

І.М. Курмакова¹, О.І. Сиза², О.О. Королев², Л.М. Капітанчук³

Наноструктурні процеси при інгібуванні корозії сталі нітрогеновмісними конденсованими гетероциклами

¹Чернігівський національний педагогічний університет імені Т.Г. Шевченка,
вул. Гетьмана Полуботка, 53, м. Чернігів, 14013, Україна, e-mail: kurmakova@mail.ru

²Чернігівський державний технологічний університет,
вул. Шевченка, 95, м. Чернігів, 14027, Україна, e-mail: syza@rambler.ru

³Інститут електростварювання ім. С.О. Патона НАН України, вул. Боженка, 11,
м. Київ, 03150, Україна, тел./факс (044) 287-23-66

Методом оже-спектрометрії доведено, що висока захисна дія (>90%) сполук з конденсованим тетраметиленімідазолінієвим, імідазоазепінієвим та триазолоазепінієвим циклами в кислому хлоридному середовищі обумовлена утворенням наноструктурної плівки (до 20 нм) на поверхні вуглецевої сталі.

Ключові слова: кислотна корозія, вуглецева сталь, інгібітор, гетероциклічні сполуки, механізм інгібування.

Стаття постуила до редакції 03.10.2011; прийнята до друку 15.06.2012.

Вступ

Бурхливий розвиток хімії гетероциклічних сполук, пов'язаний головним чином з пошуком нових біологічно активних речовин, привів до появи нових класів нітрогеновмісних речовин, які виявилися також ефективними інгібіторами корозії [1 - 5]. До них, насамперед, відносяться конденсовані сполуки з азепінієвим циклом, серед яких знайдені інгібітори корозії у кислому, сірководеньвмісному середовищі і середовищі з бактеріальною сульфатредукцією [4 - 6]. Так, броміди імідазоазепінію виявляють протикорозійну ефективність в кислому хлоридному середовищі (ступінь захисту 96 – 99 %) [4], та мають біоцидну дію щодо сульфатвідновлювальних бактерій – головного чинника мікробної корозії. При цьому наноструктурні процеси на поверхні сталі при інгібуванні корозії похідними з конденсованими нітрогеновмісними гетероциклами не досліджені, склад захисних плівок не встановлений.

I. Постановка задачі дослідження

Мета роботи – дослідити склад приповерхневих шарів вуглецевої сталі при інгібуванні кислотної корозії сполуками з тетраметиленімідазолінієвим, імідазоазепінієвим та триазолоазепінієвим циклами для з'ясування механізму їх дії.

II. Експериментальна частина

Формули досліджених сполук, одержаних згідно [4, 7], представлені у табл. 1.

Ефективні заряди на атомах молекул речовин I-III розраховували з використанням програми HyperChem 7.0 (Hypercube, Inc.) за методом РМ 3; просторові формули створювали з використанням пакета програм ChemOffice 9.0.

Контроль за вмістом і розподілом хімічних елементів у приповерхневих шарах зразків сталі 45 здійснювали на Оже-спектрометрі AES-2000 приладового комбайну-лабораторії LAS-2000 фірми «Riber» (Франція) з поверхні 300×300 мкм. Енергія пучка електронів 3 кеВ, струм 0,5 мкА. Під час профілювання, поверхня зразків бомбардувалась йонами аргону (йонне травлення) з енергією 4 кеВ. Швидкість травлення 30 А⁰/хв. Перед дослідженням зразки сталі 45 витримували 24 години в інгібованому та неінгібованому корозійному середовищі (0,1М HCl) у вертикальному положенні. Концентрація інгібітора – 1,5 г/л. Після експозиції зразки ретельно промивали дистильованою водою і висушували. Для порівняння досліджували також зразок на повітрі без кислотного травлення.

Поверхневу активність сполук оцінювали за величиною крайового кута змочування (θ), якій визначали з фотознімків крапель розчину 0,1М HCl без та з інгібіторами на сталі 45 [8].

III. Результати та їх обговорення

Результати дослідження приповерхневих шарів сталі методом оже-спектрометрії, представлені на рис. 1, (a-d).

