

Физико-химические аспекты ингибирования коррозии металлов в водных растворах

Ю.И.Кузнецов

*Институт физической химии Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский просп., 31, факс (095) 334–8590*

Проанализировано современное состояние исследований в области создания и совершенствования ингибиторов коррозии металлов в водных растворах. Обсуждены основные механизмы формирования ингибиторами защитных слоев на металлах. Рассмотрены пути создания смесевых ингибиторов коррозии, обладающих высокими защитными свойствами.

Библиография — 150 ссылок.

Оглавление

I. Введение	79
II. Ингибиторы-окислители	79
III. Адсорбционные ингибиторы	81
IV. Ингибиторы комплексообразующего типа	85
V. Полимерные ингибиторы	89

I. Введение

Метод противокоррозионной защиты металлов, основанный на использовании ингибиторов коррозии (далее — ингибиторов), т.е. химических соединений или композиций, «которые, присутствуя в системе в достаточной концентрации, уменьшают скорость коррозии металлов без значительного изменения концентрации любого коррозионного реагента», известен уже несколько веков.¹ Однако лишь в середине XX в. сложились научные представления о механизме действия ингибиторов, а затем появились и первые успехи в их направленном синтезе. Ингибиторы коррозии используют в многочисленных объектах — от систем водоснабжения и практически любых энергетических установок до защиты микроэлектроники и современной военной техники. Если учесть, что в промышленно-развитых странах ущерб от коррозии металлов превышает 5% национального продукта, то один из основных методов борьбы с ней — создание и применение ингибиторов — следует рассматривать как актуальную научно-техническую задачу.

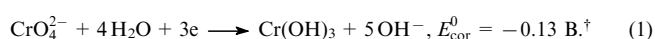
Действие ингибиторов всегда связано с изменением состояния защищаемой поверхности вследствие адсорбции или образования с катионами металла труднорастворимых соединений. Такие соединения уменьшают площадь активной поверхности металла и/или увеличивают энергию активации коррозии, которая в водной среде, как правило, имеет электрохимическую природу. Неудивительно, что первая классификация ингибиторов была основана на их способ-

ности замедлять катодные либо анодные (или и те, и другие) электрохимические реакции. Позднее ее дополнили группой ингибиторов, способных подавлять коррозию благодаря не замедлению, а ускорению катодных реакций.² В последнем случае основой действия ингибитора является его электрохимическое превращение — восстановление. В результате этого процесса на металле создаются условия для термодинамической устойчивости тонкой защитной пленки оксида, которая, в свою очередь, замедляет анодную реакцию. Современная классификация включает окислители, ингибиторы адсорбционного, комплексообразующего и полимерного типа.³ Такое разделение свидетельствует о разнообразии механизмов действия ингибиторов и о возможности использования достижений различных областей химии для защиты от коррозии.

В данном обзоре рассмотрены ингибиторы, используемые только в водных растворах. Применение ингибиторов в других системах имеет свои особенности, которые, с точки зрения химика, заслуживают отдельного обсуждения. Однако в основе действия ингибиторов почти всегда лежит их способность препятствовать коррозии металла, вызванной присутствием в системе воды, поэтому именно водорастворимые ингибиторы коррозии по праву занимают ведущее место.

II. Ингибиторы-окислители

Наиболее известными ингибиторами-окислителями, обладающими защитным действием по отношению ко многим металлам в широком диапазоне pH среды, являются соли хромовой кислоты. Важную роль в механизме их действия играет восстановление хромат-ионов, например по реакции



Ю.И.Кузнецов. Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией химических основ ингибирования коррозии ИФХ РАН. Телефон: (095)334–8590, e-mail: kuznetsov@ipc.rssi.ru
Область научных интересов: физическая химия, коррозия и защита металлов, электрохимия.

[†] Здесь и далее значения электродных потенциалов приведены относительно нормального водородного электрода.

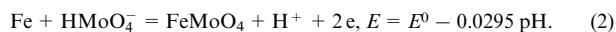
Судя по значениям ее стандартного потенциала и потенциала свободной коррозии железа в воде ($E_{\text{сog}} = -0.3 \div -0.4$ В), такая реакция может протекать даже в нейтральном водном растворе. Однако хромат восстанавливается лишь в начальный момент контакта металла с раствором, а после образования на его поверхности пленки из труднорастворимых гидроксидов хрома и железа реакция (1) практически прекращается² и устанавливается своеобразное равновесие между соединениями Cr^{3+} и адсорбированными хромат-ионами. Если по каким-либо причинам в пассивирующей пленке появляется дефект, хромат мигрирует в него, восстанавливается и «залечивает» пленку. Во многом благодаря этому, несмотря на строгие экологические ограничения, соли хромовой кислоты продолжают использоваться в конверсионных и лакокрасочных защитных покрытиях.^{4,5}

Естественно, что в кислых растворах, особенно на металлах, $E_{\text{сog}}$ которых отрицательней, чем $E_{\text{сog}}$ железа, например на алюминии, окислительная способность хроматов реализуется легче. Однако ускорение катодной реакции может и стимулировать коррозию, если окислитель не способен создать на поверхности металла условия для образования пассивной пленки. На действие окислителей существенно влияет pH раствора (особенно в случае алюминия из-за его амфотерности). При определенных стехиометрических соотношениях между компонентами, участвующими в электрохимических реакциях, создаются условия, при которых на поверхности алюминия образуются лишь чужеродные или смешанные оксидные слои, а другие продукты восстановления оксоанионов, способные разрыхлять структуру оксида, отсутствуют.⁶ Судя по изменению коэффициента торможения коррозии

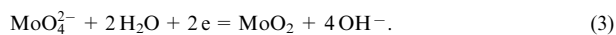
$$\gamma = \frac{K_0}{K_{\text{in}}}$$

(K_0 и K_{in} — скорости коррозии в фоновом растворе и в растворе с изучаемой добавкой), в области $2.0 < \text{pH} < 6.0$ хромат выступает как активатор коррозии (рис. 1), а его действие как ингибитора ярче проявляется в более кислых (или более щелочных) растворах.

