \cdot (\omega_M^{\bar{e}} \pm V_{M/L}^0 \cdot F + Z_2 \cdot \chi_{V/L} \cdot F - F_{af} + \phi \cdot F), \quad (11)$$

де (F_{af}) – спорідненість органічної сполуки до електрона, (Z_2) – зарядне число реагуючих частинок, α_2 – коефіцієнт переносу заряду від металу до молекули SAS.

Оскільки відомо, що $\phi = E - E_N$, а $E_N = \frac{\omega_M^{\bar{e}}}{F} - const$ [21], вираз (10)

можна також подати як: $\Delta \vec{G}_*^0 = \alpha_1 \cdot (I + \Delta V_{M/L} \cdot F + Z_1 \cdot \chi_{V/L} \cdot F - E + const)$;

або $\Delta \vec{G}_*^0 = \alpha_1 \cdot (\Delta \vec{G}_{*(x)}^0 - E \cdot F)$, де $\Delta \vec{G}_{*(x)}^0$ – хімічна складова енергії $\Delta \vec{G}_*^0$, яка

не залежить від потенціалу електрода. Аналогічно можна навести вираз для зворотнього процесу переносу заряду.

Отже, вирази енергії активації корозійних процесів, отримані у дійсній моделі (10), (11), знаходяться у відповідності з основними положеннями теорії акту переносу заряду, згідно з якою основною змінною, що впливає на перенос заряду, є потенціал електроду [21]. Різниця знаків у виразах $\pm \varphi F$ цих рівнянь показує, що енергія електричного поля прискорює перенос заряду від металу до молекули SAS і сповільнює процес, який протікає в зворотньому напрямі (аналогічно впливу енергії поля на процеси відновлення та окислення).

Використання рівнянь (10), (11), дозволяє визначити умови встановлення на поверхні металу адсорбційної рівноваги, яка може бути обумовлена як зарядною (електростатичною), так із електронною (ковалентною або орбітальною) взаємодією між реагентами. При адсорбції незаряджених органічних сполук (ПАР молекулярного типу) та $E = E_N$ умовами встановлення адсорбційної рівноваги на металі є співвідношення:

$$I \approx 2(\omega_M^e + V_{M/L}^0 F), \quad (12)$$

якщо вважати, що: $z_1 = 0$, $z_2 = 0$, $\alpha_1 = \alpha_2 = 0,5$ а $I \gg F_{cp}$ – в зв'язку із невисокою спорідненістю сполук до електрона та послабленням її за рахунок екрануючої дії молекул води [12].

Така обмінна електронна взаємодія між молекулою SAS і металом формально не супроводжується переносом заряду, а стабілізація поверхневого комплексу обумовлена утворенням ковалентних зв'язків між адсорбатом та адсорбентом за рахунок їх електронної (орбітальної) взаємодії. При умові $\alpha_1 = 1$ співвідношення (12) відповідає безбар'єрному механізму переносу електрона і встановленню більш міцного адсорбційного зв'язку між реагентами.

Слід відмітити, що співвідношення (12), що витікає з дійсної моделі, формально збігається з виразом для резонансного потенціалу, вперше запропонованим в роботах Е. А. Нечаєва і В. П. Куприна [12-14] на основі деяких інших міркувань і знайшов експериментальне підтвердження при дослідженні адсорбції різних класів органічних сполук на поверхні ряду металів: Bi, Sn, Pb, Cu, Cd, Ag, Cr, Fe та ін []. Авторами також було показано, що

виникнення резонансних потенціалів - максимумів на залежностях адсорбції від потенціалів іонізації органічних сполук, обумовлено або перекривання хвильових функцій реагентів, або тунелювання неподіленої пари електронів з молекули органічної сполуки на валентній орбіталі металу.

Але при адсорбції нейтральних органічних сполук в області $E \neq E_N$ необхідно враховувати також вплив на акт переносу заряду ϕ -потенціалу металу та електростатичну взаємодію між реагентами, яка обумовлена виникненням (внаслідок переносу електрона) у молекул SAS частково позитивного (δ^+) або частково негативного (δ^-) заряду. У випадку донорної функції органічних сполук, які набувають надлишковий позитивний заряд (δ^+), такий перенос електрона буде призводити до їх електростатичної взаємодії із негативно зарядженою поверхнею металу ($\phi < 0$), при їх акцепторній функції і виникненні у сполук частково негативного заряду (δ^-) – до електростатичної взаємодії з металом, у якого $\phi > 0$. Значне відхилення потенціалу електрода від його нульової точки в область негативних ϕ -потенціалів, згідно з рівнянням (10), повинно ускладнювати акт переносу заряду при адсорбції SAS із донорною функцією. Аналогічна картина буде спостерігатись для молекул SAS з акцепторною функцією при зміщенні потенціалу електрода від його нульової точки в область більш позитивних значень ϕ -потенціалу (рівняння 11).

Такі уявлення в рамках дійсної моделі дозволяють пояснити найбільшу адсорбцію молекулярних ПАР поблизу нульових точок металів та десорбцією цих ПАР при відхиленні від неї (рис.2). Можливість такої специфічної взаємодії при $E \neq E_N$ підтверджується зростанням в декілька разів адсорбції багатьох органічних сполук при переході від межі розподілу повітря-розчин до межі-ртуть-розчин $E = E_N$. Але значне зростання адсорбції цих сполук на обох межах розподілу, яке спостерігається при збільшенні їх молекулярної маси, свідчить про накладання фізичної адсорбції на специфічну у вказаних умовах протікання адсорбції[5,22].

