

М. Д. Плотникова, М. Г. Щербань

ВЛИЯНИЕ 4-АМИНО-4Н-1,2,4-ТРИАЗОЛ-3,5-ДИТИОЛА НА ВЕЛИЧИНУ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ ПОВЕРХНОСТИ И КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ МАЛОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В СОЛЯНОКИСЛЫХ СРЕДАХ

Ключевые слова: коррозия, ингибитор, свободная поверхностная энергия, краевой угол смачивания.

Исследовано влияние 4-амино-4Н-1,2,4-триазол-3,5-дитиола на коррозию малоуглеродистой стали в солянокислых растворах с концентрациями 1 М и 5 М. 4-амино-4Н-1,2,4-триазол-3,5-дитиол синтезировали кипячением тиокарбозидразида с сероуглеродом в пиридине. Методом квантово-химического моделирования установлено существование нескольких равновесных таутомерных форм данной молекулы в широком интервале pH: протонированная, цвиттер-ионная и незаряженная. 4-амино-4Н-1,2,4-триазол-3,5-дитиол согласно гравиметрическим исследованиям является эффективным ингибитором коррозии как в 1 М, так и в 5 М растворе соляной кислоты, снижая скорость коррозии с 2,65 до 0,34 г/(м²·ч) и с 19,9 до 1,7 г/(м²·ч) соответственно. В 5 М растворе исследуемое соединение более эффективно замедляет процесс коррозии (защитное действие достигает 96%) благодаря положительно заряженному по аминогруппе иону. В случае преобладания цвиттер-ионной формы защитное действие не превышает 87%. Присутствие различных форм молекул 4-амино-4Н-1,2,4-триазол-3,5-дитиола вероятно приводит к формированию защитных слоев, различающихся величиной заряда, что отражается на энергетическом состоянии поверхности стали. Энергетическое состояние поверхности оценивали методом Ван-Осса-Чодери-Гуда (ВОЧГ), выделяя кислотную, основную и дисперсионную составляющую свободной поверхностной энергии (СПЭ). Значительные различия в значениях компонентов СПЭ наблюдаются при малых концентрациях ингибитора в растворах, на начальных стадиях формирования защитного слоя. С ростом концентрации ингибитора в обоих растворах разница в значениях компонентов СПЭ незначительна так как при высоких степенях заполнения состав пленки аналогичен.

M. D. Plotnikova, M. G. Shcherban'

4-AMINO-4H-1,2,4-TRIAZOLE-3,5-DITHIOL INFLUENCE ON THE FREE SURFACE ENERGY AND CORROSION BEHAVIOR OF LOW-CARBON STEEL IN HYDROCHLORIC ACID MEDIA

Key words: corrosion, inhibitor, surface free energy, contact angle.

The effects of 4-amino-4H-1,2,4-triazole-3,5-dithiol on the corrosion of mild steel in 1 M and 5 M hydrochloric acid solutions were studied. 4-amino-4H-1,2,4-triazole-3,5-dithiol was synthesized by boiling thiocarbohydrazide with carbon disulfide in pyridine. Several equilibrium tautomer forms of the molecule were determined over a wide pH range using quantum chemical modeling: protonated, zwitter-ionized and uncharged. Weight loss results showed that 4-amino-4H-1,2,4-triazole-3,5-dithiol was an effective corrosion inhibitor in both 1 M and 5 M hydrochloric acid solutions, reducing the corrosion rate from 2.65 to 0.34 g/(m²·h) and from 19.9 to 0.34 g/(m²·h), respectively. In 5 M solution, the studied compounds were more effective in slowing down the corrosion process (96% protection) due to the positively charged amino groups. When present in the zwitterionic form, the protective effect does not exceed 87%. The presence of different forms of 4-amino-4H-1,2,4-triazole-3,5-dithiol molecules may lead to the formation of protective layers with different charge values, which is reflected in the energy state of the steel surface. The surface energy state was estimated using the Van Ossa-Chaudery-Good method, determining the acid, base and dispersion components of the surface free energy (SFE). In the initial stage of protective layer formation, when the inhibitor concentration in the solution is low, there are significant differences in the values of the SFE component. With the increase of the inhibitor concentration in the two solutions, the difference in the values of the SFE component is not significant, because at high filling levels, the film composition is similar.

