

KİMYA

UOT 620.197.3

TOFIQ ƏLİYEV

0,1 N HCl TURŞUSU MÜHİTİNDƏ BƏZİ AMİN-KARBON TURŞULARI (AKT) VƏ ONLARIN QARIŞIQ FUNKSİYALI TÖRƏMƏLƏRİNİN (AKTQFT) C_T-10 MARKALI POLADIN KORROZİYA PROSESİNƏ İNHİBİTOR TƏSİRİNİN POLYARİZASİYA ƏYRİLƏRİNİN ÇƏKİLMƏSİ ÜSULU (PƏÇÜ) İLƏ TƏDQIQI

PƏÇÜ ilə R-CH(NH₂)-COOH ümumi formulu ilə göstərilə bilən və əvvəllər C_T-3 markalı polad nümunələr üzərində yoxlanılmış bəzi AKT və onların qarışıq funksiyalı törəmələrinin (AKTQFT) 0,1 N HCl turşusu mühitində mark C_T-10 alı poladın korroziya prosesinə inhibitor təsiri tədqiq edilmişdir. Əldə edilmiş mühüm korroziya və elektrokimyəvi parametrlərin qiymətinə əsasən "birləşmənin quruluşu – mühafizə effekti" asılılığı ilə bağlı mövcud qanunauyğunluqlar aşkar edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, C_T-10 markalı poladın göstərilən aqressiv sistemdə korroziya və elektrokimyəvi parametrləri C_T-3 markalı poladın müvafiq parametrlərinə çox yaxın olur və onları bir-birindən fərqləndirmək çox vaxt heç mümkün olmur.

Açar sözlər: korroziya inhibitorları, amin karbon turşuları, alifatik monoaminomonokarbon turşuları-AL-MAMKT, alifatik diaminomonokarbon turşuları-AL-DAMKT, alifatik monoaminodikarbon turşuları-AL-MADKT, mühafizə effekti.

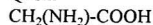
Giriş. Korroziya problemləri ilə məşğul olan əksər mütəxəssislərin fikrinə görə bu arzuolunmaz prosesə qarşı mövcud olan mübarizə üsulları içərisində inhibitorların tətbiqinə əsaslanan üsul daha sadə və iqtisadi baxımdan əlverişli üsul sayılır. Belə ki, qeyd edilən üsuldan istifadə etdikdə mövcud texnoloji sistemdə heç bir dəyişikliyin aparılmasına ehtiyac duyulmur. Bu halda korroziya baxımından aqressiv sistemə az miqdarda inhibitor təsirinə malik olan maddənin və ya kompozisiyanın əlavə edilməsi kifayət edir ki, korroziya prosesi ya tam dayansın, yaxud da onun sürəti əhəmiyyətli dərəcədə aşağı düşsün [1-4]. Bununla belə, əvvəllər də göstərilirdiyi kimi, indiyədək edilmiş çoxsaylı təşəbbüslərə baxmayaraq korroziyadan inhibitor mühafizəsinin vahid, universal nəzəriyyəsinə yaratmaq mümkün olmamışdır. Bu hal hər şeydən öncə korroziya proseslərinin və onların mexanizminin çoxsaylı amillərdən asılı olması ilə bağlıdır. Bu səbəbdəndir ki, hər hansı bir aqressiv sistemdə inhibitor təsirinə malik olan maddə və ya kompozisiya başqa bir sistemdə təsirsiz, bəzən isə hətta stimulyator təsirinə də malik olur [1-6]. Buna görə də hər bir aqressiv sistem və metal nümunəsi üçün inhibitorun seçilməsi fərdi qaydada aparılmalıdır [1-6]. Digər tərəfdən, çoxsaylı ədəbiyyat materiallarının və apardığımız tədqiqatların nəticələrinin təhlilinə əsasən əvvəllər belə bir nəticəyə gəlinmişdir ki, molekulunda eyni zamanda metal səthində adsorbsiyaya meyilli bir neçə funksional qrup və heteroatom saxlayan üzvi birləşmələrin korroziya inhibitoru kimi effektivliyinin daha yüksək olmasını gözləmək olar [5]. Bu amillər nəzərə alınaraq əvvəllər aminokarbon turşularının (AKT) bəzi nümayəndələri, eləcə də onların bir sıra qarışıq funksiyalı törəmələri (AKTQFT) 0,1 N HCl turşusu mühitində qravimetrik, Polyarizasiya Əyrilərinin Çəkilməsi Üsulu (PƏÇÜ) və Elektrokimyəvi İmpendans Spektroskopiyası üsulu (EİSÜ) ilə C_T-3 markalı poladın korroziya prosesinə qarşı inhibitor təsiri tədqiq edilmiş. "birləşmənin quruluşu-mühafizə effekti asılılığı" ilə bağlı mövcud qanunauyğunluqlar müəyyən edilmişdir [6].

