

Національна академія наук України  
Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка

ФІЗИКО-  
ХІМІЧНА  
МЕХАНІКА  
МАТЕРІАЛІВ

Спеціальний випуск № 5

**ПРОБЛЕМИ КОРОЗІЇ  
ТА ПРОТИКОРОЗІЙНОГО  
ЗАХИСТУ МАТЕРІАЛІВ**

**PROBLEMS OF CORROSION  
AND CORROSION  
PROTECTION OF MATERIALS**



PHYSICO-  
CHEMICAL  
MECHANICS  
OF MATERIALS

Special Issue № 5

ЛЬВІВ – 2006 – LVIV

## ЛІТЕРАТУРА

1. Андreyuk K.I., Kozlova I.P., Kopteva Zh.P. та інш. Мікробна корозія підземних споруд. – К.: Наукова думка, 2005. – 258 с.
2. Hamilton W. A. Microbially Influenced Corrosion in the Context of Metal Microbe Interactions // *Microbial Corrosion*, C.A.C. Sequeira (ed), London: European Federation of Corrosion, IOM Communications, 2000. - P. 3-17.
3. Пуриш Л. М., Погребова И. С., Козлова И. А. Влияние сульфатредуцирующих бактерий на коррозию стали в присутствии ингибиторов // *Мікробіол. журн.* – 2002. – 64, № 6. – С. 67-72
4. Романенко В. И., Кузнецов С. И. Экология микроорганизмов пресных водоёмов. – Л.: Наука, 1974. – 196 с.
5. Асауленко Л.Г., Пуриш Л.М., Козлова І.П. Етапи формування біоплівки сульфатвідновлювальними бактеріями // *Мікробіологічний журнал.* – 2004. – Т. 66, № 3. – С. 72-79.
6. Пуриш Л.М., Асауленко Л.Г., Коптева Ж.П., Козлова І.П. Вплив інгібітора корозії на адгезію до сталі сульфатвідновлювальних бактерій та продукування ними екзополімерного комплексу // *Мікробіологічний журнал.* – 2004. – Т. 66, № 4. – С. 78-85.
7. Практикум по биохимии / Под ред. С.Е. Северина, Г.А. Соловьевой. – М.: Изд-во МГУ, 1989. – 509 с.
8. Захарова И. Я., Косенко Л. В. Методы изучения микробных полисахаридов. – Киев: Наукова думка.-1982. – 182с.
9. Costerton J. W., Lewandowski Z., Caldwell D. E., Korber D. R., Lappin-Scott H. M. Microbial Biofilms // *Ann. Rev. Microbiol.* – 1995. – Vol. 49. – P. 711-745.
10. Sutherland I. W. Biofilm exopolysaccharides: a strong and sticky framework // *Microbiology.* – 2001. – Vol. 147. – P. 3-9.
11. Xu K. D., McFeters G. A., Stewart P. S. Biofilm resistance to antimicrobial agents // *Microbiology.* – 2000. – 146. – P. 547-549.

### НАУКОВО-ВИРОБНИЧА КОМПАНІЯ „ГАЛИЧИНА”



вул. Стрийська, 443  
UA-82100 Дрогобич Львівської обл.  
УКРАЇНА

Науково-виробниче підприємство нафтохімічного профілю, що займається розробкою, виробництвом і реалізацією продуктів для різних галузей народного господарства.

Основні напрямки діяльності компанії:

- розробка та виробництво інгібіторів корозії для нафтогазовидобутку;
- розробка та виробництво мастильних матеріалів (оливи моторні, гідравлічні, трансмісійні мастила);
- розробка та виробництво присадок до палив;
- розробка та виробництво мастильно-холодних рідин для механічної обробки металів і для будівельної індустрії;
- розробка та виробництво консерваційних матеріалів;
- розробка та виробництво засобів автохімії та автокосметики.

Вчений секретар  
всесоюзної ради ЧНПУ імені Т.Г.Шевченка  
Т.В.Вител / Росиленко Т.С.