Поиск менее экологически опасных ингибиторов, чем токсичные хроматы, давно стал важной проблемой. В качестве их заменителей чаще всего используют молибдаты, которые уступают хроматам по окислительным свойствам (см. рис. 1). Термодинамический расчет показал,⁷ что при потенциалах активного растворения железа молибдат в слабощелочных растворах (при $\text{pH} < 6.0$) образует труднорастворимую соль



Окислительные свойства молибдата в нейтральных растворах на стали не проявляются, и для эффективной защиты им ее поверхности необходимо присутствие другого окислителя.⁸ Черные пленки MoO_2 образуются при $\text{pH} < 5$, что указывает на восстановление молибдат-иона, а точнее изополимолибдатных соединений. Однако даже при $\text{pH} 3$ явления пассивации проявляются слабо. На металле с более отрицательным, чем у стали, потенциалом свободной коррозии окислительное действие молибдата может проявляться и в нейтральных, не говоря уже о слабощелочных, растворах. Так, по отношению к цинку защитные свойства молибдата максимальны в растворе с $\text{pH} 5.0$, но при $\text{pH} 7$ возможна реакция



Замедление коррозии происходит благодаря образованию на поверхности цинка тонкого слоя продукта восстановления молибдата.

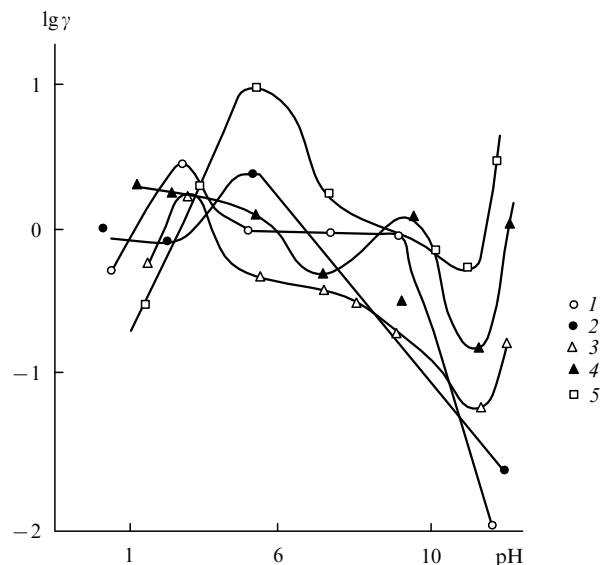


Рис. 1. Влияние pH раствора, содержащего 0.01 N SO_4^{2-} , 0.1 N Cl^- , 0.1 N F^- и добавки оксоанионов, на коэффициент торможения коррозии алюминия.⁶
Добавка: 1 — $0.1 \text{ N Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, 2 — 0.1 N MnO_4^- , 3 — 0.05 N VO_4^{3-} , 4 — 0.05 N WO_4^{2-} , 5 — $0.05 \text{ N MoO}_4^{2-}$.

В последние годы молибдаты привлекают внимание исследователей как соединения, способные предотвращать питтинговую коррозию различных сталей, в том числе и нержавеющей. Проводят даже параллели между действием молибдена как легирующей добавки к ферритным железо-хромистым сплавам и MoO_4^{2-} как ингибитора коррозии.^{9,10} Однако MoO_4^{2-} действует не как окислитель, а как ингибитор адсорбционного типа, поскольку зарождение и развитие питтинга происходит при потенциалах пассивной области, где действительно возможно окисление молибдена до MoO_4^{2-} .

Обсуждая действие молибдатов, вольфраматов и подобных им солей, нельзя игнорировать их способность образовывать гетерополисоединения.¹¹ Многие из таких соединений — более сильные окислители, чем молибдат, и их можно рассматривать как подходящие для защиты металлов в сильно агрессивных средах. Так, соли фосформолибденовой кислоты давно известны как ингибиторы коррозии в горячих рассолах, но лишь недавно выяснены некоторые особенности механизма их защитного действия.¹² Доказано, что в кислых рассолах (65% LiBr) фосформолибденовая кислота является эффективным ингибитором коррозии стали только при температурах выше 120°C . При ее введении в рассол ускоряется катодная реакция на стали, вызывая увеличение $E_{\text{сog}}$ на $0.1-0.15$ В. В слабощелочных рассолах ($\text{pH} 8.5$) эта кислота способна на порядок уменьшить скорость коррозии стали в широком интервале температур ($80-220^\circ\text{C}$). Влияние фосформолибденовой кислоты на эффективную энергию активации коррозии (ΔG_{ef}^*) зависит от pH раствора: при $\text{pH} 5.0$ значение ΔG_{ef}^* снижается, а при $\text{pH} 8.5$ оно повышается, что свидетельствует об изменении механизма, обусловленном распадом кислоты и внедрением ее фрагментов в оксидную пленку. Таким образом, механизм защиты стали не ограничивается повышением окислительной способности раствора при добавлении фосформолибденовой кислоты, в значительной мере он связан с изменением состава оксидных пленок, следствием которого является повышение их коррозионной стойкости.