Tədqim edilən məqalə həmin birləşmələrin analogi sistemdə C_T-10 markalı poladın korroziya prosesinə qarşı inhibitor təsirinin PƏÇÜ ilə tədqiqinə həsr olunmuşdur.

Tədqiq edilən birləşmələrin kimyəvi formulu, adları və qatılıqları aşağıda göstərilir.

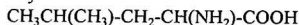
I. Alifatik monoaminomonokarbon turşularının (AL-MAMKT) nümayəndələri:

Qlisin



$$200\text{mq}\cdot\text{l}^{-1}=2,66\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$$

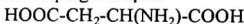
Leysin



$$200\text{mq}\cdot\text{l}^{-1}=1,53\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$$

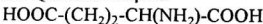
II. Alifatik monoaminodikarbon turşularının (AL-MADKT) nümayəndələri:

2.1 Asparqin turşusu



$$200\text{mq}\cdot\text{l}^{-1}=1,50\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$$

2.2 Qlutamin turşusu



$$200\text{mq}\cdot\text{l}^{-1}=1,36\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$$

III. Alifatik diaminomonokarbon turşularının (AL-DAMKT) nümayəndəsi

3.1 Arqinin



$$200\text{mq}\cdot\text{l}^{-1}=1,15\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$$

Eksperimentlərin metodikası.

Tədqiqatlar "IVIUMSTAT" Potensialat-Qalvanostat cihazında Polarizasiya Əyrilərinin Çəkilməsi üsulu (PƏÇÜ) ilə həyata keçirilmişdir. Elektrokimyəvi özək C_T-10 markalı polad nümunəsindən hazırlanmış işçi elektrodundan, köməkçi platin elektrodundan və müqayisə elektrodundan (doymuş gümüş – gümüş xlorid elektrodundan Ag/AgCl-KCl) təşkil olunmuşdur. Aqressiv mühit olaraq götürülmüş 0,1N HCl məhlulu kimyəvi təmiz (k.t) qatı xlorid turşusu və ikiqat distillə olunmuş sudan hazırlanmışdır. Təcrübələr havanın sərbəst daxil olması şəraitində həyata keçirilmişdir. Təcrübələrin gedişində potensialın dəyişmə sürəti 2 mV·san⁻¹ təşkil etmişdir. Alınmış məlumatlar kompüterdə xüsusi "GPES" proqramının köməyi ilə emal edilmiş və mühüm korroziya və elektrokimyəvi parametrlər əldə edilmişdir [6, 7].

Tədqiq edilən birləşmələrin korroziya inhibitor kimi effektivliyi aşağıdakı tənliyin köməkliliyi ilə hesablanmışdır.

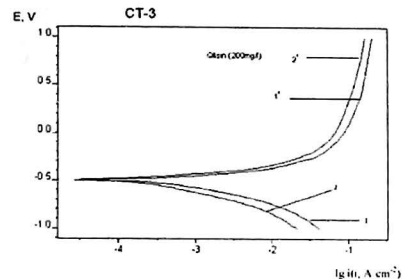
$$\eta_p = \left[\frac{i_{kor}^0 - i_{kor}}{i_{kor}^0} \right] \cdot 100(\%)$$

Burada i_{kor}^0 -inhibitorun iştirakı olmadan korroziya cərəyanının sıxlığı ($\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$), i_{kor} həmin kəmiyyət inhibitorun iştirakında ($\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$), η_p -birləşmənin korroziya inhibitoru kimi effektivliyi (%).

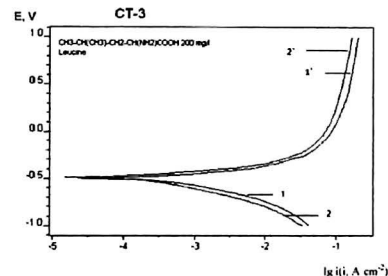
Eksperimentlərin aparılmasının və alınmış nəticələrin təhlilinin metodikası daha ətraflı [6, 7]-də verilir.

