

В. Г. СТАРЧАК, д-р техн. наук, І. М. КУРМАКОВА, канд. хім. наук, Н. О. КУЗІНА, аспірант, В. М. ЧЕЛЯБІЄВА, аспірант

ТЕМПЕРАТУРНО-КІНЕТИЧНИЙ МЕТОД ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ВЕЛИЧИНИ ГЕТЕРОЦИКЛУ НА ПРОТИКОРОЗИЙНУ АКТИВНІСТЬ КОНДЕНСОВАНИХ СИСТЕМ

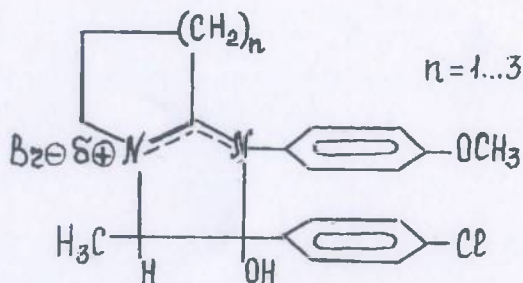
Досліджена протикорозійна активність гетероциклічних систем (ГБЦС), які містять імідазольний фрагмент, в залежності від величини азотвмісного гетероциклу — N-ГТЦ (з числом атомів вуглецю C_4 — C_6 , тобто 5, 6 і 7 — членні N-ГТЦ) в інтервалі температур 293... 333 К. Показано, що максимальну ефективність захисту має ГБЦС із 7-членним N-ГТЦ (азепінієм). Інтерпретація результатів дана з точки зору класичної теорії напруги та концепції I і F — напруги.

Відомо, що інгібування корозії в різних агресивних середовищах може бути здійснено за допомогою реагентів, які утворюють хелатні комплекси з поверхневими атомами металу [1-4]. Як хелатоутворювачі використовують кетони, альдегіди, оксими, оксихіноліни, біпіридини, азоли, в тому числі конденсовані системи [5-8]. Однак до тепер оптимальні умови створення хелатних плівок за участю гетерополіциклічних сполук з певною величиною циклу, конденсованого з імідазольним кільцем, ще не з'ясовані, особливо із врахуванням температурного режиму інгібування, що дуже важливо для практики хімічного і електрохімічного травлення металічних виробів [1-10].

Метою данної роботи було вивчення протикорозійної активності бромідів імідазо [1,2-а] піролію, піридинію та азепінію з однаковими (+R)-замісниками у бензольних кільцях в залежності від температури (293...333 К).

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТІВ

Склад і будова речовини загальної формули



доведені на основі спектрів ПМР (спектрофотометр Bruker WP-200, $f = 200$ МГц), а данні елементного аналізу відповідали розрахунковим.

Інгібіруючу дію ГБЦС оцінювали електрохімічним методом на відпаленій сталі 45 у водному розчині HCl рН 0...2 (потенціостати П-5848 і П-5827М, корозиметр Р-5035) за відомими методиками [11-16]. Поляризаційні криві (20 мВ/хв) торцевого електроду, впресованого у фторопластовий кожух, зняті від потенціалу його вільної корозії у скляній трьохелектродній ячійці з розділеними катодним і анодним простором [2-17]. Електрод порівняння — хлоридсрібний, потенціал перерахований на стандартну водневу шкалу Допоміжний електрод — Pt. Температура вимірювань — 293... 333 К. Використовуючи тафелеві ділянки на поляризаційних кривих, визначали: тафелеві константи a і b , катодний i_K і анодний i_a струми при заданих значеннях потенціалу φ і потенціалу φ_K і φ_a при заданих струмах; швидкість i_c і потенціал вільної корозії φ_c , а також коефіцієнти гальмування електрохімічної корозії в цілому γ_c , її катодної — γ_K , анодної γ_a реакцій та їх струмів обміну i_n^0 , i_m^0 . Знаходили також швидкість «хімічної корозії» [2-18]. Крім цього визначали вклади часткових коефіцієнтів інгібування в результативний коефіцієнт $\gamma = \gamma_c \cdot \gamma_x$ /кінетичний — γ_1 і γ_2 , енергетичний — γ_4 та блокуючий — γ_3 / за методикою [2-5, 11-19]. Малоімовірні дані відкидали із врахуванням Q-критерія [20].

Стандартна помилка при числі вимірювань $n = 6$, коефіцієнті Стьюдента $t = 2,57$ з імовірністю 0.95, дорівнює $\pm 5... 10\%$ [20].

РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТІВ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Одержані експериментальні дані наведені в табл. 1-3 і на рисунках 1,2. В інгібованому середовищі потенціал корозії вище на 40 — 60 мВ. Це означає, що поблизу φ_c переважно гальмується анодне розчинення металу (табл. 1-3, рисунки 1,2). Електрохімічні параметри супряжених електродних процесів задовільно корелюють із коефіцієнтами інгібування: із добавкою інгібіторів (Ін) тафелеві константи a_k і a_a зростають на 110 — 220 мВ.

Досліджені ГБЦС — інгібітори з переважним гальмуванням хімічного механізму корозії, яке підсилюється з підвищенням температури від 293 до 333 К і збільшенням величини циклу (рисунки 1,2, табл. 1-3). Практично за всіма показниками захисту ГБЦС можна розташувати в ряд 7-член > 6-член > 5-член (табл. 1). Серед часткових коефіцієнтів переважає блокуючий — γ_3 -коефіцієнт, який характеризує екрануючу дію Ін з утворенням макроциклічних металохелатних плівок. При підвищенні температури до 333 К максимальна різниця протикорозійної активності ГБЦС із 7-членим N-гетероциклом в порівнянні із 5-членом спостерігається за показниками $\gamma_x = \beta e^*$ (в 2,6 рази); γ_a Ін із 7-членом перевищує в цих умовах в 2.2 рази γ_a із 5-членом.

Досить різке зниження E_{akt} , яка навіть при $T = 313... 333$ К змінює знак на позитивний, вказує на хемосорбційний механізм дії Ін. Коефіцієнти Вант-Гоффа також при цьому міняють свій знак на негативний. Це означає, що при підвищенні T до 333 К швидкість багатьох корозійних процесів не збільшується за правилом Вант-Гоффа, а навіть зменшується в

* βe коефіцієнт катодно-інгібіторного захисту, $\beta e = \frac{i_c}{i'}$ (i' швидкість розчи-

нення сталі в інгібованому середовищі при $\varphi_k = -0,5$ В.)

Таблиця 1 Протикорозійна активність гетероциклів ($C_{\text{In}}=0,5$ ммоль/л), рН 1*

N-гетероцикл	5-член			6-член			7-член		
	T, K	313	333	293	313	333	293	313	333
γ_c	5,1	8,3	21,4	5,1	10,5	21,4	6,6	13,5	35,5
γ_k	2,1	5,5	8,9	2,6	6,9	10,2	3,5	8,7	12,9
γ_v	15,5	31,6	169,8	32,4	32,4	239,9	38,9	50,1	380,2
γ_x	14,1	33,0	436,5	38,1	40,7	708	49,2	50,1	1148
γ	71,9	274,6	9332	194,3	426,1	19059	324,7	675,8	40731
γ_1	3,4	4,8	12,6	3,7	5,2	14,7	3,8	6,3	23,3
γ_2	1,7	3,1	4,2	2,0	3,6	4,7	2,3	4,2	5,4
γ_3	3,9	5,8	67,8	5,8	7,1	95,1	7,6	8,0	111,6
γ_4	3,2	3,2	2,6	4,5	3,2	2,9	4,9	3,2	2,9
$\beta_c \times 10^3$	24,55	45,71	794,3	38,02	56,23	1288,2	57,54	69,18	2089,3
$\beta_{\text{кп}} \times 10^3$	4,81	5,49	37,15	7,45	5,37	17,86	8,7	5,13	58,89

i_K і i_a при $\phi_k = -0,5$; $\phi_a = -0,2$ В, β_c і $\beta_{\text{кп}}$ (коефіцієнт катодного захисту, без I_n — $\beta_{\text{кп}}$: 1513 і 1819, відповідно при 293 і 333 К; $\beta_{\text{кп}}$ з I_n : $\beta_{\text{кп}} = i_c/i'$, де i_c та i' швидкості електрохімічної корозії в інгібованому середовищі при ϕ_c і ϕ_k , відповідно)

Таблиця 2. Уявна енергія активації корозії, $E_{\text{акт}}$, кДж/моль (1 — в інтервалі 293 — 313 К, 2 — при 313 — 333 К)

In	Електрохімічна корозія		Катодна реакція виділення водню		Анодна реакція розчинення металу		Хімічна корозія	
	1	2	1	2	1	2	1	2
T								
-	-95,7	-36,4	-99,6	-55,5	-77,6	-74,7	-97,7	-24,0
5-член	-73,7	+2,9	-72,8	-35,4	-42,9	-4,3	-65,1	-82,7
6-член	-64,2	+2,9	-72,8	-39,3	-68,9	0	-75,6	-93,8
7-член	-64,2	+3,8	-61,3	-39,3	-67,0	+9,6	-86,2	-85,2

