

УДК 620.197.3

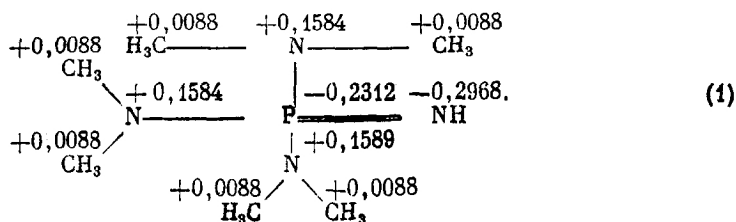
Маковей Г. Л., Королева В. Р., Курмакова И. Н.,  
Новикова Е. М., Койдан Г. Н.

### ХЛОРИДРАТЫ ГЕКСААЛКИЛТРИАМИДОФОСФАЗОГИДРИДОВ — ИНГИБИТОРЫ КИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ

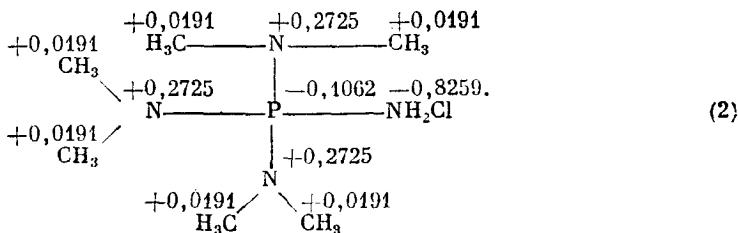
Данная работа посвящена коррозионно-электрохимическому поведению железа в кислых средах, ингибированных хлоридратами гексаалкилтриамидофосфазогидридов (ГАТАФГ). Изучено ингибирующее действие хлоридратов гексаметил-, гексаэтил-, гексапропил-, гексабутилтриамидофосфазогидридов в соляной, серной и фосфорной кислотах. Исследованные вещества синтезированы в Институте органической химии АН УССР, их состав подтвержден элементным анализом, ИК- и ЯМР-спектрами [1, 2].

По литературным данным [3, 4], катионы ГАТАФГ должны обладать высокими ингибирующими свойствами, так как они содержат в своем составе азот, а также атом фосфора.

Квантово-механические расчеты показали в молекуле гексаметилтриамидофосфазогидрида высокую  $\pi$ -электронную плотность на имидном атоме азота и фосфора (1)



С присоединением молекулы HCl  $\pi$ -электронная плотность резко возрастает на имидном атоме азота и несколько понижается на атоме фосфора (2).



Это должно способствовать образованию прочных связей N — Fe, а понижение  $\pi$ -электронной плотности на атоме фосфора приводит к образова-

нию л-дательной связи Fe — Р. Частичная двоевязанность, несомненно, отражается на ингибирующих свойствах этих веществ.

Для изучения ингибирующих свойств хлоргидратов ГАТАФГ измерены скорость коррозии и эффективная энергия активации, сняты поляризационные кривые.

Скорость коррозии определена весовым методом в 2 н. соляной, серной и фосфорной кислотах на образцах размером 30×50×4 мм при темпера-

Таблица 1

Защитные эффекты хлоргидратов ГАТАФГ в кислых средах

Вещество	Концентрация $C \cdot 10^3$ , М	Защитный эффект, Z, %			Вещество	Концентрация $C \cdot 10^3$ , М	Защитный эффект, Z, %		
		2 н. HCl	2 н. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2 н. H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>			2 н. HCl	2 н. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2 н. H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
ГМТАФГ	5,6	88,80	36,00	66,61	ГПТАФГ	2,9	94,90	86,50	76,40
	11,2	89,20	45,00	66,44		5,8	95,50	90,50	79,46
	16,9	91,50	51,40	71,06		8,7	—	—	82,00
ГЭТАФГ	3,8	89,10	62,50	69,18	ГБТАФГ	0,15	95,10	83,90	—
	7,6	93,10	72,80	73,97		2,3	—	—	83,87
	11,5	94,40	76,20	81,16		4,7	—	—	84,85
		—	—	—		7,0	—	—	85,86

Таблица 2

Эффективная энергия активации коррозионного процесса на железе в кислых средах без добавок и в присутствии  $10^{-2}$  М хлоргидратов ГАТАФГ

Вещество	Эффективная энергия активации $E_{\text{акт}}^*$ , кДж/моль		
	2 н. HCl	2 н. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2 н. H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
—	63,30	31,70	29,10
ГЭТАФГ	57,00	54,80	61,70
ГПТАФГ	41,90	48,90	54,30

туре 20° в течение 24 ч по методике [5]. По полученным данным рассчитаны защитные эффекты (табл. 1).