Təcrübələrin nəticələri və onların təhlili. Aşağıda göstərilən şəkillərdə (şəkil 1-5) 0,1 N HCl məhlulu mühitində C_T-10 markalı polad nümunələri üzərində tədqiq edilən AKT və AKTQFT-nin iştirakında ($200\text{mq}\cdot\text{l}^{-1}$) və iştirakı olmadan çəkilmiş katod və anod polarizasiyası əyriləri, cədvəldə isə onların kompüterdə "GPES" proqram ilə emalından alınmış mühüm korroziya və elektrokimyəvi parametrlər öz əksini tapmışdır.

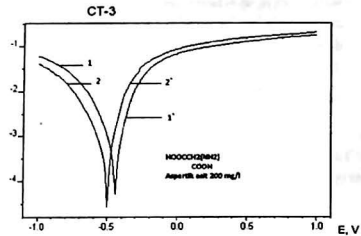
İstər müvafiq polarizasiya əyrilərindən, istərsə də cədvəldə verilən rəqəmlərdən görünür ki, tədqiqat üçün götürülmüş bəzi AKT və AKTQFI 0,1 N HCl məhlulu mühitində C_T-3 markalı poladda olduğu kimi C_T-10 markalı poladın da korroziya prosesinə qarşı bu və ya digər dərəcədə inhibitor təsirinə malikdirlər. Bu halda da həmin maddələrin təsirindən stasionar potensialın (baxılan halda korroziya potensialının E_{kor}) qiyməti əsasən müəyyən qədər mənfiiyə doğru sürüşür. Bu fakt onu göstərir ki, tədqiq edilən birləşmələr müəyyən dərəcədə katod prosesini ləngidir. Bununla belə, həmin birləşmələrin təsirindən anod polarizasiya əyrisinin Tafel oblastının meylinə keyli dərəcədə artım müşahidə edildiyindən həmin birləşmələri "qarışıq inhibitor" qrupuna aid etmək olar.



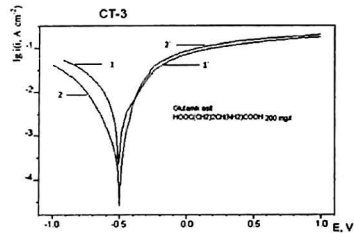
Şəkil 1. 20°C temperaturda 0.1 N HCl məhlulu mühitində C₁-10 markalı poladın katod (1-2) və anod (1'-2') polarizasiya əyriləri. 1-1'-inhibitorsuz; 2-2'-Qlisinin iştirakında ($200\text{mq}\cdot\text{l}^{-1}$).



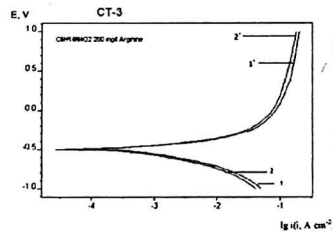
Şəkil 2. 20°C temperaturda 0.1 N HCl məhlulu mühitində C₁-10 markalı poladın katod (1-2) və anod (1'-2') polarizasiya əyriləri. 1-1'-inhibitorsuz; 2-2'-Leysin iştirakında ($200\text{mq}\cdot\text{l}^{-1}$).



Şəkil 3. 20°C temperaturda 0.1 N HCl məhlulu mühitində C_T-10 markalı poladın katod (1-2) və anod (1'-2') polarizasiya əyriləri. 1-1'-inhibitorsuz; 2-2'-Asparqin turşusunun iştirakında (200 mq · l⁻¹).



Şəkil 4. 20°C temperaturda 0.1 N HCl məhlulu mühitində C_T-10 markalı poladın katod (1-2) və anod (1'-2') polarizasiya əyriləri. 1-1'-inhibitorsuz; 2-2'-Qlutamin turşusunun iştirakında (200 mq · l⁻¹).



Şəkil 5. 20°C temperaturda 0.1 N HCl məhlulu mühitində C_T-10 markalı poladın katod (1-2) və anod (1'-2') polarizasiya əyriləri. 1-1'-inhibitorsuz; 2-2' Argininin iştirakında (200 mq · l⁻¹).