Таблиця 3. Коефіцієнти Вант-Гоффа кислотної корозії сталі 45 в HCl (рН1) (1,2 — теж саме, що в табл. 2)

In	γ^c		γ^k		γ^a		γ^x	
	1	2	1	2	1	2	1	2
T								
-	3,1	1,5	3,3	1,9	2,5	2,4	3,2	1,35
5-член	2,4	-1,04	2,4	1,5	1,8	1,06	2,2	-2,7
6-член	2,2	-1,04	2,4	1,6	2,3	1,0	2,5	-3,1
7-член	2,2	-1,05	2,1	1,6	2,2	-1,1	2,8	-2,8

Таблиця 1 Протикорозійна активність гетероциклів ($C_{\text{In}}=0,5$ ммоль/л), рН 1*

N-гетероцикл	5-член			6-член			7-член		
	T, K	313	333	293	313	333	293	313	333
γ_c	5,1	8,3	21,4	5,1	10,5	21,4	6,6	13,5	35,5
γ_k	2,1	5,5	8,9	2,6	6,9	10,2	3,5	8,7	12,9
γ_v	15,5	31,6	169,8	32,4	32,4	239,9	38,9	50,1	380,2
γ_x	14,1	33,0	436,5	38,1	40,7	708	49,2	50,1	1148
γ	71,9	274,6	9332	194,3	426,1	19059	324,7	675,8	40731
γ_1	3,4	4,8	12,6	3,7	5,2	14,7	3,8	6,3	23,3
γ_2	1,7	3,1	4,2	2,0	3,6	4,7	2,3	4,2	5,4
γ_3	3,9	5,8	67,8	5,8	7,1	95,1	7,6	8,0	111,6
γ_4	3,2	3,2	2,6	4,5	3,2	2,9	4,9	3,2	2,9
$\beta_3 \times 10^3$	24,55	45,71	794,3	38,02	56,23	1288,2	57,54	69,18	2089,3
$\beta_{\text{кп}} \times 10^3$	4,81	5,49	37,15	7,45	5,37	17,86	8,7	5,13	58,89

i_k і i_a при $\varphi_k = -0,5$; $\varphi_a = -0,2$ В, β_c і $\beta_{\text{кп}}$ (коефіцієнт катодного захисту, без In — $\beta_{\text{кп}}$: 1513 і 1819, відповідно при 293 і 333 К; $\beta_{\text{кп}}$ з In : $\beta_{\text{кп}}' = i_c'/i'$, де i_c' та i' швидкості електрохімічної корозії в інгібованому середовищі при φ_c і φ_k , відповідно)

Таблиця 2. Уявна енергія активації корозії, $E_{\text{акт}}$, кДж/моль (1 — в інтервалі 293 — 313 К, 2 — при 313 — 333 К)

In	Електрохімічна корозія		Катодна реакція виділення водню		Анодна реакція розчинення металу		Хімічна корозія	
	1	2	1	2	1	2	1	2
T								
-	-95,7	-36,4	-99,6	-55,5	-77,6	-74,7	-97,7	-24,0
5-член	-73,7	+2,9	-72,8	-35,4	-42,9	-4,3	-65,1	-82,7
6-член	-64,2	+2,9	-72,8	-39,3	-68,9	0	-75,6	-93,8
7-член	-64,2	+3,8	-61,3	-39,3	-67,0	+9,6	-86,2	-85,2

Таблиця 3. Коефіцієнти Вант-Гоффа кислотної корозії сталі 45 в HCl (рН1) (1,2 — теж саме, що в табл. 2)

In	γ^c		γ^k		γ^a		γ^x	
	1	2	1	2	1	2	1	2
T								
-	3,1	1,5	3,3	1,9	2,5	2,4	3,2	1,35
5-член	2,4	-1,04	2,4	1,5	1,8	1,06	2,2	-2,7
6-член	2,2	-1,04	2,4	1,6	2,3	1,0	2,5	-3,1
7-член	2,2	-1,05	2,1	1,6	2,2	-1,1	2,8	-2,8

