

УДК 620.193

DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-2-67-75

*Л.С. Козлова¹, С.В. Сибилева¹, Д.В. Чесноков¹, А.Е. Кутырев¹***ИНГИБИТОРЫ КОРРОЗИИ (обзор)**

Рассмотрены наиболее часто применяемые ингибиторы и современные способы исследования механизма их действия, а также подходы к разработке новых ингибиторов. Обзор посвящен современным способам исследования влияния ингибиторов на протекание коррозионного процесса.

Представлены современные методы коррозионных исследований и их результаты для наиболее распространенных ингибиторов водных сред, атмосферной коррозии, пленочных ингибиторов, ингибиторов коррозии в присутствии сероводорода и агрессивных смесей концентрированных кислот. Результаты исследований защитного действия ингибиторов конструкционных материалов представлены по источникам за последние годы.

Ключевые слова: ингибиторы коррозии, защитное действие, атмосферная коррозия, эффективность ингибитора, пленкообразующие ингибиторы, ингибиторы травления.

The most commonly used inhibitors and modern methods of research of their action mechanism, as well as approaches to the development of new inhibitors are hereby considered. The review is devoted to the modern methods of inhibitors influence research on the mechanism of the corrosion process.

Modern methods of corrosion investigation and results obtained for the most spread inhibitors of water environment, atmosphere corrosion, film-forming inhibitors, inhibitors of corrosion in different environments such as hydrogen sulfide and aggressive environments of dense acids are presented. The results of investigation of protective action of the structural material inhibitors are presented on the base of references for the last years.

Keywords: corrosion inhibitor, protective action, atmosphere corrosion, inhibitor efficiency, film-forming inhibitors, inhibitors for acid solution.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation] E-mail: admin@viam.ru

Ежегодно около четверти всего произведенного в мире металла теряется в результате протекания коррозионных процессов [1]. Потери стали, обусловленные коррозией, составляют 30% от ее ежегодного производства [2]. В промышленно развитых странах потери от коррозии составляют около десятой части национального дохода, причем затраты на ремонт и замену аппаратуры и коммуникаций во много раз превышают стоимость конструкционного материала. Под угрозой аварийного разрушения по причине коррозии находится до 50% металлоконструкций российской химической отрасли [1–4]. Аварии в промышленности сопровождаются экономическими и экологическими последствиями, а в авиации отказ оборудования может привести к человеческим жертвам. Все материалы и конструкции, применяемые в авиации, защищают от коррозии, причем защита должна с высокой степенью надежности гарантировать их работоспособность во всеклиматических условиях эксплуатации.

В ближайшие 20 лет отечественный рынок гражданской и военной авиационной техники будет иметь большие перспективы развития. Изучение методов защиты, позволяющих продлить работоспособность приборов и оборудования при воздействии агрессивных компонентов окружающей среды, является актуальной задачей.

Для значительного замедления либо прекращения коррозии в промышленности широко применяют ингибиторы коррозии. Отличительной чертой этого метода является возможность при небольших капитальных затратах значительно затормозить процессы коррозионного разрушения и деградации механических свойств металлов и сплавов, тем самым замедляя разрушение оборудования.

Практика показывает, что для решения этой проблемы наиболее рационально использовать ингибиторы, поскольку их применение не требует принципиального изменения существующих технологических схем, позволяет защищать узлы и детали, находящиеся в эксплуатации длительное время, и наиболее выгодно с экономической точки зрения [5, 6].

Несмотря на то что по объему производства ингибиторы коррозии значительно уступают, например, лакокрасочным покрытиям или защитным составам на основе различных углеводов (масла, смазки и т. п.), именно ингибиторы, будучи включены в них в небольших количествах, во многих случаях обеспечивают высокую эффективность защиты в целом. Многие конверсионные составы – фосфатирующие, хромирующие, преобразователи ржавчины и другие – основаны на применении классических ингибиторов (фосфатов, хроматов, танинов) или содержат ин-

гибирующие добавки, что часто имеет место при окислении металлов. Пассивирующая обработка металлов, а также «наполнение» покрытий, почти всегда делается в водных растворах ингибиторов коррозии.

Активнее всего ингибиторы применяются при эксплуатации оборудования большой единичной мощности, контактирующего с ограниченными объемами агрессивных сред, введение ингибитора в которые может быть целесообразно и эффективно. Этим объясняется разнообразие и большое количество оборудования [7] для дополнительного введения ингибиторов коррозии и контроля их концентрации.

Ингибиторная защита от сероводородной и углекислотной коррозии актуальна как для сталей [8], так и для авиационных конструкционных материалов, например, на этапе хранения деталей [9] или при эксплуатации в агрессивных средах [10, 11].

Поскольку на эффективность этого вида защиты влияют многочисленные факторы, универсальных ингибиторов не существует [12]. Несмотря на имеющийся в настоящее время широкий ассортимент ингибиторов коррозии [13] идет постоянный поиск новых, более безопасных и эффективных веществ на основе природного сырья [14]. Перспективным и экономически выгодным представляется широкое применение в качестве ингибиторов смесей органических веществ, представляющих собой отходы химических производств.

Задачей исследования является обобщение информации о современных методах исследования защитных свойств и способах разработки ингибиторов.

Ингибиторами коррозии называют химические соединения, которые, присутствуя в коррозионной системе в достаточной концентрации, уменьшают скорость коррозии без значительного изменения концентрации любого коррозионного реагента [15]. Ингибиторами коррозии могут быть как соединения, так и композиции химических соединений, разработке и подбору которых в самых разных областях посвящено много работ [16].