Cədvəl
0,1N HCl məhlulu mühitində bəzi amin karbon turşularının (AKT) və onların qarışıq funksiyalı törəmələrinin (AKTQFT) iştirakında (200mq·l⁻¹) və iştirakı olmadan C_T-10 markalı poladın polarizasiya əyrilərinin kompüterdə “GPES” proqramının köməyi ilə emalından alınmış parametrlər

Inhibitor	E _{kor} ,V	R _d Om	b _a , V	b _k ,V	i _{kor} ·10 ⁻⁴ A·cm ⁻²	η _k %
Inhibitorsuz	-0,49	62,06	0,115	0,086	3,325	-
Qlisin	-0,50	106,60	0,128	0,064	1,875	43,61
Leysin	-0,50	145,50	0,139	0,065	1,622	51,22
Asparqin turşusu	-0,30	144,04	0,126	0,082	1,732	47,91
Qlutamin turşusu	-0,50	144,08	0,126	0,086	1,730	47,97
Arqinin	-0,51	147,26	0,138	0,088	1,589	52,21

Cədvəldə verilən rəqəmlərdən onu da görmək olar ki, Qlisinin, Leysin, Asparqin turşusunun, Qlutamin turşusunun və Arqininin təsirindən C_T-10 markalı poladın polarizasiya müqavimətinin (R_p) qiyməti (metal-məhlul sərhədindən daşınan yüklü hissəciklərə qarşı yaranan müqavimət) müvafiq olaraq 1,72, 2,35, 2,32, 2,32 və 2,37 dəfə artır. Digər tərəfdən cədvəldə verilən rəqəmlərdən görünür ki, AKT və AKTQFT-nin qeyd edilən nümayəndələrinin tərsindən 0,1 N HCl məhlulu mühitində C_T-10 markalı poladın ümumi korroziya sürəti, yəni korroziya cərəyanının sıxlığı (i_{kor}) bir neçə dəfə azalır. Göründüyü kimi, Qlisin, Leysin, Asparqin turşusu, Qlutamin turşusu və Arqininin təsirindən həmin kəmiyyət 3,325 · 10⁻⁴ A · cm⁻²-dən müvafiq olaraq 1,875 · 10⁻⁴ A · cm⁻²-dək, 1,622 · 10⁻⁴ A · cm⁻²-dək, 1,732 · 10⁻⁴ A · cm⁻²-dək, 1,730 · 10⁻²-dək A · cm⁻²-dək və 1,589 · 10⁻⁴ A · cm⁻²-dək azalaraq korroziya sürətinin müvafiq olaraq 1,71 dəfə, 2,05 dəfə, 1,92 dəfə, 1,92 dəfə və 2,09 dəfə azalmasına səbəb olur.

AKT və AKTQFT-nə aid analogi rəqəmləri müqayisə etdikdə (cədvəl) bu halda da, C_T-3 markalı polad nümunələrində olduğu kimi eyni qatılıqda onların bir-birinə çox yaxın olduğu görünür, effektivliklərinə görə həmin birləşmələri aşağıdakı ardıcılıqla düzətməyin mümkün olduğunu da görmək olar:

Arqinin (AL-DAMKT) > Leysin (AL-MAMKT) > Qlutamin turşusu (AL-MADKT) ≥ Asparqin turşusu (AL-MADKT) > Qlisin (AL-MAMKT)

AKT və AKTQFT ilə C_T-10 markalı polad nümunəsi üzərində aparılmış tədqiqatlardan “birləşmənin quruluşu-mühafizə effekti” asılılığı ilə bağlı əldə edilmiş bu ardıcılıq (qanunauyğunluq) analogi sistemdə (0,1 N HCl məhlulu mühitində) C_T-3 markalı polad nümunələri ilə aparılmış təcrübələrdən əldə edilmiş ardıcılıq (qanunauyğunluq) ilə üst-üstə düşür [6]. Bu hal onu göstərir ki, kimyəvi tərkib və fiziki-mexaniki xassələri baxımından bir-birinə yaxın olan C_T-3 və C_T-10 markalı poladların korroziya xarakteristikaları da bir-birinə yaxın olur.

Tədqiq edilən birləşmələrin effektivliklərinə görə yerləşməsi ardıcılığında görünür ki, bu birləşmələrdən ən aşağı effektivliyə malik olanı Qlisin (AL-MAMKT-nin nümayəndəsi). Sözsüz ki, bu halı Qlisinin digər birləşmələrlə müqayisədə ən kiçik molekulyar həcmə və molekulyar kütləyə malik olması ilə izah etmək olar.

