

основание рекомендовать его для противокоррозионной защиты низкоуглеродистой стали в концентрированных растворах соляной кислоты в интервале температур 20–90°.

ЛИТЕРАТУРА

1. Комаров В. И., Балезин С. А. Ингибиторы кислотной коррозии. Киев, 1965, с. 16.
2. Бесков С. Д., Балезин С. А. Уч. зап. МГПИ, 1947, т. 44, с. 3.
3. Афанасьев А. С., Брынца А. П., Герасютина Л. Н., Лысенко Г. Н. Укр. хим. ж., 1959, т. 25, с. 79.
4. Бурмистрова А. Н., Чанкова Е. Н., Афанасьев А. С., Белан С. П. Защита металлов, 1978, т. 14, с. 108.
5. Desai M. N., Desai M. B. J. Electrochem. Soc. India, 1981, v. 30, p. 345.
6. Кардашев Д. А., Кудимина В. А., Шумская Н. И. Эпоксидные смолы и техника безопасности при работе с ними. Машиностроение, 1964, с. 29.
7. Путилова И. Н., Балезин С. А., Баранник В. П. Ингибиторы коррозии металлов. М.: Химиздат, 1958, с. 24.
8. Попа З. А., Батраков В. В., Хо Нгок Ба. Ингибиторы кислотной коррозии. Киев, 1965, с. 13.
9. Афанасьев А. С. Защита металлов, 1968, т. 4, № 3, с. 344.

Днепропетровский
государственный университет

Поступила в редакцию
7. XII. 1982
после доработки
11. I. 1983

УДК 620.197.3

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

КОРРОЗИЯ СТАЛИ В КИСЛЫХ СРЕДАХ, ИНГИБИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫМИ БЕНЗИМИДАЗОЛА

В данной работе исследован ряд полиметиленбис-2,2-бензимидазолов с 2, 3, 4, 7 и 8 метиленовыми группами в молекуле в качестве ингибиторов кислотной коррозии стали Ст3 в соляной кислоте. Вещества синтезированы по методике [1].

Скорость коррозии определяли весовым методом в течение 20 ч при $t=25\pm0,1^\circ$ в неперемешиваемой аэрируемой 2 н. соляной кислоте с добавками полиметиленбис-2,2-бензимидазолов (ПМББИ) на образцах стали 50×30×4 мм. Защитные эффекты z при различных концентрациях исследуемых веществ представлены в табл. 1.

С увеличением n защитный эффект возрастает. При концентрации 6,5 mM ПМББИ с $n=7,8$ являются удовлетворительными ингибиторами [2]. В интервале 20–80° при $n=7,8$ с ростом температуры повышает-

Таблица 1
Зависимость Z ПМББИ (n — число метиленовых групп) от концентрации

n	$C, \text{мM}$	$z, \%$	n	$C, \text{мM}$	$z, \%$
2	1	70,5	4	1	78,8
	2	82,1		2	86,0
	5	83,4		5	87,2
	8,5	86,3		7,5	88,1
	10	89,3		7	88,4
3	1	79,8	8	1	89,7
	2	82,2		2	92,9
	5	83,5		5	93,9
	8	88,1		6,5	94,2

Таблица 2

Влияние 5 мМ ПМББИ на эффективную энергию активации коррозии и поляризационное сопротивление стали Ст3 в 2 н. соляной кислоте

<i>n</i>	<i>E</i> _{акт} , кДж/моль	<i>R_P</i> , Ом·см ²	<i>n</i>	<i>E</i> _{акт} , кДж/моль	<i>R_P</i> , Ом·см ²
фон	63,3	178	4	45,97	1500
2	58,11	1333	7	—	1600
3	54,16	1404	8	45,24	2439

Таблица 3

Характеристика катодного выделения водорода на стали Ст3

Характеристики	Эксперимент			Расчет	
	фон	<i>n</i> =2	<i>n</i> =3	замедленный разряд	замедленная рекомбинация
$-(\partial \lg i_{\text{к}} / \partial p\text{H})$	0,82	0,87	0,88	1,00	0,50
$-(\partial \varphi_{\text{k}} / \partial p\text{H})$	0,11	0,146	0,148	0,12	0,06
$\partial \eta / \partial p\text{H}$	0,05	0,086	0,088	0,06	0

ся, например, для 5 мМ ПМББИ с *n*=7 он составляет 91, 95, 96% при температуре 20, 40, 80° соответственно.

Эффективная энергия активации коррозионного процесса [3] (табл. 2) рассчитана для доверительного интервала $\mu=1,86$ при степени надежности $\alpha=0,95$ и числе измерений *m*=6.

Поляризационные кривые (0,33 мВ/с) снимали в трехэлектродной термостатированной ($25\pm0,1^\circ$) стеклянной ячейке. Рабочий электрод — торец цилиндра Ст3, впрессованного в тefлон, вспомогательный электрод — платина, электрод сравнения — насыщенный каломельный. Среда деаэрирована азотом.

На всех кривых (рисунок) имеются прямолинейные участки, по которым рассчитан наклон *b_k*. Для 5 мМ ПМББИ с *n*=2, 3, 4, 7, 8 *b_k* равен соответственно 0,110; 0,120; 0,144; 0,155; 0,215; 0,220.