Таким чином, із урахуванням викладеного для молекулярних органічних сполук при $E \neq E_N$ умови становлення адсорбційної рівноваги можна можна показати рівнянням:

$$I = 2(\omega_M^{\bar{e}} + V_{M/L}^0 + \varphi F) + \sum \alpha n \cdot \varphi, \quad (13)$$

в якому складова ($\sum \alpha n \varphi$) враховує зарядну взаємодію між металом і органічною сполукою, з частковим надлишковими зарядами.

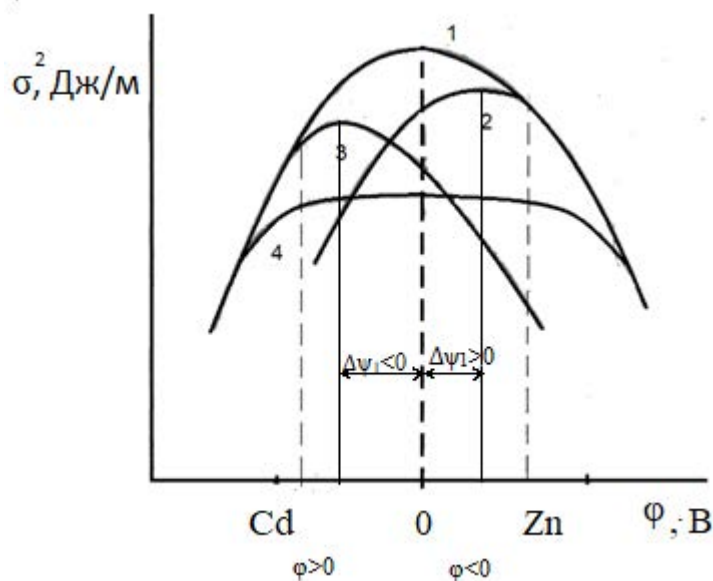


Рис.2. Типові електрокапілярні криві, зняті на ртуті в фоновому розчині (1) та в розчинах, де є поверхневоактивні аніони (2), катіони (3) і молекулярні речовини (4)

Більш складний вигляд набуває вираз для умов адсорбційної рівноваги при адсорбції заряджених органічних сполук в області $E \neq E_N$. Дійсно, при адсорбції заряджених частинок у рівнянні стандартних енергій переносу заряду (10), (11) необхідно ввести додаткову складову, що враховує вплив $\Delta\psi_1$ -потенціалу, який виникає при адсорбції ПАР (рис.2), на акт переносу заряду. Так при адсорбції ПАР катіонного типу виникає позитивний $\Delta\psi_1$ потенціал [21,22], який буде загальмовувати перенос заряду від молекули органічної сполуки на метал. Навпаки негативний $\Delta\psi_1$ -потенціал, що виникає при адсорбції аніоноактивних ПАР, буде гальмувати зворотній процес переносу заряду. Крім того, у рівняння адсорбційної рівноваги (12) необхідно ввести додаткову складову, яка враховує енергію електростатичної взаємодії між

зарядженою частинкою та протилежно зарядженою поверхнею металу. Тоді умови адсорбційної рівноваги у при адсорбції монофункціональних органічних сполук з донорною функцією можуть бути подані рівнянням:

$$\alpha_1 \left(I\omega_M^{\bar{e}} + V_{M/L}^0 \cdot F + Z_1 \cdot \chi_{V/L} - (\varphi - \Delta\psi_1)F(z + \alpha_1 n)(\varphi - \Delta\psi_1 F) \right) = 0, \quad (14)$$

де z – зарядне число частинки, що адсорбується, а $\Delta\psi_1$ – адсорбційний стрибок потенціалу, що виникає на межі розподілу метал-електроліт.

У більш загальному випадку, при адсорбції поліфункціональних органічних сполук, які мають декілька адсорбційних центрів і схильних як до електронної, так і для зарядної взаємодії, вираз умов адсорбційної рівноваги набуває наступного вигляду:

$$I = 2 \left[(\omega_M^{\bar{e}} + \Delta V_{M-L}) \cdot F + (\varphi - \Delta\psi_1) \cdot F \right] - \sum (z + \alpha n)(\varphi - \Delta\psi_1)F, \quad (15)$$

в якому складова $\sum (z + \alpha n)(\varphi - \Delta\psi_1)F$ враховує зарядну взаємодію усіх адсорбційних центрів сполук та перерозподіл їхнього зарядного числа внаслідок частинного переносу заряду. При цьому при негативних значеннях φ -потенціалу повинна спостерігатися переважно адсорбція катіоноактивних органічних сполук, при позитивних значеннях – аніоноактивних, що знаходиться у відповідності з даними електрокапілярних вимірювань на ртуті[22], відомими ще з часів Гуї (рис 2).

Із аналізу рівняння (15) неважко показати, що специфічна адсорбція заряджених органічних сполук на металі визначається не тільки фундаментальними властивостями реагентів (I_{SAS} , $\Delta\omega_M^{\bar{e}}$), але й зарядним числом органічних сполук(z) та φ -потенціалом металів, що залежать як від їхньої природи так і від середовища. Це дозволяє пояснити появу на залежностях адсорбції від потенціалів іонізації органічних сполук декількох максимумів (I_p), вплив на резонансні потенціали деяких металів (олова, срібла, наприклад) електродного потенціалу [12,14], відсутність для багатьох органічних сполук прямого взаємозв'язку між антикорозійними властивостями та їх I_p -потенціалами [23], наведеними в вище названих роботах, та ін.