Защитное действие ингибиторов коррозии количественно оценивают: коэффициентом торможения, степенью защиты Z , минимальной концентрацией ингибитора, обеспечивающей заданный уровень Z . В общем случае эффективность ингибирования сильно зависит от состава среды, природы металла и условий процесса (температура, давление). Для кинетической области протекания процесса в выражение коэффициента торможения входят адсорбционные и электрохимические характеристики, что определяет вид и способ исследования свойств ингибиторов.

Защитное действие ингибиторов обусловлено уменьшением площади активной поверхности металла вследствие адсорбции ингибитора или образования с ионами металла труднораствори-

мых соединений, образующих на поверхности пленку, которая существенно тоньше наносимых защитных покрытий. Ингибиторы коррозии также могут изменять энергию активации электродных реакций, лимитирующих сложный коррозионный процесс [17]. Многообразие видов и способов защитного действия ингибиторов обуславливают сложность их классификации.

Ингибиторы коррозии могут различаться по характеру и механизму своего действия, по химической природе типа сред, степени блокировки поверхности металла. По характеру защитного действия различают ингибиторы анодные, катодные, смешанные.

Классификация ингибиторов коррозии по механизму действия:

- пассивирующие ингибиторы;
- адсорбционные ингибиторы.

По химической природе ингибиторы делятся на неорганические, органические (включая консистентные смазки и ингибиторы травления) и летучие (парофазные).

Ингибиторы коррозии различают по типу среды:

- кислых коррозионных сред;
- сероводородной коррозии;
- нефтяных сред;
- нейтральных коррозионных сред;
- атмосферной коррозии.

В кислых средах чаще используются органические поверхностно-активные вещества (ПАВ), которые тормозят процесс за счет адсорбции. В общем случае защитное действие обусловлено блокированием части поверхности металла (θ) и изменением энергии активации (ΔA) на свободных участках. Изменение энергии активации может быть связано с изменением строения двойного слоя, т. е. величины потенциала, либо с блокированием наиболее активных центров поверхности корродирующего металла. По этим признакам ингибиторы классифицируются как блокировочные ($Z=0, \Delta A=0$), активационные ($\theta \approx 0, Z \neq 0, \Delta A \neq 0$) и смешанные ($\theta > Z, \Delta A \neq 0$).

Помимо этого действие ингибиторов обусловлено как их физико-химическими свойствами, так и видом коррозии и свойствами поверхности корродирующего металла, в частности – строением пленки коррозионных продуктов. Современные методики и оборудование позволяют исследовать как свойства классов и индивидуальных веществ, так и вклад пленки, образующейся на поверхности металла, с целью унифицировать критерии оценки защитной эффективности ингибиторов коррозии [18–20].

Катодные и анодные ингибиторы замедляют соответствующие электродные реакции, смешанные ингибиторы изменяют скорость обеих реакций.

Пассиваторы обычно представляют собой окислители, которые пассивируют поверхность металла и сдвигают коррозионный потенциал на несколько десятых вольт в положительную сто-

рону. Как правило, пассивирующие ингибиторы понижают скорость коррозии до очень малых значений, будучи в этом отношении более эффективными, чем большинство адсорбционных. Поэтому для некоторых сочетаний металлов и сред этот тип ингибиторов является наилучшим [21, 22].

Способны обеспечить пассивацию металла также ингибиторы коррозии, не обладающие окислительными свойствами, но образующие труднорастворимые комплексные соли с ионами растворяющегося металла. Именно этим объясняется защита меди и ее сплавов во многих средах органическими веществами класса азолов. В случае образования прочной связи органических ингибиторов коррозии с металлом, сопровождающейся гидрофобизацией его поверхности, пассивация металла может быть вызвана самой адсорбцией ингибитора коррозии.

В последние годы – во многом благодаря разработке эллипсометрического метода *in situ* изучения адсорбции различных химических соединений на свободной от оксидов поверхности металлов – удалось разработать ряд эффективных ингибиторов коррозии. Здесь имеются в виду не только химические соединения, но и различные композиции – так называемые комбинированные ингибиторы. Насколько лучше они могут адсорбироваться на свободной от оксида поверхности металла, а следовательно, и эффективней ее пассивировать показывают изотермы адсорбции.

Адсорбционные ингибиторы коррозии адсорбируются на поверхности защищаемого изделия, образуя пленку, и тормозят электрохимические реакции. Адсорбционными, такими как ингибиторы травления, как правило, являются ПАВ, а также органические соединения, которые весьма слабо воздействуют на коррозионный потенциал, сдвигая его в сторону больших или меньших значений, не более чем на несколько тысячных или сотых долей вольта.

Адсорбция ингибиторов коррозии и формирование на поверхности металла труднорастворимых слоев связаны с гидрофобностью поверхности и зарядом частиц, их способностью образовывать химические связи с металлом или продуктами его взаимодействия с компонентами агрессивной среды [23, 24]. Адсорбция органического ингибитора на поверхности защищаемого от коррозии металла считается обязательным условием первой стадии его защитного действия [15–27]. Адсорбционные процессы, осуществляющиеся на микроуровне, не всегда можно экспериментально увидеть в чистом виде, так как они осложняются параллельными электрохимическими и последующими химическими реакциями [25]. Таким образом, для изучения природы коррозионных процессов, протекающих на поверхности исследуемых электродов в присутствии ингибиторов, наиболее информативными могут быть электрохимические методы.

Процессы образования и разрушения защитного слоя могут быть рассмотрены с позиции современной молекулярной динамики и математически смоделированы [26].

