

Очевидно, биполярные покрытия могут оказаться перспективными для защиты металлов в условиях различной аэрации и при наличии на металле выраженной гетерогенности поверхности. В таких случаях подобные покрытия должны обладать большим ресурсом защитного действия, чем обычные.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Эванс Ю. Ф. Коррозия и окисление металлов. М.: Машигиз, 1962, с. 499.
2. Мауне J. E. O. J. Oil Col. Chem. Assoc., 1949, t. 32, N 353, p. 489.
3. Зобов Е. В., Алачев В. П. Депонировано ВИПТИ № 435-74, Деп. от 27.II.74 г.
4. Зобов Е. В., Алачев В. П. Депонировано ВИПТИ, № 29-74, Деп. от 9.I.74 г.
5. Зобов Е. В., Алачев В. П., Мишина Э. В., Далипагич Г. В. Тез. докл. X науч.-техн. конференции Кишиневского политехн. ин-та им. С. Лазо. Кишинев: Штиинца, 1974 г., с. 207
6. Салько В. А., Зинсвич А. М., Серафимович В. Б., Михайловский Ю. Н. Защита металлов, 1982, т. 18, № 1, с. 35.
7. Соколова Е. М., Михайловский Ю. Н., Зубов П. И. Лакокрасочные материалы и их применение, 1973, № 1, с. 34.
8. Соколова Е. М., Михайловский Ю. Н. Защита металлов, 1974, т. 10, с. 582.
9. Ильина Э. Г., Ворсцкая Л. С. Лакокрасочные материалы и их применение, 1981, № 1, с. 36.
10. Феттер К. Электрохимическая кинетика. М.: Химия, 1967, с. 79.
11. Розенфельд Н. Т., Рубинштейн Ф. И. Антикоррозионные грунтовки и ингибированные лакокрасочные покрытия. М.: Химия, 1980, с. 12.
12. Зобов Е. В., Попов В. В. кн. Итоги научных исследований Кишиневского политехн. ин-та им. С. Лазо. Кишинев: Штиинца, 1973, с. 239.
13. Зобов Е. В. В кн. Химия координационных неорганических и органических соединений. Кишинев: Штиинца, 1978, с. 84.

Кишиневский политехнический институт

Поступила в редакцию  
27.XI.1981

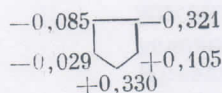
после доработки  
23.VI.1982

УДК 620.197.3

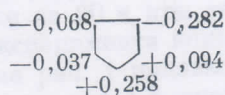
Всепний секретарь **ЗАГАЛЬНИЙ ВИДДІЛ** *Маковей Г. Л., Керись Л. Д., Курмакова И. Н.*

### ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЯ В КОЛЬЦЕ ИМИДАЗОЛА НА КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЖЕЛЕЗА

Ингибирующее действие органических веществ связывают с  $\pi$ -электронным взаимодействием молекул ингибитора с незавершенными  $d$ -орбиталями железа [1-5]. В данной работе сделана попытка провести корреляцию между  $\pi$ -электронной плотностью производных имидазола и коррозионно-электрохимическими параметрами, характеризующими влияние производных на коррозию железа в соляной кислоте. Исследованы имидазол, 1 ( $\alpha$ -ацетоксиг) этилимидазол, 1-ацетилимидазол. Известно, что гетероциклические соединения типа имидазола обладают ароматической структурой и для них характерно  $\pi$ -электронное взаимодействие, при котором имеет место частичный переход  $\pi$ -электронов на поверхность металла [6]. Для исследованных соединений рассчитали на ЭВМ  $\pi$ -электронную плотность. Для имидазола результаты удовлетворительно согласуются с данными [7]



Расчет



Данные [7]

Рис. 1.  $\pi$ -электронная плотность соединений на атоме азота-3 (1) и их влияние на коррозионно-электрохимическое поведение железа армо в 2 н. HCl при концентрации 2 г/л; 2 — скорость коррозии; 3 — эффективная энергия активации; 4 — потенциал коррозии. Температура 25°

Рис. 2. Кривые поляризации анодной (1'-4') и катодной (1-4) железа армо в деаэрированной 2 н. HCl без добавок, (1'-1) — и с добавками  $10^{-3}$  М: 2, 2' — имидазола; 3, 3' — 1-( $\alpha$ -ацетокси)этилимидазола; 4, 4' — 1-ацетилимидазола

