

I.M.Курмакова<sup>1</sup>, O.C.Бондар<sup>1</sup>, I.B.Голуб<sup>1</sup>, O.O.Корольов<sup>2</sup>

## Динаміка формування захисних шарів при інгібуванні сталі сульфаніламідом у розчинах хлоридної кислоти з різним рН

<sup>1</sup>Національний університет «Чернігівський колегіум» імені Т.Г. Шевченка, м. Чернігів, Україна,  
[i.kurmakova@gmail.com](mailto:i.kurmakova@gmail.com)

<sup>2</sup>Державний науково-дослідний інститут випробувань і сертифікації озброєння та військової техніки,  
м. Чернігів, Україна

Методом поляризаційного опору доведено, що формування захисних шарів при інгібуванні сталі сульфаніламідом у водних розчинах хлоридної кислоти з різним рН має особливості зумовлені переважанням протонованої або непротонованої форм молекул. При  $\text{pH} \leq 2,4$  (переважає протонована форма) формуються щільні захисні плівки, при  $\text{pH} \geq 2,4$  (переважає непротонована форма) утворюються пухки шари, які не гальмують дифузійні процеси. Високу (> 90 %) та стабільну ефективність інгібування сульфаніламідом в кислих середовищах здатні забезпечувати лише захисні плівки сформовані з протонованих молекул, що необхідно враховувати при його застосуванні.

**Ключові слова:** кислотна корозія, інгібування, конструкційна сталь, сульфаніламід, поляризаційний опір.

Подано до редакції 28.05.2021; прийнято до друку 2.07.2021.

### Вступ

Взаємодія органічних речовин з поверхнею металу зумовлює широкий спектр їх дії, в тому числі інгібування корозії за рахунок адсорбції та утворення захисних шарів. Механізм та кінетика їх формування визначають ефективність протикорозійного захисту, тому є важливим питанням при дослідженні інгібіторів корозії. Встановлено, що фізична адсорбція притаманна бромідам імідазо[1,2-а]піридинію [1], а хемосорбція, яка зумовлює більш ефективне уповільнення корозійних процесів - бромідам імідазо[1,2-а]азепінію [2], бромідам поліметиленімідазолінію [3], вторинним амінам з триазолоазепіновим та заміщеним фенільним радикалами [4-7].

Авторами [8-10] показано, що сполуки, які містять аміногрупу, зокрема гуанідін, амінокислоти та ін., здатні виконувати роль лігандів при утворенні фазових шарів малорозчинних комплексних сполук інгібітора з катіонами кородуючого металу, що

знижує швидкість корозійного руйнування сталі в розчинах кислот. Але особливістю органічних амінів та інших сполук з функціональною аміногрупою є зміна ступеня протонування і, відповідно, форми існування в середовищах з різним рН. Це може суттєво впливати на перерозподіл зарядів, здатність до адсорбції або комплексоутворення, закономірності формування захисних шарів, і залишається недостатньо дослідженим [11].

R.Yildiz and al. [12] встановлені високі протикорозійні властивості сульфаніламідом в кислотному середовищі (0,5М HCl) та здатність утворювати захисні плівки. Для більш ефективного та прогнозованого забезпечення протикорозійного захисту при використанні зазначеного інгібітора є актуальним дослідження динаміки формування захисних шарів в залежності від рН середовища і, відповідно, ступеня протонування молекул.

## I. Постановка задачі дослідження

Мета роботи – дослідити динаміку формування захисних шарів при інгібуванні корозії конструкційної сталі сульфаніламідом у кислих хлоридних середовищах з різним рН, що зумовлює різну ступінь протонування молекул.

## II. Експериментальна частина

Форму існування та частку протонованих молекул сульфаніламіду (СА) у кислих розчинах (рН<7) визначали за допомогою пакету програми ACD/Log D (ACDLabs 6.0., Advanced Chemistry Development Inc.). На підставі одержаних даних для дослідження вибрані розчини хлоридної кислоти зі значенням рН, в яких молекули переважно протоновані (рН = 0 та 1) та переважно непротоновані (рН = 2,4 та 4).