Неорганические ингибиторы коррозии чаще всего применяются в основном в системах водородного снабжения. Их применение объясняется низкой себестоимостью и достаточно высокой защитной способностью в водных средах по отношению к стали и цветным металлам. К неорганическим относятся некоторые пассиваторы, катодные, анодные, пленкообразующие ингибиторы [27]. Окислительная способность ингибитора коррозии может придать ему высокие защитные свойства за счет облегчения пассивации металла, но реализация этих свойств сильно зависит от pH среды и наличия в ней агрессивных агентов (активаторов коррозии) – в первую очередь анионов Cl^- , Br^- , I^- , CNS^- , HS^- и низших органических кислот. К неорганическим ингибиторам коррозии относятся фосфаты, бихроматы, молибдаты, хроматы, нитриты, полифосфаты, силикаты. Ингибиторы этого вида помогают бороться с солеотложением и биообрастанием, но обладают рядом недостатков. При недостаточной или избыточной дозировке они способствуют локальной коррозии, некоторые из них токсичны, подвержены влиянию бактерий и эффективны только в присутствии кислорода, что, наряду с избирательностью ингибируемых материалов, вызывает трудности при их применении и использовании [12]. Более эффективно препятствуют коррозии смеси неорганических солей, а также комплексные или органические соли – например, хроматы циклогексил- или циклобутиламина. Современные исследования ведутся, как правило, в этом направлении [28, 29]. При исследовании коррозионных процессов с участием комплексонов принимается во внимание, как правило, изменение скорости коррозии исследуемых объектов, данные о которых получают различными способами, в том числе съемкой и анализом циклических вольтамперных кривых. По результатам экспериментальных данных [29] установлено, что противокоррозионная защита при использовании фосфонатных ингибиторов осуществляется преимущественно за счет торможения катодных реакций.

Органические ингибиторы коррозии являются, как правило, веществами смешанного действия: они замедляют и катодную, и анодную реакции коррозионного процесса.

Как правило, катионоактивные ингибиторы коррозии замедляют активное анодное растворение, т. е. эффективны в области электродных потенциалов, отрицательнее критического потенциала пассивации, или тормозят катодные реакции. Для предотвращения питтинговой коррозии более эффективны анионоактивные ингибиторы коррозии. Часто ионогенные ингибиторы коррозии используют в композиции с различными добавками

для более эффективной защиты металлов в широком диапазоне электродных потенциалов.

Атмосферная коррозия конструкционных материалов в нейтральных средах в отсутствие специфических деполаризаторов протекает с участием воды. При разработке малокомпонентных экологически безопасных консервационных материалов необходимо учитывать их способность затруднять формирование на защищаемой поверхности пленки влаги и препятствовать проникновению воды к корродирующему металлу. Наиболее распространенным типом реагентов, применяемых в том числе и для защиты оборудования от атмосферной коррозии, являются пленкообразующие ингибиторы [30]. Это могут быть консервационные покрытия либо защита от агрессивных факторов атмосферной коррозии, например, сернистого газа. В подавляющем большинстве случаев такие поверхностные образования носят не адсорбционный, а фазовый характер. Для определения защитной способности смеси ингибиторов исследуются: защитное действие, механизм коррозионного процесса, строение пленки, электрохимическое поведение металла в присутствии ингибитора.

Эффективность водно-восковых защитных составов исследована при помощи поляризационных и импедансных измерений [31]. Установлено, что исследованные ингибиторные составы, видимо, образуют полислои на поверхности стального электрода, обуславливающие эффективное торможение анодной реакции при слабом влиянии на кинетику катодной реакции, что согласуется с результатами поляризационных измерений.

В работе [32] установлено, что масляная пленка на поверхности металла не является сплошной, и ее наличие, как правило, меняет кинетику электродной реакции, но ее механизм остается без изменения. На основании изучения влагопроницаемости пленок различного состава предполагается, что их пористость снижается при образовании продуктов окисления ингибирующего продукта [33], однако полностью прекратить подачу воды к поверхности металла не удается.

В работе [24] на основании ранее полученных экспериментальных данных рассмотрена зависимость массопереноса воды через бинарные антикоррозионные материалы на основе неполярных растворителей и ПАВ от природы алкана и полифункциональной присадки. Предложена математическая модель переноса воды через пленку ингибитора. Установлен рост защитных свойств пленки с увеличением длины цепи входящего в состав композиции алкана и ростом молекулярной массы растворителя. Полученные экспериментальные данные могут служить теоретической основой при разработке малокомпонентных экологически безопасных антикоррозионных материалов. Причем второй компонент консервационного материала должен обладать универсальностью,

выполняя функции многочисленных добавок в традиционных защитных составах [24].

Со временем пленки на основе ПАВ разрушаются, для их эффективного действия необходимо повторное нанесение. Одним из путей решения этого вопроса является применение в качестве альтернативы ингибиторной защиты оборудования веществ, которые способны образовывать на поверхности металла достаточно крепкую и длительно сохраняющуюся пленку, от прочности которой и зависит защитный эффект. Известными пленкообразующими веществами являются олигомеры на основе метакриловой и акриловой кислот. Среди пленкообразующих веществ перспективными являются олигомеры винилового типа. В композиции с аллиловыми эфирами такие олигомеры образуют покрытия, которые характеризуются стойкостью к химическому и механическому разрушению [34]. Синтезированная и исследованная в работе [35] полимерная композиция на основе винилового олигомера после термообработки проявляет степень защиты 100% в отличие от применения известных поверхностно-активных ингибиторов коррозии, таких как «Инко-2НХИ», «Инко-С», «Инко-К», «Нафтохим-8», после применения которых максимальная степень защиты металла от коррозии составляет 78,2%. Покрытия такого типа можно использовать как альтернативу ингибиторной защите в условиях невозможности применения ингибиторов коррозии. Образцы металла, обработанные полимерной композицией, стойки к действию неполярных органических растворителей, к воде, растворам кислот, однако имеют незначительную ограниченную стойкость к действию щелочей [36].

