

Г. С. Белоглазов, С. М. Белоглазов

**ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ И НАВОДОРОЖИВАНИЯ СТАЛИ
ОРГАНИЧЕСКИМИ ИНГИБИТОРАМИ:
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ
ИССЛЕДОВАНИЯ**

Послойным анодным растворением получены концентрационные профили катодно выделяемого водорода по глубине стали X18H10, корродирующей в водно-солевой среде в присутствии СРБ. Предложенная аппроксимация экспериментально найденного распределения водорода гауссовой функцией повысила точность определения интегрального водородосодержания приповерхностного слоя (глубиной до 80 мкм). Результаты определения эффективности защитного от коррозии и наводороживания стали действия исследованных органических соединений сопоставлены с данными квантово-химического расчета, выполненного для изолированных молекул ингибиторов методом МПДП. Полученные данные указывают на различие механизма защитного действия исследованных ингибиторов в случаях коррозии и адсорбции катодного водорода.



The step-strip anodic dissolution technique was used to obtain concentration profiles of cathodic evolved H_2 across the depth of Cr-Ni1810 steel under corrosion in water-salt media in the presence of SRB. The proposed approximation of the experimentally obtained distribution of hydrogen along the depth of steel by means of standard Gaussian function made it possible to establish the integral hydrogen content of the sub-layer (up to $80 \mu m$) with high degree of accuracy. The efficiency of protective actions of the studied organic compounds against corrosion and hydrogen absorption by steel were compared with the data of quantum chemical computations performed for isolated molecules of the studied inhibitors with the help of the MNDO method. The results obtained point to a difference in the protective mechanisms of the studied inhibitors in case of anti-corrosion action and hydrogen absorption by steel.

31

Ключевые слова: ингибиторы коррозии стали, ингибиторы наводороживания стали, квантово-химические расчеты ингибиторов коррозии, квантово-химические расчеты ингибиторов наводороживания, диантипирилметана производные.

Key words: steel corrosion inhibitors, inhibitors of hydrogen absorption by steel, quantum chemical research of steel corrosion inhibitors, quantum chemical research of hydrogen absorption inhibitors by steel corrosion, diantipyrimethan derivatives.

Адсорбция органического ингибитора (Ин) на поверхности защищаемого от коррозии металла считается (см., например, [1–4]) обязательным условием первой стадии их защитного действия. В процессе адсорбции важную роль играют полярные группы OH , SO_2 , SO_2NH_2 , SO_2NHR , SO_2NR_2 , NH_2 и гетероатомы N, S и O [5–8]. Для изучения адсорбции наряду с экспериментальными методами применяются теоретические [9; 10]. Существует потребность также в высокоэффективных органических соединениях (ОС), действующих как Ин коррозии и проявляющих ингибирующее действие на абсорбцию электрохимически выделяемого водорода.

Экспериментальная часть

Коррозионной средой служил водно-солевой раствор, известный как микробиологическая среда *Постгейт Б* [11], позволяющая культивировать в ней сульфатредуцирующие бактерии (СРБ) вида *Desulfuivibrio desulfuricans*, основной метаболит которых – биогенный H_2S , а также некоторые бикарбоновые кислоты. Среди биологических разрушителей металла данный вид относят к наиболее агрессивным [12]. Скорость коррозии определяли гравиметрическим методом. Сталь X18H10 дополнительной термической обработке не подвергали. СРБ населяют почвы лесов, встречаются в придонном иле, а также в водном конденсате в топливных баках самолетов и относятся к литотрофным облигатным анаэробам. За их развитием в герметически закрытых сосудах при 310 К наблюдали, ежедневно определяя бактериальный титр, концентрацию биогенного H_2S в среде и ее pH. Полученные результаты представлены на рисунках 1–3.

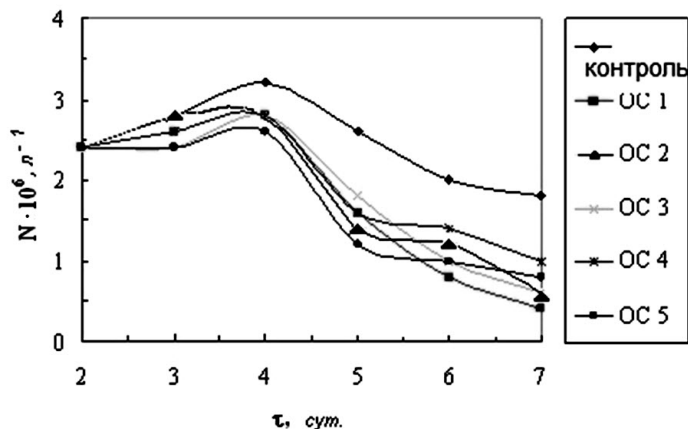


Рис. 1. Изменение бактериального титра СРБ в течение экспозиции стали в водно-солевой среде *Постгейт Б* в присутствии $5 \text{ мМоль} \cdot \text{л}^{-1}$ исследованных органических соединений в функции времени экспозиции

