әл- Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті

ӘОЖ 544.723.5 (043) Қолжазба құқығында

БАХЫТЖАН ЕЛДАНА

Болат бетіне жоғары антикоррозиялық қасиетке ие хемосорбциялы және полимерлі нанокомпозитті қаптамаларды синтездеу

6D060600 - Химия

Философия докторы (PhD) дәрежесін алу үшін дайындалған диссертация

Отандық ғылыми жетекші
х.ғ.к., қауым. проф.
Аргимбаева А. М.

Шетелдік ғылыми жетекші
PhD, asosiate prof., Florence Vacandio
Экс-Марсель университеті
MADIREL ғылыми-зерттеу орталығы
Марсель, Франция

Қазақстан Республикасы
Алматы, 2025

МАЗМҰНЫ

	БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР	4
	КІРІСПЕ	5
1	**ӘДЕБИ ШОЛУ**	10
1.1	Коррозия үдерісі. Коррозияның түрлері	10
1.2	Коррозиялық реакциялардың термодинамикалық аспектілері	17
1.3	Болатты коррозиядан қорғау әдістері	20
1.3.1	Болат коррозиясын ингибирлеу	21
1.3.2	Болат коррозиясына полимерлі қаптамаларды қолдану	26
1.3.2.1	Өткізгіш полимерлер синтезі	26
1.3.3	Болат коррозиясына полимерлі нанокомпозитті қаптамаларды пайдалану	28
2	**ТӘЖІРИБЕЛІК БӨЛІМ**	31
2.1	Ингибиторлардың синтезі, қорғаныштық қасиетін гравиметриялық әдіспен анықтау	31
2.2	Полимерлі, полимерлі нанокомпозитті қаптамалардың электрхимиялық синтезі	35
2.3	Болат бетінде синтезделген хеморсорбциялық, полимерлі, полимерлі нанокомпозитті қаптамалардың қорғанышты қасиеттерін электрхимиялықтар әдістер арқылы зерттеу	37
2.4	Синтезделген қаптамалардың морфологиялық сипаттамаларын анықтау	39
3	**ЗЕРТТЕУ НӘТИЖЕЛЕРІ ЖӘНЕ ОЛАРДЫ ТАЛҚЫЛАУ**	40
3.1	Ингибиторлардың адсорбциялық қасиеттері және олардың металл бетімен өзара әрекеттесу механизмі	40
3.1.1	Құрамында азот бар органикалық қосылыстардың қорғаныс әрекеттерін салмақтық және электрхимиялық әдістермен анықтау	44
3.1.2	Болат бетіндегі хемосорбциялық қаптамалардың морфологиялық сипаттамаларын анықтау	50
3.2	Жұмсақ болат бетінде полимерлі қаптамаларды электрхимиялық синтездеу	53
3.2.1	Рру және РОА қолдана отырып жұмсақ болат бетіндегі полимерлі және сополимерлі қаптамалардың циклдік вольтамперометрия әдісімен электрхимиялық синтезі	54
3.2.2	Жұмсақ болат бетіндегі полимерлі (Рру және РОА) және сополимерлі (PANI-POA, PPy-POA) қаптамалардың морфологиялық қасиеттерін зерттеу	61
3.2.3	Жұмсақ болат бетіндегі полимерлі (Рру және РОА) және сополимерлі PANI-POA, PPy-POA) қаптамалардың антикоррозиялық қасиеттерін зерттеу	65
3.3	СТ3 маркалы болат бетінде полимерлі, нанокомпозитті қаптамалардың электрхимиялық синтезі	73

3.3.1 СТ3 маркалы болат бетінде Рру-цинк-фосфатты нанокомпозитердің синтезі, морфологиясы және синтезделген қаптамалардың антикоррозиялық қасиеттері 73
3.3.2 СТ3 маркалы болат бетінде РОА-MoO_4^{2-} нанокомпозитердің синтезі, морфологиясы және синтезделген қаптамалардың антикоррозиялық қасиеттері 80
3.3.3 СТ3 маркалы болат бетінде РОА-M_xO_y нанокомпозитердің синтезі, морфологиясы және синтезделген қаптамалардың антикоррозиялық қасиеттері 88
3.4 Синтезделген полимерлі, полимерлі нанокомпозитті қаптамалардың қорғаныс механизмі 106
ҚОРЫТЫНДЫ 109
ЖАРИЯЛАНЫМДАР ТІЗІМІ 111
ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ 113

БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР

OA	−	о-анизидин
Ani	−	Анилин
Py	−	Пиррол
POA	−	Поли(о-анизидин)
PANI	−	Полианилин
PPy	−	Полипиррол
SEM	−	Сканерлеуші электронды микроскопия
EDAX	−	Энергодисперсті элементтік талдау
MS	−	Жұмсақ болат
ҰАҒБ	−	Ұлттық аэронавтика және ғарыш басқармасы
БАЗ	−	Беттік активті зат
EIS	−	Импедансты спектроскопия
LSV	−	Сызықты вольтамперометрия әдісі

КІРІСПЕ

Жұмыстың жалпы сипаттамасы

Диссертация жұмсақ болат бетін коррозиядан қорғау үшін металл бетінде жаңа хемосорбциялық, полимерлі, полимерлі нанокомпозитті қаптамаларды синтездеу әдістерін жасақтау мен жетілдіруге арналған. Ғылыми жұмысты орындау барысында жоғары ингибиторлық тиімділікке ие жаңа ингибиторлар ұсынылды, жұмсақ болат бетінде жоғары антикоррозиялық қасиеттерге ие полимерлі, полимерлі нанокомпозитті қаптамаларды синтездеудің оңтайлы шарттары анықталды, сонымен қатар синтезделген қаптамалардың қорғаныш механизмі зерттелді. Жаңа полимерлі нанокомпозитті қаптамалардың антикоррозиялық қасиеттері заманауи электрхимиялық және физико-химиялық әдістер көмегімен анықталды.

Зерттеу тақырыбының өзектілігі

Коррозия – бұл металлдың қоршаған ортамен, соның ішінде ауамен, сумен, қышқылдармен, сілтілермен, тұздармен және әртүрлі еріткіштермен әрекеттесіп, химиялық немесе электрхимиялық реакциялар тудыратын үдеріс. Термодинамика тұрғысынан металдың коррозиясы – бұл өздігінен жүретін процесс. Коррозия кезінде металлдан жасалған материалдар жеміріліп, бастапқы физикалық және механикалық функцияларын жоғалтуы мүмкін. Барлығымыз білетіндей, металлдық материалдар өнеркәсіптік шикізат ретінде жетекші орынға ие және өнеркәсіптің негізі болып табылады. Олар аэроғарыш өнеркәсібі, автомобиль, кеме жасау және құбыр көлігі сияқты әртүрлі салаларда кеңінен қолданылады. Әртүрлі инженерлік материалдар – микроэлектроникадан ортопедиялық имплантат материалдарына дейін, азаматтық инфрақұрылымнан күнделікті өмірге дейін коррозияға ұшырауы мүмкін. Металл коррозиясының болуы денсаулық сақтау қауіпсіздігіне, адам денсаулығына, үлкен экономикалық шығындарға, ресурстарды ысырап етуге елеулі зиян келтіреді. Коррозиядан туындаған экономикалық шығындар әлемнің барлық елдерінің жалпы ішкі өнімінің шамамен 3% -5% құрайды және жыл сайын өсу тенденциясын көрсетеді, бұл әртүрлі апаттардан болатын шығындардан әлдеқайда көп. Коррозия – қоғам мен экономикаға төнетін негізгі сын-қатерлер мен қауіптердің бірі. Қазіргі уақытта адамдардың өмір сүру сапасы негізінен материалдарды қолдануға байланысты және әлеуметтік факторлардың тез өзгеруі коррозияның алдын алуға және азайтуға көбірек назар аударуды қажет етеді.

Коррозия өнеркәсіп дамыған елдер үшін айтарлықтай күрделі мәселе болып табылады. Кез-келген саланы жобаламас бұрын коррозияның жабдықтар мен қоршаған ортаға әсерін атап өткен жөн. Кейбір коррозияның шешілмеген мәселелері көптеген өнеркәсіптік салалардағы инженерлік жетілуді тежейді.

Коррозияға төзімділік мәселесі жыл сайын үлкен металл қоры бар өнеркәсіптік дамыған елдерде АҚШ, Аустралия, Қытай өзекті. Коррозиялық мәселелерді шешу үшін шамамен 2,5 трлн АҚШ доллары қажет, бұл әлемдік ЖІӨ-нің 3,4% - ына тең.

Кейбір елдер металдардың коррозиясына байланысты шығындар туралы зерттеулер жүргізеді. 1949 жылы АҚШ шығындары 5.5 миллиард долларды құрады, бұл ЖІӨ-нің 12.1% құрайды, бірақ уақыт өте келе 1978 жылы құны 12 есе өсіп, 70 миллиардты құрады. 1998 және 2016 жылдары сәйкесінше 276 миллиард және 1.1 триллион доллар болды. Келтірілген деректерге жүгінсек, технологиялық прогресске сәйкес коррозияға байланысты шығындарының құны артатыны анықталды.

Қазақстан, металл қорының жеткілікті мөлшері бар жетекші ел болып табылады. Сондықтан, елдің шығындарын азайту үшін болатты коррозиядан қорғаудың жаңа тәсілдерін зерттеу маңызды.

Зерттеу жұмысының мақсаты.

Диссертациялық жұмыстың мақсаты – жұмсақ болатты коррозиядан қорғайтын жоғары тиімділікке ие хемосорбциялы және полимерлі нанокомпозитті қаптамаларды синтездеу.

Жұмыстың мақсатына жету үшін қойылған **міндеттер:**

1. Гетерофункционалды органикалық қосылыстарды синтездеп, олардың жұмсақ болатқа қышқылды және хлоридті орталарда қорғаныштық әсерін гравиметриялық және электрохимиялық әдістер арқылы зерттеу.

2. Тиімді ингибиторлардың болат бетімен әрекеттесу кезіндегі адсорбциялық сипаттамаларын, электрхимиялық параметрлерін және бет морфологиясын талдау негізінде олардың қорғаныштық әсер ету механизмін анықтау.

3. Жұмсақ болат бетінде РОА және РОА/металл оксидті қаптамаларды электрхимиялық синтездеудің оңтайлы шарттарын анықтау.

4. Синтезделген полимерлі, сополимерлі және полимерлі нанокомпозитті жабындардың антикоррозиялық қасиеттерін сызықтық вольтамперометрия және электрхимиялық импеданстық спектроскопия әдістерімен зерттеу.

5. СТ3 маркалы болат бетінде синтезделген полимерлі, сополимерлі және полимерлі нанокомпозитті жабындардың морфологиялық ерекшеліктері мен элементтік құрамын сканерлейтін электронды микроскопия (SEM) және энергодисперсиялық анализ (EDAX) әдістерімен зерттеу, сондай-ақ РОА/металл оксидті полимерлі нанокомпозиттер негізінде түзілетін жабынның түзілу және антикоррозиялық қорғаныс механизмдерін анықтау.

Зерттеу нысандары. СТ3 маркалы болат, құрамында азот және оттек бар гетероциклі ингибиторлар және полимерлі, сополимерлі, полмерлі нанокомпозитті қаптамалары.

Зерттеу пәні. СТ3 болат бетіндегі хемосорбциялы және полимерлі нанокомпозитті қаптамалардың қорғаныштық эффектісі, коррозия потенциалы, коррозия жылдамдығы, ток тығыздығы.

Зерттеу әдістері.

Гравиметрия, Циклді вольтамперометрия (CV), электрхимиялық импеданстық спектроскопия (EIS), сызықтық вольтамперометрия (LSV),

хроноамперометрия (CA), сканерлеуші электронды микроскопия (SEM), энерго-дисперсті талдау (EDAX).

Құрал-жабдықпен қамтылу.

Потенциостат/гальваностат Autolab 302N келесі модульдермен жасақталған: RDE, FRA 32M, потенциостат/гальваностат Bio-Logic SP300 және VSP300, сканерлеуші электронды микроскоп SEM Philips XL-30 FEG, Инверсионный микроскоп Axio. Vert A1(Германия), электронно-зондовый микроанализатор «Superprore 733», Jeol (*10000).

Жұмыстың ғылыми жаңалығы:

Қазіргі таңда нанокомпозитті полимерлі қаптамалар металдарды коррозиядан қорғау үшін қолданылады. Әдебиеттерде осы тақырып бойынша жұмыстар өте көп, алайды полимерлі қаптаманың түзілу механизмі анық және нақты түсіндірілмеген. Бұл жұмыста жаңа құрамды полимерлі, сополимерлі нанокомпозитті қаптамалары электрохимиялық әдіспен синтезделді және олардың агрессивті орталарда коррозиялық қасиеттері зерттелді. Сонымен қатар нанокомпозиттің түзілу механизмі және қорғау механизмі анықталды.

Жұмыстың тағы бір жаңалығы әл-Фараби ҚазҰУ, химия және химиялық факультетінің органикалық заттар, табиғи қосылыстар және полимерлердің химиясы және технологиясы кафедрасында алғаш рет синтезделген заттардың қорғаныш қасиеттерін зерттеу болып табылады. Зерттелген бірқатар органикалық қосылыстардың синтезі қарапайым реакция схемасы бойынша қол жетімді бастапқы реагенттер негізінде жүзеге асырылды.

Жұмыстың теориялық маңыздылығы.

Диссертациялық зерттеудің нәтижелері электрхимияның теориялық негіздерін дамыту, әсіресе металдардың коррозиясын болдырмау үшін қорғаныс қаптамалар алу контекстінде үлкен маңызға ие. Бұл зерттеудің электрхимия саласына қосқан үлесі, жоғары қорғаныс қасиеттері бар жаңа сенімді материалдарды жасау болып табылады, бұл өз кезегінде металл коррозиясы маңызды мәселе болып табылатын әртүрлі салаларға оң әсер етуі мүмкін.

Жұмыстың тәжірибелік маңыздылығы.

Металлургия өнеркәсібіндегі қызығушылық тудыратын мәселелердің бірі коррозиядан қорғау болып табылады. Металл конструкцияларын қауіпсіз күйде ұстау үшін коррозия механизмін, металл коррозиясына әсер ететтін факторларды, металдардың қоршаған ортамен әсерлесуін, әртүрлі ортадағы металдардың қасеттерін білу маңызды.

Металдарды коррозиядан қорғау үшін бірнеше әдістер қолданылады. Соңғы жылдары электрхимиядағы маңызды салалардың бірі металл бетінде өткізгіш полимерлер қаптамалардың синтезі. Полимерлі, сополимерлі және нанокомпозитті полимерлі қаптамалардың бояулардан артықшылығы – олардың құрамында қоршаған ортаға зиянды улы заттар жоқ болуы. Сонымен қатар, полимерлі, сополимерлі және нанокомпозитті полимерлі қаптамалар металл бетінде физикалық және электронды тосқауыл ретінде әрекет етеді.

Нанокомпозитті полимерлі қаптамалардың металл төсеме бетінің белсенді аймақтарына адсорбциялануы металдың еру процесін тежейді және біртекті қорғаныш қаптаманың пайда болуына әкеледі.

Бұл сала бойынша соңғы жылдар ішіндегі үздіксіз зерттеулерге қарамастан, электрополимерленудің механизмін сипаттайтын мақалалар саны өте аз, тіпті полианизидиннің электрополимерленуін көрсететін зерттеулер жоқ. Сондықтан бұл жұмыста полимерлі қаптамаларды алып, олардың антикоррозиялық қасиеттерін зерттеуден басқа, электртұну процесінің механизмі қарастырылады. Өз кезегінде бұл зерттеулер коррозия саласындағы фундаменталды нәтижелер алуға мүмкіндік береді.

Қорғауға ұсынылған негізгі мәселелер:

1. Гетерофункционалды қосылыстар — О-ацетокси-бис(О-пропионитрило)триэтаноламин, N-бензил-О-ацетокси-бис(О-пропионитрило)триэтаноламмоний хлорид және N-(β-этоксипропионитрил)-N,N-бис(2-гидроксиэтилэтокси) майлы амид коррозия ингибиторлары ретінде алғаш рет қолданылып, қолданыстағы аналогтар триэтаноламин, алкил- немесе бензиламмоний туындылары сияқты қосылыстармен салыстырғанда жоғары ингибирлеу белсенділігін көрсетеді. Олардың қорғаныштық тиімділігі концентрацияның артуына байланысты өсіп, 70%-дан 99%-ға дейін жетеді.

2. Синтезделген ингибиторлар — О-ацетокси-бис(О-пропионитрило)триэтаноламин, N-бензил-О-ацетокси-бис(О-пропионитрило)триэтаноламмоний хлорид және N-(β-этоксипропионитрил)-N,N-бис(2-гидроксиэтилэтокси) майлы амид — болат бетінде тұрақты мономолекулалық қабат түзе отырып, қайтымсыз хемосорбциялануға қабілеттілігіне байланысты қорғаныштық әсер көрсетеді, бұл үдеріс Тёмкин изотермасымен сипатталады.

3. Металл оксидтерін (SiO_2, MoO_3) поли(о-анизидин) (РОА) полимерлі матрицасына енгізу нәтижесінде алынған жабындардың кедергісі 2–4 есе артады (R, кОм), ал сәйкесінше коррозия тогының тығыздығы 2–4 есе төмендейді (j, А·см^2), бұл көрсеткіштер оксидтер қосылмаған поли(о-анизидин) РОА полимерлі жабынмен салыстырғанда байқалады.

4. Катион-радикалды механизм бойынша жүретін о-анизидиннің электрохимиялық полимерленуі металл оксиді (SiO_2, MoO_3) нанобөлшектерінің қатысуымен тығыз құрылымды нанокомпозитті қаптама түзеді және бұл жабын металл оксидті толтырғыштардың тосқауылдық қызметі арқылы, оксидтер қосылмаған поли(о-анизидин) (РОА) полимерлі қаптамамен салыстырғанда, жоғары антикоррозиялық тиімділік көрсетеді.

Автордың жеке үлесі. Ғылыми әдебиеттерді іздеу мен талдау, диссертациялық жұмыстың тәжірибелік және теориялық бөлімдерін орындап, диссертацияда келтірілген зерттеу нәтижелерін өңдеп, талдап, сараптауды, қорытындылауды және негізгі автор ролінде ғылыми мақала түрінде жариялауды автор өзі іске асырды.

Тәжірибелік нәтижелерді ұсыну.

Диссертацияның негізгі тұжырымдары мен нәтижелері төмендегі халықаралық және республикалық конференцияларда ауызша баяндалды және талқыланды:

1. Electochemistry conference – 2019, Istanbul, Turkey, 2019.
2. Профессорлар мен жас ғалымдардың қатысуымен өтетін Халықаралық “Аналитикалық химияның өзекті мәселелері” тақырыбындағы республикалық ғылыми-тәжірибелік конференция., Узбекистан, Ташкент, 2023.
3. Mediterranean Geosciences Union -2023, Istanbul, Turkey, 2023.
4. MedGU-2024, Barcelona, Spain, 2024.

Жұмыстың мемлекеттік ғылыми бағдарламаларының жоспарымен байланыстылығы.

Диссертациялық жұмыс әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университетінің, аналитикалық, коллоидтық химия және сирек элементтер технологиясы кафедрасының ғылыми- зерттеу жоспары бойынша және «Физико-химиялық зерттеу мен талдаудың әдістері орталығы» жобалары аясында орындалды.

Мемлекеттік гранттық қаржыландыру жобалары:

1) ИРН AP0513457 «Өнеркәсіптік металдарды коррозиядан ингибиторлық және полимерлік нанокомпозиттік қорғау», 2018-2020 жж, (кіші ғылыми қызметкер);

2) ИРН AP15473133 «Болат бетіне антикоррозиялық қасиеттері жоғары полимерлік нанокомпозиттік қаптамаларды электрохимиялық синтездеу», 2022-2024 жж. (жоба жетекшісі) жобалары аясында орындалды.

Жарияланымдар:

Диссертациялық жұмыс нәтижелері 13 ғылыми еңбек түрінде көрініс тапқан, оның ішінде:

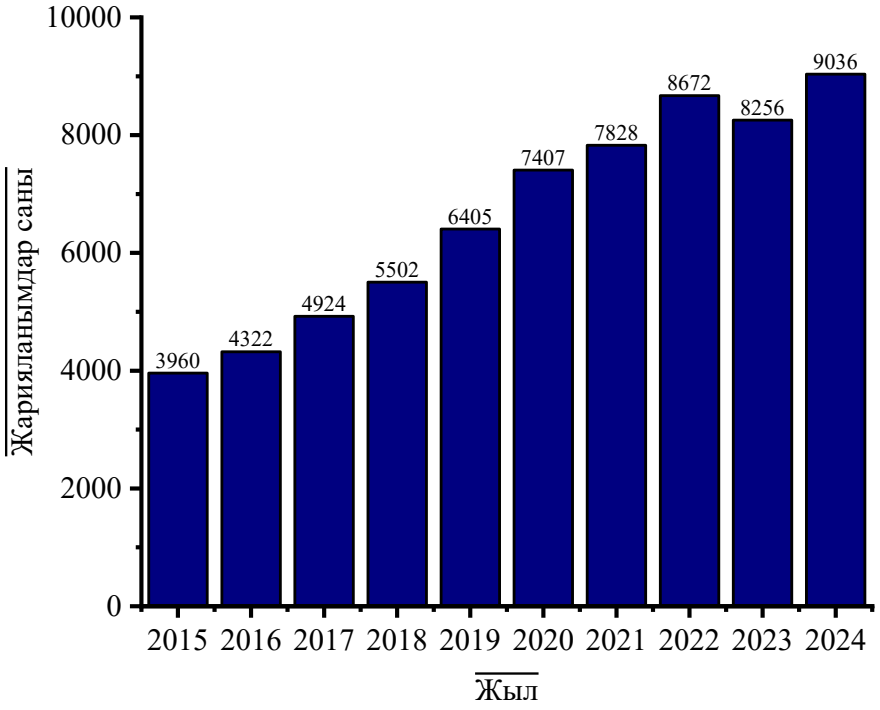
- 2 ғылыми мақала Clarivate Analytics компаниясының Web of Science ақпараттық базасы мәліметі бойынша импакт-факторы ноль емес, немесе Scopus компаниясының ақпараттық базасына кіретін халықаралық басылымдарда жарияланды (1 – 89%, Q1, 2 –35%, Q4).
- 4 мақала ҚР білім және ғылым саласындағы бақылау Комитеті ұсынған басылымдарда жарияланды.
- халықаралық және республикалық конференциялар тезистері мен материалдары жинақтарында 7 тезис жарияланды, оның ішінде 5 тезис шетелдік конференциялар материалдарында жарық көрді.

Жұмыстың құрылымы мен көлемі. Диссертациялық жұмыс анықтамалар мен белгілеулер тізімінен, кіріспеден, әдеби шолу, тәжірибелік бөлім, алынған нәтижелерді талқылау, қорытынды мен қолданылған әдебиеттер тізімінен құралған. Жұмыстың мәтіні 121 бетке басылған және 120 әдеби көзден тұратын пайдаланылған әдебиеттер тізімі, 22 кесте және 76 сурет бар.

1. ӘДЕБИ ШОЛУ

1.1 Коррозия үдерісі. Коррозияның түрлері

Коррозия – бұл материалдардың тұтастығына зиянды әсер ететін, сондай-ақ әртүрлі салалар үшін үлкен экономикалық шығындарға әкелетін табиғи электрхимиялық құбылыс. 2002 жылы АҚШ-тың Федералды автомобиль жолдары басқармасы жүргізген зерттеуге сәйкес, Америка Құрама Штаттарындағы коррозияға тікелей шығындар мен коррозияның алдын алу стратегиясының жалпы жылдық бағасы 276 миллиард АҚШ долларын құрады, бұл АҚШ-тың жалпы ішкі өнімінің (ЖІӨ) 3,1% - на тең. Сонымен қатар, Қытайдағы коррозияға арналған жылдық шығындар шамамен 310 миллиард АҚШ долларын құрады, бұл Қытайдың ЖІӨ-нің 3,34%. Зерттеулер 2015 жылы Қытай инженерлік академиясы жүргізген "Коррозия күйін және онымен күресу стратегияларын зерттеу" нәтижелеріне негізделген [1]. 2016 жылы Халықаралық ҰАҒБ коррозияға болжамды жаһандық шығындар 2,5 трлн АҚШ долларын (яғни әлемдік өнімнің 3,4%) құрайтынын жариялады [2]. Коррозияға қарсы жаһандық шығындардың шамамен 15% -35% қол жетімді коррозиядан қорғау стратегияларын пайдалану арқылы үнемдеуге болады деп есептелді [3]. Бұл статистика металл конструкцияларының қызмет ету мерзімін ұзарту және өнеркәсіпте техникалық қызмет көрсету мен жөндеу шығындарын азайту мақсатында коррозиядан қорғау әдістерінің маңызды рөлін көрсетеді. Сонымен қатар, Web of Science Core Collection базасындағы мақалаларға талдау жасасақ 2015 жылға қарағанда 2024 жылы зерттеулер саны екі есе артқан (сурет 1).



Сурет 1. Болат коррозиясына байланысты жарияланымдар саны Web of Science Core Collection бойынша

Коррозия – бұл металдың қоршаған ортамен әрекеттесуі кезінде біртіндеп зақымдануы. Қоршаған ортаның көптеген түрлері агрессивті болып табылады, мысалы: су, топырақ, сұйық / газ тәрізді химиялық заттар немесе жай ауа [4-5].

Қазіргі уақытта коррозия өте кең таралған мәселелердің бірі болып табылады, алайда бұл процесс күрделі және әртүрлі факторлардың әсерінен жүзеге асады. Металлмен оңай әрекеттесетін және коррозияның ықтимал көздері болып табылатын сұйық, газ тәрізді, органикалық және бейорганикалық химиялық заттардың барлық түрлері бар өнеркәсіптік зауыттарда жағдай анағұрлым күрделі. Сонымен қатар, барлық өндірістік зауыттарда материалдар мен қалдықтарды тасымалдау үшін немесе буды жылыту, салқындату немесе тасымалдау сияқты басқа мақсаттар үшін құбыр жүйесі қолданылады. Бұл құбырлар күрделі дизайнға ие және егер олар металдан жасалған болса, онда коррозия болуы мүмкін [6-7].

2-суретте толығымен коррозияға ұшыраған құбыр көрсетілген. Қоңыр металл оксидтері құбыр мен оның айналасы арасындағы реакциялардың өнімі болып табылады. Суреттен көріп отырғанымыздай, металл бетінде үлкен жарықшақ бар. Егер металл бетін алдын алу немесе коррозиядан тазарту жүргізілмесе, реакция кезінде металл біртіндеп жеміріледі, бұл материалдың жоғалуына және жарықтардың пайда болуына әкеледі. Егер бұл құбыр арқылы мұнай немесе зиянды химиялық заттар тасымалданса, бұл үлкен мәселе болады, себебі бұл экологиялық апатқа әкелуі мүмкін.



Сурет 2. Коррозиялық жемірілуге ұшыраған құбыр бейнесі

Металл әрекеттесетін ортаға байланысты коррозия екі жолмен жүруі мүмкін: құрғақ және ылғалды коррозия. Құрғақ коррозия (құрғақ тотығу) қоршаған ортада ылғал немесе су болмаса пайда болады; ал ылғалды коррозия металдың су заттарымен байланысының кейбір түрлерін білдіреді. Құрғақ/ылғалды ортаға әсер ету жағдайды айтарлықтай өзгерте алады [8].

Құрғақ коррозия

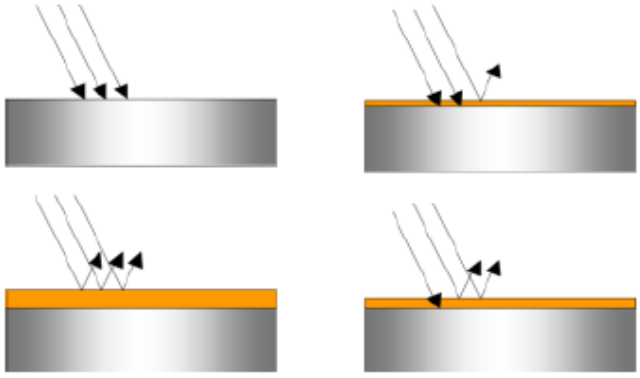
Құрғақ коррозия жағдайында металл атмосфералық ауаның оттегімен әрекеттеседі. Реактивті емес күміс пен алтынды қоспағанда, барлық басқа металдар ауамен әрекеттесіп, металл оксидтерін түзе алады. М "металл" болғандықтан, оттегімен реакцияны келесідей жазуға болады [9-10]:

$$M + O \rightarrow MO$$
$$M \rightarrow M^{2+} + 2\ e$$
$$O + 2\ e^{-} - \rightarrow O^{2-} \quad (1)$$

Жалпы түрде

$$M \rightarrow M^{n+} + ne^{-} \quad (2)$$

Бұл жағдайда М металы электрондардың бір бөлігін жоғалтады және ионға айналады. Бұл металл ионы ауа оттегімен әрекеттеседі және металл оксидтерін түзеді. Бұл реакция металдың үстінде МО металл оксиді қаптамасын түзеді [11]. Реакция барысында 3-суретте көрсетілген үш жағдай болуы мүмкін:



Сурет 3. Металл ионының ауамен әрекеттесу сызбасы

Бірінші жағдайда атмосфералық ауа таза металмен (Сурет 3 а) әрекеттеседі. Нәтижесінде металл беті коррозия процесіне үшырайды және бетте металл оксиді, сарғыш қабат пайда болады. 3 б суретте бірінші мүмкін нәтижені байқауға болады: металл оксиді қабаты металл қабатынан әлдеқайда жұқа. Бұл жағдайда коррозия өнімдері өте нәзік болғандықтан, металл оксиді қабатында жарықшақтар пайда болады. Сол жарықшақтар арқылы металл ионы M^{n+} сыртқа таралады, ал оттегі иондары еніп, коррозия процесін жалғастырады.

Екінші жағдайда металл беті мен атмосфералық ауа арасындағы реакция өте жылдам жүреді, нәтижесінде металл бетінде түзілетін оксидтік қабат көлемі металға қарағанда көбірек болуына алып келеді (сурет 3 в). Бұл жағдайда металл бетіндегі оксидтер мыжылып, ұсақталып, металл бетінен түсіп қалады, ол өз кезегінде таза металл бетінде қаптамасыз бөліктердің бар болуына алып келеді.

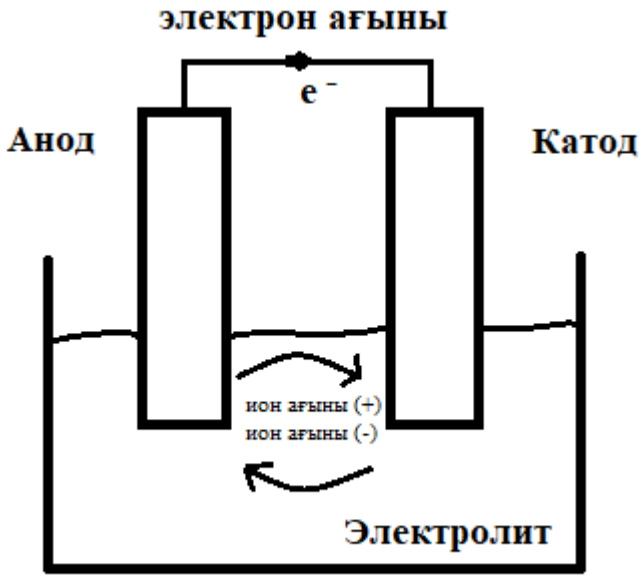
Үшінші жағдайда металл бетінде түзілетін металл оксиді көлемі металл көлеміне $V_{MO} = V_M$ сәйкес келеді (сурет 3 г). Суреттен көріп тұрғанымыздай

металл бетінде түзілген оксидтік қабат қорғаныштық қасиет көрсетеді және металл мен атмосфералық ауаның реакциясына кедергі келтіреді.

Ылғалды коррозия

Ылғалды ортада коррозия пайда болған кезде жағдай айтарлықтай күрделене түседі. Сұйықтықты тасымалдайтын құбырдың ішінде әрқашан сұйықтық болады, сондықтан ылғалды коррозия жүретіні сөзсіз.

Ылғал коррозия құбырдың сыртында жаңбыр сияқты ылғалдылық факторлары әсер еткенде де пайда болуы мүмкін. Бұл шын мәнінде коррозияның ең көп таралған түрі [12]. Құрғақ және ылғал коррозия химиялық реакциялар болып табылады, бірақ дымқыл коррозия жағдайында ол негізінен электрохимиялық болып табылады. Атауынан көрініп тұрғандай, бұл процесс кернеудің пайда болуын және анод пен катод арасындағы электрлік байланыстардың түрін қамтиды. Шындығында, бұл "коррозиялық ұяшық" деп аталады. 4-суретте әдеттегі коррозиялық элемент сипатталған [13].

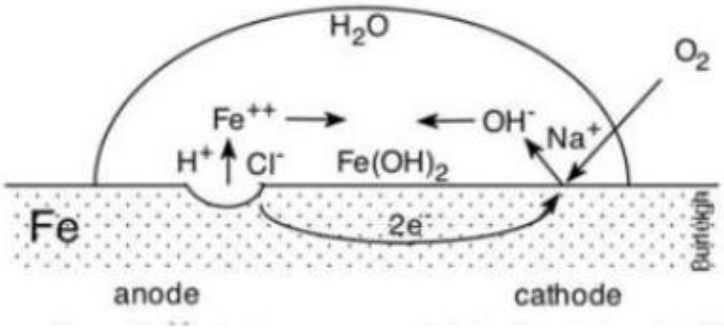


Сурет 4. Электрхимиялық ұяшық ссылка на литературу

Коррозиялық ұяшық немесе электрохимиялық ұяшық төрт міндетті элементтен тұрады. Бұл (1) анод: бұл біздің коррозияға ұшырайтын М. Ол электрондарды қоршаған ортаға береді және металл иондарына айналады; (2) катод: анодтан босатылған электрондар катодқа ауысады, онда олар басқа элементтермен әрекеттесуі мүмкін; (3) электрондар ағыны/электрлік байланыс: реакция жүруі үшін анод пен катодтың қандай да бір байланысы болуы керек. Бұл тікелей физикалық байланыс немесе сым болуы мүмкін. Электрондар тікелей электролитке ене алмайтындықтан, олар осы қосылыс арқылы ағып кетеді; және (4) электролит: сұйық орта [13].

5-суретте электрхимиялық элементтің төрт элементі көрсетілген: анод (1) және катод (2), екеуі де металл; су электролит ретінде әрекеттеседі (3); және анод пен катод бірдей болат бөлігі болғандықтан, олардың физикалық

электрлік байланысы бар (4). Айта кету керек, су электр тогын өткізеді, сондықтан ол электронды ағындар үшін өткізгіш бола алады.



Сурет 5. Болаттың судағы коррозиясы ссылка на литературу

Болат темір құймасы болғандықтан, бұл реакция үшін М металы Fe деп болжауға болады. Енді осы коррозиялық ұяшықта қандай реакциялар жүретіні туралы ойлану керек. 2 жалпы реакция пайдаланып, болатты анод ретінде алғанда, келесі реакция жүреді [14]:

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2\ e^{-} \quad (3)$$

Бұл анод реакциясы деп аталады, онда анод коррозияға ұшыраған кезде электрондарды шығарады. Алайда бұл электрондар құрғақ коррозия сияқты реакция үшін қоршаған ортаға тікелей енбейді; керісінше, келесі реакция жүретін катодқа жеткенше металл бөлігі бойымен қозғалады. Бұл төмен кернеуде электрондар электролит арқылы өте алмайтындықтан болады.

Катодтағы реакциялар катодтық реакциялар деп аталады. Бір ғана металл коррозияға ұшырай алады, алайда агрессивті ортаның түріне байланысты бірнеше катодтық реакция жүруі мүмкін. Мысалы, «су және болат» жағдайында су агрессивті орта ретінде қарастырылады. Суда еріген оттегі бар, сондықтан ол гидроксид анионын түзу үшін анодтан электрондарды сіңіре алады және келесі реакция жүзеге асады.

$$O_2 + 2H_2O + 4e^{-} - \rightarrow 4OH^{-} \quad (4)$$

нәтижесінде металл катиондары гидроксид аниондарының ағынымен кездесіп бір бірімен әрекеттеседі:

$$Fe^{2+} + 2OH^{-} \rightarrow Fe(OH)_2 + 2H^{+} \quad (5)$$

Катодтан шығарылатын электрондармен әрекеттесетін бөліктен басқа, H_2O суының өзінде $H^{+}(aq)$ және $O_2(aq)$ иондары бар. Бұл иондар анод реакциясы нәтижесінде пайда болатын Fe^{2+} металымен әрекеттесуі мүмкін:

$$4Fe^{2+}\ (aq) + 4H^{+} + O_2 \rightarrow 4Fe^{3+}\ (aq) + 2H_2O \quad (6)$$

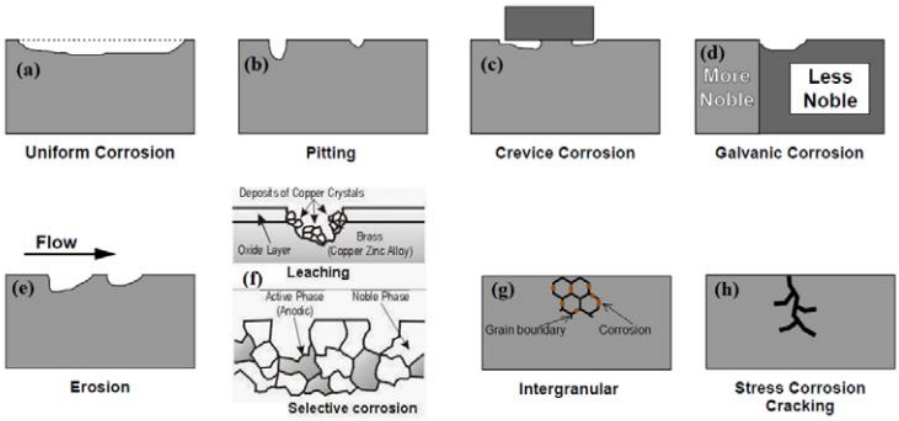
Жоғарыда сипатталған реакция су мен темір ионын (III) Fe^{3+} түзеді. Демек, Fe^{3+} ионы темір (III) гидроксидін түзу үшін OH^{-} гидроксид анионымен әрекеттеседі:

$$Fe^{3+}\ (aq) + 3OH^{-}\ (aq) \rightarrow Fe(OH)_3 \quad (7)$$

Сусызданған кезде қосылыс $Fe_2O_3{*}H_2O$-ға айналады [15], ол тот деп аталады.

Қорытындылай келе, дымқыл коррозияның өнімдері құрғақ коррозиямен бірдей деп айтуға болады, бірақ оның механизмі мен сатылары әлдеқайда күрделі. Әсіресе, тек бір металл (болат) және агрессивті орта ретінде суды қолданған мысалды қарастырса болады. Атап айтқанда, химиялық зауытта жағдай әлдеқайда күрделі болуы мүмкін, өйткені органикалық сұйықтық бар және олардың металмен коррозиялық реакциялары болат пен су сияқты оңай болмайды. Ауаға жоғары температура мен ластаушы заттарды қосу коррозияны арттыруы мүмкін.

Қазіргі таңда коррозиялық зақымдану металл конструкцияларының көбеюімен маңызды бола түсуде. Ақаулардың себебін анықтау үшін оларды талдау процесі қажет. Тұтастай алғанда, коррозияның бұзылу формалары кешенді зерттеудің маңызды аспектісі болып табылады. Коррозияның сегіз негізгі түрінің ішінен белгілі Фонтана орнатқан [16]. Коррозиялық ақаулар сыртқы түріне қарай келесі суретте көрсетілгендей жіктеледі.



Сурет 6. Коррозия түрлері

Біркелкі коррозия немесе жалпы коррозия (сурет. (а)), коррозияның ең көп таралған түрі, ол әдетте металдың, әсіресе көміртекті болаттың ашық бетінде біркелкі өтеді. Біркелкі коррозия металл құрылымына әсер етеді, металдың бетін сынғанға дейін азайтады. Дегенмен, біркелкі коррозияны өлшеу және болжау салыстырмалы түрде оңай, бұл конструкцияның кенеттен істен шығуына мүмкіндік бермейді.

Нүктелік коррозия - бұл материалдың бетінде қуыстар немесе тесіктер пайда болатын өте локализацияланған коррозиялық әсердің бір түрі (сурет. 6 (б)). Ақаулар кейбір кішкентай жерлерде тез және терең болуы мүмкін, ал металл бетінің кең аумағы коррозиясыз қалады. Нүктелік (питингті) коррозия - бұл ең зиянды әсерлердің бірі және біркелкі коррозияға қарағанда қауіпті, өйткені оны байқау және болжау қиын, себебі коррозия өнімі көбінесе шұңқырларды жабады. Нүктелік коррозия материалдың жеке аймақтары тез әсер еткенде пайда болады, ал іргелес беттің көп бөлігі іс жүзінде әсер етпейді.

Саңылаулы коррозия қоршаған ортадан жұмыс сұйықтығына қол жеткізу өте шектеулі жабық кеңістіктерде болатын коррозияны білдіреді (сурет. 6 (с)). Бұл әдетте микроорта деңгейіндегі ерітіндінің жиналуына байланысты. Ерітіндінің жиналуы, әдетте, тығыздағыштың, шайбаның,

оқшаулағыш материалдың, бекіткіштің басының, байланыссыз жабынның, жіптің астында пайда болатын саңылауларда немесе қорғалған жерлерде пайда болады. Саңылауда оттегінің диффузиясы шектеулі болғандықтан, дифференциалды аэрация камерасы әдетте саңылау (микроорта) мен сыртқы бет (көлемді орта) арасында орнатылады. Осылайша, анодтық реакция концентрациялық ұяшығында жүреді, нәтижесінде жоғары локализацияланған әсер пайда болады.

Гальваникалық коррозия, кейде металл коррозиясы деп аталады, электролиттің қатысуымен екі гетерогенді металл материалдары жанасқанда пайда болатын коррозиялық зақымдануды білдіреді; осылайша электрхимиялық коррозия ұяшығы жасалады (сурет. 6 (d)). Гальваникалық жұп пайда болған кезде, жұптағы металдардың бірі анодқа айналады және ол өзінен гөрі тезірек коррозияға ұшырайды, ал екіншісі катодқа айналады және жалғыз металл болғанға қарағанда баяу коррозияға ұшырайды.

Эрозиялық коррозия – электролит пен коррозиялық бет арасындағы салыстырмалы қозғалыс нәтижесінде электрохимиялық реакциялар мен механикалық әсерлерден туындаған кумулятивті әсер (сурет. 6 (e)). Эрозиялық коррозия осы салыстырмалы қозғалыс болған кезде жеделдетілген жойылу ретінде анықталады. Эрозиялық коррозия құбырлар, бұрылыстар, қосылыстар, клапандар, сорғылар, инжекторлар, жылу алмастырғыштар, турбина қалақтары, бөлімдер және т. б. жүйелерде кездеседі.

Селективті сілтісіздендіру коррозия үдерістері нәтижесінде қатты қорытпадан бір элементті алып тастауды білдіреді (сурет. 6(f)). Мысалы, жез құймаларынан мырышты селективті түрде бөліп алу (майсыздандыру). Бұл алюминий, темір, кобальт, хром және басқа элементтер жойылған басқа қорытпаларда болуы мүмкін.

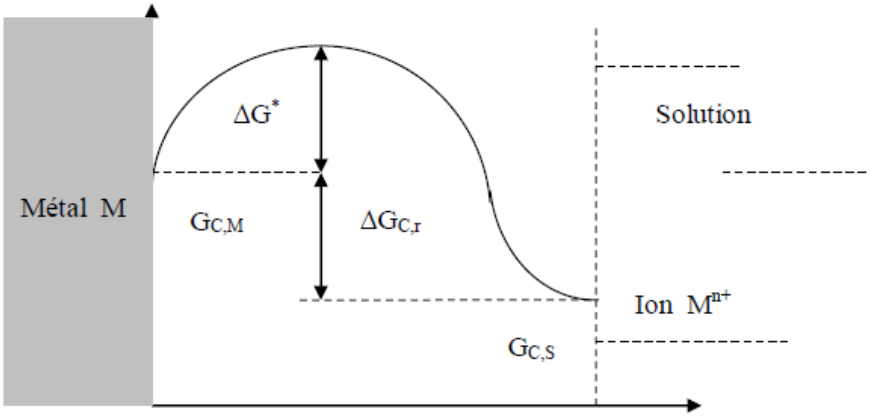
Кристалларалық коррозия: металл материалдарының микроқұрылымы астық шекараларымен бөлінген дәндерден тұрады. Кристалларалық коррозия-бұл астық шекаралары бойындағы локализацияланған зақымдану, ал дәндердің негізгі ауданы әсер етпейді (сурет. 6 (g)). Дәндердің шекаралары

жұқарған кезде үдеріс туындауы мүмкін. Тот баспайтын болаттар үшін кристалларалық ыдырау әдетте астық шекараларында хром карбидінің тұндырылуының нәтижесі болып табылады, бұл термиялық өңдеу немесе дәнекерлеу арқылы шекараларда хромның тар сарқылу аймағының пайда болуына әкеледі.

Кернеулі коррозиялық крекинг (ККК) – бұл механикалық кернеулердің (критикалық мәннен жоғары) және коррозиялық ортадағы коррозиялық реакцияның біріктірілген өзара әрекеттесуі; нәтижесінде микрожарықтар пайда болады, содан кейін олар таралады (сурет. 6(h)). ККК қысқа уақыт ішінде және жылдам жұмыс істей алады, бұл апатты сәтсіздікке әкеледі. ККК бақылау үшін тиісті жұмыс жағдайлары бар материалды таңдау керек. Әдетте жоғары беріктігі бар болат сутегіге, тот баспайтын болат хлорид иондарына сезімтал [17-18].

1.2 Коррозиялық реакциялардың термодинамикалық аспектілері

Коррозияны зерттеуде термодинамиканы қолдануға болады. Бұл коррозиялық реакциялармен бірге жүретін бос энергияның (ΔG) өзгерістерін зерттеумен көрінеді. Осылайша, ΔG – бұл металдың бос энергиясы ($G_{C,M}$) мен оның коррозиялық өнімі ($G_{C,S}$) арасындағы айырмашылық. Ең маңызды фактор – ΔG шамасы емес, оның таңбасы, себебі коррозия үдерісі тек ΔG< 0 жүруі мүмкін. Мысалы, М метал атомы су сияқты полярлы еріткішпен реакциялассын. Металл атомдары ерітіндіге өтпес бұрын энергия тосқауылынан өтуі керек және іс жүзінде бұл әрекетті орындау үшін қосымша энергия қажет (ΔG*) (сурет-7).



Сурет 7. Ерітіндідегі 1 моль металдың өтуін көрсететін энергия деңгейлері [19]

Алайда, металл-су шекарасы маңына жақын оң иондардың болуы, металл бетіне сәйкес келетін артық электрондармен бірге, ерітіндіге ауысу құбылысын кері келтіруге бейім потенциалды тосқауыл жасайды

$$M \rightarrow M^{n+} + ne-$$

Тепе-теңдік екі күш $\Delta G_{c,r}$, WE) теңестірілгенде орнатылады [20]:

$$(\Delta Gc,r = WE) \quad I\text{-}1)$$

мұндағы $\Delta G_{c,r}$: еру реакциясының химиялық бос энтальпиясы (реакция нәтижесінде пайда болатын энергия).

WE - ықтимал кедергіні жеңу үшін қажет электр энергиясы.

Пурбе диаграммасы

Пурбе тепе-теңдік потенциалының көрінісін беретін Нернст заңына негізделген әрбір металл үшін осы диаграммаларды салу идеясын ұсынды [8].

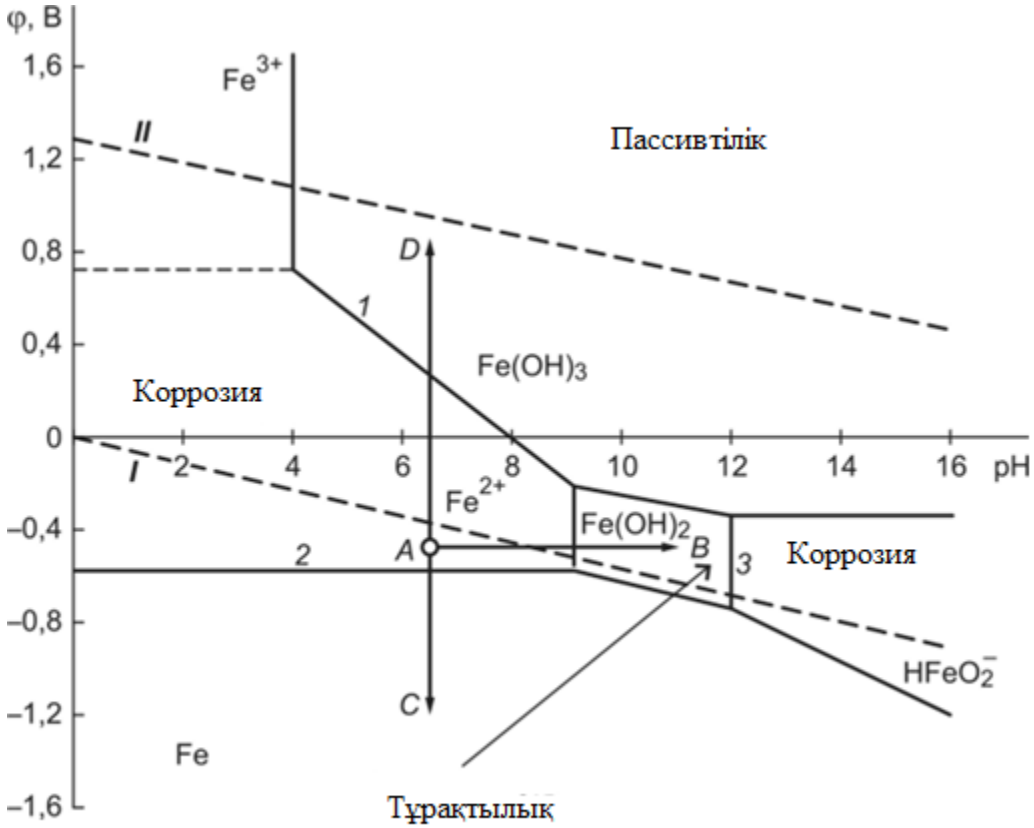
Пурбе диаграммалары – бұл pH функциясы ретінде потенциалдарды көрсететін электрохимиялық тепе-теңдік диаграммалары. Диаграмма жазықтығы алынған қисықтармен әртүрлі аймақтарға бөлінеді: коррозия-пассивация-тұрақтылық.