Розрахунки зарядів атомів молекул та енергетичні характеристики (енергію вищої зайнятої молекулярної орбіталь –  $E_{\text{НОМО}}$  та енергію нижчої вакантної молекулярної орбіталь –  $E_{\text{ЛУМО}}$ ) здійснено з використанням комп'ютерної програми Chem3D 9.0 (Cambridge Soft).

Динаміку формування захисних шарів досліджували за величиною поляризаційного опору, який обернено пропорційний швидкості корозії та є параметром, що характеризує товщину утвореної на поверхні плівки [13]. Для визначення поляризаційного опору використовували індикатор Р5126, який являє двохелектродний електрохімічний перетворювач, що складається з двох ідентичних циліндричних електродів зі сталі 20 (діаметр – 6 мм, довжина – 30 мм, площа кожного електрода – 6 см<sup>2</sup>, відстань між електродами – 7 мм). Перед вимірюваннями зразки сталі шліфували на верстаті до досягнення показника шорсткості поверхні не більше 0,8, знежирювали в спирті і зберігали в ексикаторі. Вимірювання поляризаційного опору ( $R_p$ ), який відображає опір протіканню анодного і катодного процесів ( $R_{pa} = \Delta\phi_a/i$ ;  $R_{pk} = \Delta\phi_k/i$ , де  $\Delta\phi_a$ ,  $\Delta\phi_k$  – анодна і катодна поляризація, В;  $i$  – щільність струму корозії, А/м<sup>2</sup>), проводили періодично після досягнення стаціонарного режиму протягом 4 годин.

Протикорозійну ефективність сульфаніламіду досліджували масометричним методом з використанням зразків конструкційної сталі Ст3пс в кислих хлоридних середовищах. Перед дослідженнями пластинки сталі (площа поверхні 0,0027 м<sup>2</sup>) відшліфовували до 4-5 класу чистоти, знежирювали етиловим спиртом і зважували на аналітичних терезах з точністю до  $5 \cdot 10^{-5}$  г. Час витримки зразків 6 годин. Температура дослідження  $293 \pm 2$  К та  $313 \pm 2$  К, концентрація інгібітора 10 ммоль/л. Після досліджень на поверхні зразків видимих продуктів корозії не спостерігали. Зразки промивали дистильованою водою, висушували та повторно зважували на аналітичних терезах. За одержаними результатами обчислювали швидкість корозії без та за присутності інгібітора ( $k_m = \Delta m/(S \cdot \tau)$ ,

де  $\Delta m$  – втрата маси зразку, г;  $S$  – площа зразку, м<sup>2</sup>;  $\tau$  – час, год), коефіцієнт гальмування корозії ( $\gamma = k_m/k_m'$ , де  $k_m$ ,  $k_m'$  – швидкість корозії без та за присутності інгібітору), ефективність інгібування ( $IE = (1 - 1/\gamma) \cdot 100$  %).

Точність експериментального визначення швидкості корозії за масометричним методом та методом поляризаційного опору при кількості вимірювань  $n = 5$ , з ймовірністю 0,95, складає  $\pm 5$  %.

Окисно-відновний потенціал ( $E$ , мВ) корозивного середовища вимірювали з використанням датчика і регістратора LabQuest 2 (Vernier Software & Technology). Електрод порівняння – хлорсрібний. Похибка вимірювання  $\pm 0,5$  мВ.

## III. Результати та їх обговорення

Поляризаційний опір, який безпосередньо пов'язаний з миттєвою швидкістю корозії (зворотно пропорційний), в інгібованих сульфаніламідом розчинах хлоридної кислоти значно більший, ніж в неінгібованих (рис. 1, а-г).

