

*Ірина КУРМАКОВА¹, Олександр КОРОЛЕВ², Олена БОНДАР¹, Ольга СИЗА¹,
Олександр МАКЕЙ³*

ОСОБЛИВОСТІ ІНГІБУВАЛЬНОЇ ДІЇ ВТОРИННИХ АМІНІВ ПРИ КОРОЗІЇ КОНСТРУКЦІЙНОЇ СТАЛІ У РОЗЧИНАХ ХЛОРИДНОЇ КИСЛОТИ

¹*Національний університет «Чернігівський колегіум» імені Т.Г.Шевченка
вул. Гетьмана Полуботка, 53, м. Чернігів, 14013, Україна. E-mail: i.kurmakova@gmail.com*

²*Державний науково-дослідний інститут випробувань і сертифікації озброєння та
військової техніки*

вул. Стрілецька, 1, м. Чернігів, 14000, Україна.

³*Товариство з обмеженою відповідальністю науково-виробниче підприємство
«УКРОРГСИНТЕЗ»*

вул. Євгена Коновальця, 29, м. Київ, 01133, Україна.

*Iryna KURMAKOVA¹, Oleksander KOROLEV², Olena BONDAR¹, Olga SYZA¹,
Oleksander MAKEY³*

PECULIARITIES OF INHIBITORY ACTION OF SECONDARY AMINES ON STRUCTURAL STEEL CORROSION IN ACID CHLORIDE SOLUTIONS

¹*T.H. Shevchenko National University «Chernihiv Colehium»*

53, Hetmana Polubotka St., Chernihiv, 14013, Ukraine. E-mail: i.kurmakova@gmail.com

²*State Scientific Research Institute of Armament and Military Equipment Testing and Certification
1, Striletska St., Chernihiv, 14000, Ukraine.*

³*Limited liability company research and production enterprise «UKRORGSYNTEZ»
29, Evgena Konovaltsa St., Kyiv, 01133, Ukraine.*

ABSTRACT

The influence of the degree of protonation of the molecule on the efficiency of structural steel corrosion inhibition in acid chloride solutions by secondary amines with triazoloazepinmethyl and aryl substituents was considered in this work. It was shown by quantum-chemical calculations that for investigated secondary amines with different radicals (R = H, F, Cl, I) in benzene ring showed different form of the existence of molecules in a solution depends on the pH of the medium, and its greatest influence is found within the pH from 0 to 3. It has been established that for all investigated compounds, the inhibition efficiency in the range of pH 0...3 changing in waves. It is caused by the complication of the adsorption of the compounds on the metal surface due to the redistribution of charges on the main adsorption reaction centers. The highest inhibition efficiency (88.58% - 96.09% at a concentration of 1 mmol/l) of these compounds is found in solution of hydrochloric acid pH = 0.7–1.0. In this pH the molecules are mainly protonated by a nitrogen of triazole cycle, that shown with quantum-chemical calculation.

Using polarization measurements and Auger electron spectroscopy it has been concluded that the highest inhibition efficiency of the compound with a para-iodinebenzene substitute is explained by the formation of a strong protective inhibitor layer on the steel surface. Film thickness is up to 10 nm.

KEY WORDS: *secondary amines, polyheteroatomic inhibitors, acid corrosion, construction steel.*

ВСТУП

У роботі розглянуто особливості інгібувальної дії вторинних амінів з циклічними замісниками при корозії конструкційної сталі у розчинах хлоридної кислоти з різним рН, що зумовлено впливом природи замісника в арильному фрагменті на ступінь протонування молекул і, як наслідок, їх здатність до адсорбції на поверхні металу і забезпечення протикорозійних властивостей.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

В якості інгібіторів корозії досліджували N-арил-N-(6,7,8,9-тетрагідро-5H-[1,2,4]триазоло[4,3-a]азепін-3-ілметил)-аміни з наступними замісниками в пара-положенні арильного фрагменту: I – R = H; II – R = F; III – R = Cl; IV – R = I [1].

Ефективність вторинних амінів як інгібіторів корозії досліджували масометричним методом та за величиною поляризаційного опору [2]. В якості корозивного середовища використовували розчини хлоридної кислоти: 1M (pH=0); 0,5M (pH = 0,3); 0,2M (pH = 0,7); 0,1M (pH = 1,0); 0,01M (pH = 2,0). Для масометричних вимірювань використовували пластини (0,0027 m²) конструкційної сталі СтЗпс відшліфованих до 4-5 класу шорсткості. Масу зразків оцінювали з точністю 5·10⁻⁵ g. Час витримки зразків 6 h, температура – 298±2 K, концентрація інгібітора 1 mmol/l. За одержаними результатами обчислювали швидкість корозії без та за присутності інгібітора ($k_m = \Delta m / (S \cdot \tau)$, де Δm – втрата маси зразку, g; S – площа зразку, m²; τ – час, h), коефіцієнт гальмування корозії ($\gamma_m = k_m / k'_m$, де k_m, k'_m – швидкість корозії без та за присутності інгібітору), ефективність інгібування ($IE = (1 - 1/\gamma_m) \cdot 100\%$).