Таким чином, із вище наведеного матеріалу витікає, що фізична адсорбція органічних сполук та їхня специфічна адсорбція першого роду повинні у більшій мірі залежати від ϕ -потенціалу електрода, ніж від хімічної природи металу. При кожному ϕ -потенціалі металу поверхнева концентрація органічних сполук у цьому випадку визначається як результат накладання специфічних сил адсорбції на електростатичні. Такий вид специфічної взаємодії спостерігається, наприклад, при адсорбції органічних сполук, які містять π -електронні зв'язки на різних металах: Hg, Bi, Zn, Cd, Pb, Fe, інгібуванні кислотної корозії чорних та кольорових металів нітрогенвмісними органічними сполуками, схильними до π -електронної взаємодії та ін [5]. Якщо ϕ -потенціал одного металу дорівнює ϕ -потенціалу другого, електростатична взаємодія між ними і адсорбованими частинками буде приблизно однакова. Це дає можливість застосовування метода ϕ -шкали потенціалів Антропова при прогнозуванні процесів адсорбції та застосування ртутного електрода як модельного для опису адсорбційних процесів на металах, які мають схожу зі ртуттю електронну будову атомів.

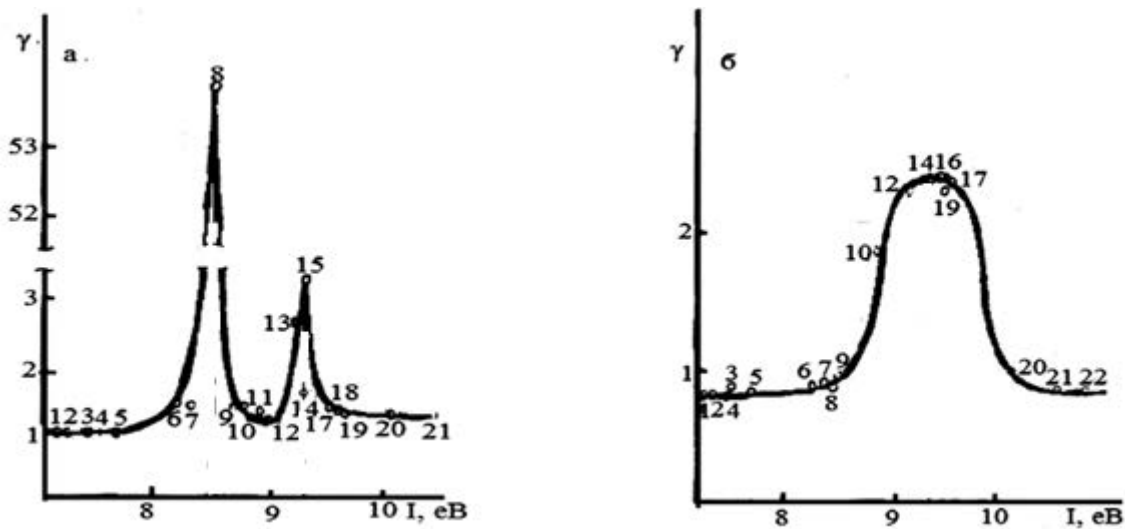
Специфічна адсорбція другого роду також залежить від ϕ -потенціалу металу, однак стабілізація поверхневих комплексів у цьому випадку визначається, в основному, можливістю адсорбата і адсорбента утворювати електронні (ковалентних або координаційних) зв'язки. Такий вид адсорбційної взаємодії спостерігається для багатьох органічних сполук з ненасиченими зв'язками, атомами N, O, S, P, що мають неподілені пари електронів та деяких інших сполук, які широко застосовують при інгібуванні корозії металів. Механізми адсорбції таких органічних сполук на ртуті і на поверхні d-металів внаслідок різної будови атомів, суттєво різняться. Останнє значно обмежує можливість використання «модельного» ртутного електрода для опису таких адсорбційних процесів на d-металах і потребує застосування інших сучасних методів адсорбційних досліджень.

2. Використання моделі адсорбції, основаної на концепції утворення комплексів з переносом заряду, при розробці інгібіторів корозії.

Аналіз значної кількості результатів корозійних випробувань, які були присвячені розробці інгібіторів корозії металів, свідчать, що адсорбція і захисна дія органічних сполук залежать від низки факторів, які стають домінуючими в тих чи інших умовах протікання корозійного процесу.

При інгібуванні корозії цинку, у якого $\phi < 0$, в розчинах сульфатної кислоти, найбільшу ефективність мають органічні речовини катіонного типу: четвертичні солі амонію, нітрогеновмісткі органічні сполуки, схильні до π -електронної взаємодії та ін. Органічні сполуки аніонного типу суттєво не впливають на кислотну корозію цинку або, навіть, стимулюють її [5]. Навпаки при кислотній корозії кадмію, у якого $\phi > 0$, вказані нітрогеновмісткі органічні сполуки мають невисоку захисну дію, а найбільшу ефективність виявляють органічні речовини аніонного типу. Корелятивні залежності, між захисною дією та адсорбційними властивостями таких інгібіторів, визначеними на ртуті при відповідних ϕ -потенціалах, свідчать про їх фізичну адсорбцію і специфічну адсорбцію першого роду, які залежать від ϕ -потенціалу.