Світлана ПРИХОДЬКО, Ірина КУРМАКОВА, Наталія ДЕМЧЕНКО,  
Олександр ТРЕТЯК

### МІКРОБНОІНДУКОВАНА КОРОЗІЯ СТАЛІ В ПРИСУТНОСТІ ПОХІДНИХ ТРИАЗОЛАЗЕПІНУ

Чернівецький державний педагогічний університет імені Т.Г.Шевченка,  
вул. Гетьмана Полуботка, 53, м. Чернівці, 14013 Україна

*Svetlana PRIHODKO, Irina KURMAKOVA, Nataliya DEMCHENKO,  
Oleksandr TRETYAK*

### MICROBE INDUCED CORROSION OF STEEL IN THE PRESENCE OF DERIVATIVES OF TRIAZOLAZEPINE

*T. G. Shevchenko Chernigiv State Pedagogical University,  
Getman Polubotok Street, 53, Chernigiv, 14013 Ukraine*

#### ABSTRACT

Inhibiting properties of derivatives of triazolazepine under the conditions of microbe induced corrosion (MIC) of steel, biociding and inhibiting action of quarter salts, which contain condensed triazolazepine cycle are explored. It is proved that in a nourishing environment, containing sulphate-reducing bacteria (SRB), speed of corrosion of steel St3PS diminishes in the presence of the explored substances, except for derivative without deputies. Derivatives of triazolazepine shows an inhibiting effect 25 – 89% in the presence of SRB, although in a sterile nourishing environment (Postgate „B”) explored substances stimulate the process of corrosion of steel.

Inhibiting action of the explored substances under the conditions of MIC is stipulated by their biociding properties. During the display of 240 hours inhibiting action increases in the row of deputies: *p*-CH<sub>3</sub>, *p*-Cl, *m*-CH<sub>3</sub>, *o*-CH<sub>3</sub>, 2,4-CH<sub>3</sub>. Character of change of value of protective effect of substances from duration of experiment correlates by the law of strengthening biociding action of connections of the noted row at the change of position of methyl deputy which was set before.

In the presence of Cl<sup>-</sup>, matters show weak protective action. During the increase of display all noted matters are stimulators of process of corrosion of steel. In an environment containing SRB in the presence of Cl<sup>-</sup>, connections brake the process of MIC. Thus with the increase of time their protective action diminishes.

Quarter triazolazepine salts have high bactericidal and inhibiting properties at corrosion of steel St3PS in the presence of SRB, unlike of triazolazepines. It is related to their adsorption on the surface of corroding metal that results in diminishing of adhesion of bacteria to the metal and oppressing the reaction of sulphate reduction.

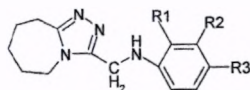
**KEY WORDS:** *microbe induced corrosion, sulphate-reducing bacteria (SRB), Postgate „B”, biocides, inhibitors, derivatives of triazolazepine.*

Вторинні аміни з триазолоазепіновим та ароматичним замісниками проявляють властивості інгібіторів кислотної корозії та біоцидів щодо корозійно небезпечних сульфат відновлювальних бактерій [1]. Встановлено посилення біоцидної дії зазначених похідних з електроннодонорним замісником (-CH<sub>3</sub>) в ароматичному ядрі в ряді: орто – мета – пара [2].

Мета даної роботи – дослідження інгібуючих властивостей похідних триазолоазепіну за умов мікробноіндукованої корозії (МІК) сталі; вивчення біоцидної та інгібуючої дії четвертинних солей, які містять конденсований триазолоазепінівський цикл.

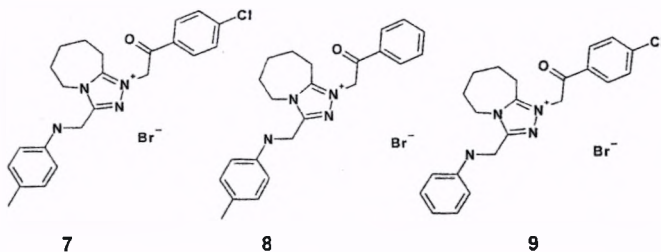
## МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Досліджували похідні триазолоазепіну (сполуки 1-6)



- де 1)  $R_1, R_2, R_3 = H$ ; 2)  $R_1, R_2 = H, R_3 = Cl$ ; 3)  $R_1 = CH_3, R_2, R_3 = H$ ;  
4)  $R_1, R_2 = H, R_3 = CH_3$ ; 5)  $R_1, R_3 = H, R_2 = CH_3$ ; 6)  $R_2 = H, R_1, R_3 = CH_3$

та четвертинні триазолоазепінієві солі (сполуки 7-9), які одержано алкілуванням відповідних триазолоазепінів феноцільбромідами (речовини для дослідження надані проф. кафедри хімії ЧДПУ Демченко А.М.).



Дослідження проводили масометричним, електрохімічним і мікробіологічним методами.