Замедление коррозии металла в растворах кислот продуктами восстановления ингибитора типично и для менее сильных окислителей. Таков, согласно данным работы¹³, механизм защиты железа фениларсоновой кислотой.[‡]

Окислитель, при восстановлении которого не образуются оксиды (гидроксиды), тоже может быть эффективным ингибитором.[§] Примером могут служить органические нитро-соединения, которые и в нейтральных средах восстанавливаются с высокими скоростями. Так, при восстановлении аниона 3,5-динитробензойной кислоты плотность тока ($> 10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) значительно превышает плотность тока пассивации железа (i_p) в боратном буферном растворе.² Такой окислитель непосредственно не влияет на анодную реакцию растворения железа, однако он способен вследствие генерации гидроксил-анионов увеличить pH приэлектродного слоя, что способствует пассивации. Эффективность ингибиторов подобного типа (например, производных бензойной кислоты, фенола, нафтола и др.) была доказана в многочисленных исследованиях, обобщенных в монографии¹⁵.

Трабанелли¹⁶ справедливо отметил, что в результате восстановления органических ингибиторов в кислотах могут образовываться химические соединения, способные как защищать поверхность металла, так и стимулировать его растворение. Восстановление сульфоксидов, в результате которого образуются органические сульфиды — более эффективные ингибиторы, — типичный пример вторичного ингибирования.

III. Адсорбционные ингибиторы

При формировании защитного слоя ингибиторами адсорбционного типа адсорбция — не только первый, но и основной акт. Очевидно, что она может играть важную роль в механизме действия и других ингибиторов, но их взаимодействие с металлом не ограничивается только адсорбцией.

Кинетика коррозии металла зависит от многих факторов (локальных фазовых и химических равновесий, величины поверхностного натяжения и активностей компонентов в межфазных слоях), однако важнейшую роль в ней играют электрические и энергетические характеристики поверхности. Неудивительно, что влияя на адсорбцию компонента среды, способную сильно изменить эти характеристики, можно добиться замедления коррозии металла. Вместе с тем в подавляющем большинстве исследований коррозии использовали поликристаллическую поверхность металлов, на которой сложно уловить реконструирующее воздействие ингибитора на приповерхностный слой и электронную структуру адсорбента. Поэтому, признавая важность исследований таких эффектов,[¶] ограничимся рассмотрением «макро-эффектов» адсорбирующегося ингибитора, т.е. изменениям скорости электродных реакций и самой коррозии металла. При использовании ингибитора адсорбционного типа чрезвычайно важное значение имеют окислительно-восстановительные свойства компонентов среды и их адсорбционная активность.

‡ Однако коррозию титана эта кислота тормозит по другой причине — благодаря образованию с его катионами нерастворимых комплексных соединений.

§ Ссылка на защиту стали нитритом натрия оставляет место для дискуссии. Некоторые авторы приписывали его защитное действие в нейтральном растворе лишь адсорбции на металле аниона NO_2^- , связывая с окислительной способностью нитрита пассивацию только в кислых средах.² Однако уже доказано, что и в первом случае нельзя игнорировать окислительное действие нитрита на сталь вблизи потенциала свободной коррозии.¹⁴

¶ Попытка их обобщения была предпринята еще в работе¹⁷.

Процессы адсорбции и формирования на металле защитных слоев во многом зависят от зарядов поверхности и частиц ингибитора. Как правило, катион-активные ингибиторы замедляют катодные реакции и активное растворение металла. Для предотвращения локальной коррозии более эффективны анион-активные ингибиторы. Однако электростатическое взаимодействие ингибитора с поверхностью металла — не единственная движущая сила адсорбции. Определенный вклад в нее может вносить «выжимание» частиц ингибитора из межионного пространства¹⁸ и гидрофобное взаимодействие его неполярных фрагментов с водой.¹⁹ Вследствие донорно-акцепторного взаимодействия металла и ингибитора возможно образование более прочной хемосорбционной связи последнего с поверхностью.

При растворении металла из активного состояния, что чаще всего имеет место в кислотах, при не слишком малых степенях заполнения (θ) его поверхности можно выделить два основных вклада в коэффициент торможения коррозии, связанных с изменением ψ_1 -потенциала и блокированием поверхности,

$$\lg \gamma = \text{const} \cdot \Delta \psi_1 - \lg(1 - \theta). \quad (4)$$

Даже такой упрощенный подход, предложенный Антроповым еще в 1970-х годах,²⁰ оказался полезен при формировании представлений о действии ингибиторов. Однако он не дает ответа на важный вопрос: какова должна быть структура соединений, для того чтобы они были эффективными ингибиторами?

Чтобы установить связь между структурой и эффективностью действия ингибитора, необходимы другие подходы. Большинство адсорбционных ингибиторов — органические соединения, поэтому для выявления роли структуры ингибиторов многие исследователи использовали принцип линейного соотношения энергий (ЛСЭ).^{14, 21–25}

Григорьев и Экилик²¹ наиболее полно изучили этот вопрос применительно к кислотной коррозии, которая обычно протекает в области потенциалов активного растворения. Они показали, что если частицы ингибиторов невелики и при их адсорбции увеличивается энергия активации коррозии ($\Delta G^\ddagger$) вследствие перераспределения зарядов в двойном электрическом слое, то справедливо уравнение

$$\lg \gamma_R = \lg \gamma_H + \rho \sigma, \quad (5a)$$

где ρ — реакционный параметр, принятый за единицу для стандартной реакционной серии и зависящий от природы и условий протекания изучаемой реакции; σ — константа заместителя R, учитывающая его электронодонорное ($\sigma < 0$) или электроноакцепторное ($\sigma > 0$) в сравнении с водородом влияние на реакционный центр соединения. В общем случае, когда ингибиторы способны частично блокировать активные центры, уравнение (5a) приобретает вид

$$\lg \left(\frac{\gamma_R}{\gamma_H} \right) = \rho \sigma - \lg \left(\frac{\theta_R}{\theta_H} \right), \quad (5b)$$