Введение

Углеродистая сталь, благодаря своим механическим характеристикам и экономичности, находит широкое применение в разнообразных областях промышленности (строительство трубопроводов, создание конструкций, мостов, железных дорог, транспортных средств, судостроение, производство различного оборудования). В процессах производства углеродистая сталь часто вступает в контакт с агрессивными средами в процессах травления, кислотной обработки или подкислении нефтяных скважин, что приводит к коррозионным разрушениям и вызывает бессмысленные потери металла.

Введение ингибиторов коррозии с целью защиты углеродистой стали от нежелательных разрушений в

ходе промышленных процессов считается экономически оправданным и полезным приемом. Органические ингибиторы коррозии часто содержат электроотрицательные гетероатомы, такие как азот, сера, фосфор, и ненасыщенные связи, которые способны взаимодействовать с атомами металла, образуя адсорбированные слои на его поверхности. Энергетическое состояние поверхности играет важную роль в процессах адсорбции, особенно в том случае, если в процессе принимают участие адсорбционные центры разного характера. Для выяснения закономерностей возникающих при адсорбции молекул ингибиторов на поверхности металла на сегодняшний день начали применять метод краевого угла смачивания. Данный метод позволяет проанализировать количественные

изменения энергетических характеристик поверхности при смачивании растворителями различной полярности, а также оценить вклад кислотно-основных и дисперсионных центров в формирование защитной пленки [1, 2]. В последнее время большую популярность приобретает использование в качестве ингибиторов коррозии экстрактов, выделенных из растительного сырья. Так, например, 1,2,3-бензтриазол и его производные исследованы в качестве ингибиторов коррозии цинка, меди, железа и стали в кислых и нейтральных средах [3, 4]. В этом случае возникает ряд сложностей, в частности стабильность состава ингибирующей композиции и отсутствие возможности контроля содержания активного вещества в смеси. Также большинства растительных экстрактов, источников сырья мало, выход низкий, это все приводит к тому, что они не будут широко использоваться в качестве ингибиторов коррозии в промышленных масштабах. При использовании тонкого органического синтеза в случае доступности исходного сырья и воспроизводимых методик получения данные проблемы снимаются. Появляется возможность регулирования структуры ингибитора посредством введения необходимых функциональных групп. Производные триазола хорошо зарекомендовали себя в качестве ингибиторов коррозии [5 – 8]. Амино-4Н-1,2,4-триазол-3,5-дитиол проявил ингибирующую активность в кислых растворах [9]. Данное соединение возможно получить напрямую кипячением смеси тиосемикарбазида с сероуглеродом, без экстремальных температур и давлений. В данной работе было изучено изменение энергетического состояния поверхности стали в процессе формирования защитных адсорбционных слоев ингибитора.

Экспериментальная часть

Гравиметрические испытания были проведены с использованием стали марки Ст3 в соответствии с требованиями ГОСТ 9.502-82. Микроструктурные исследования образцов Ст3 проводились с использованием металлографического микроскопа Olympus BX 100. Для измерения краевых углов смачивания применялся тензиометр DSA-25E drop-shape analyser (производства Кресс, Германия) с диапазоном измерения от 0 до 180°, разрешением не более 0,01°. Объем наносимой капли составлял 2 мкл. Значения краевых углов смачивания автоматически определялись с помощью программного обеспечения ADVANCE.

Для анализа составляющих свободной поверхностной энергии (СПЭ) применялся пространственный метод, в соответствии с которым параметры твердых поверхностей определялись путем нахождения коэффициентов А, В, С в уравнении плоскости $z = Ax + By + C$.

С использованием метода многомерной аппроксимации [10] были построены трехмерные плоскости в системе координат (x, y, z), представляющие из-

вестные величины для тестовых жидкостей: $\left(\sqrt{\frac{\gamma_l^d}{\gamma_l^-}}; \sqrt{\frac{\gamma_l^+}{\gamma_l^-}}; \frac{\gamma_l(1+\cos\theta)}{2\sqrt{\gamma_l^-}} \right)$, где θ – угол смачивания поверхности

тестовой жидкостью; γ_l^d – дисперсионная составляющая СПЭ жидкостей, мДж/м²; γ_s^d – дисперсионная составляющая СПЭ твердого тела, мДж/м²; γ_l^+ , γ_l^- – кислотный и основной параметры СПЭ жидкостей, мДж/м²; γ_s^+ , γ_s^- – кислотный и основной параметры СПЭ твердого тела, мДж/м².