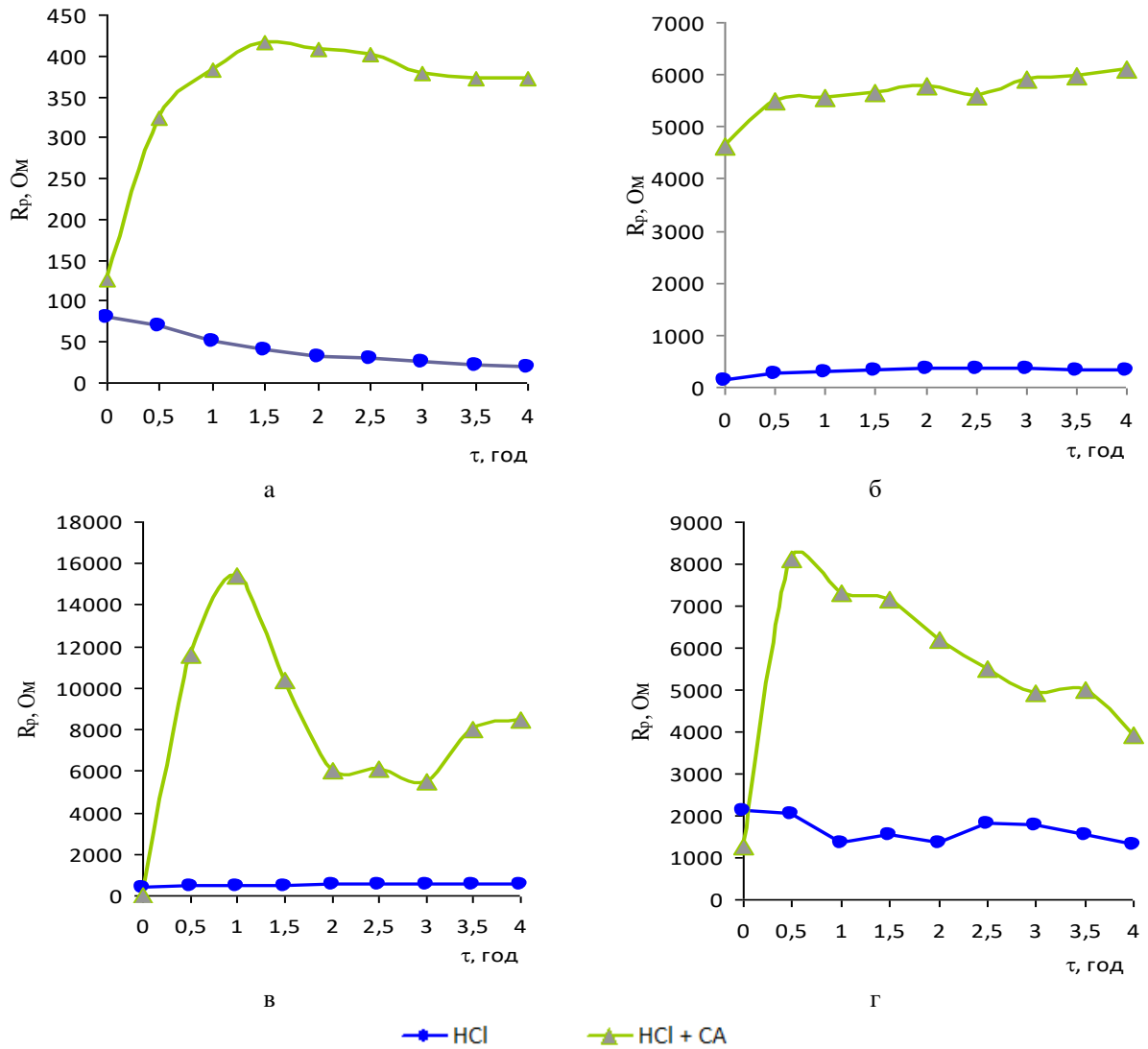
Це узгоджується з будовою молекули СА (наявність двох аміногруп, атомів Сульфуру та Оксигену, які можуть виконувати роль адсорбційно-реакційних центрів при взаємодії з поверхнею металу), її енергетичними характеристиками ( $E_{\text{ЛУМО}} = -1,087$  еВ;  $E_{\text{НОМО}} = -10,459$  еВ, що вказує на електрофільні властивості молекули та високу реакційну здатність), даними одержаними масометричним методом (табл. 1) та результатами дослідження СА представленими в [12].

