

УДК 620.197.3

И. Н. Курмакова, канд. хим. наук, доцент
А.А. Королев, канд. техн. наук, доцент
О.И. Сызая, докт. техн. наук, профессор

ИНГИБИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ БРОМИДА ИМИДАЗОАЗЕПИНИЯ ПРИ КИСЛОТНОМ ТРАВЛЕНИИ СТАЛИ

*Черновицкий национальный педагогический университет имени Т.Г. Шевченко
Черновицкий государственный технологический университет
E-mail: syza@rambler.ru

Азотсодержащие гетероциклы – производные имидазола, бензимидазола, пиридина известны как высокоэффективные ингибиторы (Ии) коррозии, хорошо зарекомендовавшие себя в противокоррозионной практике. В рядах четвертичных солей с конденсированным имидазоазепиниевым циклом найдены соединения проявляющие высокий защитный эффект при ингибировании кислотной коррозии углеродистой стали. При этом механизм ингибирующего действия указанных солей изучен не достаточно, не рассмотрено их влияние на смачивание поверхности металла агрессивной средой, поверхностное натяжение и коэффициент растекания.

Цель работы – изучение ингибирующего действия четвертичной соли имидазоазепиния при кислотном травлении углеродистой стали в кислых хлоридных растворах и выявление корреляционной зависимости коэффициента ингибирования от заряда на адсорбционных центрах молекулы в ряду реакционной серии бромидов -(4-токсифенил)-2-гидрокси-2,3,6,7,8,9-гексагидро-5Н-имидазо[1,2-а]зепиния (БИА).

Ингибирующее действие БИА на коррозию стали 45 оценивали гравиметрическим ($S_{ин} = 0,5$ г/л) и электрохимическим ($S_{ин} = 1,2-4,8$ ммоль/л) методами. Коррозионная среда – растворы HCl (10%-ный и с рН 0-2). Температура – 293; 313 и 333 К. Адсорбцию БИА на стали оценивали по величине краевого угла смачивания (θ) с учетом угла натекания и оттекания и величине поверхностного натяжения (σ), которое определяли стагмометрическим методом. Оценивали работу адгезии ($W_a = \sigma + \cos\theta$), когезии ($W_k = 2\sigma$) и коэффициент растекания по Гаркинсу ($f = W_a - W_k$).

Исследование БИА показало его высокую противокоррозионную эффективность, что превосходит изученные ранее бромиды имидазо[1,2-а]зепиния. Так, при концентрации 1,2 ммоль/л в 10% HCl защитное действие на стали 45 по результатам гравиметрии – 97,3%, 97,4% и 98,2% при 293 К; 313 К и 333 К соответственно. Рассчитанная энергия активации коррозионного процесса в присутствии БИА на 3 кДж/моль меньше, чем в неингибированном растворе HCl, что можно объяснить значительным тепловым эффектом при хемосорбции молекулы на поверхности стали.

В ингибированном растворе потенциал электрохимической коррозии в зависимости от концентрации БИА выше на 70-90 мВ, что указывает на преимущественное торможение процесса окисления металла возле ф. Константы уравнения Тафеля a_k и a_a увеличиваются в ингибированном растворе на 110-320 мВ. Исследованная соль является ингибитором смешанного типа с преимущественным торможением анодного процесса. При этом коэффициент катодно-ингибиторной защиты на порядок больше, чем катодной.

Кинетические параметры катодного выделения водорода указывают на изменение механизма катодного процесса, который при действии БИА реализуется как

смешанный – «замедленный разряд рекомбинация». С увеличением pH кислоты ингибирующее действие БИА уменьшается, что указывает на адсорбцию молекул БИА на поверхности стали в виде катиона и согласуется с положительными значениями $\Delta\psi'$

Адсорбции ингибитора способствует его поверхностная активность. Введение БИА в раствор HCl снижает поверхностное натяжение на 8,7%, увеличивает работу адгезии W_a на 2,6%, снижает работу когезии W_k на 8,6%. В результате коэффициент растекания по Гаркинсу увеличивается с -24,8 до -9,2, т.е. на 62,9%

Исследование кинетики спада тока при катодной поляризации электрода позволило установить блокировочное действие при хемосорбции БИА на экспоненциально-неоднородной поверхности. Коэффициент аппроксимации (R^2) в координатах $\lg \Delta I = 0,055/gt + 3,06$ равен 0,98; время установления адсорбционного равновесия – до 200 секунд.

Образование макроциклических металлохелатных пленок возможно при участии нескольких адсорбционных центров – бензольные ядра, атомы кислорода диоксанового цикла, пиррольный и пиридиновый атомы азота имидазольного ядра.

Для ряда производных бромида имидазо[1,2-а]азепиния получены корреляционные зависимости коэффициента торможения от заряда атома азота. При этом ингибирующее действие возрастает с увеличением заряда на общем для конденсированной системы атоме азота – N(2) и уменьшением заряда на имидазольном азоте – N(1).

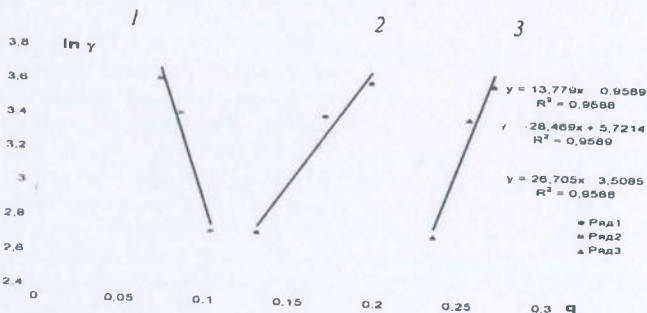


Рис. Корреляционные зависимости: 1 $\ln \gamma_m$ q N(1); 2 $\ln \gamma_m$ q N(2); 3 $\ln \gamma_m$ (q N(1) - q N(2)).

Установленная корреляция позволяет сделать вывод, что образование адсорбционных соединений металл-БИА происходит с участием азота имидазольного цикла N(1) по донорно-акцепторному механизму с передачей электронов на свободные орбитали железа. Общий для гетерогенной системы атом азота N(2), имеющий больший положительный заряд, отвечает за электростатическое взаимодействие молекулы с отрицательно заряженной в соляной кислоте поверхностью металла.

Таким образом, бромид 1-(4-гтоксифенил)-2-(1,4-бенздиоксан-6-ил)-2-гидрокси-2,3,6,7,8,9-гексагидро-5H-имидазо[1,2-а]азепиния является эффективным ингибитором коррозии малоуглеродистых сталей ($Z_m = 97,3\%$; $97,4\%$ и $98,2\%$ при 293; 313 и 333K соответственно) и может быть рекомендован для обработки технологических сред с целью обеспечения качества процессов и защиты оборудования. Синтез более эффективных ингибиторов в данном ряду может быть осуществлен при введении в бензольное ядро заместителей способствующих повышению заряда на общем для конденсированной системы атоме азота и уменьшению заряда на имидазольном азоте.