

11. Уменьшение загрязненности окружающей среды за счет утилизации отходов в противокоррозионной защите /В.Г.Старчак, В.А.Анищенко, Н.А.Кузина и др.//Там же.-С.242-243.
12. Старчак В.Г., Анищенко В.А., Кузина Н.А. Оптимизация эколого-коррозионной ситуации путем утилизации отходов производства Ровенского ГХП «Азот»//Физ.-хим.механика материалов.-1994.-N 6.-С.69-74.
13. О частных эффектах ингибирования кислотной коррозии стали /В.Г.Старчак, Н.А.Кузина, В.К.Багин и др. //Защита металлов.-1995.-Т.31,N 6.-С.640-642.
14. Старчак В.Г. Комплексная система контроля и оценки эффективности защиты конструкционных сталей от коррозионно-механических разрушений в наводороживающих средах.-Чернигов: ВСНТО, 1983.-69 с.
15. Фокин М. Н., Жигалова К. А. Методы коррозионных испытаний металлов.- М.. Металлургия, 1986.- 80 с.
16. Решетников С.М. Ингибиторы кислотной коррозии.-Л.:Химия, 1986.-144 с.

Висхідний науковий збірник
Вісник Львівського державного університету імені Івана Франка
 (Висшемотс.)
 УДК 620.197.3: 547.1

В. Г. СТАРЧАК, д-р техн. наук, І. М. КУРМАКОВА, канд. хім. наук, С. В. ГРУЗНОВА, канд. хім. наук, Н. О. КУЗИНА, АСПИРАНТ

ПРО ЧАСТКОВІ ЕФЕКТИ ІНГІБУВАННЯ КИСЛОТНОЇ КОРОЗІЇ СТАЛІ ПОХІДНИМИ ІМІДАЗОІЗОІНДОЛУ

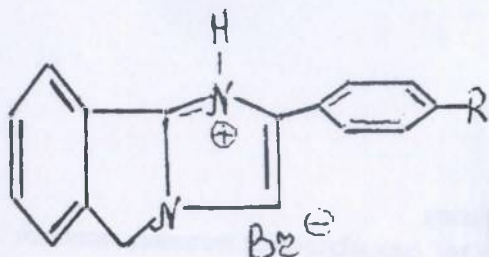
Досліджена інгібруюча здатність і одержана приближена кількісна оцінка часткових ефектів інгібування у ряду похідних 5Н-імідазо [2,1-а] ізоіндола в соляній кислоті. Встановлено, що інгібітори діють переважно як блокуючі (екрануючі). Максимальну ефективність має інгібітор із (+R)-замісником (Cl) у бензольному кільці. Проведено регресійний аналіз залежності γ від рКа.

Відомо, що інгібування зв'язано в першу чергу із протонуванням молекул інгібітора (Ін), важливе значення також мають ефекти хелатоутворення [1-3].

Метою даної роботи було вивчення часткових ефектів інгібування у ряду похідних імідазоізоіндолу (ІМІН) в залежності від хімічної структури, протолітичних властивостей і хелатоутворюючої здатності Ін на вуглецевій та неіржавіючій сталях.

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТІВ

Склад і будова речовин доведена на основі ПМР-спектрів, дані елементного аналізу відповідають розрахунковим [4].