где θ_H и θ_R — степень заполнения поверхности металла соответственно незамещенным и замещенным ингибиторами рассматриваемой реакционной серии. Подобные закономерности наблюдали многие авторы не только в кислых средах. Например, эффективность производных *N*-этанолбензилденимина в нейтральном растворе, содержащем сероводород, линейно возрастает с ростом электронодонорного эффекта заместителя R, учитываемого его σ^n -константой Вепстера (рис. 2).²⁴ В соответствии с уравнением (5b) влияние заместителя на защитное действие органического соединения сводится к повышению адсорбции ингибитора, вследствие этого величина $\Delta G^\ddagger$ может увеличиться, а площадь активной поверхности металла, подвергающегося кор-

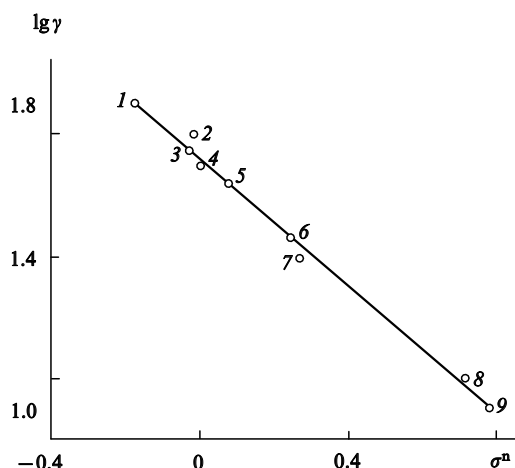


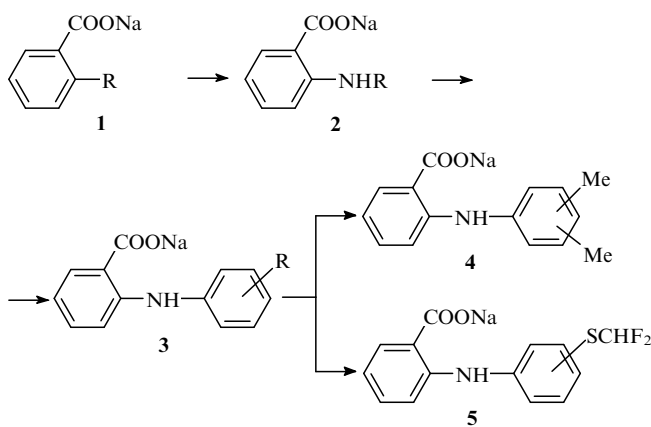
Рис. 2. Зависимость коэффициента торможения коррозии стали в водном растворе (0.5% NaCl, 0.25 г·л⁻¹ CH₃COOH, 0.4 г·л⁻¹ H₂S, pH 6.0) замещенными *N*-этанолбензильдениминами общей формулы HO(CH₂)₂N=CH-C₆H₄-R от константы Вепстера заместителей.²⁴

Заместитель: 1 — *p*-N(CH₃)₂; 2 — *m*-OH, *p*-OCH₃; 3 — *m*-OCH₃, *p*-OCH₃; 4 — H; 5 — *m*-OCH₃; 6 — *p*-Br; 7 — *p*-Cl; 8 — *m*-NO₂; 9 — *p*-NO₂. Концентрация ингибитора 0.004 моль·л⁻¹.

розии, сократиться. Например, если адсорбирующийся ингибитор является донором электронов, то с повышением электронной плотности на реакционном центре связь ингибитора с поверхностью упрочняется. Возможны и другие механизмы адсорбции ингибиторов (см., например, монографии^{14, 20}).

Рассмотренный выше подход применим и к описанию влияния органических соединений на плотность тока пассивации металлов, несмотря на то что в области активно-пассивного перехода поверхность может быть блокирована не столько за счет адсорбции ингибитора, сколько за счет образования оксида. Для кислот²¹ и для нейтральных сред¹⁴ получены как линейные, так и более сложные зависимости $\lg \gamma_p$ (здесь $\gamma_p = i_p^0/i_p$, i_p^0 и i_p — плотности тока в фоновом и ингибированном растворах соответственно) от σ -констант заместителя.

При изучении роли структуры органических анионов при пассивации железа в нейтральных растворах удалось найти¹⁴ новые эффективные ингибиторы адсорбционного типа. Соль бензойной кислоты (1)



затрудняет пассивацию, однако, вводя в бензольное кольцо различные заместители, обнаружили, что соли антралиновой кислоты (2) приобретают свойство облегчать ее. Среди *N*-замещенных антралилатов 2 натриевая соль фенилантра-

ниловой кислоты (ФАН) 3 выделяется своей пассивирующей способностью. Именно в водном растворе этого ингибитора коррозии впервые показана возможность пассивации железа без образования на его поверхности оксидной пленки.²⁶ Открытие данного явления, названного адсорбционной пассивацией,^{14, 27} стимулировало поиск новых, еще более эффективных пассиваторов, среди которых можно отметить соли мефенаминовой кислоты 4 (МЕФ) и изодиформанта 5.

Принцип линейного соотношения энергий успешно применен для описания ингибирования еще более сложного процесса локальной коррозии металла. Критерием эффективности ингибитора в этом случае служила величина смещения потенциала локальной депассивации электрода (или потенциала образования первого питтинга (E_{pit})) к более положительным значениям

$$\Delta E = E_{pit} - E_{pit}^{background}$$

Ее определяют по изменению потенциала во времени или по анодным поляризационным кривым. Во многих случаях наблюдали V-образную зависимость ΔE от σ -констант заместителя, т.е. величина ρ внутри реакционной серии меняла знак, что обусловлено сменой лимитирующей стадии процесса. Это характерно, например, для стабилизации *o*-арил-карбоксилатами пассивного состояния алюминиевого сплава Д16Т.³ При этом ветви электронодонорных и электроноакцепторных заместителей могут иметь различную чувствительность к природе агрессивного аниона,[†] pH и температуре раствора.