Qlisdən Leysinə qədər Qlisin molekulunda olan metilen qrupundakı hidrogen atomlarından birinin -CH₂-CH(CH₃)-CH₃ fraqment ilə əvəzlənməsi, yəni karbon zəncirinin

uzanması baş verir. Bu hal Leysin Qlisiinlə nisbətən effektivliyinin yüksəlməsinə səbəb olur (cədvəl bax). Göründüyü kimi Qlisiinlə Aspargin turşusu molekullarında olan fərq Qlissində R=H olduğu halda, Aspargin turşusunda R=CH₂-COOH olmasıdır, yəni Qlissindən Aspargin turşusuna keçdikdə bir tərəfdən karbon zəncirinin boyunun uzanması, digər tərəfdən isə molekula ikinci bir karboksil qrupunun əlavə olması baş verir. Molekulda baş verən bu dəyişiklik də ikinci birləşmənin birinci birləşməyə nisbətən daha yüksək effektivlik nümayiş etdirilməsinə səbəb olur.

Aspargin turşusu molekuldan Qlutamin turşusu molekuluna keçdikdə karbon zəncirinin bir metilen qrupu -CH₂- tərtibində uzanması baş verir. Göründüyü kimi molekulun qurulmasında baş verən bu cür cüzi dəyişikliyin effektivliyə təsiri də cüzi olur (cədvəl bax).

Cədvəldə verilən müvafiq rəqəmlərdən görünür ki, tədqiq edilən AKT və AKTQFT-dən ən yüksək effektivliyə AL-DAMKT nümayəndəsi olan Arqinin malik olur. Bu birləşmədə R=(CH₂)₂-NH-(C=NH)-NH₂ olur. Bu təcrübə faktı isə onu göstərir ki, göstərilən fraqment digər birləşmələrdə olan fraqmentlərlə nisbətən molekulun metal səthində adsorbsiyasına daha güclü zəmin yaradır. Buradan bir daha görünür ki, tədqiq edilən birləşmələrdə R radikalında karbon zəncirinin boyunun müəyyən hədd daxilində uzanması, eləcə də molekulda metal səthində adsorbsiyaya meyilli bir neçə funksional qrup və hetroatomun (məsələn -COOH- -NH₂- və s.) eyni zamanda olması, birləşmənin korroziya inhibitoru kimi effektivliyinə müsbət təsir göstərir.

C_T-3 markalı polad nümunələri ilə analoji şəraitdə PƏÇÜ ilə aparılmış tədqiqatlar nəticəsində də oxşar mənzərənin şahidi olunur [6].

Beləliklə, yuxarıda verilən məlumatlara əsasən aşağıdakı nəticələri çıxarmaq olar:

Nəticələr:

1. PƏÇÜ ilə 0,1 N HCl məhlulu mühitində əvvəllər C_T-3 markalı polad nümunələri üzərində yoxlanılmış AKT və AKTQFT-nin C_T-10 markalı poladın korroziya prosesinə təsiri tədqiq edilmiş, onların bu və ya digər dərəcədə inhibitor təsirinə malik olduğu müəyyən edilmişdir.

2. Aydın olmuşdur ki, bu birləşmələrin bəzilərinin təsirinə korroziya potensialının E_{kor} qiyməti müəyyən qədər mənfiiyə tərəf sürüşür, b_a, R_p parametrlərinin qiyməti yüksəlir, i_{kor}-nın qiyməti isə azalır. Göstərilmişdir ki, tədqiq edilən birləşmələr "qarıxıq" inhibitor qurupuna aid edilə bilər.

3. Müəyyən edilmişdir ki, tədqiq edilən AKT və AKTQFT korroziya inhibitoru kimi effektivliklərinə görə aşağıdakı ardıcılıqla yerləşirlər.

Arqinin (AL-DAMKT) > Leysin (AL-MAMKT) > Qlutamin turşusu (AL-MADKTA) > aspargin turşusu (AL-MADKT) > Qlisin (AL-MAMKT)

4. Müəyyən edilmişdir ki, tədqiq edilən birləşmələrin molekullarında metal səthində adsorbsiyaya meyilli bir neçə funksional qrup və heteroatomun olması (məsələn, COOH-, NH₂-NH- və s.) onların metal səthində daha güclü adsorbsiyasına zəmin yaradır.

5. Müəyyən edilmişdir ki, kimyəvi tərkibi və fiziki-mexaniki xassələri baxımından bir-birinə yaxın olan C_T-3 və C_T-10 markalı poladların korroziya xarakteristikaları da bir-birinə yaxın olur.