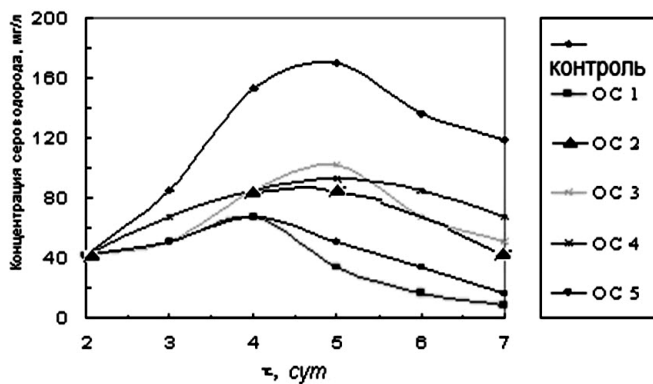


Рис. 2. Изменение концентрации биогенного H_2S в течение экспозиции стали в среде *Постгейт Б* в присутствии $5 \text{ мМоль} \cdot \text{л}^{-1}$ исследованных ОС

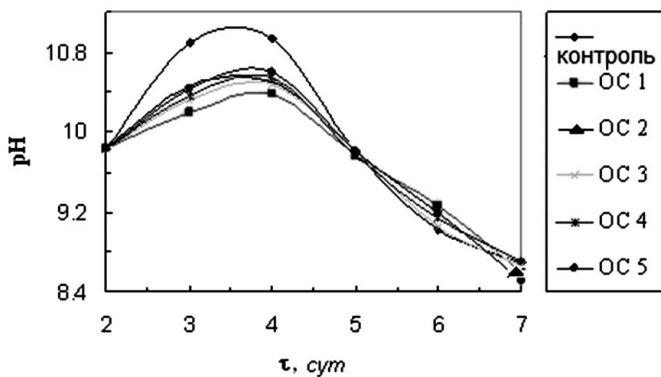


Рис. 3. Изменение рН коррозионной среды в условиях, представленных на рисунках 1 и 2



Определение бактериального титра СРБ проводили в камере Горяева непосредственным счетом количества клеток под микроскопом ПОЛАМ С-111, снабженным фазово-контрастным устройством. Количество абсорбированного сталью водорода определяли послойным анодным растворением образцов, последовательно снимая слои толщиной 10 мкм [13; 14] и взвешивая образцы. Атомарный водород, освободившийся при разрушении кристаллической решетки стали (молекулы H_2 из микроколлекторов превращались в атомы Н на Pt-катализаторе), определяли по количеству связанного им кислорода, растворенного в анолите (используя лейкоформу сафранина Т в качестве реагента на O_2 [15]). Полученные концентрационные профили водорода в стали приведены на рисунке 4 и в таблицах 1, 2.

Результаты и их обсуждение

Все рассмотренные в статье ОС оказали биоцидное действие на СРБ (рис. 1), эффективность которого зависит от состава их молекул. Из графиков, полученных как в присутствии, так и в отсутствие ОС, следует, что развитие культуры СРБ проходит через максимум на 4-е сут ее роста в замкнутой среде. На рисунке 1 отсчет времени экспозиции идет со 2-х сут, так как первые 48 ч в среде находились «случайные» железные пластинки, необходимые для ускорения развития СРБ [5]. К 5-м и последующим двум суткам бактериальный титр N значительно уменьшался вследствие истощения среды питательными веществами и накопления в ней продуктов метаболизма СРБ. Представленные результаты показывают, что все исследованные ОС уменьшали N , особенно заметно к концу 7-х сут (по сравнению с контрольной серией). Самым эффективным биоцидом оказалось ОС1, немного слабее действуют ОС2 и ОС5. Несколько меньший биоцидный эффект проявило ОС4 (химический состав Ин см. в табл. 2).

Представленные на рисунке 2 зависимости концентрации биогенного H_2S от времени экспозиции хорошо соответствуют рисунку 1 по относительному расположению кривых. Максимальная концентрация H_2S совпадает с максимумом развития культуры СРБ. Наибольшее подавление продукции сероводорода вызывают ОС1 и ОС5. Культура СРБ в замкнутом объеме влияет на концентрацию ионов H_3O^+ в нем, адаптируя рН среды к удобному для своего развития уровню (см. рис. 3). Отмирание клеток СРБ, ведущее к уменьшению бактериального титра (см. рис. 1), совпадает со смещением рН в сторону слабощелочных сред. Все исследованные ОС влияют на стадию развития СРБ только до 4-х сут (см. рис. 1, 3).