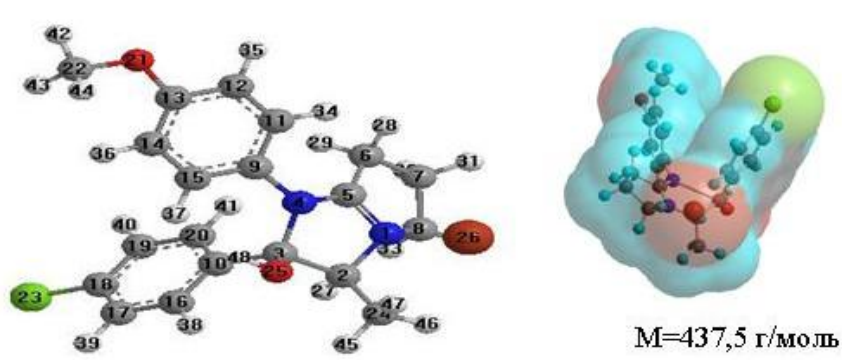
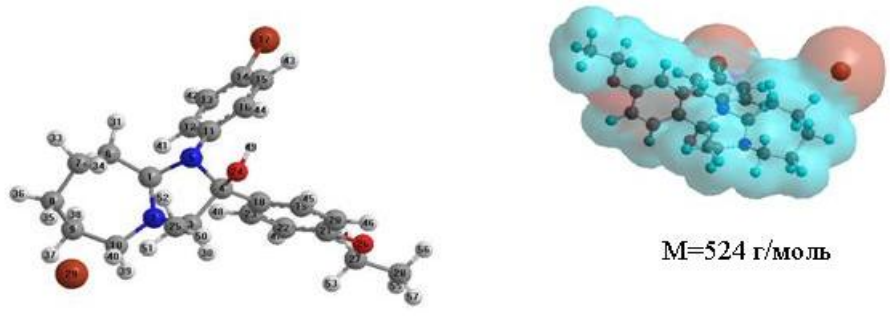
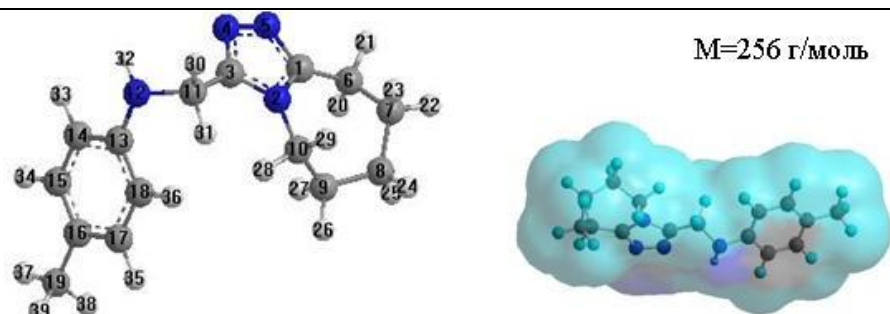
Найбільший вміст Феруму у приповерхневому шарі спостерігається на зразку, який знаходився у повітряному середовищі (рис. 1, a). Стабілізація кількості зазначеного елемента відбувається на глибині 3,5 нм. На зразках, які знаходилися в інгібованих розчинах, вміст Феруму поступово зростає і стабілізується на глибині 11 – 12 нм, тоді як в кислому середовищі без інгібітора стабілізацію Феруму не зафіксовано до 90 нм. В роботі [9] показано, що у 0,1М розчині HCl цей процес стабілізації відбувається тільки на глибині 150 - 160 нм і пояснюється високою агресивністю кислого

хлоридного середовища та утворенням рихлих поверхневих шарів з продуктів корозії.

Хлор у зразках з повітряною корозією фіксується (0,4 - 0,9 ат.%) лише на глибині 0,3 нм (рис. 1, б), тоді як у неінгібованому середовищі 0,1М HCl зразки сталі містять Хлор до глибини 48 нм. В середовищі 0,1М HCl при загальній тенденції до зменшення зафіксовано незначний стрибок вмісту Хлору на глибині 12 нм, що узгоджується з [10] та може бути пояснено середньостатистичним розподілом висоти мікронерівностей на досліджуваній площині (300x300 мкм). Зразки сталі, що витримувалися у середовищі з інгібіторами, містять Хлор на глибинах 0,6 - 0,9 нм у кількостях 0,3 - 0,6 ат.%. Такий характер розподілу Хлору свідчить про наявність щільної захисної плівки на поверхні сталі, яка не дозволяє йонам Хлору дифундувати вглиб металу. Найменший вміст Карбону безпосередньо на

Таблиця 1

Формули нітрогеновмісних гетероциклів та значення ефективних зарядів на атомах їх молекул