Вимірювання поляризаційних характеристик процесу корозії проводили на індикаторі поляризаційного опору P5126 (двохелектродний електрохімічний перетворювач, до якого входять два ідентичні циліндричні електроди зі сталі 20: діаметр – 6 mm, довжина – 30 mm, площа кожного електрода – 6 cm², відстань між електродами – 7 mm). Перед випробуванням зразки шліфували до досягнення показника шорсткості поверхні не більше 0,8 mkm, потім знежирювали спиртом і зберігали в ексікаторі. Вимірювання поляризаційного опору (R_p), проводили періодично після того, як процес перейде у стаціонарний режим.

Точність експериментального визначення швидкості корозії масометричним та електрохімічним (за поляризаційним опором) методами при кількості вимірювань $n = 5$, з ймовірністю 0,95, складає ± 5 %.

Контроль за вмістом і розподілом хімічних елементів у приповерхневих шарах зразків сталі здійснювали на Оже-спектрометрі AES-2000 приладового комбайну-лабораторії LAS-2000 фірми «Riber» (Франція) з поверхні 300×300 mkm. Енергія пучка електронів 3 keV, струм 0,5 mA. Під час профілювання, поверхня зразків бомбардувалась йонами аргону (йонне травлення) з енергією 4 keV. Швидкість травлення 30 Å/min. Перед дослідженням зразки сталі витримували 24 h в інгібованому та неінгібованому корозійному середовищі (0,1M HCl) у вертикальному положенні. Концентрація інгібітора – 5 mmol/l. Після експозиції зразки ретельно промивали дистильованою водою і висушували.

Розрахунки ступіня протонування молекул у розчинах з різним значенням pH проведено з використанням пакету програм ACDLabs 6.0. (ACD/Log D, Advanced Chemistry Development Inc.).

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Результати масометричних та електрохімічних досліджень ефективності інгібування вторинних амінів представлені на рис. 1 та рис. 2.

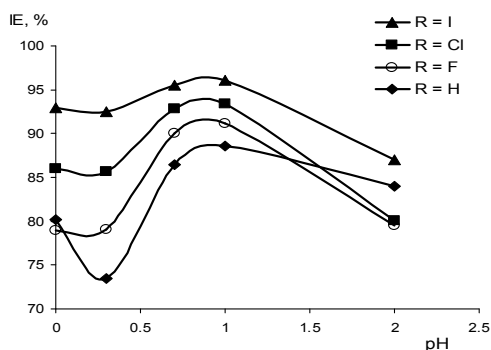


Рис 1. Залежність ефективності інгібування вторинних амінів від pH розчинів хлоридної кислоти.

Fig. 1. Dependence between inhibition efficiency of secondary amines and pH of solutions of hydrochloric acid.

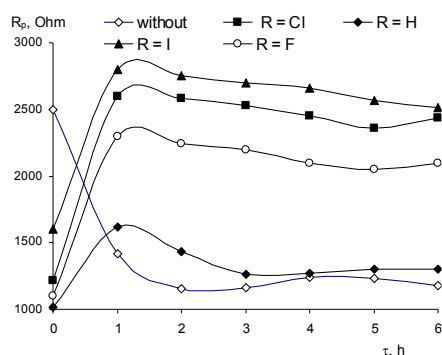
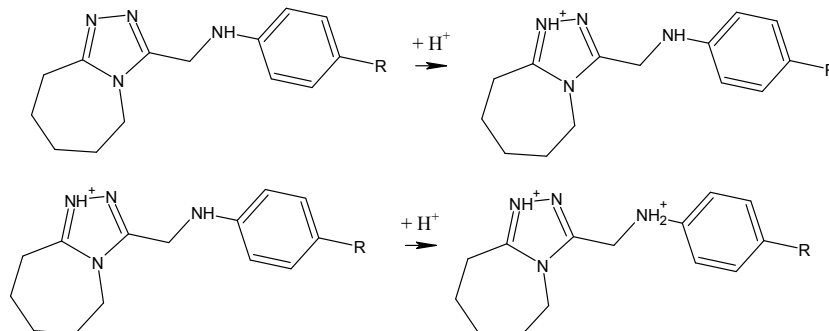


Рис 2. Залежність поляризаційного опору від часу витримки зразків у 0.2M розчині HCl (pH = 0.7).