На залежності коефіцієнтів гальмування кислотної корозії цинку (γ) від потенціалів іонізації органічних сполук (рис. 3а) спостерігаються два максимуми (I_{\max}), що відповідають потенціалам іонізації його найбільш ефективних інгібіторів корозії, і відносяться до ПАР катіонного типу: катапіну (параалкілпіридиній хлориду), у якого $I_{\max} = 8,4$ еВ (перший максимум на залежностях $\gamma-I$) та піридину, у якого $I_{\max} = 9,4$ еВ (другий максимум на залежностях $\gamma-I$). Тіосечовина, у якої потенціал іонізації I дорівнює 8,3 еВ, та її похідні (монометилотіосечовина (ММТС), диметилотіосечовина (ДМТС)), анілін та його похідні, у яких $I < 8,4$ еВ, практично не впливають на його кислотну корозію або навіть стимулюють її. Високу ефективність при його кислотній корозії цинку мають також інші четвертинні солі піридину: N-децилхлоридпіридиній хлорид (ДПХ), КПИ-1, СПХ та ін.



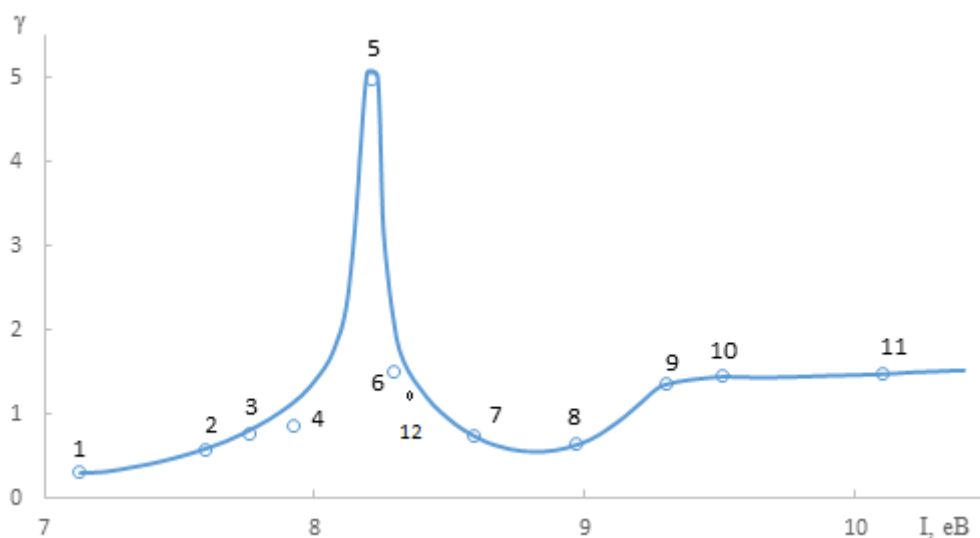
1 – п-толуїдин, 2 – дифеніламін, 3 – о-толуїдин, 4 – м-толуїдин, 5 – анілін, 6 – тіосечовина, 7 – бензиламін, 8 – катапін (параалкілбензилпіридиній хлорид), 9 – фенол, 10 – бензотріазол, 11 – тіофен, 12 – 2,4-лутідин, 13 – 2-піколін, 14 – феноксол ВІС-15, 15 – піридин, 16 – ліноліва кислота, 17 – лаурілсульфат натрію, 18 – сечовина, 19 – ацетамід, 20 – пропанол, 21 – етанол, 22 – метанол (концентрація добавок $1 \cdot 10^{-2}$ моль \cdot л $^{-1}$) [18].

Рис. 3. Залежності коефіцієнтів гальмування (γ) корозії цинку в 0,5 М H_2SO_4 (а) і 10 М KOH (б) від потенціалів іонізації сполук

На залежностях коефіцієнтів гальмування кислотної корозії кадмію від потенціалів іонізації органічних сполук (рис. 4), спостерігається один максимум, що відповідає потенціалу іонізації тіосечовини ($I_{\text{max}} = 8,3$ еВ). Більш високу захисну дію, ніж тіосечовина виявляють при його кислотній корозії ММТС, ДМТС – добавки аніонного типу. Катапін, потенціал іонізації якого приблизно такий, як й у тіосечовини, несуттєво впливає на кислотну корозію кадмію, а протоновані похідні аналіну, піридину прискорюють її.

При корозії заліза та вуглецевих сталей, які також, як цинк, мають негативний заряд поверхні ($\phi < 0$), в розчинах сульфатної кислоти найбільшу ефективність при кімнатній температурі виявляють катапін, ДПХ, КП-1, СПХ, СП та інші четвертичні піридинієві солі, які здатні адсорбуватись за рахунок зарядної та π -електронної взаємодії. Тіосечовина, ММТС, ДМТС при кімнатній температурі і досліджених концентраціях мають невисоку захисну

дію при корозії заліза та сталі в розчинах відповідних реагентів. На залежності γ -I, отриманій для сталі 08Кп (рис. 4) у розчині 0,5М сульфатної кислоти, спостерігають два максимума, які відповідають найбільшій захисній дії органічних сполук катіонного типу: катапіну ($I_{\max} = 8,4$ eВ) та 8-оксипіридину ($I_{\max} = 9,4$ eВ). Органічні сполуки аніонного типу, які мають близькі потенціали іонізації, такі як фенол ($I = 8,4$ eВ), тіосечовина ($I = 8,3$ eВ), фенаксол ВЧС-15 ($I = 9,4$ eВ), саліцилова кислота ($I = 9,4$ eВ), ДС-10 ($I = 9,4$ eВ) при досліджених концентраціях мають невисоку захисну дію при її кислотній корозії.