Мысалы, темір жағдайында 8 суретте үш бөлек бөлік көрсетілген [21]:

Коррозия аймағы: металл ерітіндіде ериді, тұздар немесе гидроксидтер (еритін) түзеді.

Пассивация: металл оны ерітіндіден механикалық оқшаулайтын беттік қаптамамен қорғалған.

Тұрақтылық аймағы: металл күйінде қалады және коррозия мүмкін емес.



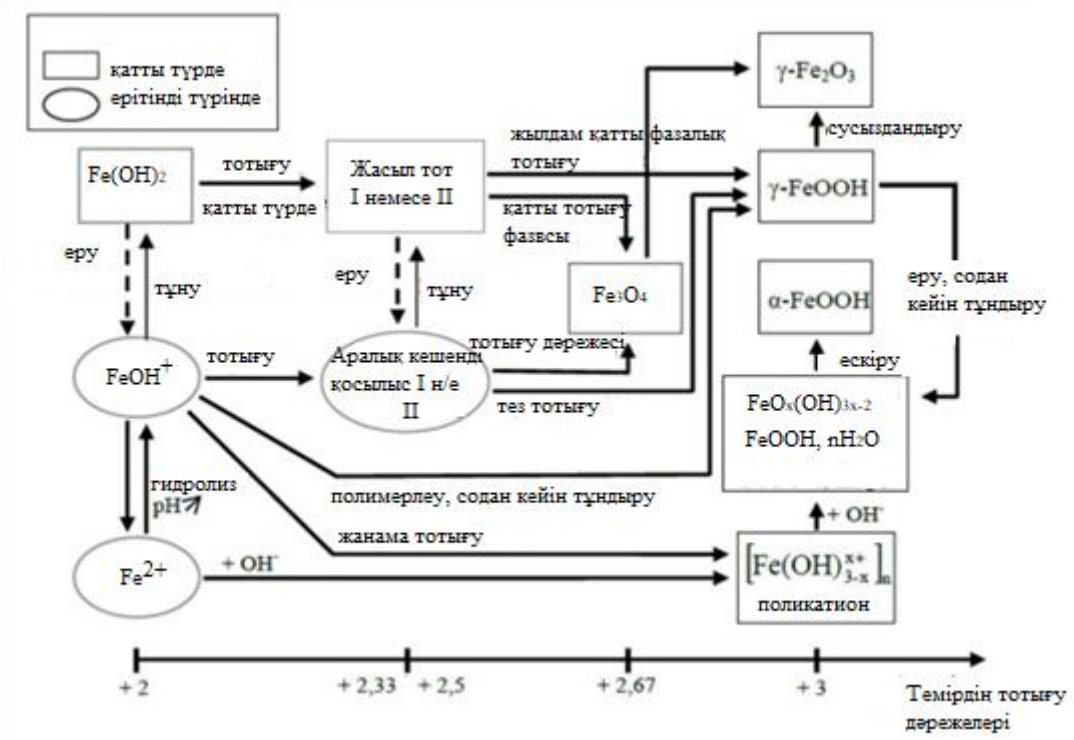
Сурет 8. Темірдің Пурбе диаграммасы [21]

Термодинамика бізге коррозияның болуы мүмкін екенін ғана айтады және коррозия жылдамдығы туралы ештеңе айтпайды. Бұл электрохимиялық кинетиканың зерттеу объектісі болып табылады [22].

Темірдің тотығуы нәтижесінде әртүрлі қосылыстардың пайда болуына қатысты бірқатар жұмыстар жүргізілді [23-27]. Бұл жұмыс Fe^{2+} темір иондарының түзілуінен бастап сулы ерітіндідегі бөлшектердің пайда болуы мен эволюциясының күрделі реакциялық көрінісін анықтауға мүмкіндік берді (сурет-6). Қазіргі уақытта әр түрлену жолында болатын физика-химиялық процестердің егжей-тегжейлері сипаттамасы белгілі бола бермейді. Алайда, бұл түрлендірулер әдетте екі негізгі механизмге негізделген [23] :

1) Fe^{2+} және/немесе Fe^{3+} иондары бар сулы ерітінділерден тікелей тұндыру;

2) еріту/қайта тұндыру процесінде басқа темір оксидінен түрлендіру немесе қатты күйдегі темір қосылыстарының ішкі қайта құрылуы арқылы;



Сурет 9. [28] сәйкес темірдің тотығу процесінде сулы ерітіндідегі компоненттердің пайда болуын және бағалануын анықтайтын реакция сызбасы

Егер сулы ортадағы оттегінің мөлшері pH=6 дан төмен болса — бұл тотықсыздану жағдайларына сәйкес келеді, бұл орайда темір иондары ерітіндіде қалады (сурет 6). Керісінше, оттегі деңгейі pH=6-дан жоғары болған жағдайда, Fe^{2+} иондары $FeOH^+$ дейін гидролизденеді және темір гидроксиді $Fe(OH)_2$ ретінде тұнбаға түседі.

Темір(II) гидроксиді $Fe(OH)_2$ – ауамен жанасқанда тұрақсыз қосылыс болып табылады. Ол ауадағы оттегінің әсерінен тотығып, темірдің аралас валентті күйіндегі жасыл түсті тот — Fe(II)/Fe(III) Ox(OH) аралық өніміне өте жылдам айналады. Тотығу жылдамдығына және қоршаған орта жағдайларына байланысты бұл аралық өнім әрі қарай γ-FeOOH (лепидокрокит (8)) немесе Fe_3O_4 (магнетит) сияқты тұрақты тотықтарға айналады.

$$Fe^{2+}+\frac{1}{4}O_2+\frac{5}{2}H_2O\rightarrow\gamma\text{-}FeOOH+2H_3O^+ \qquad (8)$$

Fe_3O_4 магнетиті – темірдің тотығу дәрежесі +2-ден +3-ке дейін ауыса алатын, өте тұрақты термодинамикалық фаза. Демек, ол магнетит құрылымы бірдей, бірақ тотығу дәрежесі жоғары γ-Fe_2O_3-ке дейін тотыға алады.

γ-FeOOH-лепидокрокит-метотұрақты қосылыс. Ол 25°C температурада гетитке қарағанда термодинамикалық тұрақты. Бұл оның ішінара кристалдық құрылымымен түсіндіріледі, оның тізбекаралық байланыстары тек А осіндегі сутектік байланыстар арқылы түзіледі, гетиттен айырмашылығы, ол үшін байланыстардың бір бөлігі октаэдр шыңдары арқылы түзіледі гетит). Алайда,

лепидокрокиттің түзілуі оттегі диоксидінің едәуір мөлшері болған кезде гетиттен еру/қайта кристалдану процестерінде кинетикалық түрде ынталандырылады.

Сондай-ақ, лепидокрокит дегидроксилдену, аморфты темір оксигидроксиді немесе еру/қайта тұндыру нәтижесінде пайда болатын $FeOOH*nH_2O$ ферригидриті нәтижесінде магнетитке әртүрлі жолдардың түрленуіне ұшырайды. Бұл кристалданған фазалар қартаю арқылы, α-FeOOH гетитіне айналады, бұл 25°C температурада ең термодинамикалық тұрақты фаза (сурет 9). Қартаю кезіндегі трансфомация процестері әдетте еруді / қайта кристалдануды қамтиды.

$FeOH^+$ немесе $[Fe(OH)_{3-x}^{x+}]n$ реакциялық аралық өнімдерінің қатысуымен басқа түрлендіру жолдары мүмкін, бірақ аралық заттардың дәйекті тотығуы ұзақ мерзімді перспективада бірдей қосылыстардың пайда болуына әкеледі, атап айтқанда γ-Fe_2O_3 магнетиті немесе α-FeOOH гетиті.

1.3 Коррозиядан қорғау әдістері

Металл жемірілуінің алдын алу бойынша жаңа шараларды қолдану жаһандық жыл сайынғы коррозияға жұмсалатын шығындардың 15-35% үнемдеуге мүмкіндік береді. Бұл мәселені шешу үшін келесі әдістерді қолдануға болады [29]:

- жобалау;
- материалдарды таңдау,
- электрохимиялық (анодты және катодты қорғаныс);
- қаптамалар;
- қоршаған ортаны модификациялау (коррозия ингибиторларын қолдану).

Жобалау әдісі материалды немесе жүйені жырақтардан, шамадан тыс жылдамдықтардан немесе локализацияланған турбуленттілікті болдырмайтындай етіп жобалаудан тұрады.

Материалдарды таңдау белгілі бір қолдану аясы үшін коррозияға төзімді материалдарды таңдаумен байланысты. Ешқандай металл коррозиядан толық қорғамайды, металдар әр түрлі ортада коррозияға әр түрлі ұшырайды, сондықтан коррозияға төзімділігі жақсы металдарды қолдану жағдайларын тексеру және түсіну арқылы таңдауға болады.

Катодты қорғау – бұл коррозиядан қорғау әдісі, электрхимиялық ұяшықта қорғалатын металл катод ретінде, ал жұмсалатын металл анод ретінде қолданылады.

Коррозияға қарсы күрес металлургия мен электронды өнеркәсіпте қызығушылықтың артуына себеп болатын маңызды тақырып болып табылады. Металл коррозиясы бүкіл әлемдегі ең маңызды мәселелердің бірі болып табылады. Металдарды коррозиядан қорғау үшін бірнеше әдістер қолданылды.

1.3.1 Болатты ингибиторлық қорғау

Металдарды коррозиядан қарсы қорғау тәжірибесінде металдың бетінде пассивті және қорғаныш қаптамаларды тікелей ортаның өзінен жасауға негізделген әдістер перспективалы болып табылады. Осы мақсатмен ортаға сәйкес заттарды – ингибиторларды дозалауға болады. Бұл әдіс - ингибиторлық қорғау. Пассивті емес, қорғаныш қабықшалары жоғары қорғаныс қасиеттеріне ие. Белсенді емес қабаттың айырмашылығы, қорғаныс ингибитордың металмен немесе металдың коррозия өнімдерімен өзара әрекеттесуі нәтижесінде пайда болады, онда қабат затында ингибитордың молекулалары немесе оның функционалды топтары болады. Қабат түзетін ингибиторлар қорғаныс әсерінің аралас сипатын көрсетеді, яғни олар металл бетінде жұмыс істейтін микроэлектрлік коррозиялық элементтердің катодты және анодты бөліктерінде қабаттар түзеді. Жабын түзетін ингибиторларға органикалық және бейорганикалық заттар жатады. Металды қорғаудың ингибиторлық әдісінің артықшылықтары:

1) Күрделі, қымбат құрал-жабдықтың қажеті жоқ;
2) Энергия шығыны жоқ;
3) Қорғаныс өңдеуінің қосымша арнайы кезеңдері жоқ;
4) Қабат металдың бүкіл бетінде қалыптасады;
5) Қаптама түзетін ингибиторлар салыстырмалы түрде арзан, қол жетімді заттар және олардың концентрациясы төмен;
6) Көбінесе қорғалған металдың бетін арнайы дайындаудың қажеті жоқ;
7) Көптеген қаптама жасаушыларды қолдану экологиялық мәселерді тудырмайды.

Айта кету керек, коррозиядан қорғаудың ингибиторлық әдісін қолдану кең білімді және коррозия процесінің барлық жағдайларын ескеруді қажет етеді. Қазіргі уақытта бірқатар қабат түзгіштер - ингибиторлар зерттелген. Болаттан жасалған бұйымдардың коррозиялық бұзылуынан қорғау үлкен қызығушылық тудырады, өйткені ол ең көп таралған құрылымдық материал болып табылады.

Қазіргі уақытта органикалық ингибиторларды қолдану қолайлы. Органикалық қосылыстар аралас ингибиторлар болып табылады, яғни олар катодты және анодты реакциялардың жылдамдығына әсер етеді. А.Н. Фрумкин мен оның қызметкерлерінің зерттеулері арнайы қоспалардың ингибиторлық әсер ету теориясының дамуына айтарлықтай әсер етті. Электрохимиялық кинетиканың заманауи идеялары кейбір жағдайларда электролитке арнайы қоспаларды енгізу кезінде белгілі бір реакцияның бағытын болжауға мүмкіндік береді.

Көптеген авторлар құрамында азот бар қосылыстардың, мысалы, алифатты және хош иісті аминдердің және гетероциклді қосылыстардың электрхимиялық мінез-құлыққа және болаттың коррозиясына әсерін зерттеді. Алайда, органикалық қоспалардың молекулалық құрылымын және оның коррозияны тежеумен байланысын зерттеу әлі де үлкен қызығушылық тудыруда.

Құрамында азот бар қосылыстар – ингибиторлардың ең көп таралған тобы. Оны органикалық қосылыстарды коррозия ингибиторлары ретінде зерттеген барлық жұмыстарды шолудан көруге болады. Әдетте, құрамында азот, оттегі, күкірт, фосфор бар органикалық заттардың ингибиторлық қабілеті гетероатомның бос электронды жұптарының темір атомдарының аяқталмаған d-орбитальдарымен донорлық-акцепторлық әрекеттесуімен байланысты. Металдарды коррозиядан қорғаған кезде металдың табиғатына, агрессивті ортаға және оларды пайдаланудың нақты жағдайларына байланысты ингибиторларды таңдау қажет. Жұмсақ болат, мыс, мырыш және алюминийді агрессивті ортада қорғау үшін Шифф негіздері ұсынылады [30]. Жұмыстар қоршаған ортаның температурасы мен pH-ның кейбір азот пен күкірт бар коррозияны бәсеңдеткіштердің тиімділігіне әсерін көрсетеді.

Тұз қышқылы өнеркәсіпте қышқылды тазарту, масштабтау және ою сияқты металл бөлшектерінің бетін әр түрлі өңдеу үшін кеңінен қолданылады. Тұз қышқылы қарапайым көміртекті болаттар мен басқа да темір қорытпалары үшін күшті коррозиялық агент болып табылады [31-32]. Тұз қышқылы ерітінділерінде ингибиторларды қолдану металдың тотығуына жол бермейді. Қышқылдық ортада негізінен металл бетінде жақсы адсорбцияланған полярлық топтары бар органикалық ингибиторлар қолданылады. Ең тиімді ингибиторларда N, S және O атомдары, сондай-ақ металл бетінде ингибитор молекулаларының адсорбциясын тудыратын реактивті орталықтар болып табылатын хош иісті топтар бар. Көп жағдайда органикалық қосылыстардың тежелуі келесі механизмдерге байланысты [33-36]:

1) зарядталған металдың зарядталған ингибитор молекуласымен электростатикалық әрекеттесуі;

2) N, S және O атомдарының электрондарының жалғыз жұбы мен болат бетіндегі темірдің бос d орбиталының өзара әрекеттесуі;

3) хош иісті циклдарда болатын π электрондары мен болат бетіндегі темір атомдарының бос d орбиталы арасындағы өзара әрекеттесу;

Әр түрлі коррозиялық белсенді ортада болаттың коррозиясының бірқатар тиімді ингибиторлары жасалды. Жұмыс авторлары [37] фуран туындыларын гравиметрия, потенциодинамикалық поляризация және электрохимиялық импеданс әдістерін қолдана отырып, 1,0 моль/л тұз қышқылы ерітіндісінде жұмсақ болат коррозиясының потенциалды ингибиторлары ретінде қолдану мүмкіндігін зерттеді. Потенциодинамикалық зерттеулер фуран туындылары аралас типті ингибиторлар ретінде әрекет ететінін көрсетті. Авторлар болаттың бетіндегі фуран туындыларының тұз қышқылының 1,0 моль/л ерітіндісіндегі адсорбциясы бос адсорбция энергиясының жоғары теріс мәні бар Ленгмюр адсорбция изотермасына бағынатынын анықтады.

[38] жұмыста 1 моль/л тұз қышқылының ерітіндісіндегі жұмсақ болаттың коррозиясын болдырмау үшін құрамында азот, оттегі және күкірт атомдары бар Шифф негіздерінің туындылары қолданылады. Гравиметриялық өлшеулердің нәтижелері метил 2-((3-гидрокси-4-метоксибензилиден)-амино)-изоникотинаттың тұз қышқылы ортасында болаттың коррозиясында тежегіш

әсері бар екенін көрсетті, ал тежелу тиімділігі концентрацияның жоғарылауымен қатар артады. Қорғаныс әсері 91,4% құрады, бұл жоғары ингибирлену әсерін растайды. Молекулалары метил 2-((3-гидрокси-4-метоксибензилиден)-амино) - изоникотинат тұз қышқылы ортасында жұмсақ болат бетінің коррозиясын физикалық адсорбция арқылы тежейді, нәтижесінде қорғаныс тосқауылы немесе хемосорбция пайда болады. Сканерлеуші электронды микроскопия мен электронды дифракциялық талдаудың нәтижелері ингибитордың құрамына кіретін функционалдық топтардың пайда болған беттік қорғаныш қабатының болуын көрсетті.

[39] жұмыста тұз қышқылы ортасында төмен көміртекті болаттың коррозиясын болдырмау үшін қолданылатын күнбағыс тұқымының қабығы сығындысынан алынған экологиялық таза ингибитор әзірленді. Күнбағыс тұқымының қабығына келесі заттар кіреді: құрамында ұзын тізбекті май қышқылдары, майлы спирттер, тритерпен спирттері, стирол, целлюлоза, лигнин, ксилоза және фурфурол сияқты көмірсулар бар липидтер, сонымен қатар кейбір ақуыздар мен аминқышқылдарының қосылыстары бар. Кейбір зерттеулерде күнбағыс тұқымының қабығында фенол қышқылы мен антоцианин болуы мүмкін екендігі атап өтілді [40-46]. Бұл қосылыстардың көпшілігі қышқыл ортада коррозия ингибиторлары ретінде пайдалануға болатын оттегі, азот және хош иісті циклдардың гетероатомдарынан тұрады. Ингибитордың қорғаныс әсері шамамен 98,5% құрайды, ал болаттың коррозия жылдамдығы оның қатысуымен шамамен 60 есе төмендеді. Заттың металл бетінде физикалық адсорбциясы жүретіні анықталды.

Жоғары ерігіштігі бар жасыл және тұрақты полярлы электролиттерге қажеттіліктің артуына байланысты иондық сұйықтықтарды металл коррозиясының әлеуетті ингибиторлары ретінде пайдалануға болады [47-49]. Дәстүрлі Ұшпа коррозия ингибиторлары сияқты, иондық сұйықтықтарда бір немесе бірнеше гетероатомдары (әдетте азот) бар гетероциклді алифатты немесе хош иісті сақиналар бар. [50] зерттеудің авторлары эксперименттік және теориялық тәсілдерді қолдана отырып, 1 М HCl-де жұмсақ болат бетіндегі холин негізіндегі иондық сұйықтықтардың адсорбциясы зерттелді. Зерттеу нәтижелері зерттелетін иондық сұйықтықтардың донорлық-акцепторлық байланыс арқылы металл бетімен әрекеттеседі. Сондықтан аниондық бөліктер электронды донор (HOMO) және катиондық бөліктер электронды акцептор (LUMO) сияқты, ал фазааралық және аралас коррозия тежегіштері ретінде әрекет етеді. Монте-Карло модельдеу әдісімен зерттелген иондық сұйықтықтардың адсорбция энергиясының теріс мәндері бар металл бетінде өздігінен адсорбцияланатынын көрсетті.

Медицинада қолданылатын көптеген химиялық қосылыстар қышқылдардағы металдардың коррозиясының тиімді ингибиторлары болып табылады. Мысалы, уротропин көптеген ингибиторлардың негізі болып табылады, соның ішінде өнеркәсіптік ауқымда өндірілген [51]. [52-53] жұмыстарда құрамында уротропин бар көп компонентті ингибиторлар жоғары температура жағдайында (200 °C дейін) HCl және H_2SO_4 ерітінділеріндегі

төмен көміртекті және хром-никельді болаттардың коррозиясын бәсеңдетуі мүмкін екендігі көрсетілген. Қышқыл ортадағы болаттардың коррозиясы құрамында хинолин тобы, сульфаниламидті қосылыстар, вирусқа қарсы, антигистаминдер және басқа да препараттар бар β-лактам антибиотиктеріне қатысты қосылыстармен тежеледі. Бұл қосылыстар олардың құрамындағы әртүрлі топтарға (гетероциклді жүйелер, N, S және O атомдары) байланысты ингибиторлық белсенділікті көрсетеді, осылай олар металл бетіне адсорбцияланады [54]. Әр түрлі фармацевтикалық агенттердің қатысуымен қышқыл ортадағы болаттардың коррозиялық мінез-құлқының ерекшеліктерін талдау бұл қосылыстардың металдарға өте тиімді адсорбцияланатынын және олардың адсорбциясы негізінен Ленгмюр изотермасына бағынатынын көрсетеді. Бұл жағдайларда болаттың бетіндегі адсорбцияның бос энергиясы әдетте 40 кДж/мольден аспайды, бұл олардың металда хемосорбциялануы туралы нақты қорытынды жасауға мүмкіндік бермейді [55].

[56] жұмыста трифенилметан сериясына жататын азотты фармацевтикалық препараттардың қатысуымен 2 моль/л HCl, H_2SO_4 және H_3PO_4 болат Ст3 коррозиясы зерттелді, атап айтқанда фуксин, малахит жасыл, Гауһар жасыл және метил күлгін. Зерттелген қосылыстардың ішінде болаттың ең жоғары қорғаныс Гауһар жасылмен жүзеге асады, ол уротропинмен немесе KNCS қоспасында 95 °C дейінгі температурада HCl, H_2SO_4 және H_3PO_4 ерітінділеріндегі болаттың коррозиясын ингибирлейді. Тиомочевина туындылары бар Гауһар жасыл H_2SO_4 және H_3PO_4 ерітінділеріндегі болатты қорғау кезінде осы қоспалардың болаттың тежелу коэффициенттері мен оның құрамындағы күкірт молекулаларының гидрофобтылығы арасындағы сызықтық корреляция атап өтілді.

[30] жұмыста салыстырмалы түрде арзан және тұрақты Шифф негіздері, атап айтқанда 3-((4-гидроксибензилиден)амино) - 2-метилхиназолин-4 (3H) -1 (BZ3) және 3-((4 - (диметиламино) бензилиден) амино) - 2-метилхиназолин-4 (3H)-1 (BZ4), 1 моль/л тұз қышқылы ерітіндісінде жұмсақ болат коррозиясының ингибиторлары ретінде қолданылған. 96 және 92% тежелу әсерлеріне концентрациясы 5 ммоль/л ингибиторға BS4 және BS3 қоспаларымен сәйкесінше қол жеткізілді. Ингибитордың концентрациясының жоғарылауымен тежелудің тиімділігі артты, ал температура жоғарылаған сайын ол төмендеді. SEM суреттері BZ4 жұмсақ болаттың бетінде қорғаныс қабаты құра алатынын көрсетеді.

Авторлардың [57] жұмысы пиридазиннің жаңа туындыларының ингибиторлық әсерін зерттеуге арналған, атап айтқанда 2-(6-хлорпиридазин-3-ил)-2-фенилацетонитрил (P1), 3-(6-хлор-3-пиридазинил)-1H-индол (P2), 4 – (6 хлорпиридазин-3- ил) бензой қышқылы (P3) және 3-(6-хлорпиридин-3-ил) бензой қышқылы (P4) электрохимиялық, спектроскопиялық және есептеу әдістерін қолдана отырып, 1 моль/л HCl ерітіндісіндегі жұмсақ болатты коррозиядан қорғау зерттелген. Тежеу тиімділігі ингибиторлардың концентрациясының жоғарылайтыны көрсетілді, ал коррозия потенциалдарының ауысуы қосылыстардың аралас типті ингибиторлар екенін

көрсетеді. P1 және P2 қосылыстары зерттелетін ортада жұмсақ болаттан қорғаудың ең жақсы көрсеткіштерін көрсетті, бұл олардың молекулаларында P3 және P4-пен салыстырғанда азот атомдары мен қанықпаған топтардың көп болуымен түсіндіріледі. Тәжірибелік адсорбция деректері Ленгмюр мен Темкин изотермасының модельдеріне тәуелді болды және олардың физикалық адсорбцияны және хемосорбцияны да қамтитыны анықталды. Сонымен қатар, спектроскопиялық зерттеулердің нәтижелері ингибитор молекулаларының жұмсақ болатпен химиялық әрекеттесетінін және пиридазин сақинасы осы өзара әрекеттесулерге белсенді қатысатынын көрсетті. Молекулалық-динамикалық модельдеу молекулалардың темір бетінде жазық бағытта қатты адсорбциялануы мүмкін екенін көрсетті. [58] жұмыста салмақ әдісі мен потенциодинамикалық поляризация әдісін қолдана отырып, экологиялық таза қалдықтардың (жасыл ингибиторлар) қатысуымен 0,5 моль/л H_2SO_4 ерітіндісіндегі 316 типті аустенитті тот баспайтын болаттың коррозияға төзімділігі зерттелді. Жұмыртқа қабығының ұнтағының болуы 316 маркалы тот баспайтын болаттың коррозияға төзімділігіне қатты әсер етті, ең жоғары тежеу тиімділігі 94,74% эксперименттік дәлелдер қарастырылып отырған ингибитордың анодты және катодты реакцияны блоктайтын зерттелетін ерітіндіде аралас типті ингибитор ретінде әрекет ететінін көрсетеді.

Металл материалдары теңіз орталарында, әсіресе өндірісте, қайта өңдеуде және тасымалдауда, құбырларды, жанармай бактарын, электр желілерін, салқындатқыштарды, жылу алмастырғыштарды салу үшін және олардың жоғары механикалық беріктігі мен салыстырмалы түрде төмен құнына байланысты кеңінен қолданылады. Дегенмен, натрий хлориді көптеген металдардың коррозияға төзімділігін төмендететін агрессивті орта болып табылады. Авторлардың шолу мақаласында [59] натрий хлориді ортасында металдар мен қорытпалардың коррозиясын тежеу қарастырылған. Коррозияны бәсеңдеткіш ретінде өсімдік сығындылары, бейорганикалық тұздар және органикалық қосылыстар қолданылады. Мырыш катионы мен церий қарастырылып отырған металл бетіндегі органикалық ингибитор молекулаларының адсорбциясын синергиялайтыны көрсетілген. Бұл қосылыстардың металл бетіне адсорбциясы коррозиядан қорғайтын қорғаныс және энергия тосқауылын тудырады. Металл коррозиясы үшін қолданылатын ингибиторлар әдетте аралас немесе катодты әрекет етеді және олардың бетіндегі адсорбциясы әдетте Ленгмюр, Темкин және Фрумкин адсорбциясының изотермасына бағынады.

Болатты беттік өңдеудің әртүрлі кезеңдерінде және тыңайтқыштар өндірісінде кеңінен қолданылатын фосфор қышқылы болат құрылғысының қатты коррозиялық бұзылуын тудырады. Таза фосфор қышқылы өте агрессивті емес, бірақ фторидтер, сульфидтер, хлоридтер сияқты әртүрлі қоспалардың болуы анодтық процестерді жеделдету арқылы оның коррозиялық белсенділігін едәуір арттырады. Бұл әсерді кейбір аниондардың пассивті қаптамаға ену қабілетімен түсіндіруге болады, бұл оксидтік байланыстардың әлсіреуіне әкеледі [60]. Көбінесе коррозия жылдамдығын

төмендету үшін фосфор өнеркәсібінің жабдықтары тот баспайтын болаттың әртүрлі маркаларынан жасалады [61-63]. Тот баспайтын болаттарды пайдаланған кезде коррозиялық шаршауға әкелетін легирлеуші қоспалардың белгілі бір құрамындағы металдың микроқұрылымын өзгерту мүмкіндігімен санау қажет [64]. Барбитураттардың [65], пиридин [66] және имидазол [67] туындыларының сызықтық поляризация және импеданс спектроскопиясы әдістерімен фосфор қышқылы ерітіндісіндегі жұмсақ болаттың коррозиясындағы ингибиторлық әсері туралы зерттеулер бар.

1.3.2 Болат коррозиясына полимерлі қаптамаларды қолдану

Коррозияға төзімділік және тозуға төзімділік сияқты металл материалдардан жасалған қаптамалардың өнімділігін жақсарту өте маңызды . Осылайша, хромат негізіндегі жабындарды ықтимал улы емес алмастыру ретінде тоттануға қарсы жабындар ретінде электр өткізгіш полимерлерді пайдалану ұсынылады.

Қазіргі уақытта металдарды коррозиядан қорғауда ең көп қолданылатын әдіс өткізгіш полимерлі қаптамалар болып табылады [68-70]. Өткізгіш полимерлердің металл электродының бетіне электрокомпозициясы соңғы екі онжылдықта электрохимияда өте белсенді зерттеу саласы болды. Электр өткізгіш полимерлер мен олардың композиттерінің бояулар сияқты басқа жабындардан артықшылығы – олардың құрамында қоршаған ортаға зиянды улы заттар жоқ. Сонымен қатар, өткізгіш полимерлер физикалық және электронды тосқауыл ретінде әрекет етеді, тек физикалық тосқауыл ретінде әрекет ететін басқа материалдармен қамтамасыз етілген қорғанысты жақсартады.

Полипиррол (PPy), политиофен және политертиофен - кеңінен зерттелген өткізгіш полимерлі материалдардың мысалдары. Олар жоғары өткізгіштікке, электроактивтілікке және қоршаған ортаға төзімділікке ие болғандықтан, олар мембраналық датчиктер, аккумуляторлар сияқты көптеген технологиялық қосымшаларда және әртүрлі өнеркәсіптік металдар үшін коррозияға қарсы қорғаныс жабындары ретінде қолданылады [71-74]. Полимерлі жабындар иондарға, сондай-ақ коррозия өнімдеріне тосқауыл ретінде әрекет етеді және олардың қозғалуына жол бермейді. Сонымен қатар, олар жергілікті анодтар мен катодтар арасында гальваникалық байланыс орнатуға мүмкіндік бермейді. Өткізгіш полимерлердің әртүрлі металдардың коррозиядан қорғауға әсері туралы толық ақпаратты, мысалы, анықтамалық материалдардан табуға болады.

1.3.2.1 Өткізгіш полимерлер синтезі

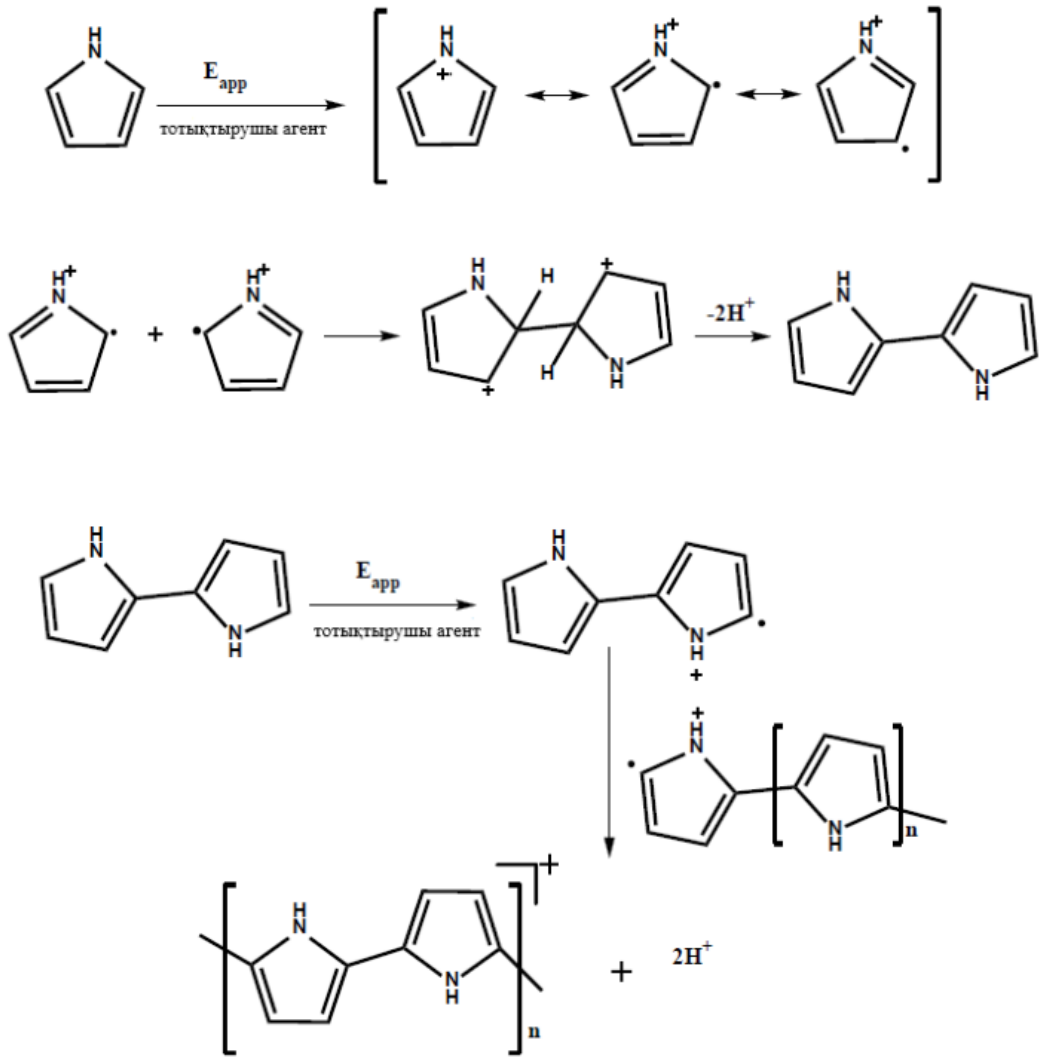
Өткізгіш полимерлерді электрхимиялық, химиялық, фотохимиялық, қатты күйдегі және плазмалық полимерлеуді қоса алғанда, бірнеше әдістермен синтездеуге болады. Дегенмен, өткізгіш полимерлер синтездеу үшін қолданылатын ең көп таралған полимерлеу әдістері химиялық және

электрхимиялық болып табылады. Химиялық полимерлеу әдісінде тиісті еріткіштегі мономерлер салыстырмалы түрде күшті тотықтырғыштарды қолдану арқылы тотығады. Полимерлеу механизмі әлі анық емес, бірақ ең танымал механизм оң электрхимиялық потенциалды қолдану немесе тотықтырғышты қосу арқылы тотығу кезінде катион-радикалдың түзілуін қамтиды [75]. Пиррол димері радикалды–радикалды байланыс және депротонация арқылы екі радикалды катионды біріктіру арқылы түзіледі. Содан кейін радикалдардың катиондармен тотығу және байланысу процесі қайталанады. Пирролды полимерлеудің жалпы механизмі 10-суретте көрсетілген. Полимер түзілгеннен кейін әрбір полимер тізбегі оң зарядқа ие, оны тотықтырғыштан немесе электролиттің тірек ерітіндісінен анионмен бейтараптандыруға болады.

Химиялық полимерлену кезінде мономер күшті тотықтырғышпен (әдетте $FeCl_3$) әрекеттесіп полимерленуді инициялейді. Химиялық полимерлену әдетте аналитикалық мақсаттарда қолдануға болатын өткізгіш полимер тәрізді ұнтақтың пайда болуына әкеледі [76]. Полимерленуден кейін өткізгіш полимерді SPE картриджіне орап, үлгілерді алу және дайындау үшін пайдалануға болады. Сонымен қатар, өткізгіш полимерді сорбциялық материалдар ретінде пайдалану үшін кремний диоксиді нанобөлшектері немесе Fe_3O_4 сияқты субстрат бетіне жағуға болады.

Электрхимиялық полимерлену механизмі тотықтырғыштың орнына тотығу потенциалы қолданылатын химиялық полимерленуге ұқсас. Әр түрлі электрхимиялық әдістерді қолдануға болады, олардың ең көп тарағаны – тұрақты потенциал және циклдік вольтамперометрия. Электрополимерлеу әдетте үш электрод жүйесінде жүзеге асырылады, онда мономерлер қосалқы электролит бар еріткіште ериді. Жалпы, электрохимиялық полимерлену нәтижесінде болат бетінде өткізгіш полимермен қапталады.

Электрополимерлеу технологиясының бірқатар артықшылықтары бар [77-78], соның ішінде: 1) тотығу потенциалы, уақыт және электролит түрі сияқты электрохимиялық параметрлерді өзгерту арқылы қаптама қалыңдығын бақылау мүмкіндігі; 2) полимер қаптамаларын әртүрлі геометриялық беттерге, мысалы, электродтың тегіс бетіне, SPME цилиндрлік талшықтарына және тіпті өткізгіш түтіктің ішіне қолдануға болады; 3) тотықтырғыш қажет емес, бұл әдісті химиялық әдістерге қарағанда экологиялық таза етеді.

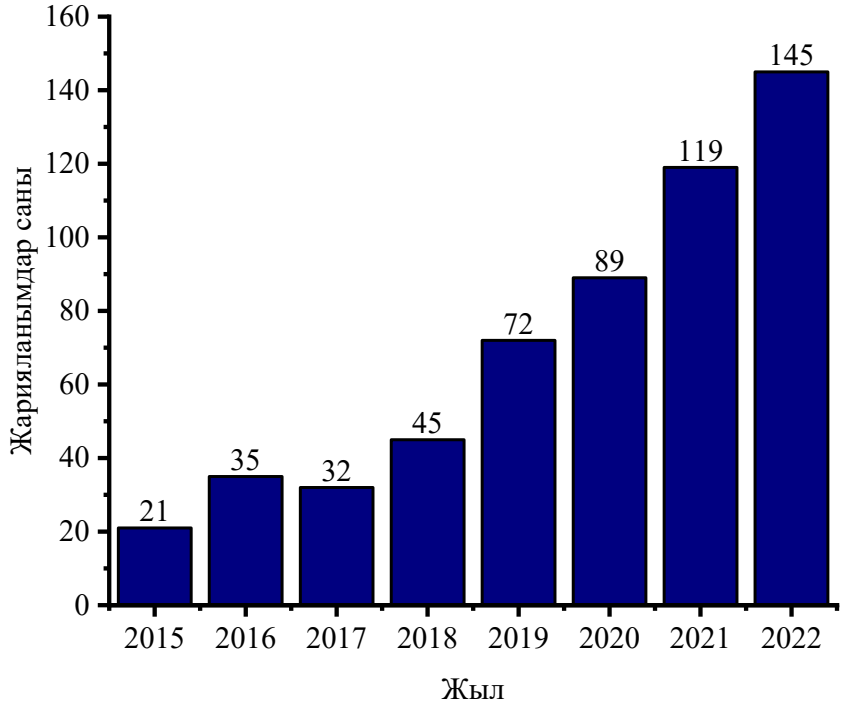


Сурет 10 . Пирролдың электрополимерлену механизмі [75]

1.3.3 Болат коррозиясына полимерлі нанокомпозитті қаптамаларды пайдалану

Қорғаныш органикалық қаптамалар металл құрылымдарын коррозиядан қорғаудың ең кең тараған тәсілі болып табылады, олар металл бетін агрессивті ортадан бөлетін физикалық тосқауыл ретінде әрекет етеді [79-81]. Өнеркәсіптегі органикалық қаптамалардың маңыздылығын түсіндіру үшін Америка Құрама Штаттарында жылына шамамен 2 миллиард доллар органикалық қаптамаларға жұмсалатынын атап өткен жөн [2]. Алайда, органикалық қаптамалар коррозиялық ортаға ұшыраған кезде олардың нәзік құрылымы мен гидролитикалық деградациясына байланысты коррозиядан ұзақ мерзімді қорғауды қамтамасыз ете алмайды. Сонымен қатар, полимер матрицасының ішіндегі қатаю процесі органикалық еріткіштердің буланууына және сыртқы ортаның әсеріне байланысты кеуектер түзеді. Бұл микропоралар су молекулалары мен Cl иондары сияқты агрессивті заттардың жабындар арқылы металл субстратқа таралуына жол береді [82-84].

Осыған байланысты толтырғыштар полимер матрицасына полимер қаптамалардың кемшіліктерін жою және олардың тосқауыл сипаттамаларын арттыру үшін енгізіледі [85-87]. Дәстүрлі композиттік қаптамалар жағдайында полимер матрицасына қажетті коррозияға қарсы қасиеттерге қол жеткізу үшін көптеген микротолтырғыштар қосылады. Микротолтырғыштардың көп мөлшері толтырғыш пен полимер арасындағы фазааралық өзара әрекеттесуге зиянды әсер етеді, сонымен қатар композиттің тығыздығын арттырады [88]. Дегенмен, жоғары өнімділігі бар композиттік жабындарды 2%-дан аз үлесі бар нанотолтырғыштарды полимер матрицасында енгізу арқылы алуға болады. Әртүрлі зерттеулер полимерлердің механикалық, термиялық және физика-химиялық қасиеттерін нанотолтырғыштарды қосу және нанокомпозиттерді әзірлеу арқылы жақсартуға болатынын хабарлады, ал нанокомпозиттік жабындардың өнімділігінің жоғарылауы нанотолтырғыштардың жоғары меншікті бетіне байланысты [18-21]. 11-суретте металл конструкцияларын коррозиядан қорғау үшін нанокомпозиттерді дамытудың өсіп келе жатқан тенденцияларын көрсететін "Коррозияға қарсы полимерлі қаптамалар" тақырыбындағы жарияланымдар санының диаграммасы бейнеленген.



Сурет 11. 2015 – 2022 жылдар аралығындағы Web of Science базасында "Коррозияға қарсы полимерлі қаптамалар" тақырыбы бойынша жарияланымдар санының диаграммасы

Сонымен қатар, нанотолтырғыштардың әртүрлі түрлері, мысалы, бейорганикалық наноматериалдар [89-91], жақсартылған қасиеттері бар полимерлі нанокомпозиттерді жасау үшін саздар [92-94] және графен

негізіндегі наноматериалдар [95-97] пайдаланылды. Бұл толтырғыштар полимерлі жабындардың тосқауыл қорғанысын жақсарта алады және агрессивті заттардың жабындарға енуін азайтады [98-100]. Нанотолтырғыштардың ішкі қасиеттері, сондай-ақ олардың химиялық функционалдық топтары, морфологиясы, мөлшері және саны полимерлі нанокомпозиттердің қасиеттеріне әсер етуі мүмкін [101-102].

Дегенмен, нанокомпозиттердің қасиеттерін басқару кезінде полимер матрицасындағы нанотолтырғыштардың өлшемі маңызды мәселе болып табылады. Нанотолтырғыштар полимер матрицасында жақсы дисперсиялануы немесе нашар дисперсиялануы мүмкін және кез келген агломерацияланған наноматериалдардан бос коррозияға төзімділігі жоғары жабындарды алу үшін полимерде нанотолтырғыштардың біркелкі өлшемді болуы маңызды. Бұл талапты орындау және нанотолтырғыштардың агломерациясын болдырмау үшін әртүрлі тәсілдер бар. Осыған байланысты нанотолтырғыштарды тиісті өндіріс әдісін қолдана отырып және полимер матрицасы мен нанотолтырғыштар арасындағы химиялық үйлесімділік пен фазааралық өзара әрекеттесуді жақсарту үшін нанотолтырғыштардың бетін химиялық түрлендіру арқылы жоғары жылдамдықты араластырғыштармен біркелкі таратуға болады.

Сонымен қатар, нанотолтырғыштың пішіні мен морфологиясы-нанокомпозиттік полимерлі қаптаманың өнімділігіне әсер ететін тағы бір маңызды параметр болып табылады [103]. Сонымен қатар, нанотолтырғыштардың орналасуы және олардың көлемдік бөліктері нанокомпозиттердің жұмысына үлкен әсер етеді [104-105].

Жүргізілген әдеби шолу нәтижесінде болат коррозиясының табиғаты мен одан қорғау әдістеріне қатысты негізгі ғылыми жұмыстар мен бағыттар сараланды. Коррозия – бұл металдардың қоршаған ортамен әрекеттесу нәтижесінде олардың құрылымы мен қасиеттерінің өзгеруіне алып келетін күрделі физика-химиялық үдеріс болып табылады. Оның бірқатар түрлері (біркелкі, локальды, электрохимиялық және т.б.) бар екені анықталды және әрбір түрдің өзіндік даму механизмі мен алдын алу тәсілдері бар екені көрсетілді.

Болатты коррозиядан қорғау әдістері ішінде катодтық және анодтық қорғау, ингибиторларды қолдану, сондай-ақ түрлі полимерлі қаптамалар ең тиімді тәсілдер ретінде ерекшеленді. Ингибиторлар химиялық әсер арқылы металдың бетін пассивациялап, коррозиялық процесті баяулатуға мүмкіндік береді. Қазіргі заманғы зерттеулерде экологиялық қауіпсіз, тиімділігі жоғары органикалық және гибридті ингибиторларға ерекше көңіл бөлінуде.

Полимерлі қаптамаларды, соның ішінде полимерлі нанокомпозиттерді қолдану болатты коррозиядан қорғаудың заманауи және перспективалы бағыты ретінде танылып отыр. Наноқұрылымды компоненттермен (металл оксидтерімен модификацияланған полимерлер қаптаманың механикалық, электрөткізгіштік және коррозияға төзімділік сипаттамаларын арттырады.

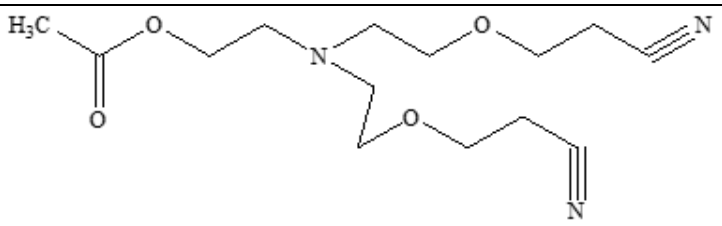
2. ТӘЖІРИБЕЛІК БӨЛІМ

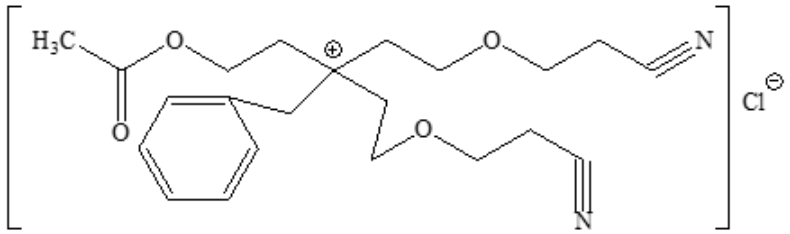
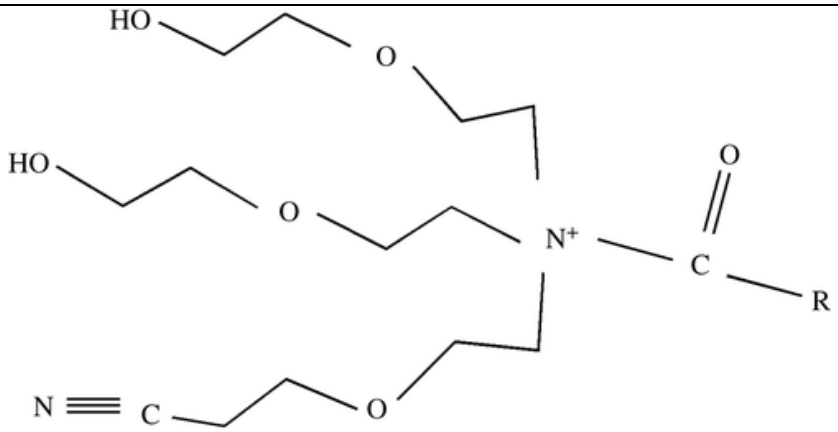
2.1. Ингибиторлардың синтезі. Қорғаныштық қасиетін гравиметриялық әдіспен анықтау

Құрамында азот бар органикалық қосылыстар N-(карбоксицианэтил)-N, N-ди (2-гидрокси-этилэтокси)амин, О-ацетокси-бис(О-пропионитрило)триэтаноламин, N-бензил-О-ацетокси-бис-(О-пропионитрило)тританоламмоний хлорид қосылыстары әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университетінің химия және химиялық технология факультетінде синтезделді.