При существенном различии сольватационных эффектов для изучаемой и стандартной реакционных серий полезно наряду с σ -константой заместителя учесть его π - или f -константы гидрофобности, рассчитанные по коэффициентам распределения соединений в системе октанол – вода

$$P = \exp \frac{\Delta G_{o-w}}{RT},$$

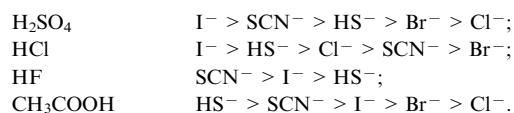
где ΔG_{o-w} — свободная энергия распределения соединения.²⁸ Этот подход, учитывающий одновременно электронные и гидрофобные свойства заместителя, сначала применили в биохимических исследованиях, однако он оказался плодотворным и для описания эффективных ингибиторов.

С помощью количественных методов прогнозирования показана ограниченность эффективности защиты металлов адсорбционными ингибиторами — индивидуальными химическими соединениями. Это связано с ужесточением требований к охране окружающей среды. Во многих системах лучшая защита осуществляется поверхностно-активными веществами (ПАВ), обладающими высокой гидрофобностью ($\lg P > 3$), т.е. веществами, плохо растворяющимися в воде, а потому экологически небезопасными.²⁹ В связи с этим все более актуальной становится разработка смеси ингибиторов из компонентов, способной усилить защиту металла эффективнее, чем любой из компонентов.

Большинство таких ингибиторов для кислотных сред создано на основе открытого еще в 1950-х годах эффекта перезарядки двойного электрического слоя некоторыми анионами. Сущность этого эффекта заключается в том, что, адсорбируясь на изначально положительно заряженной поверхности, анион придает ей некоторый отрицательный заряд. На такой поверхности могут адсорбироваться крупные органические катионы, обладающие значительным экранирующим действием, что улучшает защиту металла. Можно привести немало примеров успешного замедления коррозии данным методом в сложных системах. Шмитт с соавт.,³⁰ рассматривая синергизм и антагонизм действия

[†] В изученной системе³ депассивация может вызываться не только Cl⁻, но и другими анионами (I⁻, Br⁻, NCS⁻).

различных ингибиторов углекислотной коррозии сталей, нашел, что несмотря на присутствие на защищаемой поверхности карбонатных осадков, эффективность ингибирования во многом определяется кооперативной адсорбцией анионов и катионов алкиламмония. Согласно результатам работы³¹ активность анионов в смесевых ингибиторах с органическими катионами зависит от природы кислоты и уменьшается в следующих рядах:



Для оценки взаимного влияния компонентов смесевых ингибиторов обычно сопоставляют произведение их коэффициентов торможения коррозии ($\Pi\gamma_i$) с аналогичной величиной, измеренной в присутствии соответствующей смеси γ_{mix} . Если коэффициент взаимовлияния m компонентов

$$\kappa_m = \frac{\gamma_{\text{mix}}}{\Pi\gamma_i} \quad (6)$$

больше 1, то можно говорить об усилении, а если он меньше 1, — то об ослаблении их защитного действия.

Аналогичный критерий предложен в работе³² для анализа концентрационных зависимостей γ индивидуальных и смесевых ингибиторов. Так, при n последовательно вводимых одинаковых добавках индивидуального ингибитора Δc_i (при его исходном содержании, равном нулю) суммарный коэффициент влияния концентрации будет выражаться формулой

$$\kappa_c = \frac{\gamma_{\Sigma c}}{(\gamma_{\Delta c_i})^n}, \quad (7a)$$

где нижние индексы показывают, что измеренные величины отражают действие суммарной добавки ингибитора (Σc) либо только ее некоторой дозы (Δc_i). При часто встречающейся для адсорбционных ингибиторов степенной зависимости

$$\gamma = \gamma_0 c^\beta,$$

где γ_0 и β — константы, уравнение (7a) приобретает вид

$$\kappa_{\Sigma c} = \gamma_0^{1-n} n^\beta (\Delta c_i)^{\beta(1-n)}. \quad (7b)$$

Для m ингибиторов в смеси при переменной концентрации (c_i) одного из ингибиторов, обозначив $\gamma_{\Delta c_i}$ для смесового ингибитора через $\gamma_{\Delta c_i, \Sigma}$, можно записать³²

$$\kappa_m = \frac{\kappa_{\Sigma c} (\gamma_{\Delta c_i, \Sigma})^n}{\Pi\gamma_i}. \quad (8)$$

Авторы работ^{32,33}, проанализировав выведенное ими уравнение на примере ингибирования коррозии железа в 1 М растворе H_2SO_4 2-(2-пиридил)бензимидазолом, NaCl, NaF, NaSCN, их бинарными и тройными смесями пришли к выводу, что влияние хлорида на защитное действие азола превышает коэффициенты взаимовлияния для других исследованных комбинаций. Также было показано, что в случае замедления кислотной коррозии железа при оценке взаимовлияния компонентов смеси необходимо учитывать изменение не только кинетических уравнений парциальных электродных реакций, но и значения потенциала свободной коррозии. Игнорирование изменения E_{cor} может привести к ошибочным выводам о взаимном усилении действия компонентов смеси.

Случаи, когда присутствие некоторых катионов повышает защитное действие органических анионов, встречаются

значительно реже. Так, в слабощелочных растворах локальная депассивация железа сильнее замедляется фенилантраниловой кислотой, если этот ингибитор вводить совместно с гексаметилендиамином.³⁴ Такого рода синергизм защитного действия ингибиторов не универсален. При селективном растворении бинарных сплавов (45% Ni + 55% Zn, 70% Cu + 30% Zn, 90% Cd + 10% Zn, 97% Sn + 7% In) в слабощелочных растворах смесей катионоактивных органических соединений (акридина, замещенных солей пирилия, 2-аминобензимидазола) и галогенидов³⁵ наблюдали преимущественно антагонизм взаимовлияния компонентов ингибирующей смеси, обусловленный их конкурентной адсорбцией.