Авторами [10] показано, що сумарний поляризаційний опір може бути використаний як критерій контролю товщини захисної плівки, яка формується на поверхні сталевго зразка. Звертає на увагу, що характер зміни  $R_p$  в часі для досліджених інгібованих хлоридних середовищ суттєво відрізняється (рис. 1). Це вказує на особливості взаємодії протонованих (рН 0 та 1) та непротонуваних (рН 2,4 та 4) молекул СА (табл. 1) у розчинах з певним рН з поверхнею сталевго електрода та формування захисних шарів.

Збільшення поляризаційного опору при рН = 0 (рис. 1а) та рН = 1 (рис. 1б) в розчинах, де молекули СА переважно протоновані, відбувається за законом наближеним до експоненційного. Найбільше його зростання спостерігається протягом перших 30 - 60 хвилин, потім значення поляризаційного опору практично стабілізується. Обробка експериментальних даних в координатах  $R_p - f(\tau_{1/2})$  дозволяє отримати лінійні залежності (рис. 2) з високими коефіцієнтами апроксимації ( $R^2$ ) 0,89 та 0,94 для рН = 0 та рН = 1 відповідно.

Це дозволяє зробити висновок про утворення щільних захисних плівок, коли швидкість їх росту обмежується швидкістю дифузії в ній реагентів або продуктів реакції, оскільки, як показано в [13], умовою їх формування можна вважати виконання рівняння:

$$R_p = (2 \cdot D \cdot C)^{0.5} \cdot \rho \cdot t^{0.5},$$



**Рис. 1.** Залежність поляризаційного опору від часу в неінгібованих та інгібованих СА розчинах хлоридної кислоти: а) рН = 0; б) рН = 1; в) рН=2,4; г) рН = 4.

**Таблиця 1**

Форми існування молекул СА у розчинах хлоридної кислот з різними рН та ефективність інгібування при 293К

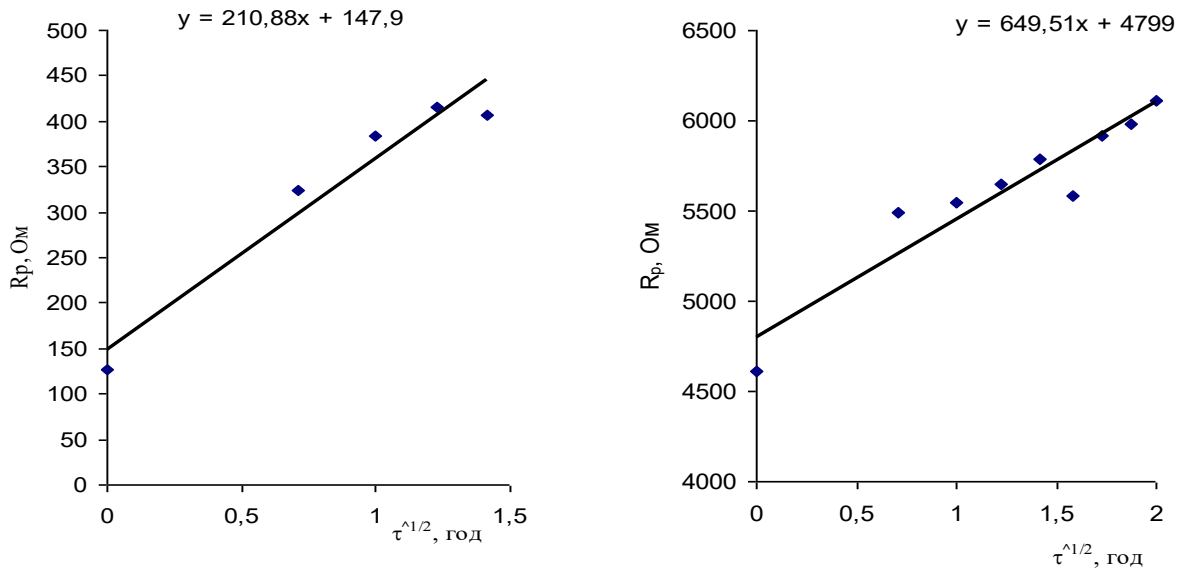
рН	Частка відповідної форми молекул сульфаніламиду у розчині		$\gamma$	ІЕ, %
	<chem>Nc1ccc(S(=O)(=O)N)cc1</chem>	<chem>[NH3+]c1ccc(S(=O)(=O)N)cc1</chem>		
0	0,017	0,983	15,2	93,4
1	0,144	0,856	18,5	94,6
2,4	0,809	0,191	11,0	90,9
4	0,994	0,006	14,2	92,9