Қазіргі уақытта жақсы қорғаныс қабілеті бар көптеген қосылыстар немесе композициялар ұсынылады. Дегенмен, ұсынылған ингибиторлардың барлығы экологиялық таза және үнемді емес. Бұл жұмыста әл-Фараби атындағы ҚазҰУ химия факультетінің органикалық заттардың, табиғи қосылыстар мен полимерлердің химиясы және технологиясы кафедрасында синтезделген құрамында азот және оттегі бар органикалық қосылыстар электрхимиялық зерттеулердің объектілері болып табылады. Алғашында 6 түрлі қосылыс ситезделді: Этил-ди(этаноламино)ацетоксиат (эмульгатор), 2-{[карбоксиметил)(2-гидроксиэтил)аминоэтил-2,4-диамино-4-оксо] бутаноат}, N-(карбоксиэтил)-N,N-ди(цианоэтилэтокси)амин, О-ацетокси-бис(О-пропионитрило)триэтаноламин, N-бензил-О-ацетокси-бис-(О-пропионитрило)тританоламмония хлорид, N-(β-этоксипропионитрил)-N,N-бис (2-гидроксиэтилэтокси) майлы амид. Қол жетімді шикізат негізінде және қарапайым технология бойынша синтезделген органикалық қосылыстар жаңа биологиялық белсенді заттар синтезінің аралық өнімдері болып табылады. Зерттелетін қосылыстар бұрын ингибиторлық белсенділікке тексерілмеген. Синтезделген қосылыстардың ішінен гравиметриялық әдіс арқылы зерттеу жүргізіліп, ең жоғары қорғаныш эффектісін көрсеткен қосылыстар таңдалды. Жоғары аминдерді, амидтерді, имидозолиндерді және суда ерімейтін басқа қосылыстарды екі фазалы жүйелерде коррозия ингибиторлары ретінде кеңінен қолданғанына қарамастан, суда еритін ингибиторларды қолданған дұрыс, олар көмірсутек фазасында аз ериді, үнемді және мақсатына сай жұмсалады. 1-кестеде синтезделген қосылыстардың атаулары мен формулалары келтірілген.

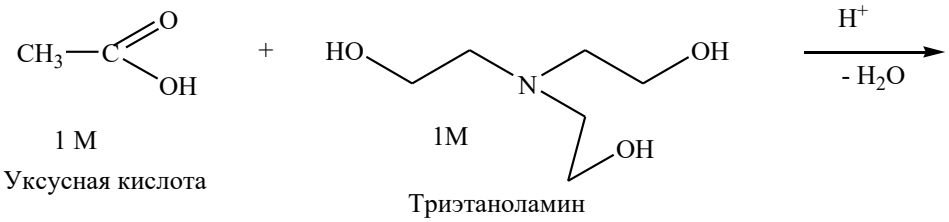
Кесте 1 – Зерттелетін қосылыстарды құрылымдық формулалары және атаулары

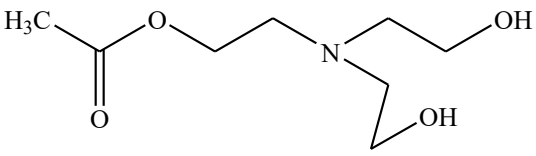
Қосылыс	Құрылымдық формулалары және атаулары
1	 О-ацетокси-бис(О-пропионитрило)триэтаноламин

2	 N-бензил-О-ацетокси-бис-(О-пропионитрило)тританоламмония хлорид
3	 N-(β-этоксипропионитрил)-N,N-бис (2-гидроксиэтилэтокси) майлы амид

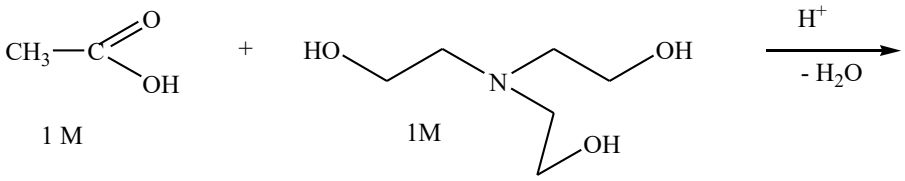
Кестеде келтірілген қосылыстардың синтезі келесі реакцияларға сәйкес келеді:

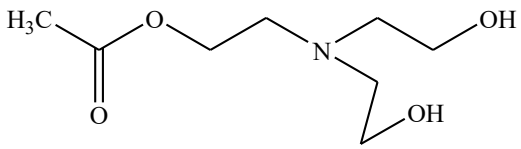
Қосылыс - 1:

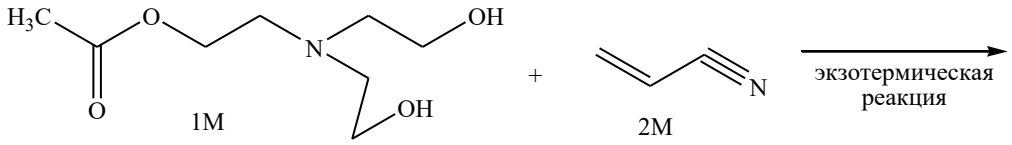




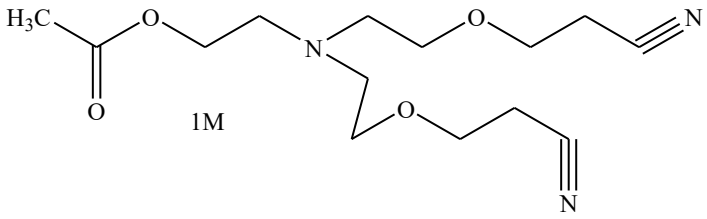
моноацетат триэтаноламина







моноацетат триэтаноламина

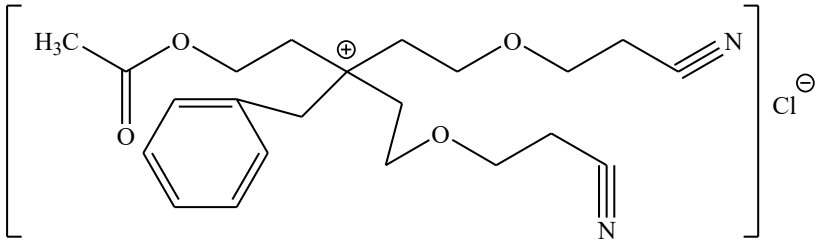


О-ацетокси-бис(О-пропионитрило)триэтаноламин

Қосылыс - 2:



О-ацетокси-бис(О-пропионитрило)триэтаноламин хлористый бензил



N-бензил-О-ацетокси-бис-(О-пропионитрило)тританоламмония хлорид

Қосылыс – 3:

Ингибиторлы қорғаудың тиімділігі N-(карбоксицианэтил)-N, N-ди (2-гидрокси-этилэтокси)амин, 0,1 мМ-ден 10 мМ-ге дейінгі әртүрлі концентрацияларда 3,0 мас.% NaCl ерітіндісінде, ал О-ацетокси-бис(О-пропионитрило)триэтаноламин, N-бензил-О-ацетокси-бис-(О-пропионитрило)тританоламмония хлорид қосылыстары үшін 0,1 % -1% дейін әртүрлі концентрациялар диапазонында 73,5% H_3PO_4 ерітіндісінде анықталды. Аналитикалық реагенттер Sigma Aldrich химиялық таза қолданылды.

Гравиметриялық және электрохимиялық зерттеулер келесі құрамдағы болат үлгілерінде (Ст 3 маркасы) жүргізілді (мас. %): C 0,14-0,22; Si 0,15-0,3; Mn 0,4 - 0,65; Ni <0,3;S<0,05; P<0,04;Cr<0,3; Ni - <0,008; cu - <0,3; As - <0,08; және Fe - ≈97. Үлгілердің бетін тазалау үшін әрбір тәжірибе алдында үлгілер 1200, 2000 және 2500 (Dexter) маркалы зімпарамен MoPao160 тегістеуші машинала өңделді, содан кейін этанолда майсыздандырылып, бидистельденген сумен шайылды.

Коррозия жылдамдығын анықтау үшін гравиметриялық әдіс қолданылды. Үш үлгідегі тазартылған және дәл өлшенген Ст3 маркалы болат үлгілері T= 25°C температурада 120 сағат ішінде әртүрлі ингибитор концентрациясы бар 73,5% H_3PO_4 (1-2 қосылыс үшін) және 3,0% NaCl (3 қосылыс) ерітіндісіне батырылды. Содан кейін қабықшалар қылшық щеткамен механикалық түрде жойылды, тазартылған сумен және этанолмен мұқият жуылды және соңында кептіріліп, OHAUS pioneer аналитикалық таразыда өлшенді. Гравиметриялық өлшеулер (әр концентрацияда) үш рет жүргізілді және нәтижесінде алынған максималды бақыланатын стандартты мәндер 2% - дан аз болды. Ингибиторлардың ингибирлеу тиімділігін (η), коррозияның орташа жылдамдығы (ν), коррозия тереңдігі (мм/жыл): есептеу үшін (1-4) теңдеуді қолдана отырып есептелді:

$$\nu_m = \frac{\Delta m}{S * t} \quad (1)$$

мұнда Δm = массаның айырмашылығы (г); S= жұмсақ болат үлгісінің ауданы ($м^2$); t = ұстау уақыты (сағ).

Металдың біркелкі коррозиясы үшін және осы өлшеу әдісіне сүйене отырып, терең коррозия көрсеткішін алуға болады. Коррозия тереңдігінің көрсеткіші сынған металдың көлемімен байланысты және белгілі бір уақыт ішінде (мм/жыл) коррозиялық зақымданудың ену тереңдігін сипаттайды:

$$\nu_d = 8{,}760 \cdot \frac{\nu_m}{\rho} \quad (2)$$

мұнда ν_d = коррозия тереңдігі (мм/жыл); ρ= болат тығыздығы ($г/см^3$); 8.760 = өлшем бірліктерінің аудармасын ескеретін коэффициент.

Ингибиторлардың тиімділігі келесі теңдеуді қолдана отырып, ингибирлеу коэффициенті бойынша бағаланды:

$$\gamma = \frac{\nu_0}{\nu_{inh}} \quad (3)$$

Ингибирлеу тиімділігі (η) келесі теңдеу бойынша бағаланды:

$$\eta(\%) = \frac{\nu_0 - \nu_{inh}}{\nu_0} \cdot 100 \quad (4)$$

мұнда, ν_0 және ν_{inh} - олар сәйкесінше ингибитордың белгілі бір концентрациясы болмаған немесе болған кезде коррозия жылдамдығын білдіреді.

2.2. Полимерлі, полимерлі нанокомпозитті қаптамалардың электрхимиялық синтезі

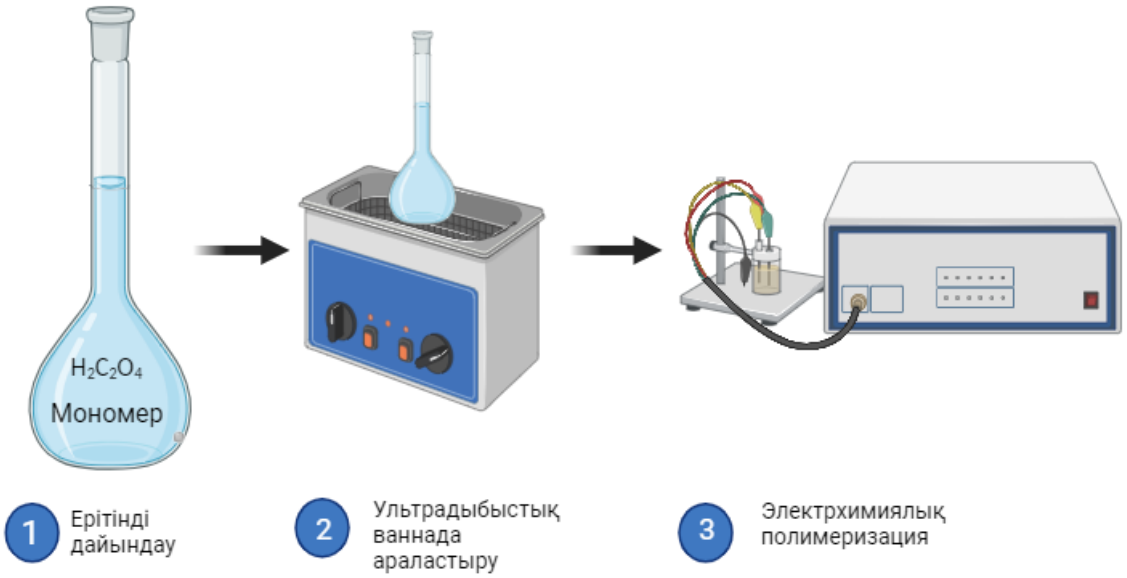
о-анизидин (ОА, 99.8%, Sigma Aldrich), анилин (Ani, ≥99,5%, Sigma Aldrich), пиррол (Py, 98%, Sigma Aldrich) қолданылды және ол қолданар алдында 5°C температурада сақталды. Аналитикалық таза қымыздық қышқылы дигидраты ($H_2C_2O_4*2H_2O$, Alfa Aesar), натрий молибдаты ($Na_2MoO_4*2H_2O$), кремний диоксиді (SiO_2, 10-20 нм, 99,5%, Sigma Aldrich), молибден оксиді (MoO_3, 99,97%, Sigma Aldrich) аналитикалық таза натрий хлориді (NaCl) және СТ3 маркалы болат, электрополимерлеу үшін субстрат ретінде таңдалды.

Фондық ерітінді ретінде сулы 0,3 М $H_2C_2O_4$ ерітіндісі қолданылды. Тәжірибе мақсатына қарай мономер концентрациялары және наноолтырғыш мөлшері өзгеріп отырды.

Полимерлеуге арналған ерітінділер 100 мл өлшеуіш колбада дайындалды. Ерітінді құрамындағы полимерлі-нанокомпозит толықтай ерімейтіндіктен, оны ультрадыбыстық ваннада 30-40 минутқа қойылып

ерітілді және 20 рет араластырылды (сурет). Полимерлі, полимерлі нанокомпозитті қаптамалардың электрхимиялық синтезі үш электродты электрохимиялық ұяшықта (суретке ссылка) циклдық вольтамперометрия әдісінің көмегімен Autolab PGSTAT 302N (MetrohmAutolab, Нидерланды) (сурет 13) потенциостат-гальваностатын қолдану арқылы жүргізілді.

Электрхимиялық полимерлеу -0,5 В ÷ +1,5 В потенциал аралығында циклдік вольтамперометрия әдісі арқылы жүзеге асырылды. Потенциал беру жылдамдығы мономерге байланысты 5÷50 мВ/с берілді.



Сурет 12. Электрополимерлеу үдерісі

Пиррол-цинк фосфатты қаптаманың синтезі

Мырыш-фосфат қабаты үшін оңтайлы синтез параметрлері келесідей таңдалды: құрамында $4{,}00\times10^{-2}$ М $Zn(NO_3)_2$ + $2{,}67\times10^{-2}$ М $NH_4H_2PO_4$ бар ерітіндіден гальваностатикалық режимде -10 мА/см^2 катодты ток тығыздығында 30 минут ішінде мырыш фосфаты тұндырылды. Катодты аймақты фосфат иондарымен қанықтыру үшін мырыштың фосфорға молярлық қатынасы 1,5 таңдалды.

Полипиррол, 0,5 М пиррол және фондық электролит ретінде қолданылған 0,1 М $KNaC_4H_4O_6$ ерітіндісінен тотықтырылды. Ерітіндінің қышқылдығы pH=5, ток тығыздығы 5 мА/см^2 болды. Тұндыру уақыты 5 минут. Шарап қышқылының тұзы электролит компоненттері бар субстрат кешендерінің жоғары тұрақтылығына байланысты таңдалды (lgK_1(Fe)=7.49 lgK_1 (Zn)=2.68). [25] авторлары полипиррол жабынының электр өткізгіштігінің синтез тогының тығыздығына тәуелділігін анықтады. Нәтижелерге сәйкес, 5 мА/см^2-ден жоғары ток тығыздығында алынған қаптамалардың электр өткізгіштігінің айтарлықтай төмендеуі байқалады.

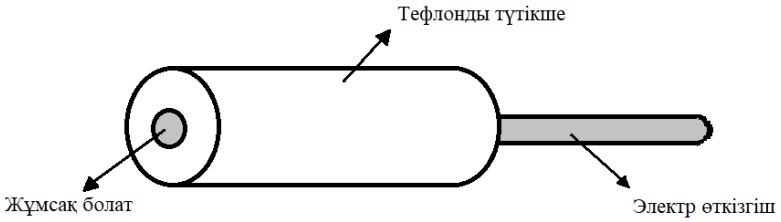
Әдеби деректерді талдау негізінде синтездеугеге ток тығыздығының оңтайлы мәні – 5 мА/см^2 таңдалды.

2.3. Болат бетінде интезделген хеморсорбциялық, полимерлі, полимерлі нанокомпозитті қаптамалардың қорғанышты қасиеттерін электрхимиялықтар әдістер арқылы зерттеу

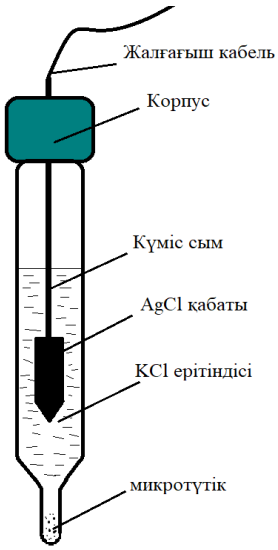
Электрохимиялық сынақтар AUTOLAB PGSTAT 302n потенциостатында/гальваностатында (сурет 13) Nova 1.11 бағдарламалық жасақтамасымен басқарылатын кіріктірілген FRA импеданс анализаторымен жүргізілді. Электрохимиялық өлшеулер үш электродты шыны ұяшықта (сурет 1) жүргізілді, жұмысшы электрод ретінде (WE) СТ3 маркалы болат, көмекші электрод ретінде (CE) платина пластинасы және салыстыру электроды ретінде 3 М KCl бар Ag/AgCl электроды қолданылды.



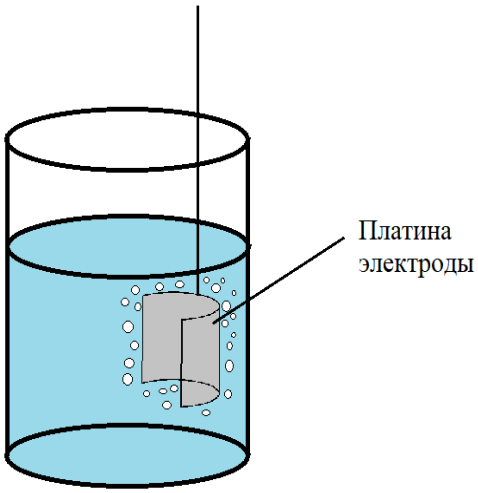
Сурет 13. Autolab PGSTAT 302N гальваностат-потенциостаты



Ст3 маркалы болат электроды



Ag/AgCl электроды



Платина электрод

Сурет 14. Жұмыста қолданылған үш электродты ұяшық пен электродтар

Поляризациялық қисықтар ингибитордың қатысуымен және болмауымен 1 мВ/с поляризация жылдамдығымен ± 300 мВ аралығында ашық тізбектің потенциалынан алынды. Өлшеу нәтижелерін өңдеу Тафельдің сызықтық аймағын экстраполяциялау әдісімен жүзеге асырылды, коррозия потенциалы (E_{corr}), коррозия тогының тығыздығы (i_{corr}) және Тафель көлбеуі (β_a және β_c) шамалары анықталды.

Қорғаныс тиімділігі, η (%) поляризациялық өлшеу нәтижелерін қолдана отырып келесі формула көмегімен бағаланды:

$$\eta(\%) = \frac{i_{corr} - i_{corr\,(inh)}}{i_{corr}} \cdot 100 \qquad (5)$$

мұндағы i_{corr} және i_{corr} (inh) - сәйкесінше зерттелетін ингибиторлар болмаған (полимерлі қаптамамен қапталмаған) немесе (полимерлі қаптамамен қапталған) болған кезде потенциодинамикалық поляризацияны өлшеу нәтижесінде алынған ток тығыздығы.

Импеданс өлшеулері стационарлық потенциалдан ±10 мВ амплитудасы бар 100 кГц - 0,1 Гц жиілік диапазонында потенциостатикалық режимде жүргізілді. Кедергі параметрлері эксперименттік нәтижелерді Nova 1.11 бағдарламалық жасақтамасын қолдана отырып, эквивалентті схемаға сәйкестендіру арқылы есептелді.

Импедансты спектроскопиясы әдісін біз ингибитордың қорғаныс әсерінің табиғатын зерттеу және алынған деректерді поляризациялық өлшеу нәтижелерімен салыстыру үшін қолдандық. Қорғаныс тиімділігі келесі формула бойынша есептелді:

$$\eta(\%) = \frac{R_{corr\,(inh)} - R_{corr}}{R_{corr\,(inh)}} \cdot 100 \qquad (6)$$

мұндағы R_{Corr} және $R_{corr\,(inh)}$ - сәйкесінше зерттелетін ингибиторлар болмаған (полимерлі қаптамасыз) немесе болған (полимерлі қаптамамен) кездегі заряд тасымалдау кедергісі.

Полимерлі қаптамалардың қорғаныс тиімділігін анықтау үшін теңіз суы иммитациясы ретінде, модельді ерітінді 3,5 % NaCl ерітіндісі қолданылды.

. Диссертациялық жұмыс аясында жүргізілген барлық негізгі эксперименттер кемінде үш рет қайталанып, алынған нәтижелер статистикалық өңдеуден өткізілді. Кинеткалық параметрлер шамасы 5-10% ауытқуды көрсетті. Мұндай ауытқу — электрохимиялық зерттеулерде қалыпты құбылыс болып табылады және бірқатар факторлармен түсіндіріледі.

Электродтық процестердің термодинамикалық және кинетикалық сипаттамалары күрделі, көпфакторлы болғандықтан, поляризациялық қисықтарды модельдеу кезінде математикалық жақындаулар қолданылады. Бұл зерттеуде барлық поляризациялық қисықтар Батлер–Фольмер теңдеуі бойынша өңделді, әддістің шектеулері бар: гомогенді жүйелерге қолданылады, тек бір электрохимиялық реакция (анодтық немесе катодтық) басымдылық танытады және диффузиялық немесе пассивтік процестер ескерілмейді. Осыған қарамастан, алынған параметрлердің ауытқу шегі жалпы қабылданған ғылыми нормалар аясында болып, нәтижелердің сенімділігі мен қайталанғыштығын қамтамасыз етеді.

2.4 Синтезделген қаптамалардың морфологиялық сипаттамаларын анықтау

Жұмсақ болат бетіндегі әрбір жабынның беткі морфологиясы мен құрамы 3D сканерлейтін QUANTA 200i және ZEISS Gemini SEM 500 электронды микроскоптары (SEM, FEI, АҚШ) көмегімен 5-30 кВ үдеткіш кернеуде *2000–нан *50000-ға дейін әртүрлі үлкейтулермен зерттелді. Үлгілердің элементтік құрамын растау үшін SEM-талдаумен бірге энергия-дисперсиялық рентгендік спектроскопия (EDAX) жүргізілді.

3 ЗЕРТТЕУ НӘТИЖЕЛЕРІ ЖӘНЕ ОЛАРДЫ ТАЛҚЫЛАУ

3.1. Ингибиторлардың адсорбциялық қасиеттері және олардың металл бетімен өзара әрекеттесу механизмі

Қазіргі уақытта ингибиторлардың кез-келген коррозиялық жүйеге әсер ету механизмін түсіндіретін теория жоқ. Коррозия үдерісінде жеке ингибитордың қасиеттерін нақты жағдайларға, яғни ингибитордың түрі мен құрылымына, коррозиялық ортаның табиғатына және коррозиялық металға байланысты қарастыру қажет. Металдардың қышқылдық коррозия ингибиторларының әрекеті, ең алдымен, олардың металл-ерітінді шекарасында адсорбциялануымен байланысты болып табылады. Коррозияның тиімді ингибиторлары металл бетімен белсенді әрекеттесуге қабілетті заттар, бұл өз кезегінде металл бетінде хемосорбциялық қаптама түзілуімен бірге жүреді. Қаптама түзетін ингибиторлар адсорбция кезінде металл бетінде арнайы құрылымдық реттелген қабат түзуге қабілетті. Ол үшін ингибитор типтік дифльді БАЗ (беттік активті зат) құрылымына ие болуы керек, яғни гидрофильді (полярлы) топ және жеткілікті ұзын гидрофобты алмастырғыштан (көмірсутек тізбегі) тұрады. Полярлы топ адсорбциялық белсенді бола отырып, металмен әрекеттеседі және онымен берік байланыс түзеді. Полярлы топтардың құрамына донорлық-акцепторлық және сутектік байланыстардың арқасында металға адсорбцияланатын азот, оттегі, күкіртті және фосфорлы белсенді топтар кіреді. Гидрофобты алмастырғыш 12-20 көміртек атомы бар көмірсутекті (алкил) тізбек. Бұл алмастырғыш ингибиторға бағытталған адсорбция қабілетін тудырады. Құрамында азот бар функционалды топтар, сондай-ақ гидрофобты радикалдар түрінде синтезделген қосылыстардың молекулаларында реактивті орталықтардың болуы олардың коррозиялық ортадағы болат коррозиясындағы ингибиторлық әсерінің негізі болып табылады.

Көптеген ингибиторлардың қорғаныш қасиеттері олардың металл бетіне адсорбциялануымен тығыз байланысты. Зерттеліп отырған ингибиторлардың адсорбциялық қасиеттерін зерттеу мақсатында қос электрлік қабаттың дифференциалды сыйымдылығын өлшеу әдісі қолданылды [106].

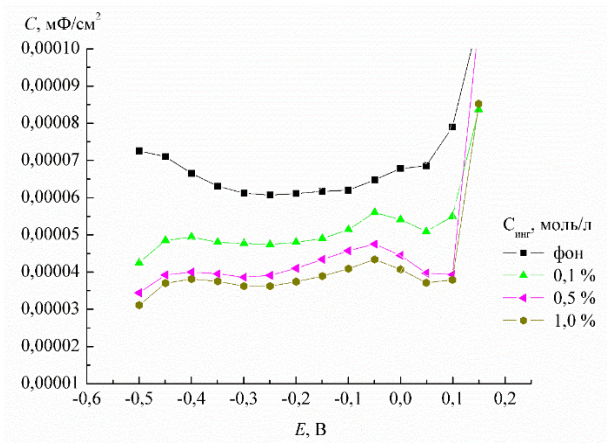
Металл бетіне беттік-активті заттардың адсорбциясы нәтижесінде қос электрлік қабаттың сыйымдылығы күрт төмендейді. Электролит ерітіндісіне беттік-активті органикалық зат енгізілгенде, нөлдік заряд потенциалына жақын аймақта сыйымдылық айтарлықтай кемиді. Бұл құбылыс органикалық молекулалардың қос электрлік қабатқа енуімен түсіндіріледі, нәтижесінде орта диэлектрлік тұрақтысы өзгереді және конденсатор пластиналары арасындағы арақашықтық артады.

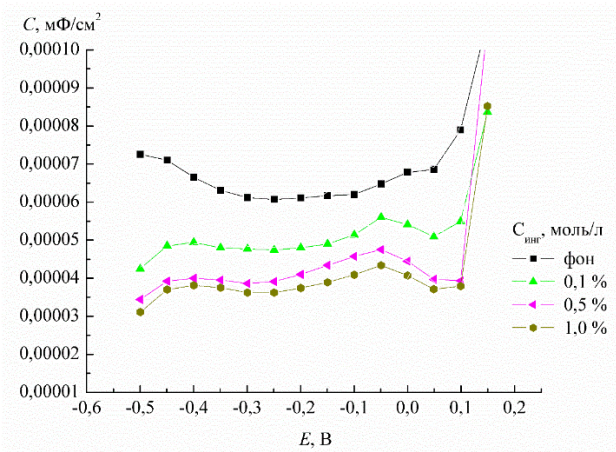
Металл бетіне беттік-активті заттардың (БАЗ) адсорбциялануы қос электрлік қабаттың дифференциалды сыйымдылығының айтарлықтай төмендеуіне алып келеді. Әсіресе, электролит ерітіндісіне органикалық БАЗ енгізілгенде және бұл процесс нөлдік заряд потенциалына жақын аймақта жүретін болса, сыйымдылықтың күрт төмендеуі байқалады. Бұл құбылыс беттік-активті молекулалардың қос электрлік қабаттың ішкі аймағына еніп, орта диэлектрлік тұрақтысын өзгертуімен және конденсатор пластиналары арасындағы тиімді арақашықтықтың ұлғаюымен түсіндіріледі.

15-16 суреттерде 3% NaCl және 73,5% H_3PO_4 ерітінділерінде жұмыста келтірілген ингибиторлар қосылған жағдайдағы сыйымдылық қисықтары келтірілген.

Зерттеліп отырған қосылыстардың адсорбциялық қасиеттері қос электрлік қабат сыйымдылығының төмендеуі байқалатын потенциалдардың кең ауқымымен сипатталады. Бұл құбылыс аталған қосылыстардың катодтық және анодтық потенциал аймақтарында тежегіш әсер көрсетуімен түсіндіріледі. Электрод бетінде аса үлкен оң немесе теріс зарядтар болған жағдайда, алдын ала адсорбцияланған молекулалар десорбцияланып, электродтың бетінен бөлініп шығады. Соның нәтижесінде беттік-активті заттар қосылған ерітінділердің дифференциалды сыйымдылық қисықтары фондық (қоспасыз) ерітіндінің қисықтарымен сәйкес келе бастайды.

Беттің адсорбцияланушы затпен қапталу дәрежесі қос электрлік қабаттың сыйымдылығының ең төмен мәніне сәйкес келетін потенциал мәні бойынша есептелді, бұл потенциал темір үшін нөлдік заряд потенциалына жақын.

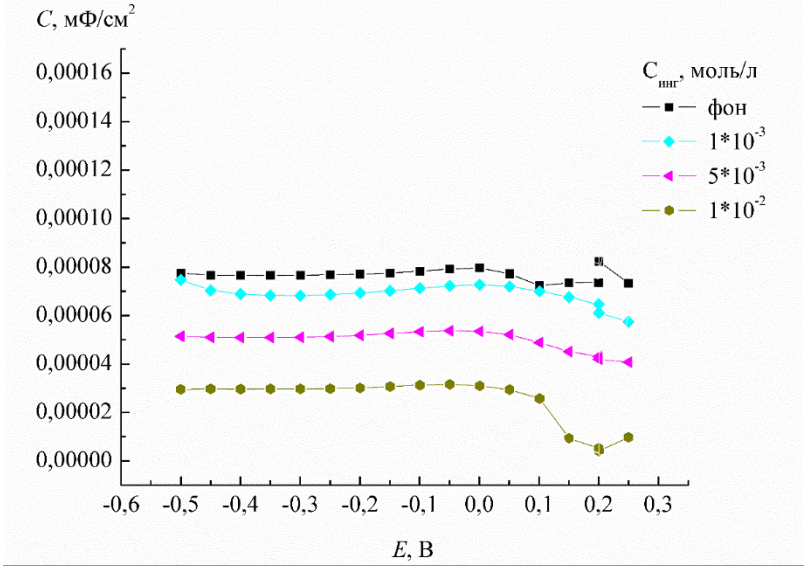




а) О-ацетокси-бис(О-пропионитрило)триэтаноламин

ә) N-бензил-О-ацетокси-бис-(О-пропионитрило)тританоламмония хлорид

Сурет 15. (а) және (ә) ингибиторлары қосылған 73,5 % H_3PO_4 ерітіндісіндегі болат электродының дифференциалды сыйымдылық қисықтары



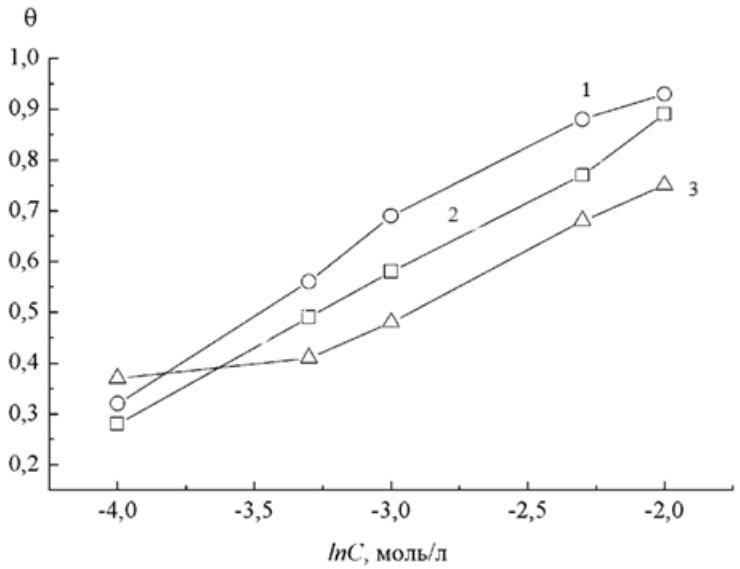
Сурет 16. N-(β-этоксипропионитрил)-N,N-бис (2-гидроксиэтилэтокси) майлы амид ингибиторы қосылған 3% NaCl ерітіндісіндегі болат электродының дифференциалды сыйымдылық қисықтары

Электрод бетінің адсорбцияланушы затпен толу дәрежесінің (θ) шамасын бағалау үшін адсорбцияның максималды жүретін потенциалдар аймағында келесі формула қолданылды (7):

$$\theta = \frac{C_0 - C'}{C_0 - C_\infty}, \qquad (7)$$

мұндағы: C_0 – ингибиторсыз дифференциалды сыйымдылық, C' – ингибитор қатысындағы сыйымдылық, C_∞ – толық адсорбция кезінде (θ = 1) сыйымдылық мәні.

Адсорбция механизмін, молекулааралық әрекеттесу сипатын және адсорбцияланған молекулалар мен металл беті арасындағы байланыс табиғатын анықтау мақсатында адсорбция изотермалары тұрғызылды (17-суретті қараңыз). Қатты металл беттеріндегі адсорбциялық үдерістерді сипаттау үшін, әдетте, Фрейндлих, Лэнгмюр, Фрумкин және Тёмкин изотермалық модельдері қолданылады.



1 – N-(β-этоксипропионитрил)-N,N-бис (2-гидроксиэтилэтокси) майлы амид;
2 – N-бензил-О-ацетокси-бис-(О-пропионитрило)тританоламмония хлорид;
3 – О-ацетокси-бис(О-пропионитрило)триэтаноламин;

Сурет 17. 1–3 ингибиторларының болат бетіне адсорбциясының 3% NaCl ерітіндісінде (1) және 73,5% H_3PO_4 ерітіндісінде (2, 3) изотермалары

Біздің жағдайда адсорбция Тёмкин теңдеуімен сипатталады, бұл ингибитор молекулалары мен металл арасындағы байланыстың хемосорбциялық табиғатын, адсорбцияның мономолекулалық және іс жүзінде қайтымсыз екенін көрсетеді. Адсорбцияланған молекулалар металл бетінде ұзақ уақыт бойы ұсталады. Хемосорбцияланған ингибиторлар ұзақ әсер етуімен және жоғары қорғаныш тиімділігімен ерекшеленеді.

Тёмкин изотермасы (8 теңдеу) адсорбциялық энергиялары бойынша адсорбциялық орталықтардың энергиялары біркелкі таралған, біртекті емес беттегі ингибиторлардың адсорбциясын сипаттайды [107]:

$$\theta = \frac{1}{f}\ln\left(\frac{1+B_{max}C}{1+B_{min}C}\right), \qquad (8)$$

мұндағы:

θ – ингибитор молекулаларымен беттің толу дәрежесі;

f–энергетикалық біртексіздік факторы;

B_{max} және B_{min} – адсорбция энергиясының ең жоғары және ең төмен мәндеріне сәйкес келетін адсорбциялық тепе-теңдік константалары;

С – ингибитор концентрациясы.

Тёмкин изотермасы, әдетте, орташа толу аймағында (θ = 0.2 ÷ 0.8) орындалады. Бұл жағдайда $B_{max}C >> 1$, а $B_{min}C << 1$, ал және (1) теңдеу мына түрде жеңілдетіледі (9):

$$\theta = A + (1/f)\ln C, \quad (9)$$

Мұнда A=const.

Шын мәнінде поликристалды металдардың беті біртекті емес болғандықтан, Тёмкин изотермасының қолданылу аймағы кең болады деп күтуге болады. Біздің эксперименттік мәліметтеріміз бұл тұжырымды растайды.

Изотерма еңісінің мәні бойынша (9-теңдеудегі 1/f) металл бетінің энергетикалық біртексіздігін сипаттайтын, адсорбция энергиясының ең жоғары және ең төмен мәндерінің айырмасын $\Delta G = fRT$ есептеуге болады. Химиялық адсорбция кезінде ΔG мәні 10 кДж/моль-ден жоғары болады. Хлоридтік ортада қосылыс 1-пен, фосфор қышқылды ортада 2 және 3 қосылыспен ингибирленген болат үшін fRT шамасы 2-кестеде көрсетілген.

Кесте 2 - Адсорбцияның бос энергиясы және энергетикалық біртексіздік факторы

Ингибитор	1	2	3
f	4,35	14,3	8,33
Δ G, кДж/моль	10,6	34,8	20,3

[108]-дереккөзге сәйкес, органикалық ингибиторлардың қорғаныс қасиеттері негізінен адсорбцияның табиғатына (хемосорбция, физикалық немесе спецификалық адсорбция) байланысты анықталады. Металл мен азот атомы арасында хемосорбциялық байланыс түзетін қосылыстар ең тиімді ингибиторлар болып табылатыны көрсетілген.

Біздің алынған нәтижелер ингибитор молекулалары мен металл арасындағы байланыстың хемосорбциялық сипатта екенін анық көрсетеді. ΔG мәнінің артуы ингибитордың химиялық адсорбциясы жүріп жатқанын дәлелдейді.

2-қосылысқа қатысты адсорбцияның ΔG мәнінің ең жоғары болуы, оның жоғары қорғаныс әсеріне ие екенін көрсетеді және бұл гравиметриялық, поляризациялық және импеданстық өлшеулер нәтижелерімен расталады.

Алкил- және бензиламмоний туындылары да коррозия ингибиторлары ретінде зерттелген. N-(n-додецил)-3-метилпиридиний бромид (Py12) және N-(n-октил)-3-метилпиридиний бромид (Py8) сияқты катиондық пиридиний негізіндегі беткі белсенді заттар көміртекті болаттың (EN3B) 3.5% NaCl ерітіндісіндегі коррозиясын тежеуде сәйкесінше 82% және 85% тиімділік көрсеткен [109].

3.1.1 Құрамында азот бар органикалық қосылыстардың қорғаныс әрекеттерін салмақтық және электрхимиялық әдістермен анықтау

Металдардың коррозия үдерістерін зерттеудің жаңа әдістерін әзірлеуде немесе қолданыстағы әдістердің ішінен ең қолайлысын таңдаудағы негізгі талаптар: 1) дәлдік, 2) іске асыру жылдамдығы, 3) әмбебаптық (яғни зертханалық және пайдалану жағдайында пайдалану мүмкіндігі). Сонымен қатар, коррозияны тікелей бақылау әдістерін коррозия өнімдерін, қорғаныс қабаттардың және коррозиялық орталардың құрамын зерттеу әдістерімен біріктіру қажет.

Коррозиялық үдерістерді зерттеу үшін келесі әдістер қолданылады: гравиметрия, сызықты поляризация және импедансты спектроскопия әдісі. Бастапқыда зерттелген қосылыстардың қорғаныс қасиеттерін зерттеу үшін біз жиі қолданылатын, дәстүрлі гравиметриялық әдісті қолдандық. Оның артықшылығы – коррозия нәтижесінде металдың жемірілуі туралы сенімді және тікелей ақпаратты алудың қарапайымдылығы. Әдістің мәні уақыт бірлігінде зерттелетін металл үлгілерінің бірлігінен коррозия нәтижесінде массаның жоғалуын анықтау болып табылады. Жұмыста 3-кестеде көрсетілген маркалардың болат үлгісі пайдаланылды.

Кесте 3 – Зерттелген болаттың химиялық құрамы (масс. %)

Марка	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Ti
Ст3	0,09-0,15	0,30-0,50	0,12-0,30	0,05	0,055	-	-	-

4-кестеде салмақ әдісімен табылған жұмыста зерттелген қосылыстардың қорғаныс дәрежесінің мәндері келтірілген. Фондық ерітінділер ретінде 1 және 2 қосылыстар үшін 73.5% фосфор қышқылының ерітіндісі, ал 3 қосылыс үшін 3% натрий хлоридінің ерітіндісі қолданылды.

Болатты натрий хлориді ортасында коррозиядан ең тиімді 3 қосылыс 10 ммоль/л концентрацияда, ал фосфор қышқылы ортасында 1 және 2 қосылыстар электролиттің 1% концентрацияда қорғайды. Осы қосылыстардың көрсетілген құрамды ерітінділерінде болат үлгілерінің массасының ұлғаюы байқалады, бұл металл бетінде қорғаныш қаптаманың пайда болуын айқын көрсетеді.

Кесте 4 - Әртүрлі ортадағы зерттелген ингибиторлардың гравиметриялық өлшеу нәтижелері

Қосылыс	C_{Ing},	K, г/(м^2×сағ)	Z, %
1	-	10,00	-
	0.1 %	2,78	84,21
	1 %	-5,97	Массаның артуы
2	-	10,00	-
	0.1 %	4,55	85,62
	1 %	-6,07	Массаның артуы

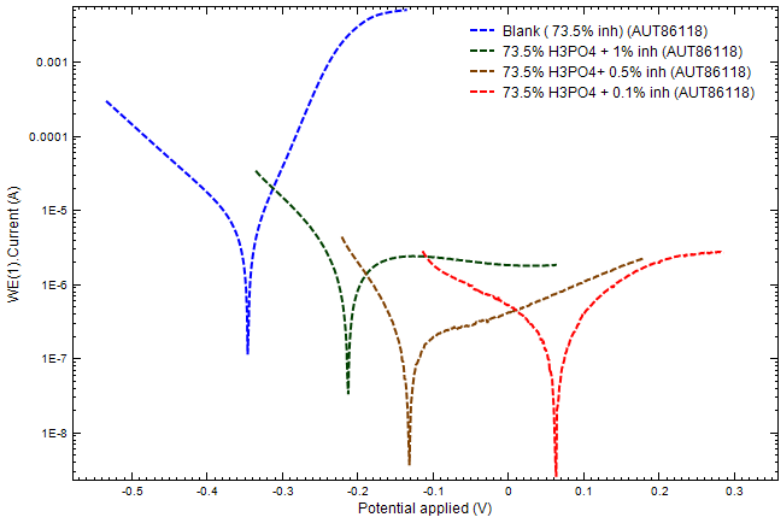
3	-	0,110	-
	1 mM		67,27
	10 mM		Массаның артуы

Бұл осы қосылыс молекулаларының беткі темір атомдарымен әрекеттесуі туралы айтады, нәтижесінде хемосорбциялық жабын пайда болады. Айта кету керек, бұл өзара әрекеттесудің негізгі әрекеті электростатикалық күштер мен Ван-дер-Ваальс күштерінің әсерінен металл бетіндегі органикалық молекулалардың адсорбциясы, содан кейін металмен күшті химиялық байланыс түзіледі. Химиялық өзара әрекеттесу органикалық қоспалардың молекулаларында реактивті орталықтардың болуына байланысты, олардың бастысы азот гетероатомдары. Хемосорбциялық қорғаныс қаптамасын түзетін барлық көрсетілген органикалық қосылыстар жоғары тиімді коррозия ингибиторлары ретінде ұсынылуы мүмкін.

Гравиметриялық әдіс коррозия процесінде металдың жемірілуі туралы сенімді ақпарат береді, бірақ гравиметриялық талдаудан коррозия процесінің механизмі туралы ақпарат алу мүмкін емес. Сонымен қатар, коррозия жылдамдығын анықтаудың гравиметриялық әдісінің кемшілігі – коррозияның жергілікті түрлерінің барысы туралы ақпарат алу мүмкін емес.

Коррозия – бұл электрхимиялық процесс, сондықтан оның жылдамдығын электрхимиялық әдістермен өлшеуге болады. Бұл әдістер үлгінің салмағын жоғалту арқылы коррозия жылдамдығын өлшеуге қарағанда күрделірек. Электрхимиялық әдістердің артықшылықтары мен кемшіліктері бар. Олар коррозия жылдамдығы туралы деректерді тез және дәл алуға және жалпы коррозияға ғана емес, коррозияның басқа түрлерін де зерттеуге мүмкіндік береді. Электрхимиялық әдістерді қолдану үшін шағын омдық қарсылықтарды қамтамасыз ету қажет. Электрхимиялық әдістердің көмегімен коррозия түрін анықтауға, процесс механизмі туралы мәліметтер алуға болады. Электрхимиялық әдістермен алынған нәтижелер өте сенімді және жақсы қайталанады.

Фосфорқышқылды ингибирленген және ингибирленбеген ортадағы болаттың коррозия жылдамдығын анықтау үшін потенциодинамикалық қисықтар алынды (18-сурет).



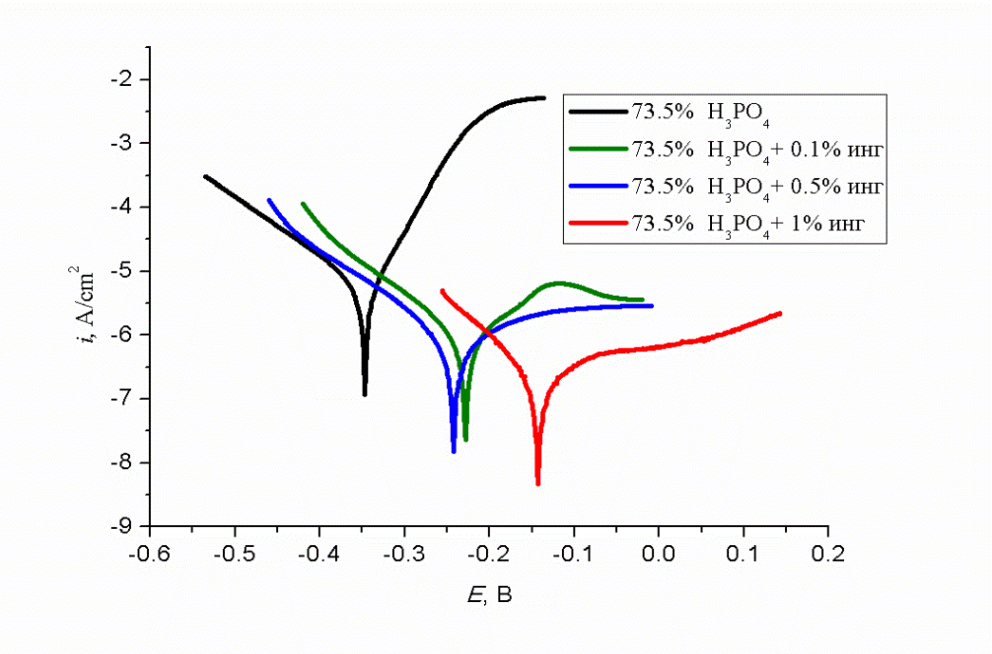
Сурет 18. 73,5% фосфор қышқылы ерітіндісіндегі ингибиторсыз және ингибитормен (қосылыс 1) болат электродының потенциадинамикалық қисықтары

18-суреттен көріп отырғанымыздай, ингибиторлық қоспа (1-қосылыс) болаттың стационарлық потенциалын анодтық аймаққа қатты ығысуына әкеледі, бұл металдың тотығу реакциясының басым тежелуін көрсетеді. Сонымен қатар, анодты және катодты коррозия токтарының айтарлықтай төмендеуі байқалады. Алынған поляризациялық өлшеулер негізінде Тафель көлбеуі, коррозия жылдамдығы, поляризация кедергісі анықталды және зерттелетін ингибитордың ерітіндідегі әртүрлі концентрациясында көрсететін қорғаныс әсерінің мәндері есептелді. Нәтижелер 5-кестеде келтірілген.

Кесте 5 - 73,5% фосфор қышқылы ерітіндісіндегі ингибиторсыз және ингибитормен (қосылыс 1) болат электродының коррозиялық параметрлері

$C_{инг}$, %	$i_{корр}$, (мА/см²)	$E_{корр}$, (В)	R_n, (кОм×см²)	K, (мм/жыл)	Z, %
фон	17,19	-0,346	0,77	0,199	
0,1	4,42	-0,214	3,781	0,051	74,29
0,5	0,61	-0,132	28,88	0,007	96,42
1,0	0,41	0,062	30,83	0,005	98,61

Зерттелетін ингибиторлар шеңберін кеңейту мақсатында біз 1 қосылыстың туындысы болып табылатын 2 қосылыстың қорғаныс қасиеттерін зерттедік. Бұл қосылыстың молекуласында бензол радикалы түріндегі тағы бір реактивті орталық бар. Потенциодинамикалық өлшемдерден көрініп тұрғандай (19-сурет) фосфор қышқылының ерітіндісіне ингибиторлық қоспа стационарлық потенциалдың анодтық аймаққа айтарлықтай ауысуын тудырады.



Сурет 19. 73,5% фосфор қышқылы ерітіндісіндегі ингибиторсыз және ингибитормен (қосылыс 2) болат электродының потенциадинамикалық қисықтары

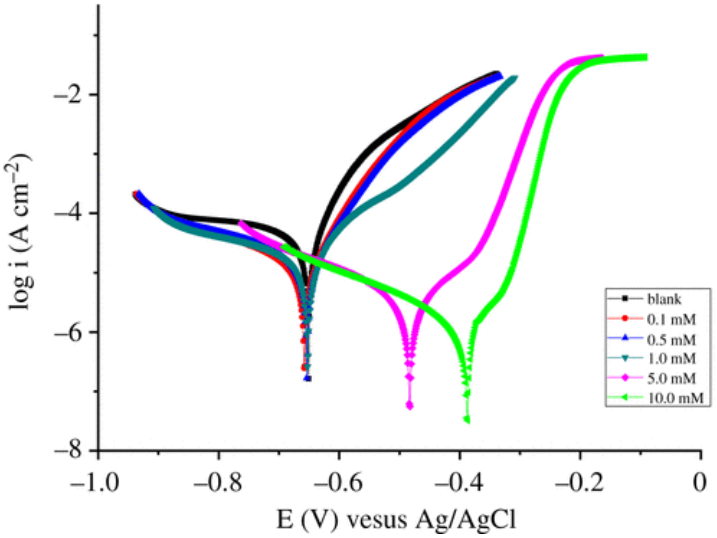
Нәтижелер анодтық және катодты коррозия токтарының төмендеуін көрсетеді, бұл бұл қосылысты анодтық тежелудің басым болуымен аралас әсер ететін коррозия баяулатқыштарына жатқызуға мүмкіндік береді. Фондық ерітіндідегі анодты токтардың үлкен мәндері ингибитор болмаған кезде металдың белсенді еруі туралы айтады. Анодты ингибиторлар металл бетінің анодты орталықтарын жауып, коррозия тогының төмендеуіне әкеледі.

