

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕСКОЛЬКИХ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ АЛЮМИНИЯ В РАСТВОРАХ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ ТЕРМОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

К. ШЕХТЕР И. ЛИПОВЕЦ Н. ЛОХОНЯИ

Кафедра Неорганической Химии Будапештского Технического Университета

Поступило: 1 ноября 1974 г.

Представлено: д-р Й. Надь

Согласно нашим опытам определение степени защиты ингибиторов, препятствующих растворению алюминия в соляной кислоте на основе убыли веса металла не является надежным методом. Это объясняется тем, что — как известно [1] — скорость растворения изменяется во времени, что находится в связи с разрушением поверхностной окисной пленки. Мы попробовали получить объяснение о ходе растворения измерением в течение реакции происходящего изменения температуры. Миллус [2] следил за изменением температуры в случае сплавов алюминия путем регулярного отсчитывания ртутного термометра. В последние годы Шамс Эл Дин и его сотрудники опять применяют подобный термический измерительный метод [3, 4, 5, 6, 7].

В течении наших экспериментов были проведены измерения, похожие на метод Милиуса, но мы следили за температурой путем измерения изменения сопротивления термистора. В качестве реакционного сосуда служил цилиндрический стеклянный сосуд, помещенный в сосуд Дьюара. Между стенками стеклянного сосуда и сосуда Дьюара были помещены с целью улучшения теплоизоляции кольца из пластмассы «Hungacocell» и в качестве крышки применялась тоже эта пластмасса. Коррозионный раствор перемешивался мешалкой со скоростью 360 оборотов/мин. В раствор были помещены термистор, а также термометр с делениями 0,1°C. С помощью этого последнего был калиброван термистор. Как известно, зависимость сопротивления термистора от температуры выражается следующим уравнением:

$$R = R_0 e^{\frac{B}{T}}$$

где R_0 и B — константы, R — сопротивление термистора и T — абсолютная температура. Изображая результаты калибровки в системе координат $\lg R - \frac{1}{T}$ мы получили прямую, из которой определили значения R_0 и B . В течении наших экспериментов нами были использованы два термистора: типа 1Т—25 и 4Т—35 производства завода «Kőbányai Porcelángyár». На основе данных,

измеренных около 25°C, нами были рассчитаны следующие константы:

$$\begin{array}{lll} R_0 = 0,02895 & B = 3985 & (1T-25) \quad \text{и} \\ R_0 = 0,07410 & B = 3926 & (4T-35). \end{array}$$

Сопротивление термистора было измерено мостиком Уитстона типа УВ—1, производства «ЭКМ». В качестве источника тока был использован свинцовый аккумулятор с напряжением 6 в. С аккумулятора было дано на мостик Уитстона постоянное напряжение, установленное предвключенным сопротивлением. На место нуль-прибора был включен ЭПП производства «МАВ», с пределом измерения 10 мв. Мостик Уитстона был так установлен, что при 25°C ЭПП попал в нулевое положение. В течении измерения мы не изменяли сопротивление мостика, и таким образом отклонение ЭПП показало повышение температуры. Предельное отклонение ЭПП составляло 30°C и 35°C, соответственно.

Пробы из алюминиевой пластинки толщиной 0,5 мм* были полукругло согнуто положены в раствор соляной кислоты, так, что только одно ребро образца соприкасалось со дном сосуда. Перед экспериментами металлическая пластинка была промыта моющим средством, затем ополаскивалась водопроводной водой, потом дистиллированной водой, наконец этиловым спиртом и просушена на воздухе. Общий объем коррозионной среды во всех наших опытах был 100 мл, а ее температура перед помещением алюминиевой пластинки была $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Для приготовления растворов использовалась концентрированная соляная кислота фирмы «Reanal» качества «химически чистая».

Сперва мы изучили коррозионное действие раствора соляной кислоты без ингибитора. Повышение температуры в зависимости от времени показано на кривой «а» рисунка 1. Кривая состоит из двух участков. В первом периоде — который в дальнейшем будет назван инкубационным периодом — температура практически не изменялась или только очень медленно повышалась, что является результатом защитного действия поверхностной окисной пленки. В этом периоде металл практически не растворяется, поэтому ни выделение тепла, ни повышение температуры не наблюдается. Этот факт был нами доказан и взвешиванием. Во втором, активном периоде, в результате разрушения защитной пленки, ускоряется разрушение металла. В случае постоянной скорости растворения можно было ожидать линейное повышение температуры. Однако в этом периоде повышение температуры было немножко выше, чем это следует из линейной зависимости, поскольку скорость реакции увеличивалась с повышением температуры. Небольшая степень повышения скорости реакции разрешила принять второй период кривой также за прямую.