Из табл. 1 следует, что эффективность хлоргидратов ГАТАФГ возрастает с увеличением длины углеводородного радикала, что согласуется с литературными данными [4] и объясняется как увеличением адсорбируемости, так и ростом экранирующего эффекта. Защитный эффект хлоргидратов ГМТАФГ и ГЭТАФГ растет с увеличением их концентрации, а у ГПТАФГ этот рост незначителен. У хлоргидратов ГБТАФГ вследствие малой растворимости вещества не представлялось возможным определить эффективность более высоких концентраций.

Полученные результаты показывают, что защитный эффект хлоргидратов ГАТАФГ зависит от анионного состава кислоты и выше всего в кислых хлоридных растворах [6].

По влиянию температуры на скорость коррозии железа в присутствии хлоргидратов ГАТАФГ, в интервале температуры 20–80° [7] графически определена эффективная энергия активации коррозионного процесса (табл. 2). Доверительный интервал  $\mu=1,86$  при степени надежности  $\alpha=0,95$  и числе измерений  $n=6$ .

Приведенные данные позволяют предположить, что разряд водородных ионов является определяющей стадией коррозионного процесса в присутствии хлоргидратов ГАТАФГ.

В кислых хлоридных растворах эффективная энергия активации ниже, чем в чистой 2 н. HCl, это, вероятно, связано с диффузионными ограничениями.

В серной и фосфорной кислотах эффективная энергия активации ниже, чем в ингибируемых растворах. Это говорит о том, что механизм защитного действия в основном энергетический. С ростом длины углеводородного радикала адсорбционные свойства хлоргидратов ГТАФГ возрастают и вклад энергетического фактора уменьшается.

Защитный эффект с возрастанием температуры в интервале 20–80° растет, для 10 мМ ГТАФГ — от 94,5 до 99,7%.

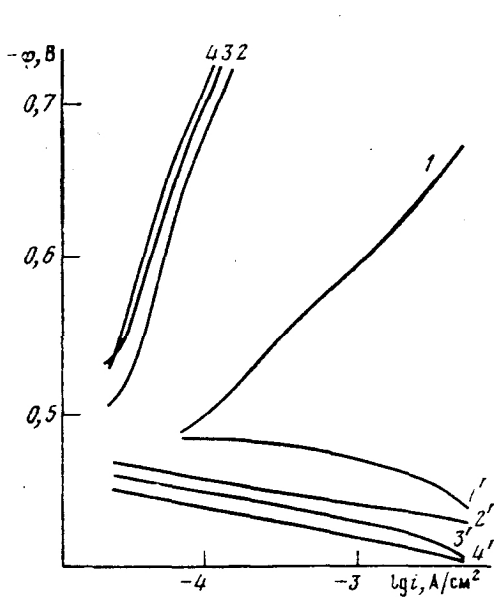


Рис. 1

Рис. 1. Поляризационные анодные (1'–4') и катодные (1–4) кривые железного электрода в деаэрированных растворах 2 н. фосфорной кислоты при 25°. 1' — без добавок; 2', 2–4', 4 с добавками ГТАФГ 0,1; 1,0, 10 мМ соответственно

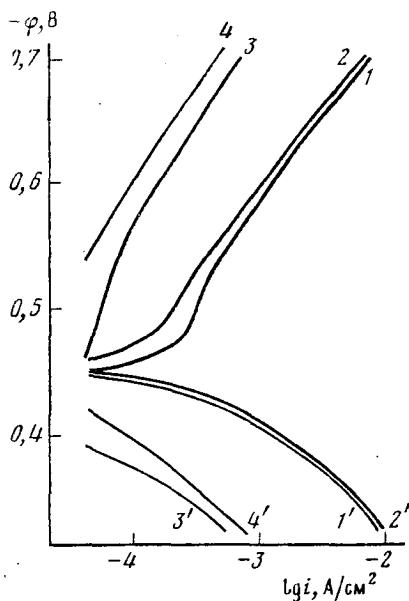


Рис. 2

Рис. 2. Поляризационные анодные (1'–2') и катодные (1–2) кривые железа в аэрированных и деаэрированных 2 н. растворах HCl соответственно: 3', 4' и 3, 4 с добавкой 2 мМ ГТАФГ

Рис. 3. Поляризационные катодные (1–3) кривые железного электрода в деаэрированных растворах 2 н. HCl и KCl с добавками 10 мМ ГМТАФГ при 25°; рН: 1 — 0; 2 — 1; 3 — 2