Алайда, анод беті толық қапталмаған кезде, осы бөліктерде ток тығыздығы жоғарылайды, бұл коррозиялық ортаның деструктивті әсерінің жоғарылауына әкеледі. Сондықтан, бұл жағдайда бетті толық қорғау үшін электролитте анод ингибиторының жеткілікті мөлшері болуы керек. Коррозиялық ортадағы ингибитор концентрациясының жоғарылауымен осы қосылыстың қорғаныс әсерінің өсуі байқалады (6-кесте). Гравиметриялық өлшеу нәтижелеріне сүйене отырып, зерттелетін қосылысты адсорбциялық ингибиторларға жатқызуға болады. Ингибитор молекуласында полярлық топтар мен гидрофобты көмірсутек тізбектерінің болуы оның беткі металл атомдарымен хемосорбциялық әрекеттесуіне және қорғаныс қабықшасының пайда болуына ықпал етеді.

Кесте 6 - 73,5% фосфор қышқылы ерітіндісіндегі ингибиторсыз және ингибитормен (қосылыс 2) болат электродының коррозиялық параметрлері

$C_{инг}$,%	$i_{корр}$,(мА/см²)	$E_{корр}$, (В)	K,(мм/жыл)	Z, %
фон	17,19	0,346	0,199	-
0,1	0,83	0,242	0,007	95,22
0,5	0,75	0,228	0,005	95,63
1,0	0,36	0,143	0,004	97,43

20-суретте ингибитордың әртүрлі концентрациясы (3-қосылыс) бар 3% NaCl ерітіндісіне батырылған Ст3 маркалы жұмсақ болаттың потенциодинамикалық поляризациялық қисықтары көрсетілген.



Сурет 20. 3% NaCl ерітіндісіндегі ингибиторсыз және ингибитормен (қосылыс 3) болат электродының потенциадинамикалық қисықтары

20-суретте келтірілген нәтижелер 3,0 % NaCl коррозиялық ортасына ингибиторды қосу коррозия потенциалын (E_{corr}) оң мәндерге ығыстырады және ток тығыздығын айтарлықтай төмендететінін көрсетеді, әсіресе ингибиторлық әсер ингибитордың жоғары концентрациясында байқалады. Бастапқы ерітіндімен салыстырғанда ингибирленген жүйелердің E_{corr}-да 250 мВ ығысуы байқалды. Бұл нәтиже n-(β-этоксипропионитрил)-n, n-бис(2гидроксиэтилэтокси) майлы амид анодиы ингибиторлық қасиетін көрсететінін және темірдің анодты еруін тежейтінін растайды. Тафель әдісімен поляризациялық қисықтарды экстраполяциялау нәтижесінде алынған коррозияның кинетикалық параметрлері 6-кестеде келтірілген.

Кесте 7. 3% NaCl ерітіндісіндегі ингибиторсыз және ингибитормен (қосылыс 3) болат электродының коррозиялық параметрлері

C, (mM)	$E_{корр}$, (В)	$i_{корр}$, (мА/см^2)	Rп, (кОм×см^2)	Z, %
blank	-650,73	7,95	0,092	-
0,1	-657,45	2,39	0,028	69,93
0,5	-652,03	1,91	0,022	75,97
1,0	-652,35	1,82	0,021	77,10
5,0	-483,14	0,50	0,006	93,71
10,0	-387,62	0,27	0,003	96,60

7-кестеде келтірілген мәліметтер ингибитордың әр түрлі концентрациясындағы Тафельдің анодты және катодты көлбеуінің шамалы өзгеруін көрсетеді, бұл ингибитордың қосылуы болаттың коррозия

механизміне айтарлықтай әсер етпейтінін көрсетеді. Сонымен қатар, зерттелетін ингибитордың болуы коррозия тогының тығыздығының төмендеуіне әкелді, осылайша 10 мм концентрацияда 96,6 мәні алынған ингибирлеу тиімділігін арттырды. Бұл бақылау N-(β-этоксипропионитрил)-N,N-бис(2-гидроксиэтилэтокси) майлы амид тиімді адсорбцияланатынын көрсетеді. Металл бетіне әсер етеді және коррозияға жауап беретін белсенді орталықтарды блоктайды. Осылайша, ингибитордың жоғары концентрациясында болат бетінде толық адсорбцияланған қаптаманың пайда болуына ықпал етеді.

Хлоридті және фосфор қышқылды ортада гравиметриялық және потенциодинамикалық әдістермен зерттеу нәтижесінде қосылыс 1 – 98,61%, қосылыс 2 – 97,43 %, қосылыс 3 – 96,60% қорғау тиімділігін көрсетті.

Бұл қосылыстар болат бетінде хемосорбциялық қабат түзіп, коррозияны тиімді тежейтінін дәлелдейді.

3.1.2 Болат бетіндегі хемосорбциялық қаптамалардың морфологиялық сипаттамаларын анықтау

Алдыңғы бөлімде келтірілген қосылыстардың ішінен коррозиялық-электрохимиялық әдістер көмегімен жоғары қорғаныш әсерін көрсеткен қосылыстар, атап айтқанда, о-ацетокси-бис(О-пропионитрил)триэтаноламинді (1-қосылыс), N-бензил-О-ацетокси-бис-(О-пропионитрил)тританоламмоний хлоридін алдыңғы зерттеулердің нәтижелері негізінде таңдалған сынақтарды жүргізуге мүмкіндік берді (қосылыс 2), n-(карбоксиацетилен) -N, N-ди (2-гидроксиэтилэтокси)амин хлоргидраты (қосылыс 3) таңдалынды. Жұмыс барысында адсорбцияланатын ингибитор бөлшектерінің металл атомдарының бетімен әрекеттесуі кезінде хемосорбциялық қаптаманың пайда болуын көрсетеді. Хемосорбциялық қорғаныш қаптамасының болуы электрондық микроскопия әдісімен дәлелденді. Жоғары энергиялы (25 кэВ) электрондардың сәулесі үлгіні құрайтын заттың атомдарымен әрекеттесу арқылы үлгінің бетін сәулелендіреді. Атомдар энергияның дисперсиялық спектрометрімен жазылатын сипаттамалық рентген сәулесін шығарады. Алынған рентген қарқындылығы стандартты үлгілерден алынған қарқындылықпен салыстырылады. Содан кейін матрицалық эффектілерге түзетулерді ескере отырып, үлгіге кіретін барлық элементтердің концентрациясы есептелді.

Болат үлгісінің беттік қаптамасының құрамын талдау (8-10 кесте) оның бетінде хемосорбциялық қаптамалардың болуын растайды.

Кесте 8 - 73.5% фосфор қышқылы ерітіндісіндегі гравиметриялық талдаудан кейінгі (СТ3) болат үлгілерінің беттік құрамы

Спектр	C	Si	O	Ca	Mn	Fe	Жалпы
Спектр 1	8,02	1,06	25,52	0,14	0,12	65,14	100,00

Спектр 2	4,42	0,98	27,27	0,22	0,16	67,03	100,00
Спектр 3	5,18	0,92	26,14	0,18	0,05	67,52	100,00
Орташа	5,87	0,99	26,31	0,18	0,11	66,54	100,00

Кесте 9 - 73.5% фосфор қышқылы ерітіндісіне ($С_{инг}$=1%) қосылыс 1 қосылғаннан кейінгі гравиметриялық талдау нәтижесіндегі (СТ3) болат үлгілерінің беттік құрамы

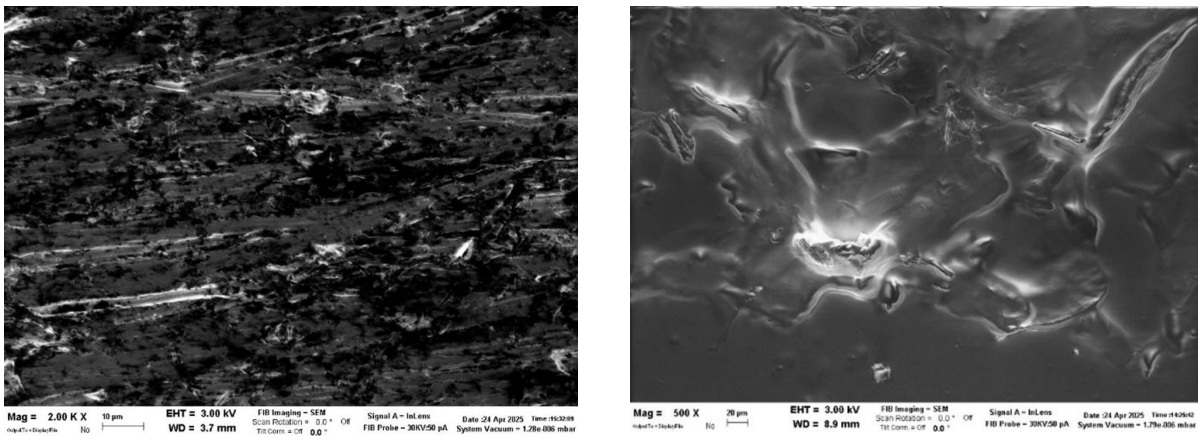
Спектр	C	N	O	Si	Ca	Mn	Fe	Жалпы
Спектр 1	11,59	0,00	17,50	0,14	0,12	0,23	70,42	100,00
Спектр 2	13,82	1,02	20,69	0,17	0,27	0,09	63,94	100,00
Спектр 3	11,11	0,52	17,61	0,14	0,12	0,20	70,30	100,00
Орташа	12,17	0,60	18,60	0,15	0,17	0,17	68,14	100,00

Кесте 10 – 73.5% фосфор қышқылы ерітіндісіне ($С_{инг}$=1%) қосылыс 2 қосылғаннан кейінгі гравиметриялық талдау нәтижесіндегі (СТ3) болат үлгілерінің беттік құрамы

Спектр	C	N	O	Si	Ca	Mn	Fe	Жалпы
Спектр 1	9,72	0,00	11,94	0,27	0,09	0,44	77,54	100,00
Спектр 2	9,76	1,07	12,71	0,30	0,06	0,36	75,74	100,00
Спектр 3	1,89	0,49	13,36	0,22	0,00	0,38	74,66	100,00
Орташа	10,12	0,52	12,67	0,26	0,05	0,39	75,98	100,00

Келтірілген мәліметтерден фосфор қышқылымен ингибирленбеген ерітіндісінде (8-кесте) және 1-қосылыспен (9-кесте) және 2-қосылыспен (10-кесте) ингибирленген ерітінділерде алынған үлгілердің құрамы қаншалықты өзгеретінін көруге болады.

СТ3 үлгілерінің беттік микросуреттері (*10000) ингибиторсыз (сурет 21, а) және ингибиторлармен (сурет 18 ә) көрсетілген.

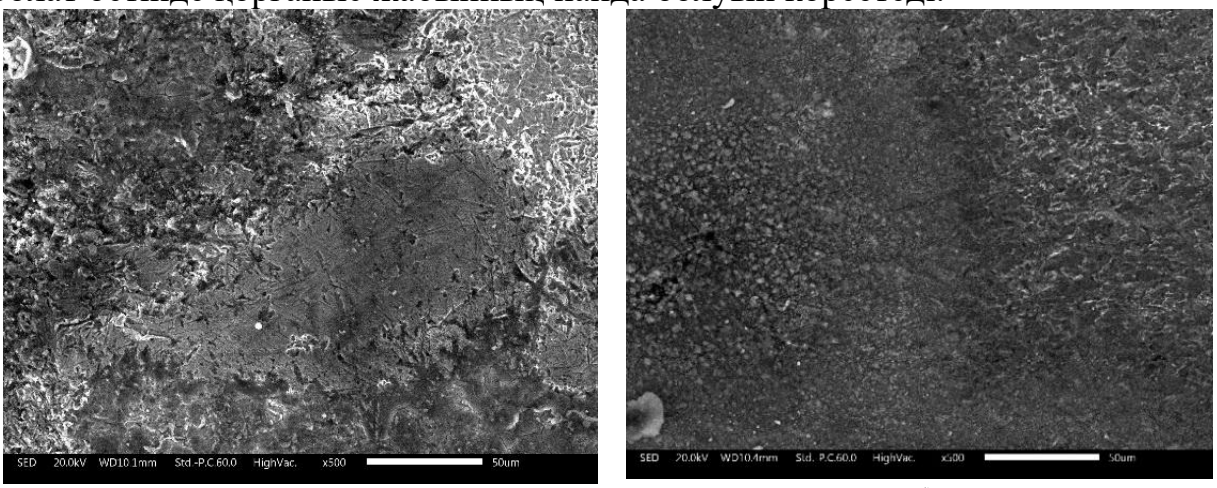


а) б)

Сурет 21. 73.5% фосфор қышқылының ерітіндісінде гравиметриялық сынақтардан кейін (СТ 3) болат үлгісінің беткі микросуреттері, ингибиторсыз – (а), ингибитормен: (б) – қосылыс 1 қоспасымен ($С_{инг}$=1 %),

Қаптама құрамындағы оттегінің жоғары мөлшері болат бетінде оксидтердің пайда болуымен түсіндіріледі. 1 және 2 қосылыстары бар ерітінділерде ұсталған үлгілердің беткі жабындарында оттегі мен көміртегі мөлшері өте жоғары болды, бұл қаптамада ингибитордың болуымен түсіндіріледі. Құрамында азот бар органикалық қосылыстардың қоспалары бар фондық ерітіндіде ұсталған үлгілер бетіндегі қорғаныш жабындарының құрамында азот анықталды.

22-суретте 10 мМ концентрацияда ингибиторсыз және оның қатысуымен коррозиялық хлоридті ортада ұсталған болат үлгілерінің беттерінің микросуреттері көрсетілген. SEM суреттерін талдау (22-сурет, а) натрий хлоридінің агрессивті ортасында болаттың қатты коррозиялық бұзылуына ұшырайтынын көрсетті. Ингибиторы бар ортада бетінің күйі біркелкі, ақаулары аз (22-сурет, б), бұл белсенді орталықтарды блоктайтын болат бетінде қорғаныс жабынның пайда болуын көрсетеді.



а) б)

Сурет 22. 3 қосылыстың қатысынсыз (а) және қатысында (б) болат бетінің микросуреттері

Жоғарыда келтірілген нәтижелер болат үлгілерінің бетінде қорғаныш қаптамалардың пайда болуын көрсетеді. Бұл органикалық заттардың молекулаларының беткі темір атомдарымен әрекеттесуі туралы айтады, нәтижесінде хемосорбциялық қаптама пайда болады. Айта кету керек, бұл өзара әрекеттесудің негізгі әрекеті электростатикалық күштер мен Ван-дер-Ваальс күштерінің әсерінен металл бетіндегі органикалық молекулалардың адсорбциясы, содан кейін металмен күшті химиялық байланыс түзіледі. Химиялық өзара әрекеттесу органикалық қоспалардың молекулаларында реактивті орталықтардың болуына байланысты, олардың бастысы азот гетероатомдары болып табылады. Хемосорбциялық қорғаныс қаптамасын құрайтын жұмыста келтірілген барлық органикалық қосылыстар жоғары тиімді коррозия ингибиторлары ретінде ұсынылуы мүмкін.

3.2 Жұмсақ болат бетінде полимерлі қаптамаларды электрхимиялық синтез әдісімен синтездеу

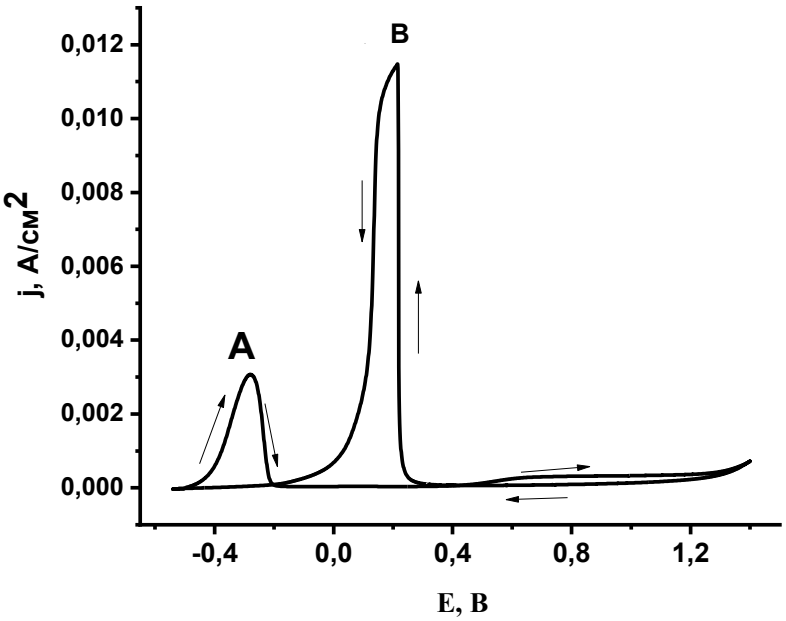
Қазіргі уақытта агрессивті ортада әртүрлі металдардың коррозиясында жоғары қорғаныс қабілеті бар көптеген өткізгіш полимерлі композициялардың синтезі жүзеге асырылады [75]. Коррозия ингибиторларына балама ретінде металдарды табиғи және әртүрлі мономерлер негізінде синтезделген полимерлі қаптамалармен коррозиядан қорғау ұсынылды. Уытты емес, жоғары тұрақтылықпен, синтездеудің қарапайымдылығымен және экологиялық қауіпсіздігімен ерекшеленетін синтетикалық өткізгіш полимерлерді өнеркәсіптік қолданудың кең ауқымы үшін пайдалануға болады. Өнеркәсіптік металдарды коррозиядан қорғау үшін өткізгіш полимерлер ең перспективалы болып табылады. Олардың синтезі химиялық және электрхимиялық полимерлеу әдісімен жүзеге асырылуы мүмкін. Химиялық тотығу полимерлеу әдісімен реттелген құрылымымен және жоғары кристалдылығымен сипатталатын пиррол, анилин, тиофен және т.б. сияқты мономерлер негізінде полимерлі қаптамалар алынады. Дегенмен, электрхимиялық полимерленудің химиялық полимерленуден бірқатар артықшылықтары бар. Біріншіден, ток шығыны 100%-ға жақын, бұл сізге қажетті масса мен қалыңдықтағы қаптама алуға мүмкіндік береді, үшіншіден, полимерлі қаптаманың қасиеттерін оның синтезі кезінде бақылауға болады.

Электрополимерлеу процесінде қорғаныс қабатының сапасы екі факторға тәуелді: электролитті дұрыс таңдалуына және металл субстраттың алдын-ала пассивациялануына. Пассивті қабаттың пайда болуы полимерлі жабын түзілгенге дейін пайда болуы керек, оның қасиеттері тұндырудың электрхимиялық параметрлеріне байланысты, мысалы, потенциал, ток тығыздығы және ортаның pH.

3.2.1 Рру және РОА қолдана отырып жұмсақ болат бетіндегі полимерлі және сополимерлі қаптамалардың циклдік вольтамперометрия әдісімен электрхимиялық синтезі

Металдар мен қорытпаларды коррозиядан қорғау үшін полимерлі қаптамаларды қолданған кезде олардың сапасын арттыру қажет, бұл өз кезегінде полимер қабатының зарядының өзгеруіне байланысты, металл субстратының потенциалын пассивті аймаққа ауыстырады. Өткізгіш полимерлі қаптаманың бұл разряды, ең алдымен, жүйеде кез-келген тотығу реакциясы арқылы мүмкін болады. Әр түрлі полимерлі қаптамалардың электрхимиялық синтезінің ұсынылған механизмдерінің ішінде мономер молекулаларының тотығу жұптасу механизмі үлкен қызығушылық тудырады. Бірінші қадам – катион-радикал түзу үшін электродтағы мономер молекулаларының тотығуы. Тізбектің өсуі олигомер катион радикалына жаңа мономер катион радикалын қосу арқылы жүреді. Бастапқы мономерлер ретінде біз анилин, пиррол және о-анизидинді таңдадық. Электрополимерлеу жұмыстарына шолу осы мономерлерден алынған жабындардың жоғары өткізгіштігі мен адгезиясы, төмен кеуектілігі мен біркелкілігі бар екенін көрсетті. Электрополимерлеуді әртүрлі режимдерде жүргізуге болады: потенциодинамикалық, гальваностатикалық, потенциостатикалық және импульстік. Полимерлі қаптамаларды алу үшін біз фазалық интерфейсте жүретін процестерді зерттеуге және химиялық түрлендірулердің реактивті аралық және соңғы өнімдерін анықтауға мүмкіндік беретін циклдік вольтамметрия әдісін қолдандық. Анодты поляризация кезінде мономердің тотығуы жүреді, содан кейін металл бетінде полимерлі қаптама түзіледі, ал потенциалды кері сканерлеу кезінде электрод бетінің депассивациясының шыңы байқалады ссылка на литературу.

Анилин мен оның туындыларын таңдау олардың электрохимиялық тұрақтылығына байланысты, бұл олардың негізінде алынған жұқа өткізгіш полимерлердің физика-химиялық қасиеттерін тереңірек зерттеуге және олардың практикалық қолданылуын қарастыруға мүмкіндік береді [17]. Пирролдың, анилиннің және олардың сополимерлерінің о-анизидинмен электрополимерленуі сканерлеу жылдамдығының, цикл санының, мономер концентрациясының, табиғатының және фондық электролит концентрациясының (қымыздық қышқылы) өзгеруімен жүргізілді. Қымыздық қышқылын таңдау электролит компоненттері бар темір кешендерінің жоғары тұрақтылығымен байланысты. Көптеген мономерлердің тотығу потенциалдары металдардың еру аймағына сәйкес келеді, сондықтан полимерлеу алдында болат электродтың беті пассивтелді. Пассивация циклдік вольтамперометрия әдісімен 20 мВ/с потенциалды беру жылдамдығымен қымыздық қышқылының 0,3 М ерітіндісінде жүргізілді (23-сурет).



Сурет 23. 0,3 М $H_2C_2O_4$ ерітіндісіндегі болат электроды пассивтелуінің циклдық вольтамперограммасы, Т=25 ^{0}С, ν=20 мВ/с

Алғашқы анодты сканерлеу кезінде -0,45 В ÷ -0,2 В потенциалдар аймағында темірдің тотығу шыңы (А шыңы) байқалады (1). 0 В ÷ 1,4 В потенциалдар интервалында тотығу тогының төмен мәндері металдың аз ерігенін көрсетеді.

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^- \quad (1)$$

Кері сканерлеу кезінде ток тығыздығының мәні өте аз, алайда 0,25 В ÷ 0,0 В диапазонында үлкен шың (В) байқалады. Еріген темір ионы электролитпен өзара әрекеттесіп болат бетінде темір оксалатының (II) аз еритін қаптамасын түзеді (2):

$$Fe^{2+} + C_2O_4^{2+} \rightarrow FeC_2O_4 \downarrow \quad (2)$$

Кері сканерлеу шыңы пассивті қабатта микроқуыстардың пайда болуына әкелетін Fe(II) → Fe(III) реакциясына сәйкес келеді. Одан әрі анодтық поляризация 0,5 В потенциалында токтың өзгеруіне әкелді. 0,5 - 0,6 В потенциал аралығында темір (II) оксалат қабатының еритін темір (III) оксалатына дейін ішінара тотығуы жүреді. Еріген темір (III) оксалаты темір (III) оксидін (Fe_2O_3) түзеді. Алынған Fe_2O_3 микроқуыстарды бұғаттайды және металл бетінің пассивациясына әкеледі.

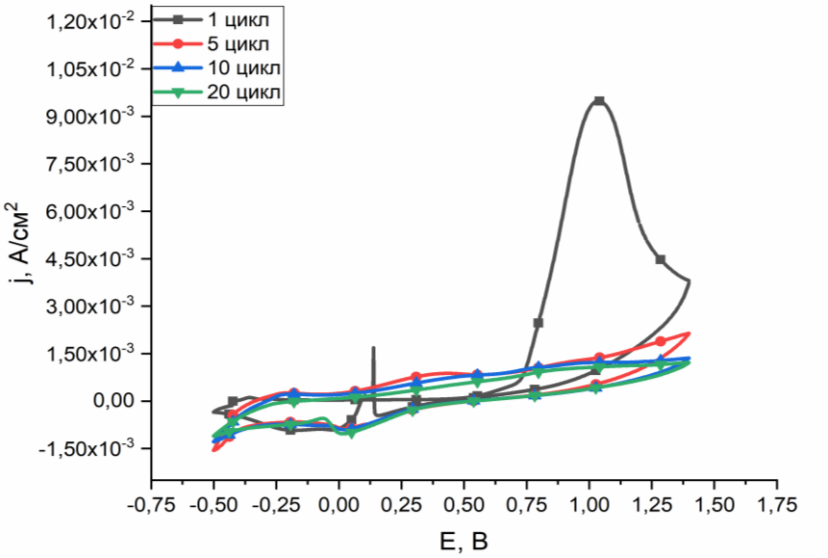
$$Fe\ (II)\ оксалаты \rightarrow Fe\ (III\ )\ оксалаты + e^- \quad (3)$$

Сканерлеудің кері бағытында темір (III) оксиді ыдырай бастайды (пассивті қабаттың бұзылуы) және тотығу процесі 0,2 В потенциалында жүреді. [106] жұмыста авторлар қымыздық қышқылындағы болаттың пассивациясын қарастырды. Бұл 0,0-ден 0,3 В-қа дейінгі потенциалдар диапазонында түзілетін темір (II) оксалат және Fe_2O_3 (XPS) сигналдарының болуымен расталады.

Темірдің Fe^{2+} -тен тен Fe^{3+}-ке дейін тотығуы қорғаныш қабатының кеуектілігін тудырады. Нәтижесінде болат бетінде кеуекті пассивті қабат

пайда болады, ол өз кезегінде электрод бетіне полимерлі қаптамалардың адгезиясын жақсартады.

Электрод беті пассивтелгеннен кейін болат бетінде пиррол қаптамаларының электросинтезі жүргізілді (24-сурет).

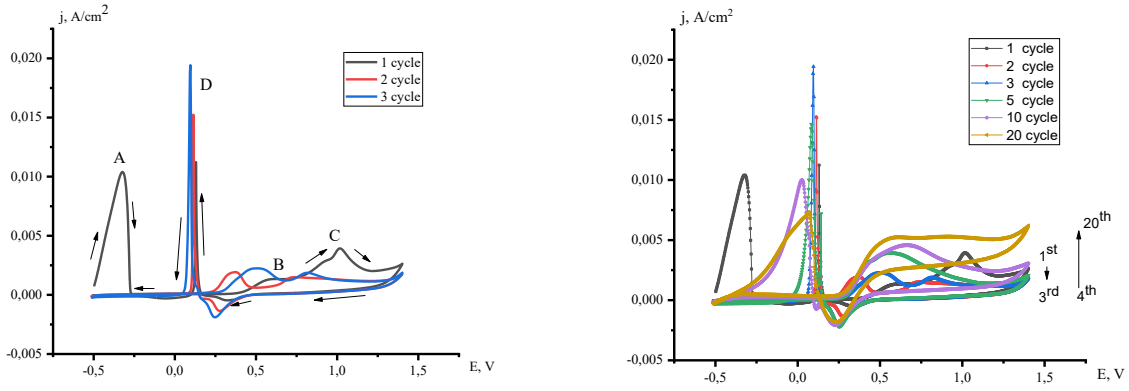


Сурет 24. 0,3 М $H_2C_2O_4$ ерітіндісіндегі болат электроды бетінде 0,1 М Ppy пассивтелуінің циклдық вольтамперограммасы, Т=25 ^{0}С, ν=50 мВ/с

Жұмсақ болат электроды бетінде пирролдың электрополимерленуі 0,75 В ÷ 1,4 В потенциалдар диапазонында циклдік вольтаммперометрия әдісімен жүргізілді. Циклдар санының артуымен синтезделетін қаптаманың қалыңдығы артады, ал тотығу тогының мөлшері азаяды. Бұл темірге қарағанда өткізгіштігі төмен полипирролды қаптаманың пайда болуына байланысты.

24 суретте болат бетінде 0.1 М РОА + 0.3 $H_2C_2O_4$ ерітіндісінен полимерлі қаптаманың электрополимерленуі көрсетілген. Бірінші сканерлеу кезінде жоғарылада (1) көрсетілеген – 0.30 В потенциалда (vs. Ag/AgCl), темірдің еруі жүреді.

0,65 В (В шыңы) және 1,15 В (С шыңы) (vs. Ag/AgCl) потенциалдарына сәйкес анодты ток шыңдары анилиннің тотығу шыңдарына сәйкес келеді. Шамамен 0,65 В потенциалында байқалатын анод шыңы лейкоэмеральдин мен жартылай тотыққан эмеральдин күйі арасындағы РОА ауысуын сипаттайды, ал шамамен 1,15 В анод шыңдары эмеральдиннің өткізгіш формасының пернигранилин күйіне ауысуына сәйкес келеді [111]. Кейінгі циклдарда бірінші анод шыңы байқалмайды, өйткені жұмсақ болат ішінара полимер қабатымен жабылған, бұл жұмсақ болаттың еруінің тежелуіне ықпал етеді.

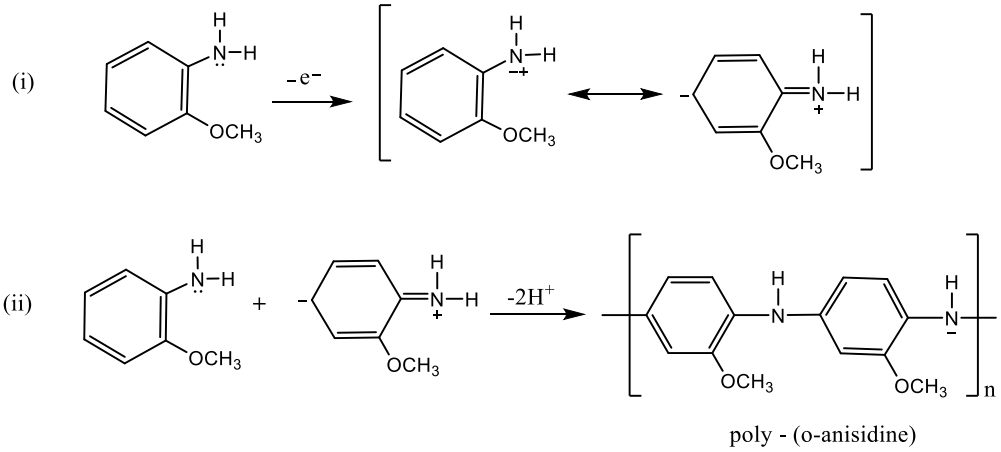


Сурет 25. Жұмсақ болат бетіндегі РОА қаптамаларының электрсинтезделуінің циклдік вольтамперограммалары, а) 1, 2 және 3 циклдер; б) 1, 2, 3, 5, 10, 20 циклдер, 0.3 М $H_2C_2O_4$

РОА қаптамаларының полимерлену реакциясы келесідей 2 сатыдан тұрады деп болжаймыз:

I – тізбектің басталуы, бұл кезенде о-анизидин молекуласы қатысында активті ортаның түзеді ;

II – тізбектің өсуі, түзілген активті ортаға о-анизидин мономері қосылып, аралық өнім түзіледі; аралық өнім АПС молекуласы қатысында радикал түзеді; сосын тізбектің соңы, түзілген радикалға о-анизиин мономері қосылып, поли-о-анизидин түзіледі;



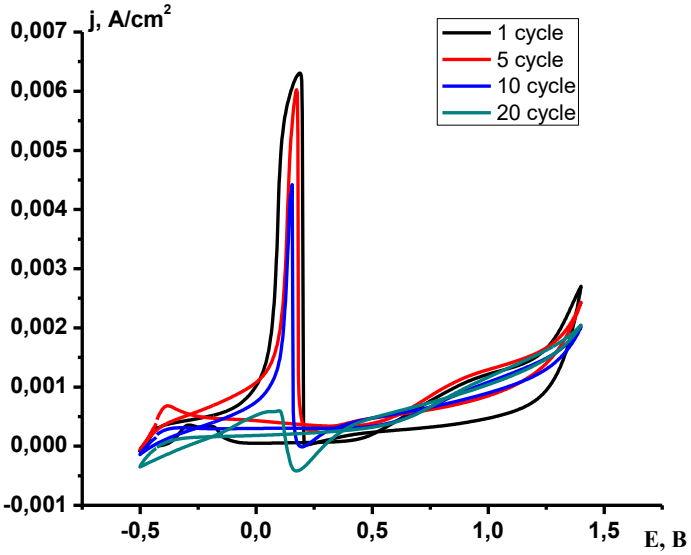
poly - (o-anisidine)

Екінші циклдан бастап полимерлену үдерісінің әрбір сатысы үшін тотығу шыңдарының қарқындылығы азаяды. Ток тығыздығының төмендеуі полимер тізбегінің тұнуы мен өсуіне байланысты мономердің полимерленуінің тікелей дәлелі болып табылады. Сонымен қатар, 0,37 В потенциалында жаңа анод шыңы болуы мүмкін (vs. /AgCl, ол РОА тотығуын сипаттайды.

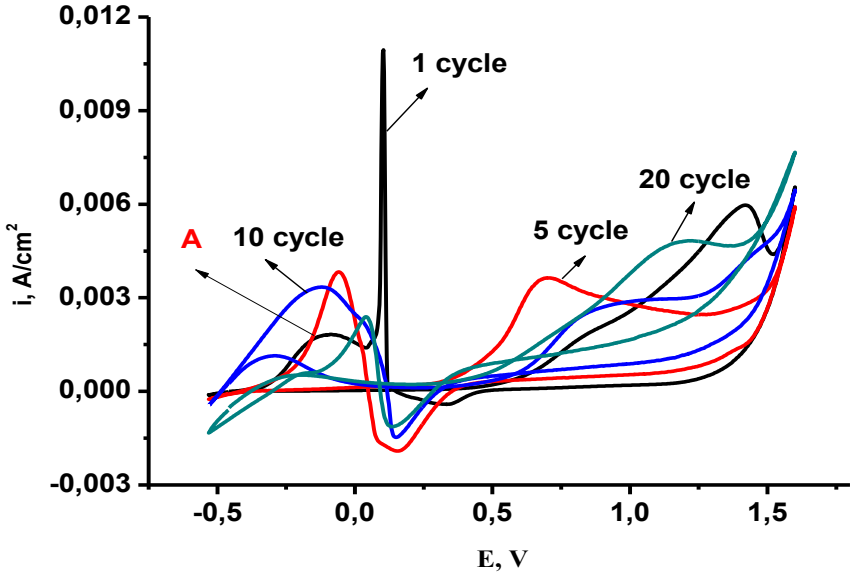
Полимерлі қаптамалардың тұрақтылығы мен механикалық қасиеттерін жақсарту үшін мономерлерді бірге тұндыру әдістері қолданылады.

Сополимерлену – берілген қасиеттері бар полимерлерді мақсатты синтездеудің және негізгі мономерлердің шектеулі санына негізделген полимерлік материалдар ассортиментін кеңейтудің кең мүмкіндіктерінің арқасында өте маңызды практикалық мәнге ие. Сополимер макромолекулаларындағы мономер бірліктерінің арақатынасы мен таралуын өзгерте отырып, әртүрлі табиғатқа ие мономерлердің тіркесімін өзгерте отырып, полимер материалдарының жылу мен ыстыққа төзімділігі, серпімділігі, беріктігі, адгезиясы, мөлдірлігі, еріткіштердің әсеріне төзімділігі, ион алмасу қасиеттері және т. б. сияқты сипаттамаларын бақылауға болады.

Электрхимиялық әдіспен қымыздық қышқылының ерітінділерінен болат электродында поли(пиррол-о-анизидин) және поли(анилин-о-анизидин) қаптамалары синтезделді [112]. Сополимерлеу үдерісінің циклдік вольтамперограммалары 26-27 суреттерде көрсетілген.



Сурет 26. Жұмсақ болат бетіндегі 0,3М $H_2C_2O_4$ ерітіндісінен 0,05 М Ppy және 0,05 М ОА сопополимерлі қаптаманың электрсинтезделуінің циклдік вольтамперограммалары, $T=25^0$ C, ν=50 мВ/с



Сурет 27. Жұмсақ болат бетіндегі 0,3М $H_2C_2O_4$ ерітіндісінен 0,1 М Ani және 0,1 М ОА сопополимерлі қаптаманың электрсинтезделуінің циклдік вольтамперограммалары, ν=20 мВ/с

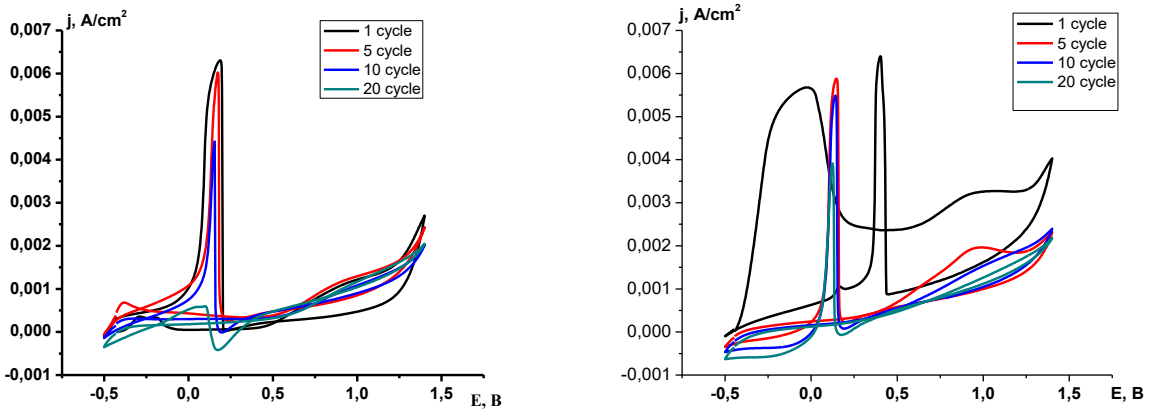
Болат электродтың бетінде сополимерлі қаптамаларды алу шарттарын оңтайландыру мақсатында келесі параметрлер өзгертілді: фондық электролиттің табиғаты мен концентрациясы, потенциалды беру жылдамдығы, циклдар саны және мономерлердің қатынасы.

Потенциалды беру жылдамдығының өзгеруі мономердің электрополимерленуіне қатты әсер етеді. Төмен беру жылдамдығы болат бетінің қатты тотығуына, ал поляризация жылдамдығының жоғары мәндері біртекті емес кеуекті қаптамалардың пайда болуына әкелуі мүмкін, бұл механикалық қасиеттердің нашарлауына әкеледі. Анилин мен о-анизиннің электрсополимерленуінің оңтайлы потенциалды беру жылдамдығы – 20 мВ/с, ал пиррол мен о-анизидиннің жағдайында – 50 мВ/с тең болды.

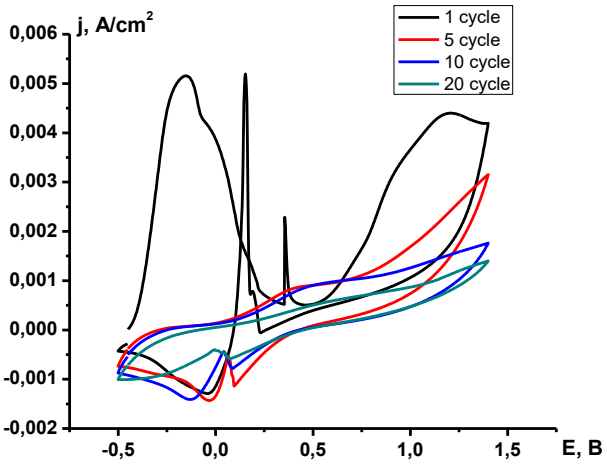
Көп жағдайларда электрполимерлену 0,01 – 1 моль/л мономер концентрациясында жүзеге асырылады. Мономердің төмен концентрацияларын қолдану реакциялардың жылдамдығының төмен және индукциялық периодтың үлкен болуымен шектеледі. Мономер концентрациясының едәуір артуы реакциялық ортаның тұтқырлығының жоғарылауымен, мономердің полмерленуі кезінде суда ерімейтін олигомерлі өнімдерінің түзілуімен қатар жүреді. Нәтижесінде жүйеде диффузиялық шектеулер пайда болуы мүмкін, ол өз кезегінде полимердің шығымының төмендеуіне, оның молекулалық салмағының азаюына және өнімнің сапасының төмендеуіне әкелуі мүмкін. Бұл жұмыста мономерлердің оңтайлы концентрациясы 0,1 моль/л таңдалды.

28 (а, б, в) суреттерінде мономерлердің әртүрлі молярлық қатынасындағы 1:1, 6:4, 9:1 пиррол мен о-анизидин бар ерітінділерден алынған циклдік вольтамперограммалар көрсетілген [113]. Циклдеу -0,5 В-тан + 1,5 В-қа дейінгі потенциалдар арасында жүргізілді, алғашқы тікелей

сканерлеу кезінде барлық жағдайларда E=+0,2 В потенциалында жұмыс электродының беткі пассивациясының шыңы байқалады. Вольтамперограммалардан көріп отырғанымыздай, әр циклден кейін пассивация шыңының қарқындылығы төмендейді, бұл қаптаманың өсуі келесі циклдерде жалғасатынын дәлелдейді. Екінші жағынан, пиррол мен о-анизидиннің тотығу потенциалының мәндері сәйкесінше шамамен +0,65 В және +0,87 В құрайды. Сондай-ақ, тотығу потенциалдарының жақындығы осы екі мономер арасындағы сополимер синтезін растайды.



а) ә)



б)

Сурет 28. Пиррол және о-анизидиннің әртүрлі а) 1:1, ә) 6:4, б) 9:1 қатынасында алынған вольтамперограммалар

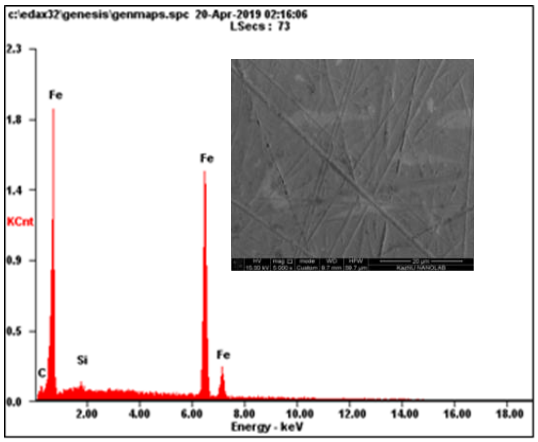
Мономердің тотығу үдерісі барлық электролиттер үшін +0,5 В жоғары потенциалда жүретіні байқалды. Алайда, электролиттің әр түрлі құрамдарында тоқтардың мәндері әртүрлі, бұл осы мономерлердің тотығуы мен полимерленуінің әртүрлі кинетикасын көрсетеді. Пиррол ерітіндісінде тотығу тогының тығыздығының жоғарылауы, ал сополимерлену тогы

айтарлықтай төмен екені байқалды. Мономерлердің барлық үш қатынасында соңғы циклдар үшін шамамен бірдей ток мәндері болды, бірақ бірінші циклде пиррол мен о-анизиннің 9/1 қатынасы үшін тотығу шыңы ең жоғары, ал келесі ең биік шың 6/4 қатынасына сәйкес келеді. о-анизидин концентрациясы артқан сайын ток тығыздығы мәні азаяды, бұл полипирролды қаптамаға немесе болат бетіне қарағанда электронды өткізгіштігі аз сополимер синтезделуін білдіреді. 0,1 В потенциалында болаттың репассивация шыңдарын байқауға болады, олардың пайда болуы жүйеге о-анизидиннің қосылуына байланысты. Сонымен қатар суреттерден о-анизидиннің концентрациясының жоғарылауы байқалған шыңдардың биіктігінің өсуіне әкелетінін аңғаруға болады. Мұның себебін о-анизидиннің баяу электрполимерленуімен түсіндіріледі, сәйкесінше бет полимерлі қабатпен қапталып үлгермейді, бірақ циклдар санының артуымен репассивация шыңдары төмендейді, сондықтан бет тығыз сополимерлі жабынмен қапталады.

Синтезделген қаптамаларда жүретін тотығу және тотықсыздану үдерістері бірінші циклден кейін тікелей және кері сканерлеу кезінде байқалды. Барлық полимерлі қаптамалар 50 мВ/с сканерлеу жылдамдығымен және цикл саны – 20 болғанда синтезделді. Ток тығыздығы циклдар санының артуымен төмендеді, бұл жұмсақ болаттың бетінде қорғаныс қаптамаларының синтезделуін көрсетеді. Бірақ оннан жоғары циклдарда токтың төмендеуі айтарлықтай төмендейді, сондықтан циклдар санын көбейтудің мағынасы жоқ, бұл полимерлі қаптама қалыңдығының жоғарылауына және сәйкесінше синтезделген жабынның металл бетіне адгезияның төмендеуіне әкелуі мүмкін.

3.2.2 Жұмсақ болат бетіндегі полимерлі (Ppy және POA) және сополимерлі (PANI-POA, PPy-POA) қаптамалардың морфологиялық қасиеттерін зерттеу

Болат үлгілерінің бетін талдау үшін келесі әдістер қолданылды: ретген-дифракция, рентген-спектрлік әдістер және сканерлеуші электронды микроскопия әдісі. Рентгендік-дифракциялық талдау хемосорбциялық және полимерлі қаптамалардың фазалық (минералды) құрамына сапалық және сандық талдау жүргізуге және олардың әртүрлі құрылымдық сипаттамаларын анықтауға мүмкіндік береді. Рентген-спектрлік талдау материалдардың күрделі химиялық құрамын және жабындардың қалыңдығын анықтауға арналған. Сканерлеуші электронды микроскопия кеңістіктік ажыратымдылығы жоғары (0,4 нанометрге дейін) металл бетінде хемосорбциялық және полимерлі қаптамалардың микросуреттерін алуға мүмкіндік береді. 26-суретте СТ3 маркалы болат электродының микросуреттері көрсетілген.

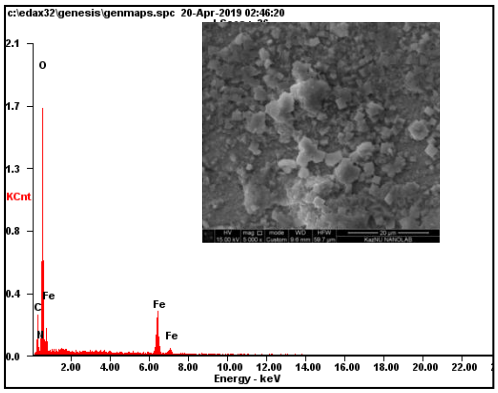


Элемент	ω, %
C	4,45
Si	0,65
Fe	94,90

Сурет 29. СТ3 маркалы болат бетінің микросуреті және оның рентген-спектралды талдау

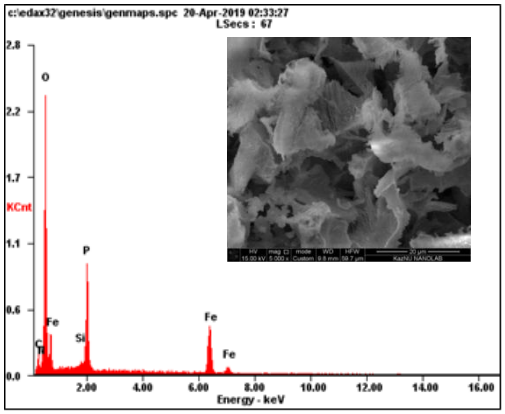
Қымыздық қышқылында синтезделген қаптамалар үшін (27-сурет, а) әртүрлі мөлшердегі кристалдардың пайда болуымен байланысты сополимерлі қаптамалардың кедір-бұдырлығы байқалады. Беткі қабаттың элементтік құрамы сополимерленгеннен кейін өзгереді. SEM микросуреттері (27-сурет, б) фосфор қышқылды ортада синтезделген сополимерлі жабынмен қапталған үлгілердің бетін талдау темірдің фосфор қышқылымен әрекеттесуі нәтижесінде біркелкі емес пассивті жабынның пайда болуын көрсетеді. Осы ортада синтезделген полимерлі жабындарда фосфордың болуы фосфор аниондарының полимер тізбегіне қосылуын растайды.

(30-сурет, в) микросуреттерден болат бетінде тығыз, біркелкі қаптама пайда болатынын көруге болады. Рентген спектральды O, C, N сияқты элементтердің қышқылдар қоспасында алынған полимерлі жабынның болуын көрсетті, олардың мөлшері ортофосфор қышқылында синтезделген қаптамалармен салыстырғанда әлдеқайда жоғары. Айта кету керек, пассивті қабаттың морфологиялық қасиеттері синтезделген полимерлі жабынның сапасын анықтайды.