* Химический состав алюминия: 0,18% Si, 0,0006% Cu, 0,003% Mg, 0,013% Zn, 0,23% Fe.

Тангенс угла наклона: $\operatorname{tg} \alpha$ второго периода кривой, изображенной в системе координат температура-время, является пропорциональным скорости реакции активного периода, а отсеченный на оси времен отрезок (τ) означает длительность инкубационного периода.

Было исследовано влияние концентрации соляной кислоты на коррозию алюминия. В этих опытах поверхность алюминия была 20 см². Концентрация раствора соляной кислоты не изменила характер кривой температура-время. Значения тангенсов угла наклона и отсеченные на оси времен участки, рассчитанные на основе кривых, снятых в растворах соляной кислоты концентраций 8,89 вес.%, 14,70 вес.%, а также 19,17 вес.%, показаны в таблице 1.

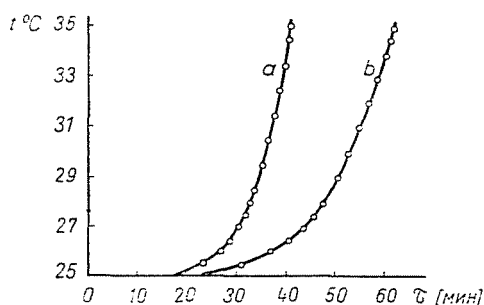


Рис. 1. Кривая температура — время растворения алюминия в растворах соляной кислоты концентрации 8,89 вес. % без ингибитора (а) и с ингибитором в 10^{-4} моль/литр «Robach» (б)

Как видно из этих данных, с увеличением концентрации соляной кислоты уменьшился инкубационный период (τ), а скорость реакции в активном периоде ($\operatorname{tg} \alpha$) увеличилась.

Таблица 1

Зависимость коррозии алюминия от концентрации соляной кислоты
(Поверхность пластинки 20 см²)

Концентрация соляной кислоты вес. %	τ мин	$\operatorname{tg} \alpha$ °C/мин
8,89	31,20	0,972
14,70	5,20	2,495
19,17	2,40	13,550

Кривые такого же характера получаются, если провести измерения с алюминиевыми пластинками различной поверхности. В таблице 2 даны значения точек пересечений с осью времен и тангенсов угла наклона, получен-

ные в случае кривых, снятых с алюминиевыми образцами различной поверхности. На основе данных таблицы видно, что в пределах ошибок экспериментов инкубационный период не изменялся с поверхностью пластинки, а скорость повышения температуры ($\text{tg } \alpha$) увеличивалась примерно линейно с поверхностью пластинки, что соответствует ожиданию.

Таблица 2

Зависимость растворения алюминия от поверхности пластинки в соляной кислоте концентрации 8,89 вес. %

Поверхность алюминиевой пластинки см ²	Отрезок, отсеченный на оси времени τ мин	$\text{tg } \alpha$ °С/мин
5,0	36,3	0,250
10,0	35,8	0,561
20,0	33,3	0,950

Нами была изучена коррозия алюминия в соляной кислоте при наличии нескольких ингибиторов. Во всех таких наших измерениях использовалась металлическая пластинка поверхностью 20 см². Форма кривых — как видно например на рисунке 1 «б» — не изменилась и в присутствии ингибитора.

Наиболее интересные результаты были нами получены при изучении ингибитора «Робаш» (2-меркапто-имидазолин). В этих экспериментах изменение температуры в зависимости от времени регистрировалось от 25 до 35°C. В растворах соляной кислоты 8,89 вес.%, 14,70 вес.% и 19,17 вес.% было исследовано коррозионное действие среды без ингибитора и с содержанием ингибитора 10^{-4} , $2 \cdot 10^{-4}$, $5 \cdot 10^{-4}$, 10^{-3} , $2 \cdot 10^{-3}$, $5 \cdot 10^{-3}$ и 10^{-2} моль/литр. Данные опытов представлены в таблицах 3, 4. и 5. При всех наших таких экспериментах нами было получено, что исследованное соединение увеличило инкубационный период и уменьшило тангенс угла наклона активного периода. Например на рисунке 1 видна кривая температура-время в случае раствора соляной кислоты концентрации 8,89 вес.% без ингибитора (а) и содержащей 10^{-4} моль/литр ингибитора (б). Степень защиты в активном периоде была нами рассчитана из следующей формулы:

$$z = \frac{\text{tg } \alpha_{\text{HCl}} - \text{tg } \alpha_{\text{инг}}}{\text{tg } \alpha_{\text{HCl}}} \cdot 100,$$