Широко применяются ингибиторы и при защите оборудования, контактирующего с различными жидкими средами.

В качестве ингибиторов низкоуглеродистых сталей в кислой среде исследованы некоторые основания Шиффа [37] и вещества гомологического ряда пиримидинов [38]. При помощи квантово-химических расчетов, гравиметрических, импедансных и поляризационных измерений найдены эффективные концентрации данных веществ. Установлено, что их ингибирующее действие для сталей имеет смешанный характер, а адсорбция подчиняется закономерности изотермы Ленгмюра. Для исследованных по аналогичным технологиям в качестве ингибиторов углеродистых сталей производных оксидазола установлены схожие закономерности [39]. По результатам рентгенфотоелектронной спектроскопии для этих соединений установлена прямая зависимость ингибирующего эффекта от молекулярного строения исследованных веществ.

Химическое окисление алюминиевых сплавов связано с использованием ингибиторов коррозии в самой окисляющей ванне. Особый интерес представляют поиск и разработка ингиби-

торов для сплавов алюминия с целью сохранения его свойств при эксплуатации в агрессивных средах [40–42]. Ведутся попытки стабилизировать тонкую оксидную пленку, препятствующую дальнейшему окислению, формируя самовосстанавливающиеся покрытия на алюминиевых сплавах путем введения наноразмерных частиц цеолита, импрегнированного ингибиторами коррозии [43].

Эффективность использования растворов ингибиторов подтверждена и для более толстых покрытий, полученных на алюминиевых сплавах АМг5 и Д16 плазменно-электролитическим методом [44]. Однако более ценно то, что дополнительная гидрофобизация слоя оксида низкомолекулярным фторопластом (как и для магниевых сплавов) способна в 2–4 раза усилить защитное действие таких ингибированных покрытий [45].

Предпочтительнее использовать универсальные ингибиторы. Под универсальностью ингибиторов понимается их способность тормозить сразу несколько видов коррозионного воздействия или противодействовать негативному влиянию одновременно нескольких различных стимуляторов коррозии. Повышенная универсальность связана с использованием трехфазных ингибиторов коррозии, способных при любом способе введения в газофазную или жидкую среду распределяться в них для планируемого подавления общей коррозии металлоизделий. Предполагается, что оценка защитной эффективности ингибитора [46] помимо защитного эффекта и удовлетворения амортизационному защитному сроку службы должна включать интегральные показатели токсичности ингибиторов и их удельно-стоимостные показатели.

Исследования и разработка направлены на получение малокомпонентных ингибиторов, способных выступать в роли реагентов универсального действия. Побочное действие вводимой добавки определяется областью применения защищаемой детали или конструкции. Например, при их контакте с топливом и другими нефтепродуктами необходимо антимикробное действие, препятствующее сероводородной коррозии. При эксплуатации конструкции в жидкой среде добавке необходимо проявлять ингибирующее действие на абсорбцию электрохимически выделяемого водорода для снижения водородной хрупкости [47]. С учетом многообразия факторов, вызывающих коррозию, в том числе негативных биохимических процессов, при разработке и применении ингибиторов преимущество отдается реагентам, сочетающим в себе свойства ингибитора коррозии и бактерицида. Подобным комплексным действием характеризуются некоторые четвертичные аммониевые соединения, обладающие поверхностно-активными свойствами [48–50]. Защитное действие реагентов этого класса объясняют их адсорбцией на поверхности оборудования, причем ингибирующий эффект, как правило, усиливается, если ингибитор находится в растворе в

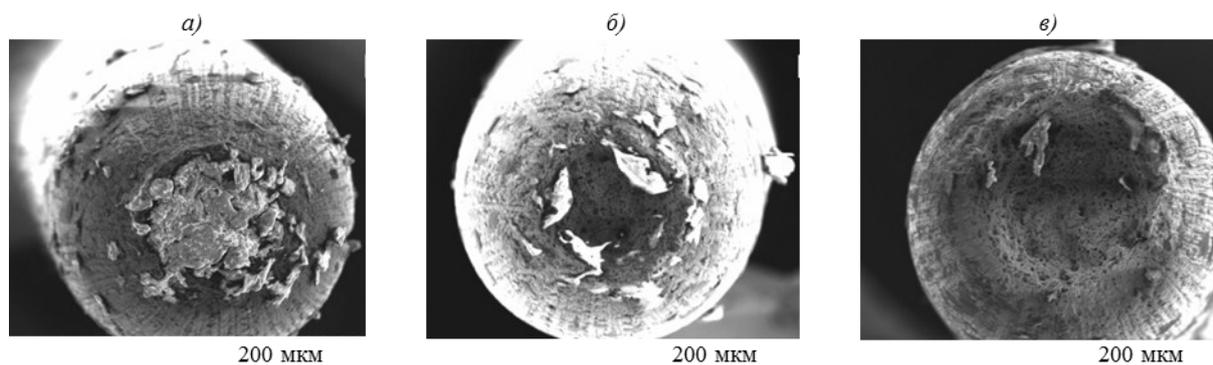
мицеллярном состоянии [51]. Перспективным представляется и комбинация ингибитора коррозии с гидрофобизирующими реагентами.

С целью моделирования процесса смешанной коррозии изучена кинетика реакции выделения водорода [52], проведено изучение границ области существования адсорбции.