де  $D$  і  $C$  – відповідно коефіцієнт дифузії та концентрація частинок, що беруть участь у процесі росту плівки.

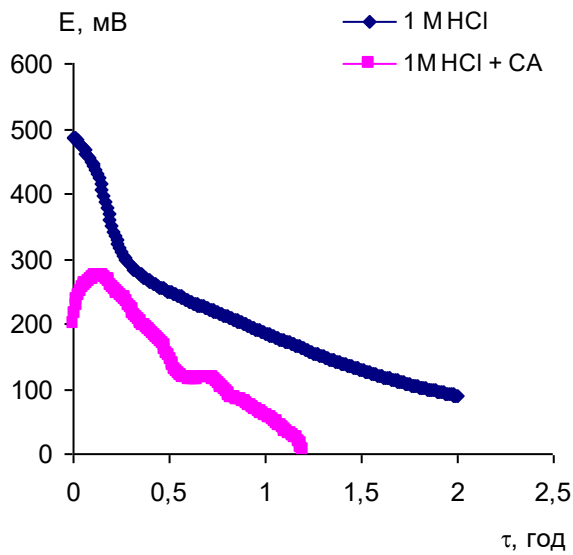
Отримані результати також узгоджуються з результатами SEM, які представлені в роботі [12]. Сформована плівка є достатньо міцною, що

зумовлює високі захисні властивості СА (табл. 1), які не знижуються з підвищенням температури: в 0,1М HCl при концентрації СА 10 ммоль/л ефективність інгібування при 313К становить 99,1 %.

Контроль окисно-відновного потенціалу корозивного середовища (1М HCl) вказує, що без СА



**Рис. 2.** Залежність поляризаційного опору від часу в інгібованих СА розчинах хлоридної кислоти в координатах :  $R - f(h^{1/2})$ : а) рН 0; б) рН 1.



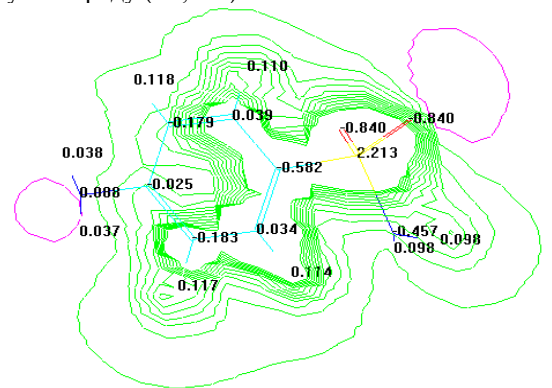
**Рис. 3.** Залежність окисно-відновного потенціалу корозивного середовища (1М НСl) від часу.