№	Формула сполуки	Атоми	Ефективні заряди
I	 <p>M=437,5 г/моль</p>	N(1) C(2) C(3) N(4) C(5) C(8) C(9) C(10) C(11) C(12) C(13) O(21) O(25)	0,61543 -0,21492 0,16772 0,15114 -0,51572 -0,31732 -0,06199 -0,18515 -0,19307 -0,20047 0,06767 -0,18898 -0,28484
II	 <p>M=524 г/моль</p>	C(1) N(2) C(3) C(4) N(5) C(6) C(7) C(8) C(9) C(10) O(24) O(26)	-0,33349 0,09407 -0,14994 0,16011 0,08058 -0,14056 -0,23988 -0,28979 -0,21577 -0,28109 -0,29550 -0,19749
III	 <p>M=256 г/моль</p>	C(1) N(2) C(3) N(4) N(5) C(6) C(7) C(8) C(9) C(10) N(12)	-0,21964 0,22876 -0,29021 -0,06887 -0,08562 -0,14647 -0,24710 -0,23757 -0,25109 -0,23131 -0,01403

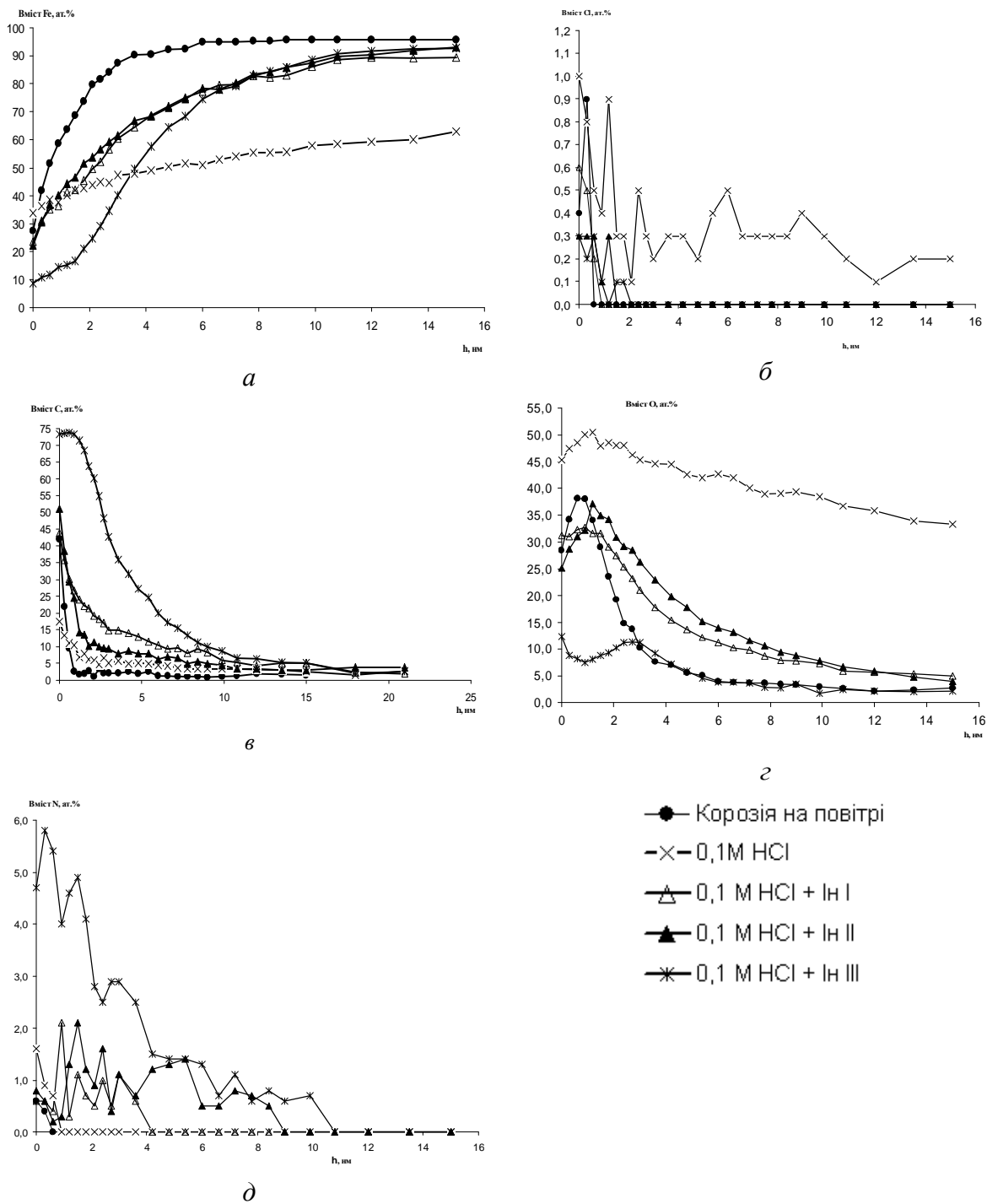


Рис. 1. Залежність вмісту елементів від глибини травлення сталі 45:
 а) Феруму б) Хлору; в) Карбону; г) Оксигену; д) Нітрогену.

поверхні сталі визначено для зразка, що знаходиться у неінгібованому розчині HCl (рис. 1, в). Для зразка з повітряною корозією на глибині до 0,6 нм визначається Карбон органічного походження. У випадку інгібованого середовища початковий вміст Карбону порівняно з неінгібованим більший у 2,5; 2,9 та 4,2 рази для сполук I, II та III відповідно. При цьому вміст Карбону для зразка, витриманого в 0,1M HCl, стабілізується на глибині 7,5 нм і складає біля 3 ат.%. Тоді як для досліджених інгібіторів такий вміст Карбону фіксується на глибині біля 20 нм, що

вказує на товщину утвореної захисної плівки. Звертає на увагу характер розподілу Карбону для сполуки III: високий вміст (біля 73,5 ат.%) до глибини 1,2 нм, і лише потім повільне зменшення. Співставлення розподілу Карбону і Феруму для сполуки III на глибині до 4 нм вказує на утворення щільної захисної плівки органічного походження на поверхні металу.

Вміст Оксигену у зразку, що знаходиться на повітрі спочатку збільшується з 28 до 38 ат.%, а потім поступово зменшується і стабілізується (2,5 ат.%) на глибині 12 нм від поверхні (рис. 1, г). В