Масометричні корозійні дослідження проводили в герметичних ємностях зі зразками сталі СтЗПС циліндричної форми ( $h=10$  mm,  $d=16$  mm) в стерильному поживному середовищі Постгейта „В” та Постгейта „В” + 3%NaCl (1:1), а також в зазначених середовищах, інокульованих сульфатвідновлювальними бактеріями (СВБ) (семидобова культура СВБ, титр  $10^7$ - $10^{10}$  / $cm^3$ ). Культура СВБ була виділена нами з феросфери кородуючої металевої конструкції методом накопичення в поживному середовищі Постгейта „В” [3]. Концентрація досліджених речовин – 1 - 2 г/л. Час експозиції – 240 та 720 h. Розраховували: швидкість корозії ( $K_m$  у  $g/(m^2 \times h)$ ); коефіцієнт гальмування корозійного процесу ( $\gamma_m = K/K'$ , де  $K$  і  $K'$  – швидкість корозії зразків без та в присутності інгібітору) та захисний ефект ( $Z_m = (1 - 1/\gamma_m) \times 100\%$ ).

Поляризаційні криві (потенціостат П-5848, швидкість розгортки потенціалу 1,0 mV/s) торцевого електроду зі сталі СтЗПС знімали від потенціалу вільної корозії в трьохелектродній комірі з розділеним катодним і анодним простором. Електрод порівняння – насичений хлорсрібний, допоміжний – платина. Значення потенціалів перераховано на водневу шкалу. Результати представлені у вигляді графіка залежності напруги ( $E$ ) від логарифму густини струму ( $lg i$ ). Визначали потенціал та струм вільної корозії ( $E_m, I_m$ ), розраховували коефіцієнт гальмування ( $\gamma_m$ ) корозійного процесу та захисний ефект ( $Z_m$ ).

Біоцидні властивості речовин (7-9) вивчали методом дифузії в агар з використанням паперових дисків, оброблених 0,1%, 0,2% та 2% спиртовими розчинами сполук і оцінювали по діаметру зони пригнічення росту мікроорганізмів. В якості тест-культури використовували накопичувальну культуру СВБ з титром  $10^7$  / $cm^3$ . Титр СВБ вихідного середовища та після проведення експерименту визначали методом граничних десятикратних розведень на середовищі Постгейта „В” [3].

Статистичне опрацювання результатів експерименту проводили для рівня значності 0,95, повторність трикратна.

## РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Встановлено, що в поживному середовищі, інюльованому СВБ, швидкість корозії сталі СтЗПС в присутності досліджених речовин, крім похідного 1 (без замісників), зменшується (рис. 1). Похідні триазолоазепіну (2 – 6) проявляють інгібуючий ефект 25 – 89% в присутності СВБ, хоча в стерильному поживному середовищі (Постгейт „В”) досліджені речовини стимулюють процес корозії сталі (табл. 1).

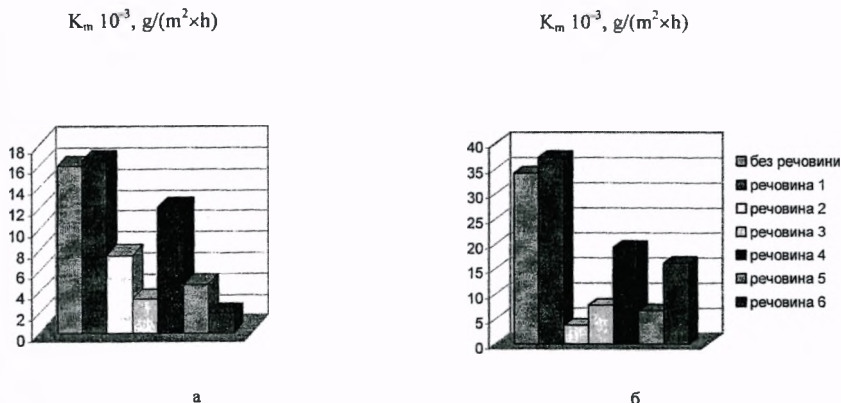


Рис. 1. Вплив похідних триазолоазепіну на швидкість мікробноіндукованої корозії сталі СтЗПС а) 240 годин; б) 720 годин експозиції.

Fig. 1. The influence of derivatives of triazolazepine on speed of microbe induced corrosion of steel St3PS a) in 240 hours; b) in 720 hours of the display.

Інгібуюча дія досліджених речовин за умов МІК обумовлюється їх біоцидними властивостями [4], які виявлені саме для сполук 2-6 [2]. Інгібуюча дія посилюється (табл.1) в ряду замісників: *n*-CH<sub>3</sub>, *n*-Cl, *m*-CH<sub>3</sub>, *o*-CH<sub>3</sub>, 2,4-CH<sub>3</sub> (240 годин). Збільшення експозиції для речовини 3 практично не впливає на захисний ефект; для речовини 2 призводить до його зростання на 36%, а для речовини 4 – на 18%, для речовини 5 – на 10%; а для речовини 6 – до зменшення на 35%. При 720 годинах найбільшу захисну дію виявляє сполука 2, а найменшу – 4. Характер зміни значення захисного ефекту речовин від тривалості експерименту корелює з встановленою нами раніше закономірністю посилення біоцидної дії сполук зазначеного ряду при зміні положення метильного замісника [2].

