

к существенным изменениям $E_{\text{по}}$. Общий вид концентрационных зависимостей был аналогичен описанному в [1–5] для обычных образцов.

Относительно небольшие $C_{\text{БН}}$ ($< 0,025$ М) не оказывали влияния на $P\%$. Это можно связать с энергетической неоднородностью пассивной пленки самой царапины, поскольку блокировка ингибитором наиболее электрофильных участков ее поверхности, вызывающая облагораживание $E_{\text{по}}$, не исключает расположения наиболее электрофильных из неблокированных участков поверхности также в зоне макродефекта. Поэтому снижения $P\%$ следует ожидать лишь по достижении определенной $C_{\text{ин}}$, "выравнивающей" энергетическую неоднородность пассивных пленок макродефекта и вне его. Действительно, с ростом $C_{\text{БН}}$ ($> 0,025$ М) независимо от метода нанесения царапины $P\%$ сначала падала от 75–80 до 20% при $C_{\text{БН}} = 0,075$ М, а затем вновь возрастала до 80% при $C_{\text{БН}} = 0,2$ М (рис. 2). Это подтверждает гипотезу о смене механизма ПО. Характерно, что возрастание $P\%$ до величины, фиксируемой в отсутствие ингибитора, происходило в диапазоне $C_{\text{БН}}$ от 0,1 до 0,125 М, т.е. там, где резкий рост ΔE с $C_{\text{ин}}$ сменяется участком независимости. Это позволяет полагать, что появление такого участка на кривых $\Delta E - C_{\text{ин}}$ обусловлено превышением $C_{\text{кр}}$, сменой механизма ПО с (2–3) на (4–3) и независимостью скорости замедленной стадии (4) от $C_{\text{ин}}$.

Таким образом, превышение $C_{\text{ин}}$ величины $C_{\text{кр}}$, характеризующейся дальнейшей независимостью ΔE от концентрации ингибирующей добавки, приводит к смене механизма ПО. При $C_{\text{ин}} > C_{\text{кр}}$ локальная анионная депассивация железа происходит за счет замещения ингибитора в поверхностном комплексе агрессивными анионами электролита, тогда как при $C_{\text{ин}} < C_{\text{кр}}$ последние вытесняют ответственные за пассивность металла частицы растворителя на участках поверхности, не заполненных ингибитором.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Szklarska-Smialowska Z. Pitting corrosion of metals NACE, Houston, Texas, 1986 432 p.
2. Кузнецов Ю.И., Олейник С.В. Защита металлов. 1983. Т 19. № 1 С. 92.
3. Vetter K.J., Strehblow H.H. Pitting corrosion in an early stage and its theoretical implications. NACE, Houston, Texas, 1974 240 p.
4. Кузнецов Ю.И., Валуев И.А. // Электрохимия. 1986. Т 22. № 1 С. 134.
5. Кузнецов Ю.И., Андреев Н.Н. / Защита металлов. 1992. Т 28. № 1 С. 96.
6. Кузнецов Ю.И. // Защита металлов. 1987 Т 23. № 5. С. 735.

Институт физической химии РАН

Поступила в редакцию
26.06.91

УДК 620 197.3

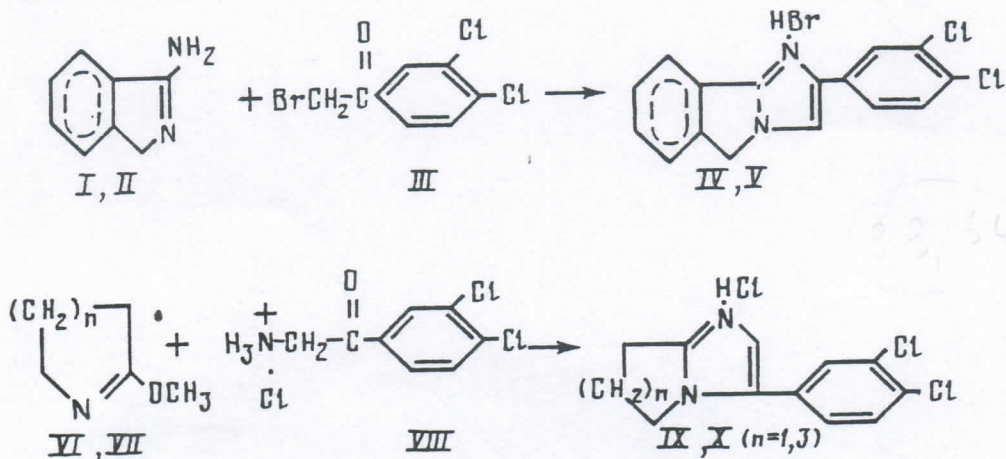
© 1992 г Грузнова С.В., Курмакова И.Н., Демченко А.М.,
Назаренко К.Г., Майборода Е.И

ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ИМИДАЗОЛСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В КИСЛЫХ СРЕДАХ

Азотсодержащие гетероциклические соединения, включающие имидазольный или бензимидазольный цикл с различными заместителями, ингибируют коррозию в кислых средах [1–4]

Проведен синтез и исследованы защитные свойства веществ, содержащих имидазольное кольцо, конденсированное с изоиндоллом, гидрированными пирролом и азепином.

Согласно схемам



были получены гидробромид 2-(3',4'-дихлорфенил)-5Н-имидазо (2,1-а) изоиндола (IV), гидробромид 2-(3',4'-дихлорфенил)-6,7-дигидро-5Н-пирроло (1,2-а) имидазола (V), гидрохлорид 3-(3,4-дихлорфенил)-6,7-дигидро-5-Н-пирроло (1,2-а) имидазола (IX) и гидрохлорид 3-(3',4'-дихлорфенил)-6,7,8,9-тетрагидро-5Н-имидазо (1,2-а)азепина (X) по методикам, аналогичным описанным в [5-7]. Состав и строение веществ доказаны на основании спектров ПМР, а данные элементного анализа соответствуют расчетным.

Коррозионные испытания проводили в герметичных эвдиометрах (время выдержки 6 ч, $t = 20^\circ$) по ГОСТ 17322-71 при тщательном удалении продуктов коррозии с поверхности образцов стали Ст45 цилиндрической формы ($\phi = 14$ мм, $h = 15$ мм) [8]. Коррозионной средой служил 10%-ный раствор соляной кислоты. Рассчитывали скорость коррозии K_m по потере массы образцов в г/(м² ч) и по объему выделившегося водорода K_{H_2} в см³/(см² ч), а также защитный эффект z_m , z_{H_2} . Статистическую обработку экспериментальных данных проводили для уровня значимости 0,8. Результаты испытаний считали удовлетворительными при показателе точности меньше 10%.

Электрохимические измерения проводили с помощью потенциостата П 5848. Использовали электрод цилиндрической формы из стали Ст45, впрыснутый в тефлон. Поляризационные кривые снимали в растворе соляной кислоты в интервале рН 0,5-2 от стационарного потенциала до 1 В, а затем от 1 В до 0 с шагом в 0,02 В. Значения потенциала приведены относительно хлоридсеребряного электрода. Обработывая графические данные методом наименьших квадратов, рассчитывали кинетические параметры катодного выделения водорода.

В солянокислых растворах все исследуемые вещества подвергаются гидролизу и, очевидно, их защитное действие связано с особенностями органических катионов, образующихся в результате диссоциации продуктов гидролиза.

Все исследованные вещества проявляют высокие защитные свойства.

Значения z_m и z_{H_2} хорошо согласуются, что, вероятно, свидетельствует о торможении процессов и наводороживания, и растворения металла.

Положение заместителя дихлорфенила у веществ, содержащих имидазольное кольцо, конденсированное с гидрированным пирролом (IX и V), практически не влияет на защитный эффект. Замена гидрированного пиррольного цикла на гидрированный азепин (IV и X) значительно повышает его. Эффект увеличивается и при замене гидрированного пиррола на изоиндо (V и IV), однако данные для одинаковых концентраций веществ не были получены в связи с малой растворимостью вещества IV. С точки зрения практики наиболее интересны системы, содержащие имидазольное кольцо, конденсированное с гидрированным азепином, хорошо растворяющиеся в кислых средах и обеспечивающие достаточно высокую защиту.

