

допустить, что изучаемые ингибиторы тормозят процессы как зарождения, так и распространения коррозионно-усталостной трещины. Таким образом, соединения переходных металлов с бензотриазолом, образующие пассивные пленки, эффективно повышают сопротивление стали коррозионно-усталостному разрушению в нейтральных хлоридных электролитах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Антропов Л. И., Макушин Е. М., Панасенко В. Ф. Ингибиторы коррозии металлов. Киев: Техника, 1981, с. 22.
2. Балезин С. А., Минкин В. В., Подольный И. А., Уткин В. С., Зеленская Э. Г. В кн.: Ингибиторы коррозии металлов. М.: МГНИ, 1979, с. 128.
3. Слободян З. В., Дмытрах И. Н. Тез. докл. зональн. научн.-техн. конф. Урала «Циклическая прочность и повышение несущей способности изделий». Пермь, 1981, с. 86.
4. Семеншин Д. П., Юрчак А. В., Слободян З. В. Вестн. ЛПИ. Львов: Вища школа, 1981, с. 7.
5. Розенфельд П. Л., Жигалова К. А. Ускоренные методы коррозионных испытаний металлов. М.: Металлургия, 1966, с. 90.
6. Фрумкин А. Н., Багоцкий В. С., Йофа З. А., Кабанов Б. Н. Кинетика электродных процессов. М.: МГУ, 1952, с. 17.
7. Карпенко Г. В., Бабей Ю. И., Карпенко И. В., Гутман Э. М. Упрочнение стали механической обработкой. Киев: Наук. думка, 1966, с. 131.
8. Уманский Я. С. Рентгенография металлов и полупроводников. М.: Металлургия, 1969, с. 25.

Академии наук УССР
Физико-механический институт

Поступила в редакцию
11.VIII.1982

УДК 547.785.5:620.197.3

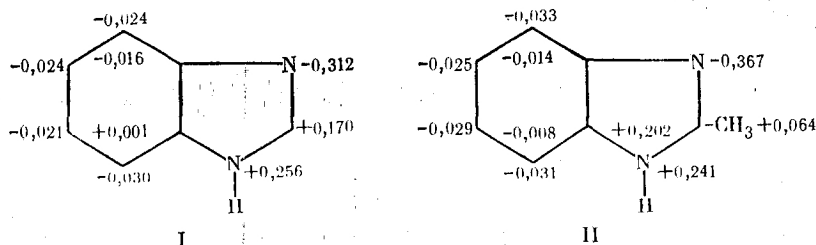
Маковей Г. Л., Королева В. Р., Курмакова И. Н., Нижник И. И.

ВЛИЯНИЕ 2-АЛКИЛБЕНЗИМИДАЗОЛОВ
НА КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ
ЖЕЛЕЗА В СОЛЯНОЙ КИСЛОТЕ

Одним из необходимых условий проявления ингибирующего действия органических веществ является высокая π -электронная плотность на донорных атомах [1].

В данной работе изучено влияние бензимидазола и его 2-алкилзамещенных на коррозионно-электрохимическое поведение железа армко в 2 н. соляной кислоте. Кроме того, сделана попытка провести корреляцию между π -электронной плотностью бензимидазола и его 2-алкилзамещенных и коррозионно-электрохимическими параметрами: скоростью коррозии, эффективной энергией активации коррозионного процесса на электроде Fe армко, наклоном поляризационных кривых, поляризационным сопротивлением, стационарным потенциалом и защитным эффектом Z.

Синтез 2-алкилзамещенных бензимидазола осуществляли по методике [2]. Распределение π -электронной плотности для бензимидазола рассчитано методом МО ЛКАО и приведено на диаграммах I и II.



Рассчитанная нами электронная плотность для бензимидазола согласуется с литературными данными [3].

Рис. 1. Влияние бензимидазола и его 2-алкилзамещенных на коррозионно-электрохимическое поведение Fe армко в 2 н. HCl. 1 – скорость коррозии; 2 – эффективная энергия активации; 3 – потенциал коррозии

Рис. 2. Поляризационные анодные (1'–8') и катодные (1–8) кривые железного электрода в деаэрированных растворах 2 н. HCl при 25° без добавок (1', 1) и с добавками 10⁻³ М бензимидазола (2', 2) и 2-алкилбензимидазолов с числом атомов с в алкил-радикале (n): 3 – 1; 4 – 2; 5 – 3; 6 – 4; 7 – 5; 8 – 6