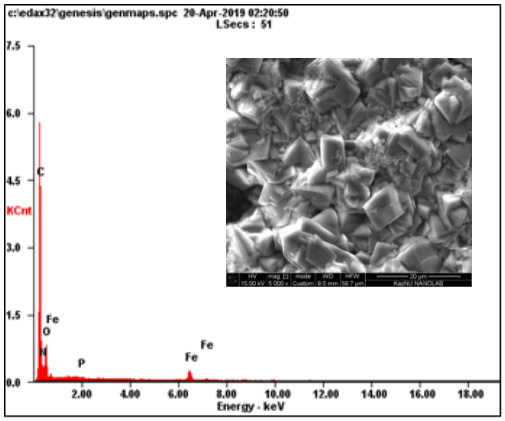
Элемент	ω, %
C	16,80
N	2,99
O	42,88
Fe	37,33

а)



Элемент	ω, %
C	10,52
N	4,73
O	39,10
Si	0,45
P	11,38
Fe	33,82

б)

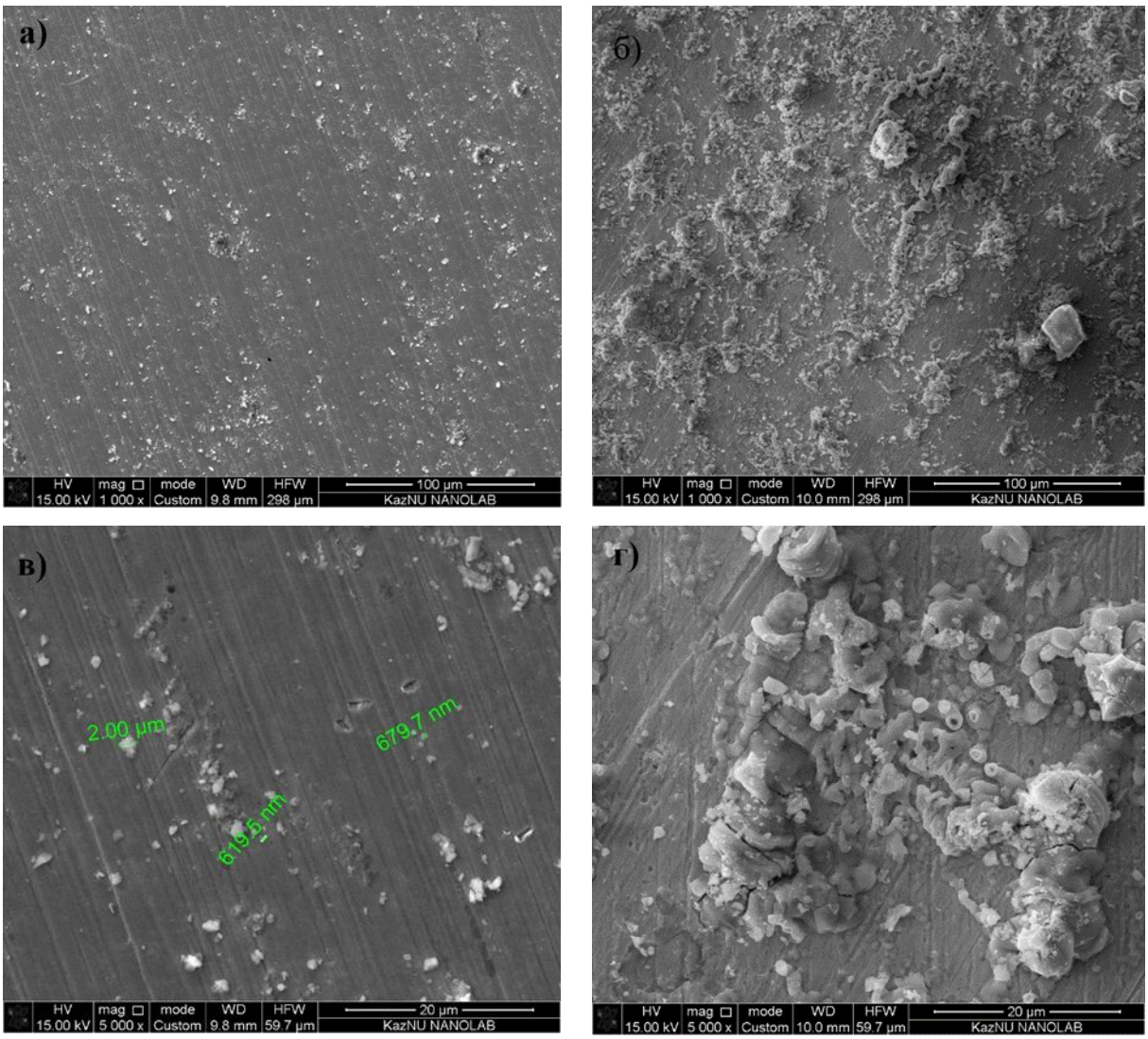


Элемент	ω, %
C	65,71
N	11,85
O	12,85
P	0,14
Fe	9,45

в)

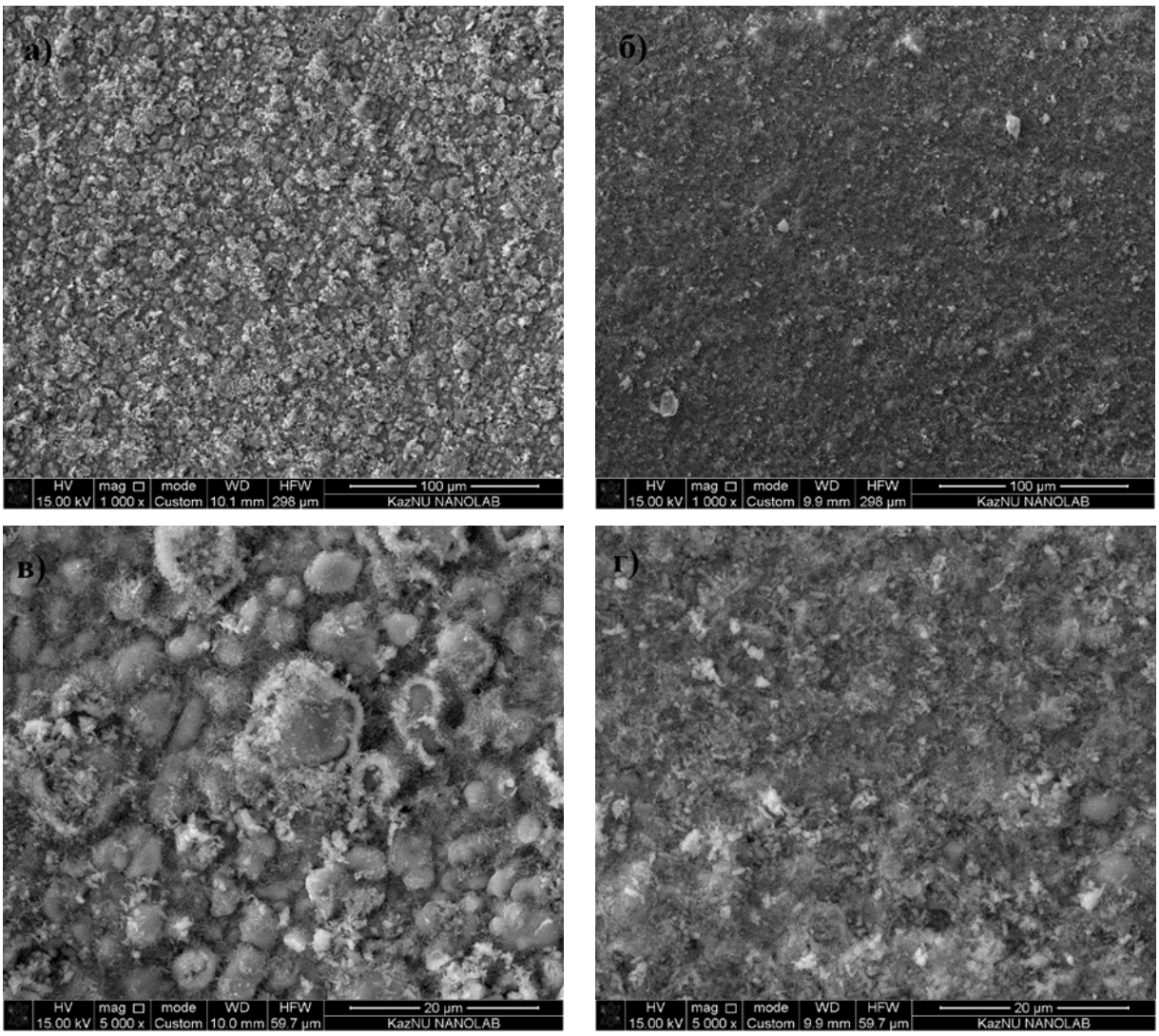
Сурет 30. Болат бетінде әртүрлі ерітінділеден а) $H_2C_2O_4$, б) H_3PO_4, в) $H_2C_2O_4$+H_3PO_4 синтезделген сополимерлі поли(анилин-о-анизидин) қаптамалардың микросуреттері және рентгенспектральді талдау нәтижелері

СТ3 маркалы болат бетінің морфологиясы SEM арқылы 3,5% NaCl ерітіндісінде коррозияға дейін және кейін зерттелді (сурет 31).



Сурет 31. Болат электродының 3,5% NaCl ерітісінде коррозияға дейін (а, в) және кейін (б, г) SEM микросуреттері

SEM нәтижелерінен (31-сурет б және г) екі валентті темірдің электролит компоненттерімен өзара әрекеттесу өнімдері түзілуін көруге болады. Әрі қарай қымыздық қышқылының ерітінділерінде болат үлгілері бетінде электрхимиялық полимерлеу жүргізілді. 31 (а, в) суреттен көріп отырғанымыздай, электродтың бетін толығымен жабатын болат бетінде тығыз сополимерлі PPy-POA қаптамасы пайда болады. 31 (в) суретте қаптамамалардың үлкен кластерлері және өсу орталықтары байқалады, ол сополимерлі қаптамалардың нуклеация механизмімен және бетінің кеуектілігімен байланысты.

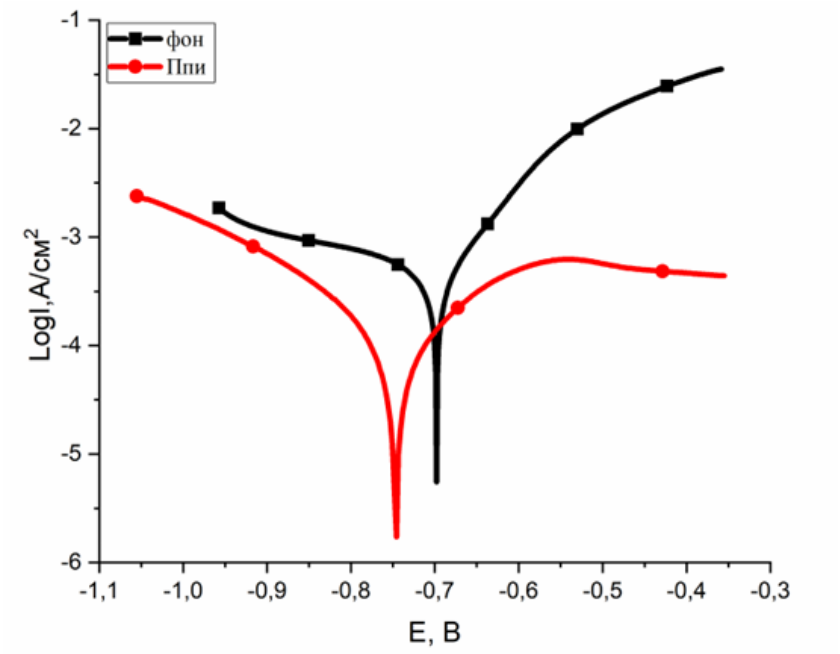


Сурет 32. Поли(пиррол-о-анизидин) сополимермен қапталған болат электродының 3,5% NaCl ерітісінде коррозияға дейін (а, в) және кейін (б, г) SEM микросуреттері

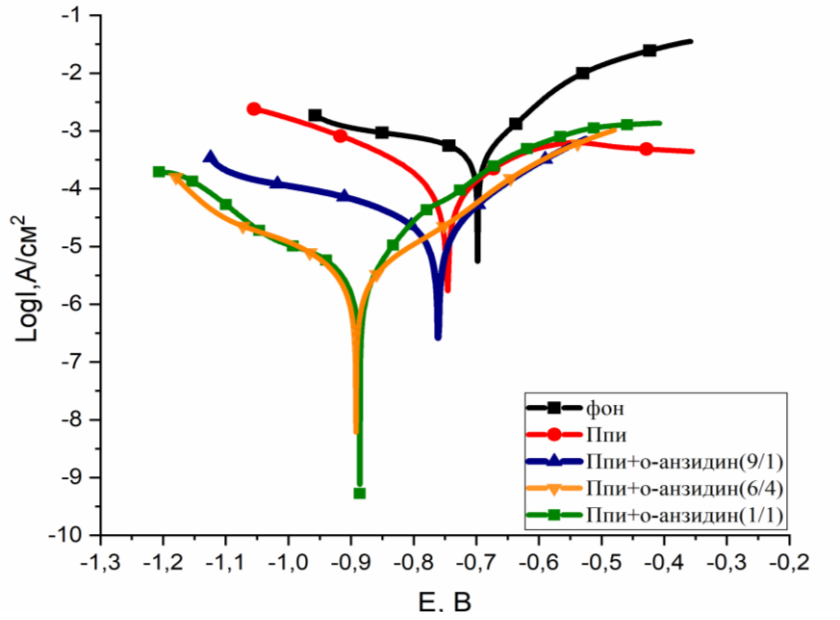
Сополимерлі PPy-POA жабынмен қапталған үлгілер хлоридті коррозиялық ортаға ұшырады. Бір сағаттық экспозицияға қарамастан, агрессивті ортада алынған жабындар (32 б, г сурет) тығыз құрылымға ие болды.

3.2.3 Жұмсақ болат бетіндегі полимерлі (Ppy және POA) және сополимерлі PANI-POA, PPy-POA) қаптамалардың антикоррозиялық қасиеттерін зерттеу

Синтезделген полипирролды және поли(пиррол-о-аниздин) полимерлі, сополимерлі қаптамалардың қорғаныстық қасиеттін анықтау үшін 3,5% натрий хлориді ерітіндісінде сызықты поляризациялық қисықтар алынды (Сурет 33).



а)



б)

Сурет 33. Болат бетіндегі Ppy және Ppy/OA қаптамаларының 3,5% NaCl ерітіндісіндегі сызықты вольтамперограммалары

Поляризациялық кедергіні есептеу үшін ток тығыздығы мен потенциал арасындағы сызықтық байланыс байқалатын төмен кернеу аймағы қолданылады. Батлер-Фольмер теңдеуі негізінде (7)

$$i = i_{corr}\left(e^{\frac{2.303\eta}{b_a}} - e^{\frac{2.303\eta}{b_c}}\right) \quad (7)$$

ерітіндідегі электродтың коррозия жылдамдығы және жүйенің қорғаныш эффектісі есептелді (кесте 11). Келесі формула бойынша қаптаманың қорғаныш эффектісінің шамалары анықталды.

$$Z, \% = \frac{I_{\text{кор}} - I_{\text{пп}}}{I_{\text{кор}}} \cdot 100\% \qquad (8)$$

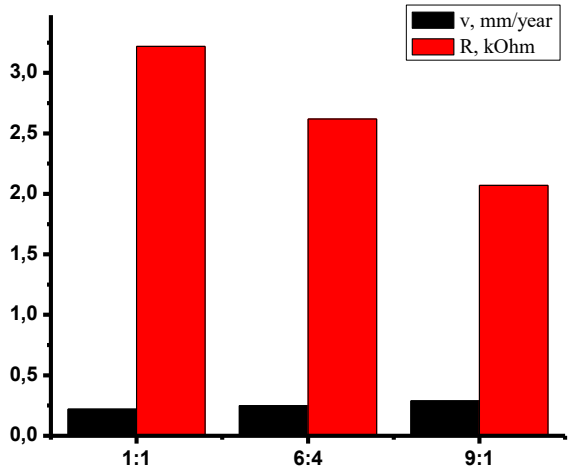
мұнда $I_{\text{пп}}$ және $I_{\text{кор}}$ ток тығыздығы шàмалары, сәйкесінше полимерлі қаптамамен және қаптамасыз.

Кесте 11 – 3,5% NaCl ерітіндісіндегі сополимерлі қаптамалардың сызықты вольтамперометрия әдісімен есептелген кинетикалық параметрлер шамалары

Мономерлер қатынасы (Ppy/POA)	j, μA/см^2	υ, мм/жыл	R, kOм	Z, %
1:1	11,58	0,220	3,22	71,10
6:4	18,93	0,249	2,62	52,75
9:1	24,87	0,289	2,07	37, 92
blank	40,06	0,466	0,23	-

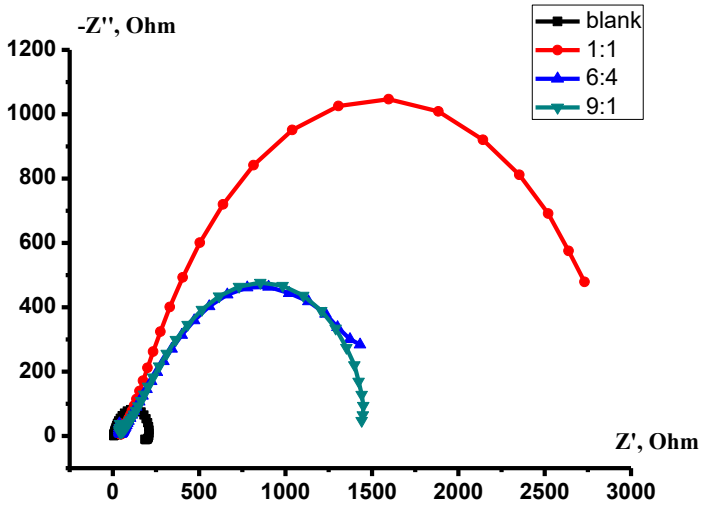
34-суреттен ерітіндідегі мономерлердің концентрациясының өзгеруімен коррозия потенциалының анодтық аймаққа ауысуы және коррозия токтарының төмендеуі байқалады. Бұл ерітіндідегі пиррол концентрациясының жоғарылауымен сополимер қаптамасының қорғаныш қасиеттері төмендейтінін көрсетеді.

Әр түрлі ерітінділердегі коррозия жылдамдығы мен жүйенің кедергі мәндерін салыстыру жүргізілді. 34-суреттен көріп отырғанымыздай, 1:1 мономер концентрациясының қатынасы бар ерітіндіде коррозия жылдамдығы ең төмен, бұл өз кезегінде максималды кедергіге сәйкес келеді. Бұл мономердің 1:1 қатынасы ең жақсы қорғау эффектісін көрсетеді.



Сурет 34. Мономердің әртүрлі қатынастарында синтезделген Ppy/POA сополимерлі қаптамалардың ν және R мәндерін салыстыру диаграммасы

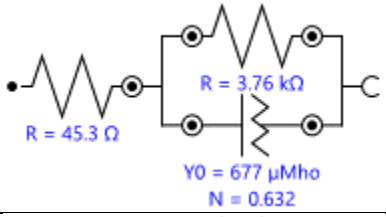
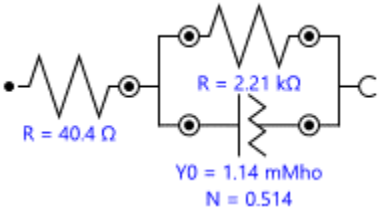
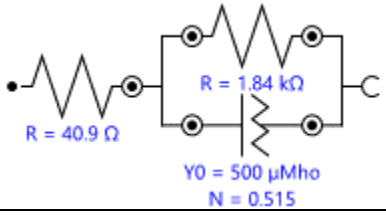
Сызықтық вольтамперометрия нәтижелерін растау үшін электрхимиялық импеданс спектроскопия әдісін қолдандық. Найквист қисықтары алынды (35-сурет).

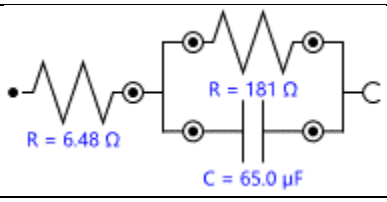


Сурет 35. Мономердің әртүрлі қатынастарында синтезделген Ppy/POA сополимерлі қаптамалардың Найквист қисықтары

Импеданс өлшемдерінің нәтижелерінен (36 - сурет) 100 кГц-0,1 Гц жиіліктер аймағында беттік фазаның пайда болуы байқалады. Теориялық тәуелділікті алу үшін электрод бетіндегі процестерді сипаттайтын электрохимиялық эквивалентті схема жасалды (12-кесте).

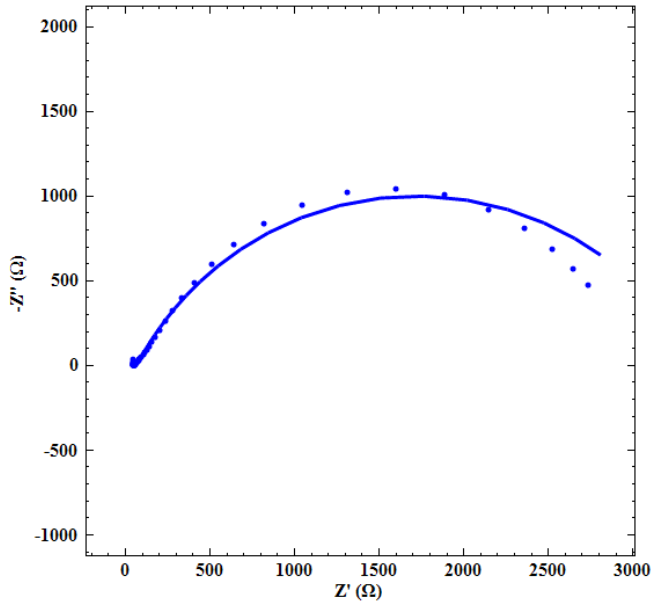
Кесте 12. Мономердің әртүрлі қатынастарында синтезделген Ppy/POA сополимерлі қаптамалардың эквивалентті электрлік сызбалары және осы сызбалар бойынша есептелген электрхимиялық ұяшық параметрлерінің шамалары

1:1	
6:4	
9:1	

Үлгі	

Барлық жағдайлардағы кедергінің жоғарғы мәндері, болат электроды бетінде сополимерлі қаптама түзілу арқылы коррозияның тежелуін дәлелдейді.

Электрлік элементтердің белгілі бір комбинациясынан (кедергі, сыйымдылық және т.б.) құрастырылған теориялық зерттелген ұяшық пен годографтың қисығын талдау, теориялық және тәжірибелік қисықтардың өзара сәйкестігін және электрхимиялық тізбектің дұрыс таңдалынғанын дәлелдейді (37-сурет).



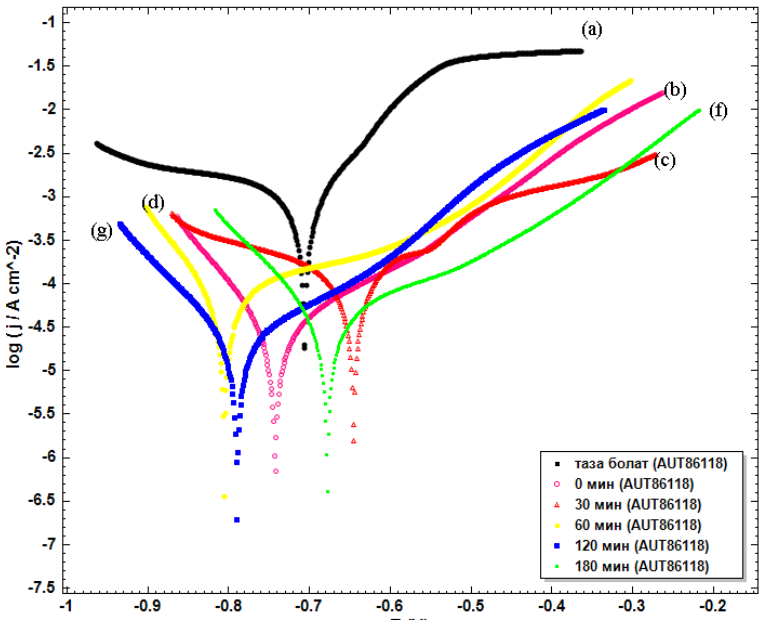
Сурет 37. Таңдалған эквивалентті электрхимиялық сызба бойынша Найквистің теориялық және эксперименттік қисығы, 0.3 М $H_2C_2O_4$ + 0.05 М Ppy + 0.05 М о-анизидин

13 кестеде екі әдіспен алынған нәтижелер көрсетілген. Олар бір-біріне сәйкес келеді, бұл алынған полимерлі жабындарды жұмсақ болатты коррозиядан қорғау үшін әлеуетті материал ретінде пайдалануға болатындығын дәлелдейді.

Кесте – 13. Сызықты вольтамперометрия және импедансты спектроскопия әдістерімен есептелген R шамаларының мәндерін салыстыру

	R, кОм			
	blank	1:1	6:4	9:1
LSV	0,23	3,22	2,62	2,07
EIS	0,20	3,80	2,25	1,90

Қымыздық қышқылы ерітіндісінен синтезделген поли(анилин-о-анизидин) қаптамаларының әртүрлі ұстау уақыттарында 3,5 % NaCl модельді ерітіндісінде логарифдік формада поляризациялық қисықтар (сурет 38) алынды.



Сурет 38. Қымыздық қышқылынан синтезделген (PANI+POA) сополимерлі қаптамаларының әртүрлі ұстау уақыттарындағы поляризациялық қисықтары

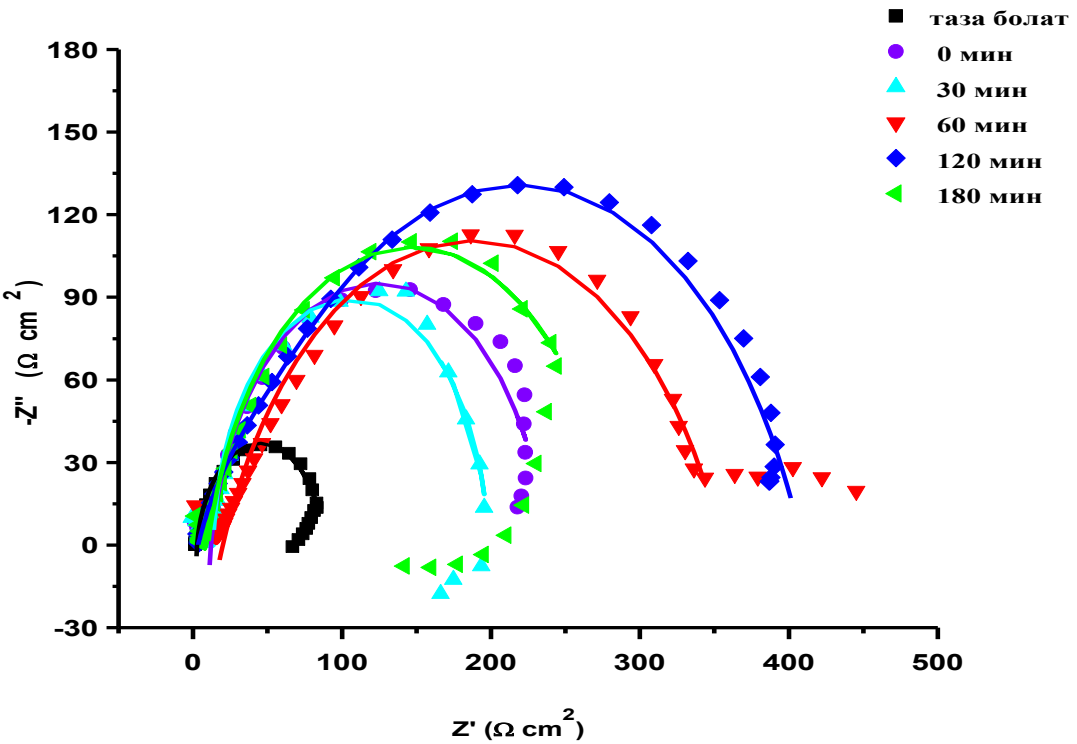
Алынған поляризациялық қисықтардан, таза болатпен салыстырғанда сополимермен қапталған болат электродының ток тығыздығының мәні азаятындығын көруге болады. Сополимерлі жабынмен қапталған үлгілердің i_{corr} мәні азаюы, электрод бетінде эффекті тосқауыл қабатының болуын растайды, ол өз кезегінде электролиттің қаптама/ металл шекарасына өтуіне кедергі келтіреді. Сәйкесінше, қаптамасы бар үлгілер үшін коррозия жылдамдығының мәндері (V, мм/жыл) аз. Жұмсақ болат коррозияға тез ұшырайды және хлорид иондарының қатысуымен тотығу жылдамдығы бірнеше есе артады.

Кесте 14 – Қымыздық қышқылынан синтезделген PANI+POA сополимерлі қаптамаларының әртүрлі ұстау уақыттарындағы кинетикалық параметрлері

t, мин	i_{corr} *10^{-3} (А/см²)	V_{Corr}, (мм/жыл)	R, кОм×см^2	Z, %
Ст3	7,03	81,72	0,22	-
0	0,98	0,27	6,76	86,00
30	1,49	3,33	2,16	78,75
60	1,56	1,08	2,91	77,68
120	1,21	0,21	8,46	82,73
180	1,37	0,36	5,71	80,55

Болат беті біртіндеп металдың жемірілуімен коррозияға ұшырайды. Сополимердің тотықсызданууы металл бетін агрессивті ортадан бөлетін тығыз тосқауыл қабатын түзу арқылы болат субстраттың тотығуынан тиімді қорғауды қамтамасыз етеді. Коррозияға қарсы қорғаныс механизмі экспозиция уақытына байланысты өзгеретінін атап өткен жөн. 30-60 мин уақыт аралығындағы қаптамалардың кедергісі өте жақын. Уақыт өте келе ақаулар мен тесіктер пайда болады, олар электролиттің өтуі үшін жол жасайды. Бұл жағдайда қаптама астында гальваникалық элемент пайда болады және қаптама/металл интерфейсінде зарядты тасымалдау реакциясы жүреді. Бұл қаптама астындағы коррозияның таралуына әкеледі. Осы себептен әртүрлі уақыт экспозициясында сополимердің коррозияға қарсы қасиеттерін кезең-кезеңімен бағалау өте маңызды. 3,5% NaCl ерітіндісіндегі экспозиция уақыты артқан сайын қорғаныш эффектісінің мәні азаюы тиіс, бірақ біздің жағдайда реттілік байқалмайды. Дәлірек айтсақ, 30 минут z = 78,75%, 60 минут Z = 77,68 %, 180 минут z = 80,55%. Қаптамалардың болуы коррозия потенциалын катодтық аймаққа ығыстырады. Сополимерлі (анилин-о-анизидин) қаптамалар жұмсақ болаттың бетінде катодты коррозияның пайда болуына жол бермейді.

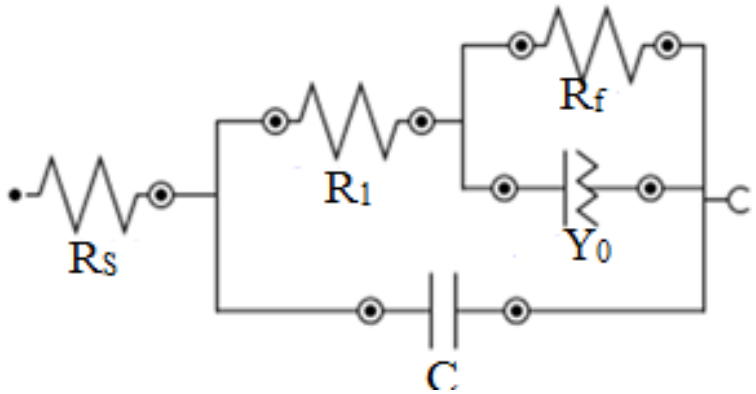
Қымыздық қышқылының ерітіндісінен синтезделген сополимерлі поли(анилин-о-анизидин) қаптамасының агрессивті ортаға төзімділігі мен қорғаныш қабілетін анықтау мақсатында электрхимиялық импеданс спектроскопия әдісін қолдана отырып 3,5% NaCl ерітіндісінде әртүрлі экспозиция уақытында Найквист қисықтары алынды (39-сурет) [114].



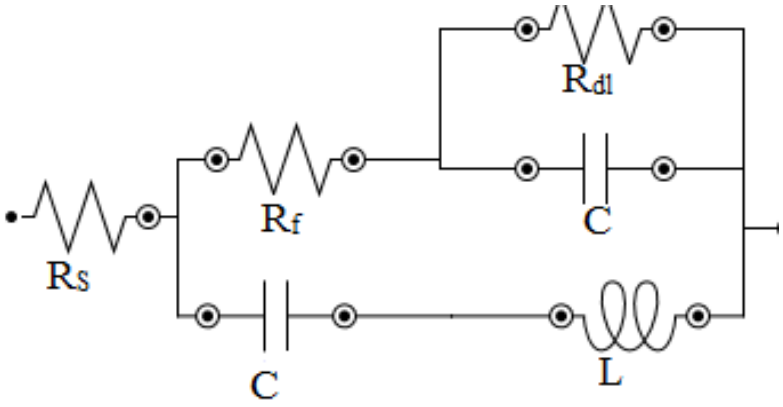
Сурет 39. Қымыздық қышқылынан синтезделген PANI+POA сополимерлі қаптамаларының әртүрлі ұстау уақыттарындағы Найквист қисықтары

39-суреттен электрод беті полимерлі жабынмен қапталған жағдайда кедергі шамасы өсетінін көруге болады. Сонымен қатар, агрессивті ортадағы экспозиция уақыты мен кедергі арасында нақты корреляция жоқ.

Тәжірибеде алынған Найквист қисықтарын теориялық қисықтармен салыстыру арқылы эквивалентті электр тізбегі құрастырылды (40-сурет).



а)



б)

мұнда: R_0 – электролит кедергісі, R_{dl} – ҚЭҚ кедергісі, R_f қаптама кедергісі, С– ҚЭҚ сыйымдылығы, L – индуктивтілік

Сурет 40 - 3,5 % NaCl ерітіндісіне батырылған таза болат (а) және сополимерлі қаптамен қапталған (б) электродтары үшін эквивалентті электрлік сызбалар

Эквивалентті электрлік сызбалар негізінде жүйенің негізгі құраушыларының шамалары есептелді (кесте 15).

Кесте 15 – Таңдалған электрхимиялық электрлік сызбалар негізінде есептелген параметрлер

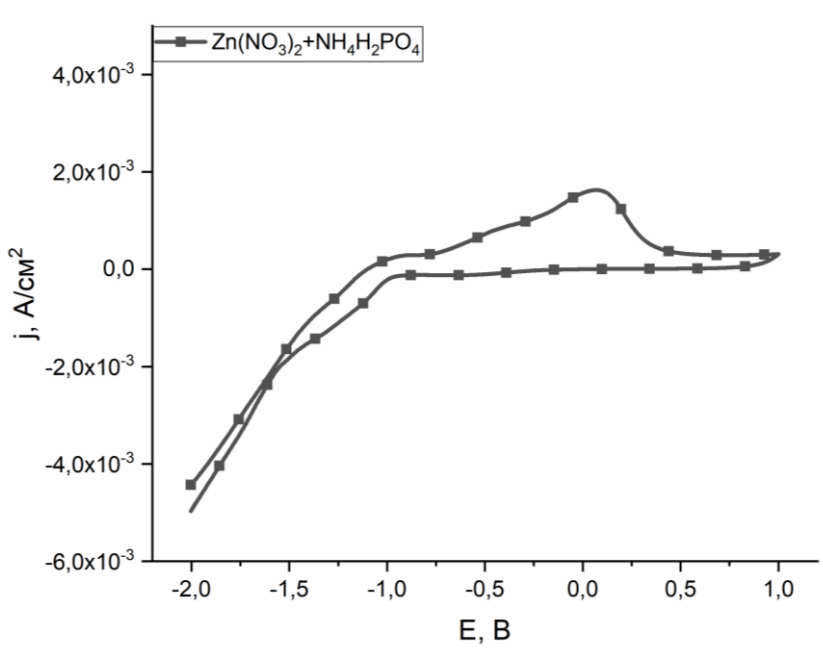
	C, F	$R_{f,}$ кОм	Rs, кОм	N	Z,%
Таза болат	$2,40*10^{-4}$	0,68	0,022	0.998	-
0 мин	367,91	1,80	96,082	0,998	76,05
30 мин	640,79	1,47	109,900	0,999	53,60
60 мин	73,51	2,68	160,121	0,995	74,55
120 мин	102,09	3,24	68,380	0,995	78,95
180 мин	162,91	2,18	79,900	0,997	68,72

Хлоридті ортада ұстау уақыты артуымен қорғаныштық эффект арасында корреляция жоқ екенін байқауға болады. Ол сополимерлі қаптама бетінде коррозия өнімдері түзілуімен түсіндіріледі.

3.3 СТ3 маркалы болат бетінде полимерлі, нанокомпозитті қаптамалардың электрхимиялық синтезі

Полимерлі қаптамалардың коррозиялық қасиеттерін арттыру үшін және ионалмасу үдерістерін бәсеңдету үшін олардың бетіндегі кеуектерді бітеу қажет. Сондықтан, осы мәселелерді шешу үшін негізгі мономердің басқа мономерлермен сополимерленуі, кезең-кезеңмен қапталуы, органикалық және бейорганикалық толтырғыштар (композиттік қаптама) қолданылады.

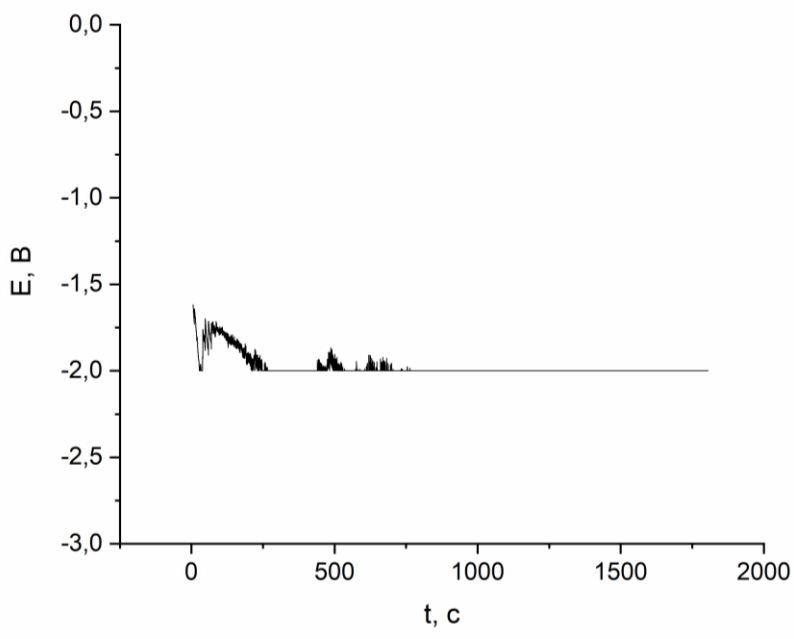
3.3.1 СТ3 маркалы болат бетінде Ppy-Zn-фосфатты нанокомпозитердің синтезі, морфологиясы және синтезделген қаптамалардың антикоррозиялық қасиеттері Композиттік қаптамалар шеңберін кеңейту мақсатында болатқа Ppy-Zn-фосфатты жабынының электосинтезі жүргізілді. Полипиррол-Zn-фосфатты нанокомпозиттер, құрамында $Zn(NO_3)_2$ + және $NH_4H_2PO_4$ бар электролиттен сополимерді бірге тұндыру арқылы алынды. Мырыш-фосфат субстратының тұндыру механизмін және оңтайлы синтез параметрлерін анықтау үшін циклдік вольтамперометрия әдісімен өлшеулер жүргізілді (41-сурет).



Сурет 41. Жұмсақ болат бетінде Zn-фосфатты нанокомпозиттің циклді вольтамперометрия әдісімен синтезі

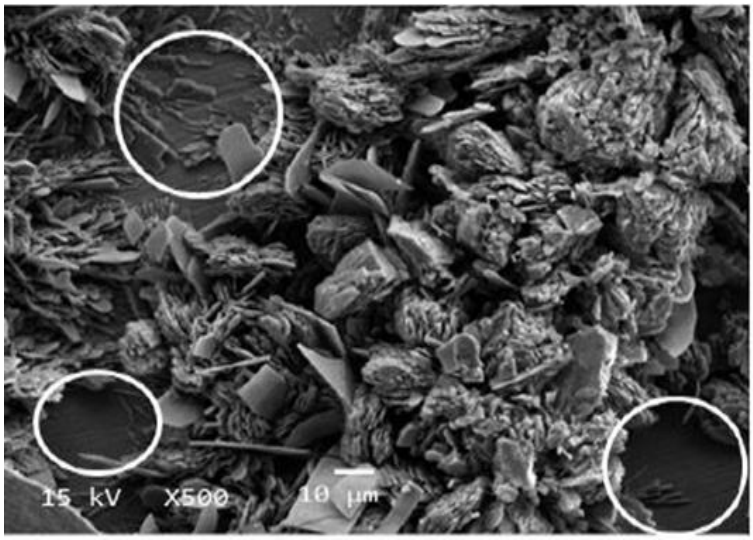
Алынған вольтамперограммадан -0,950 В потенциалында катод тогының жоғарылауы көрінеді, бұл нитрат иондарының тотықсыздануымен байланысты болуы мүмкін [115]. Кері бағытта -0,75 және +0,25 мВ потенциалдар аймағында анодтық шың байқалады, бұл болат беті электролит әсеріне ұшырағандықтан болуы мүмкін [116]. Оның қарқындылығы мырыш фосфатының кеуектілігіне байланысты. Кеуектіліктің бұл шыңы болаттың тотығуы және кешенді қосылыстың пайда болуының нәтижесі деп саналады. Кейінгі сканерлеу циклдары кезінде бұл шыңның жоғалуы болат бетінде алғашқы мырыш фосфат кристалдарының пайда болуымен түсіндірілуі мүмкін және мырыш-фосфат қаптамаларының коррозияға қарсы қорғаныс әсерінің көрсеткіші болып табылады. Мырыш фосфатының өсу механизмін келесідей жалпылауға болады: қолайлы потенциалда катодтық аймақта нитрат иондарының тотықсыздануы жүреді, ол pH жоғарылауына әкеледі, ал ол өз кезегінде Zn^{2+} және PO_4^{3-} иондарының шамадан тыс қанығуын тудырады. Әрі қарай, бұл иондар бір-бірімен әрекеттесіп жұмысшы болат электродының бетінде $Zn_3(PO_4)_2$ түзеді.

Мырыш фосфатының қаптамасын синтездеу үшін 30 минут бойы гальваностатикалық режимде хронопотенциометрия әдісі қолданылды (42-сурет). Хронопотенциометрия қисығында 1,5-2 В потенциалдар аймағындағы бастапқы учаскеде нитрат иондарының тотықсыздануы, содан кейін катодтық аймақ мырыш және фосфат иондарымен қаныққан кезінде потенциал тұрақтанып, қалған уақыт ішінде мырыш фосфатының тұнуы жүретінін көруге болады. Мырыш фосфаты диэлектригінің электрөткізгіштігі қаптаманың жоғары кеуектілігімен және осыған байланысты электролит иондарының жоғары өткізгіштігімен түсіндіріледі.



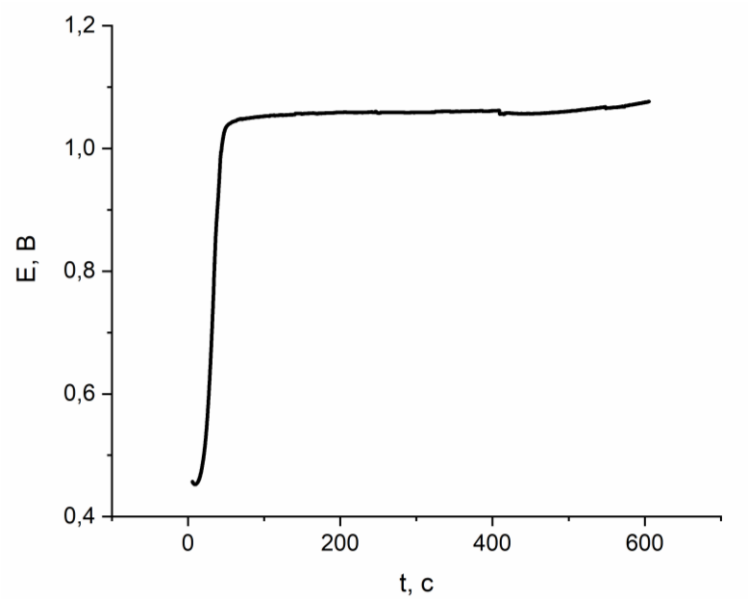
Сурет 42. Болат бетінде мырыш фосфатты композиттің тұну хронопотенциограммасы

Қаптамалардың морфологиясын зерттеу үшін SEM әдісімен микросуреттер алынды. Беттің микросуретінен көрініп тұрғанымыздай (43-сурет) мырыш фосфатының жабындарының құрылымы кеуекті және біртекті емес екендігін көреміз.



Сурет 43. Жұмсақ болат бетіне синтезделген цинк-фосфатты қаптаманың SEM микросуреттері

Мырыш фосфатты субстратқа полипиррол қаптамасы 5 минут ішінде 0,5 М Ру + 0,1 М $KNaC_4H_4O6$ ерітіндісінен хронопотенциометрия әдісімен тұндырылды (40-сурет).

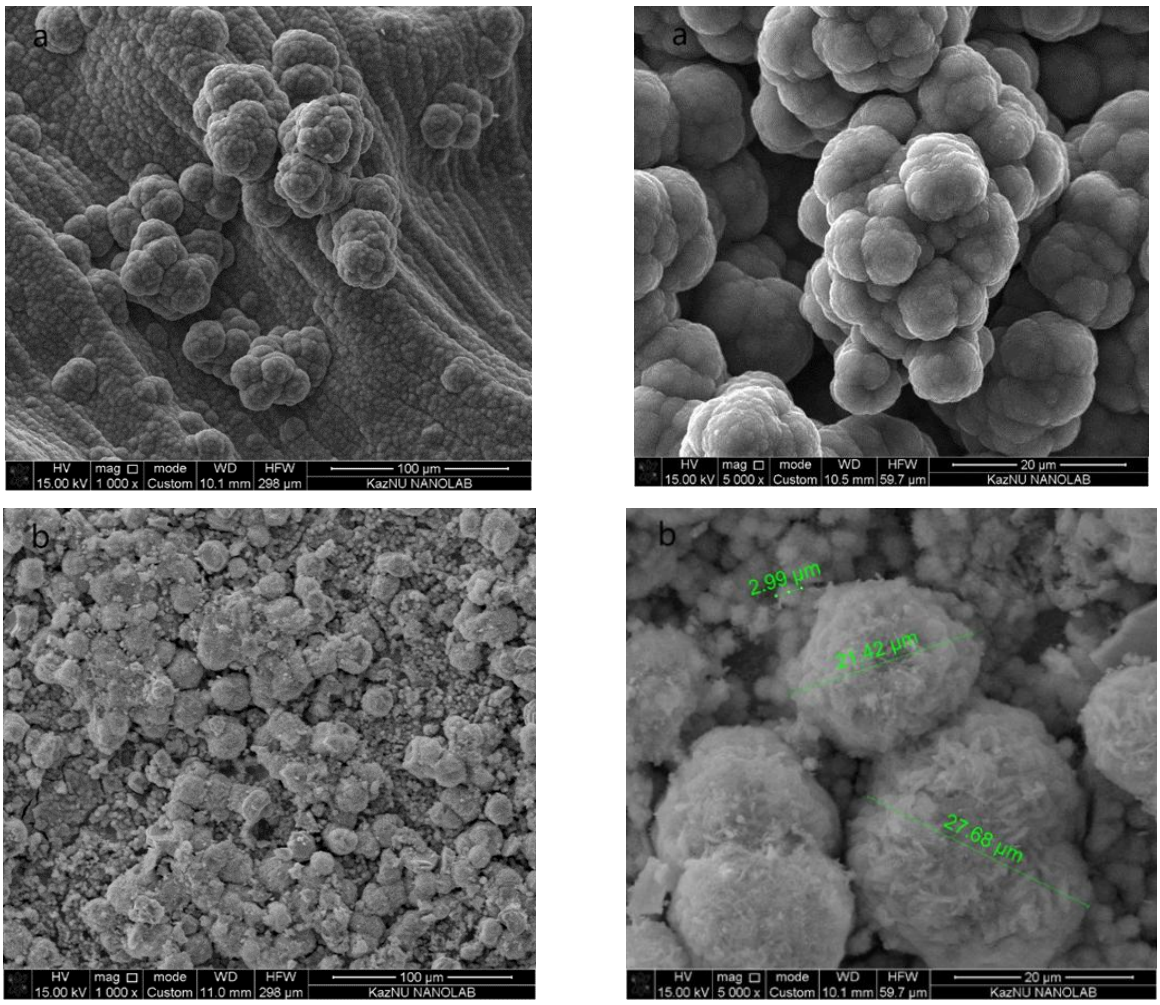


Сурет 44. Мырыш фосфат бетіне пирролдың электрсинтезінің хронопотенциограммасы

Пирролдың тотығу хронопотенциометрия қисығының бастапқы учаскісінде (5-10 секунд) бетте пирролдың фазалық түзілуі және олардың одан әрі тотығуы тұрақты +1,05 В потенциалында тізбектің өсуімен жүреді, бұл пирролдың қайтымсыз тотығу потенциалына және пирролдың полимерленуіне сәйкес келеді. Пирролдың тотығу хронопотенциограммасы жұптасып тотығу механизміне сәйкес келеді.

Электросинтезделген композиттік мырыш-фосфат полипиррол қаптамасы бетінің морфологиясын талдау үшін агрессивті орта ретінде 3,5% NaCl ерітіндісі таңдалды. Композиттік қаптама микросуреттері коррозиялық ерітіндіге батырылғанға дейін және одан кейін алынды (45 а және б-сурет). Агрессивті ортада болғаннан кейін болат беті коррозияға ұшырады, оның өнімдерін микросуреттерден көруге болады.