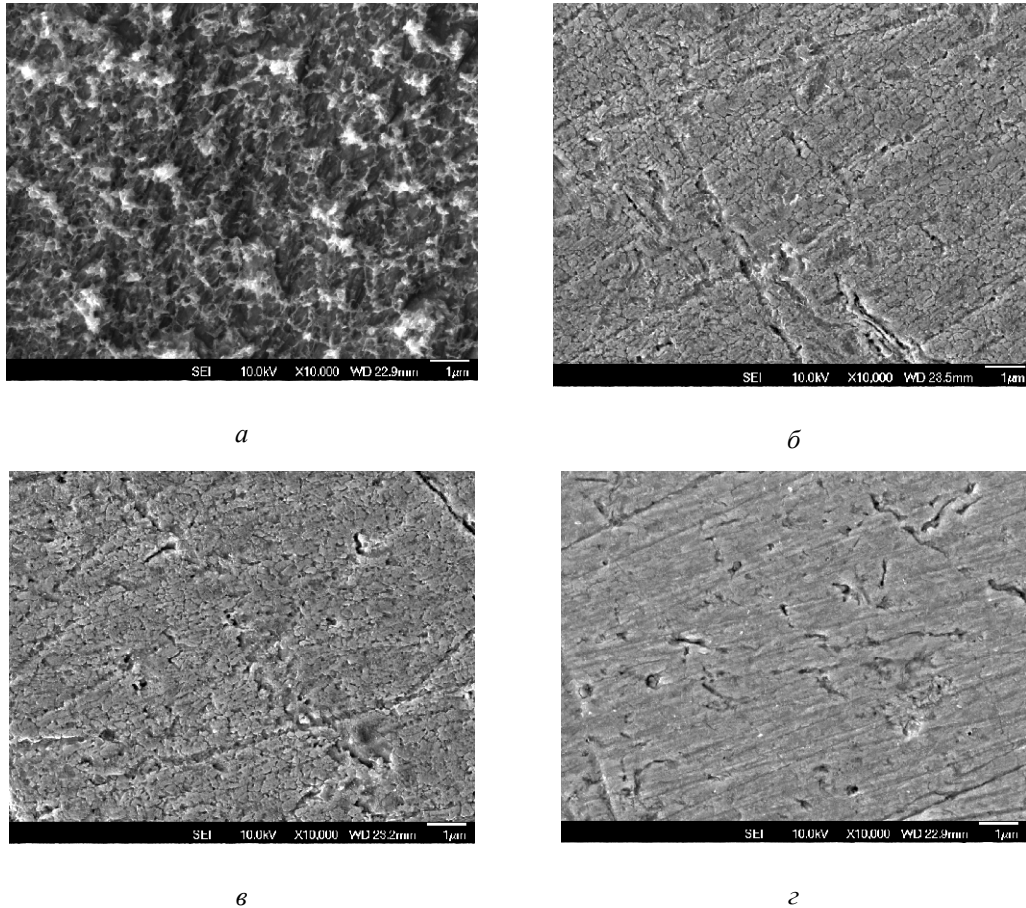


Рис. 2. Поверхня сталі 45 після витримки в розчинах 0,1М НСl : а) без інгібітора; з інгібіторами б) *I*; в) *II*; г) *III*.

неінгібованому середовищі стабілізацію вмісту Оксигену до 180 нм не зафіксовано. За наявності інгібіторів *I* та *II* вміст Оксигену спочатку практично співпадає зі зразком, витриманим на повітрі, а потім дещо перевищує його. Для інгібітора *III* безпосередньо на поверхні вміст Оксигену становить лише 12,3 ат.%, а починаючи з 3 нм – співпадає зі зразком на повітрі. При цьому слід враховувати, що в молекулі сполуки *III* не міститься Оксигену, а його масова частка в молекулах *I* та *II* становить 0,073 та 0,061% відповідно. Виходячи з цього можна зробити висновок, що адсорбція інгібіторів відбувається на тонкому шарі оксигеновмісних продуктів корозії.

Нітроген у зразках з повітряною корозією та у неінгібованому розчині зафіксовано лише на глибині до 0,6 нм, тоді як в приповерхневих шарах сталі, витриманої в інгібованих розчинах, зазначений елемент фіксується: для *I* до 3,6 нм, для *II* – до 8,4 нм, для *III* – до 9,9 нм (рис. 1, д). Це також свідчить про наявність захисного плівки з нітрогеновмісних інгібіторів, причому *II* та *III* утворюють більш щільні полімолекулярні структури, що узгоджується з їх інгібуючими властивостями: коефіцієнт гальмування корозії сталі 45 при концентрації 0,5 г/л складає 9,5; 16,6 та 18,8 для сполук *I*, *II* та *III* відповідно [4].

На знімках поверхні (рис. 2) чітко видно наявність захисного шару на поверхні металу в присутності інгібіторів.