R — Cl, H, OCH₃, F, Br, NO₂

Інгібіруючу дію ІМІН в НСІ рН 0...2 оцінювали гравіволюмометрією, електрохімічними методами (потенціостати П5848 і П5827М, корозиметр Р-5035) по відомих методиках [1,3,5-7] на відпалених сталях 45 та 1Х18Н9Т. Поляризаційні криві (20 мВ/хв) торцевого електроду, впресованого у фторопластовий кожух, зняті від потенціалу його вільної корозії у скляній трьохелектродній ячійці із розділеним катодним і анодним простором. Електрод порівняння — хлоридсрібний, потенціал перераховано на стандартну водневу шкалу. Допоміжний електрод — платина (Pt). Температура вимірювань — 293К. Використовуючи участки на поляризаційних кривих, визначали: тафелеві константи а і b, катодний I_к і анодний I_а струми при $\varphi_{\kappa} = -0.5$ і $\varphi_{\alpha} = -0.18$ В (Ст. 45) і +0.07В (Ст1Х18Н9Т); φ_{κ} і φ_{α} при I_к = I_а = 3.2А/м²; швидкість корозії i_с і потенціал вільної корозії $\varphi_{\text{с}}$, а також коефіцієнти гальмування електрохімічної корозії $\gamma_{\text{с}}$, її катодної $\gamma_{\text{к}}$ і анодної $\gamma_{\text{а}}$ реакцій, та їх струмів обміну $\gamma_{\text{н}}^{\circ}$, $\gamma_{\text{м}}^{\circ}$. Розраховували також поляризаційний опір R_п [8,9], а по даних аналітичних визначень швидкості розчинення сталі при $\varphi_{\text{с}}$ і $\varphi_{\kappa} = \varphi_{\text{с}} + \Delta\varphi_{\kappa}$ ($\Delta\varphi_{\kappa} = -0,1...-0,4$ В) визначали швидкість «хімічної» корозії [10,11] і відповідний показник її гальмування $\gamma_{\text{х}}$. Розраховано також коефіцієнти катодно-інгібіторного захисту $\beta_{\text{с}} = j_{\text{с}}/j^1$ (j¹—швидкість розчинення сталі при $\varphi_{\kappa} = -0,68$ В в інгібірованому середовищі) і катодного захисту $\beta_{\text{кат}} = j_{\text{с}}/j^1$ (j¹—швидкість розчинення сталі при $\varphi_{\text{с}}$ в інгібірованому розчині). Із струмів обміну розраховували часткові ефекти інгібування: кінетичні активаційні γ_1 і γ_2 ; γ_4 , який характеризує енергетичний (подвійношаровий)

ефект та γ_3 , зв'язаний з блокуючою (екрануючою) дією $\gamma_3 = \gamma / (\gamma_1 \gamma_2 \gamma_4)$. $\gamma = \gamma_c$
 γ_x , γ — результативний коефіцієнт гальмування корозії [1,3,12,13].

Малоімовірні дані нехтували за Q-критерієм. Стандартна помилка при числі вимірювань $n=6$, коефіцієнті Стьюдента $t=2,57$ (із імовірністю 0,95) дорівнює $\pm 5 \dots 10\%$. [14]

Перевіряли також ефективність досліджених сполук до корозії під напругою (корозійне розтріскування (КР) за часом руйнування, та малоциклову корозійну і водневу втому — МЦКВ і МЦВВ за числом циклів до руйнування) [5-7,15,16] як синергетичних добавок до відходів — К (ЧВО «Хімволокно»), МП (РДХП «Азот»).

РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТІВ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Одержані експериментальні дані представлені в табл. 1,2 і на рисунках 1,2.

В інгібованих середовищах потенціал корозії сталі 45 вище на 40-50 мВ для всіх Ін, крім Ін 3(+R)Вг, що свідчить про переважне гальмування анодного розчинення металу поблизу ϕ_c (табл. 1, рисунки 1,2). ϕ_c сталі 1Х18Н9Т при інгібуванні підвищується на 10-20 мВ для більшості Ін, але Ін 3 (+R) OCH_3 і F зменьшують ϕ_c відповідно на 55 і 5 мВ, що вказує на переважне гальмування катодного виділення водню поблизу ϕ_c , особливо Ін з активним резонансним донором (+R) OCH_3 ($\sigma_R^+ = -0,71$) [17].

Електрохімічні параметри супряжених електродних процесів задовільно корелюють із коефіцієнтами інгібування (табл. 1,2; рисунки 1,2). Із введенням Ін тафелєві константи a_k і a_a зростають у сталі 1Х18Н9Т на 60-210 мВ, 30-80 мВ, у сталі 45 на 90-270 мВ і 60-180 мВ (табл. 1, рисунки 1,2). Кінетичні параметри катодного виділення водню на сталі 45 задовільно відповідають для більшості Ін моделі сповільненого розряду, для Ін 3 (+R) замісником (Вг, $\sigma_R^+ = -0,16$), спостерігається змішаний механізм . сповільнений розряд — рекомбінація.

Таблиця 1 Кінетичні параметри суцільних електродних процесів сталі 45 (1) і IX18НТ (2) в НСІ рН1, $C_{in}=0,15$ ммоль/л