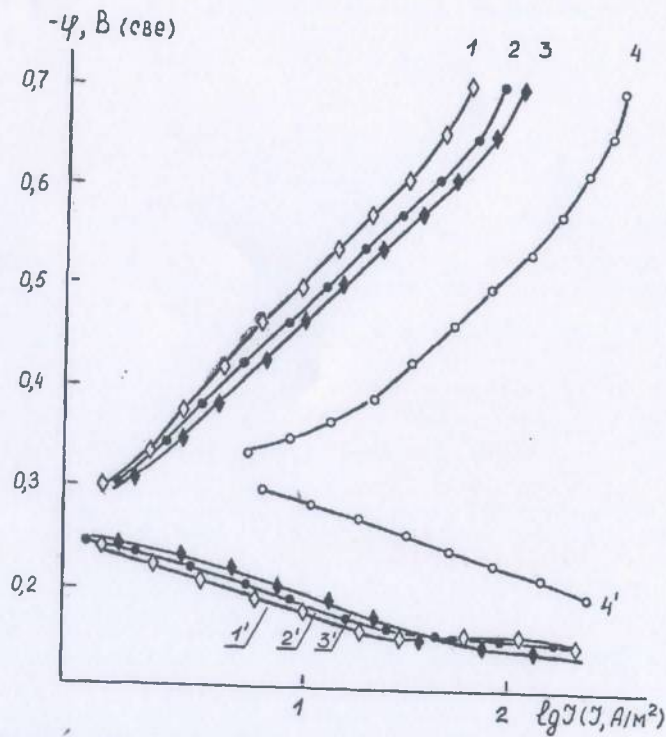


Рисунок 1. Поляризаційні катодні (1-4) і анодні (1'-4') криві сталі 45 ($T=313$ К) в HCl рН1: 1,1' — In із 7-членом; 2,2' — із 6-членом; 3,3' — із 5-членом; 4,4' — без In

1,6 — 4,2 рази (особливо за хімічним механізмом γ^x). Хемосорбційний характер адсорбції In підтверджується і, t — кривими спаду струму в ланцюгу потенціостатированого електроду, які свідчать про здійснення залежності від логарифму часу t :

$\Delta i = f(\lg t)$ — блокуючий механізм

$\lg \gamma = f(\lg t)$ — енергетичний (ψ') механізм для рівномірно-неоднорідної поверхні (ізотерма Тьомкіна).

Установлені такі ряди зниження (в 1,4 — 2,4 рази) приросту швидкості корозії (в порівнянні з неінгібованим середовищем рН 1) відповідно в температурних інтервалах 293...313 К та 313...333 К:

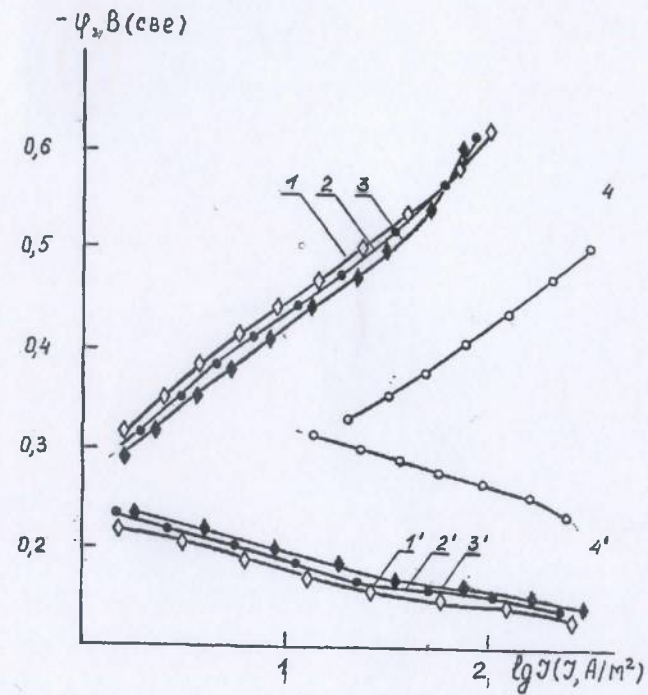


Рисунок 2. Поляризаційні катодні (1-4) і анодні (1'-4') криві сталі 45 ($T=333$ К) в HCl рН1: 1,1' — In із 7-членом; 2,2' — із 6-членом; 3,3' — із 5-членом; 4,4' — без In