В рамках программы "Статистика" было подобрано уравнение плоскости с коэффициентами: $A = \sqrt{\gamma_s^d}$, $B = \sqrt{\gamma_s^-}$, $C = \sqrt{\gamma_s^+}$.

Обсуждение результатов

На рисунке 1 показано, что введение 4-амино-4Н-1,2,4-триазол-3,5-дитиола в растворы соляной кислоты приводит к значительному снижению скорости коррозии, защитное действие при этом выше в 5 М растворе кислоты и достигает 96%.

Разница в защитном действии с ростом концентрации кислоты может быть объяснена существованием различных таутомерных форм молекулы триазола, представленных на рисунке 2 [11]. Существование данных форм было определено

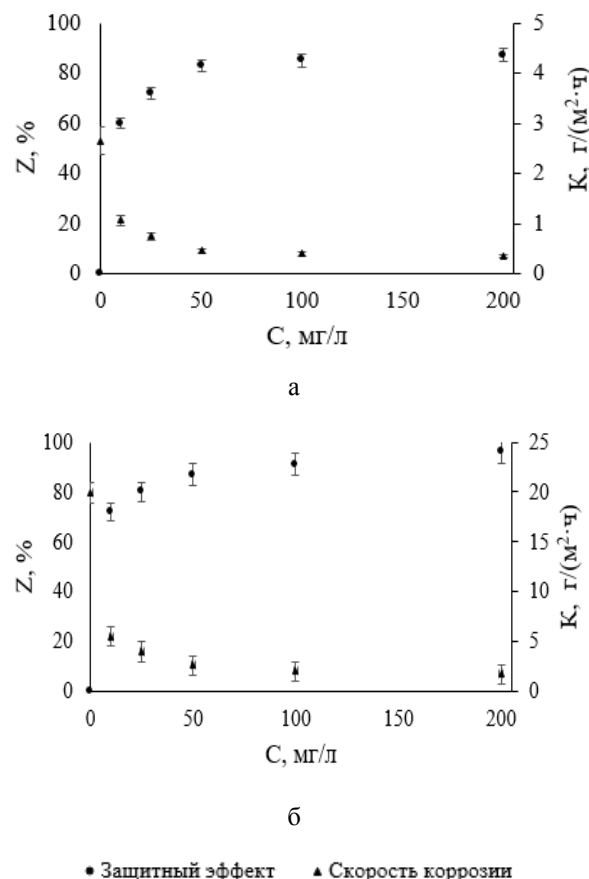


Рис. 1 – Основные показатели коррозии Ст3 в 1 М (а) и 5 М (б) растворах HCl в присутствии ингибитора

Fig. 1 – Main parameters of St3 corrosion in 1 M (a) and 5 M (b) HCl solutions in the presence of inhibitor

В растворах 5 М соляной кислоты при pH порядка 1 4-амино-4Н-1,2,4-триазол-3,5-дитиол существует преимущественно в виде положительно заряженного по аминогруппе иона, который вероятно вступает во

взаимодействие с отрицательно заряженной поверхностью стали. С уменьшением концентрации кислоты в растворе появляется цвиттер-ионная форма [12], которая вызывает стерические затруднения при адсорбции на поверхности стали.

Различные способы ориентации исследуемой молекулы оказывают влияние на состояние поверхности, которое можно охарактеризовать при помощи краевого угла смачивания [13, 14].

На рисунке 3 представлены изотермы краевых углов смачивания Ст3 водой после экспозиции в растворах ингибированной соляной кислоты. В случае 1 М соляной кислоты зависимость краевого угла смачивания от концентрации ингибитора проходит через максимум, что говорит о возможности существования нескольких заряженных форм молекулы.