На основе экспериментальных и научных литературных данных выявлены основные закономерности процесса растворения железа в области потенциалов, в которой в стационарном состоянии происходит незначительная адсорбция (активное состояние). Предложена модель, учитывающая механизм и кинетику адсорбционных начальных стадий электрохимической коррозии железа в активном состоянии в солевых растворах с участием сероводорода [53]. Полученные результаты позволяют объяснить механизм увеличения сероводородом скорости коррозии, что является важным при подборе наиболее эффективных ингибиторов, способных прочно соединиться с поверхностно-активными образованиями корродирующего металла в жестких условиях контакта с нефтепродуктами.

Применение импедансной спектроскопии при исследовании [18] системы Ст3 в модельной пластовой воде с различным содержанием сероводорода и углекислого газа в присутствии ингибиторов «ИНКОРГА3-21Т-А» и «ИНКОРГА3-21Т-Б» позволило определить адсорбционные характеристики, защитный эффект, значение вклада в него пленки продуктов коррозии и кинетику коррозионного процесса. При введении в коррозионную среду исследуемых ингибирующих составов диаметр полукругностей на диаграммах Найквиста возрастает, причем наиболее сильно в сероводородсодержащей и комбинированной средах. Это подтверждает более высокую эффективность расмотренных композиций серии «ИНКОРГА3» в присутствии H_2S , что и отмечено по результатам гравиметрических исследований. В модельной среде без добавок и при насыщении ее CO_2 увеличение полного сопротивления системы в присутствии «ИНКОРГА3-21Т-А» и «ИНКОРГА3-21Т-Б» выражено менее значительно. Анализ численных значений элементов эквивалентной схемы, полученных при обработке импедансных измерений, показывает, что в кислой среде наиболее сильное влияние ингибиторы оказывают на сопротивление переноса заряда в анодном процессе, что подтверждает данные электрохимических поляризационных измерений, согласно которым исследуемые добавки относятся к ингибиторам анодного действия.

Согласно исследованиям [14], морфолиновые ПАВ способны обеспечивать высокую степень защиты против сероводородной и смешанной (H_2S и CO_2) коррозии стали при малой дозировке реагента в агрессивной среде. Особенно следует выделить соединения «МПАВ-14» и «МПАВ-16», которые обладают защитным эффектом при кон-



Структура изломов стали при растяжении на воздухе до (а) и после выдержки в течение 24 ч в растворе 3%-ного NaCl+600 мг/л H₂S с добавкой 200 мг/л ингибиторов ФЛЭК-ИК 201 А (б) и ФЛЭК-ИК 201 Б (в)

центрации 10 мг/мл, характеризуются широким спектром антимикробного действия в отношении ряда грибов и бактерий, в том числе сульфатовосстанавливающих бактерий.

По результатам гравиметрических, поляризационных и механических испытаний установлено [54], что исследуемые ингибиторы серии «ФЛЭК» эффективно тормозят процесс коррозии не только в кислых, но и в средах с высоким содержанием H₂S (до 600 мг/л). Поляризационные измерения указывают на смешанный (катодно-анодный) тип действия исследуемых композиций. Методом оценки механической прочности стальных образцов при разрыве установлено, что ингибиторы серии «ФЛЭК» существенно снижают коэффициент потери прочности стали в высокоминерализованных хлоридных средах, содержащих H₂S (см. рисунок). Введение ингибиторов сохраняет пластичность стали, что проявляется в увеличении вязкой составляющей на микрофотографии сечения проволоки (см. рисунок, б, в). Причем, чем лучше ингибитор тормозит процесс коррозии и наводороживания, тем меньше диаметр шейки, образовавшейся после разрыва.

Ингибиторная защита применяется при эксплуатации оборудования в условиях воздействия кислых агрессивных сред. Используются ингибиторы и при травлении – например, для снятия с поверхности металла загрязнений, ржавчины и окалины без растворения основного металла. Если при травлении не применять никаких дополнительных добавок, уменьшающих коррозионное разрушение металла, то его потери могут составлять до 5%, что для многих изделий недопустимо.

Распространенные ингибиторы кислотной коррозии тормозят процесс разрушения металла благодаря увеличению поляризуемости анодного, катодного либо обоих электродных процессов.

Для цинка, железа, стали и алюминия в среде H₂SO₄ очень эффективны ингибиторы катионного типа (катапин К, КПИ-9, КПИ-1, КПИ-7). Для свинца, кадмия и олова катионные ингибиторы не используются. Причины, по которым данное соединение является хорошим ингибитором для

одного металла и плохим для другого, могут быть связаны также со специфическим электронным взаимодействием полярных групп с металлом (хемосорбцией).

Защитный эффект органических ингибиторов также зависит от их концентрации, температуры, природы соединений, степени адсорбции. Для эффективности ингибитора важны размер, ориентация, форма его молекулы и распределение электрического заряда в ней. Катодная поляризация в присутствии ингибиторов, которые лучше адсорбируются при потенциалах более отрицательных, чем потенциал нулевого заряда поверхности (потенциал, отвечающий минимальной адсорбции ионов), обеспечивает лучшую защиту по сравнению со случаями отдельного использования катодной защиты или ингибитора [17]. Для того чтобы вещество могло выполнять функцию ингибитора травления, оно должно иметь в общем случае одну или несколько полярных групп, посредством которых молекула могла бы присоединяться к поверхности металла. Обычно они представляют собой органические соединения, содержащие азот, серу или кислород в виде гидроксильного радикала [22, 55]. Анион травильной кислоты также принимает участие в формировании адсорбционной пленки или структуры так называемого двойного слоя. Это объясняет различие в ингибирующем действии одних и тех же соединений в растворах различных кислот.

