

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Л. Г. ГИНДИН и И. Н. ПУТИЛОВА

**ОБ ИММУНИЗАТОРАХ МЕТАЛЛОВ ПО ОТНОШЕНИЮ  
К КОРРОЗИИ**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 28 VI 1952)

В поисках ингибиторов, способных затормозить коррозию металлов в углеводородных растворах, мы обнаружили ряд веществ, которые в течение сравнительно долгого времени препятствовали появлению даже малейших признаков коррозии. Замечательная способность этих веществ иногда в сотни тысяч раз удлинять индукционный период, предшествующий явному началу коррозии, коренным образом отличает их от обычных ингибиторов и пассиваторов и дает основание выделить их в особый класс иммунизаторов, т. е. веществ, придающих металлам своего рода временный иммунитет по отношению к действию определенных агрессивных начал. Как известно, ингибиторы только замедляют коррозионные процессы, но отнюдь не задерживают их наступления, а пассиваторы останавливают эти процессы на самых ранних стадиях, покрывая металл пленкой продуктов коррозии.

В качестве примера типичного иммунизатора может быть приведен антрахинон, предохраняющий медь от действия серы (1, 2). При погружении меди в бензолный раствор серы она спустя несколько десятков секунд покрывается заметным слоем сульфида. Однако, если к этому раствору добавить немного антрахинона, то поверхность меди остается в нем совершенно чистой и блестящей в течение сотен дней, что обусловлено удлинением индукционного периода реакции почти в миллион раз.

Как показали опыты, помимо антрахинона, имеется много других веществ, способных в той или иной степени иммунизировать медь. К таким веществам относятся, например, анилин, триэтаноламин, хинолин, бензиловый спирт, пирогаллол,  $\alpha$ -нафтиламин, фталевый ангидрид, фталимид и др. Иммунизирующая способность перечисленных веществ возрастала от первого к последнему с 50 мин. до 18 суток у фталимида и фталевого ангидрида.

Интересными иммунизаторами оказались окислившиеся непредельные углеводороды, например, окислившиеся на воздухе крекинг-бензины. Более чем вероятно, что активным началом в этих иммунизаторах являются перекиси. В пользу этого предположения говорит падение иммунизирующей способности таких углеводородов после их перегонки при которой, как известно, происходит частичное разрушение перекисных соединений. Это подтверждается также высокими иммунизирующими свойствами индивидуальных перекисей. Так, перекись бензоила и перекись тетралина, добавленные к бензолному раствору серы в количестве 0,1%, более чем на 100 суток задерживали образование сульфида меди.

В качестве другого примера защиты металла от коррозии посредством иммунизаторов можно привести защиту сталей от коррозии в керосине. Как показали наши опыты, при погружении образцов различных углеродистых сталей (марок 20, 45, ХВГ, 38ХА) в керосин, даже в такой хорошо очищенный сорт его, как Т-1, они уже на 7-е сутки начинают подвергаться коррозии, продуктами которой являются, главным образом, железные соли органических кислот.

Однако наступление коррозии сталей можно надолго предотвратить, если добавить в керосин очень небольшие количества (0,05—0,1%) некоторых органических веществ, содержащих в своей молекуле атомы серы, кислорода, азота или хлора. Среди этих веществ оказались такие, которые более чем на год полностью защищали стали от коррозии. В связи с тем, что в керосине Т-1 нетерпимы даже малейшие следы коррозии, применение иммунизаторов представляет собою радикальный метод борьбы с этим злом.

Следует, однако, заметить, что механизм действия иммунизаторов в описанных нами случаях был, повидимому, во многом различен. Антрахинон, окисленные углеводороды и т. п. иммунизируют медь благодаря тому, что, адсорбировавшись на ее поверхности, они создают своеобразный молекулярный барьер для атакующих частиц агрессора, т. е. молекул серы. Иммунизаторы сталей в керосине, вероятно, действуют так же, но наряду с этим они выполняют еще одну очень важную функцию, а именно, задерживают образование в окружающей среде агрессивных веществ, выполняя функцию антиоксидантов.

Общим для всех иммунизаторов, очевидно, является то, что они препятствуют началу реакции, затрудняя осуществление первого ее звена или же обрывая ее на этом звене, будь то реакция на поверхности или в объеме (гетерогенная или гомогенная).

Чтобы нагляднее отметить различие между действием иммунизаторов и обычных ингибиторов, рассмотрим кинетику иммунизации и ингибирования.