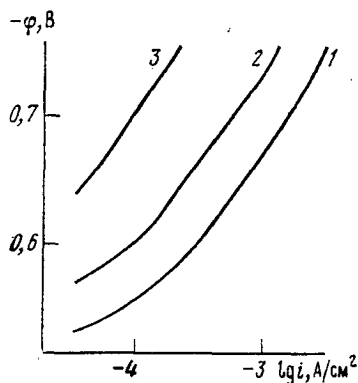


Рис. 3

Установлено, что чем больше длина алкильного радикала, тем меньше количество ингибитора необходимо для достижения определенного защитного эффекта. Так, при  $t=80^\circ$  в 2 н. HCl защитный эффект 98% обеспечивают хлоргидраты при концентрации 9,5 мМ ГТАФГ, 0,15 мМ ГБТАФГ.

Ингибирующее действие хлоргидратов ГТАФГ исследовано электрохимическим методом. Поляризационные кривые (0,33 мВ/с) сняты на потенциостате П-5848 от стационарного потенциала в стеклянной трехэлектродной ячейке с разделенными катодным и анодным пространствами на торцевом электроде из железа армо, армированном в тефлон. Электрод сравнения — насыщенный каломельный, вспомогательный — платиновая пластинка Pt-100. Изучено влияние длины алкильного радикала, концентрации ГТАФГ, растворенного кислорода.

Исследование длины алкильного радикала на поляризационные кривые железного электрода в деаэрированных растворах 2 н.  $H_2PO_4$  при  $t=25^\circ$  показало, что с увеличением длины углеводородного радикала растет защитный эффект и перенапряжение водорода (рис. 1).

Защитный эффект, рассчитанный по поляризационным кривым для хлоргидратов ГЭТАФГ, ГПТАФГ, ГБТАФГ, составляет 52,36; 91,28; 96,32% соответственно.

В деаэрированном растворе 2 н.  $H_2PO_4$  (рис. 1) защитный эффект составляет для хлоргидрата ГПТАФГ 79,14; 84,88 и 91,05% при его концентрации 0,1; 1,0 и 10 мМ соответственно. Аналогичная зависимость

Таблица 3

Кинетические характеристики катодного процесса

Характеристики	Эксперимент		Теория	
	фон	фон + 10 мМ ГМТАФГ	замедленный разряд	замедленная рекомбинация
$-(\partial \lg i_{\text{н}}/\partial \text{pH})$	0,82	0,85	1,000	0,500
$-(\partial \varphi_{\text{н}}/\partial \text{pH})$	0,11	0,12	0,118	0,059
$\partial \eta/\partial \text{pH}$	0,05	0,06	0,059	0

наблюдается для всех исследованных нами ГАТАФГ. По поляризационным кривым получены прямолинейные зависимости  $(\psi - \psi_{\text{кор}}) = f(i)$ , тангенс угла наклона которых представляет поляризационное сопротивление.

Определено, что поляризационное сопротивление железа армо в чистой 2 н.  $H_2PO_4$  составляет 115 Ом·см<sup>2</sup>, с добавкой 0,1 и 10,0 мМ ГПТАФГ соответственно 435 и 50 000 Ом·см<sup>2</sup>, а для 10,0 мМ ГБТАФГ — 72 730 Ом·см<sup>2</sup>.

Рост поляризационного сопротивления свидетельствует о замедлении электродного процесса.

Из литературы [8] известно, что следы кислорода в разбавленных кислотах или более значительные его количества в концентрированных могут замедлять коррозию. Из поляризационных кривых (рис. 2) следует, что присутствие кислорода увеличивает ингибирующий эффект.

В соляной кислоте защитное действие 2 мМ ГПТАФГ в аэрированном растворе составляет 91,09%, а в деаэрированном — 88,58%.

Исследовано влияние хлоргидратов ГАТАФГ на кинетику катодного выделения водорода. Фоновый электролит — растворы  $x HCl + y KCl$  и  $x H_2SO_4 + y K_2SO_4$  при  $x + y = 1$  н,  $0 \leq \text{pH} \leq 2$ . Поляризационные кривые сняты в атмосфере гелия.

На всех катодных и анодных поляризационных кривых имеются тафелевские участки, наклон которых показывает, что исследуемые вещества повышают перенапряжение катодного выделения водорода и тормозят анодное растворение железа. Наклоны поляризационных кривых от pH среды практически не зависят (рис. 3). По прямолинейным участкам катодных поляризационных кривых, снятых в хлоридных фоновых электролитах и с добавками 10 мМ ГМТАФГ при  $t=25^\circ$ , рассчитаны производные (табл. 3).

Аналогичные результаты получены для всех исследованных веществ.