Ранее один из авторов обнаружил [13; 14; 16], что водород, электрохимически выделяющийся на катодах микрокоррозионных элементов при коррозии с водородной деполяризацией, распределяется существенно неравномерно по сечению стали. Рисунок 4 показывает соответствующие концентрационные профили водорода в стали X18H10 по-

сле ее коррозии 120 ч в водно-солевой среде, содержащей H_2S и бикарбоновые кислоты как продукты метаболизма СРБ. Сероводород известен как сильный стимулятор абсорбции водорода сталями в кислых коррозионных и травильных средах [16]. Определение интегрального водородосодержания обычно основано на сложении площадей отдельных ступеней гистограмм послойного распределения водородосодержания, построенных по экспериментальным точкам. Поскольку число таких точек обычно составляет 5...8 (см. сглаженный график на рис. 4), точность численного интегрирования при использовании метода сложения площадей полученных прямоугольников оказывается невысокой.

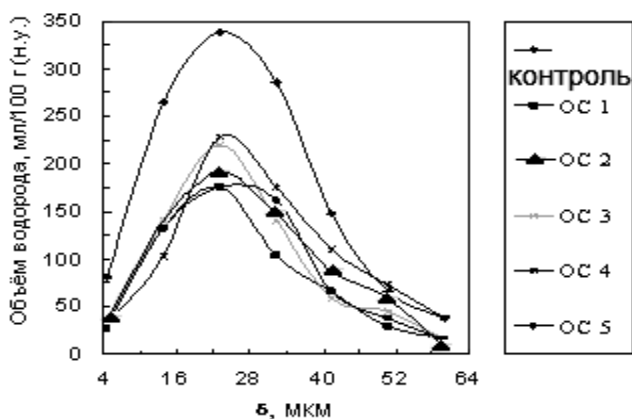
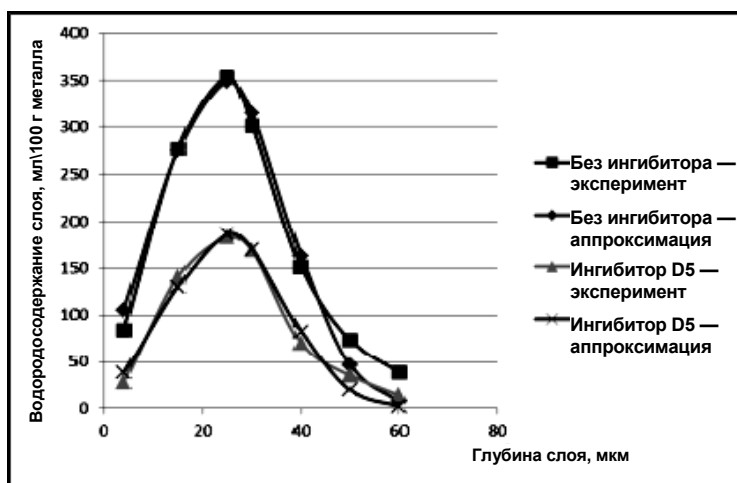


Рис. 4. Распределение водорода по глубине стали после экспозиции в среде с СРБ и $5 \text{ мМоль} \cdot \text{л}^{-1}$ исследованных органических соединений

Один из авторов разработал программное средство (VBA в Microsoft Office Excel 2010), обеспечивающее более точное интегрирование по нескольким сотням точек контура, численно аппроксимированного к экспериментально полученным замерам. Как видно из рисунка 5, аппроксимация экспериментальных точек ($N=7$) стандартной трехпараметрической гауссовой кривой выглядит весьма удовлетворительной для передачи формы контура. Результаты обработки этим методом семейства экспериментальных графиков, полученных для стали после экспозиции в течение 7 сут в среде *Postгейт Б* с добавлением 5 производных диантипирилметана, приведены в таблице 1.

Исследованные ОС эффективно уменьшают водородосодержание, особенно выделяются ОС1, ОС3 и ОС5 (рис. 4, табл. 1). Примененная аппроксимация (табл. 2) показывает, что ЭИНД ОС1 (57 %) выше, чем ЭИНД ОС2 (48 %).