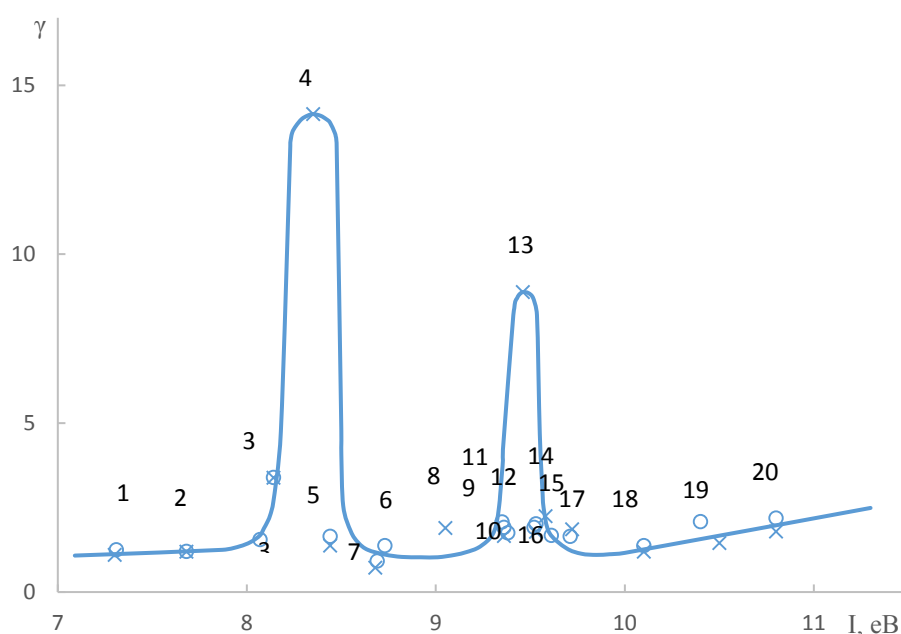


1 – диметиланілін, 2 – о-толуїдин, 3 – анілін, 4 – нафталін, 5 – тіосечовина, 6 – бензотриазол, 7 – сульфосаліцилова кислота, 8 – сечовина, 9 – пропіловий спирт, 10 – етиловий спирт, 11 – метиловий спирт (концентрація інгібіторів $1 \cdot 10^{-2}$ моль·л⁻¹), 12 – катапін

Рис. 4. Залежність коефіцієнтів гальмування корозії кадмію в 3 М H_2SO_4 від потенціалів іонізації органічних сполук

Таким чином, наведені дані свідчать про значну роль електростатичної взаємодії, електричної природи адсорбованих сполук та ϕ -потенціалів електроду при підборі органічних інгібіторів корозії. При кислотній корозії цинку, заліза і вуглецевої сталі, які мають негативний заряд поверхні ($\phi < 0$), найбільшу ефективність виявляють органічні сполуки катіонного типу, при кислотній корозії кадмію, у якого $\phi > 0$, – органічні сполуки аніонного типу.

Потенціали максимумів (I_{\max}), які виникають на залежностях γ – I для цинку, є достатньо близькими до резонансних потенціалів (I_p), що були отримані в роботах [12,14] для цинкового порошку в сірчанокиислому електроліті (табл.). Для кадмію і вуглецевої сталі максимуми, які виникають на залежностях γ – I , відрізняються від I_p -потенціалів, отриманих у роботах цих авторів, і у більшій мірі близькі до потенціалів розрахованих за рівнянням (15) для кадмію і за рівнянням (15) – для сталі. Отримані результати свідчать про вплив ф-потенціалу металу і зарядного числа $\Delta\psi_1$ -потенціалу адсорбованих сполук на їх адсорбцію та захисну дію.



1 – дифеніламін, 2 – анілін, 3 – тіосечовина, 4 – катапін, 5 – фенол, 6 – бензиламін, 7 – бензотриазол, 8 – 2-піколін, 9 – синтанол, 10 – піридин, 11 – феноксол ВЧС-15, 12 – 4-амінопіридин, 13 – 8-оксіхінолін, 14 – ДС-10, 15 – саліцилова кислота, 16 – лаурилсульфат натрію, 17 – сечовина, 18 – ізопропіловий спирт, 19 – етанол, 20 – метанол (концентрація добавок $1 \cdot 10^{-2}$ моль \cdot л $^{-1}$)

Рис. 5. Залежність коефіцієнтів гальмування корозії сталі 08 КП в 0,5 М H_2SO_4 від потенціалів іонізації сполук

Таблиця. Порівняння потенціалів іонізації найбільш ефективних інгібіторів корозії металів (I_{\max}), потенціалів іонізації, розрахованих за рівняннями моделі ($I_{M(1)}$, $I_{M(2)}$, $I_{M(3)}$)* і резонансних потенціалів (I_p), отриманих авторами [12]*

Система	E_c , В	ω^e , еВ	E_N , В	ϕ , В	I_{\max} , еВ Тип ПАР	$I_{M(1)}$, еВ	$I_{M(2)}$, еВ	$I_{M(3)}$, еВ	I_p , еВ
Zn, 0,5 М H ₂ SO ₄	-0,76	4,2	-0,50	-0,26	8,4 (I) 9,4 (II) ПАВ(К)	7,88	7,32	7,7	8,2 (I) 9,4 (II)
Cd, 3 М H ₂ SO ₄	-0,50	4,0	-0,70	+0,20	8,3 ПАВ(А)	7,48	7,88	8,28	7,5 (I) 7,7 (II)
Fe, 0,5 М H ₂ SO ₄	-0,26	4,7	$\pm 0,0$	-0,26	8,4 (I) 9,4 (II) ПАВ(К)	8,88	8,36	7,89	7,3 (I) 7,9(II) 9,4 (III)
Zn, 10 М КОН	-1,20	4,2	-0,50	-0,80	9,4÷9,5 ПАР (А), ПАР (М)	7,88	6,28	-	8,2 (I) 9,4 (II)