Відсутність Броду в шарах досліджених зразків сталі вказує на адсорбцію четвертинних солей (*I* та *II*) у вигляді катіонів.

Для повного уявлення щодо механізму дії інгібіторів важливо з'ясувати їх вплив на поверхневий натяг корозійного середовища. Тому було визначено граничний кут змочування для неінгібованого та інгібованих розчинів 0,1М НСl.

Встановлено, що значення $\cos\theta$ для неінгібованого та інгібованого речовинами *I*, *II* та *III* розчинів 0,1М НСl становлять 0,754; 0,666; 0,804 та 0,765 відповідно. Таким чином, адсорбція катіону тетраметиленімідазолінію (*I*) збільшує, а катіону імідазо[1,2-а]азепінію (*II*) та вторинного аміну з триазолоазепінієвим замісником (*III*) – зменшує гідрофобність поверхні сталі, яка контактує з корозійним середовищем. Це пояснюється розташуванням молекул при адсорбції: алкіларильні радикали *I* орієнтовані в розчин, а молекул *II* та *III* – до поверхні сталі.

Одержані експериментальні дані (просторова будова молекул, заряди реакційно-адсорбційних центрів, розподіл елементів у приповерхневому шарі сталі, поверхневий натяг корозійного середовища) дозволяють запропонувати наступний механізм дії досліджених гетероциклів:

- гетероциклічні катіони (тетраметилен-імідазоліній; імідазо[1,2-а]азепіній) або молекули

(вторинний амін з триазолоазепінієвим замісником) електростатично взаємодіють за рахунок наявності позитивно заряджених атомів Нітрогену з негативно зарядженою, за рахунок специфічної адсорбції йонів хлору, поверхнею сталі;

- адсорбовані йони хлору витискуються з поверхні вуглецевої сталі гетероциклічними молекулами або йонами;