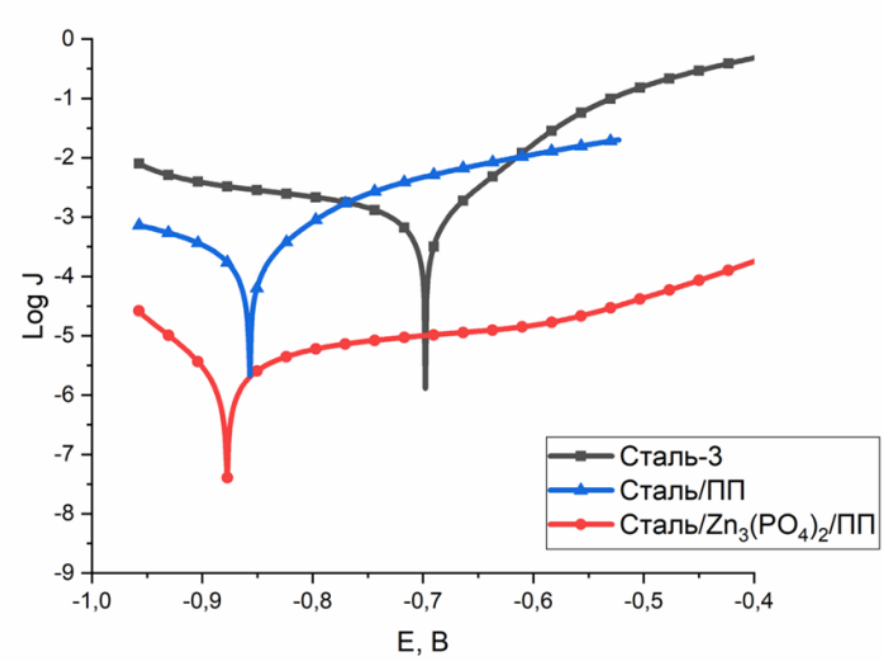
Композиттік мырыш-фосфат полипиррол қаптамасының микросуреттерінен мырыш фосфатының бетінде тығыз жабынның пайда болуын көрсетеді. Ол өз кезегінде бастапқы мырыш-фосфат субстратының бетіне пирролды тұндыру, сол беттегі ақауларды жоятындығын дәлелдейді.



Сурет 45. Құрамында хлориді бар ортада коррозияға дейін (a) және (b) кейін полимерлі мырыш-фосфат қаптамасы бар жұмсақ болат үлгілері бетінің микросуреттері

Агрессивті ортада 2 сағаттық экспозициядан кейін (45-сурет, b) композиттік жабынмен қапталған болат үлгілерінің бетіндегі дән мөлшерінің өзгеруі байқалады, олар шамамен 20 мкм құрайды. Дегенмен, қаптама беті тығыз, біркелкі құрылымды сақтайды.

Электрсинтезделген полипиррол және композиттік қаптамалардың антикоррозиялық қасиеттерін есептеу үшін құрамында хлориді бар модельдік коррозиялық ортада логарифдік формадағы поляризациялық қисықтар алынды (46-сурет).



Сурет 46. Хлорид құрамды ортада таза болат (1), полипиррол қапталған (2) және цинк фосфатты бетпен модифицирленген (3) электродтарының поляризациялық қисықтары

Мырыш фосфаты мен полипиррол қабаттарынан тұратын композиттік қаптама ток тығыздығы шамасының мәні полипирролмен салыстырғанда айтарлықтай төмендейді. Коррозия тогының тығыздығына келетін болсақ, болат бетінде композиттік қаптаманың болуы агрессивті иондарға қарсы тосқауыл ретінде әрекет ете отырып, металдың еруін іс жүзінде толықтай тоқтатады. Мырыш-фосфат қаптамалары әдетте кеуекті болып табылады, бұл полипирролдың электрод бетіне жоғары адгезиясына, сонымен қатар, кеуектілік электролиттің диффузиясына ықпал етеді, нәтижесінде коррозияға ұшырайды. Композиттік қаптамалар жұмсақ болат бетін толықтай жабады, бұл коррозия жылдамдығының төмендеуіне әкеледі.

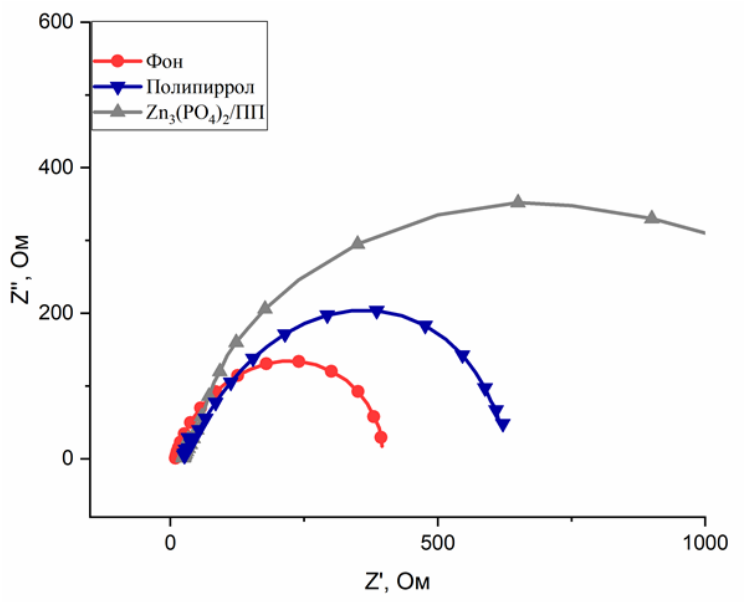
16-кестеде синтезделген қаптамалардың ток тығыздығы, коррозия жылдамдығы, қорғаныш эффектісі шамалары көрсетілген.

Кесте 16 – таза болат, полипиррол қапталған және цинк фосфатты бетпен модифицирленген электродтарының кинетикалық параметрлері

Үлгілер	$J_{корр.}$ мкА/см^2	$V_{кор}$, мм/жыл	Z, %
Сталь	144,50	2,610	-
Сталь/ПП	21,76	0,420	84,94
Сталь/$Zn_3(PO_4)_2$/ПП	3,57	0,041	97,52

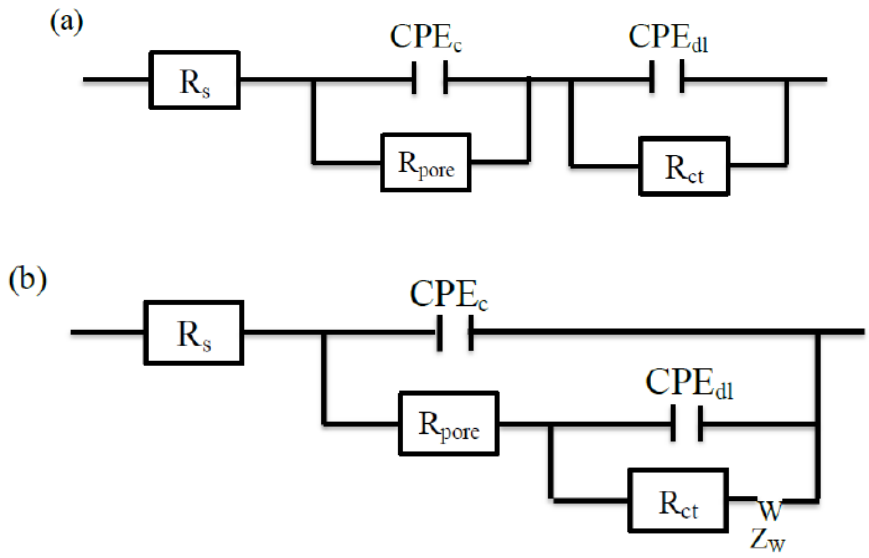
Болат бетінде ПП қаптамасының болуы коррозия токтарының мәндерін 7 есе азайтты және бұл жабынның қорғаныс әсері 84,94% құрады. Мырыш-фосфат субстраты мен полипирролдан тұратын композиттік жабын коррозия токтарын едәуір төмендетіп, 97,52% жоғары қорғаныс әсерін көрсетті.

Электрсинтезделген полимерлі және нанокомпозиттік қорғау механизмін анықтау үшінүшін электрхимиялық импедансты спекттроскопиялық талдау жүргізілді. Әр түрлі жабындардың Найквист диаграммалары 47-суретте көрсетілген. Ең алдымен, Найквист қисықтары жоғары жиілік аймағындағы сыйымдылықтың жарты шеңберін білдіреді.



Сурет 47. Хлорид құрамды ортада таза болат (1), полипиррол қапталған (2) және цинк фосфатты бетпен модифицирленген (3) электродтарының поляризациялық қисықтары

48-суретте полимерлі жабынмен қапталған болаттың эквивалентті электрлік сызбалары көрсетілеген: бұл тізбектер поляризациялық кедергі (R_p) қаптама кедергілерінің қосындысы (R_{pore}) и заряд тасымалдау кедеогісі (R_{ct}), CPEc – қаптаманың тұрақты фазалық элементі, CPE_{dl} - қаптама/ерітінді шекарасындағы ҚЭҚ тұрақты фазалық элементі және Z_W Варбург импедансынан тұрады. Ppy қаптамасы жағдайында қарсы иондардың әсерінен болатын төмен жиілікті шашылу осы иондардың Ppy қаптамасынан қозғалысын көрсетеді [117].



Сурет 48. Полипирролды қаптамалардың цинк фосфатты қабатпен (a) және қабатсыз (b) электрлік эквивалентті сызбалар

Жоғары жиіліктегі сыйымдылық ілмегі зарядты тасымалдау механизмін, ал төмен жиілікте көлбеу сызықтың болуы коррозия процесінің диффузиямен басқарылатындығын көрсетеді. Импеданс зерттеулері ЦФ/Рру қаптамаларының коррозиялық қасиеттері әлдеқайда диффузиялық процесс арқылы бақыланатынын растады, сондықтан фосфат пен полипирролды жабындарға қарағанда коррозияға төзімділікті жоғарылатады.

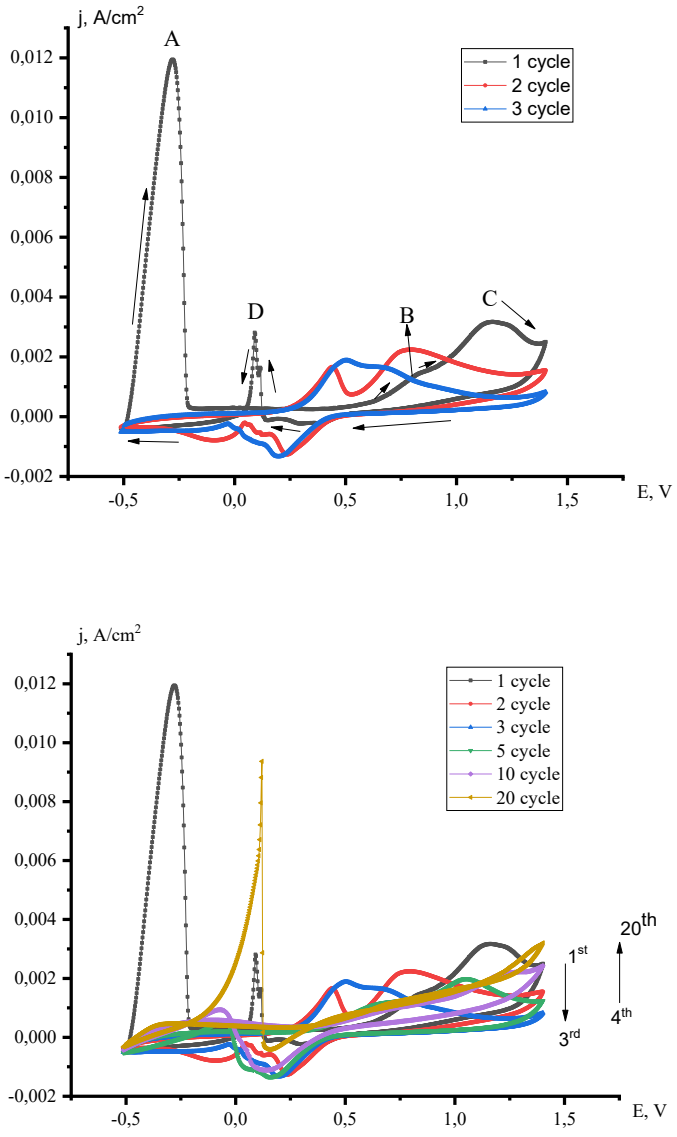
3.3.2 СТ3 маркалы болат бетінде РОА-MoO_4^{2-} нанокомпозитердің синтезі, морфологиясы және синтезделген қаптамалардың антикоррозиялық қасиеттері

Жоғарыда келтірілген мәліметтерге сүйеніп төмен құны, қолжетімділігі және тұрақтылығы сияқты бірқатар артықшылықтары бар орто-позициядағы (ОА) метокси тобы бар анидин мономері анилин тобының туындысы болып табылады. Су ортасында ерігіштігі жоғары болғандықтан, су ерітіндісінен РОА электрохимиялық синтезі улы органикалық еріткіштерді пайдалануды және қалдықтарды жою қажеттілігін болдырмайды. Сонымен қатар, мономердің полимерге ауысуы қарапайым процесс.

Өткізгіш полимерлі қаптамалардың жоғары антикоррозиялық қасиеттеріне қарамастан, олардың кеуектілігі металл/шекара аймағында ион алмасуды тудырады, бұл алынған қаптаманың қорғаныс әсерін айтарлықтай төмендетеді. Полимерлі жабындардың коррозиялық сипаттамаларын жақсарту және ион алмасу үдерістерін бәсеңдету үшін олардың бетіндегі кеуектерді блоктау қажет.

MoO_4^{2-} қатысында РОА полимерленуі кезінде 0,65 В және 1,15 В потенциалдарында тотығу шыңдары байқалады (vs. Ag/AgCl), олар о - анизидиннің тотығу шыңдарына сәйкес келеді (49 а, б суреттері). РОА-MoO_4^{2-}

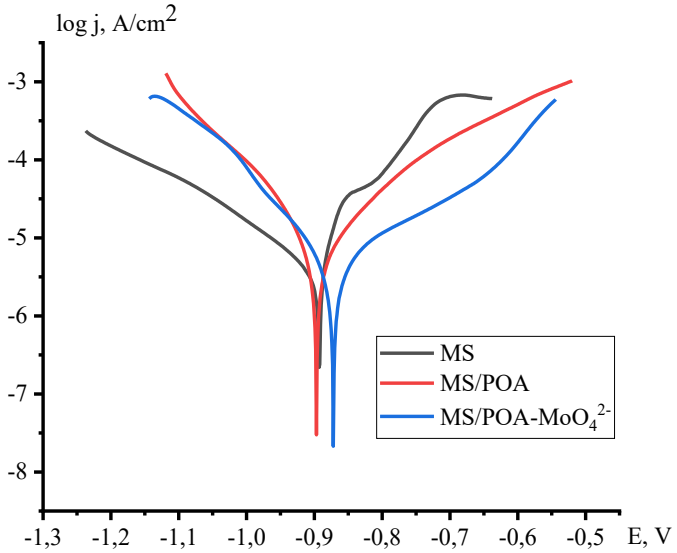
электрополимерленуі жағдайында ток тығыздығы бастапқы сканерлеу циклдары үшін РОА полимерленуіне қарағанда жоғары екенін көруге болады, ол өз кезегінде РОА полмерленуімен салыстырғанда РОА-MoO_4^{2-} қаптамасының тотығу жағдайлары мен өсу қарқындылығының жоғары екенін көрсетеді. Композитті қаптама синтезі жағдайында кері цикл бағытында 0.1 В (vs. Ag/AgCl) потенциалындағы төмен ток тығыздығын көрсетеді, мұны оксалат пен молибдат иондарының параллель тотықсызданумен түсіндіруге болады [118].



Сурет 49. 0.3 М H_2C_2O ерітіндісіндегі а) 1, 2, 3 және б) 1, 2, 3, 5, 10, 20 циклды РОА-MoO_4^{2-} қаптамалардың циклдік вольтамперограммалары

Хлоридті модельді ерітіндіде жұмсақ болаттың коррозиясының кинетикалық параметрлерін анықтау үшін потенциодинамикалық

поляризация әдісі қолданылды. 50 суретте 25 °C температурада 3,5% NaCl ерітіндісіне батырылған кейінгі болат, POA және POA-MoO_4^{2-} қаптамаларының поляризациялық қисықтары көрсетілген. Кинетикалық параметр есептеулері Батлер-Фольмер теңдеулері негізінде жүргізілген және сандық мәндері 17 кестеде келтірілген.



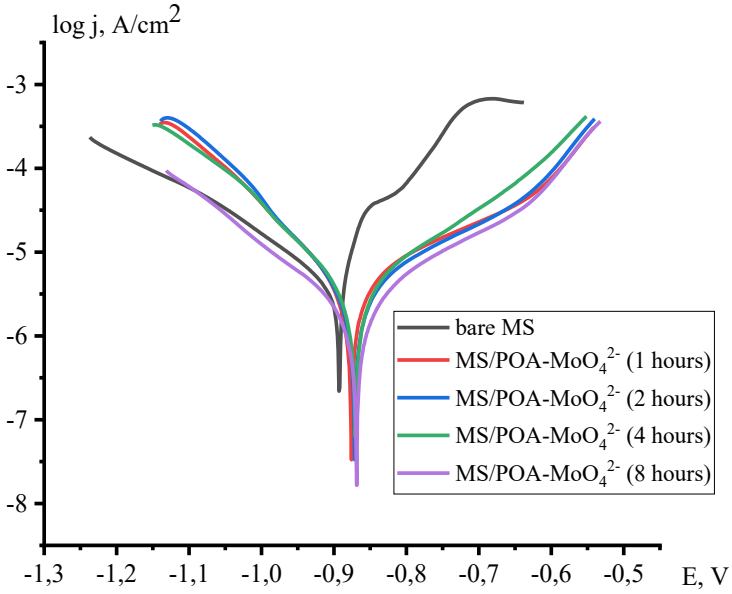
Сурет 50. 3,5 % NaCl ерітіндісіндегі таза MS, MS/POA and POA-MoO_4^{2-} қаптамаларының потенциодинамикалық қисықтары

Кесте 17. 3,5 % NaCl ерітіндісіндегі таза MS, MS/POA and POA-MoO_4^{2-} қаптамаларының кинетикалық параметрлері

	E_{corr}, mB	j, A/cm^2	R, kОм	ν, mm/жыл	Z, %
Таза MS	-893,36	98,92±8,15	2,37±0,05	1,15±0,06	-
MS+POA	-897,22	24,58±1,36	3,17±0,23	0,29±0,02	75,15±7,20
MS+POA+MoO_4^{2-}	-872,09	2,58±0,14	7,23±0,55	0,04±0,001	97,39±8,86

17 кестеден көріп тұрғанымыздай болат бетінде қаптаманың болуы ток тығыздығы i_{corr} мәнінің төмендеуіне және қорғаныш эффектісінің Z, % жоғарылауына әкеледі. Жұмсақ болат бетінде POA және POA-MoO_4^{2-} қаптамаларының болуы коррозия жылдамдығын 7 және 29 есе, сәйкесінше төмендетеді. Осылайша, MoO_4^{2-} ионы коррозиядан жақсы қорғаныс үшін пассивті қабатты нығайта, толықтыра және қалпына келтіре алатын тікелей пассиватор болып табылады. Әр түрлі қаптамалрға арналған қорғаныс сипаттамалары MS/POA-MoO_4^{2-} > MS/POA> MS тәртібіне сәйкес келеді.

Полимерлі нанокомпозитті қаптамаларының тұрақтылығын анықтау үшін, 3.5% NaCl ерітіндісінде әртүрлі ұстау уақытында поляризациялық қисықтар алынды. MS/POA/MoO_4^{2-} қаптамалары 1, 2, 4, 8 сағат уақыт аралығында зерттелді (Сурет 51) .



Сурет 51. 3,5 % NaCl ерітіндегі әртүрлі ұстау уақыттарындағы 1, 2, 4, 8 сағат POA-MoO_4^{2-} қаптамасының поляризациялық қисықтары

Ұстау уақытының ұлғаюымен коррозия тогының тығыздығының аз өсуі және қорғаныш эффектісінің төмендеуі байқалады (16-кесте).

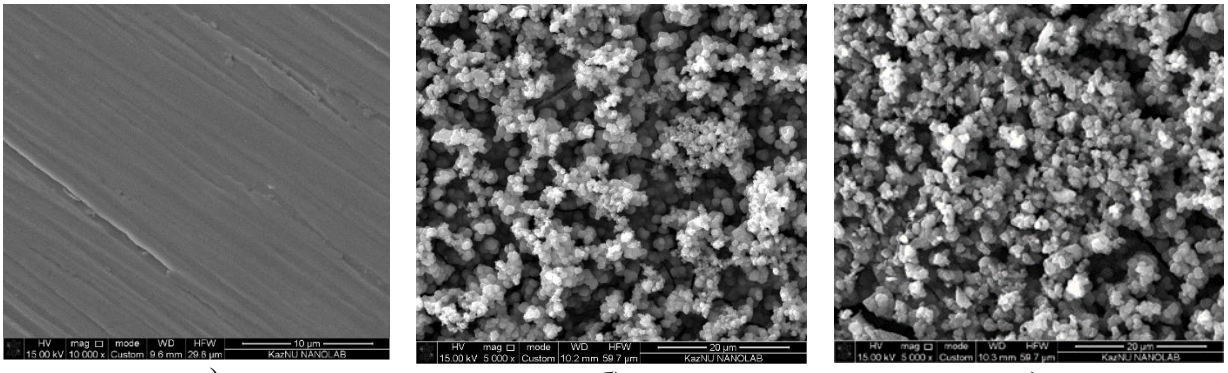
Кесте 18. 3,5 % NaCl ерітіндегі әртүрлі ұстау уақыттарындағы POA-MoO_4^{2-} қаптамаларының кинетикалық параметрлері

	E_{corr}, мВ	j, μА/см^2	R, кОм	ν, мм/жыл	Z, %
Жұмсақ MS	-893,36	98,92±0,75	2,37±0,13	1,15±0,10	-
1 сағат	-874,96	1,50±0,10	10,43±0,85	0,02±0,001	98,80±8,84
2 сағат	-871,73	2,19±0,16	10,35±0,84	0,03±0,001	97,90±7,71
4 сағат	-870,05	21,52±1,65	8,22±0,65	0,25±0,01	78,20±5,46
8 сағат	-871,23	28,50±2,17	7,53±0,58	0,33±0,02	71,20±4,42

18-кестеден көріп отырғаныңыздай, композиттік қаптаманың 1 сағаттық экспозициясынан кейін коррозия жылдамдығы жылына 0,02 мм құрайды. Бұл мән экспозициясыз POA-MoO_4^{2-} мәнінен төмен (0,04 мм/жыл, 15-кесте). Бұл құбылысты электрод бетінде коррозиялық өнімдердің түзілуімен және олардың коррозияға қарсы өнімділігін жақсартатын синергетикалық әсерімен түсіндіруге болады. Осыған қарамастан, экспозиция уақыты 2-ден 8 сағатқа дейін артқан кезде коррозия жылдамдығының мәні сәйкесінше 0,02 және 0,33 мм/жылға дейін артады. Коррозия жылдамдығының жоғарылауымен қаптаманың қорғаныс әсері сәйкесінше төмендейді.

52 (а) суретте беті салыстырмалы түрде біркелкі және кристалды интерфейсі бар таза MS электродының SEM микросуреттері көрсетілген. 48 (б) суреттен POA - мен қапталған электродтың беті POA-MoO_4^{2-} қаптамамен

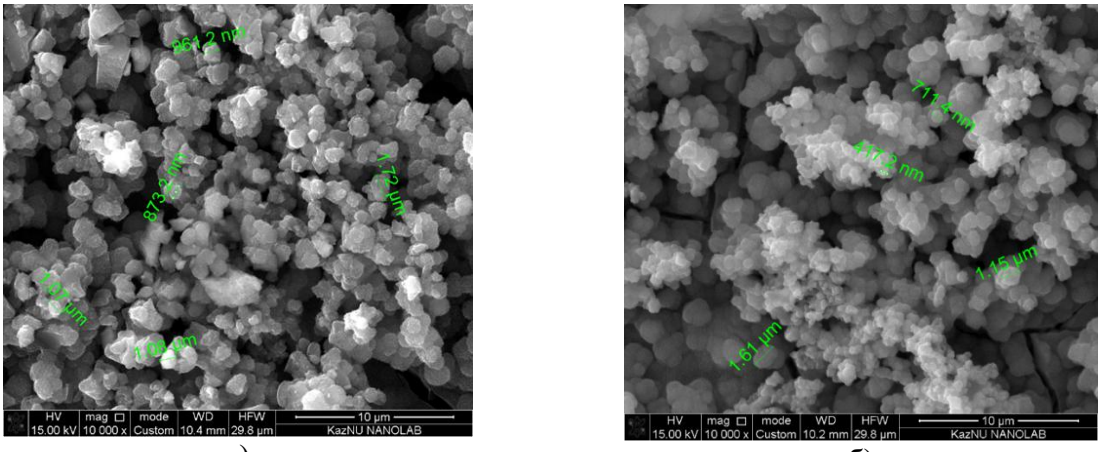
(48 в-сурет). салыстырғанда салыстырмалы түрде біркелкі емес және түйіршікті екенін байқауға болады.



а) б) в)

Сурет 52. Жұмсақ болат бетіндегі a) MS, b) POA, c) POA-MoO_4^{2-} қаптамаларының SEM микросуреттері, үлкейтуі 20 μm

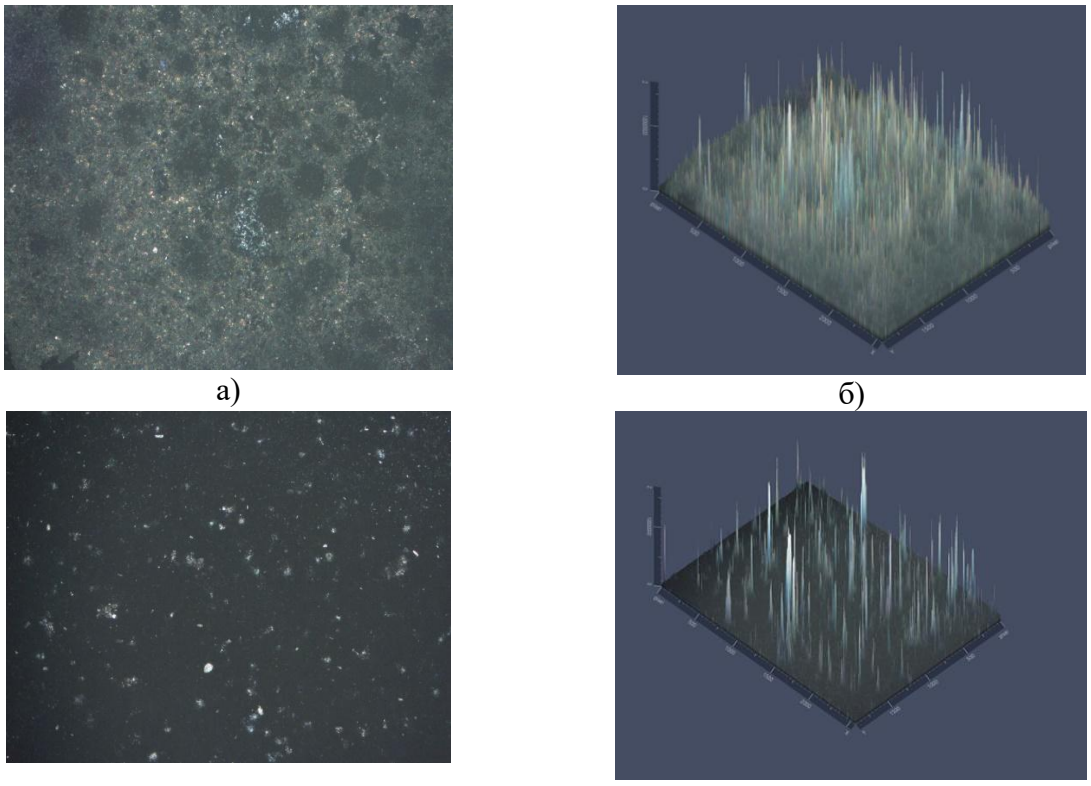
Кристалдардың өлшемдері 0.96-дан 1.07 μм-ге дейін өзгеретінін көруге болады (сурет 53 а) және кездейсоқ орналасқан. Визуалды бақылаулар электродтың беті қара-жасыл жұқа жабынмен қапталған көрсетеді. POA MoO_4^{2-} жабындарының электрохимиялық пассивациясы - жұмсақ болаттың бетінде қою жасылдан қараға дейін қатты қаптамаларға алуға мүмкіндік береді. Полимер матрицасына молибдат иондарын енгізгеннен кейін, POA MoO_4^{2-} қаптамалары аз агрегатталған бөлшектермен тығызырақ болады. Қаптама неғұрлым тығыз болса, соғұрлым металл агрессивті ортаның әсерінен жақсы қорғалған. Молибдатпен полимерленген кезде қаптама құрылымы POA жағдайындағыдай болады, алайда жеке кристалдардың ұзындығы 1,15 мкм-ге дейін артады (сурет 53 б). POA MoO_4^{2-} қаптамасы - салыстырмалы түрде тегіс беткі морфологияға ие және ұсақ, әр түрлі өлшемдегі дәндердің болуымен сипатталады.



а) б)

Сурет 53. Жұмсақ болат бетіндегі a) POA, б) POA-MoO_4^{2-} қаптамаларының SEM микросуреттері, үлкейту10 μm

MS электроды бетінде РОА және РОА/MoO_4^{2-} композиттік қаптмаларының сандық суреттері 50-суретте көрсетілген. Алынған суреттерді салыстыру кезінде (50 а және 50 в), полимерлі қаптама суреттері нанокомпозитті қаптамалрға қарағанда ерекшеленеді. РОА жабындары сұр түсті, сонымен қатар қаптаманың құрылымы кеуекті екенін дәлелдейтін ойықтардың (шұңқырлардың) болуымен түсіндіріледі. Сұр түстің болуы полимер астында FeC_2O_4 пассивті қабаттың болуын сипаттайды. Композиттік қаптмаларды қарастырған кезде, жабындардың түсі қою сұрға айналатынын байқауға болады, бұл молибдаттың композиттік қаптаманың морфологиясына әсерімен байланысты. 50 б, г суреттерінде көрсетілген стерео кескіндер РОА-ға қарағанда РОА - MoO_4^{2-} жабындарының біртекті және гомогенді табиғатын көрсетеді. Алынған нәтижелер бұрын алынған SEM талдау нәтижелеріменсәйкес келеді.

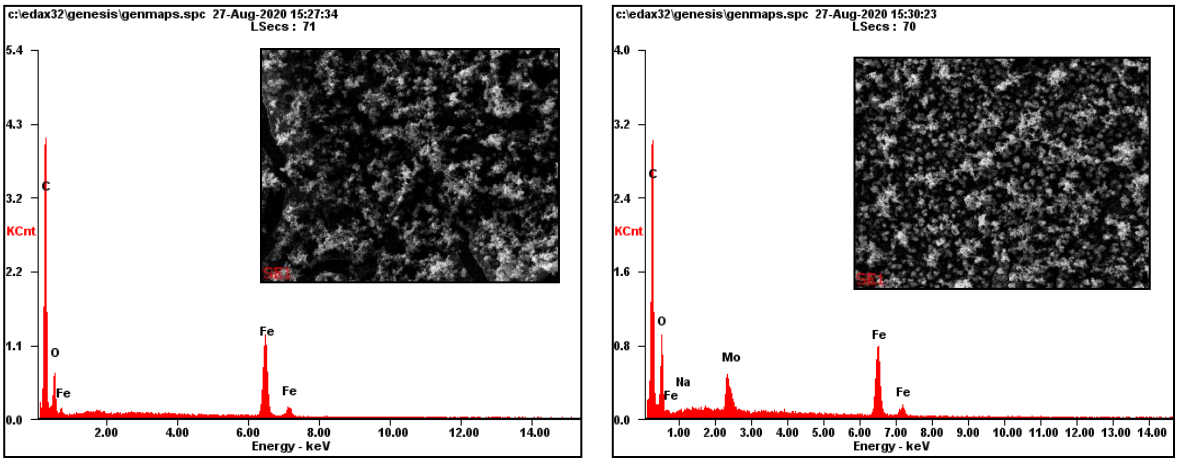


а) б)

в) г)

Сурет 54. Болат бетіндегі РОА (а, в) и РОА-MoO_4^{2-} (б, г) қаптамаларынның сандық және стерео суреттері, 100 рет үлкейту

SEM нәтижелерінің дұрыстығын растау және алынған қаптамалардың құрамын анықтау үшін EDAX талдауы жүргізілді (55-сурет). Нәтижелерден көрініп тұрғандай, РОА жабыны C, O, Fe-ден тұрады, ал РОА - MoO_4^{2-}жабында C, O, Fe, Mo, Na элементтері бар.



а) б)

Сурет 55. а) РОА, б) РОА-MoO_4^{2-} EDAX спектрлері

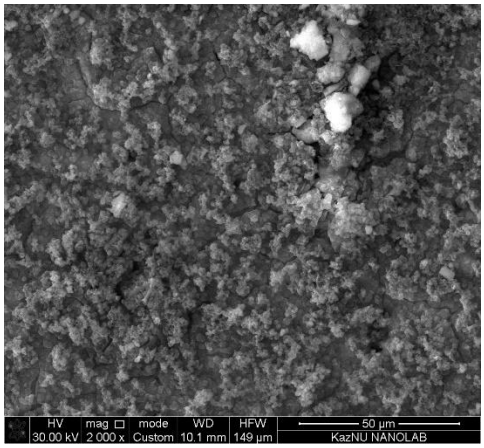
EDAX талдау нәтижелері 19-кестеде келтірілген. Композиттік қаптамаларда Mo бар екендігі дәлелденді, бұл электрхимиялық синтез кезінде күрделі Mo және Fe бар қосылыстарының пайда болуына әкеледі. Сонымен қатар, болат бетінде Mo болуы РОА жабынының қорғаныс қасиеттерін жақсартады. Ол қаптама кеуектерінде көлемді өнімдердің пайда болуымен түсіндіріледі.

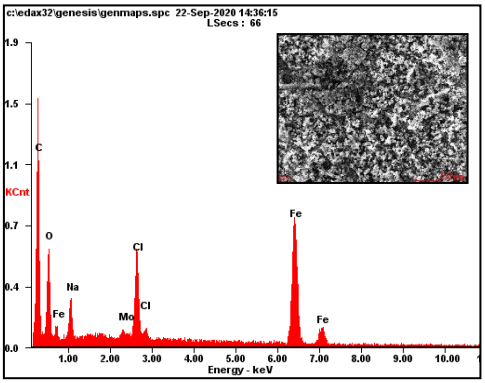
Кесте 19. РОА және РОА-MoO_4^{2-} қаптамаларының элементтік құрамы

	W, %	
	РОА	**РОА-MoO_4^{2-}**
C	67,74	63,56
O	11,36	15,88
Fe	20,89	15,60
Mo	-	4,77
Na	-	0,19
Жалпы	**100, 00**	**100,00**

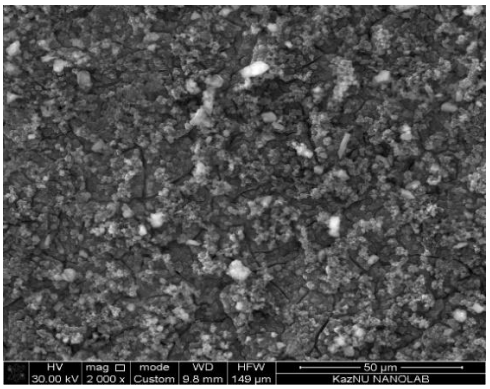
56 суретте 3,5 % NaCl ерітіндісінде әртүрлі ұстау уақыттарында 1, 2, 4, 8 сағат алынған SEM микросуреттері және EDAX спектрлері көрсетілген. Суреттерден, үлгіні 3,5 % NaCl ерітіндісіне батырғаннан кейін, композит қаптама бетінде кейбір коррозия өнімдері түзіледі және уақыт артқан сайын олардың көлемі артады. РОА-MoO_4^{2-} қаптамасының бір бөлігі айтарлықтай локализацияланған және зақымдалған және коррозия өнімдері жарықтар арқылы бүкіл бетке таралды, ол электролит пен жабын арасында ион алмасуын тудырады, бұл өз кезегінде қорғаныс әсерін азайтады. Уақыт өте келе электролиттің қаптамаға терең енуіне ықпал ететін ақаулар мен тесіктер пайда болады, сәйкесінше зарядты тасымалдау реакциясы қаптама/металл интерфейсінде жүреді. Бұл процесс коррозияға әкеледі, содан кейін полимерлі жабын астында таралады.

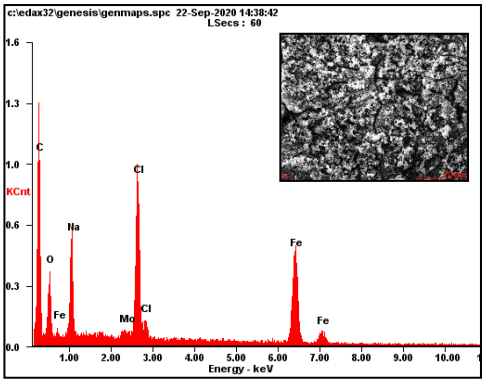
Өткізгіш полимердің қалпына келтіру қасиеттері экспозиция кезінде қаптамада пайда болатын ұсақ тесіктерді пассивтеуге мүмкіндік береді, сонымен қатар MoO_4^{2-} иондарын полимер матрицасына енгізу біркелкі жабынға қол жеткізуге көмектеседі.



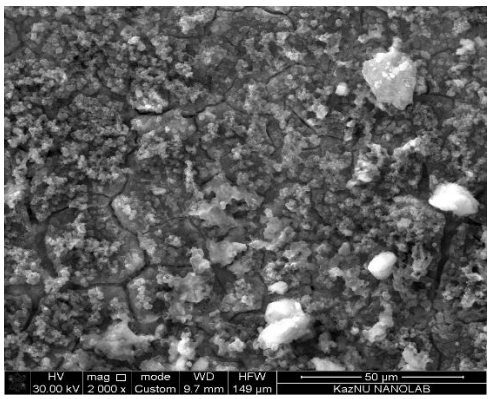


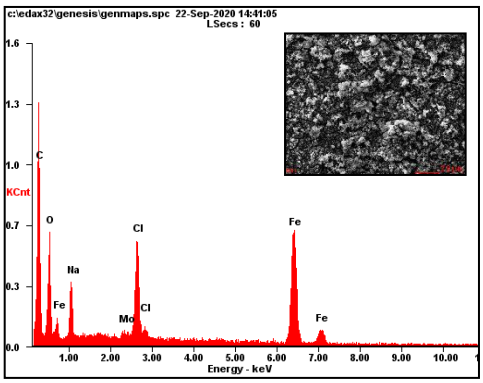
а)



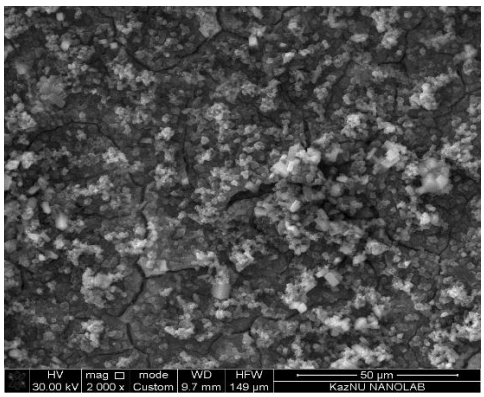


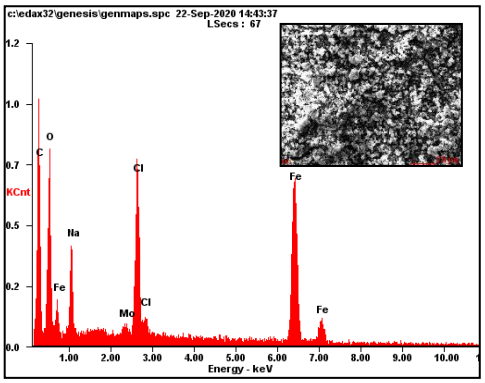
б)





в)





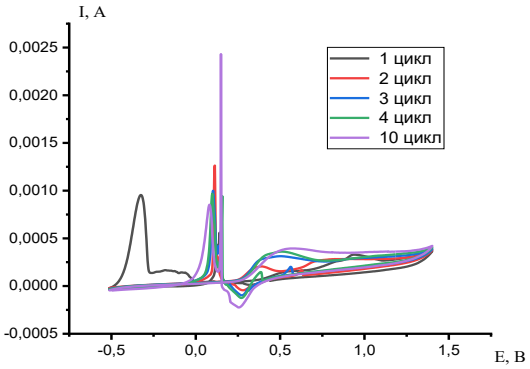
г)

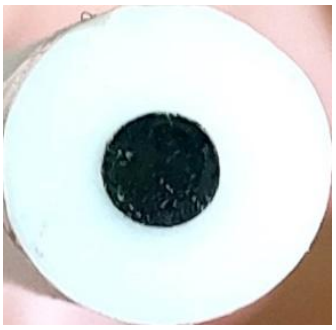
Сурет 56. 3,5 % NaCl ерітіндісінде әртүрлі ұстау уақыттарында а) 1 сағат, б) 2 сағат, в) 4 сағат, г) 8 сағат алынған РОА-MoO_4^{2-} қаптамаларының SEM микросуреттері және EDAX спектрлері, 2 µm үлкейту

3.3.3 СТ3 маркалы болат бетінде РОА-M_xO_y нанокомпозитердің синтезі, морфологиясы және синтезделген қаптамалардың антикоррозиялық қасиеттері

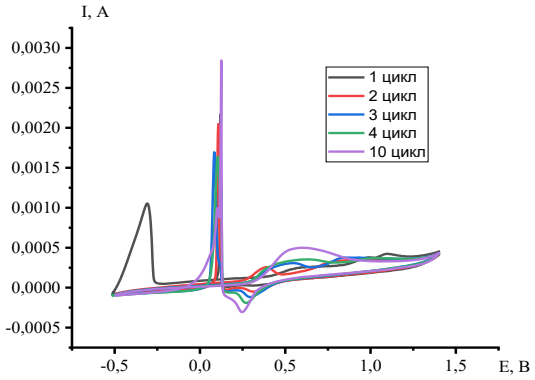
Жоғарыда айтылғандай өткізгіш полимерлі қаптамалар құрылымы жағынан кеуекті, беті гомогенді емес болып келеді. Сондықтан олардың антикоррозиялық қасиетін жақсарту үшін және алынатын қаптаманың бетін гомогенді ету үшін нанотолтырғыштар қосуды жөн көрдік. Әртүрлі металл оксидтері полимерлі қаптмаларда коррозияға қарсы нанотолтырғыш ретінде қолданылады. Бұл бейорганикалық нанотолтырғыштар полимерлі жабындардың кеуектерін толтырып, агрессивті заттардың енуіне қарсы қаптамалардың тосқауыл қасиеттерін арттыра алады. Бұл жұмыста нанотолтырғыштар ретінде SiO_2, MoO_3 металл оксидтері таңдалды.

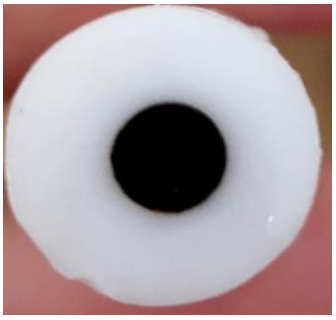
Жұмыс барысында РОА қаптамалары электрхимиялық жолмен, циклдік вольтамперометрия әдісі арқылы синтезделді. Бастапқы уақытта синтез шарттарын оңтайландыру маңызды болғандықтан, әртүрлі беру жылдамдықтарында (57-сурет) циклді вольтамперограммалар алынды.



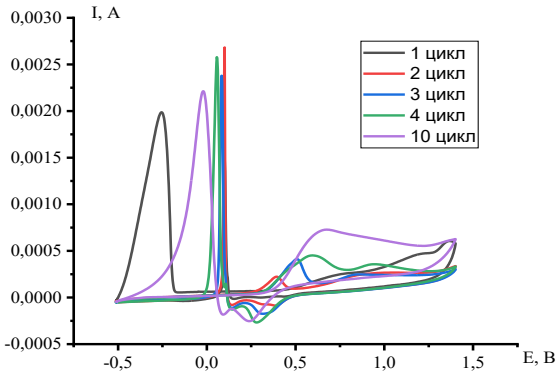


а)





ә)



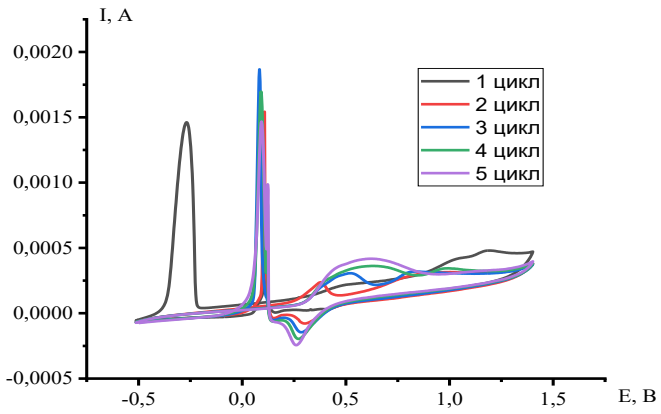


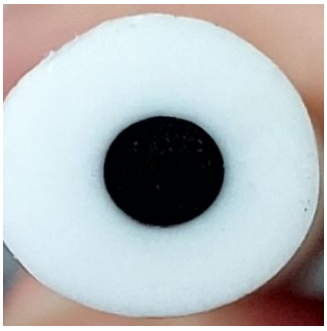
б)

Сурет 57. Әртүрлі жылдамдықтардағы РОА қаптамаларын электрхимиялық синтездеу, 10 цикл, (а – 5 мВ/с, ә – 10 мВ/с, б – 20 мВ/с)

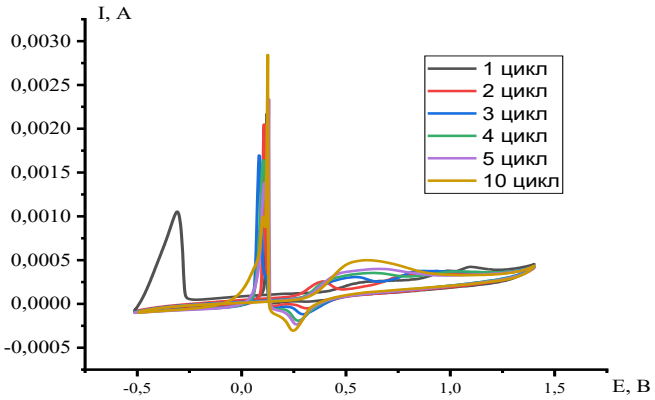
Беру жылдамдығын оңтайландыру үшін РОА қаптамаларының циклді вольтамперограммалары 10 циклде әртүрлі жылдамдықпен алынды. Зерттеуде 5 мВ/с, 10 мВ/с және 20 мВ/с жымдамдықтарды салыстырылды. 53 суреттен 5 мВ/с пен 20 мВ/с жылдамдықпен алынған қаптамалар визуалды талдау кезінде гомогенді емес екені байқалады. Ал 10мВ/с жылдамдықпен қапталған қаптама гомогенді екені көрініп тұр. Сондықтан келесі синтез жүргізгенде 10 мВ/с жылдамдық таңдалды.

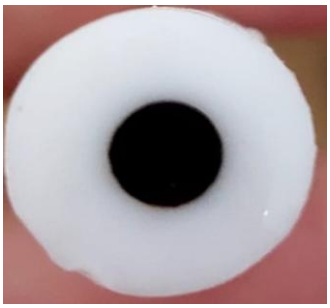
Беру жылдамдығын оңтайландырып алғандықтан, келесі кезекте полимерлену үдерісі кезіндегі цикл санын оңтайландыру маңызды болып табылады. Сондықтан 10 мВ/с жылдамдықпен әртүрлі цикл санында РОА қаптамалары синтезделді (58-сурет).