35

Рис. 5. Аппроксимация концентрационных профилей водорода в приповерхностном слое стали гауссовым контуром, при численном интегрировании для нахождения общего водородосодержания слоя толщиной 70 мкм. Добавка – ОС5 5 мМоль/л

Таблица 1

Интегральное водородосодержание и ЭИНД, определенные численным интегрированием аппроксимированных экспериментальных кривых (рис. 4, 5)

Вид эксперимента (при добавке Ин)	Водородосодержание, мл/100 г	Эффективность ЭИНД= $(V_0 - V_i)/V_0, \%$
Контроль (V_0)	154	—
ОС1 (V_1)	66	57
ОС2 (V_2)	81	48
ОС3 (V_3)	73	53
ОС4 (V_4)	93	40
ОС5 (V_5)	76	51

Таблица 2

ЭИКД и ЭИНД исследованных Ин

Концентрации Ин (мМоль · л ⁻¹)	ЭИКД, %			ЭИНД, %		
	1	5	10	1	5	10
Диантипирилметан (ОС1)	45	66	76	26	43	50
Метилантипирилметан (ОС2)	53	70	78	54	56	59
Изобутилдиантипирилметан (ОС3)	67	75	79	28	54	57
Гексилдиантипирилметан (ОС4)	61	69	78	23	51	53
Фенилдиантипирилметан (ОС5)	40	68	70	13	47	48



Для суждения о вероятных механизмах действия производных диантипирилметана на границе раздела сталь – среда экспериментальные результаты по эффективности ингибирующего коррозию (ЭИКД) и наводороживание (ЭИНД) сопоставлены с данными квантово-химического расчета, выполненного методом МПДП по программе [17].

В таблице 3 приведены результаты парного корреляционного анализа ЭИКД с некоторыми квантово-химическими дескрипторами (КХД), а также ЭИНД и КХД. Значимые коэффициенты корреляции r выделены полужирным шрифтом, а меньшие по модулю 50 % опущены. Обозначение ΔE соответствует удвоенной жесткости молекул [18] (разности энергий граничных орбиталей) $\Delta E = E_{\text{НСМО}} - E_{\text{ВЗМО}}$, а $\Sigma Q(C)_i$ соответствует сумме зарядов на атомах С ароматического ядра. $Q(N)$ – заряд, по Малликену, на азоте, ближайшем к ароматическому ядру, и $Q(C^*)$ – на С карбонильной группы диантипирилметанов.

Таблица 3

Коэффициенты парной корреляции r между ЭИКД (ЭИНД) и КХД

КХД	r , % для ЭИКД, соответствующих концентрациям In , $\text{мМоль} \cdot \text{л}^{-1}$			r , % для ЭИНД*, соответствующих концентрациям In , $\text{мМоль} \cdot \text{л}^{-1}$		
	1	5	10	1	5	10
ВЗМО	76	91	–	–	–	–
НСМО	82	88	71	–	–	64
ΔE	81	90	62	–	–	57
$Q(N)$	63	89	–	–	–	–
$\Sigma Q(C)_i$	-60	-75	–	–	–	–
$Q(C^*)$	–	–	–	–	79	–
Дипольный момент	-75	-94	–	–	–	–

* До аппроксимации.

Из таблицы 3 следует, что в случае коррозии наиболее значимы КХД адсорбционных свойств исследованных In : энергии ВЗМО, НСМО, их разность ΔE , дипольный момент свободных молекул ингибиторов, $\Sigma Q(C)_i$ и заряд $Q(N)$, тогда как в случае наводороживания значимые коэффициенты корреляции получены лишь для $Q(C)$, энергии НСМО и ΔE . Поскольку согласно теореме Купманса энергия ВЗМО соответствует первому потенциалу ионизации молекулы, а энергия НСМО – ее сродству к электрону [18; 19], в исследованной серии ОС ингибирующие абсорбцию водорода сталью свойства объясняются акцепторным поведением In , тогда как при ингибировании коррозии – акцепторным и донорным (т.е. имеет место смешанный характер действия).

Выводы

1. В водно-солевой среде, содержащей H_2S как результат деятельности СРБ, экспериментально исследовано ингибирование коррозии



и наводороживания стали пятью производными диантипирилметана при концентрациях 1; 2; 5; 10 мМоль л⁻¹. Найденная ЭИКД оказалась в диапазоне 45...79 %, что больше ЭИНД, изменявшейся от 13 до 59 %.

2. Изобутилдиантипирилметан проявил наилучшую ЭИКД – до 79 % (при 76 % у диантипирилметана).

3. При уточнении ЭИНД с использованием аппроксимации наибольшее ЭИНД (57 %) показал диантипирилметан.