Скорость коррозии стали Ст45 в соляной кислоте

Вещество	Концентрация, г/л	K_m , г/(м ² ·ч)	z_m , %	$K_{H_2} \cdot 10^3$ см ³ /(см ² ч)	z_{H_2} , %
—	—	13,81	—	519,58	—
IV	0,01	2,49	81,97	56,58	85,71
IV	0,02	1,71	87,62	54,81	89,45
V	0,10	2,90	79,00	123,97	76,14
V	0,50	2,08	84,93	59,75	88,50
V	1,00	0,82	94,06	24,63	95,26
V	2,00	0,40	97,10	13,09	97,48
IX	0,50	1,88	86,42	49,27	90,52
IX	1,00	0,93	93,29	27,54	94,70
X	0,05	10,90	20,53	393,20	24,32
X	0,50	0,57	95,90	11,16	97,85
X	1,00	0,36	97,39	11,96	97,69
X	2,00	1,28	90,74	—	—

Кажущаяся энергия активации коррозии Ст45 в растворе соляной кислоты без добавки равна 8,85, с веществом X — 12,5 кДж/моль, но само по себе это не показатель (таблица)

При общем повышении потенциала коррозии примерно на 0,1 В (рисунок) все исследуемые вещества существенно тормозят оба парциальных процесса. Если для катодных кривых взять сечение $-0,6$ В, а для анодных $-0,4$, то формально степень торможения катодного z_k и анодного z_a процессов этими веществами составит

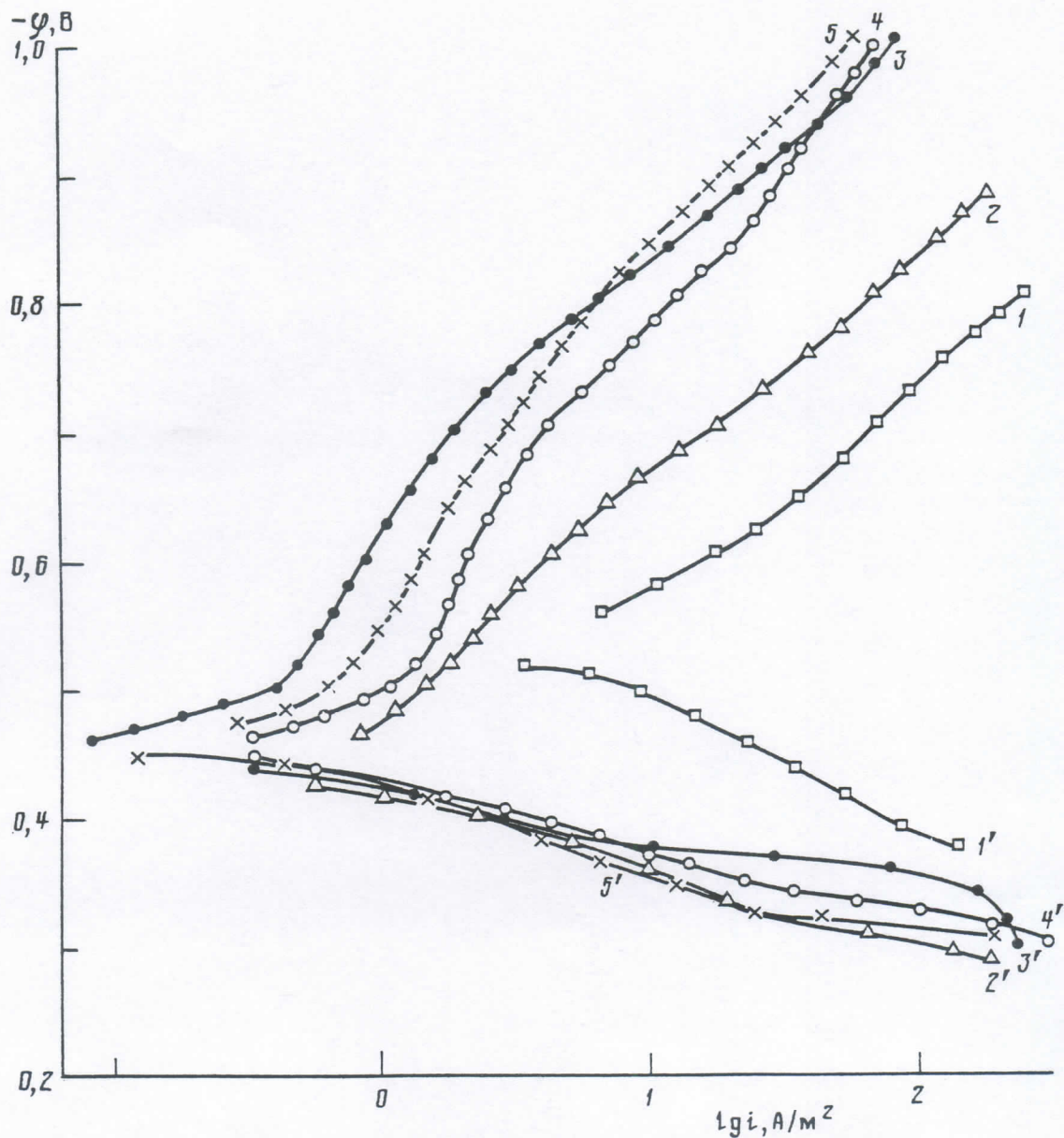
Вещество	Концентрация, г/л	z_k , %	z_a , %
IV	0,01	90,82	96,36
V	0,20	94,49	95,73
IX	0,20	86,13	94,51
X	0,20	72,97	96,67