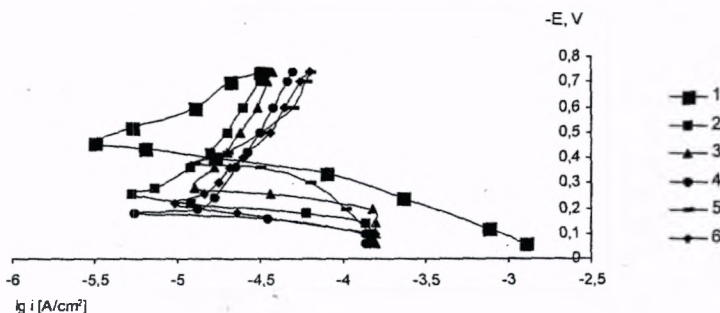
Потенціал вільної корозії сталі в неінюльованому середовищі становить  $-0,376 \text{ V}$  (рис. 2). У присутності СВБ його значення зміщується на 80 mV в катодну область. Введення похідних триазолоазепіну з метильним замісником в інюльоване середовище зміщує потенціал вільної корозії в анодну область на 0,260, 0,220, 0,166, 0,206 V в ряді: *o*-CH<sub>3</sub>, *n*-CH<sub>3</sub>, *m*-CH<sub>3</sub>, 2,4-CH<sub>3</sub> відповідно. Максимальне зміщення потенціалу спостерігається у речовини 3. Це пояснює достатньо високий захисний ефект в умовах МІК зазначеної речовини, яка в ряду похідних з метильним замісником виявляє найменшу біоцидну дію.

У присутності Cl<sup>-</sup> речовини (1-5) проявляють слабку захисну дію (240 годин). При збільшенні експозиції всі зазначені речовини – стимулятори процесу корозії сталі (табл..1). В інюльованому середовищі в присутності Cl<sup>-</sup> сполуки (2-5) гальмують процес МІК. При цьому зі збільшенням часу їх захисна дія зменшується і при 720 годинах визначається тільки для речовини 3. Менші значення захисних ефектів для досліджених сполук при хлорид-стимульованій корозії підтверджують [4].

**Таблиця 1.** Корозія сталі СтЗПС у стерильному та інюльованому СВБ середовищах в присутності похідних триазолозепіну (концентрація речовин 2 г/л)

**Table 1.** Corrosion of steel StЗPS in sterile and containing SRB environments in the presence of derivatives of triazolazepine (concentration of matters 2 g/l)

Умовне позначення	Середовище										
	Постгейт „В”			Постгейт „В” + СВБ			Постгейт „В” + 3% NaCl (1:1)		Постгейт „В” + 3% NaCl (1:1) + СВБ		
	$\gamma_m$	$Z_m, \%$		$\gamma_m$	$Z_m, \%$	титр СВБ $1/\text{cm}^3$	$\gamma_m$	$Z_m, \%$	$\gamma_m$	$Z_m, \%$	титр СВБ $1/\text{cm}^3$
експозиція 240 годин											
1	0,34	-	0,97	стим.	$10^7$	-	-	-	-	-	-
2	0,64	стим.	2,13	53	$10^6$	1,48	32	3,55	72	$10^6$	
3	0,71	стим.	4,86	79	$10^6$	1,30	23	4,30	77	$10^5$	
4	0,69	стим.	1,33	25	$10^7$	1,34	26	1,40	28	$10^5$	
5	0,72	стим.	3,40	70	$10^7$	1,50	33	2,60	62	$10^6$	
6	0,64	9,7	8,50	88	$10^4$	0,67	стим.	0,64	стим.	$10^3$	
без речовини	-	-	-	-	$10^9$	-	-	-	-	$10^7$	
експозиція 720 годин											
1	0,64	стим.	0,92	стим.	$10^7$	-	-	-	-	-	
2	0,85	стим.	9,10	89	$10^7$	0,91	стим.	0,88	стим.	$10^6$	
3	0,57	стим.	4,40	77	$10^7$	0,89	стим.	1,20	17	$10^9$	
4	0,84	стим.	1,75	43	$10^{10}$	0,83	стим.	0,71	стим.	$10^6$	
5	0,51	стим.	5,06	80	$10^6$	0,75	стим.	0,82	стим.	$10^9$	
6	0,22	стим.	2,11	53	$10^4$	0,13	стим.	0,55	стим.	$10^4$	
без речовини	-	-	-	-	$10^9$	-	-	-	-	$10^8$	



**Рис.2.** Поляризаційні криві сталі СтЗПС :

1 – Постгейт „В” + СВБ; 2 – Постгейт „В” + СВБ+ речовина 6; 3 – Постгейт „В” + СВБ+ речовина 5; 4 – Постгейт „В” + СВБ+ речовина 3; 5 – Постгейт „В”; 6 – Постгейт „В” + СВБ+ речовина 4.