где Z — степень защиты, $\text{tg } \alpha_{\text{HCl}}$ и $\text{tg } \alpha_{\text{инг}}$ — тангенсы угла наклона коррозионного периода раствора без ингибитора и с ингибитором в единицах °С/мин.

Таблица 3

Растворение алюминия в соляной кислоте концентрации 8,89 вес. %
(Поверхность пластинки 20 см²)

Концентрация ингибитора «Робасф» с моль/литр	τ мин	$\text{tg } \alpha$ °С/мин	Степень защиты Z %
0	31,2	0,972	—
10 ⁻⁴	42,7	0,486	50,0
2 · 10 ⁻⁴	41,0	0,450	53,8
5 · 10 ⁻⁴	47,7	0,417	57,1
10 ⁻³	47,0	0,404	58,5
2 · 10 ⁻³	49,2	0,400	58,9
5 · 10 ⁻³	56,0	0,328	66,3
10 ⁻²	57,4	0,321	67,1

Таблица 4

Растворение алюминия в соляной кислоте концентрации 14,70 вес. %
(Поверхность пластинки 20 см²)

Концентрация ингибитора «Робасф» с моль/литр	τ мин	$\text{tg } \alpha$ °С/мин	Степень защиты Z %
0	5,2	2,495	—
10 ⁻⁴	14,0	1,062	57,4
2 · 10 ⁻⁴	10,1	1,000	59,8
5 · 10 ⁻⁴	15,6	1,018	59,1
10 ⁻³	17,9	1,016	59,3
2 · 10 ⁻³	18,8	0,958	61,5
5 · 10 ⁻³	20,7	0,903	63,8
10 ⁻²	21,8	0,925	62,9

На основе данных таблицы 3 были изображены значения τ и $\text{tg } \alpha$ в зависимости от логарифма концентрации ингибитора (рисунки 2 и 3). С повышением концентрации ингибитора удлинялся инкубационный период и уменьшалась скорость коррозии в активном периоде.

Нами исследовались и другие соединения с точки зрения ингибиторного действия. Эти эксперименты были проведены в растворе соляной кислоты 9,36 вес.%, и изменение температуры регистрировалось от 25 до 30°С.

Результаты наших экспериментов подробно представлены в таблице 6. Как видно из таблицы, α -нафтиламин при концентрации 10⁻³ моль/литр не

Таблица 5

Растворение алюминия в 19,17 вес. %-ной соляной кислоте
(Поверхность пластинки 20 см²)

Концентрация ингибитора «Робаш» с моль/литр	τ мин	$\text{tg } \alpha$ °С/мин	Степень защиты Z%
0	2,42	13,55	—
10^{-4}	4,14	6,51	52,0
$2 \cdot 10^{-4}$	4,03	6,14	54,8
$5 \cdot 10^{-4}$	4,47	4,44	67,3
10^{-3}	4,99	4,23	68,8
$2 \cdot 10^{-3}$	5,24	3,87	71,6
$5 \cdot 10^{-3}$	5,62	3,25	76,1
10^{-2}	5,58	3,17	76,8

проявляет ингибиторного действия. Более концентрированный раствор нами не был испробован из-за плохой растворимости этого соединения. Раствор диэтил-анилина концентрации 10^{-2} моль/литр еле оказывает ингиби-

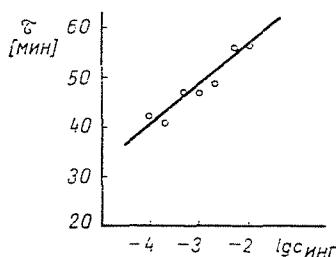


Рис. 2. Зависимость отсеченных на оси времен отрезков (τ мин) от логарифма концентрации ингибитора «Робаш» (с моль/литр) в 8,89 вес. %-ной соляной кислоте