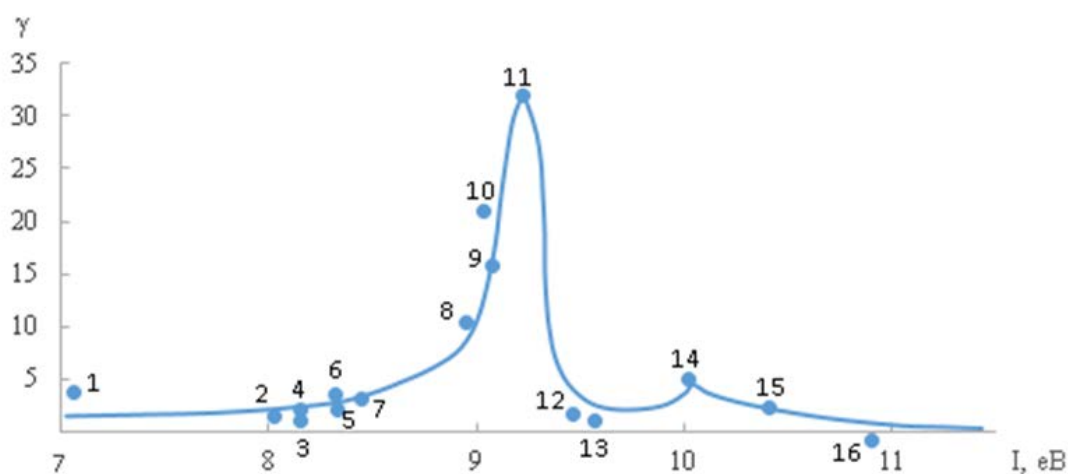
Примітки:

1. Розрахунки потенціалів іонізації $I_{M(1)}$, $I_{M(2)}$, $I_{M(3)}$ проводили відповідно за рівняннями (12), (13), (15); приймали $z = 1$ або $z = -1$, $\Delta\psi_1 = 0,05$ В або $\Delta\psi_1 = -0,05$ В, [5] $V_{M/L}^0 = -0,26$ В [12-14], $\alpha=0,5$.

2. Цифри (I), (II), (III) – перший, другий і третій максимуми на залежностях γ -I (рис. 3-5) для ПАВ катіонного (К), аніонного (А) чи молекулярного (М) типу, або на залежностях параметрів адсорбції ПАР від значень I, які були отримані в роботі [12-14].

Більш складна картина спостерігається при дослідженні впливу органічних сполук на лужну корозію цинку, в умовах якої відома лише незначна кількість ефективних інгібіторів його корозії. Оскільки цинк у розчині 10М КОН має дуже негативний ϕ -потенціал, можна було очікувати переважну адсорбцію на його поверхні катіонноактивних органічних сполук. Але при корозії цинку у цьому розчині найбільшу ефективність виявляють органічні сполуки аніонного типу, такі, як фенаксол ВІС-15, ліолева кислота, лаурилсульфат натрію, у яких $I = 9,3 - 9,5$ еВ. Такі значення потенціалу

іонізації органічних сполук відповідають резонансному потенціалу цинку, який був отриманий авторами [12,14], в сірчанокислотному розчині, що вказує на вибірккову адсорбцію інгібіторів на поверхні цинку, покритій його оксидом або гідроксидом. Аналогічно, при корозії сплаву МА-8 (рис. 5), поверхня якого покрита оксидом, найбільшу захисну дію у 1 М H_2SO_4 мають органічні сполуки аніонного типу, з $I = 9,2 - 9,3$ еВ, такі, як феноксол ВЧС-15, ДС-10, у яких $I = 9,2 - 9,3$ еВ. Поряд з цим при його кислотній корозії виявляє також високу ефективність добавка катіонного типу - феніламінопіридин, що свідчить про адсорбцію інгібітору на поверхні металу, позбавленого від оксидів магнію.



1 – дифеніламін, 2 – ДМТМ, 3 – ТМ, 4 – бензотриазол, 5 – фенол, 6 – катапін, 7 – бензотриазол, 8 – синтанол, 9 – феніламінопіридин, 10 – феноксол ВЧС-15, 11 – ДС-10, 12 – сульфосаліцилова кислота, 13 – сечовина, 14 – пропіловий спирт, 15 – етиловий спирт, 16 – метиловий спирт (концентрація добавок $1 \cdot 10^{-2}$ моль·л⁻¹)

Рис. 6. Залежність коефіцієнтів гальмування корозії магнію в 1 М H_2SO_4 від потенціалів іонізації органічних сполук

Однак поряд з прогнозуванням адсорбції при підборі органічних сполук слід враховувати механізм впливу адсорбованих частинок на кінетику електродних реакцій корозійних процесів. Так, адсорбція заряджених органічних сполук на поверхні металу може призводити до накопичення надлишкових зарядів в металевій обкладці подвійного електричного шару, викликати зміну складу його електролітної обкладки і за рахунок виникнення адсорбційного стрибка потенціалу ($\Delta\psi_1$), призводити до зміни швидкості

протікання електродних процесів [5, 21, 22]. Найбільш ефективні катіонноактивні органічні інгібітори корозії цинку, які забезпечують виникнення позитивного адсорбційного стрибка потенціалу ($\Delta\psi_1 > 0$), підвищують перенапругу виділення водню на його поверхні, яка протікає із загальмованістю стадії заряду іонів гідроксонію [5, 7, 20]. Навпаки, аніонноактивні органічні сполуки, що переважно адсорбуються на поверхні кадмію, зменшують перенапругу виділення водню за рахунок виникнення негативного адсорбційного стрибка потенціалу ($\Delta\psi_1 < 0$). Такий різний вплив адсорбованих частинок на водневу реакцію дозволяє пояснити більш високу захисну дію досліджених інгібіторів при корозії цинку, ніж при кислотній корозії кадмія.