1) по i_c $c_6 = c_5 > c_4$ (7-член = 6-член > 5-член),

2) по i_k $c_6 = C_4 > c_5, c_4 > C_6 = c_5 i_K$,

3) по i_a $c_6 = c_4 > C_6 > c_5$ та $c_5 > c_6$

4) по i_x $c_4 > C_5 > c_6$

Як видно із табл. 1-3 при 313... 333 К добавка In із 7-членом в HCl рН1 нівелює приріст хімічної, електрохімічної корозії і її парціального процесу — анодного, які знижуються (відносно кислоти без In при підвищенні T до 333 К) відповідно в 3,8; 1,6 і 4 рази. Для 5- і 6-члена спостерігається також зменшення швидкості електрохімічної корозії — 4,2 рази (в порівнянні з неінгібованим середовищем). В цьому випадку за ефективністю зниження швидкості корозії In можна розташувати в ряд:

$$1) \text{ по } i_c \quad c_6 > c_4 = c_5,$$

$$2) \text{ по } i_x \quad c_5 > c_6 > c_4$$

Пояснити одержані результати за байеровською (кутовою) напругою, зв'язаною з деформацією валентних кутів, і пітцеровською (торсійною) напругою (яка обумовлена намаганням замісників зайняти найбільш енергетично вигідне взаємне розташування, тобто за класичною теорією напруг) дуже важко. Тому для встановлення кореляції «властивості — величина циклу» (в нашому випадку «швидкість окислювально-відновних реакцій кислотної корозії — величина циклу» та «ефективність захисту від корозії за її парціальними супряженими процесами — величина циклу») набувають важливого значення концепції F - і I -напруг, відповідно: збільшення стеричної напруги при просторовій взаємодії замісників (F) і зміна внутрішньої напруги циклічної системи за рахунок зміни кутів і конформації із зміною координаційного числа атомів цикла в процесі реакції хелатоутворення (I) [21, 22].

Отже, ряди І_n за ефективністю захисту від корозії та за зниженням приросту та зменшенням швидкості корозійних процесів при підвищенні температури, в цілому, підпорядковуються концепціям I - і F -напруг, бо для реакцій нуклеофільного заміщення — хелатоутворення комплексів заліза модель I - і F -напруг підходить в більшій мірі ніж для електрофільного заміщення. В останньому випадку вплив величини циклу суттєво нижче за рахунок меншого ступеня регібридикації у переходному стані [21].

Так, розташування І_n в ряду за i_a при 293... 313 К в реакціях анодного окислення узгоджується із стійкістю циклів до окислення: 5-член > 7-член > 6-член [21]. З підвищенням температури до 333 К інтенсифікуються реакції окислення, і при цьому, очевидно, не утворюється карбоній-іон, а проходить гомолітичний розрив С-С-зв'язку і утворення нециклічного таутомеру, яке швидше відбувається у напруженому 5-членному циклі.

Ряд І_n за i_K в реакціях катодного відновлення при 333 К показує, що 5-членні цикли відновлюються важче за інші (6-чл. і 7-чл.).

Разом з тим, підтверджується теза про можливу інверсію швидкостей, які очікуються на основі моделі I -напруги: для 5- і 7-, 6- і 7- та навіть для 5- і 6- членних сполук, що пов'язано з наявністю об'ємних замісників у реакційного центра. Це може привести до прискорення реакцій для 6- і особливо 7-членних сполук [21, 22].

Висновки

1. Протикорозійна активність в ряду 5-, 6-, 7-членних конденсованих N-гетероциклічних систем збільшується до 7-члену. Максимальну інгібіруючу здатність проявляє бромід імідазо [1,2-а] азепінію.
2. Ефективність захисту зростає з підвищенням температури, що свідчить про перевагу хемосорбційних процесів при інгібуванні сталі 45 N-гетеробіциклами в кислих середовищах.
3. Механізм дії інгібіторів інтерпретовано з точки зору класичної теорії напруги і в рамках концепції *I*- і *F*-напруги.

Автори висловлюють подяку К. Г. Назаренку за речовини, представлені для визначення протикорозійної активності.