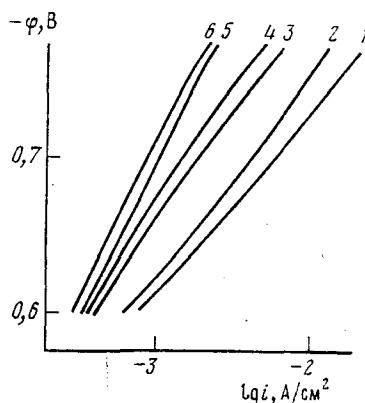
ПМББИ в отсутствие поляризации тормозят преимущественно аподный процесс [4].

Поляризационное сопротивление, найденное по рисунку, растет с увеличением *n*. На основании поляризационных кривых в растворах $x\text{HCl}+y\text{KCl}$ ($x+y=1$ н.) в интервале pH от 0 до 2 построены графики и рассчитаны значения $\partial \varphi_{\text{k}} / \partial p\text{H}$, $\partial \lg i_{\text{к}} / \partial p\text{H}$, $\partial \eta / \partial p\text{H}$ [5-6] для фоновых растворов и с добавкой 5 мМ ПМББИ (табл. 3).

Добавка 5 мМ ПМББИ (*n*=2, 3, 4), по-видимому, не меняет механизма катодного выделения водорода, согласующегося с теорией замедленного разряда.

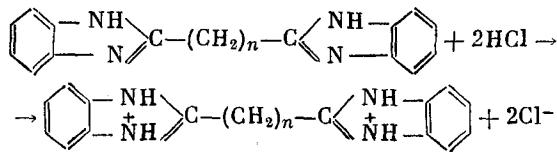
Для ПМББИ с *n*=7,8 при всех исследованных концентрациях наблюдается рост наклонов поляризационных кривых с уменьшением кислотности среды. Для 7,5 мМ ПМББИ с *n*=8 *b_k*=0,270; 0,290; 0,400 при pH, равном 0, 1, 2 соответственно. Можно предположить, что при *n*>4 ПМББИ изменяют механизм катодного выделения водорода.

На основании строения ПМББИ можно предположить, что они в рас-



Катодные поляризационные кривые электрода из стали Ст3 в 2 н. НС1 при 25°: 1 — фон, 2-6 — с добавками 5 мМ ПМББИ с *n*=2, 3, 4, 7, 8 соответственно

творах соляной кислоты подобно бензимидазолам образуют катионы [7]



Катионы ПМББИ образуют с анионами Cl^- промежуточные мостики, подобно [8], что приводит к увеличению адсорбции по сравнению с органическими катионами.

Из проведенной работы следует, что ПМББИ являются ингибиторами кислотной коррозии, эффективность их действия возрастает с увеличением числа метиленовых групп.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. США 3438937, – РжХим, 1970, 14С692П.
2. Афанасьев А. С., Чанкова Е. Н., Тыр С. Г., Бурмистрова А. Н. Унифицированная методика испытания ингибиторов коррозии на защитное действие при травлении стали в неокислительных минеральных кислотах и на другие технически важные свойства. Днепропетровск: ДМети, 1978, 30 с.
3. Томашов И. Д., Жук Н. П., Титов В. А., Веденеева М. А. Лабораторные работы по коррозии и защите металлов. М.: Металлургия, 1975. 280 с.
4. Титакова И. К., Мороз А. С., Федин И. М., Корсунская А. Л., Мискиджьян С. П. Коррозия и защита в нефтегазов. пром-сти, 1978, т. 9, № 1, с. 8.
5. Решетников С. М. Ингибирование кислотной коррозии металлов. Ижевск: Удмуртия, 1980. 128 с.
6. Решетников С. М. Защита металлов, 1978, т. 4, № 6, с. 712.
7. Шиппер Э., Дэй А. В кн.: Гетероциклические соединения/Под ред. Эльдерфильда Р. М. 1961, гл. 4, с. 161.
8. Вдовенко И. Д., Переходст Н. А., Лисогор А. И., Ковалевский В. И. Защита металлов, 1981, т. 17, № 6, с. 744.

Черниговский филиал
Киевского политехнического
института

Поступила в редакцию
29. VII. 1982
после доработки
15. XII. 1982

УДК 620.197.3

Исхаков А. К., Курбанов Ф. К.

ИНГИБИТОРЫ КИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ, ЭФФЕКТИВНЫЕ ПРИ ПОВЫШЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

Азотсодержащие ингибиторы кислотной коррозии углеродистых сталей сохраняют свои защитные свойства до температуры 100° [1], а максимум их коэффициента торможения коррозии находится при 60° [2]. Для защиты сталей от воздействия кислот при температуре выше 100° используют в качестве ингибиторов ацетиленовые соединения [3] или их смеси с другими веществами [4].

Показано [5], что в растворах соляной кислоты эффективным ингибитором до 110° является уксусный альдегид (УЛ). При большей температуре он малоэффективен (табл. 1).

В настоящей работе изучали влияние смесей УЛ с известными азотсодержащими ингибиторами на скорость коррозии и физико-механические свойства углеродистой стали в растворах соляной кислоты.

Коррозионные испытания проводили под давлением в автоклаве [6]. Скорость коррозии определяли по изменению массы цилиндрических образцов стали 20 ($l=50$, $d=6$ мм). Время испытаний составляло: в кислоте без ингибитора при 110° – 30 мин, при большей температуре – 10 мин; в остальных растворах – 1 ч при всех температурах.