На залізі та вуглецевих сталях процес виділення водню протікає з приблизно однаковою швидкістю стадій розряду та рекомбінації, і для них вплив електричної природи органічних сполук на виділення водню значно нівелюється. Катіонноактивні органічні сполуки за рахунок виникнення при адсорбції позитивного адсорбційного стрибка потенціалу виявляють більшу ніж аніонні захисну дію при кімнатній температурі їх кислотної корозії. Але при підвищених температурах мають більш високу захисну дію похідні тіосечовини, які здатні утворювати із d-металами міцні зв'язки завдяки наявності у атомів сірки неподілених пар електронів.

Крім того, незначний вплив вільних амінів на кислотну корозію цинку та кадмію у значній мірі є обумовленим протіканням реакцій поверхневої протонізації і ефектів каталітичного видалення водню, характерні переважно для s, p – металів [5, 20]. Так, з аналізу даних [5] витікає, що захисна дія ароматичних амінів, у яких $I < I_{\max(I)}$, при однаковій поверхневій активності на ртуті поступово зростає із підвищенням їх значень pK_a . Це пояснюється загальмованістю стадії розряду адсорбованих катіонних форм амінів, константа швидкості якої, згідно трактувань Бренстеда, пропорційна константі їх кислотної дисоціації K_a^α ($\alpha=0,5$). Захисна дія похідних піридину, у яких $I > I_{\max(I)}$, при підвищенні їх значень pK_a навпаки зменшується, що пов'язано із

загальмованістю реакції їх поверхневої протонізації, для якої константа швидкості обернено пропорційна pK_a . При зростанні потенціалів іонізації у межах кожного класу цих органічних сполук (похідні аніліну або піридину) схильність їх до каталітичних ефектів і стимулювання корозії знижується. Отже, при порушенні умов адсорбційної рівноваги, що виникає на поверхні цинку з'являється можливість зворотного переходу електронів від адсорбату до адсорбенту. Це призводить до каталітичного виділення водню в присутності органічних сполук, які схильні до процесів протонізації. Кватернізація атомів нітрогену вуглецевими радикалами виключає можливість протікання реакції протонізації і забезпечує високу захисну дію четвертинних солей піридину при його кислотній корозії.

Для заліза та вуглецевих сталей ефекти каталітичного виділення водню в присутності вільних амінів відіграють значно меншу роль завдяки можливості передачі на їх незаповнені d-орбіталі неподіленої пари електронів атомів нітрогену.

Таким чином, використання адсорбційної моделі, що була запропонована, дозволяє інтерпретувати механізми адсорбції органічних сполук на металах і виявляться доцільним при раціональному підборі інгібіторів корозії металів у водних агресивних середовищах. Комплексне врахування потенціалів іонізації і електричної природи органічних сполук, робіт виходу електрона та ф-потенціалів металів дає можливість прогнозувати селективну адсорбцію на поверхні металів потенціальних інгібіторів їх корозії. Але при розробці інгібіторів, крім адсорбційних властивостей органічних речовин, необхідно враховувати вплив адсорбованих частинок на реакції корозійних процесів, схильність металів і органічних сполук до реакцій каталітичного виділення водню, наявність на поверхні металів оксидів та гідроксидів та ін.

Із моделі адсорбції органічних сполук на металах витікають шляхи підвищення ефективності захисної дії органічних інгібіторів корозії, які базуються на цілеспрямованій зміні адсорбційних властивостей органічних

сполук та модифікації поверхневих властивостей металів. До них відносяться наступні:

- цілеспрямований синтез поліфункціональних органічних сполук, схильних до електростатичної та специфічної адсорбції, що можуть виявляти високу захисну дію в широкому діапазоні температур агресивних розчинів;
- використання органічних сполук з електроннодонорними замісниками, які будуть посилювати її електронну взаємодію з поверхнею металів, та великими за розміром угрупованнями, що спроможні підвищувати захисну дію інгібіторів за рахунок стеричних ефектів;
- кватернізація нітрогенвмісних органічних сполук і пригнічення схильності їх до процесів каталітичного виділення водню, що зазвичай протікають на поверхні s,p-металів;
- використання сумішей органічних сполук з неорганічними аніонами або катіонами – добавками-синергістами, які схильні до зарядної та електронної взаємодії як з органічними сполуками, так і з поверхнею металів;
- модифікування поверхні електродів з метою підвищення їх адсорбційної активності за рахунок процесів контактного осадження важких металів, електрохімічного впровадження лужних та лужноземельних металів, утворення гідроксидів та ін.

Інгібітори корозії металів, розроблені співробітниками «КПІ ім. Ігоря Сікорського» [7,20,24], з використанням наведених вище наукових підходів, знайшли практичне застосування при кислотному травленні чорних та кольорових металів (інгібітори серії КПИ, СПХ, СП), їх захисті від кислотної та мікробної корозії у присутності сульфатвідновлюючих бактерій, розробці удосконалених хімічних джерел струму із цинковими та кадмієвими анодами (інгібітори типу ІКС, ІКЩ), комбінованому захисті від корозії вуглецевих сталей з нанесеними на їх поверхню дифузійними покриттями.

3. Висновки

1. Модель адсорбції органічних сполук на металах, що заснована на уявленнях про утворення комплексів з переносом заряду, враховує вплив на протікання адсорбції зарядної та електронної взаємодії між адсорбатом та адсорбентом. Використання цієї моделі є доцільним при інтерпретації

різних видів адсорбційних процесів та механізмів адсорбції органічних сполук на металах із водних електролітів.