**Fig. 2.** Polarization curves of steel StЗPS:

1 – Postgate „В” + SRB; 2 – Postgate „В” + SRB + matter 6; 3 – Postgate „В” + SRB+ matter 5; 4 – Postgate „В” + SRB+ matter 3; 5 – Postgate „В”; 6 – Postgate „В” + SRB+ matter 4.

Четвертинні триазолозепінієві солі (7-9), похідні сполук 1 та 4, мають високу біоцидну дію (табл.2).

Таблиця 2. Біоцидна та протикорозійна активність четвертинних триазолоазепінових солей (концентрація сполук 1 г/л, 720 годин)

Table 2. Biociding and anticorrosing activity of quarter triazolazepine salts (concentration of matters 1 g/l, in 720 hours)

Умовне позначення	Діаметр зон пригнічення росту СВБ (мм) при відповідній концентрації речовини			Середовище				Титр СВБ, 1/cm <sup>3</sup>
	0,1%	0,2%	2%	Постгейт „В”		Постгейт „В”+СВБ		
				$\gamma_m$	$Z_m, \%$	$\gamma_m$	$Z_m, \%$	
7	26,0±0,8	32,5±2,0	52,5±2,0	3,70	73	2,44	55	10 <sup>4</sup>
8	26,7±1,7	ріст повністю пригнічено		2,63	62	1,95	49	10 <sup>3</sup>
9	ріст не пригнічено		65,0±4,0	7,73	87	3,53	72	10 <sup>6</sup>
без речовини	-	-	-	-	-	-	-	10 <sup>11</sup>

Введення в молекулу сполуки 1, яка не виявляє біоцидної дії щодо СВБ, *n*-хлорфенацильного фрагменту забезпечує їх у речовини 9. Присутність зазначеного фрагменту в сполуці 7 підсилює її антибактеріальні властивості порівняно з вихідною сполукою 4. Наявність фенацильного фрагменту (сполука 8) забезпечує повне пригнічення росту СВБ при концентраціях 0,2% та 2%.

Встановлено, що сполуки 7-9 проявляють протикорозійні властивості у середовищі Постгейта „В” з інгібуєчим ефектом 62–87%. Високі біоцидні та інгібуєчі властивості четвертинних солей забезпечують їх захисну дію в інокульованому СВБ середовищі (49-72%), які вищі, ніж у відповідних похідних триазолоазепіну. Крім того, ці речовини знижують адгезію бактеріальних клітин до поверхні металу.

### ВИСНОВКИ

Інгібуєча дія похідних триазолоазепіну за умов МІК обумовлюється їх біоцидними властивостями. Характер зміни значення захисного ефекту речовин від тривалості експерименту корелює з встановленою закономірністю посилення біоцидної дії сполук зазначеного ряду при зміні положення метильного замісника.

Четвертинні триазолоазепінові солі мають більш високі бактерицидні та інгібуєчі властивості при корозії сталі СтЗСП в присутності СВБ, ніж триазолоазепіни.

### ЛІТЕРАТУРА

1. Демченко А.М., Назаренко К.Г., Макей А.П., Приходько С.В., Курмакова І.Н., Третяк А.П. Синтез, протикорозійна та біоцидна активність производних триазолоазепіну // Журнал прикладної хімії. – 2004. – Т. 77, Вип.5. – С. 794–797.
2. Третяк А.П., Смыкун Н.В., Приходько С.В., Макей А.П., Курмакова І.Н. Антимікробна активність некоторых производных азепина конденсированного с триазолом и имидазолом // Вісник Одеського національного університету. Серія: Біологія. – 2001. – Т. 6, № 4. – С. 313–316.
3. Романенко В.І., Кузнецов С.І. Екологія мікроорганізмів пресних водоемів. – Л.: Наука, 1974. – 196 с.
4. Андрюк К.І., Козлова І.П., Коптева Ж.П., Піляшенко–Новохатний А.І. Заміна В.В., Пуріш Л.М. Мікробна корозія підземних споруд. – К.: Наукова думка, 2005. – 298 с.