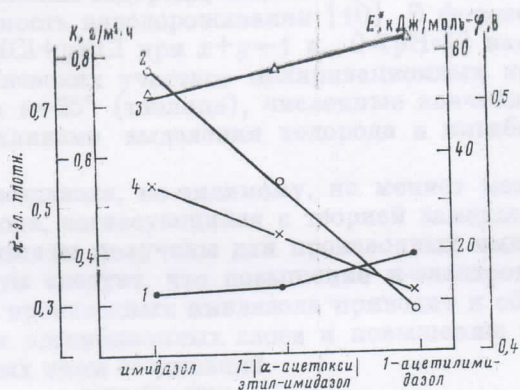


Рис. 1

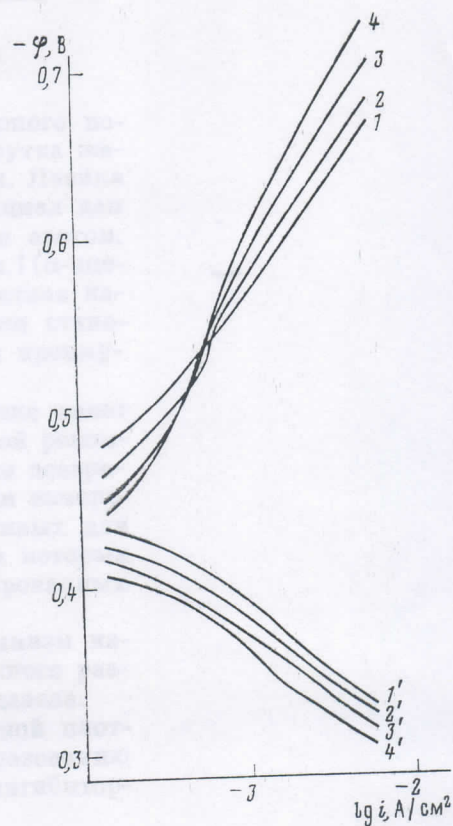


Рис. 2

К сожалению, в литературе часто приводятся данные, в которых сумма  $\pi$ -электронной плотности молекулы не равна нулю.

Для производных имидазола в литературе данных нет

По нашим расчетам,  $\pi$ -электронная плотность в ряду: имидазол-1-( $\alpha$ -ацетокси)этилимидазол-1-ацетилимидазол на атоме азота-3 повышается (рис. 1, кривая 1), а на атоме азота-1 понижается.

Заместители у атома азота-1, действуя как электронно-отталкивающие группы, увеличивают  $\pi$ -электронную плотность на атоме азота-3. Наличие относительно свободной электронной пары у этого азота и определяет его способность к  $\pi$ -взаимодействию со свободными  $d$ -орбиталями железа. При исследовании влияния этих гетероциклов на коррозионно-электрохимическое поведение железа в соляной кислоте измерены скорость коррозии, защитный эффект, эффективная энергия активации, сняты поляризационные кривые.

Скорость коррозии определяли весовым методом на образцах размером  $30 \times 50 \times 4$  мм за 20 ч при температуре 25° в 2 М HCl. Оптимальна [8] в условиях эксперимента концентрация имидазола и его производных 2 г/л. Кривая 2 на рис. 1 показывает, что с возрастанием  $\pi$ -электронной плотности на атоме азота-3, скорость коррозии уменьшается. Степень защиты составляет для имидазола 79,10%, 1-( $\alpha$ -ацетокси)этилимидазола — 86,50% 1-ацетилимидазола — 92,85%.