ЛІТЕРАТУРА

1. Weisstuch A., Carter D.A., Natham C.C. Chelation compounds as cooling water corrosion inhibitors // Mater. Prot. and Perform. 1971.-v.10.-№4.-P.11-15.
2. Старчак В.Г., Косухина Л.Д. Ингибирование H_2S коррозии стали производными бензимидазола // Защита металлов.-1989.-Т.25, №1.-С.143-146.
3. О частных эффектах ингибирования кислотной коррозии стали / В.Г. Старчак, Н.А. Кузина, В.Г. Багин и др. // Защита металлов. 1995. -Т.31, №6.-С.640-642.
4. Об эффективности использования производных арилбензимидазола в защитных порошковых оксидных композициях / В.Г. Старчак, О.И. Сизая, Л.Д. Косухина и др. // Защита металлов. 1996.-Т.32, №1.- С.61-65.
5. Экилик В.В., Сергеева Н.В. О механизме ингибирования коррозии железа в соляной кислоте иодидами бензимидазолия // Защита металлов. -1986.-Т.22, №4.-С.538-534.
6. Ледовских В.М. О целенаправленной разработке гетерополифункциональных ингибиторов кислотной коррозии // Защита металлов. -1983.-Т.19, №2.-С.290-294.
7. Защитные свойства некоторых конденсированных имидазолсодержащих соединений в кислых средах / С.В. Грузнова, И.Н. Курмакова, А.М. Демченко и др. // Защита металлов. -1992.-Т.28, №6.-С.1020-1023.
8. Новые производные имидазо [1,2-а] азепиния эффективные ингибиторы кислотной коррозии / И.Н. Курмакова, С.В. Грузнова, А.М. Демченко и др. // Защита металлов.-1994.-Т.30, №5.-С.550-551.
9. Кузнецов Ю.И., Подгорнова Л.П. Ингибирование коррозии металлов гетероциклическими хелатореагентами // Итоги науки и техники. Сер. Коррозия и защита от коррозии.-М.:ВИНИТИ 1989.-Т.15.-С.132-185.
10. Липкин Я.Н., Штанько В.М. Химическая и электрохимическая обработка стальных труб.-М.:Металлургия, 1982.-256с.
11. Розенфельд И.Л. Ингибиторы коррозии. -М.:Химия, 1977.-352с.
12. Колотыркин Я.М. Успехи и задачи развития теории коррозии // Защита металлов, 1980.-Т.16, №6.-С.660-662

13. Фрейман Л.Н. Макаров В.А., Брыксин И.Е. Потенциостатические методы в коррозионных исследованиях и электрохимической защите. -Л.:Химия,1972.-240с.
14. Антропов Л.И., Макушин Е.М., Панасенко В.Ф. Ингибиторы коррозии металлов. -Киев:Техника, 1981.-183с.
15. Решетников С.М. Ингибиторы кислотной коррозии. -Л.: Химия,1986.-144с.
16. Фокин М.Н., Жигалова К.А. Методы коррозионных испытаний металлов / Под. ред. Колотыркина Я.М.-М.:Металлургия,1986.-80с.
17. Старчак В.Г. Комплексная система контроля и оценки эффективности защиты конструкционных сталей от коррозионно-механических разрушений в наводороживающих средах. -Чернигов: ВСНТО,1983.-69 с.
18. Колотыркин Я.М., Флорианович Г.М. Растворение железа, хрома и их сплавов в серной кислоте по химическому механизму // Защита металлов. -1965.-Т.1,№4.-С.7-12
19. Старчак В.Г. О частных эффектах ингибирования сероводородной коррозии стали / Защита металлов. -1992.-Т.28, №3.-С.509-512.
20. Гордон А., Форд Р. Спутник химика.-М.:Мир,1976.-571с./
21. Граник В.Г. Влияние величины цикла на свойства и реакционную способность циклических систем // Успехи химии. -1982.-Т.21,№2.-С.207-238
22. Пожарский А.Ф. Тенденции и проблемы развития химии гетероциклов / Химия гетероциклических соединений.-1989.-№1.-С.3-23

УДК 547 1. 620.197.3

В. Г. СТАРЧАК, д-р техн. наук, Н. О. КУЗИНА, АСПИРАНТ, В. К. БАГІН, канд. техн. наук, Л. І. БОЙКО, АСПИРАНТ

ДО ПИТАННЯ ПРО ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ ЕКОТЕХНОЛОГІЇ ПРОТИКОРОЗІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

Протикорозійні матеріали, що випускаються вітчизняною промисловістю, в тому числі інгібітори, лише на 3-4 % задовільняють потреби виробництва. Основні причини — це обмеженість, дороговизна сировини і недостатня вивченість потенціально ефективних композицій на вторинних ресурсах, особливо щодо захисту корозії під напругою[1,2].

Одним з важливих стратегічних напрямків, які забезпечують прискорення економічного і соціального розвитку України, є збереження матеріально-сировинних ресурсів, їх раціональне та економічне використання. Тому розробка фізико-хімічних основ і теорії екологічної протикорозійної технології одержання протикорозійних матеріалів — дуже актуальна проблема, рішення якої сприяє створенню