Как известно, роль ингибиторов заключается в том, что, будучи добавлены к агрессивному раствору, они замедляют скорость коррозии в нем того или иного металла. В качестве примера типичных ингибиторов можно привести уротропин, тиодигликоль, хинолин, тормозящие коррозию стали в

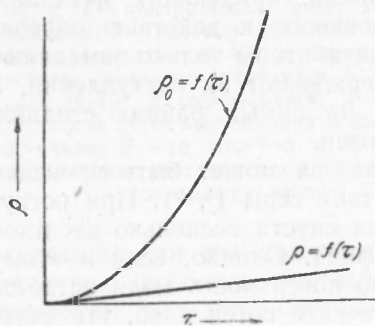


Рис. 1

соляной кислоте<sup>(3)</sup>. Эффект ингибирования, выраженный коэффициентом замедления (или торможения)  $\gamma = \rho_0/\rho$ , (где  $\rho_0$  и  $\rho$  — убыль в весе образцов металла после их пребывания в кислоте без ингибитора и с ингибитором), продолжается очень долго и, как это видно из рис. 1, где изображена зависимость  $\rho = f(\tau)$ , возрастает со временем. При этом характерно, что ингибитор, замедляя реакцию, не влияет на индукционный период, предшествующий ее явному началу. Об этом свидетельствуют хотя бы данные Виккерта, Бенерта и Пильца<sup>(4)</sup>, исследовавших кинетику растворения железа в ингибированной уротропином и обычной соляной кислоте в первые же секунды после их контакта друг с другом.

Совершенно иной характер носит кинетика защитного действия иммунизаторов. В качестве примера на рис. 2 приведены кривые  $\rho = f(\tau)$  для случая коррозии меди в бензолном растворе серы и в том же растворе с добавкой такого иммунизатора, как пирогаллол. Уже само сравнение кривых, изображенных на рис. 1 и 2, говорит о большом различии в кинетике обоих процессов. Иммунизатор задерживает наступление процесса, тогда как ингибитор только замедляет его скорость.

По этой причине защитное действие иммунизатора следует выражать не коэффициентом замедления  $\gamma$ , а коэффициентом иммунизации  $\delta = \tau_1/\tau_0$ , т. е. отношением времени  $\tau_1$ , предшествующего наступлению реакции в присутствии иммунизатора, ко времени  $\tau_0$  — обычному индукционному периоду этой реакции. Период же времени  $\tau_1 - \tau_0$  может быть назван периодом иммунизации.

Как следует из рис. 2, иммунизатор не только удлиняет период, предшествующий наступлению реакции, но и снижает скорость начавшейся реакции. Многие иммунизаторы наряду с иммунизирующим проявляют также ингибирующее действие, причем оба вида защитного действия легко могут быть в этих случаях разграничены и раздельно количественно охарактеризованы.

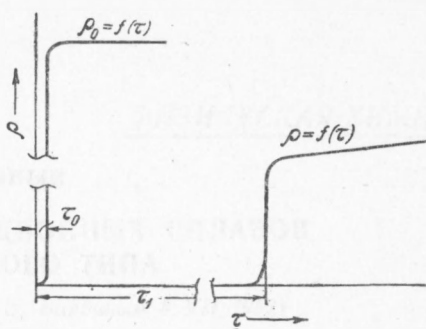


Рис. 2

Следует заметить, что в работах по химической кинетике под названием ингибиторов очень часто фигурируют вещества, которые удлиняют индукционный период реакций, но отнюдь не понижают их скорости после того, как они начались. Такие вещества, в большом числе описанные, например, в монографии Бейли<sup>(5)</sup>, правильнее было бы назвать, в соответствии с их функцией, именно иммунизаторами, а не ингибиторами. Так, иммунизаторами, по существу дела, является большинство антиоксидантов.

Дифференциация веществ, применяемых для защиты металлов от коррозии, на иммунизаторы, ингибиторы и пассиваторы не лишена практического значения, так как уже само название защитного вещества говорит о характере его действия и о достигаемом с его помощью эффекте.

Надо думать, что обнаруженные нами иммунизаторы не являются чем-то исключительным и что в дальнейшем будет выявлено много представителей этого класса защитных веществ.

Поступило  
16 VI 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Л. Г. Гиндин, Р. Х. Сильс, ДАН, **63**, № 6, 685 (1948). <sup>2</sup> Я. И. Френкель, Л. Г. Гиндин, ДАН, **64**, № 1, 91 (1949). <sup>3</sup> В. П. Баранник, И. Н. Путилова, Хим. пром., № 9, 266 (1948). <sup>4</sup> K. Wickert, E. Böhner, H. Pilz, Werkstoffe u. Korrosion, **1**, N. 3, 106 (1950). <sup>5</sup> К. Бейли. Торможение химических реакций, М.—Л., 1940.