4. В исследованной серии ОС ингибирующие абсорбцию водорода хромоникелевой сталью свойства объясняются акцепторным поведением молекул на ее поверхности, а при ингибировании коррозии – акцепторным и донорным (адсорбция носит смешанный характер).

37

Список литературы

1. Розенфельд И.Л. Ингибиторы коррозии. М., 1977.
2. Антропов Л.И., Макушин Е.М., Панасенко В.Ф. Ингибиторы коррозии металлов. Киев, 1981.
3. Решетников С.М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов. Л., 1986.
4. Beloglazov S.M. Electrochemical hydrogen and metals: absorption, diffusion, and embrittlement prevention in corrosion and electroplating. N.Y., 2011.
5. Beloglazov S.M., Gorilenko N.N., Beloglazov G.S. Microbiological corrosion of mild steel at the presence of sulphate reducing bacteria: the influence of inhibitors and stimulators of hydrogen absorption // Corrosion in natural and industrial environments: Problems and industrial solutions, Proc. Int. Conf., Grado. 23–25 May 1995. Grado, 1995. P. 211–218.
6. Beloglazov S.M., Beloglazov G.S. Inhibitors of steel corrosion and hydrogenation in two phase system at the presence of sulphate reducing bacteria Abstr. 3rd European Federation of Corrosion Workshop on Microbial Corrosion. Estoril, Portugal, 13–16 March 1994. Abstr. 64. Estoril, 1994.
7. Beloglazov S.M., Ermakova I.A., Kondrasheva E.M., Malashenko L.V. The microbiological corrosion and hydrogen absorption by Ni-Co-alloy plated steel in the bath with organic inhibitors // Proc. VI Korosyon Sempozyumu Bildiriler Kitabi, Ankara, Turkey, 4-7 May 1998. Ismir, 1998. P. 337–342.
8. Beloglazov S.M., Beloglazov G.S., Laykova M.N. Experimental and quantum-chemical study of benzene sulfonamide derivatives as inhibitors of hydrogen absorption and microbiological corrosion of Ni-coated steel // Proc. 10th European Symp. on corrosion and scale inhibitors (10SEIC), Ann. Univ. Ferrara, N.S., Sec. V. 2005. Suppl / № 12. P. 505–516.
9. Терюшева С.А., Белоглазов С.М., Белоглазов Г.С. 1,4-гидрохиноны как ингибиторы коррозии и наводороживания конструкционной стали в средах с сульфатредуцирующими бактериями // Практика противокоррозионной защиты. 2008. №4 (50). С. 60–65.
10. Терюшева С.А., Белоглазов Г.С., Белоглазов С.М. Производные 1,4-гидрохинонов в роли ингибиторов коррозии и наводороживания стали в присутствии СРБ // Вестник СамГУ. 2011. №5 (86). С. 137–143.
11. Postgate J.R. The Sulphate-Reducing Bacteria. 2nd Edition. Cambridge, 1984.
12. Герасименко А.А. Защита машин от биоповреждений. М., 1964.
13. Белоглазов С.М. Об определении водорода в стали методом анодного растворения // Зав. лаб. 1961. Т. 27. С. 1468–1469.



14. Белоглазов С. М. Распределение в стали водорода, поглощенного при катодной обработке в кислоте, и его влияние на микротвердость // ФММ. 1963. Т. 15. С. 885 -889.
15. Клячко Ю. А., Ларина О. Д. Новый метод определения газов в металлах // Зав. лаб. 1960. Т. 26. С. 1047- 1051.
16. Белоглазов С. М. Наводороживание стали при электрохимических процессах. Л., 1975.
17. Frisch M. J., Trucks G. W. et al. Gaussian 94 (Revision E3). Gaussian, Inc. Pittsburgh PA, 1995.
18. Травень В. Ф. Электронная структура и свойства органических молекул. М., 1989.
19. Ландау М. А. Молекулярные механизмы действия физиологически активных соединений. М., 1979.

Об авторах

Георгий Сергеевич Белоглазов — канд. физ.-мат. наук, доц., Пермская фармацевтическая академия; проф., Университет Додома (Танзания).

E-mail: drgeorge59@mail.com

Сергей Михайлович Белоглазов — д-р хим. наук, проф., Балтийский федеральный университет им. И. Канта, Калининград.

E-mail: smbeloglazov@mail.ru

About authors

Dr Georgy Beloglazov, Associate Professor, Perm Pharmaceutical Academy; Professor, Dodoma University (Tanzania).

E-mail: drgeorge59@mail.com

Prof. Sergey Beloglazov, Baltic Federal Kant-University, Kaliningrad.

E-mail: smbeloglazov@mail.ru