Ін	Густина струму i , А/м ²				-φ _с , В		a _к		a _а		Rn 10 ³	
	іс		ік		1	2	1	2	1	2	1	2
	1	2	1	2								
Cl	3,63	0,112	54,9	27,5	0,28	0,055	0,88	0,94	0,47	0,81	4,7	155,4
H	0,105	0,017	2,82	3,98	0,23	0,040	1,15	1,10	0,65	0,89	165,7	1023,5
ОН ⁻	0,158	0,027	3,55	7,08	0,24	0,035	1,13	1,05	0,62	0,87	110,1	644,4
F	0,158	0,020	3,98	2,19	0,23	0,110	1,11	1,15	0,63	0,81	110,1	870,0
Br	0,224	0,027	5,01	5,49	0,23	0,060	1,09	1,07	0,62	0,85	77,7	644,4
NO ₂	0,501	0,033	7,08	8,71	0,28	0,040	1,07	1,03	0,53	0,85	34,8	527,3
	0,794	0,050	18,2	12,6	0,24	0,045	0,97	1,00	0,56	0,84	21,7	348,0

Таблиця 2. Коефіцієнти інгібування

Ін	γ _с		γ _а		γ		γ ₁		γ ₂		γ ₃		γ ₄		β _с ·10 ⁻⁸		β _а ·10 ⁻⁸	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
Cl	34,6	6,6	251,2	13,8	8650	91,1	15,4	3,4	6,8	3,3	29,5	5,8	2,8	363	39000	10,5	5900	
H	23,0	4,1	100,5	10,0	2300	41,0	9,8	2,5	5,8	2,2	17,7	5,0	2,3	145	28000	6,3	6829	
ОН ⁻	23,0	5,6	159,0	0,5	3593	2,8	11,4	1,0	4,3	4,9	26,2	1,9	2,8	227	1400	10,0	250	
F	16,2	4,1	100,5	3,2	1620	12,3	9,8	1,8	3,6	2,7	16,4	5,8	2,8	145	8600	9,0	2098	
Br	7,3	3,4	5,0	6,3	36,5	21,4	2,5	1,8	2,7	1,9	5,4	4,5	1,0	7,3	18000	1,0	5294	
NO ₂	4,6	2,2	25,1	3,2	115	6,8	3,9	1,6	1,9	1,5	6,8	2,3	2,3	36,3	8600	8,0	3909	

$v_a=0,05$; $v_k=0,20$ В.

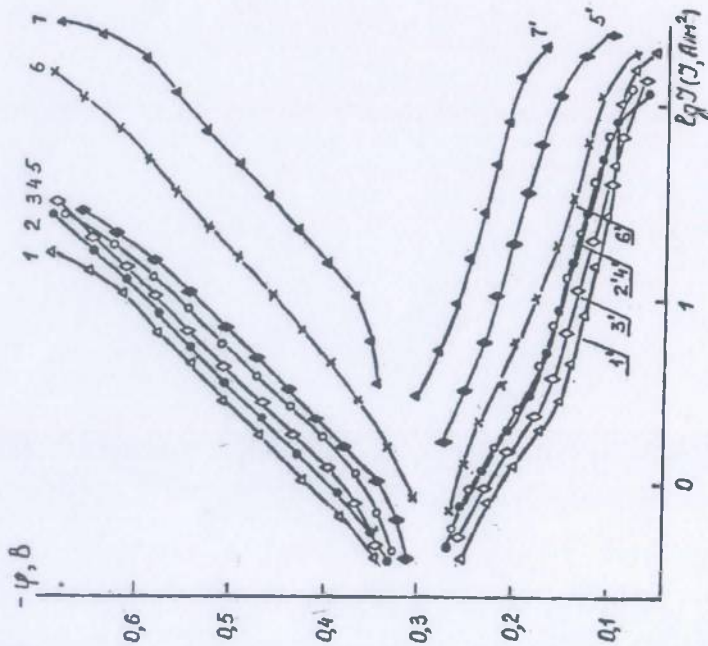


Рисунок 1. Поляризаційні катодні (1-7) і анодні криві (1'-7') на сталі 45 з похідними імідазоїзіндолу (R-замісник) 1, 1' — R=Cl, 2, 2' — R=H, 3, 3' — R=OCH₃, 4, 4' — R=F, 5, 5' — R=Br, 6, 6' — R=NO₂, 7, 7' — без ін.