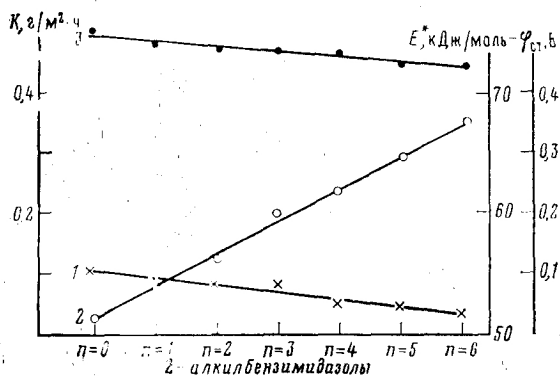


Рис. 1

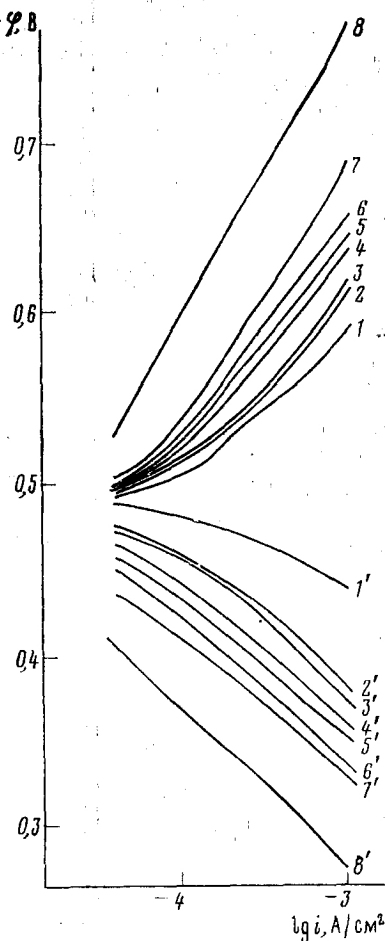
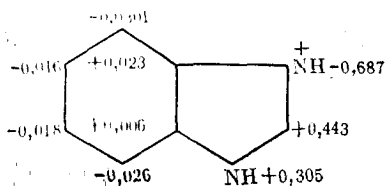


Рис. 2

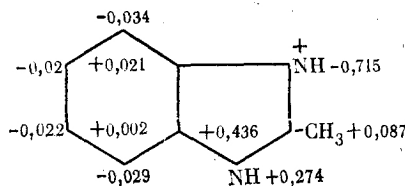
Из диаграмм I и II следует, что с введением в имидазольное кольцо группы СН, и соответственно С_nH_{2n+1} увеличивается π-электронная плотность на атомах азота, а также на бензольном ядре.

В 2-алкилбензимидазолах индуктивный эффект спадает очень быстро и становится почти пренебрежимым на расстоянии двух атомов углерода [4].

Молекулы бензимидазола и его производных протонируются в кислых средах, что приводит к перераспределению π-электронной плотности на бензольном кольце и увеличению ее на атомах азота.



III



IV

Скорость коррозии определяли весовым методом на плоских образцах Fe армко в перемешиваемых аэрированных растворах 2 н. HCl и с добавками бензимидазола и его 2-алкилзамещенных в течение 20 ч при $t = 25 \pm 0,1^\circ$. Зависимость скорости коррозии от длины углеводородного радикала для 2-алкилзамещенных бензимидазола (2 г/л) представлена

кривой 1 рис. 1, что согласуется с данными [5, 6]. Защитный эффект Z для бензимидазола и его 2-алкилзамещенных при $n=1-6$ составляет 94,92; 95,49; 95,96; 96,11; 97,31; 97,76; 98,03% соответственно.

Бензимидазол является удовлетворительным ингибитором кислотной коррозии, а с ростом длины углеводородного радикала при $n=6$ приближается к хорошим ингибиторам [7].

Эффективную энергию активации коррозионного процесса на Fe армко определяли по методике [8]. Испытания проводили на образцах железа

Поляризационное сопротивление железа в 2 н. HCl, ингибированной бензимидазолом и его 2-алкилзамещенными

Вещество	R_p , Ом/см ²
Бензимидазол	398
2-Метилбензимидазол	714
2-Пропилбензимидазол	867
2-Бутилбензимидазол	1091
2-Амилбензимидазол	1393
2-Гептилбензимидазол	14187
2-Октилбензимидазол	51817

в 2 н. соляной кислоте в присутствии 2-алкилбензимидазолов концентрации 2 г/л в интервале температуры от 20 до 80°, время испытания 1 ч. Изменение эффективной энергии активации для бензимидазола и его 2-алкилзамещенных приведено на кривой 2 рис. 1. Доверительный интервал $\mu=1,6$ для степени надежности $\alpha=0,95$ при числе опытов $n=8$. С увеличением длины алкильного радикала $E_{акт.}^*$ повышается.

Поляризационные кривые (0,33 мВ/с) снимали от потенциала коррозии на потенциостате П-5848. Рабочий электрод из железа армко впрессовывали в тефлон. Вспомогательный электрод — платина. Все поляризационные измерения проводили в трехэлектродной термостатированной стеклянной ячейке относительно насыщенного каломельного электрода. Поляризационные кривые снимали в деаэрированных азотом растворах при температуре 25°. Температуру в ячейке поддерживали с точностью $\pm 0,1^\circ$.