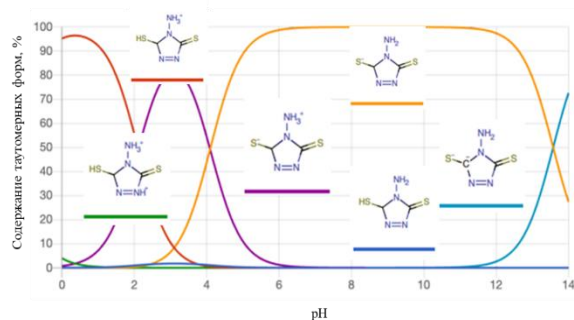


Рис. 2 – Распределение таутомernih форм молекулы 4-амино-4Н-1,2,4-триазол-3,5-дитиола в зависимости от рН среды

Fig. 2 – Distribution of the tautomeric forms of the 4-amino-4H-1,2,4-triazole-3,5-dithiol molecule depending on the pH

В случае 5 М раствора кислоты с ингибитором максимум не наблюдается, происходит постепенное снижение краевого угла смачивания и выход его на минимальное значение. Также с ростом концентрации скорость коррозии в данных условиях выше, поверхность развивается в большей степени, что интенсифицирует явления смачивания, а блокировка коррозионного процесса проявляется при концентрациях 100 мг/л и выше.

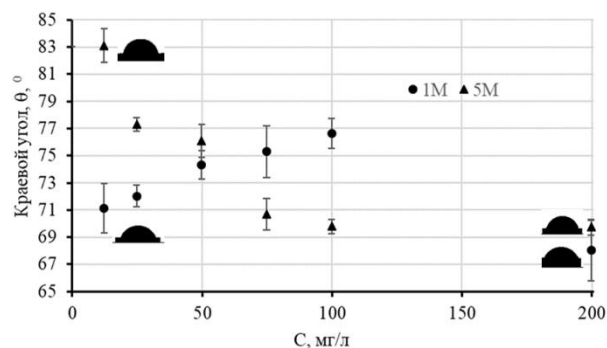


Рис. 3 – Изотермы краевых углов смачивания Ст3 водой после экспозиции в растворах ингибированной соляной кислоты

Fig. 3 – Contact angles isotherms of Ct3 with water after exposure in solutions of inhibited hydrochloric acid

Проведенные измерения краевых углов смачивания жидкостями с различной полярностью позволило рассчитать компоненты свободной энергии поверхности [15] и проследить их изменение с ростом концентрации ингибитора в растворе. Примеры плоскостей, используемых для выделения компонентов по методу ВОЧГ приведены в таблице 1, а сами результаты расчетов – в таблице 2.

Таблица 1 – Выделение компонентов СПЭ методом многомерной аппроксимации по уравнению ВОЧГ для Ст 3 в растворах HCl в присутствии 4-амино-4Н-1,2,4-триазол-3,5-дитиола

Table 1 – SFE components determination by the multidimensional approximation method according to the vOCH approach for St 3 in HCl solutions in the presence of 4-amino-4H-1,2,4-triazole-3,5-dithiol

Исходная поверхность	Концентрация ингибитора, мг/л	
	1 М HCl	5 М HCl
	0	
	12,5	
	200	

Первоначально на поверхности подложки находится значительное количество оксидов железа, что обуславливает преобладание дисперсионной составляющей. После пребывания в коррозионной среде происходит удаление 4-амино-4Н-1,2,4-триазол-3,5-дитиол, адсорбируясь на поверхности, изменяет ее состояние, что влияет на величины компонентов СПЭ.

С ростом концентрации ингибитора в растворах 1 и 5 М соляной кислоты энергия поверхности изменяется различным образом, что подтверждает гипотезу о существовании заряженных форм молекулы 4-амино-4Н-1,2,4-триазол-3,5-дитиола.

Данные различия максимально выражены при концентрации менее 100 мг/л, когда не достигается образование монослоя и на адсорбцию не влияют стерические факторы. Состав пленки при концентрациях 100 мг/л и более идентичен, о чем говорит близкое значение суммарной свободной энергии поверхности.