Для исследования совместного действия ингибиторов и поиска их более эффективных смесей также используют подход, основанный на принципе линейного соотношения энергий.^{36–38} Для смеси ингибиторов, относящихся к одной реакционной серии, при их постоянной суммарной концентрации

$$c_1 + c_2 + \dots + c_i = \text{const}$$

справедливо соотношение

$$\lg \gamma = a + \rho \sum_{i=1}^n N_i \sigma_i, \quad (9)$$

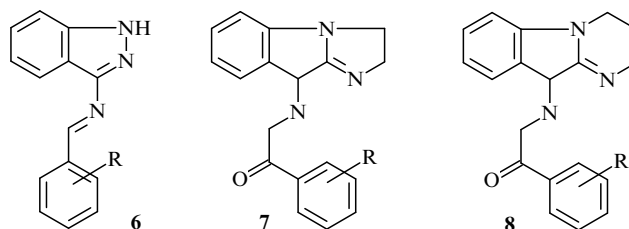
где a — постоянная величина, N_i — мольная доля i -го соединения в смеси (т.е. $\sum N_i = 1$). Если присутствующие в растворе ингибиторы, относящиеся к m различным реакционным сериям, обозначить левым нижним индексом 1, 2, ..., m , то для случая отсутствия взаимного влияния ингибиторов (т.е. для идеальной системы) можно записать

$$\lg_m \gamma_c = \sum_{i=1}^m a + \rho \sum_{i=1}^n (1 N_i \cdot 1 \sigma_i) + \dots + m \rho \sum_{i=1}^n (m N_i \cdot m \sigma_i). \quad (10)$$

В аналогичном уравнении для реальных коррозионных систем первое слагаемое и коэффициенты не соответствуют таковым в уравнении (10). С учетом этого авторы работы³⁸ предположили, что при неизменной концентрации компонентов, т.е. при $N = \text{const}$, величины ρ , разные для исследуемых реакционных серий, становятся одинаковыми для смесей этих соединений. Тогда справедливо уравнение

$$\lg_m \gamma_{\text{mix}} = m a_{\text{mix}} + m \rho \left[\sum_{i=1}^n (1 N_i \cdot 1 \sigma_i) + \dots + \sum_{i=1}^n (m N_i \cdot m \sigma_i) \right]. \quad (11)$$

Действительно, уравнение (11) хорошо соблюдается для смесей производных азометина **6**, имидазобензимидазола **7** и пиримидобензимидазола **8**



в растворе 1 М H_2SO_4 + 0.25 М NaCl при различных температурах и разном числе компонентов m . Оказалось, что и концентрация смесового ингибитора тех же реакционных серий (γ_{mix}), обеспечивающая заданный коэффициент торможения коррозии, может быть найдена с помощью σ -констант заместителя при учете мольной доли каждого компонента смеси

$$\lg_{\text{mix}} c = a + \rho \sum N_i \sigma_i. \quad (12)$$

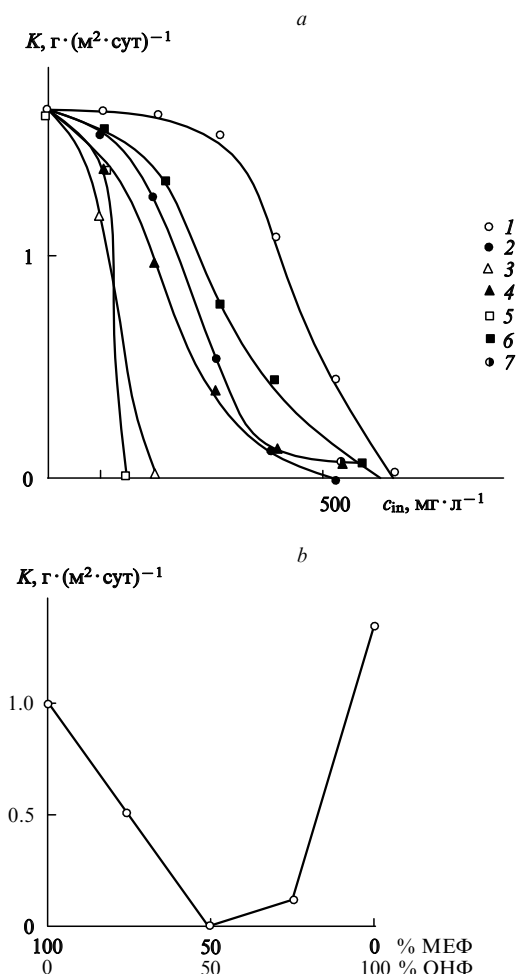


Рис. 3. Зависимость скорости коррозии стали Ст.3 в воде, содержащей $30 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1} \text{ NaCl}$ и $70 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, от концентрации ингибитора (а) и от соотношения компонентов в смеси ОНФ и МЕФ при $c_{\text{ин}} 200 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ (б).³⁹

Ингибитор: 1 — ФАН, 2 — ОНФ, 3 — *N*-метилантралилат натрия (МАН), 4 — МЕФ в смеси с ОНФ (1 : 1), 5 — МЕФ, 6 — МАН, 7 — ФАН.

Чтобы оптимизировать состав ингибиторных смесей, необходимо установить все причины отклонения их действия от «аддитивности». Для этого требуются дополнительные исследования и в первую очередь совместной адсорбции компонентов смесей на поверхности металлов. В связи с этим заслуживают внимания эффекты взаимного усиления ингибирующего действия и адсорбции органических анионов.