- перший мономолекулярний шар захисної плівки на поверхні металу утворюється за участю реакційно-адсорбційних центрів молекул (табл. 1), якими для досліджених сполук є позитивно заряджені атоми Нітрогену гетероциклічної системи здатні до утворення π -дативних зв'язків і металохелатних комплексів з переносом електронної густини з металу на ліганд; крім того, відносно плоска геометрія молекул сполук с конденсованим азепінієвим циклом (*II та III*) забезпечує додаткове комплексоутворення донорно-акцепторного характеру за участю атомів Оксигену та бензолних кілець;

- розгалужена просторова будова (сполука *I*) заважає формуванню щільних захисних шарів та призводить до гідрофобізації поверхні за рахунок орієнтованих в корозійне середовище гідрофобних фрагментів (алкіларильні);

- наявність $-OH$ та $=NH$ груп (сполуки *II та III*), здатних до утворення водневих зв'язків між молекулами, сприяє полімолекулярній адсорбції та формуванню міцних захисних плівок товщиною до 20 нм, які зменшують гідрофобність поверхні сталі.

Висновки

Висока протикорозійна дія конденсованих гетероциклічних сполук при інгібуванні корозії вуглецевої сталі в кислому хлоридному середовищі обумовлена утворенням захисних плівок на її поверхні товщиною до 20 нм. Плівки сформовані при адсорбції бромідів тетраметиленазідазолінію гідрофобізують поверхню сталі за рахунок орієнтації алкіларильних фрагментів в бік корозійного середовища. Для бромідів імідазоазепінію та вторинних амінів з триазолоазепінієвим замісником характерна полімолекулярна адсорбція обумовлена здатністю молекул до утворення водневих зв'язків, що призводить до формування більш щільних захисних плівок, які зменшують гідрофобність поверхні сталі.

Курмакова І.М. – к.х.н., доцент, завідувач кафедри хімії Чернігівського національного педагогічного університету;

Капітанчук Л.М. – науковий співробітник відділу №22 Інституту електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України;

Сиза О.І. – професор, д.т.н., завідувач кафедри харчових технологій, хімії та безпеки життєдіяльності Чернігівського державного технологічного університету;

Королев О.О. – к.т.н., доцент, доцент кафедри харчових технологій, хімії та безпеки життєдіяльності Чернігівського державного технологічного університету.

- [1] R.M. Vishnevs'kij, B.L. Litvin, A.L. Romanjuk. *Physics and Chemistry of Solid State* 7(4), 748 (2006).
- [2] O.I. Siza, A.P. Andrushko. *Zashhita metallov* 40(2), 178 (2004).
- [3] V.N. Cheljabieva, O.I. Siza, S.V. Gacenko i dr. *Zashhita metallov* 43(3), 280 (2007).
- [4] I.N. Kurmakova, S.V. Gruznova, A.M. Demchenko i dr. *Zashhita metallov* 30(5), 550 (1994).
- [5] S.V. Prihod'ko, I.M. Kurmakova, N.R. Demchenko ta in. *Fiziko-himichna mehanika materialiv* (5), 919 (2006).
- [6] I.N. Kurmakova, S.V. Prihod'ko. *Jekotehnologii i resursoberezhenie* (2), 16 (2007).
- [7] A.M. Demchenko, K.G. Nazarenko, A.P. akej i dr. *Zhurnal prikladnoj himii* 77(5), 794 (2004).
- [8] Ju.G. Frolov. *Kurs kolloidnoj himii* (Himija, Moskva, 1982).
- [9] O.I. Siza, O.M. Savchenko, O.D. Smijan ta in. *Physics and Chemistry of Solid State* 7(1), 177 (2006).
- [10] A.A. Korolev, O.I. Sizaja. *Jekotehnologii i resursoberezhenie* (2), 23 (2008).

I.N. Kurmakova¹, O.I. Syza², A.A. Korolev², L.M. Kapitanchuk³

Nanostructural Processes at Corrosion Inhibition of a Steel by Nitrogen-Containing Condensed Heterocycles

¹Chernigov National Pedagogical University, 14013, Chernigov, 53, Getmana Polubotka str., e-mail: kurmakova@mail.ru

²Chernigov State Tehnological University, 14027, Chernigov, 95, Shevchenko str., e-mail: syza@rambler.ru

³E.O. Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine, 03150, Kyiv, 11, Bozhenko str., tel/fax (044) 287-23-66

Experimentally proved by the Auger Electron Spectroscopy that high protective action (> 90 %) substances with tetramethyleneimidazoline, imidazoleazepine and triazoloazepine cycles in acid chloride medium condition on formation of nanostructural film (to 20 nanometers) on a surface of carbon steel.