2. Встановлення адсорбційної рівноваги на поверхні металів залежить від ряду фізико-хімічних властивостей адсорбатів та адсорбентів (потенціалів іонізації та електричної природи поверхнево-активних речовин, роботи виходу електрона із металу та його ϕ -потенціалу в шкалі Антропова), які необхідно використовувати при моделюванні та прогнозуванні процесів адсорбції на металах.
3. Комплексне використання адсорбційної моделі, що заснована на концепції утворення комплексів з переносом заряду, і врахуванням природи агресивного середовища та механізму впливу адсорбованих сполук на часткові реакції корозійних процесів виявляється перспективним при створенні ефективних органічних інгібіторів корозії металів у водних агресивних середовищах.

Література

- [1]. Кузнецов Ю.И. Физико-химические аспекты ингибирования коррозии металлов в водных растворах // Успехи химии. – 2004. – 73, № 1. – С. 79 – 93.
- [12]. Кузнецов Ю.И. Современное состояние теории ингибирования коррозии металлов //Ю.И.Кузнецов//Защита металлов.-2002.-Т.38, №2.-С.122-131
- [3]. Образцов В. Ингибиторы кислотной коррозии стали: Проблемы и перспективы/Фізико-хімічна механіка матеріалів.-2004.-№4.-С.757-762
- [4]. Антропов Л.И., Макушин Е.М., Панасенко В.Ф. Ингибиторы коррозии металлов. – К.; Техника, 1981. – 183 с.
- [5]. Антропов Л.И., Погребова И.С. Связь между адсорбцией органических соединений и их влиянием на коррозию металлов в кислых средах //Коррозия и защита от коррозии.–М.:ВИНИТИ АН СССР,1973.– Т.2.Итоги науки.–С.27 – 112.
- [6]. Иванов Е.С. Ингибиторы коррозии металлов в кислых средах. – М.: Металлургия, 1986. – 175 с.
- [7]. Погребова И.С. Ингібітори корозії металів. – К.: Хай-Тек пресс, 2012. – 296 с.
- [8]. L.I. Antropov, Kinetics of electrode process and null points of metals. New Delhi, 1960, 94 p.
- [9]. Антропов Л.И. Применение ϕ -шкалы потенциалов к проблемам коррозии и защиты металлов // Журнал физической химии. – 1963. – 73, №5. – С. 965 – 978.

- [10]. Решетников С.Н. Ингибиторы кислотной коррозии металлов. – Л.: Химия, 1986. – 144 с.
- [11]. Григорьев В.П. Химическая структура и защитное действие ингибиторов коррозии/ В.П.Григорьев, В.В.Экилек.- Ростов на-Дону:Издательство Ростовского университета, 1978.-184 с.
- [12]. Нечаева Е.А., Куприн В.П. Явление избирательной адсорбции органических веществ на металлах и оксидах // Итоги науки и техники. Сер. Электрохимия. – 1980. – 16, № 8. – С. 1264 – 1268.
- [13]. Урбах М.И., Нечаева Е.А. О хемсорбции органических веществ на металлах // Электрохимия. – 1980. – 16, № 8. – С. 1264 – 1268.
- [14]. Нечаев Е.А. Хемсорбция органических веществ на оксидах и металлах. – Х.: Высш. школа, 1989. – 144 с.
- [15]. Лоренц В. Реакция частичного переноса заряда как элементарный процесс в электрохимических системах // Электрохимия. – 1976. - № 12. – С. 1398 – 1410.
- [16]. Красильщиков Л.И. Влияние частичного переноса заряда при адсорбции на коррозионные и электродные процессы // Противокоррозионная защита в химической промышленности. – М.: ВНИК, 1985. – С. 24 – 33.
- [17]. Ларькин Б.М., Розенфельд И.Л. Корреляция между донорной способностью алифатических аминов и их эффективностью как ингибиторов коррозии по данным квантово-химических расчетов // Защита металлов. – 1976. – 12, № 3. – С. 259 – 263
- [18]. I.S. Pogrebova, “Using of the HSAB principle for prognosis of the adsorption of the surfactants on the metals”, in Proc. 8th Eur. Symp. Corrosion Inhib., Ann. Univ. Ferrara, 1995, Suppl. No 10.
- [19]. Погребова И.С. Новые подходы к прогнозированию процессов адсорбции и подбору ингибиторов коррозии металлов // Вопросы химии и хим. технологии. – 1999. - № 1. – С. 265 – 267.
- [20]. Погребова І.С. Моделювання процесів адсорбції органічних сполук на металах на основі концепції «жорстких» і «м'яких» кислот та основ//Наукові вісті НТУУ»КПІ.-2013.-№6.-С.116-126
- [21]. Антропов Л.И. Теоретична електрохімія. – К.: Либідь, 1993. – 540 с.
- [22]. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Батраков В.В. Адсорбция органических соединений на электродах. – М.: Наука, 1968. – 333 с.
- [23]. Моисеева Л.С., Е.В.Ступак, Ю.В.Федоров. О связи защитного действия смешанных ингибиторов коррозии потенциалами ионизации их компонентов//Защита металлов.-1996.-том 32, №5.-С537-542
- [24]. Поргєбова І.С., Пилипенко Т.Л., Лоскутова Т.В., Коберник Н.А. Поліфункціональні солі піридину з карбонільними угрупованнями як інгібітори кислотної та мікробної корозії металів//Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів. 2018.- №2.-с250-255