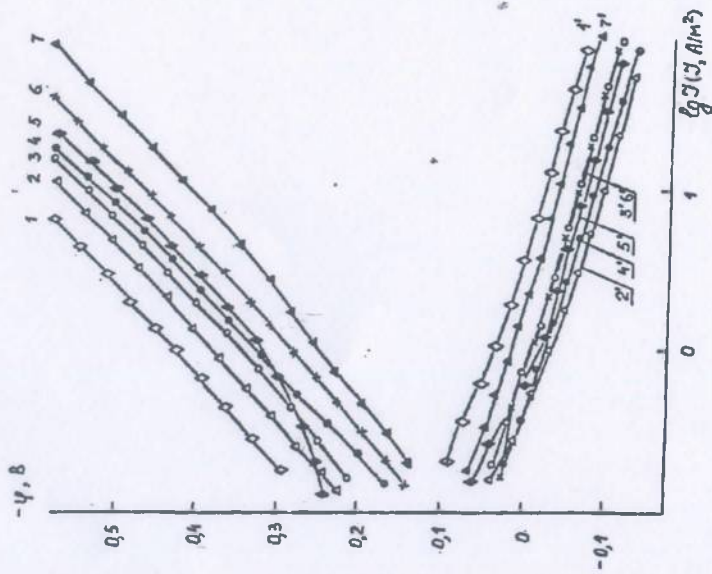


Рисунок 2. Поляризаційні катодні (1-7) і анодні криві (1'-7') на сталі 1X18H9T з похідними імідазоїзіндолу (R-замісник) 1, 1' — R=OCH₃, 2, 2' — R=Cl, 3, 3' — R=F, 4, 4' — R=H, 5, 5' — R=Br, 6, 6' — R=NO₂, 7, 7' — без ін.

Проведено регресійний аналіз залежності γ від pK_a^* . Одержані такі значення pK_a і рівняння:

R	OCH ₃	Cl	F	H	Br	NO ₂
pK_a	6,52	5,62	5,87	6,12	5,57	4,57

Для сталі 45:

$$\lg \gamma_c = 0,381 pK_a - 1,012 \quad r = 0,75 \quad (1)$$

$$\lg \gamma_k = 0,358 pK_a - 1,041 \quad r = 0,81 \quad (2)$$

Для сталі 1X18H10T:

$$\lg \gamma_c = 0,190 pK_a - 0,475 \quad r = 0,74 \quad (3)$$

$$\lg \gamma_k = 0,323 pK_a - 1,166 \quad r = 0,80 \quad (4)$$

Максимальний захист катодної реакції на неіржавіючій сталі спостерігається для In з активним резонансним донором (+R) OCH₃. Тому для цього In γ_c теоретично розрахований за рівнянням (3), практично співпадає із експериментальним значенням. Це говорить про відчутний вклад протонування при інгібуванні корозії In із R — OCH₃. Ефективність інших In також підкоряється Бренстедовій залежності $\lg \gamma_c = f(pK_a)$ в значній мірі, крім In з R-Cl. У цього In захисні ефекти краще описуються двоохпараметровим рівнянням Едвардса:

$$\lg K = \lg K^0 + \alpha \cdot E_n + \beta \cdot H \quad (5)$$

де $E_n = E^0 + 2,60$, $H = pK_a + 1,74$, α і β — параметри, які характеризують електрофіл, E_n і H — характеризують нуклеофіл, K — швидкість реакції корозії.

H — міра відносної основності нуклеофіла [17], а E_n — відносний потенціал окислення нуклеофіла.

$$E_n = aP + bH \quad (6)$$

P — поляризуємість реакційного центра нуклеофіла

$$P = \lg(R_\infty / R_{H_2O}) \quad (7)$$

* Силкові показники pK_a вимірювали на рН-метрі (електроди скляний-хлоридсрібний) шляхом титрування 2,5-10-3 М речовин 0,1 М HClO₄ в нітрометані, визначали різницю значень рН у точках напівнейтралізації дифенілгуанідину і відповідної речовини, pK_a розраховували за формулою [4]:
 $pK_a = pK_a(\text{ДФГ}) - DpK_a$

$$R_{\infty} \text{ і } R_{H_2O} \text{ — мольні рефракції реакційного центра нуклеофіла і води}$$

$$a=3,60\alpha, b= \beta+0,62\alpha \quad (8)$$

$$E_p=3,60P+0,062H \quad (9)$$

Враховуючи, що параметри рівнянь (5) і (9) вносять сумірні вклади в процес інгібування для Cl-замісника, як резонансного донора (+R), $\sigma_R^{+} = -0,19$, з одного боку і як електрофіла ($\sigma_I = 0,38$) завдяки індукційному ефекту, з другого боку, рівняння Едвардса мають вигляд:

$$\lg IC_{Cl} = \lg IC_H - 0,045 \cdot E_p - 0,024 \cdot H \quad (10)$$

$$\lg IK_{Cl} = \lg IK_H - 0,0126 \cdot E_p - 0,0068 \cdot H \quad (11)$$

$$\lg Ia_{Cl} = \lg Ia_H - 0,0504 \cdot E_p - 0,0272 \cdot H \quad (12)$$

Вкладами ефектів поля (F) і резонансних ефектів (R) при хелатоутворенні пояснюється найбільша ефективність In з Cl-замісником ($\gamma=91,1$, сталь 1X18H9T і $\gamma=130,7$, сталь 45).