Так, в экспериментах по защите стали от коррозии смесями солей оксинафтойной кислоты (ОНФ) с замещенными антралилатами наблюдали³⁹ синергизм действия ингибиторов, но лишь при высокой гидрофобности аниона ароматической аминокислоты, например в смеси с анионами МЕФ (рис. 3). Эллипсометрические исследования показали, что синергизм вызван способностью одного из анионов (при его низкой концентрации) инициировать адсорбцию другого. При этом свободная энергия адсорбции ΔG_a° возрастает, т.е. связь ингибитора с окисленной поверхностью железа усиливается. Еще ярче такой эффект выражен для смеси ФАН и олеата натрия, но в этом случае в объеме раствора образуется аддукт, взаимодействие которого с поверхностью носит хемосорбционный характер, а ΔG_a° достигает $40 \pm 4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ (см.⁴⁰), что более чем в 2 раза превышает $\Delta G_a^\circ = 16.8 \pm 0.3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ для ФАН.

Для оценки возможных взаимодействий при совместной адсорбции ингибиторов широко используют концепцию жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО).^{14, 31, 41–46} Основное внимание в ней уделено природе реакционных центров, а не заместителя. Поверхность самих металлов, прежде всего d-металлов, является относительно «мягким» реагентом, но при окислении она приобретает свойства «жестких» реагентов, по крайней мере при образовании Fe_2O_3 , Al_2O_3 , MgO . В первом случае прочной адсорбции можно ожидать от соединений с легко поляризуемым (мягким) реакционным центром, во втором случае адсорбция определяется преимущественно электростатическим (т.е. жестким) взаимодействием адсорбата с поверхностью.

В работах по исследованию коррозии оценка жестких и мягких свойств реагентов стала возможной благодаря успешному применению уравнения реакционной способности нуклеофилов¹⁴

$$S = \alpha \lg MR + \beta N + \gamma \pi, \quad (13a)$$

где S — кинетическая характеристика процесса, отражающая относительное изменение энергии активации при варьировании природы нуклеофила, α , β , γ — коэффициенты, MR — мольная рефракция реакционного центра нуклеофила,[‡] N — его относительная основность

$$N = pK_a + 1.74.$$

Величина π характеризует гидрофобность атома или группы атомов по сравнению с атомом водорода, вычисленную через коэффициенты распределения,

$$\pi = \lg P_{\text{C}_6\text{H}_5\text{R}} - \lg P_{\text{C}_6\text{H}_5}.$$

Влияние основности нуклеофилов на их реакционную способность слабое, поэтому можно ограничиться лишь двумя характеристиками — мольной рефракцией и гидрофобностью

$$S = \alpha \lg MR + \beta + \gamma \pi, \quad (13b)$$

что, конечно, упростило проверку уравнения и трактовку на его основе механизмов сложных гетерогенных реакций, таких как коррозия, анодное растворение металла и т.п. Например, с ростом поляризуемости галогенидов в ряду $\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ следует ожидать увеличения в адсорбированном комплексе степени переноса заряда, облегчающего ковалентное связывание и блокировку поверхности электрода. Если учесть усиление в той же последовательности гидрофобности анионов, то становится ясно, почему не только Cl^- и Br^- , но даже в большей степени I^- , адсорбируясь из кислых растворов на поверхность железа, замедляет его растворение. Характерно, что в кислотах наибольший защитный эффект проявляют органические катионы в композиции именно с мягкими основаниями I^- и CNS^- . Жесткое основание F^- плохо адсорбируется на поверхности неокисленного железа (которое можно рассматривать как мягкую кислоту) и поэтому обычно не усиливает защитного действия органических катионов.

Однако причиной такого совместного замедления коррозии металлов является не только перезарядка поверхности. Давно замечено, что при хемосорбции анионов на поверхность металла она способна частично гидрофобизироваться, а при адсорбции мягких оснований — несколько «умягчаться».³ Оба фактора могут облегчить последующую адсорбцию на металле крупных органических молекул или ионов, среди которых особенно эффективны ингибиторы,

[‡] Уравнение (13a) отличается от широко известного уравнения Эдвардса, подробно рассмотренного в работах^{14, 47, 48}, третьим слагаемым. Как и в расчетах Эдвардса, здесь допустимо для относительно небольших нуклеофилов использовать MR самого нуклеофила, а не его реакционного центра.

способные через π -электроны ароматического ядра или ненасыщенных связей к ковалентным взаимодействиям.

Применение принципа ЖМКО к процессам растворения металлов и ингибирования коррозии подробно рассмотрено в обзорах^{43–46}. Здесь отметим, что применение данного принципа особенно эффективно при взаимодействии компонентов среды с поверхностью металла, более сильным, чем при физической адсорбции. Примером могут служить самоорганизующиеся молекулы, химически модифицирующие поверхность металла. Не случайно при использовании алкантиолов для защиты железа^{49–52} или меди^{50, 53} требуется специальная подготовка поверхности, чтобы удалить оксиды и обеспечить реализацию мягкого взаимодействия SH-группы с металлом. За исключением особых случаев, когда такую обработку поверхности проводят в вакууме или с помощью техники Лэнгмюра–Блоджетт, использование алкантиолов в качестве ингибиторов коррозии железа малоэффективно, поскольку хемосорбция этих молекул происходит лишь на неокисленной поверхности.⁵⁴ Возможно, что совместное использование алкантиолов с другими ингибиторами коррозии, как это показано на примере 1-додекантиола и оснований Шиффа (*N*-2-гидроксибензил- или *N*-2-октадецил-3-метоксисалицилиденимина),⁵⁵ способно повысить защитные свойства самоорганизующихся поверхностных слоев, но для практической реализации такого рода ингибирования существенным препятствием может оказаться токсичность алкантиолов.

В этой связи заслуживают внимания менее токсичные алканфосфонаты, способные образовывать ориентированные слои на окисленной поверхности алюминия⁵⁶ и железа.^{57, 58} Однако такое модифицирование поверхности металлов еще мало изучено. Лишь дальнейшие исследования в этом направлении могут выявить преимущества адсорбции алканфосфонатов по сравнению с адсорбцией более известных ингибиторов, например диалкилфосфатов, которые также способны⁵⁹ в значительной степени необратимо адсорбироваться на окисленной поверхности железа.