Из рис. 2 видно, что в ряду: бензимидазол — 2-алкилбензимидазолы $n=1-6$ наклоны тафелевских участков катодных и анодных кривых увеличиваются.

Бензимидазол и его 2-алкилзамещенные как повышают перенапряжение катодного выделения водорода, так и тормозят процесс анодного растворения железа, на что указывает положительный сдвиг потенциала коррозии (кривая 3 рис. 1), а также рост поляризационного сопротивления, рассчитанного по поляризационным кривым (таблица).

В эксперименте установлена четкая зависимость между длиной углеводородного радикала и коррозионно-электрохимическим поведением железа в 2 н. HCl. Установлено, что с ростом длины углеводородного радикала эффективность 2-алкилзамещенных бензимидазолов как кислотных ингибиторов коррозии повышается. Полученные результаты согласуются с повышением π -электронной плотности на атомах азота 1 и 3 с введением в кольцо имидазола электронодонорного заместителя $-CH_3$. Несмотря на то, что расчеты π -электронной плотности корректны лишь для 2-метилбензимидазола, очевидно, что с ростом длины углеводородного радикала происходит дальнейшее увеличение π -электронной плотности на атомах азота, а также на бензольном ядре, что и приводит к повышению ингибирующего эффекта изученных нами соединений. Большой вклад в повышение ингибирующего действия вносит также экранирующий эффект за счет увеличения длины алкильного радикала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Розенфельд И. Л. Ингибиторы коррозии. М.: Химия, 1977. 350 с.
2. Вагнер Е., Миллет Д. Синтез органических препаратов. Сб. 2. М.: Изд-во иностр. лит., 1949, 655 с.

3. *Иванский В. И.* Химия гетероциклических соединений. М.: Высшая школа, 1978. 559 с.
4. *Маррел Дж., Кеттл С., Теддер Дж.* Химическая связь. М.: Мир, 1980, с. 340.
5. *Де Филиппо Д.* Защита металлов, 1981, т. 17, № 6, с. 682.
6. *Ларькин Б. М., Розенфельд И. Л.* Защита металлов, 1981, т. 17, № 6, с. 692.
7. *Афанасьев А. С., Чанкова Е. Н., Тыр С. Г., Бурмистрова А. Н.* Унифицированная методика испытаний ингибиторов коррозии на защитное действие при травлении стали в неокислительных минеральных кислотах и на другие технически важные свойства. Днепропетровск: ДМетИ, 1978. 30 с.
8. *Томилов Н. Д., Жук П. П., Титов В. А., Веденеева М. А.* Лабораторные работы по коррозии и защите металлов. М.: Металлургия, 1971. 280 с.

Черниговский филиал
Киевского политехнического
института

Поступила в редакцию
30.VIII.1982
после доработки
29.XI.1982

УДК 620.193.01

Ткаченко В. Н.

МОДЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ¹

Контроль коррозии металлов, особенно в неоднородных средах и нестационарных условиях, является задачей, занимающей по степени важности ведущее место среди современных проблем теории и практики антикоррозионной защиты [1].

Исследования коррозионных процессов известными способами не всегда приводят к результатам, характеризующим действительную опасность, связанную с потерей практически важных свойств металлических сооружений [2]. Так, явления язвенной коррозии, имеющие место при функционировании коррозионных макропар, вряд ли можно обнаружить и тем более контролировать во времени с помощью весового или обычных способов электрохимического измерения скорости коррозии [3]. Работа коррозионных макропар, вызываемых неоднородностью сред, является решающим фактором коррозии реальных металлических сооружений. Постоянно меняющиеся физико-химические условия, в том числе управляемые, связанные, например, с дозировкой ингибитора, требуют постоянно контроля за коррозией и защитой от нее.

Ранее предлагалась аналоговая модель корродирующей поверхности [4], состоящая из множества электролитических ячеек, воспроизводящих определенный элементарный участок моделируемой поверхности с заданными физико-химическими свойствами окружающей среды.

Содержание способа. Представим корродирующую поверхность совокупностью электродов малого размера и разместим их в коррозионной среде в непосредственной близости от рассматриваемого сооружения.

¹ *Примечание редакции.* Описываемый в статье датчик может рассматриваться лишь как весьма грубое аналоговое устройство для ориентировочных модельных опытов. Объективность даваемой им информации может возрасти, если отрезки проволоки, обладающие весьма специфической структурой, заменить малоформатными образцами самого исследуемого металла, а их рабочие поверхности правильно ориентировать в направлении прокатки и разделять лишь очень тонкими прослойками изолятора.