Fig. 2. Dependence between polarization resistance and sample soaking time in 0.2 M HCl solution (pH = 0.7).

Встановлено, що для всіх досліджених сполук ефективність інгібування в розчинах хлоридної кислоти в інтервалі рН від 0 до 2 є достатньо високою (> 73%), і залежність ІЕ від рН – хвилеподібна (рис. 1). Так, в межах рН від 0 до 0,3 спостерігається зниження захисної дії, а від 0,3 до 0,7 – зростання, потім знову поступове зниження при рН >1. Найбільший захисний ефект при всіх значеннях рН виявлено для сполуки IV (R = I): в 0,1М та 0,2М розчинах ІЕ досягає 96,09%, що узгоджується з рис. 2 на якому представлені дані електрохімічних вимірювань [2]. Найменший ступінь захисту до рН 1,5 забезпечує сполука I (R = H). Таким чином, при зміні замісника в *para*-положенні бензольного кільця захисні властивості досліджених сполук підсилюються в ряду від Флуору до Йоду.

Досліджені вторинні аміни є органічними основами і у кислотному середовищі здатні приєднувати протон з утворенням катіону. Згідно розрахунків спочатку відбувається протонування Нітрогену триазольного циклу, а потім амідного Нітрогену за рівняннями:



В залежності від рН середовища досліджені сполуки у водних розчинах знаходяться у різних формах: непротонуваних, протонуваних по одному або декількох атомах Нітрогену. При цьому співвідношення числа молекул з різним ступенем протонування змінюється (рис. 3) і залежить від природи замісника в *para*-положенні бензольного кільця.

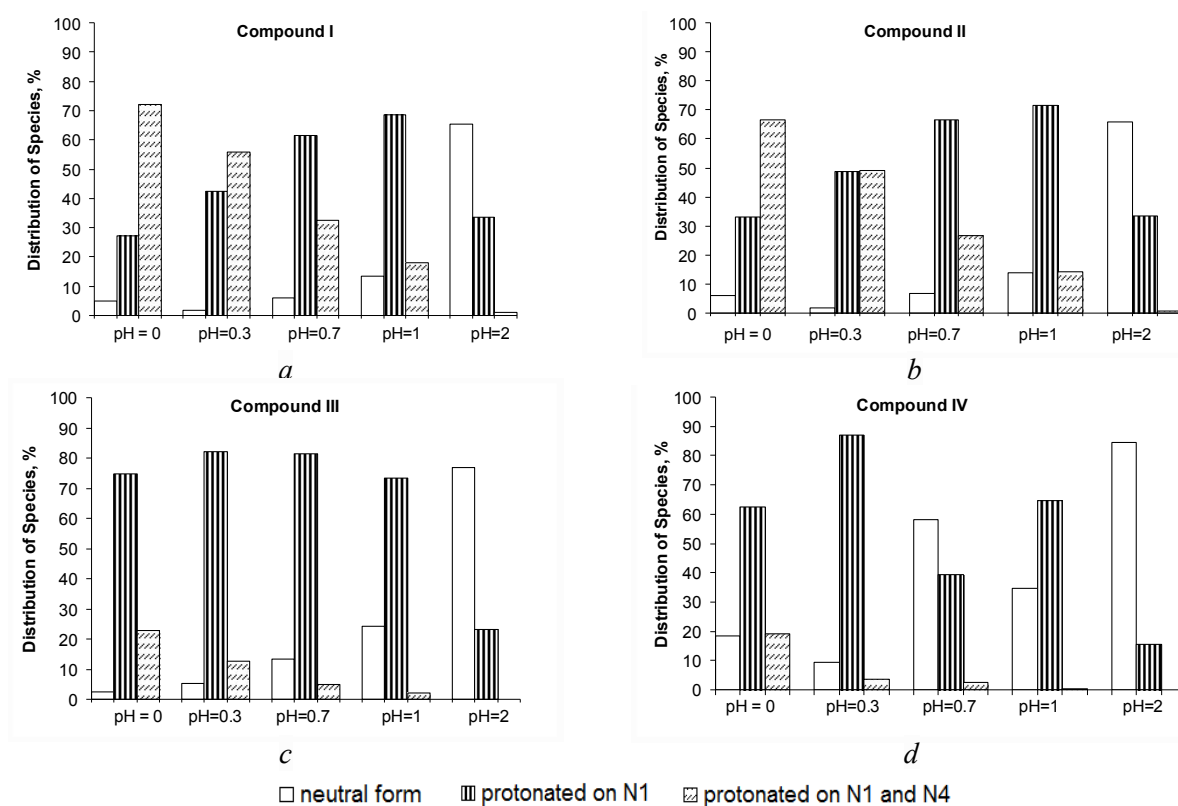


Рис.3. Вірогідність існування різних заряджених форм у розчині в залежності від рН: a) сполука I; b) сполука II; c) сполука III; d) сполука IV.