Ингибитор коррозии сталей на основе отходов производства капролактама (модифицированное масло ПОД) исследован в 20%-ной соляной кислоте методом электрохимического импеданса. Показано, что на границах «раствор–сталь» и «раствор–воздух» происходит адсорбция ингибитора по Ленгмюру. Близость величин констант адсорбции и свободных энергий адсорбции позволяет сделать вывод, что адсорбция ингибитора на обеих границах имеет одну природу и в основном определяется физическим взаимодействием молекул ингибитора с молекулами компонентов раствора [56].

Многие ответственные детали из титановых сплавов в процессе эксплуатации подвергаются

воздействию значительных динамических и статических нагрузок, а также коррозионному и эрозионному разрушению. Состояние поверхностных слоев металла при его циклическом нагружении имеет принципиальное значение, так как именно в поверхностных слоях из-за их физической неравноценности с основным объемом металла происходят первые пластические деформации, приводящие к усталостным трещинам [57]. Лопатки турбин из указанных сплавов обладают повышенной чувствительностью к концентраторам напряжений. Образующиеся в процессе изготовления этих деталей дефекты недопустимы, поскольку вызывают возникновение интенсивных процессов разрушения [58]. Поэтому химическое полирование лопаток позволяет повысить сопротивление усталости титановых сплавов за счет снижения шероховатости поверхности.

Полирование титановых сплавов может применяться также в качестве подготовительной операции перед ионно-имплантационным модифицированием поверхности детали и нанесением защитных ионно-плазменных покрытий, например, в медицине. Из-за высокой химической стойкости титана обработка проводится в смесях активных кислот высоких концентраций, наличие ингибиторов в которых принципиально для снижения потерь металла. В качестве ингибиторов травления титана с целью выравнивания его поверхности хорошо зарекомендовали себя производные пирозолона – в частности, анальгин и подобные соединения [59, 60].

Влияние веществ похожего строения, а именно – фунгицидных препаратов в качестве ингибиторов коррозии алюминия в растворах соляной кислоты, исследовано гравиметрически и подтверждено термодинамическими расчетами [61]. Адсорбция препаратов на поверхности металла также подчиняется модели изотермы Ленгмюра.

Функциональные свойства ПАВ тесно связаны с их способностью к адсорбции на границе раздела фаз и определяются величиной минимального поверхностного натяжения и значениями концентрации мицеллообразования. Для нахождения новых ингибиторов кислотной коррозии у исследуемых в этом качестве веществ определяют их поверхностное натяжение, солюбилизующую способность и краевой угол смачивания обработанной их раствором поверхности. По сочетанию этих свойств делается предварительный вывод о том, будут ли вещества либо смеси на их основе эффективны в качестве ингибитора кислотной коррозии [62]. Предсказать длительность ингибиторной защиты, которую может обеспечить исследуемое вещество или их смесь, можно на основе адсорбционных данных, которые должны быть скорректированы натурными испытаниями.

К настоящему времени известны десятки индивидуальных веществ и смесей на их основе в качестве эффективных замедлителей коррозии, которые выявлены эмпирическим путем на основе прямых коррозионных испытаний.

Методы испытаний средств временной противокоррозионной защиты с целью определения их защитной способности в атмосферных условиях можно найти в ГОСТ 9.509–89 «Единая система защиты от коррозии и старения. Средства временной противокоррозионной защиты. Методы определения защитной способности».

За последние десятилетия достигнуты значительные успехи в создании новых смесевых ингибиторов коррозии, водные растворы которых можно использовать в качестве пассивирующих составов, а из них самих создать новые антикоррозионные пигменты для лакокрасочных покрытий, а также в развитии научно обоснованного подбора адсорбционных ингибиторов и понимании механизма их защитного действия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 7–17.
2. Левашова В.И., Антипова В.А. Разработка ингибиторов сероводородной коррозии нефтедобывающего оборудования //Нефтехимия. 2003. Т. 43. №1. С. 60–64.
3. Каблов Е.Н. Коррозия или жизнь //Наука и жизнь. 2012. №11. С. 17–21.
4. Каримова С.А. Коррозия – главный враг авиации //Наука и жизнь. 2007. №6. С. 63–65.
5. Кузнецов Ю.И., Вагапов Р.К., Гетманский М.Д. Возможности ингибирования коррозии оборудования трубопроводов в нефтегазовой промышленности //Коррозия: материалы, защита. 2007. №3. С. 9–13.
6. Вагапов Р.К. Об ингибиторной защите оборудования добывающих нефтяных скважин //Коррозия: материалы, защита. 2007. №10. С. 9–13.
7. Ходырев А.И., Мокшаев А.Н., Маняченко А.В., Ягодкин В.А., Ребров И.Ю. Анализ технологий ингибиторной защиты газопроводов сероводородсодержащего газа //Территория нефтегаз. 2010. №5. С. 32–37.
8. Уорф Р.А., Киченко А.Б. Оценка коррозионной активности сред Салымских нефтяных месторождений с точки зрения возможности вызывать сульфидное растрескивание промышленных трубопроводов и оборудования //Практика противокоррозионной защиты. 2012. №1 (63). С. 42–49.
9. Сиявянский В.С., Вальков В.Д., Калинин В.Д. Коррозия и защита алюминиевых сплавов. М.: Металлургия. 1986. 368 с.
10. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Медведев И.М., Панин С.В. Коррозионная агрессивность приморской атмосферы. Ч. 1. Факторы влияния (обзор) //Коррозия: материалы, защита. 2013. №12. С. 6–18.
11. Гончарова О.А., Александрова Т.В., Ивонин В.Н., Кузнецов Ю.И. Летучие ингибиторы атмосферной