спостерігається повільне зниження  $E$  (рис. 3), що узгоджується зі збільшенням поляризаційного опору (рис. 1а). За наявності у середовищі сульфаміду перші 20 хв. окисно-відновний потенціал збільшується, що може вказувати на утворення малорозчинних комплексних сполук інгібітора з катіонами кородуючого металу аналогічно гуанідину та ряду амінокислот [8-10].

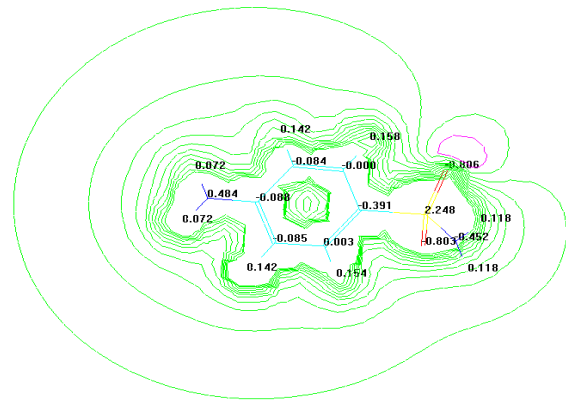
В розчинах з  $pH = 2,4$  та 4 поляризаційний опір спочатку значно зростає (рис. 1, в, г), а потім постійно знижується. Це вказує, що непротоновані молекули СА за рахунок відповідного розподілу електростатичного потенціалу, формують пухкі поверхневі шари, які не забезпечують достатньої щільності щодо проникнення корозивного середовища до поверхні сталі.

Непротоновану форму (рис. 4а) відрізняє дуже низький позитивний заряд (+0,008) на атомі

Нітрогену аміногрупи зв'язаної з бензольним кільцем, негативний заряд (-0,457) на атомі Нітрогену аміногрупи, зв'язаної з позитивно зарядженим (+2,213) атомом Сульфуру. Таким чином, у непротонованих молекул аміногрупа, яка зв'язана з бензольним ядром, не є вірогідним адсорбційно-реакційним центром на відміну від протонуваних молекул (рис. 4б), в яких цей Нітроген набуває заряду (+0,484).



а



б

**Рис. 4.** Розподіл зарядів та електростатичного потенціалу в молекулі сульфаміду: а – непротонована форма; б – протонувана форма.

Звертає на увагу, що ефективність інгібування СА в розчинах з рН=2,4 та 4 (табл. 1) визначена при 6 год. випробуванні зразків не суттєво відрізняється від результатів для розчинів з рН = 0 та 1. Слід очікувати, що утворення різних за щільністю захисних шарів буде виявлятися за умов довготривалого випробування протикорозійних властивостей СА або забезпечувати нестабільний захист при їх використанні у кислотних середовищах із рН  $\geq 2,4$ .

## Висновки

Формування захисних шарів при інгібуванні сталі сульфаниламідом у водних розчинах хлоридної кислоти з різним рН залежить від форми існування молекул. Методом поляризаційного опору показано, що за наявності у розчині переважно протонуваних

молекул (рН  $\leq 2,4$ ) формуються щільні захисні плівки. При переважанні непротонуваної форми (рН  $\geq 2,4$ ) утворюються пухкі шари, які не гальмують дифузійні процеси. Стабільну та високу ефективність інгібування сульфаниламідом (> 90 %) забезпечують лише захисні плівки сформовані з протонуваних молекул, що необхідно враховувати при його застосуванні.