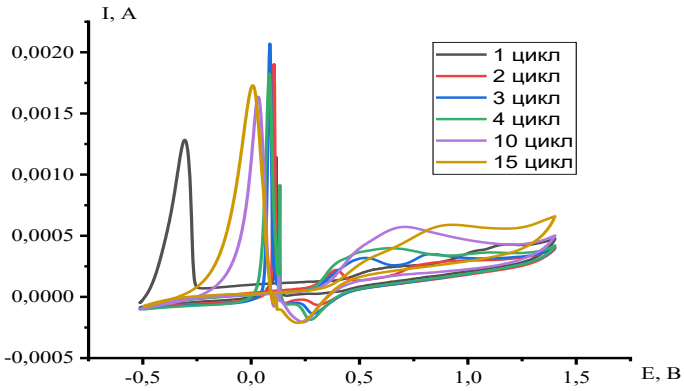


а)





ә)





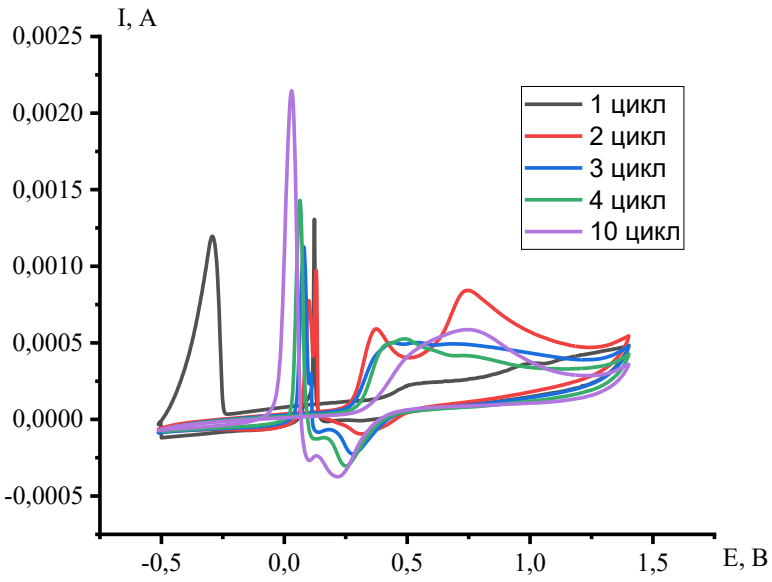
б)

58-сурет. Әртүрлі циклдегі РОА қаптамаларын электрхимиялық синтездеу, 10 мВ/с, (а – 5 цикл, ә – 10 цикл, б – 15 цикл)

10 мВ/с жылдамдықпен 5, 10 және 15 циклді РОА қаптамалары синтезделді және салыстырылды. 15-суретте қаптама бірдей жылдамдықпен қапталғанымен, 5 циклді мен 15 циклдерінді жұмысшы электрод беті бірқалыпты қапталмағаны көрініп тұр. Ал 10 циклде гомогенді бетті көруге

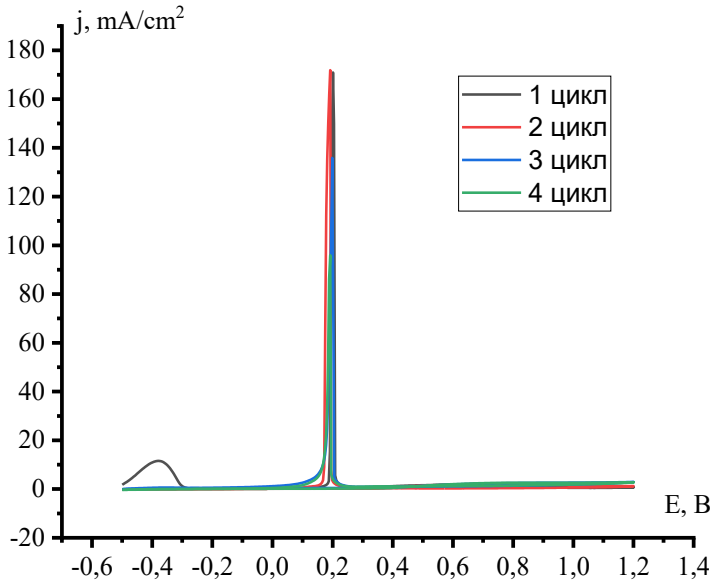
болады. Сондықтан РОА қаптамасын синтездеуде 10 мВ/с беру жылдамдығы және 10 цикл саны таңдалды.

Полимерлі нанокомпозитті қаптамаларды синтездеуде нанотолтырғыштың мөлшері үлкен әсер етеді. Сондықтан РОА/SiO_2 полимерлі нанокомпозитті қаптамасын синтездеуде нанотолтырғыштың үш түрлі мөлшері (0,1%, 0,25% және 0,5%) қосылды. Синтез циклдік вольтамперометрия әдісі арқылы келесі шарттарда жүргізілді: беру жылдамдығы – 10 мВ/с және цикл саны – 10 (59-сурет).



Сурет 59. РОА/0,1 % SiO_2 полимерлі нанокомпозитті қаптамасының циклдік вольтамперограммасы

Полимерлену процесі жоғарыда келтірілген (3.1 бөлімде көрсетілеген) РОА полимерленуіне сәйкес келеді. Алайда қосымша полимерлі-нанокомпозитті қаптамасының ішіндегі SiO_2 металл оксиді полимерлену механизміне қатыспайды, сондықтан электролиттен вандер-ваальс күштері арқылы полимер матрицасына енеді және қаптама қара-жасыл түсті болады. Осы мәлімдемені дәлелдеу үшін мономерсіз, тек $H_2C_2O_4$ және SiO_2 ерітіндісін дайындап келесі қисықты алдық (60 сурет).



Сурет 60. Мономерсіз қаптама оксидінің жұмсақ болат бетінде электрсинтезінің циклдік вольтамперограммасы

Алғашқы анодты сканерлеу кезінде -0,45 В ÷ -0,2 В потенциалдар аймағында темірдің тотығу шыңы байқалады (1). 0 В ÷ 1,4 В потенциалдар интервалында тотығу тогының төмен мәндері металдың аз ерігенін көрсетеді.

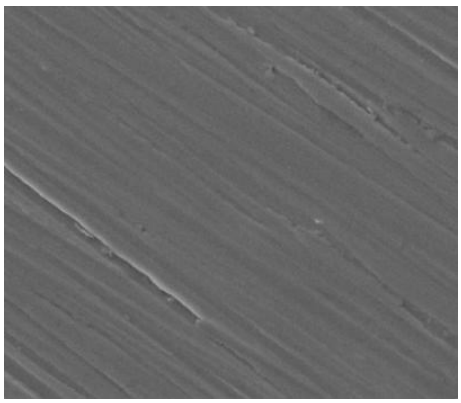
$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-} \quad (1)$$

Кері сканерлеу кезінде ток тығыздығының мәні өте аз, алайда 0,25 В ÷ 0,0 В диапазонында үлкен шың байқалады. Еріген темір ионы электролитпен өзара әрекеттесіп болат бетінде темір оксалатының (II) аз еритін қаптамасын түзеді (2):

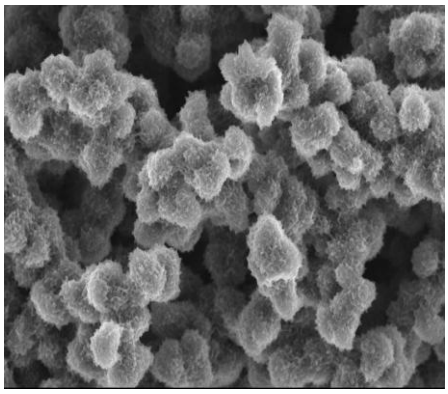
$$Fe^{2+} + C_2O_4^{2-} \rightarrow FeC_2O_4 \downarrow \quad (2)$$

Циклдер саны артқан сайын бірінші шың қайта байқалмайды, себебі темір электроды бетінде сұр түсті темір оксалаты түзіледі және темірдің еруін тоқтатады.

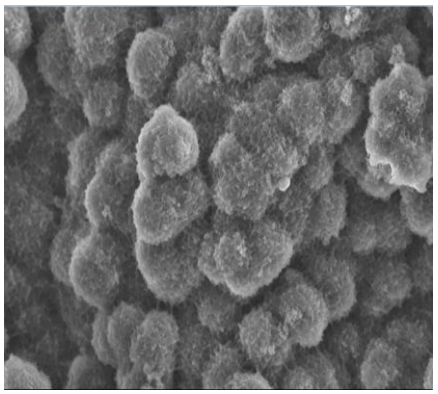
Металл оксидтері сулы ерітінділерде ерімейді, ерітінді дисперсті болады. Алайда мономердің тотығу реакциясы кезінде металл оксидтері тартылу күштерінің әсерінен полимерлі матрицаға енеді. Осы шарттарды дәлелдеу үшін полимерлі РОА, полимерлі нанокомпозитті РОА/SiO_2 қаптамалардың микросуреттері алынды (61 сурет).



а)



ә)

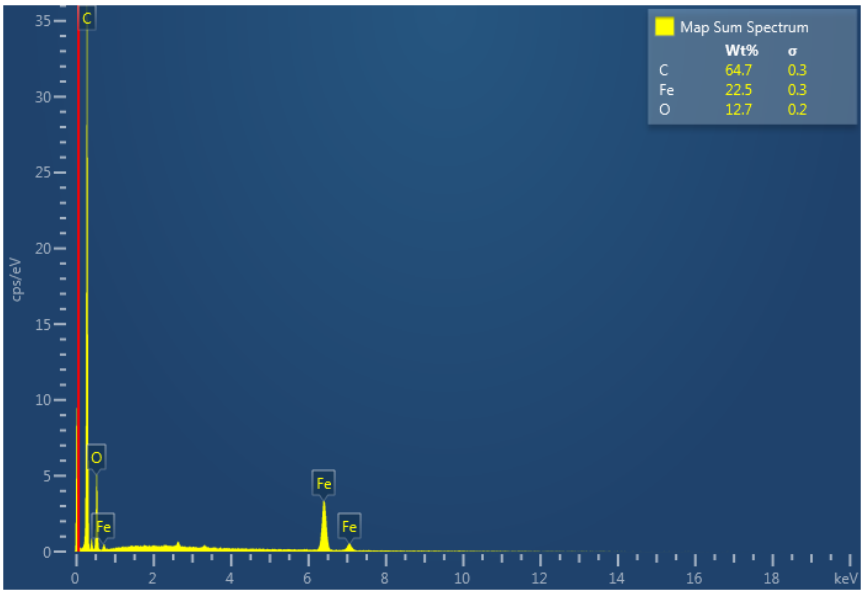


б)

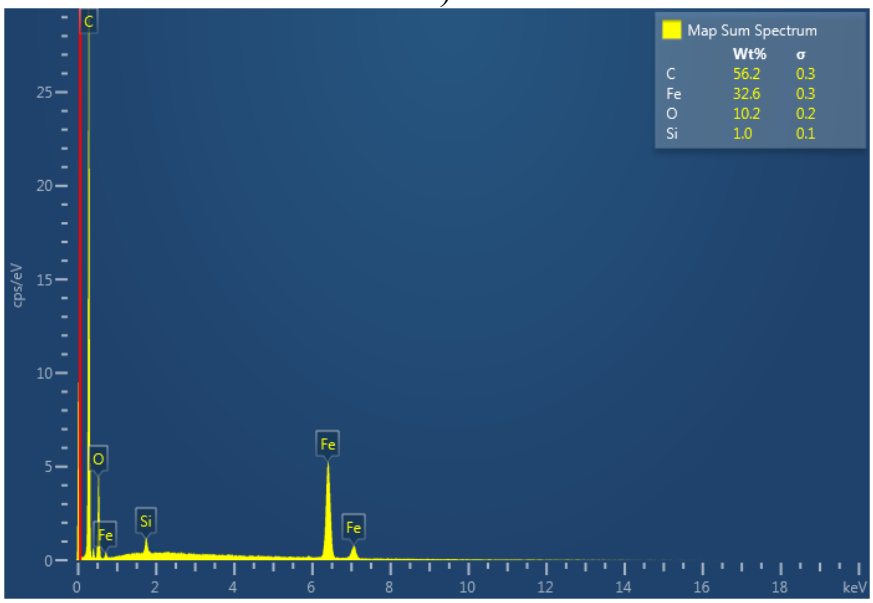
а-таза жұмсақ болат беті; ә-полимерлі РОА қаптамасымен қапталған; *с*-полимерлі-нанокомпонентті POA/SiO_2 қаптамасымен қапталған

Сурет 61. Метал бетінің SEM микросуреті (10нм)

62-суретте жұмсақ болаттың таза бетінін, РОА-мен қапталған және POA/SiO_2-мен қапталған беттерінің SEM микросуреттері көрсетілген. 62 а-суреттен жұмсақ болат бетінде ешқандай қаптама жоқ екенін көрсетеді. Полимерлі қаптаманың морфологиясы гүлді қырыққабат тәрізді, сонымен қатар микроглобулярлы дәндерден тұрады. 62 а және 62 ә суреттерді салыстырғанда, полимерлі қаптаманың микроқұрылымы дөрекі болып келеді, кеуектері бар. Нанокомпозиттегі микроглобулярлы дәндердің мөлшері таза полимерлі қаптамаға қарағанда аз. Ары қарай болат бетіндегі POA/SiO_2 қаптаманың элементтік құрамы EDAX талдау (62 сурет) арқылы анықталды. Талдау нәтижесінде Si болуы, полимерлі матрицаға SiO_2 енуінің басты дәлелі болып табылады.



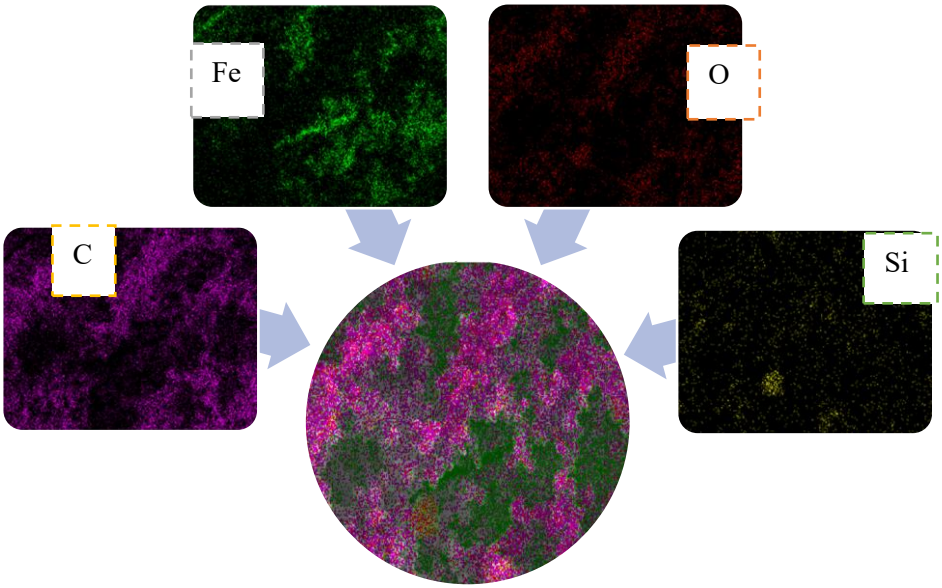
а)



б)

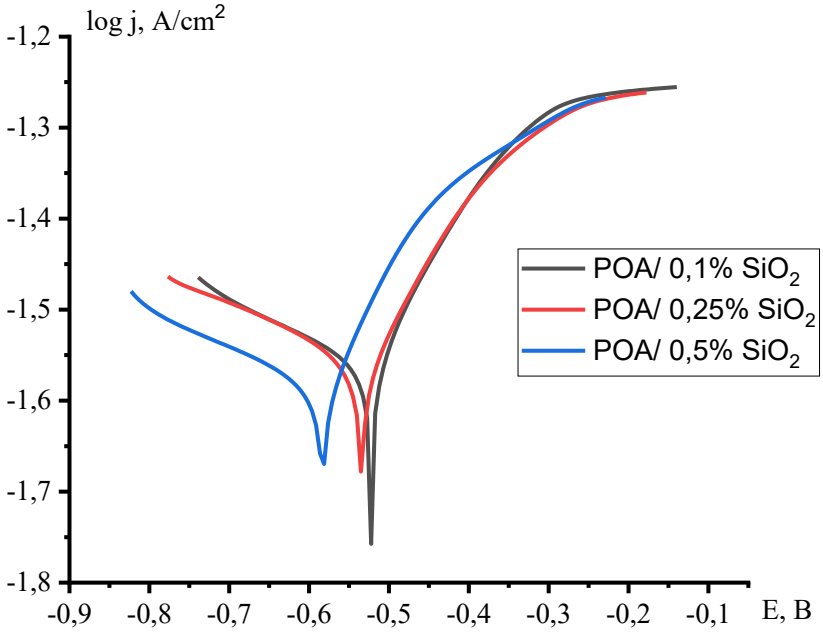
Сурет 62. Болат бетіндегі POA және POA/SiO_2 қаптамаларының EDAX нәтижелері, 10 нм

63 суретте POA/SiO_2 қаптамаларының элементтер картасы көрсетілген. Суретте әр жерлерде сары түстердің болуы Si толық бет бойынша таралуын көреміз.



Сурет 63. POA/SiO_2 қаптамасымен элементтердің таралу картасы

Нанотолтырғыштың оптималды мәнін анықтау үшін алынған қаптамаларға 3,5% NaCl ерітіндіснде коррозиялық зерттеулер жүргізілді. Сызықты вольтамперметрия әдісі арқылы логарифмді формадағы поляризациялық қисықтар алынды (64-сурет).



Сурет 64. POA/SiO_2 полимерлі-нанокомпозитті қаптамасының 0,5%; 0,25%; 0,1% - дық қаптамаларының потенциодинамикалық поляризация қисықтары

65 суреттен потенциалдың оңға қарай жылжығанын және тоқ тығыздығы төмендегенін көруге болады. Сондықтан POA/0,1% SiO_2 ең қолайлы екенін байқауға болады. Сонымен қатар нәтижелерді нақтылау үшін NOVA жасақтамасы арқылы Батлер-Фольмер теңдеуінің көмегімен 20-кестеде көрсетілген кинетикалық параметрлер есептелді.

Кесте 20 – POA/SiO_2 қаптамаларының кинетикалық параметрлері

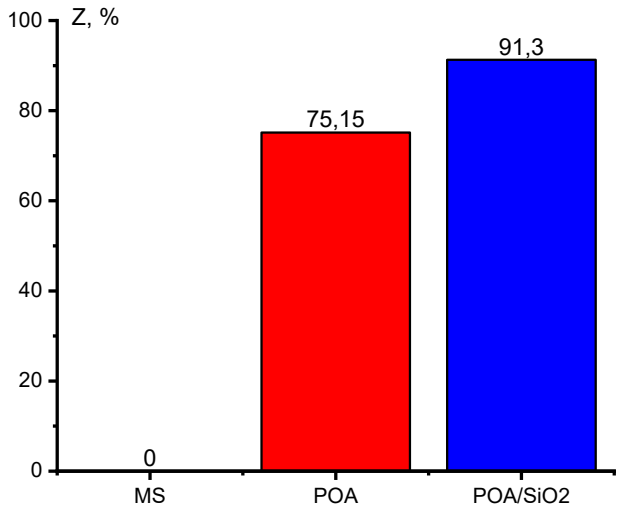
Қаптама	$E_{корр}$, В	$E_{корр}$, В	$j_{корр}$, А/см^2	Коррозия жылдамдығы, мм/жыл	R_P, кОм	
POA/0,5% SiO_2	-0,591	-0,588	97,9±8,5	1,14±0,09	1,52±0,08	
POA/0,25% SiO_2	-0,538	-0,534	276,3±36,4	2,26±0,22	0,87±0,04	
POA/0,1% SiO_2	-0,522	-0,522	12,3±0,9	0,15±0,01	11,97±1,02	

Кестедегі мәндерден көріп тұрғанымыздай 0,1% SiO_2 құрамды полимерлі нанокомпозит кезінде ең төменгі коррозия жылдамдығын көрсетеді, сонымен қатар тоқ тығыздығының жоғарылауы, сәйкесінше поляризация кедергісінің артуын көруге болады. Осы мәліметтерге сүйеніп 0,1% SiO_2 құрамды полимерлі нанокомпозит қаптама ең оңтайлы екенін айтуға болады.

Алынған қаптамалардың қорғағыштық эффектісін есептеу үшін келесі формула (1) қолданылды.

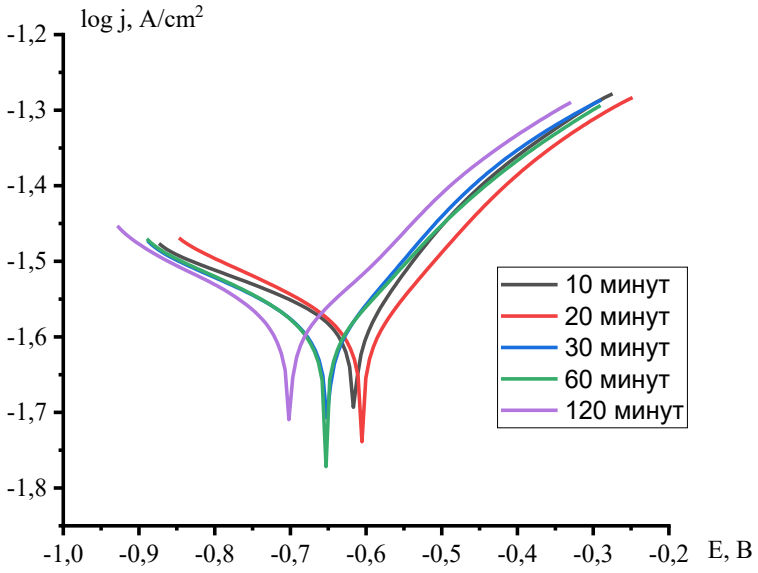
$$Z=\frac{j^0_{корр}-j^i_{корр}}{j^0_{корр}}*100\%$$

Мұндағы $j^0_{корр}$ мәнін анықтау үшін қаптамасыз СТ3 болат электродының поляризациялық қисығы тұрғызылды және қорғаныштық эффектілер есептелді (65-сурет).



Сурет 65. POA, POA/0,1%SiO_2 қаптамаларының қорғаныштық эффектілері

Алынған қаптамалардың тұрақтылығын тексеру үшін 3,5% NaCI әртүрлі ұстау уақытында поляризациялық қисықтар алынды (66-сурет).



Сурет 66. POA/0,1% SiO_2 құрамдағы қаптамалар үшін әртүрлі ұстау уақытының потенциодинамикалық поляризация қисықтары

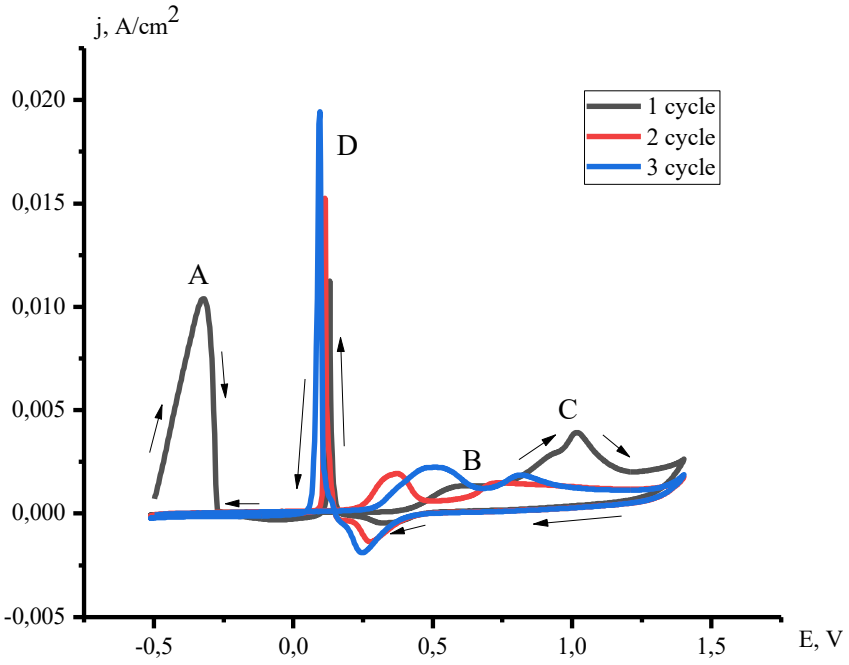
Алғашқы 10 және 20 минутта потенциал оң жаққа жылжиды, және коррозия жылдамдығының азаятындығын көруге болады. Ол қаптама бетінде коррозия өнімдері пайда болатынын, олар өз кезегінде қорғаныштық эффектісін арттырады деп болжауға болады. Алайды уақыт артқан сайын, 30 минуттан бастап потенциалдың сол жаққа жылжитындығын және ток тығыздығының жоғарылайтынын байқауға болады. Ол коррозияны жоғарылатады. Осы айтылған тұжырымдардың дәлдігін анықтау үшін келесі кинетикалық параметрлер есептелді (Кесте 21).

Кесте 21 – POA/0,1%SiO_2 қаптамаларының 3,5% NaCl ерітіндісінде әртүрлі ұстау уақытындағы кинетикалық параметрлері

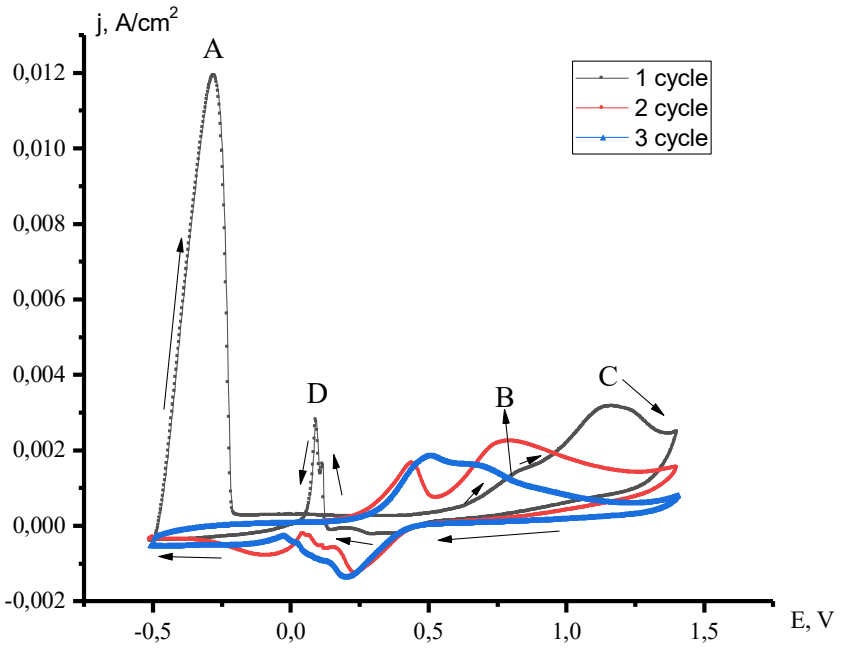
POA/0,1% SiO_2 қаптама	$E_{корр}$, есеп/V	$E_{корр}$, Теор/В	$J_{корр}$, А/см^2	Коррозия жылд, мм/жыл	R_P, кОм
10 мин	-0,615	-0,616	0,13±0,01	0,15±0,01	3,96±0,25
20 мин	-0,607	-0,605	0,15±0,02	0,17±0,01	3,47±0,32
30 мин	-0,654	-0,651	0,69±0,07	0,80±0,06	2,54±0,15
60 мин	-0,653	-0,653	111,55±11,16	1,30±0,08	1,80±0,13
120 мин	-0,706	-0,701	215,11±21,51	2,50±0,21	1,98±0,18

Полимерлі қаптамалардың антикоррозиялық қасиеттерін арттыру үшін қолданылатын нанотолтырғыштардың спектрін арттыру мақсатында MoO_3 нанокомпозиті таңдалды.

Бірінші, екінші және үшінші циклдердің электрополимеризациясының циклдік вольтамперограммалары 67 суретте көрсетілген. Бұл суретте таза РОА және РОА-MoO_3 қаптамаларының электрохимиялық синтез қисықтары болып табылады. Көріп тұрғанымыздай, бірінші және екінші қисықтардың (а,б) айырмашылығы, екінші графикте MoO_3 қосқан кезде В және С шындарының тогы төмендегенін байқауымызға болады. Ол біздің нанокомпозит MoO_3 қосылғандығын дәлелдейді. Екі графиктердегі Д шындарды салыстыратын болсақ: екінші суреттен қарағанда Д шыны біріншісінде жоғары болып келеді. Себебі, біріншісінде оксалат жалғыз өзі қонады, ешқандай кедергі келтірмейді. Ал екінші графикте MoO_3 қандайда бір бөлігі еритін болғандықтан, ол ионға айналады, оның қонуы жүреді деп болжаймыз. Сол себептенде Д шынының ток тығызыдығының мәнінің төмен екендігін байқауымызға болады. Яғни, екінші суреттің ток тығыздығының мәні төмен.



РОА



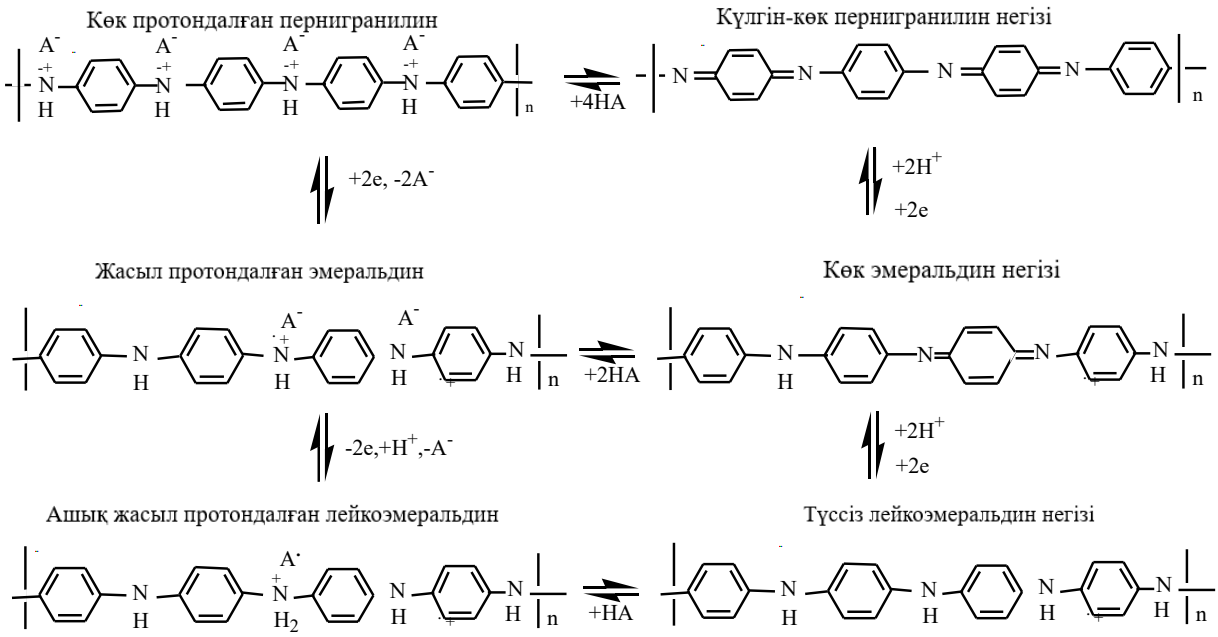
POA-MoO_3

Сурет 67. Таза POA және POA-MoO_3 қаптамаларының электрохимиялық синтез қисығы

68-суретте электрополимерезация механизмі келтірілген. Ең бастапқы А шыны, ол бізде темірдің еруіне сәйкес келеді:

$$Fe - 2e- = Fe^{2+}$$

Анодтық токтың шыңдары 0,65 В (В шыңы) және 1,15 В (С шыңы) (Ag / AgCl-мен салыстырғанда) анизидин тотығуының тән шыңдары болып табылады. 0,65 В шамасында байқалған анодтық шыңы лейкоэмералдинин мен изумрудиннің жартылай тотыққан күйі арасындағы POA ауысуын сипаттайды, ал шамамен 1,15 В анодтық шыңдары изумрудиннің өткізгіш формасының пернигранилин күйіне өтуіне сәйкес келеді. Кейінгі циклдарда бірінші анодты шың байқалмайды, өйткені жұмсақ болат ішінара полимер қабатымен жабылады, ол жұмсақ болаттың еруіне жол бермейді. Б және С екінші шынында келесі реакциялар бойынша мономердің тотығу жүреді. 64-суретте анилиннің тотығу реакциясы көрсетілген, ол о-анизидиннің полимерлену механизміне сәйкес келеді.

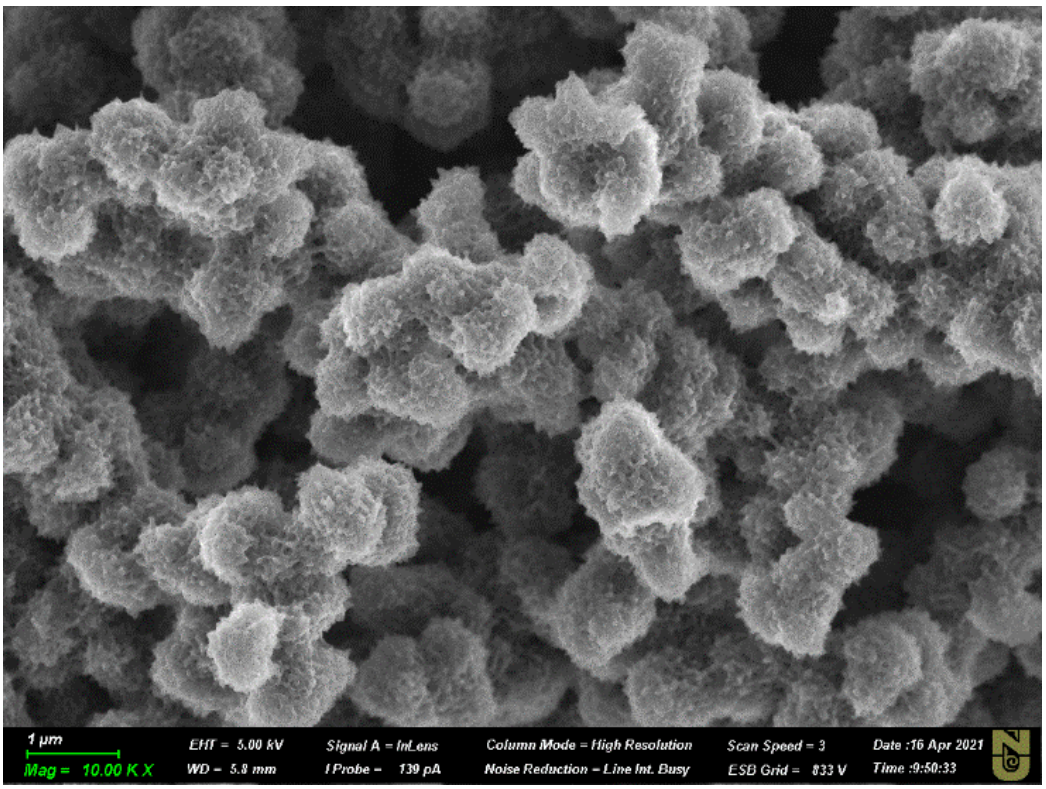


Сурет 68. Анилиннің тотығу механизмі [72]

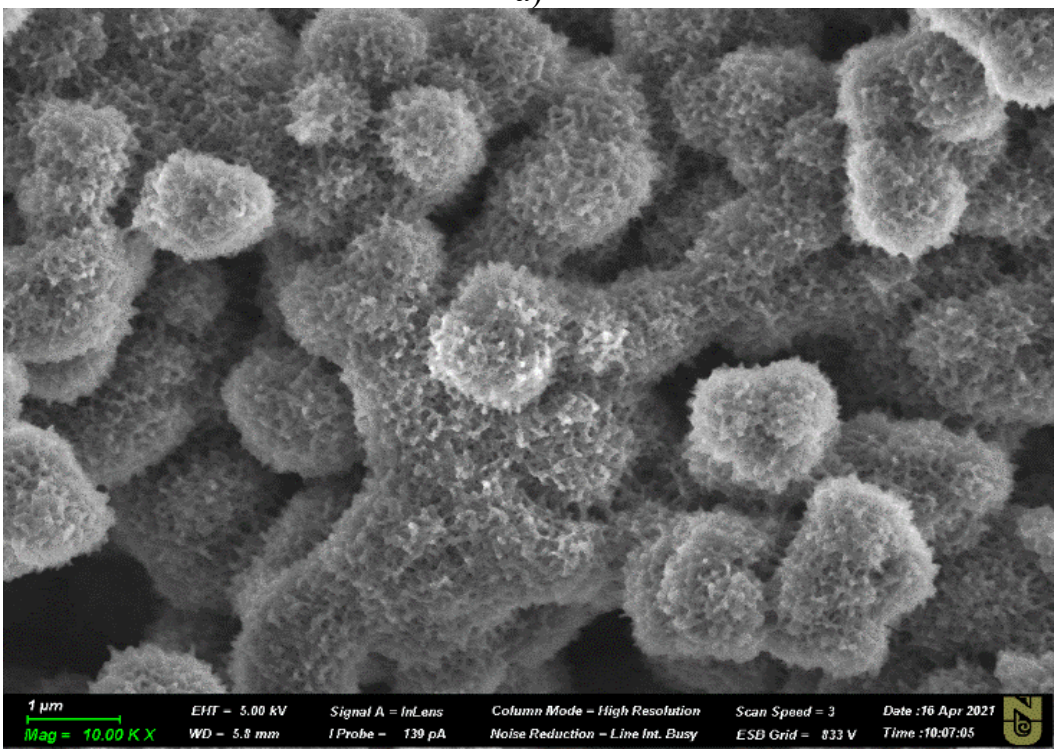
Ал Д шыны қайтқан кезде темір оксалатының қонуы, қосымша MoO_3 негізінде сулы ортада ерімейді, алайда оның қандай бір мөлшері ерейді деп ойлауымызға байланысты оның да қонуы мүмкін. Бұл жерде реакция келтірілмеген, бірақ темір мен молибденнің комплексті қосылыстары түзілуі мүмкін:

$$Fe^{2+} + C_2O_4^{2-} = FeC_2O_4$$

Қаптамалардың түзілуін визуалды түрде байқадық, кейін олары сапалық түрде талдау мақсатында SEM микросуреттері алынды. 69-суретте екі РОА және РОА-MoO_3 қаптамаларының арасындағы айырмашылық байқалады. Суреттен көріп тұрғанымыздай РОА қаптамасы сфералық құрылымға ие және кеуекті болып келеді, ал РОА-MoO_3 қаптамасы әртүрлі диаметлерге ие сфералық құрылымдарда тұрады және РОА қаптамасына қарағанда біртекті болып келеді. MoO_3 нанокомпозитінің полимер матрицасына енуі қаптама морфологиясының өзгеруіне алып келгені анық. Сонымен қатар, композит бөлшектерінің мөлшері о-анизидин қатынасының жоғарылауымен азаяды, ал сыртқы түрі тегіс бола бастайды.



а)

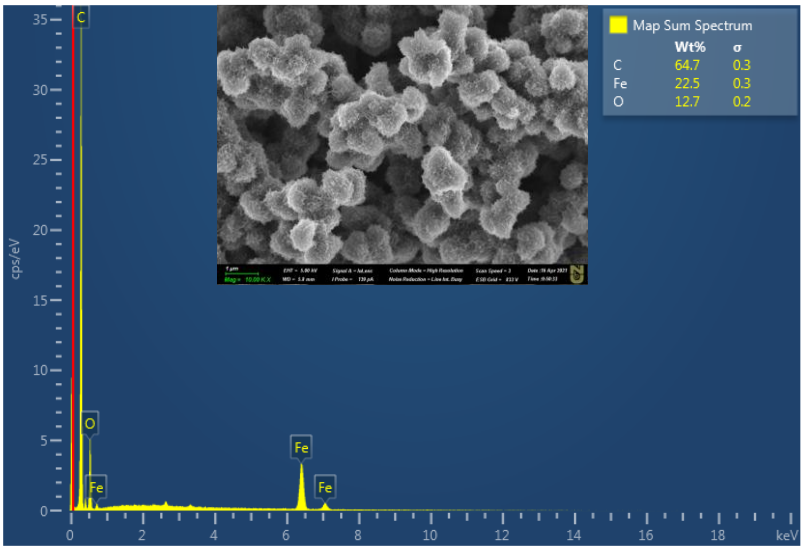


б)

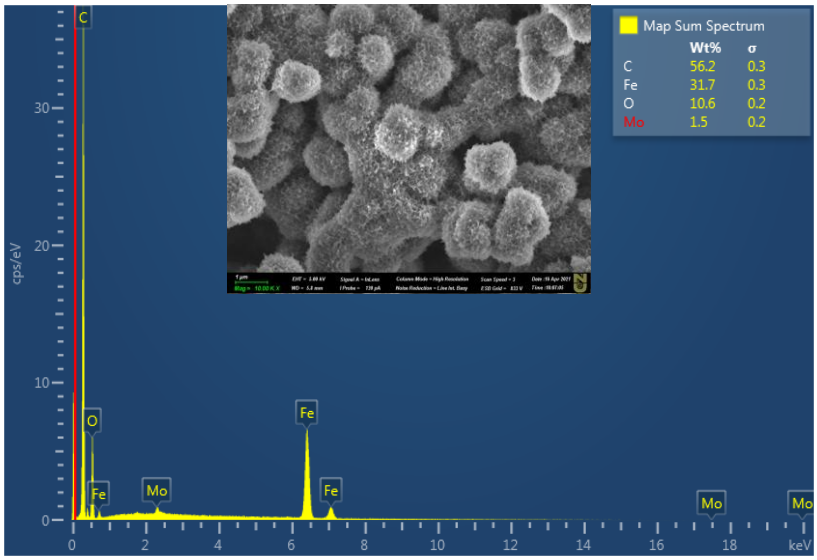
Сурет 69. (а) РОА және (б) РОА-MoO_3 қаптамаларының SEM микросуреттері

SEM талдауы электрохимиялық сынақтан кейін жұмсақ болат бетінде пайда болған қаптамаларының элементтік құрамына сандық талдау жүргізілді. Алынған қаптамалардың құрамын анықтау үшін рентгендисперсті талдау

қолданылды (сурет 70). Нәтижелерден көрініп тұрғандай, РОА-да C, O, Fe, ал РОА-MoO_3 қаптамасында C, O, Fe, Mo элементтері бар. Бұл талдау Mo және Fe оксидтері бар тұндырылған коррозия өнімдері MoO_3 модификацияланған нанокомпозитті қаптамасы бар үлгінің коррозиялық қорғаныс қабілетін одан әрі арттыратынын көрсетеді



а)



б)

Сурет 70. EDAX спектрлері а) РОА, б) РОА-MoO_3

Қаптаманың бар екендігін көзбен көргеннен кейін, сапалық дәлелдегеннен кейін, біздің жұмысымыздың басты мәселесі-коррозиялық қасиеттерін зерттеу. Алынған ПНК-тер негізіндегі қаптамалардың антикорррозиялық қасиеттері мен қорғау эффектісі сызықты поляризация әдісімен түсіндіріледі. Коррозия үдерісі анодты және катодты тотығу-тотықсыздану реакцияларынан тұратын цикл айналымы болып табылады. Біздің жұмыста процестің коррозия жылдамдығын және антикоррозиялық

қасиетін тексеру үшін 3,5% NaCl ерітіндісі пайдаланылды. Көптеген металдан жасалған қаптамалар кең салаларда қолданылатындықтан, олар кез-келген ортада коррозияға ұшырауы мүмкін. Сызықты вольтамперограммалар алу барысынла натрий хлоридінің 3,5% ерітіндісі теңіз суының иммитациясы ретінде металға қатысты агресивті орта жағдайын жасайды. Және де оны Баттлер-Фольмер теңдеуіміен өңдедік.

Осы өрнектегі a және b коэффициенттері Баттлер-Фольмер теңдеуінің константалары:

$$a_K = \frac{2,3RT}{nF} * \ln i_0$$

$$b_K = \frac{2,3RT}{\alpha nF}$$

СТ3 болатының коррозиясының қорғаныш сипаттамалары теңіз суының ерітіндісінде поляризация қисықтарын алу арқылы анықталды. Алынған пленкалардың қорғаныс әсері есептелді.

Тәжірибе барысында алынған мәндер бойынша талдау жасау үшін біз Баттлер-Фольмер заңдылығы бойынша экстраполяциялау жүргізіп, коррозия жылдамдығын, коррозия тоғын және тағы сол сияқты төменде –кестеде көрсетілген мәндерді есептеп алдық. Химиялық кинетика ұғымдары бойынша, реакция жылдамдығының көрсеткіші ол – ең баяу лимидтеуші саты болып табылады. Яғни, коррозия процесінің жылдамдығы төмен болған сайын, ПНК негізінде алынған қаптаманың қорғау эффектісінің (%) проценттік көрсеткіші жоғары болады. Сол себепті, коррозия жылдамдығы ток тығыздығына (Cor.rate ~ i) пропорционал болғандықтан, небәрі төмен ток тығыздығы коррозияның өту жылдамдығы төмен екендігін көрсетеді. Сондықтан, сызықты вольтамперограммаларды анализ жасау барысында, ең бірінші көңіл аударатын параметр ол – ток болып табылады.

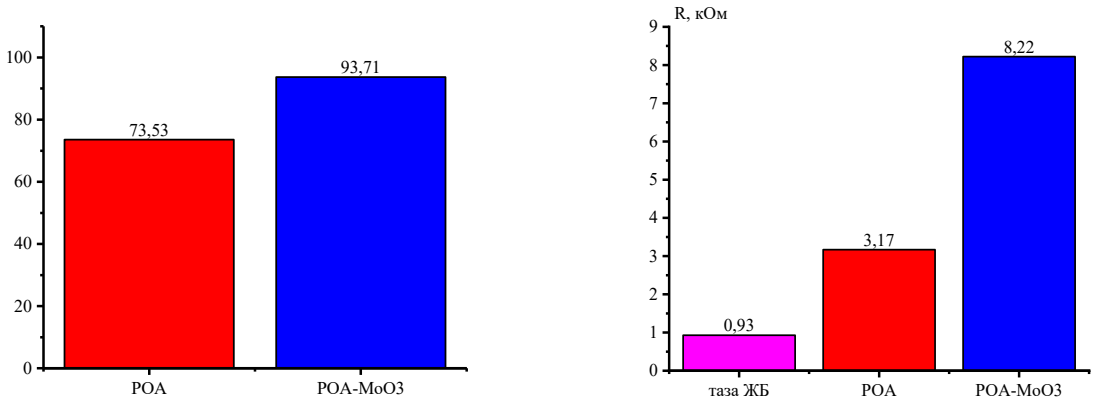
Өңдеу нәтижесінде, 22 кестеде келтірілген кинетикаллық параметрлері алынды.

Кесте 22 -Үлгілердің кинетикалық параметрлері

	E_{corr}, mV	j_{corr}, (А/см²)	R, кОм	V, мм/жыл	Z(%)
Жұмсақ болат	-865,75	92,87±9,30	0,93±0,05	1,08±0,10	-
РОА	-897,22	24,58±2,50	3,17±0,30	0,29±0,03	73,5±3,0
РОА/MoO_3	-864,53	5,84±0,60	8,22±0,80	0,07±0,01	93,7±2,5

71 -сурет РОА және РОА-MoO_3 каптамаларының қорғағыштық эффектісі пайыздың үлесте көрсетілген. 71 б суретте келтірілген графиктен кедерігі төмендеген сайын коррозия жылдамдығы төмендейтінін байқауға

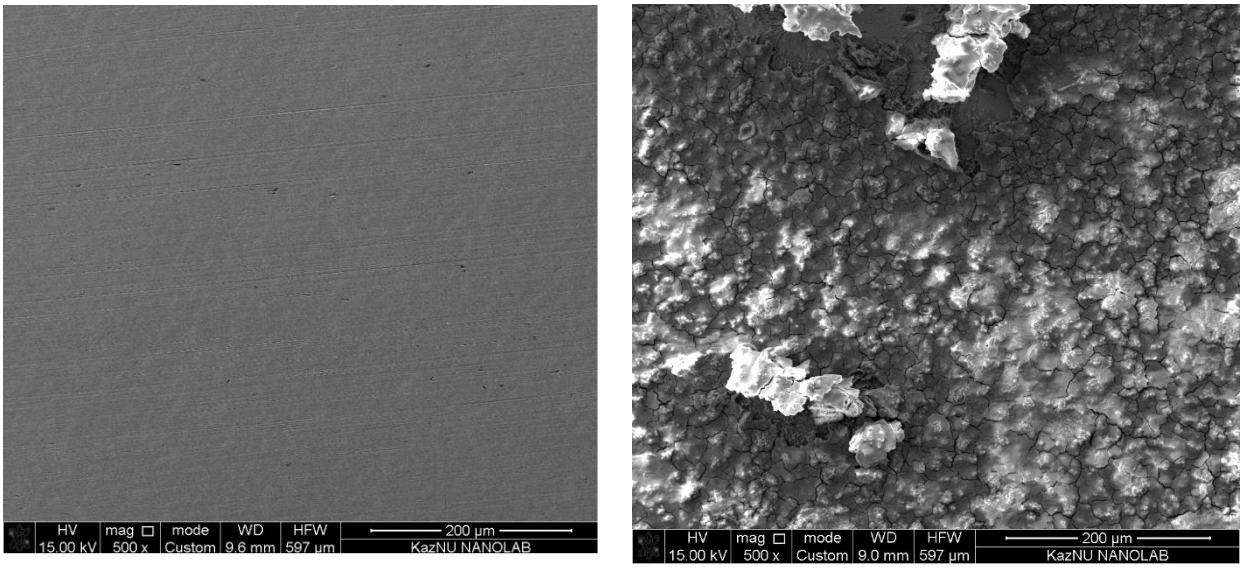
болады, сонымен қатар РОА-MoO_3 қаптамасының кедергісі жұмсақ болаттың кедергісінен он есе артатыны байқалады. Ол өз кезегінде алынған полимерлі нанокомпозиттің өте жоғары антикоррозиялық қасиеттеріне дәлел болады.



а) б)

Сурет 71. РОА және РОА-MoO_3 каптамаларының қорғағыштық эффектілерінің (а) және кедергілерінің (б) салыстырмалы бейнесі

72-суретте таза болаттың 3.5 % NaCl агрессивті ортаға батырғанға дейінгі (а) және 30 минут батырғаннан кейінгі (б) SEM микросуреттері бейнеленген. Жұмсақ болат визуалды талдағанда, оның беті таттанатыны байқалады, ал микросуреттерден коррозия өнімдері түзілетіндігі дәлелденді.