- коррозии для защиты легких сплавов //Технология легких сплавов. 2012. №4. С. 110–114.
12. Сухотин А.М., Арчаков Ю.И. Коррозионная стойкость оборудования химических производств. Нефтеперерабатывающая промышленность: Справочное руководство. Л.: Химия. 1990. 400 с.
 13. Pandian B.R., Mathur G.S. Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media (review) //Materials Letters. 2008. V. 62. №1 (15). P. 113–116.
 14. Кнунянц И.Л., Зефиоров Н.С. Химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия. 1988. 639 с.
 15. Фролова Е.А., Кондаков Д.Ф., Орлова В.Т., Авдюшкина Л.И., Быков А.В., Данилов В.П. Разработка противогололедных реагентов на основе формиатов, ацетатов и нитратов щелочных и щелочноземельных металлов и аммония //Химическая технология. 2012. Т. 13. №5. С. 257–262.
 16. Антропов Л.И., Макушин Е.М., Панасенко В.Ф. Ингибиторы коррозии металлов. К.: Техніка. 1981. 183 с.
 17. Кашковский Р.В., Кузнецов Ю.И. Об оценке вкладов пленки продуктов коррозии и ингибитора в общий защитный эффект //Коррозия: материалы, защита. 2013. №3. С. 20–26.
 18. Есина М.Н., Цыганкова Л.Е., Плотникова С.В., Кудрявцева Н.М. Исследование эффективности ингибиторов коррозии серии «ИНКОРГАЗ» в модельной пластовой воде М1 //Вестник ТГУ. 2014. Т. 19. №1. С. 161–168.
 19. Вигдорович В.И., Стрельникова К.О. Критерии оценки защитной эффективности ингибиторов коррозии //Конденсированные среды и межфазные границы. 2011. Т. 13. №1. С. 24–28.
 20. Вяхирев Р.И., Шуршакова Г.С., Евсеева А.Б. Российская газовая энциклопедия. М.: Большая российская энциклопедия. 2004. 527 с.
 21. Улиг Г.Г., Ревы Р.У. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику: Пер. с англ. Л.: Химия. 1989. 456 с.
 22. Розенфельд И.Л. Ингибиторы коррозии. М.: Химия. 1977. 552 с.
 23. Андреев И.Н., Новосельский И.М., Хакимов М.Г. К кинетической теории пассивации анодно растворяющихся металлов. II. Стационарные поляризационные кривые в случае параллельного образования нескольких оксидов //Электрохимия. 1971. Т. 7. №7. С. 1004–1008.
 24. Межиковский С.М., Аринштейн А.Э., Дебердеев Р.Я. Олигомерное состояние вещества. М.: Наука. 2005. 252 с.
 25. Галямов И.И., Галимов М.Р., Андриянов О.П. Моделирование начальной стадии формирования защитного слоя ингибитора коррозии методом молекулярной динамики //Автоматизация, телемеханизация и связь в нефтяной промышленности. 2011. №9. С. 44–45.
 26. Энциклопедический словарь по металлургии. М.: Интермет Инжиниринг. 2000. 412 с.
 27. Понурко И.В., Костина З.Н., Крылова С.А. и др. Исследование возможности применения ингибитора «Ф» для защиты от коррозии и солеотложений оборудования нефтепродуктообеспечения //Актуальные проблемы современной науки, техники и образования. 2011. №1. С. 112–114.
 28. Стацок В.Н., Фогель Л.А., Айт С., Иманбаева А.Б. Электродные реакции на латунном и медном электродах в растворах ингибиторов коррозии на основе фосфоновых кислот //Вестник ТГУ. 2013. Т. 18. №5. С. 2325–2329.
 29. Вигдорович В.И., Шель Н.В., Князева Л.Г. и др. Защитная эффективность масляных композиций в условиях атмосферной коррозии углеродистой стали. Составы на основе отработавших масел //Практика противокоррозионной защиты. 2010. №4 (58). С. 15–26.
 30. Князева Л.Г., Кузнецова Е.Г., Прохоренков В.Д. и др. Экспресс-оценка защитных свойств водно-восковых составов «Герон» //Вестник Тамбовского университета. Сер. Естественные и технические науки. 2013. Т. 18. №5. С. 2299–2303.
 31. Вигдорович В.И., Дубинская Е.В., Осетров А.Ю., Зарапина И.В. Особенности электродных реакций на железе, углеродистой стали и меди под тонкими масляными пленками //Вестник ТГУ. 2013. Т. 18. №5. С. 2153–2159.
 32. Князева Л.Г., Кузнецова Е.Г., Остриков В.В. и др. Проницаемость поверхностных пленок, самоорганизующихся на твердых фазах //Наука в центральной России. 2014. №2 (8). С. 10–17.
 33. Беспалько Н.Е. Влагоперенос в бикомпонентных консервационных материалах на базе неполярных растворителей //Вестник ТГТУ. 2013. Т. 19. №4. С. 837–846.
 34. Дивоняк Ю.И., Светлицкий В.М., Иванкив О.А., Никозьят Ю.Б. Получение и испытание покрытий на основе олигомера винилового типа для защиты скважинного оборудования от коррозии //Техника и технология бурения. 2012. №10. С. 28–30.
 35. Салистый С.М., Миронович Л.М., Иващенко Е.Д. Полимеризация дивинил(бис-о-фталат)триэтиленгликоля //Журнал прикладной химии. 1999. Т. 72. №6. С. 1094–1096.
 36. Ishtiaque A., Rajendra P., Quraishi M.A. Thermodynamic, electrochemical and quantum chemical investigation of some Schiff bases as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solutions //Corrosion Science. 2010. V. 52. №3. P. 933–942.
 37. Yadav D.K., Maiti B., Quraishi M.A. Electrochemical and quantum chemical studies of 3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-ones as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solution //Corrosion Science. 2010. V. 52. №11. P. 3586–3598.
 38. Outirite M., Lagrenée M., Lebrini M. et al. AC impedance, X-ray photoelectron spectroscopy and density functional theory studies of 3,5-bis(n-pyridyl)-1,2,4-oxadiazoles as efficient corrosion inhibitors for carbon steel surface in hydrochloric acid solution //Electrochimica Acta. 2010. V. 55. №5. P. 1670–1681.
 39. Корнышева И.С., Волкова Е.Ф., Гончаренко Е.С., Мухина И.Ю. Перспективы применения магниевых и литейных алюминиевых сплавов //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 212–222.