**Курмакова І.М.** – професор, д.т.н., завідувач кафедри хімії, технологій та фармації;

**Бондар О.С.** – доцент, к.т.н., доцент кафедри фізики та астрономії;

**Голуб І.В.** – магістрант природничо-математичного факультету;

**Корольов О.О.** – к.т.н., доцент, провідний науковий співробітник.

- [1] V.G. Starchak, I.N. Kurmakova, Zh.V. Zamai, E.M. Novikova, A.M. Demchenko, N.A. Kuzyna, Russian journal of applied chemistry 69(7), 987 (1996).
- [2] V.N. Chelyabieva, N.V. Smykun, I.N. Kurmakova, Protection of Metals 39(4), 353 (2003).
- [3] I.N. Kurmakova, S.V. Prikhod'ko, N.V. Smykun, A.P. Tretyak, Protection of Metals 39(4), 357 (2003).
- [4] A.M. Demchenko, K.G. Nazarenko, A.P. Makei, S.V. Prikhod'ko, I.N. Kurmakova, A.P. Tretyak, Russian journal of applied chemistry 77(5), 790 (2004); <https://doi.org/10.1023/B:RJAC.0000038814.13877.49>.
- [5] I.N. Kurmakova, S.V. Prykhodko, Bulletin of the National Technical University «KhPI» 32, 88 (2008).
- [6] O.S. Bondar, S.V. Prykhod'ko, I.M. Kurmakova, O.L. Humenyk, Materials Science 47(3), 370 (2011).
- [7] I.M. Kurmakova, O.S. Bondar, V.I. Vorobyova, M.I. Skiba, S.V. Tkachenko, O.P. Makey, International Journal of Corrosion and Scale Inhibition, 7 (4), 582 (2018); <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2018-7-4-7>.
- [8] Yu.P. Vyshnevskaya, T.Yu. Nyzhnyk, D.A. Tkalenko, I.M. Astrelin, Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine 8, 121 (2008).
- [9] D.A. Tkalenko, G.Venkatesvaran, Yu.P. Vishevskaya, et al., Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 46(5), 609 (2010).
- [10] Yu.S. Tsyrulova, D.A. Tkalenko, Yu.P. Vyshnevskaya, Yu.V. Savchenko, Issues of Chemistry and Chemical Technology 4(2), 263 (2011).
- [11] O.O. Korolev, O.S. Bondar, I.M. Kurmakova, O.I. Syza, Issues of Chemistry and Chemical Technology 3, 101 (2020); <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2020-130-3-101-107>.
- [12] R. Yildiz, S. Toprak Döşlü, İ. Dehri, XV International Corrosion Symposium (Antakya, 2018) <http://acikerisim.artuklu.edu.tr/xmlui/handle/20.500.12514/974>.
- [13] D.A. Tkalenko, Yu.P. Vyshnevskaya, Yu.S. Herasymenko, I.F. Khirikh-Yalan, Materials Science, 49, 304 (2013); <https://doi.org/10.1007/s11003-013-9615-1>.

I.M. Kurmakova<sup>1</sup>, O.S. Bondar<sup>1</sup>, I.V. Holub<sup>1</sup>, A.A. Korolev<sup>2</sup>

## Dynamics of Protective Layers Formation during Steel Inhibition by Sulfanilamide In Hydrochloric Acid Solutions with Different pH

<sup>1</sup>T.H. Shevchenko National University "Chernihiv Colehium", Chernihiv, Ukraine, [i.kurmakova@gmail.com](mailto:i.kurmakova@gmail.com)

<sup>2</sup>State Scientific Research Institute of Armament and Military Equipment Testing and Certification, Chernihiv, Ukraine

Using the method of polarization resistance, it has been proved that there are peculiarities in the formation of protective layers during steel inhibition by Sulfanilamide in aqueous solutions of hydrochloric acid with different pH, resulting from the predominance of protonated or deprotonated forms of molecules. At pH  $\leq 2.4$  (predominantly protonated form) dense protective films are formed, while at pH  $\geq 2.4$  (predominantly deprotonated form) loose layers are formed that do not inhibit diffusion processes. High (> 90 %) and stable efficiency of Sulfanilamide inhibition in acidic media can be provided only by the protective films formed of protonated molecules, which must be considered when using the inhibitor.

**Key words:** acid corrosion, inhibition, structural steel, Sulfanilamide, polarization resistance.