Таблица 2 – Влияние ингибитора на значения компонентов и параметров СПЭ для 4-амино-4Н-1,2,4-триазол-3,5-дитиола в 1 М /5 М растворах НСІ

Table 2 – Inhibitor influence on the values of the components and parameters of the SFE for 4-amino-4H-1,2,4-triazole-3,5-dithiol in 1 М /5 М НСІ solutions

С _{инг} , мг/л	Компоненты СПЭ, мДж/м ²			
	γ_s^+	γ_s^-	γ_s^d	γ_s
test	0,7	0,2	29,7	30,6
0	28,1 / 27,0	11,6 / 17,3	20,3 / 16,7	59,9 / 61,0
12,5	47,1 / 24,0	14,8 / 10,0	20,7 / 21,2	82,5 / 55,2
25	66,6 / 22,6	23,0 / 2,3	17,2 / 15,3	106,8 / 40,2
50	33,2 / 16,9	3,9 / 0,5	20,8 / 16,0	57,9 / 33,4
75	33,1 / 13,7	2,4 / 0,3	18,3 / 17,0	53,8 / 31,0
100	10,2 / 11,6	1,3 / 0,1	27,4 / 27,1	38,9 / 38,8
200	16,6 / 9,7	0,7 / 0,8	21,7 / 28,0	39,0 / 38,5

Закключение

Показано, что 4-амино-4Н-1,2,4-триазол-3,5-дитиол значительно снижает скорость коррозии Ст3 в растворах соляной кислоты, начиная с концентрации 50 мг/л защитное действие превышает 80%. Этому способствует формирование адсорбционного слоя, что подтверждается изменением энергетического состояния поверхности.

Разница в значениях компонентов СПЭ при разных концентрациях, согласно результатам квантово-химического моделирования, вызвана существованием нескольких заряженных форм молекул. Помимо нейтральной формы, в 5 М растворе преобладает положительно заряженная форма, а в 1 М цвиттер-ионная.

С ростом концентрации 4-амино-4Н-1,2,4-триазол-3,5-дитиола нивелируются различия в значениях СПЭ поверхности Ст3 в 1 и 5 М растворах НСІ. Данная стабилизация указывает на формирование защитной гидрофобной пленки близкого состава, а различия в способе ее образования исчезают.

Литература

1. M. Foss, E. Gulbrandsen, J. Sjöblom, *Corrosion*, **64** (12), 2008, Article 905–919.
2. A. Bechikh, O. Klinkova, Y. Maalej, I. Tawfiq, R. Nasri, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 102, 2020, Article 102653
3. Y. Ziat, M. Hammi, Z. Zarhri, O. Ifguis *Biointerface Research in Applied Chemistry*, **12** (3), 2022, Article 3559–3571.
4. S. Wan, H. Wei, R. Quan, Z. Luo, H. Wang, B. Liao, X. Guo, *Industrial Crops and Products*, **187**, 2022, Article 115354.

© М. Д. Плотникова – доцент кафедры Физической химии, Пермский государственный национальный исследовательский университет (ПГНИУ), Пермь, Россия, plotnikova-md@mail.ru, М. Г. Щербань – доцент кафедры Физической химии, ПГНИУ, ma-she74@mail.ru.

© M. D. Plotnikova – Associate Professor of the Physical Chemistry department, Perm State National Research University (PSNRU), Perm, Russia, plotnikova-md@mail.ru; M. G. Shcherban' – Associate Professor of the Physical Chemistry department, PSNRU, ma-she74@mail.ru.

Дата поступления рукописи в редакцию – 17.07.25.
Дата принятия рукописи в печать – 06.10.25.