40. Гриневич А.В., Луценко А.Н., Каримова С.А. Исследование остаточной усталостной долговечности алюминиевого сплава В95п.ч.-Т1 после экспозиции в различных условиях // Вопросы материаловедения. 2013. №2 (74). С. 118–122.
41. Хохлатова Л.Б., Колобнев Н.И., Антипов В.В. и др. Влияние коррозионной среды на скорость роста трещины усталости в алюминиевых сплавах // Труды ВИАМ. 2013. №3. Ст. 05 (viam-works.ru).
42. Синявский В.С. Новые направления в науке о коррозии // Технология легких сплавов. 2014. №1. С. 113–117.
43. Олейник С.В., Руднев В.С., Кузенков Ю.А. и др. Ингибиторы коррозии в ПЭО-покрытиях на алюминиевых сплавах // Коррозия: материалы, защита. 2013. №11. С. 35–39.
44. Козлов И.А., Каримова С.А. Коррозия магниевых сплавов и современные методы их защиты // Авиационные материалы и технологии. 2014. №2. С. 15–20.
45. Вигдорович В.И., Стрельникова К.О. Критерии оценки защитной эффективности ингибиторов коррозии // Конденсированные среды и межфазные границы. 2011. Т. 13. №1. С. 24–28.
46. Белоглазов Г.С., Белоглазов С.М. Защита от коррозии и наводороживания стали органическими ингибиторами: экспериментальные и квантово-химические исследования // Вестник Балтийского федерального университета им. И. Канта. 2013. № 1. С. 30–38.
47. Медведева М.Л. Коррозия и защита оборудования при переработке нефти и газа. М.: Нефть и газ. 2005. 312 с.
48. Левашова В.И., Никонорова Н.И. Синтез и исследование свойств четвертичных аммонийных солей на основе N,N'-тетраметилдиаминметана и 4-хлор-2-пентена // Нефтехимия. 2009. Т. 49. №3. С. 268–271.
49. Нафикова Е.В., Левашова В.И., Дехтярь Т.Ф. Синтез бактерицидов и ингибиторов сероводородной коррозии на основе диэтиламина, гидрохлоридов пиперилена и изопрена // Нефтехимия. 2011. Т. 51. №5. С. 397–400.
50. Кузнецов Ю.И., Фролова Л.В., Томина Е.В. О защите углеродистых сталей от сероводородной коррозии смесями летучих и контактных ингибиторов // Защита металлов. 2007. Т. 43. №2. С. 160–166.
51. Семихина Л.П., Перекупка А.Г., Семихин Д.В. Повышение эффективности ингибиторов коррозии // Нефтяное хозяйство. 2003. №1. С. 62–65.
52. Балыбин Д.В., Кузина О.Ю., Цыганкова Л.Е., Вигдорович В.И. Влияние М-нитрофенилбигуанидина на кинетику реакции выделения водорода на железе и его диффузию через стальную мембрану в кислых и хлоридных средах // Вестник ТГУ. 2013. Т. 18. №1. С. 375–380.
53. Быстрова О.Н. Математическое описание механизма коррозии железа в растворах с H₂S // Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т. 15. №9. С. 237–242.
54. Плотникова М.Д., Пантелеева М.И., Шеин А.Б. Антикоррозионная защита малоуглеродистой стали ингибиторами серии «ФЛЭК» // Вестник ТГУ. 2013. Т. 18. №5. С. 2309–2313.
55. Pandian Bothi Raja, Mathur Gopalakrishnan Sethuraman. Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media // Materials Letters. 2008. V. 62. №1. P. 113–116.
56. Остапенко Г.И., Глухов П.А., Бунев А.С. и др. Исследование продукта конденсации и аминирования циклогексанона как поверхностно-активного вещества на границе воздух солянокислый раствор // Вектор науки ТГУ. 2013. №1 (23). С. 64–67.
57. Проходцева Л.В., Филонова Е.В., Наприенко С.А., Моисеева Н.С. Исследование закономерностей развития процессов разрушения при циклическом нагружении сплава ВТ41 // Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 407–412.
58. Ерасов В.С., Нужный Г.А., Гриневич А.В., Терехин А.Л. Трещиностойкость авиационных материалов в процессе испытания на усталость // Труды ВИАМ. 2013. №10. Ст. 06 (viam-works.ru).
59. Способ химической обработки изделий из титана и его сплавов: пат. 2196848 Рос. Федерация; заявл. 30.04.1999; опубл. 20.01.2003.
60. Водный раствор для полирования титановых и циркониевых сплавов: пат. №916597 Рос. Федерация; заявл. 13.08.1980; опубл. 30.03.1982.
61. Obot I.B., Obi-Egbedi N.O., Umoren S.A. Antifungal drugs as corrosion inhibitors for aluminium in 0,1 M HCl // Corrosion Science. 2009. V. 51. №8. P. 1868–1875.
62. Щербань М.Г., Плотникова М.Д., Медведева Н.А., Котелев М.С. Исследование поверхностно-активных и функциональных свойств неионогенных ПАВ // Вестник Пермского университета. 2011. №3 (3). С. 66–76.