а) б)

Сурет 72. Таза жұмсақ болаттың 3.5 % NaCl агрессивті ортаға батырғанға дейінгі (а) және 30 минут батырғаннан кейінгі (б) SEM микросуреттері, *500 үлкейтілу

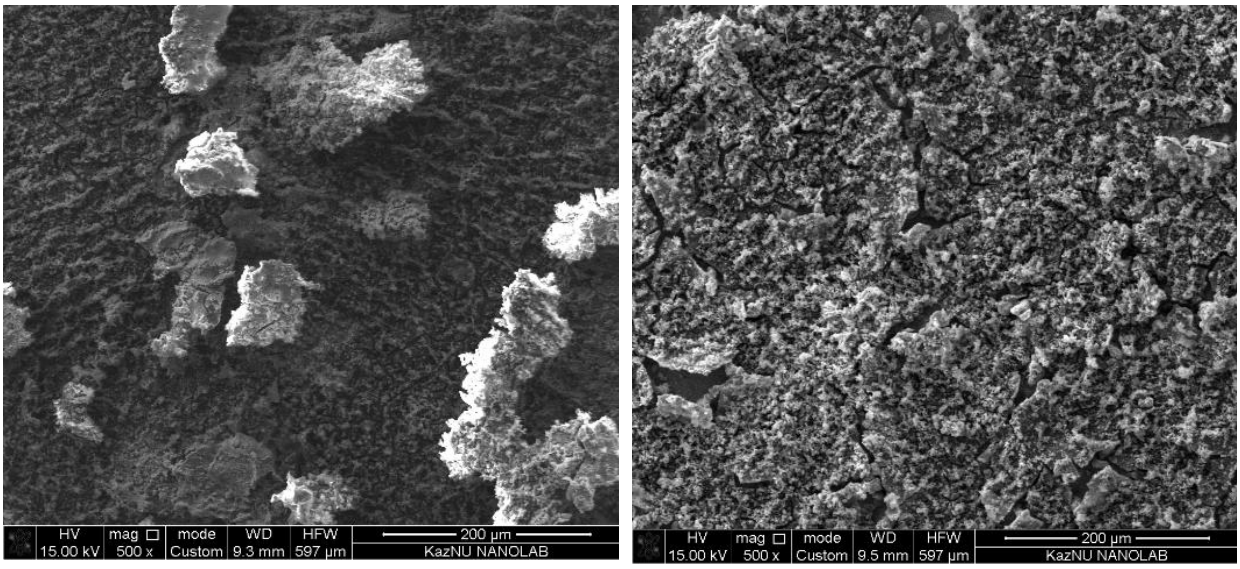
Алынған қаптамалардың тұрақтылығын зерттеу үшін РОА-MoO_3 жабындары 3.5 % NaCl агрессивті ортада әртүрлі ұстау уақытына 10, 20 және 30 минут батырылды. 73-суретте қаптамалардың визуалды көрінісі бейнеленген. Уақыт артқан сайын, жабынның біртектілігі бұзылатындығы дәлелденді.



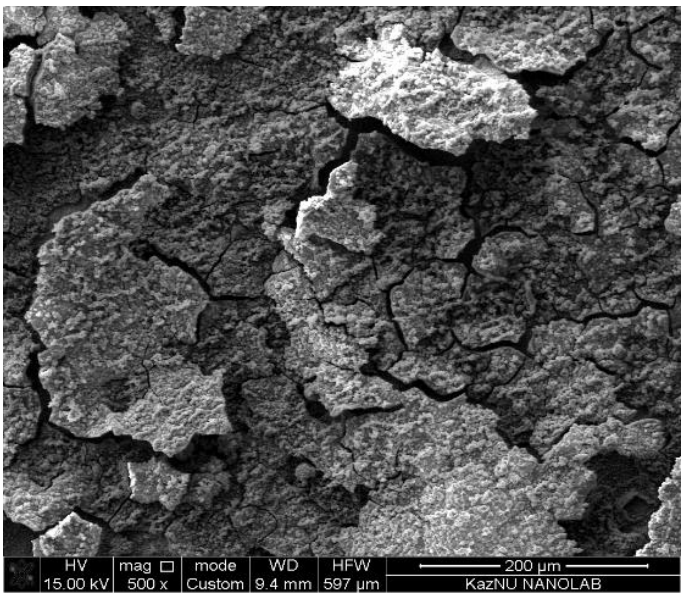
10 минут ***20 минут*** ***30 минут***

Сурет 73. 10, 20, 30 минут уақытта РОА-MoO_3 қаптамаларының 3.5 % NaCl агресивті ортада ұстау нәтижесіндегі қаптамалардың бейнесі

РОА-MoO_3 қаптамаларының әртүрлі уақытта 3.5 % NaCl ерітіндісіне батырылғаннан кейінгі морфологиясын зерттеу үшін SEM қолданылды. 74-суреттен алынған микросуреттерді көруге болады. 10 минут уақыт ішінде РОА-MoO_3 қаптамалары бетінің әр жерінде шоғырланған агломераттарды байқауға болады. Олар хлорид иондардың әсерінен туындайды. 20 және 30 минут уақыт ішінде олар көбейеді және біртектенеді. Алайда 30 минут өткен соң РОА-MoO_3 қаптамаларының бетінде үлкен сызаттар пайда болады. Олар өз кезегінде агрессивті хлорид иондарының полимерлі нанокомпозит қаптама ішіне енуіне мүмкіндік береді және коррозиялық реакциялардың сол жерде жүруін дәлелдейді.



а) б)



в)

Сурет 74. РОА-MoO_3 қаптамаларының әртүрлі уақытта (10 (а), 20 (б) , 30 (в) минут) 3.5 % NaCl ерітіндісіне батырылғаннан кейінгі морфологиясы

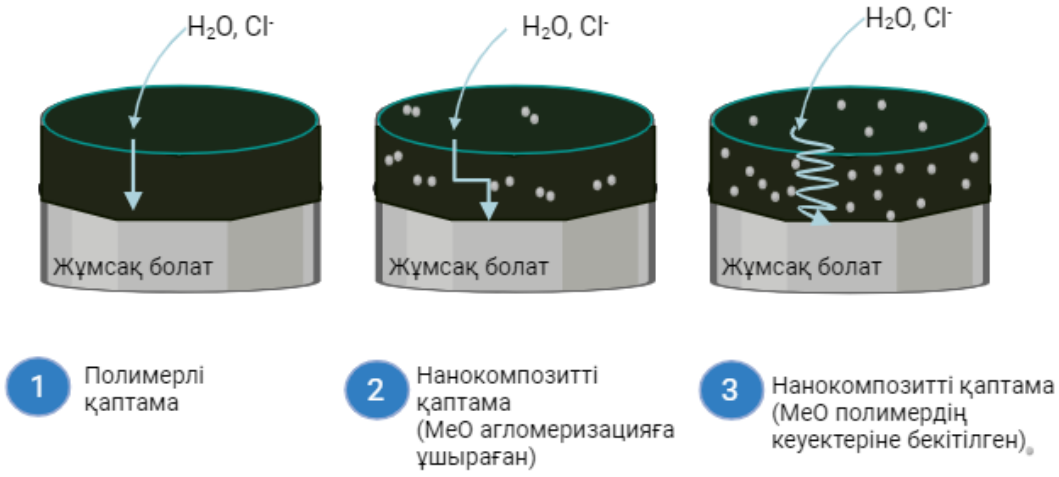
3.4 Синтезделген полимерлі, полимерлі нанокомпозитті қаптамалардың қорғаныс механизмі

Полимерлік қаптамалардың металл коррозиясын болдырмау немесе баяулату қабілеті оның қасиеттерінің бес негізгі тобымен анықталады:

1. тосқауыл;
2. адгезия;
3. диэлектрик;
4. пассивті;
5. физикалық және механикалық.

Әр түрлі әдебиет көздері бұл қасиеттердің жалпы қорғаныс әсеріне әсерін әр түрлі бағалайды. Кейбіреулер тосқауыл қасиеттерін жақсы десе, ал басқалары ең маңыздысы қаптаманың металл бетіне адгезиясы маңызды деп санайды. Шын мәнінде, қаптаманың қорғаныс қасиеттері жоғарыда аталған қасиеттер кешенімен анықталады, олар басқа өзара әсерді де қамтамасыз етеді. Әр түрлі қаптамалар үшін әртүрлі қасиеттер немесе олардың комбинациясы басым болуы мүмкін [119-120].

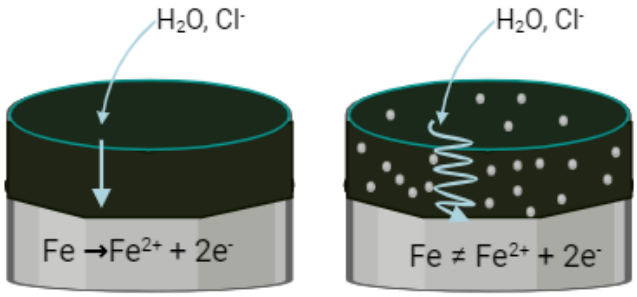
Агрессивті ортаның болат бетінде синтезделген қаптамаларымен әсерлесуі 75 суретте көрсетілді. Полимерлі қаптама кеуекті болып келеді, сондықтан сол ақаулардың ішімен хлорид иондары және су металл бетімен тікелей әрекеттеседі, полимерлі қаптама астында коррозиялық реакция жүріп бастайды. Полимерлі қаптамаға нанотолтырғыштарды қосу осы мәселені жоюға мүмкіндік береді. Алайда МеО мөлшері мен размері нанокомпозитті қаптамалардың қорғаныш механизмінде үлкен рөл атқарады.



Сурет 75. Агрессивті ортаның полимерлі, нанокомпозитті қаптамалармен әсерлесу сызбасы

Болат бетінде синтезделген полимерлі қаптамалардың қорғаныш механизмі келесідей: алғашқыда агрессивті заттардың (су, оттегі, хлоридтер) қаптама материалы арқылы металға диффузияланады. Қаптама бетінде кедір-бұдырлыққа және жабыспайтын жерлердің болуына байланысты лак-бояу материалымен толтырылмаған қуыстар байқалады. Алдымен бұл бөліктерге су (су молекуласы аз), содан кейін оттегі мен хлоридтер енеді. Диффузиялық ену процесі қорғаныс жабынының бетіндегі қоршаған орта реагенттерін сіңіруді, оларды жабын қаптамасында ерітуді, металл бетіндегі адсорбцияның әсерінен химиялық потенциал мәнін түрлендіруді қамтиды.

Бұл кезеңде жабынның бүкіл қызмет ету мерзімі ішінде оның қоршаған ортамен өзара әрекеттесуі және материалдың физикалық, химиялық және физикалық-механикалық сипаттамаларына айналуы басталады және жалғасады. Мұндай өзара әрекеттесулердің нәтижесі-қаптаманың ісінуі, молекулааралық байланыстардың әлсіреуі, макромолекулалардың деградациясы және т. б. Бұл жабысқақ байланыстарды әлсірету арқылы қаптаманың беріктігін төмендетеді. Алайда қаптамаға Me_xO_y қосу (размері, мөлшері оңтайландырылған) "қиын жол" (tortuous path) механизміне сәйкес келеді (76 сурет). Нанокомпозиттердің қаптама құрамында болуы металл/қаптама интерфейсінде агрессивті ортамен реакцияның болуын тоқтатады.



Сурет 76 . Полимерлі, полимерлі нанокомпозитті қаптамалардың қорғаныштық механизмі

Синтезделген полимерлі және полимерлі нанокомпозитті қаптамалар коррозиядан қорғаудың кешенді, көп деңгейлі механизмін жүзеге асырады. Олар тек физикалық тосқауыл ғана емес, сонымен қатар химиялық, электрохимиялық және функционалдық әсерлердің синергиясы арқылы болатты агрессивті ортадан тиімді қорғайды.

ҚОРЫТЫНДЫ

1) Қол жетімді бастапқы реагенттер негізінде және күрделі емес реакция сызбаларын қолдана отырып, құрамында азот бар алғаш рет О-ацетокси-бис(О-пропионитрило)триэтаноламин, N-бензил-О-ацетокси-бис-(О-пропионитрило)тританоламмония хлорид және N-(β-этоксипропионитрил)-N,N-бис (2-гидроксиэтилэтокси) майлы амид гетерофункционалды органикалық қосылыстардың синтезі жүзеге асырылды.

2) Хлоридті және фосфор қышқылды ортада, синтезделген О-ацетокси-бис(О-пропионитрило)триэтаноламин, N-бензил-О-ацетокси-бис-(О-пропионитрило)тританоламмония хлорид және N-(β-этоксипропионитрил)-N,N-бис (2-гидроксиэтилэтокси) майлы амид атты органикалық қосылыстардың қорғаныш әсерін анықтау үшін гравиметриялық өлшеулер жүргізілді. Үш ингибитордың қатысындада хлоридті және фосфор қышқылды ортада болат электродының массасының артуы байқалды, ол өз кезегінде 100% қорғаныштық эффективтілікті көрсетті. Болат бетіндегі хемосорбциялық қаптамалар түзетін қосылыстар тиімді коррозиялық тежегіштер ретінде практикалық қолдану үшін ұсынылды. Потенциодинамикалық өлшеу және импедансты спектроскопиясы әдістерімен құрамында хлорид бар және фосфор қышқылды ортада болаттың коррозиясы кезінде жоғары тежегіш белсенділікті көрсеткен қосылыстардың қорғаныш әсерлері айқындалды. Потенциодинамикалық өлшеу нәтижесінде фосфор қышқылды ортада ингибитордың 1% мөлшері қатысында қосылыс 1 – 98,61%, қосылыс 2 – 97,43 %, ал хлоридті ортада ингибитордың 10мМоль мөлшері қатысында қосылыс 3 – 96,60% қорғаныштық қасиет көрсетті. Импеданс өлшемдеріне сүйене отырып, болат коррозиясының эквивалентті электр тізбектері ұсынылды. Синтезделген гетерофункционалды қосылыстар - қолданыстағы аналогтармен салыстырғанда едәуір жоғары қорғаныштық тиімділік көрсетті. Триэтаноламин мен алкил-/бензиламмоний туындыларының коррозияға қарсы әсері орта есеппен 60–75% аралығында шектелсе, синтезделген жаңа қосылыстардың қорғаныштық тиімділігі 70%-дан 99%-ға дейін артатыны анықталды. Бұл айырмашылық олардың молекулалық құрылымына, яғни: бірнеше донорлық топтардың (–OH, –NH, –CN), кең кеңістіктік құрылымның және беттік активті сипаттың болуына байланысты.

3) Сканерлеуші электронды микроскопия және рентген-дифракциялық талдау әдістерімен синтезделген ингибиторлар қатысында СТ3 маркалы болат бетінде түзілген хемосорбциялық жабындардың морфологиялық сипаттамалары анықталды. Коррозиялық сынақтардан кейін болат үлгілерінің бетін талдау кезінде хемосорбциялық қаптамалардың пайда болуы дәлелденді, оның құрамына темірдің негізгі компонентінен басқа көміртек, оттек, азот, кремний, кальций және марганец сияқты элементтер анықталды. Жабын спектрлерін талдау көрсеткендей, оттегі мен көміртегі мөлшері ингибирленген ерітінділердегі үлгілер қаптамасында артады, бұл жабында коррозияны бәсеңдететін компоненттердің болуымен түсіндіріледі. Адсорбциялық үдеріс

Тёмкин изотермасымен сипатталады, яғни адсорбция қабілеті ингибитор концентрациясының өсуімен бірге артып, қабаттың құрылу тығыздығы жоғарылайды.

4) Электрхимиялық әдіспен полимерлі Ру, сополимерлі Ру-РОА және РОА – PANI қаптамалары қымыздық және фосфор қышқылдарының ерітінділерінен болат электроды бетінде синтезделеді. Мономерлердің тотығу және тотықсыздану потенциалдары анықталды: Ppy-0,7 В, Ppy-POA – 0,9 В, PANI-OA –0,1В. Полимерлі және сополимерлі қаптамалардың электрхимиялық синтезінің оңтайлы шарттары анықталды. ANI мен оның ОА-мен сополимерін электрополимерлеудің оңтайлы поляризация жылдамдығы 20мВ /с болды, Ру және оның ОА сополимерленуі үшін – 50 мВ/с, ал 1:1 мономер қатынасы оңтайлы екендігі дәлелденді. Pani-POA сополимерлерін синтездеу кезінде мономерлердің оңтайлы концентрациясы 0,1 моль/л. Зерттеулер pH мәні 1,5 ÷4 аралығында жүргізілді.

5) Синтезделген сополимерлі қаптамалардың антикоррозиялық қасиеттері сызықты вольтамперометрия және импедансты спектроскопия әдістерімен анықталды. 1 М фосфор және 0,3 М қымыздық қышқылдарының ерітінділерінен синтезделген PANI-POA сополимерлі қаптамалары жоғары коррозияға төзімділікке екені анықталды. Максималды қорғаныс әсері 30 минуттық экспозиция кезінде Z = 98,87% болды. Сонымен қатар, сополимер PANI-POA қаптамаларының болат бетіне адгезиясы жоғары болды. Мономерлер концентрациясының қатынасы 1:1 РОА/Ppy сополимерлі қаптамасы ең жоғарғы кедергі мәні, сәйкесінше ең төмен коррозия жылдамдығын көрсететіні анықталды. Z = 71,10% және R=3,22 кОм тең.

7) Болат бетінде синтезделген полимерлі, сополимерлі, нанокомпозитті қаптамалардың морфологиялық сипаттамалары сканерлеуші электронды микроскопия және рентгендік-дифракциялық талдау әдістерімен анықталды. Полимерлі және сополимерлі қаптамалар кеуекті морфологияға ие, алайда нанотолтырғыштардың қосылуымен бет гомогенді, біртекті болады, сонымен қатар нанокомпозиттер полимерлі қаптамалрда болған кеуектерді және жырақтарды бітейді. Рентген-спектрлік талдауда қышқылдар қоспасында O, C, N сияқты элементтердің сополимер жабынында болуын көрсетті. Мырыш-фосфатты полимер жабыны коррозиялық ортада болат бетінде тығыз, біркелкі құрылымға ие екендігі дәлелденді. Зерттеу барысында EDAX нәтижелері РОА-MoO_4^{2-} жабындарының құрылымында Mo, РОА-SiO_2 қаптамасында Si, ал РОА/MoO_3 қаптамаларында Mo элементтері бар екені анықталды.

8) Полимерлі қаптама матрицасына нанотолтырғыштарды қосу, жабын ақауларының ішімен хлорид иондары және судың металл бетімен тікелей әрекеттесуін жоюға мүмкіндік беретіні дәлелденді. Me_xO_y мөлшері нанокомпозитті қаптамалардың қорғаныш механизмінде үлкен рөл атқаратыны анықталды. Полимерлі нанокомпозитті қаптамалардың болуы СТ3 маркалы жұмсақ болат беті тоскауылдық механизм бойынша қорғалатыны дәлелденді.

ЖАРИЯЛАНЫМДАР ТІЗІМІ

1. **Ye. Bakhytzhan**, A. M. Argimbayeva, G.S. Rakhymbay, R. Dzh. Jumanova, Kh. Avchukir., B. D. Burkitbayeva, Electrochemical sysnthesis and corrosion properties of POA-MoO_4^{2-} coatig in 3,5% NaCl// Eurasian Chemico-Technological Journal, - 2020, Vol.22, №4, P. 305-313. (35 процентиль, Q4)

2. Rakhymbay G., Jumanova R. Avchukir Kh., **Bakhytzhan, Ye.,** Argimbayeva A., Burkitbayeva B. Turmukhanova M., Vacandio F., Adeloye A., Synthesis and evaluation of corrosion inhibitory and adsorptive properties of N-(β-ethoxypropionitrile-N,N-bis(2-hydroxyethylethoxy) fatty amide// Royal Society Open Science - 2021, Vol.8, №9, DOI: 10.1098/rsos.211066.(89 процентиль, Q1)

3. **Бахытжан Е.Г.,** Есалы Н.Н., Рахымбай Г.С., Аргимбаева А.М., Электрохимический синтез сополимера полипирол о-анизидин и его антикоррозионные свойства// Промышленность Казахстана. – 2019. –Т.106. – В.2. – С.36-39.

4. **Бахытжан Е.Г.,** Есалы Н.Е., Рахымбай Г.С., Аргимбаева А.М., Авчукир Х., Электрохимический синтез полимерных и модифицированных покрытий, их защитные свойства// Вестник КазНИТУ. – 2019. –В.6. С. 803-811.

5. Мықтыбай Ж., Рахымбай Г., **Бахытжан Е.,** Джуманова Р., Аргимбаева А., Сополимерлі қаптаманың қасиетін электрохимиялық импедансты спектроскопия әдісімен зерттеу// Вестник Казахстанско-Британского технического университета, - 2020, №2. С.

6. Турлыгазиева А., Рахымбай Г.С., **Бахытжан Е.Г.,** Аргимбаева А.М., Б.Д. Буркитбаева, Поли(анилин-о- анизидиннің) электрхимиялық полимерленуі мен антикоррозиялық қасиеті/ Chemical Bulletin of KazNU, - 2020, №2. С. 30-36.

7. Мықтыбай Ж., Сұлтан Ш., **Бахытжан Е.,** Рахымбай Г., Аргимбаева А., Электрохимическая полимеризация поли(анилин-со-о-анизидина) на мягкой стали // Сборник научных трудов Образовательная система: вопросы продуктивного взаимодействия наук в рамках технического прогресса, Россия, г. Казань. – С. 341-342.

8. **Бахытжан Е.Г.,** Есалы Н., Аргимбаева А.М., Рахымбай Г.С., Электрополимеризация сополимера полипиррол о-анизидин на мягкой стали// Тезисы докладов VII Международной научной конференции Новые функциональные материалы и высокие технологии («NFMHT-2019»), 23-27 сентября 2019 г.Тиват, Черногория. – С.113.

9. **Bakhytzhan Ye.,** Rakhymbay G.S, Yessaly N., Argimbayeva A., Burkitbayeva B., Turlygazieva A. Anticorrosion Properties of $Zn_3(PO_4)_2$/Ppy coatings on steel// Book of Abstracts of Electochemistry conference – 2019, September 30 – October 2, Istanbul, Turkey. – P.155.

10. Rakhymbay G.S, **Bakhytzhan Ye.,** Argimbayeva A., Burkitbayeva B., Myktybai Zh., Electrochemical Synthesis of Poly(aniline-co-o-anisidine) on Steel

and their Anticorrosion Properties// Book of Abstracts of Electochemistry conference – 2019, September 30 – October 2, Istanbul, Turkey. – P.156.

11. Бейсеева А, **Бахытжан Е.Г.,** Аргимбаева А.М. Оптимизация условий электрохимического синтеза о-анизидиновых нанокомпозитных покрытий // Международная Научная конференция Фараби Әлемі, - 2020. С. 110-111.

12. Нуримова А. М., **Бахытжан Е. Г.** Болат бетінде антикоррозиялық POA-MoO_3 полимерлі қаптамаларды алу// Международная Научная конференция Фараби Әлемі, - 2021. С. 74.

13. **Бахытжан Е.Ғ.,** Оразбаева Б. Ж. Электрохимический синтез POA/SiO_2 покрытий на стали и исследование их антикоррозионных свойств// Сборник материалов республиканской научно-практической конференции с участием международных профессоров и молодых ученых на тему “Актуальные проблемы аналитической химии”. – 2023, Узбекистан, Ташкент. С. 22.

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

1. Baorong Hou, Xiaogang Li, Xiumin Ma, Cuiwei Du, Dawei Zhang, Meng Zheng, Weichen Xu, Dongzhu Lu, Fubinin Ma, The cost of corrosion in China//Materials degradation, Vol.4, – 2017.
2. G. Koch, et al., International measures of prevention, application, and economics of corrosion technologies study// NACE International. – 2016. P. 216.
3. G. Koch, Cost of corrosion, in Trends in Oil and Gas Corrosion Research and Technologies// Elsevier. – 2017. P. 3-30.
4. Кравцов В.В., Зенцов В.Н., Шингаркина О.В., Асташина Н.В., Разработка, производство и применение коррозионностойких материалов: учебное пособие / - Москва; Вологда: Инфра-Инженерия, 2023. – 148с.
5. Бугай Д. Е., Латыпов О. Р., Черепашкин С. Е., Коррозионно-стойкие материалы/ Уфимский государственный нефтяной технический университет, 2012. – 197 с.
6. I. Ya Klinov Corrosion and Protection of Materials Used in Industrial Equipment / Springer US, 2012. – 228 p.
7. S. Zehra, M. Mobin, J. Aslam, Chapter 1- An overview of the Corrosion Chemistry, Book Title: Environmentally Sustainable Corrosion Inhibitors. Fundamentals and Industrial Applications, Elsevier, 3-23 (2022) ISBN 978-0-323-85405-4, DOI.org/10.1016/B978-0-323-85405-4.00012-4.
8. O'Brien, T.F., Bommaraju, T.V., Hine, F. Corrosion. In: Handbook of Chlor-Alkali Technology. Springer, Boston, MA. – 2005.
9. I. Ezzeldin, H. El Naggar, J. Newhook, G. Jarjoura, Accelerated wet/dry corrosion test for buried corrugated mild steel, Case Studies in Construction Materials, Volume 17, - 2022.
10. Schweitzer, P.A Fundamentals of corrosion – Mechanisms, Causes and Preventative Methods//Taylor and Francis Group. ISBN 978-1-4200-6770-5, LLC – 2010. P. 25.
11. Bernard S.Covino Jr., Corrosion : Fundamentals, Testing, and Protection // ASM Handbook: 10th Edition. – 2003. P. 1135.
12. E. E. Stansbury, Fundamentals of Electrochemical Corrosion//ASM International. – 2000. P. 487.
13. Pierre R. Roberge, Corrosion Inspection and Monitoring//Wiley-Interscience; 1st edition. – 2007. P. 392.
14. Виктор Сафонов, Мария Чоба, Коррозия и защита металлов//Инфра-Инженерия. – 2023. P. 184.
15. Deziel, C. 2018. How to Write the Balanced Chemical Reaction for the Rusting of Iron. Siencing.// https://sciencing.com/write-chemical-reaction-rusting-iron-8558862.html . – 2020.
16. Mars Fontana, Corrosion Engineering// McGraw-Hill Companies; 3rd edition. – 1986. P. 512.

17. Peter A. Claisse, Chapter 31 – Corrosion//Civil Engineering Materials. – 2016. P. 339 -359.
18. B.W. Darvell, Chapter 13 – Corrosion//Materials Science for Dentistry (Tenth edition) Woodhead Publishing Series in Biomaterials. – 2018. P.382-398.
19. Samuel A. Bradford, Corrosion//Encyclopedia of Physical Science and Technology. – 2003. P. 761 -778.
20. Kannadi Palankeezhe Balan, Chapter Nine – Corrosion//Metallurgical Failure Analysis Techniques and Case Studies. – 2018. P. 155-178.
21. M. Pourbaix, "Atlas of Electrochemical Equilibre in Aqueous Solutions"// Pergamon Press, Cebelcor, Brussels. – 1966.
22. Saviour A. Umoren, Moses M. Solomon, Viswanathan S. Saji, Basic concepts of corrosion//Polymeric Materials in Corrosion Inhibition Fundamentals and Applications. – 2022. P. 83-102.
23. Cornell, R.M. and U. Schwertmann, The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses (second edition)//Weinheim, Germany: Wiley-VCH. – 2003. P.566.
24. Fabio Enrico Furcas, Barbara Lothenbach, Shishir Mundra, Ueli Angst, Transformation of 2-Line Ferrihydrite to Goethite at Alkaline pH// Environmental Science and Technology. – Vol. 57. – Is. 42. – 2023.
25. Jennifer Soltis, Joshua Feinberg, Benjamin Gilber Lee Penn, Phase Transformation and Particle-Mediated Growth in the Formation of Hematite from 2-Line Ferrihydrite// Crystal Growth & Design. – Vol. 16. – Is. 2. P.922-932. – 2016.
26. Soumya Das, M Jim Hendry, Joseph Essilfie-Dughan, Transformation of two-line ferrihydrite to goethite and hematite as a function of pH and temperature// Environ Sci Technology.– Vol. 45. – Is.1. P.268-75. – 2011.
27. A. Hamzaoui, Arbi Mgaidi, Adel Megriche, Mohamed El Maaoui, Kinetic Study of Goethite Formation from Ferrihydrite in Alkaline Medium// Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2002. – Vol. 41. – Is. 21.
28. Hong Phuc Vu, Sam Shaw, Liane G Benning, Transformation of ferrihydrite to hematite: An in situ investigation on the kinetics and mechanisms// Mineralogical Magazine. – 2008. – Vol. 72. – Is. 1. P.217-220.
29. Hassan M., Mohamed S., Tarek Z., A comprehensive review of corrosion protection and control techniques for metallic pipelines//Engineering Failure Analysis. – 2023. – Vol.143.
30. Jamil D. M. et al. Experimental and theoretical studies of Schiff bases as corrosion inhibitors //Chemistry Central Journal. – 2018. – Vol. 12. – Is. 1. – P. 7.
31. Hu K. et al. Influence of biomacromolecule DNA corrosion inhibitor on carbon steel //Corrosion Science. – 2017. – Vol. 125. – P. 68-76.
32. Krell P. D., Li S., Cong H. Synergistic effect of temperature and HCl concentration on the degradation of AISI 410 stainless steel //Corrosion Science. – 2017. – V. 122. – P. 41-52.

33. Fiori-Bimbi M. V. et al. Corrosion inhibition of mild steel in HCL solution by pectin //Corrosion Science. – 2015. – Vol. 92. – P. 192-199.
34. Finšgar M., Jackson J. Application of corrosion inhibitors for steels in acidic media for the oil and gas industry: a review //Corrosion Science. – 2014. – Vol. 86. – P. 17-41.
35. Farsak M., Keleş H., Keleş M. A new corrosion inhibitor for protection of low carbon steel in HCl solution //Corrosion Science. – 2015. – Vol. 98. – P. 223-232.
36. Hu Z. et al. Experimental and theoretical studies of benzothiazole derivatives as corrosion inhibitors for carbon steel in 1 M HCl //Corrosion Science. – 2016. – Vol. 112. – P. 563-575.
37. Khaled K. F., El-Maghraby A. Experimental, Monte Carlo and molecular dynamics simulations to investigate corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solutions //Arabian Journal of Chemistry. – 2014. – Vol. 7. – №. 3. – P. 319-326.
38. Salman T. A. et al. Experimental studies on inhibition of mild steel corrosion by novel synthesized inhibitor complemented with quantum chemical calculations //Results in Physics. – 2018. – Vol. 10. – P. 291-296.
39. Hassannejad H., Nouri A. Sunflower seed hull extract as a novel green corrosion inhibitor for mild steel in HCl solution //JOURNAL OF MOLECULAR LIQUIDS. – 2018. – Vol. 254. – Is. 1. – P. 377-382.
40. Cancalon P. Chemical composition of sunflower seed hulls //Journal of the American Oil Chemists' Society. – 1971. – Vol. 48. – Is. 10. – P. 629.
41. Gao L., Mazza G. Extraction of anthocyanin pigments from purple sunflower hulls //Journal of Food Science. – 1996. – Vol. 61. – Is. 3. – P. 600-603.
42. Ambalkar V. U., Talib M. I. Synthesis of furfural from lignocellulosic biomass as agricultural residues: A review //The International Journal of Engineering and Science (IJES). – 2012. – Vol. 1. – Is. 1. – P. 30-36.
43. Weisz G. M., Kammerer D. R., Carle R. Identification and quantification of phenolic compounds from sunflower (Helianthus annuus L.) kernels and shells by HPLC-DAD/ESI-MSn //Food Chemistry. – 2009. – Vol. 115. – Is. 2. – P. 758-765.
44. Abdeldaiem M. H., Hoda G. M. Evaluation of antioxidant activity of ethanolic extract from irradiated sunflower (Helianthus Annuus L.) seeds hull //Evaluation. – 2014. – Vol. 4. – Is. 1.
45. Suteu D., Zaharia C., Malutan T. Removal of orange 16 reactive dye from aqueous solutions by waste sunflower seed shells //Journal of the Serbian Chemical Society. – 2011. – Vol. 76. – Is. 4. – P. 607-624.
46. Szydłowska-Czerniak A., Trokowski K., Szłyk E. Optimization of extraction conditions of antioxidants from sunflower shells (Helianthus annuus L.) before and after enzymatic treatment //Industrial Crops and Products. – 2011. – Vol. 33. – Is. 1. – P. 123-131.

47. Bakkar A., Ataya S. Corrosion behaviour of stainless steel fibre-reinforced copper metal matrix composite with reference to electrochemical response of its constituents //Corrosion Science. – 2014. – Vol. 85. – P. 343-351.
48. Obot I. B., Macdonald D. D., Gasem Z. M. Density functional theory (DFT) as a powerful tool for designing new organic corrosion inhibitors. Part 1: an overview //Corrosion Science. – 2015. – Vol. 99. – P. 1-30.
49. Olasunkanmi L. O. et al. Some quinoxalin-6-yl derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid: experimental and theoretical studies //The Journal of Physical Chemistry C. – 2015. – Vol. 119. – Is. 28. – P. 16004-16019.
50. Verma C., Ebenso E. E., Quraishi M. A. Corrosion inhibitors for ferrous and non-ferrous metals and alloys in ionic sodium chloride solutions: A review //Journal of Molecular Liquids. – 2017.
51. S. Zehra, M. Mobin, R. Aslam, Chapter 3- Corrosion Inhibitors: An Introduction, Book Title: Environmentally Sustainable Corrosion Inhibitors. Fundamentals and Industrial Applications, Elsevier, 47-67 (2022), ISBN 978-0-323-85405-4.
52. Hameed R. S., Shamroukh A. H. Synthesis, characterization, and evaluation of some acyclic S-nucleosides of pyrazole [3, 4-d] pyrimidine-thiones as corrosion inhibitors for carbon steel in hydrochloric acid //INTERNATIONAL JOURNAL OF CORROSION AND SCALE INHIBITION. – 2017. – Vol. 6. – Is. 3. – P. 333-348.
53. Avdeev Y. G. et al. High-temperature inhibitors of stainless steel corrosion in sulfuric acid solutions //International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. – 2017. – Vol. 6. – Is. 1. – P. 47-58.
54. Gece G. Drugs: A review of promising novel corrosion inhibitors //Corrosion Science. – 2011. – Vol. 53. – Is. 12. – P. 3873-3898.
55. Pathak R. K., Mishra P. Drugs as corrosion inhibitors: a review //International Journal of Science and Research. – 2016. – Vol. 5. – Is. 4. – P. 671-677.
56. Avdeev Y. G. et al. Protection of low-carbon steel in solutions of mineral acids by nitrogen-containing pharmaceutical agents of triphenylmethane series //International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. – 2018. – Vol. 7. – Is. 1. – P. 87-101.
57. Mashuga M. E., Olasunkanmi L. O., Ebenso E. E. Experimental and theoretical investigation of the inhibitory effect of new pyridazine derivatives for the corrosion of mild steel in 1 M HCl //Journal of Molecular Structure. – 2017. – Vol. 1136. – P. 127-139.
58. Sanni O., Fayomi O. S. I. Enhanced corrosion resistance of stainless steel type 316 in sulphuric acid solution using eco-friendly waste product //Results in Physics. – 2018. – Vol. 9. – P. 225-230.
59. Verma C. et al. Choline based ionic liquids as sustainable corrosion inhibitors on mild steel surface in acidic medium: Gravimetric, electrochemical, surface morphology, DFT and Monte Carlo Simulation studies //Applied Surface Science. – 2018.

60. KerroumY. etal. Effect of fluoride on corrosion behavior of UNS N08904 stainless steel in polluted phosphoric acid //Journal of Molecular Liquids. – 2018.
61. Salah M. B. et al. Passivation behaviour of stainless steel (UNS N-08028) in industrial or simplified phosphoric acid solutions at different temperatures //Corrosion Science. – 2015. – Vol. 99. – P. 320-332.
62. Sánchez-Tovar R. et al. Influence of temperature and hydrodynamic conditions on the corrosion behavior of AISI 316L stainless steel in pure and polluted H3PO4: Application of the response surface methodology //Materials Chemistry and Physics. – 2012. – Vol. 133. – Is. 1. – P. 289-298.
63. Escrivà-Cerdán C. et al. Passivation behaviour of Alloy 31 (UNS N08031) in polluted phosphoric acid at different temperatures //Corrosion Science. – 2012. – Vol. 56. – P. 114-122.
64. Oñoro J. Corrosion fatigue behaviour of 317LN austenitic stainless steel in phosphoric acid //International Journal of Pressure Vessels and Piping. – 2009. – Vol. 86. – Is. 10. – P. 656-660.
65. Özcan M. et al. Adsorption properties of barbiturates as green corrosion inhibitors on mild steel in phosphoric acid //Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2008. – Vol. 325. – Is. 1-2. – P. 57-63.
66. Hmamou D. B. et al. Electrochemical and Gravimetric Evaluation of 7-Methyl-2-Phenylimidazo [1, 2-α] Pyridine of Carbon Steel Corrosion in Phosphoric Acid Solution //Int. J. Electrochem. Sci. – 2013. – Vol. 8. – P. 11526-11545.
67. Ghanbari A., Attar M. M., Mahdavian M. Corrosion inhibition performance of three imidazole derivatives on mild steel in 1 M phosphoric acid //Materials Chemistry and Physics. – 2010. – Vol. 124. – Is. 2-3. – P. 1205-1209.
68. Deshpande P.P., Jadhav N.G., Gelling V.J., Sazou D. Conducting polymers for corrosion protection: A review // Journal of Coatings Technology and Research. - 2014. - Vol. 11, Is. 4. - P. 473–494.
69. Michalik A., Rohwerder M. Conducting polymers for corrosion protection: A critical view // Zeitschrift fur Physikalische Chemie. - 2005. - Vol. 219, Is. 11. - P. 1547–1559.
70. Namsheer K., Rout C.S. Conducting polymers: a comprehensive review on recent advances in synthesis, properties and applications // RSC Advances. - Royal Society of Chemistry, 2021. - Vol. 11, Is. 10. - P. 5659–5697.
71. Zadeh M.K., Yeganeh M., Shoushtari M.T., Esmaeilkhanian A. Corrosion performance of polypyrrole-coated metals: A review of perspectives and recent advances // Synthetic Metals. - Elsevier B.V., 2021. - Vol. 274, Is. October 2020.
72. Tallman D.E., Pae Y., Bierwagen G.P. Conducting polymers and corrosion: Polyaniline on steel // Corrosion. - 1999. - Vol. 55, Is. 8. - P. 779–786.

73. Ocón P., Cristobal A.B., Herrasti P., Fatas E. Corrosion performance of conducting polymer coatings applied on mild steel // Corrosion Science. - 2005. - Vol. 47, Is. 3 SPEC. ISS. - P. 649–662.
74. Baldissera A.F., Ferreira C.A. Coatings based on electronic conducting polymers for corrosion protection of metals // Progress in Organic Coatings. - Elsevier B.V., 2012. - Vol. 75, Is. 3. - P. 241–247.
75. Yaqian Z. et al. Synthesis and Application of Polypyrrole in Corrosion Prevention //Corrosion Science and Protetion Technology. – 2018. – Vol. 30. – Is. 5. – P. 557-562.
76. Khan M.I., Chaudhry A.U., Hashim S., Zahoor M.K., Iqbal M.Z. Recent developments in intrinsically conductive polymer coatings for corrosion protection // Chemical Engineering Research Bulletin. – 2010. - Vol. 14, Is. 2. - P. 73–86.
77. Cook A., Gabriel A., Siew D., Laycock N. Corrosion protection of low carbon steel with polyaniline: Passivation or inhibition? // Current Applied Physics. - 2004. - Vol. 4, Is. 2–4. - P. 133–136.
78. Kilmartin P.A., Trier L., Wright G.A. Corrosion inhibition of polyaniline and poly(o-methoxyaniline) on stainless steels // Synthetic Metals. - 2002. - Vol. 131, Is. 1–3. - P. 99–109.
79. Rohwerder M., Michalik A. Conducting polymers for corrosion protection: What makes the difference between failure and success? // Electrochimica Acta, 2007. –P. 1300-1313.
80. Fenelon A. M., Breslin C. B. Polyaniline-coated iron: studies on the dissolution and electrochemical activity as a function of pH // Surface and Coatings Technology, 2005. –P. 190-264.
81. Fenelon A. M., Breslin C. B. The electrochemical synthesis of polypyrrole at a copper electrode: corrosion protection properties // Electrochim Acta, 2002. –P. 47-67.
82. Chang C.H., Huang T.C., Peng C.W., Yeh T.C., Lu H.I., Hung W.I., Weng C.J., Yang T.I., Yeh J.M. Novel anticorrosion coatings prepared from polyaniline/graphene composites // Carbon. - Elsevier Ltd, 2012. - Vol. 50, Is. 14. - P. 5044–5051.
83. Babaei-sati R., Basiri J., Vakili-azghandi M. Electrodeposition of polypyrrole / metal oxide nanocomposites for corrosion protection of mild steel — A comparative study // Synthetic Metals. - Elsevier, 2019. - Vol. 247, Is. December 2018. - P. 183–190.
84. Yu F., Liu Y., Zhu Y., Dai F., Zhang L., Wen Z. Polypyrrole@MoO3/reductive graphite oxide nanocomposites as anode material for aqueous supercapacitors with high performance // Materials Letters. - Elsevier, 2016. - Vol. 171. - P. 104–107.
85. Radhamani A. V., Lau H.C., Ramakrishna S. Nanocomposite coatings on steel for enhancing the corrosion resistance: A review // Journal of Composite Materials. – 2020. – Vol. 54, Is. 5. – P. 681–701.

86. Sharma K., Goyat M.S., Vishwakarma P. Synthesis of Polymer Nano-composite coatings as corrosion inhibitors: A quick review // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2020. – Vol. 983, Is. 1.
87. Nawaz M., Yusuf N., Habib S., Shakoor R.A., Ubaid F., Ahmad Z., Kahraman R., Mansour S., Gao W. Development and properties of polymeric nanocomposite coatings // Polymers. – 2019. – Vol. 11, Is. 5.
88. Abu-Thabit N.Y., Makhlouf A.S.H. Recent Advances in Nanocomposite Coatings for Corrosion Protection Applications // Handbook of Nanoceramic and Nanocomposite Coatings and Materials. - Elsevier Ltd., - 2015. – P.515–549.
89. Amir Mostafaei, Farzad Nasirpouri, Epoxy/polyaniline–ZnO nanorods hybrid nanocomposite coatings: Synthesis, characterization and corrosion protection performance of conducting paints// Progress in Organic Coatings. – 2014. Vol. 77, Is. 1., P.146-159.
90. Nguyen T., Pham T., Dinh T., Thai H., Shi X., Application of Nano-SiO_2 and Nano-Fe2O3 for Protection of Steel Rebar in Chloride Contaminated Concrete: Epoxy Nanocomposite Coatings and Nano-Modified Mortars// Journal of Nanoscience and Nanotechnology. – 2017. Vol. 17, Number 1. P. 427-436.
91. Jeffrey George, Hatsuo Ishida, A review on the very high nanofiller-content nanocomposites: Their preparation methods and properties with high aspect ratio fillers// Progress in Polymer Science. – 2018. Vol. 86, P. 1-39.
92. Mehdi T., Mahsa D., Mohammad R., Ebrahim Gh., Bahram R., Mohammad M., Construction of a smart active/barrier anti-corrosion system based on epoxy-ester/zinc intercalated kaolin nanocontainer for steel substrate// Construction and Building Materials. – 2020. Vol. 247, P. 118555.
93. Ghazi A., Ghasemi E., Mahdavian M., Ramezanzadeh B., Rostami M., The application of benzimidazole and zinc cations intercalated sodium montmorillonite as smart ion exchange inhibiting pigments in the epoxy ester coating// Corrosion Science. – 2015. Vol. 94. P. 207-217.
94. Michael A., Stephen J., Shuang Q., Erin B., Erik S., Jaime G., Eric J. Influence of Clay size on corrosion protection by Clay nanocomposite thin films// Progress in Organic Coatings. – 2020. Vol.140. P. 105489.
95. Sina A., Bahram R., Synthesis and characterization of a high-quality nanocontainer based on benzimidazole-zinc phosphate (ZP-BIM) tailored graphene oxides; a facile approach to fabricating a smart self-healing anti-corrosion system// Journal of Colloid and Interface Science. – 2020. – Vol. 564, P. 230-244.
96. Ali A., Reza N., Bahram R., Manipulating graphene oxide nanocontainer with benzimidazole and cerium ions: Application in epoxy-based nanocomposite for active corrosion protection// Corrosion Science. – 2020. Vol. 165. P. 108379.
97. Sajjad A., Mohammad R., Bahram R., Ghasem B., A green assisted route for the fabrication of a high-efficiency self-healing anti-corrosion coating through

graphene oxide nanoplatform reduction by Tamarindus indiaca extract// Journal of Hazardous Materials. – 2020. Vol.390. P. 122147.
98. Mathiazhagan and Rani Joseph, "Nanotechnology-A New Prospective in Organic Coating -Review," International Journal of Chemical Engineering and Applications. – 2011. Vol. 2, no. 4. P. 225-237.
99. Nedal Y., Abdel S., Chapter 24 - Recent Advances in Nanocomposite Coatings for Corrosion Protection Applications// Handbook of Nanoceramic and Nanocomposite Coatings and Materials. – 2015. P. 515-549.
100. Sorensen P. A., Kiil S., Dam-Johansen K., Weinell C. E., Anticorrosive coatings: a review// Journal of Coatings Technology and Research. – 2009. Vol.6. P. 135–176.
101. Zahed Ahmadi, Epoxy in nanotechnology: A short review// Progress in Organic Coatings. – 2019. Vol. 132, P. 445-448.
102. Sangermano M., Malucelli G., Amerio E., Bongiovanni R., Priola A., Di Gianni A., Voit B., Rizza G., Preparation and Characterization of Nanostructured TiO2/Epoxy Polymeric Films// Macromolecular Materials and Engineering. – 2006. Vol. 291. Is.5. P. 517-523.
103. Jamróz E., Kulawik P., Kopel P., The Effect of Nanofillers on the Functional Properties of Biopolymer-Based Films: A Review// Polymers. – 2019. – Vol. 11. Is.4. P.675-685.
104. Akpan E.I., Shen X., Wetzel B., Friedrich K., 2 - Design and Synthesis of Polymer Nanocomposites// Polymer Composites with Functionalized Nanoparticles Synthesis, Properties, and Applications Micro and Nano Technologies. – 2019. P. 47-83.
105. Vivek T. Rathod, Jayanth S. Kumar & Anjana Jain, Polymer and ceramic nanocomposites for aerospace applications// Applied Nanoscience. – 2017. Vol. 7. P. 519–548.
106. Кремс И.В., Дорохова Е.А., Буркитбаева Б.Д. Адсорбция полифосфатов на стальном электроде // Вестник КазНУ. Сер. хим. – 2002. – № 5. – С.109-113.
107. Khim Hoong Chu, Revisiting the Temkin Isotherm: Dimensional Inconsistency and Approximate Forms// ndustrial & Engineering Chemistry Research. – 2021. – Vol. 60. -Is. 35. P. 13140-13147.
108. Sumit Sharma, Xueying Ko, Yathish Kurapati, Himanshu Singh, Srdjan Neši, Adsorption Behavior of Organic Corrosion Inhibitors on Metal Surfaces—Some New Insights from Molecular Simulations// Corrosionjournal.org. Vol. 75. - Issue 1., P. 90-105.
109. Rabia Talat, Muhammad Adeel Asghar, Irsa Tariq, Zareen Akhter, Faroha Liaqat, Laiba Nadeem, Ali Haider, Saqib Ali, Evaluating the Corrosion Inhibition Efficiency of Pyridinium-Based Cationic Surfactants for EN3B Mild Steel in Acidic-Chloride Media//Coatings. – 2022. – Vol.12. – Is.11. No. 1701.
110. Rakhymbay G., Jumanova R. Avchukir Kh., Bakhytzhan, Ye., Argimbayeva A., Burkitbayeva B. Turmukhanova M., Vacandio F., Adeloye

A., Synthesis and evaluation of corrosion inhibitory and adsorptive properties of N-(β-ethoxypropionitrile-N,N-bis(2-hydroxyethylethoxy) fatty amide// Royal Society Open Science - 2021, Vol.8, №9, DOI: 10.1098/rsos.211066.

111. Giacomelli C., Fernando Carlos G., Baptista J., Spinelli A., The effect of oxalic acid on the corrosion of carbon steel//Anti-corrosion methods and materials. – 2004. Vol.51. Is.2. P. 105-111.

112. Турлыгазиева А., Рахымбай Г.С., Бахытжан Е.Г., Аргимбаева А.М., Б.Д. Буркитбаева, Поли(анилин-о- анизидиннің) электрхимиялық полимерленуі мен антикоррозиялық қасиеті/ Chemical Bulletin of KazNU, - 2020, №2. С. 30-36.

113. Бахытжан Е.Г., Есалы Н.Н., Рахымбай Г.С., Аргимбаева А.М., Электрохимический синтез сополимера полипирол о-анизидин и его антикоррозионные свойства// Промышленность Казахстана. – 2019. – Т.106. – В.2. – С.36-39.

114. Мықтыбай Ж., Рахымбай Г., Бахытжан Е., Джуманова Р., Аргимбаева А., Сополимерлі қаптаманың қасиетін электрохимиялық импедансты спектроскопия әдісімен зерттеу// Вестник Казахстанско-Британского технического университета, - 2020, №2.

115. Atourki L. et al. Characterization of nanostructured ZnO grown by linear sweep voltammetry //Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2016. – Т. 148. – С. 20-24.

116. Chander R., Raychaudhuri A. K. Electrodeposition of aligned arrays of ZnO nanorods in aqueous solution //Solid State Communications. – 2008. – Т. 145. – №. 1-2. – С. 81-85.

117. Kai Qi, Yubing Qiu, Zhenyu Chen, Xingpeng Guo, Corrosion of conductive polypyrrole: Effects of environmental factors, electrochemical stimulation, and doping anions// Corrosion Science. – 2012. – Vol. 60, P. 50-58.

118. Ye. Bakhytzhan, A. M. Argimbayeva, G.S. Rakhymbay, R. Dzh. Jumanova, Kh. Avchukir., B. D. Burkitbayeva, Electrochemical sysnthesis and corrosion properties of POA-MoO_4^{2-} coatig in 3,5% NaCl// Eurasian Chemico-Technological Journal, - 2020, Vol.22, №4, P. 305-313.

119. Soer W.J., Ming W., Koning C.E., Terryn H., Barrier and adhesion properties of anti-corrosion coatings based on surfactant-free latexes from anhydride-containing polymers// Progress in Organic Coatings. – 2009. – Vol.65. Iss. 1. P. 94-103.

120. Monmi., Trisha D., Niteen J., Deep J. Kalita, Insights into the Development of Corrosion Protection Coatings// Polymers. – 2025. – Vol. 17. – Is.11, No1548.