Fig. 3. Distribution of species of charged forms in solutions with different pH: a) compound I; b) compound II; c) compound III; d) compound IV.

Виявлено, що збільшення ступеня захисту вторинних амінів в межах рН від 0,5 до 1,0 для сполук I (R = H) та II (R = F) узгоджується зі збільшенням у розчині форм молекул протонуваних за одним атомом Нітрогену. Збільшення числа непротонуваної форми молекул у менш кислотних середовищах та протонуваних за двома атомами Нітрогену у більш кислотних призводить до зниження захисної дії. Для сполук з найбільшою протикорозійною ефективністю дії – III (R = Cl) та IV (R = I), переважають форми молекул протонуваних за одним атомом Нітрогену на всьому інтервалі рН від 0 до 1,0 (виключення рН 0,7 для сполуки IV, де присутня також і непротонувана форма).

При протонуванні молекул досліджених сполук за одним атомом Нітрогену створюються оптимальні умови для адсорбції сполук на поверхні сталі і утворення міцної захисної плівки [3]. Це підтверджують результати дослідження поляризаційного опору (рис. 2) та електронної Оже-спектроскопії (рис. 4).

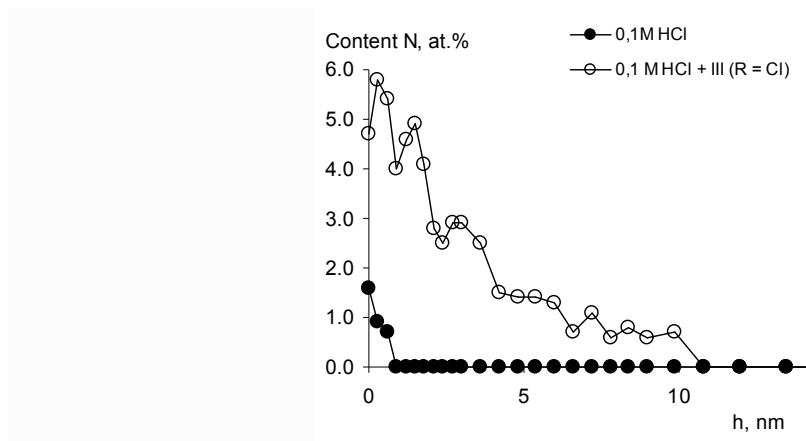


Рис. 4. Залежність вмісту Нітрогену від глибини травлення сталі.
Fig. 4. Dependence between content Nitrogen and steel pickling depth.

Так, товщина плівки, яку можна оцінити за вмістом Нітрогену у приповерхневих шарах, сформованих за час витримки зразку конструкційної сталі у корозивному середовищі з додаванням сполуки III (R = Cl), досягає 10 nm [4].

ВИСНОВКИ

Особливості інгібувальної дії вторинних амінів з циклічними замісниками при корозії конструкційної сталі у розчинах хлоридної кислоти з різним рН зумовлені впливом природи замісника в арильному фрагменті на ступінь протонування молекул і, як наслідок, їх здатність до адсорбції на поверхні металу і виявлення протикорозійних властивостей. При зміні замісника в пара положенні бензольного кільця захисні властивості досліджених вторинних амінів підсилюються в ряду від Флуору до Йоду. Максимальна захисна дія до 96,09% забезпечується сполукою з *пара*-йодфенільним замісником при рН 0,7 – 1,0.

ЛІТЕРАТУРА

1. Синтез, протикорозійна і біоцидна активність производних триазолоазепина / А.М. Демченко, К.Г. Назаренко, А.П. Макей, С.В. Приходько, И.Н. Курмакова, А.П. Третяк // Журнал прикладной химии. – 2004. – Т.77, Вып. 5. – С.794-797.
2. Герасименко Ю., Борискин А. Измерение скорости коррозии в системах с большой поляризационной емкостью / Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2002. – Т. 1. – С. 351-354.
3. Погребова І.С. Модель адсорбції органічних сполук на металах, що основана на концепції утворення комплексів з переносом заряду та її використання при підборі інгібіторів корозії // Перспективні матеріали та процеси в прикладній електрохімії – Київ: КНУТД, 2018. – С. 193-214.
4. Наноструктурні процеси при інгібуванні корозії сталі нітрогеновмісними конденсованими гетероциклами / І.М. Курмакова, О.І. Сиза, О.О. Королев, Л.М. Капітанчук // Фізика і хімія твердого тіла. – 2012. – Т. 13, № 4. – С. 1058-1062.