ƏDƏBİYYAT

1. Алшбеева А.И., Левина С.З. Ингибиторы коррозии металлов: Справочник. Ленинград: Химия, 1968, 264 с.
2. Брегман Дж. Ингибиторы коррозии. Москва-Ленинград: Химия, 1966, 312 с.

3. Григорьев В.П., Экилик В.В. Химическая структура и защитное действие ингибиторов коррозии: Росгосуниверситет, 1978, 184 с.
4. Розенфельд И.Л. Ингибиторы коррозии. Москва: Химия, 1977, 352 с.
5. Əliyev T.A. Fenollar, merkaptosirkə və ksantogenat turşularının bəzi funksional törəmələrinin inhibitor təsirinin fiziki-kimyəvi əsasları. Kimya elm. dok. ... diss. Bakı, 2011, 290 s.
6. Алиев Т.А., Гасаноглы Я. Влияние структурных факторов некоторых аминокарбоновых кислот (АКК) и их производных (ПАКК) на коррозионные и электрохимические параметры С_T-3 в системе 0,1 N водный раствор HCl // Практика противокоррозионной защиты, 2019, т. 24, № 2, с. 43-51.
7. Ashassi-Sorkhabi H., Aliyev T.A., Nasiri S., Zareipoor R. Inhibiting effects of some synthesized organic compound on the corrosion of C_T-3 in 0,1N H₂SO₄ solution // Elsevier. Elektrochimica Acta, 2007, № 52, pp. 5238-5241.

AMEA Naxçıvan Bölməsi
E-mail: tofiq_aliyev@yahoo.com

Tofiq Aliyev

STUDY OF THE INHIBITORY EFFECT OF SOME AMINO CARBONIC ACIDS (ACA) AND THEIR DERIVATIVES (ACAD) ON THE CORROSION PROCESS OF C_T-10 STEEL IN THE 0,1 N HCL ACID SOLUTION BY THE METHOD OF POLARIZATION CURVES (PC)

The inhibitory effect of some amino carbonic acids (ACA) and their derivatives (ACAD) with the general formula R-CH(NH₂)-COOH on corrosion process of C_T-10 steel in the 0,1 N HCl acid solution has been studied by the methods of polarization curves. Based on the values of obtained corrosion and electrochemical parameters, the particular regularities have been found in the interrelation "chemical structure of studied compounds-protective effect". It has been found that the corrosion and electrochemical parameters of C_T-10 steel in this aggressive environment are very close to the corresponding parameters of C_T-3 steel, and it is often impossible to distinguish them from each other.

Keywords: corrosion inhibitors, aminocarboxylic acids, aliphatic monoamino-monocarboxylic acids - AL-MAMCA, aliphatic diaminomonocarboxylic acids - AL-DAMCA, protection effect.

Тофик Алиев

ИССЛЕДОВАНИЕ ИНГИБИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ НЕКОТОРЫХ АМИНОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ (АКК) И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ СО СМЕШАННЫМИ ФУНКЦИЯМИ (ПАККСФ) НА КОРРОЗИОННЫЙ ПРОЦЕСС СТАЛИ МАРКИ С_T-10 В СРЕДЕ 0,1 N РАСТВОРА HCl МЕТОДОМ СНЯТИЯ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ КРИВЫХ (МСПК)

Методом снятия поляризационных кривых (МСПК) исследовано ингибирующее действие некоторых аминокарбоновых кислот (АКК) и их производных со смешанными

функциями (ПАККСФ) с общей формулой $R-CH(NH_2)-COOH$ на коррозионный процесс стали 10 в среде 0,1 н. водный раствор HCl , ранее мы изучили их действие на C_{T-3} . На основе значений полученных электрохимических и коррозионных параметров обнаружены существующие закономерности во взаимосвязи «химическая структура исследованных соединений-защитный эффект». Установлено, что основные коррозионные и электрохимические параметры C_{T-10} в указанной системе очень близки к аналогичным параметрам C_{T-3} , а в большинстве случаев различить их не представляется возможным.

Ключевые слова: ингибиторы коррозии, аминокислоты, алифатические моноаминокарбоновые кислоты – *AL-МАМКТ*, алифатические диаминокарбоновые кислоты – *AL-D.АМКТ*, защитный эффект.

Daxilolma tarixi: İlk variant 06.02.2020
Son variant 20.05.2020