Эффективную энергию активации (рис. 1, кривая 3) определяли по изменению скорости коррозии в интервале температуры 20–80° за время 1 ч. Доверительный интервал  $\mu=1,8$  для степени надежности  $\alpha=0,95$  при числе опытов  $n=6$ . О природе стадии, определяющей скорость данного коррозионного процесса можно судить по тому, что при катодном выделении водорода, эффективная энергия активации составляет 37–88 кДж/моль [9]

### Характеристики катодного выделения водорода на железе армко

Характеристики	Экспериментальные данные		Расчет по теории	
	фон	фон + $2,5 \cdot 10^{-2}$ М имидазола	замедленного разряда	замедленной рекомбина- ции
$-\partial \lg i_x / \partial pH$	0,710	0,74	1	0,5
$-\partial \varphi_x / \partial pH$	0,110	0,12	0,12	0,06
$\partial \eta / \partial pH$	0,040	0,06	0,06	0

Поляризационные кривые (0,33 мВ/с) снимали от стационарного потенциала на потенциостате П-5848. Рабочий электрод — торец прутка железа армко впрессованного в тефлон. Вспомогательный — платина. Ячейка трехэлектродная термостатированная ( $\pm 0,1^\circ$ ) стеклянная. Потенциал дан по насыщенному каломельному электроду. Раствор деаэрирован азотом, температура  $25 \pm 0,1^\circ$  С. Из рис. 2 следует, что в ряду: имидазол, 1 ( $\alpha$ -ацетокси)этилимидазол, 1-ацетилимидазол наклоны тафелевских участков катодных и анодных кривых увеличиваются, а потенциал коррозии становится более положительным, т. е. в отсутствие поляризации они преимущественно тормозят процесс анодного растворения железа.

Для практического использования ингибиторов важное значение имеет механизм катодного выделения водорода, так как при замедленной рекомбинации существует опасность наводороживания [10]. В фоновом деаэрированном электролите  $xHCl + yKCl$  при  $x+y=1$  н.,  $0 \leq pH \leq 2$  нами измерены характеристики тафелевских участков поляризационных кривых для железного электрода при  $t=25^\circ$  (таблица), численные значения которых позволяют судить о механизме выделения водорода в ингибированных средах [11–12].

Добавка  $2,5 \cdot 10^{-2}$  М имидазола, по-видимому, не меняет механизм катодного выделения водорода, согласующийся с теорией замедленного разряда. Аналогичные результаты получены для производных имидазола.

Из проведенной работы следует, что повышение  $\pi$ -электронной плотности на атоме азота-3 у производных имидазола приводит к образованию на железе более прочных адсорбционных слоев и повышению ингибиторных свойств исследованных нами соединений.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Аллаберганов К. Д., Курбанов Ф. К., Кучкарев А. Б. Защита металлов 1980, т. 16, № 5, с. 620.
2. Токарев А. К., Горохов Е. В., Доля А. П., Прилепская А. Н., Агафонова Г. Н. Защита металлов, 1976, т. 12, № 5, с. 620.
3. Розенфельд И. Л., Кузнецов Ю. И., Кербелева И. Я., Брусникина В. Н., Бочкарев Б. В., Ляшенко А. А. Защита металлов, 1976, т. 12, № 5, с. 601.
4. Пономаренко В. И., Федоров Ю. В., Панфилова З. В., Сазонова В. А., Постнов В. И. Защита металлов, 1978, т. 14, № 5, с. 595.
5. Пономаренко В. И., Новачок Л. А., Федоров Ю. В. Защита металлов 1980, т. 16, № 5, с. 615.
6. Герович В. М., Казакович Р. И., Процкая Е. И., Дамаскин Б. Б. Электрохимия, 1979, т. 15, № 1, с. 110.
7. Ивацкий В. И. Химия гетероциклических соединений. М.: Высшая школа, 1978, 559 с.
8. Унифицированная методика испытаний ингибиторов коррозии на защитное действие при травлении стали в неокислительных минеральных кислотах и на другие технические важные свойства. / Под ред. Петровой Р. И. Днепропетровск ДМетИ, 1978, 30 с.
9. Томашов И. Д., Жук Н. П., Титов В. А., Веденеева М. А. Лабораторные работы по коррозии и защите металлов. М.: Металлургия, 1971, 280 с.
10. Решетников С. М. Ингибирование кислотной коррозии металлов. Ижевск: Удмуртия, 1980, 128 с.
11. Решетников С. М. Защита металлов 1978, т. 4, № 6, с. 712.
12. Решетников С. М., Круткина Т. Г., Макарова Л. Л., Ионов Л. Б. Защита металлов, 1981, т. 17 № 3, с. 343.

Черниговский филиал Киевского политехнического института

Поступила в редакцию  
20.VII.1981  
после доработки  
11.VIII.1982