5. Ю.И. Кузнецов, Коррозия: материалы, защита, **7**, 25 – 32 (2020).
6. Ю.И. Кузнецов, Коррозия: материалы, защита, **1**, 1 – 14 (2019).
7. M. Faisal, A. Saeed, D. Shahzad, N. Abbas, F. Ali Larik, P. Ali Channar, T. Abdul Fattah, D. Muhammad Khan, S. Aaliya Shehzadi, *Corrosion Reviews*, 36 (6), 2018, Article 507–545.
8. A.A. Abrashov, A.I. Khafizova, N.S. Grigoryan, A.A. Petrushina, N.A. Asnis, T.A. Chudnova, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2023, 12, 3, 2023, Article 1013–1027.
9. М. Д. Плотникова, М. Г. Щербань, А. Б. Шеин, К. Ю. Шумяцкая, *Физикохимия поверхности и защита материалов*, **60**(6), 654–661 (2024).
10. И.А. Старостина, О.В. Стоянов, Н.В. Махрова, Д.А. Нгуен, Вестник Казан. технол. ун-та, **8**, 427–429 (2010).
11. F. Bentiss, M. Traisnel, H. Vezin, M. Lagrenée, *Corrosion Science*, **45**, 2003, Article 371380.
12. M. Faisal, A. Saeed, D. Shahzad, N. Abbas, F. Ali Larik, P. Ali Channar, T. Abdul Fattah, D. Muhammad Khan, S. Aaliya Shehzadi, (2018). *Corrosion Reviews*, **36**(6), 2018, Article 507–545.
13. И. А. Старостина, Э. Краус, Д. А. Нгуен, А. А. Иванова, А. А. Момзяков, С. Н. Русанова, О. В. Стоянов, Клеи. Герметики. Технологии, (3), 17–21, (2015).
14. Д. А. Нгуен, И. А. Старостина, О. В. Стоянов, А. А. Иванова, Вестник Казан. технол. ун-та, **16**(18), 165–168, (2013).
15. А.Х.Каримов, М.М.Ганиев, И.А.Старостина, Н.В.Махрова, Вестник Казан. технич. ун-та, **3**(59), 50–53 (2010).

References

1. M. Foss, E. Gulbrandsen, J. Sjöblom, *Corrosion*, **64** (12), 2008, Article 905–919.
2. A. Bechikh, O. Klinkova, Y. Maalej, I. Tawfiq, R. Nasri, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 102, 2020, Article 102653
3. Y. Ziat, M. Hammi, Z. Zarhri, O. Ifguis *Biointerface Research in Applied Chemistry*, **12** (3), 2022, Article 3559–3571.
4. S. Wan, H. Wei, R. Quan, Z. Luo, H. Wang, B. Liao, X. Guo, *Industrial Crops and Products*, **187**, 2022, Article 115354.
5. U.I. Kuznetsov, *Corrosion: materials, protection*, **7**, 25 – 32 (2020).
6. U.I. Kuznetsov, *Corrosion: materials, protection*, **1**, 1 – 14 (2019).
7. M. Faisal, A. Saeed, D. Shahzad, N. Abbas, F. Ali Larik, P. Ali Channar, T. Abdul Fattah, D. Muhammad Khan, S. Aaliya Shehzadi, *Corrosion Reviews*, 36 (6), 2018, Article 507–545.
8. A.A. Abrashov, A.I. Khafizova, N.S. Grigoryan, A.A. Petrushina, N.A. Asnis, T.A. Chudnova, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2023, 12, 3, 2023, Article 1013–1027.
9. М. Д. Plotnikova, М. Г. Shcherban, A. B. Shein, K. Y. Shumyatskaya, *Protection of materials*, **60**(6), 654–661 (2024).
10. I.A. Starostina, O.V. Stoyanov, N.V. Makhrova, D.A. Nguyen, *Herald of Kazan Technological University*, **8**, 427–429 (2010).
11. F. Bentiss, M. Traisnel, H. Vezin, M. Lagrenée, *Corrosion Science*, **45**, 2003, Article 371380.
12. M. Faisal, A. Saeed, D. Shahzad, N. Abbas, F. Ali Larik, P. Ali Channar, T. Abdul Fattah, D. Muhammad Khan, S. Aaliya Shehzadi, (2018). *Corrosion Reviews*, **36**(6), 2018, Article 507–545.
13. I. A. Starostina, E. Kraus, Dr. A. Nguyen, A. A. Ivanova, A. A. Momzyakov, S. N. Rusanova, O. V. Stoyanov, *Adhesives, Hermetics. Technologies*, (3), 17–21, (2015).
14. D. A. Nguyen, I. A. Starostina, O. V. Stoyanov, A. A. Ivanova, *Herald of Kazan Technological University*, **16**(18), 165–168, (2013).
15. A.H.Karimov, M.M.Ganiev, I.A.Starostina, N.V.Makhrova, *Herald of Kazan Technical University*, **3**(59), 50–53 (2010).