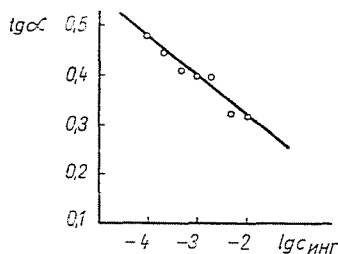


Рис. 3. Зависимость тангенса угла наклона коррозионного (активного) периода, $\text{tg } \alpha$ °С/мин, от логарифма концентрации ингибитора «Робаш» (с моль/литр) в 8,89 вес. %-ной соляной кислоте

Таблица 6

Растворение алюминия в присутствии нескольких ингибиторов в соляной кислоте
9,36 вес. %
(Поверхность пластинки 20 см²)

Название соединения	Концентрация соединения моль/литр	τ мин	$\text{tg } \alpha$ °С/мин	Степень защиты Z %
—	0	28,2	0,750	—
α -нафтиламин	10^{-3}	28,6	0,734	2,1
диэтил-анилин	10^{-2}	26,2	0,639	14,8
уротропин	10^{-4}	26,3	0,563	24,9
	10^{-3}	25,2	0,600	20,0
	$2 \cdot 10^{-3}$	25,6	0,590	21,3
	$5 \cdot 10^{-3}$	25,7	0,597	20,4
	10^{-2}	26,4	0,656	12,5
бромистый цетил-триметил-аммония	10^{-4}	30,4	0,719	4,1
	10^{-3}	42,3	0,704	6,1
	$5 \cdot 10^{-3}$	40,7	0,583	22,3
	10^{-2}	45,0	0,406	45,9
морин	10^{-4}	27,0	0,813	—

торное действие. Нами проводились эксперименты также с растворами, содержащими различное количество уротропина. Ингибиторное действие этого соединения было исследовано и другими авторами [8]. Результаты наших опытов с уротропином были довольно плохо воспроизводимы. В отличие от опубликованных в литературе результатов это соединение также не оказалось хорошим ингибитором. Бромистый цетил-триметил-аммония, подобно «Robach»-у, также удлиняет инкубационный период, однако его степень защиты оказалась меньшей. Добавка морина (3, 5, 7, 2', 4' — пентагидрокси-флавона) увеличивает скорость коррозии алюминия.

Авторы выражают благодарность заведующему Кафедрой, д-ру Йозеф Надь за оказанную им помощь.

Авторы выражают благодарность за химический анализ адъюнкту д-ру Марии Т. Вандорффи и техникам Магдолне Пинке и д-ру Ласлоу Редей.

Резюме

Авторами термометрическим методом исследовано растворение алюминия в растворах соляной кислоты без ингибитора и с ингибитором. Кривая температура-время растворения состоит из двух периодов. В первом периоде температура повышается очень медленно, а во втором периоде быстро. Некоторые из исследованных соединений («Robach» и бромистый цетил-триметил-аммония) увеличивали продолжительность первого периода

и уменьшали крутизну (тангенс угла наклона) второго периода, что является результатом их ингибиторного действия. Другие соединения (α — нафтиламин, диэтил-анилин и уротропин) проявили только очень слабое ингибиторное действие, они практически не влияли на инкубационный период, а одно соединение (морин) показало ускорительное действие.

Литература

1. ТÖDT, F.: Korrosion und Korrosionsschutz. Walter de Gruyter & Co, Berlin (1961).
2. MYLIUS, F.: Metallkunde, **14**, 223 (1922).
3. GOUDA, V. K.—KHEDR, M. G. A.—SHAMS EL DIN, A. M.: Corros. Sci. **7**, 221 (1967).
4. AZIZ, K.—SHAMS EL DIN, A. M.: Corros. Sci. **5**, 489 (1965).
5. SHAMS EL DIN, A. M.—KHEDR, M. G. A.: Metalloberfläche **25**, 200 (1971).
6. ABD EL KADER, J. M.—SHAMS EL DIN, A. M.: Corros. Sci. **10**, 551 (1970).
7. SALEH, R. M.—SHAMS EL DIN, A. M.: Corros. Sci. **12**, 689 (1972).
8. Алцыбеева, А. И.—Левин, С. З.: Ингибиторы коррозии металлов, стр. 28; — Издательство «Химия», Ленинградское отделение (1968).

д-р Клара Шехтер
д-р Иван Липовец
д-р Нандор Лохоняи } Н-1521 Budapest, Венгрия