Відсутність інгібування анодної реакції сталі 1X18H9T In із R-OCH₃ зв'язана, по-перше, із суттєвим зміщенням потенціалу в катодну зону, а також із хімічною природою метала (високолегована сталь).

Найгірші показники були у In із R-NO₂, що обумовлено π -електронним збідненням бензольного кільця в результаті дії активного електрофіла (NO₂), $\sigma_I = 0,84$, а також його впливу як (-R)-резонансного акцептора, $\sigma_R = 0,45$, теж з високою активністю.

Крім цього, для таких замісників характерна їх нездатність до полярного супряження із бензольним кільцем, що зменшує можливості хелатоутворення [17].

ВИСНОВКИ

1. Досліджені похідні імідазоізоіндолу — інгібітори блокуючого типу.
2. Ефективність захисту сталі 45 значно більша за всіма показниками, крім β_e , який в 3-7 раз менше, ніж у неіржавіючої сталі.
3. Захисний ефект In пов'язаний із процесами протонування і хелатоутворення. Найбільш стійкі металохелатні плівки утворює In із (+R)-резонансним донором — Cl.

Автори висловлюють подяку

А. М. Демченко за представлені речовини для дослідження протикорозійної активності.

ЛІТЕРАТУРА

1. Решетников С.М. Ингибиторы кислотной коррозии. —Л.:Химия, 1986.—144с.
2. Кузнецов Ю.И., Подгорнова Л.П. //Итоги науки и техники. Коррозия и защита от коррозии. М.: ВИНТИ, 1989.—Т.15. С.132.
3. Антропов Л.И., Макушин Е.Н., Панасенко В.Ф. Ингибиторы коррозии металлов. —Киев: Техніка, 1981.—183с.
4. Производные 5Н-имидазо[2,1-а]изоиндола/ В.А. Ковтуенко, А.М.Демченко, Ф.К. Тыптин и др. // Укр.хим.журн.—1986.—51,№6.—С.644-649.
5. Старчак В.Г. Комплексная система контроля и оценки эффективности защиты конструкционных сталей от коррозионно-механических разрушений в наводородоживающих средах.—Чернигов: ВСНТО.—1983.—69 с.
6. Бабей Ю.И. Сопрунюк Н.Г. Защита сталей от коррозионно-механического разрушения.—Киев: Техніка, 1981.—126с.
7. Фокин М.Н., Жигалова К.А. Методы коррозионных испытаний металлов.—М.:Металлургия, 1986.—80с.
8. Измеритель скорости коррозии Р-5035/ Л.И. Антропов, В.М. Бабенков, Е.А. Будницкая, 9. Д.С. Герасименко и др. //Защита металлов.—1976.—12,№2.—С.234-238
9. Оценка скорости коррозии металла по данным электрохимических измерений / Г.В. Халдеев, А.Н. Сюр, Ю.А. Харламов и др.//Сер. Коррозия и защита в нефтегазовой промышленности.—М.:ВНИИОЭНГ, 1979.—44с.
10. Колотыркин Я.М., Флорианович Г.М. Растворение железа, хрома и их сплавов в серной кислоте по химическому механизму// Защита металлов.—1965.—т1.,№4.—С.7-12.
11. Колотыркин Я.М. Успехи и задачи развития теории коррозии// Защита металлов.—1980.—Т.16.,№6.—С.660.
12. Старчак В.Г. О частных эффектах ингибирования сероводородной коррозии стали // Защита металлов.—1992.—Т.28.,№3.—С.509-512.
13. О частных эффектах ингибирования кислотной коррозии стали/ Старчак В.Г., Н.А. Кузина, В.К. Багин и др. // Защита металлов.—1995.—Т.31.,№6.—С.640-642.
14. Гордон А., Форд Р. Спутник химика.—М.:Мир, 1976.—541с.
15. Василенко И.И., Мелехов Р.К. Коррозионное растрескивание сталей.—К.:Наукова думка, 1977.—264с.
16. Малоцикловая усталость стали в рабочих средах/ Г.В. Карпенко, К.Б.Кацов, П.А. Руденко и др.— К.:Наукова думка, 1977.—111с.
17. Пальм В.А. Основы количественной теории органических реакций.—Л.:Химия, 1977.—360с.