ГАТАФГ не изменяют механизма катодного выделения водорода. Рассчитанные параметры соответствуют теории замедленного разряда, т. е. лимитирующей стадией является замедленный разряд ионов водорода.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Марченко А. П., Пинчук А. М. Ж. общей химии, 1978, т. 48, № 12, с. 2789.
2. Марченко А. П., Койдан Г. Н., Кудрявцев А. А. Ж. общей химии, 1980, т. 50, № 3, с. 679.

3. Решетников С. М. Ингибирование кислотной коррозии металлов. Ижевск: Удмуртия, 1980. 128 с.
4. Де Филиппо Д. Защита металлов, 1981, т. 17, № 6, с. 682.
5. Афанасьев А. С., Чанкова Е. Н., Тыр С. Г., Бурмистрова А. И. Унифицированная методика испытания ингибиторов коррозии на защитное действие при травлении стали в неокислительных минеральных кислотах и на другие важные свойства. Днепропетровск: ДМЕТИ, 1978, 30 с.
6. Вдовенко П. Д., Пережест Н. А., Лисогор А. И., Ковалевский В. П. Защита металлов, 1981, т. 17, № 6, с. 744.
7. Томишова Н. Д., Жук Н. П., Титов В. А., Веденева М. А. Лабораторные работы по коррозии и защите металлов. М.: Металлургия, 1975, 280 с.
8. Улиг Г. Коррозия металлов. М.: Металлургия, 1968. 307 с.

Черниговский филиал  
Киевского политехнического института

Поступила в редакцию  
29.VII.1982  
после доработки  
13.XII.1982

УДК 620.197.3:621.03

Шени А. Б., Кичигин В. И., Халдеев Г. В., Кузнецов В. В.

### АДСОРБЦИЯ ИНГИБИТОРА ПГУ-1 ПРИ КОРРОЗИИ СТАЛИ ПОД НАПРЯЖЕНИЕМ

Высокопрочные стали эксплуатируются обычно в условиях коррозии под напряжением, поэтому повышение долговечности этих материалов представляет несомненный практический интерес. Ранее [1, 2] было сообщено об уменьшении эффективности ингибитора при коррозии металла, деформируемого в упругой области. В данной работе приведены результаты исследования изменений адсорбционной активности ингибитора ПГУ-1 в зависимости от гетерогенности приповерхностных слоев металла при одноосном статическом растяжении.

Материалом для исследования служили проволочные ( $\varnothing=0,25$  мм) образцы из деформированной ( $\epsilon>70\%$ ) и отожженной в вакууме ( $P=1\cdot 10^{-3}$  Па,  $T=1023$  К,  $\tau=1$  ч) стали У9А. Одноосное статическое нагружение образцов до 30–60%  $\sigma_b$  ( $\sigma_{b, \text{деф}}=2,57$  ГПа,  $\sigma_{b, \text{ом}}=0,90$  ГПа) проводили в 1 н.  $H_2SO_4$  и 1 н.  $H_2SO_4+ПГУ-1$  ( $c_{\text{ПГУ}}$  от 0,0005 до 0,5 г/л) при потенциале  $-0,40$  В (н. в. э.) в стеклянной ячейке, служащей для измерения импеданса. Составляющие импеданса измеряли с помощью моста переменного тока Р 5021 на частоте 1 кГц по последовательной схеме замещения. Измеренные величины пересчитывали на параллельную схему после поправки на сопротивление раствора, которое определяли на высоких частотах. Степень заполнения поверхности металла ингибитором рассчитывали по формуле  $\theta=(C_0-C)/(C_0-C_1)$ , где  $C_0$ ,  $C$  и  $C_1$  — значения емкости в чистом электролите с добавкой ПГУ-1 и при  $\theta=1$  соответственно. Величину  $C_1$  определяли экстраполяцией  $C^{-1}=f(c_{\text{ПГУ}}^{-1})$  до  $c_{\text{ПГУ}}^{-1}$ , равной нулю [3]. В одних и тех же условиях измерения проводили 3–4 раза. Вышеописанный расчет  $\theta$  является приближенным в силу допущения о применимости модели двух параллельных конденсаторов и подстановки в формулу значений емкости по параллельной схеме замещения при определенной частоте вместо емкости двойного слоя. Тем не менее, полученные результаты, по-видимому, достаточны для того, чтобы сделать качественные выводы о влиянии  $\sigma$  на адсорбируемость ингибитора. Изменения микро- и субмикроструктуры оценивали электронно-микроскопическим анализом и с помощью параметра  $K=R_1/(R_1-R_2)$ , где  $R_1$  и  $R_2$  удельное электросопротивление при 293 и 77 К, характеризующее концентрацию дефектов структуры.