Наиболее эффективными ингибиторами катодного процесса являются вещества IV и V, а анодного IV и X.

Кинетические параметры катодного выделения водорода в исходной кислоте и с добавками IX и X значительно лучше соответствуют рассчитанным для модели замедленного разряда, чем для замедленной рекомбинации. Для добавок IV и V соотношение противоположно, что скорее всего говорит о неоднозначности подобных расчетов

Характеристика	Фон	IV	V	IX	X	Рекомбинация	Разряд
$\partial \varphi_k / \partial \lg i_k$	0,15	0,08	0,06	0,12	0,15	0,06	0,12
$-\partial \lg i_k / \partial pH$	1,19	0,59	0,62	0,80	0,83	0,50	1,00
$-\partial \varphi_k / \partial pH$	0,13	0,03	0,06	0,11	0,15	0,06	0,12

Показано, что гидробромид 2-(3',4'-дихлорфенил)-5Н-имидазо (2,1-а) изоиндола, гидробромид 2-(3',4'-дихлорфенил)-6,7-дигидро-5Н-пирроло (1,2-а) имидазола, гидрохлорид 3-(3',4'-дихлорфенил)-6,7-дигидро-5Н-пирроло (1,2-а) имидазола и гидрохлорид 3-(3',4'-дихлорфенил)-6,7,8,9-тетрагидро-5Н-имидазо (1,2-а) азепина являются ингибиторами кислотной коррозии. Положение заместителя



Поляризационные кривые стали Ст45 в растворах HCl (pH 1) 1 – без ингибитора, 2, 3, 4, 5 – с добавками веществ X (0,2 г/л), V (0,2 г/л), IX (0,2 г/л), IV (0,01 г/л) соответственно

в соединении, содержащем имидазольное кольцо, конденсированное с гидрированным пирролом влияет на параметры катодного выделения водорода, но практически не сказывается на защитном эффекте

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Розенфельд И.Л. Ингибиторы коррозии. М. Химия, 1977. 350 с.
2. Решетников С.М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов. Л. Химия, 1986. 144 с.
3. Антропов Л.И., Макушин Е.М., Панасенко В.Ф. Ингибиторы коррозии металлов. Киев Техника, 1981. 181 с.
4. Яковлева М.А., Базезин С.А., Долинкин В.Н. // Ингибиторы коррозии металлов. М. МГПИ им. В.И. Ленина, 1976. С. 10.
5. Ковтуненко В.А., Демченко А.М. и др. // Укр. хим. журн. 1985. Т 51 № 6. С. 644.
6. Ковтуненко В.А., Демченко А.М. и др. // Укр. хим. журн. 1986. Т 52. № 6. С. 647
7. Демченко А.М., Синченко В.Г. и др. // Хим.-фармацевт. журн. 1987 Т 21. № 11 С.1335
8. Фокин М.Н., Жигалова К.А. Методы коррозионных испытаний металлов: М. Metallургия, 1986. 80 с.

Черниговский государственный педагогический институт им. Т.Г Шевченко

Поступила в редакцию 4.07.91