IV. Ингибиторы комплексобразующего типа

Провести границу между ингибиторами адсорбционного и комплексобразующего типа нелегко, так как механизм ингибирования одними и теми же соединениями может быть разным в зависимости от природы защищаемого металла и pH среды. Вместе с тем часто с учетом комплексобразования можно объяснить ингибирование коррозии, непонятное в рамках адсорбционной теории. Примером может служить антагонизм действия двух депассиваторов, обнаруженный впервые на никеле, а затем и на других металлах и сплавах.^{60–62} Так, в растворах агрессивного капроната натрия ($C_5H_{11}COONa$) E_{pit} никеля перестает зависеть от концентрации активатора при концентрации первого аниона $c_{an,1} > c_c$.⁶⁰ Казалось бы, введение в относительно концентрированный (0.05 M) раствор $C_5H_{11}COONa$ всего 10^{-8} моль $\cdot$ л⁻¹ менее агрессивного в этих условиях NaCl не должно влиять на E_{pit} , однако он повышается, т.е. депассивация никеля затрудняется. При столь низкой концентрации ионов хлора (c_{Cl}) NaCl не активует никель, а при отношении $c_{an,1}/c_{Cl} = 5 \cdot 10^6$ адсорбционное вытеснение капроната хлоридом невозможно. С увеличением c_{Cl} вплоть до 0.1 моль $\cdot$ л⁻¹ ингибирующий эффект очевиден, так как E_{pit} в индивидуальных растворах обоих активаторов ниже, чем в смешанных. Влияние низких концентраций Cl^- можно объяснить тем, что хлор, несмотря на то что не способен вытеснить капронат, может препятствовать гидратации комплекса, замещаая в нем более слабый нуклеофил — воду. Изменение состава комплекса, по-видимому, сопровождается уменьшением его растворимости, и это может привести

к смене лимитирующей стадии депассивации и к блокировке части активных центров, вследствие чего E_{pit} увеличится. По мере повышения содержания ионов хлора ингибирующий эффект возрастает до тех пор, пока хлор не становится способным вытеснить капронат. В этом случае депассивация ингибируется капронатом, пока c_{Cl} не окажется достаточно высокой для полного вытеснения $C_5H_{11}COO^-$, и E_{pit} не станет таким же, как в чисто хлоридных растворах. Подобный эффект наблюдали и с другими карбоксилатами $RCOO^-$, где $R = H, C_nH_{2n+1}$ ($n = 1–9$), $HC \equiv C$, $CClH_2$, CF_3 . Ингибирующий эффект Cl^- увеличивается с ростом гидрофобности заместителя, выраженной через его f -константу,

$$\Delta E = E_{(an+Cl)pit} - E_{(an)pit} = 0.05 + 0.17f, \quad (14)$$

что не противоречит предложенному объяснению столь необычного эффекта ингибирования.

Среди ингибиторов комплексобразующего типа можно выделить две основные группы. В первую входят гетероциклические соединения, способные образовывать в водных растворах нерастворимые комплексы с медью, цинком и другими металлами. Во вторую группу входят комплексоны и их комплексы с катионами металлов.

Среди ингибиторов первой группы выделяются своей эффективностью широко применяемые азолы (имидазолы, триазолы, тиазолы и т.п.). Для защиты от коррозии меди и ее сплавов азолы, в первую очередь бензотриазол и его производные, практически не имеют конкурентов. В последние годы их стали применять для защиты электронной аппаратуры,^{63, 64} в охлаждающих системах (разработаны ингибиторы, устойчивые к воздействию хлора⁶⁵) и рассолах,⁶⁶ для модификации конверсионных покрытий на меди,⁶⁷ стали,⁶⁸ цинке⁶⁹ и серебре.⁷⁰

Механизмы действия этих ингибиторов существенно отличаются от рассмотренных выше и обсуждены в обзорных статьях^{71–73}. В большинстве случаев азолы образуют на поверхности защищаемых металлов тонкие нерастворимые пленки комплексных соединений с катионами этих металлов, нередко присутствующими на окисленной поверхности.^{74–76} Интерес к азолам за последнее десятилетие не снизился, а их способность образовывать на меди тонкие самоорганизующиеся слои, как это наблюдали, например, в случае 2-меркаптобензоксазола⁷⁷ или *N*-винилкарбазола,⁷⁸ открывает новые возможности защиты ими металлов от коррозии.

Заслуживают внимания и другие гетероциклические ингибиторы, способные образовывать нерастворимые комплексы с металлами, например некоторые макроциклические соединения (порфирины, фталоцианины).⁷⁹ Число публикаций, посвященных этой группе ингибиторов, постоянно возрастает, и их обзору, по-видимому, должна быть посвящена отдельная статья. Здесь отметим лишь, что эффективность защиты меди и цинка азолами тесно связана со способностью этих металлов образовывать различные связи в комплексах и может быть оценена с помощью принципа линейного соотношения энергий.⁷¹ Увеличение электронной плотности на реакционном центре, которое отражается на значениях индукционных констант заместителя в 2-замещенных бензимидазолах (БИ) (рис. 4), способствует упрочнению σ -связи в защитных комплексах цинка и повышению эффективности ингибирования. Напротив, медь, благодаря низкому потенциалу ионизации и высокой электроотрицательности, способна выступать донором электронов, образуя π -комплексы с БИ, поэтому введение электроноакцепторных заместителей повышает защиту меди.

Во второй группе ингибиторов ведущее место занимают фосфорсодержащие комплексоны, такие как 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновая (ОЭДФ), нитрилотриметиленфосфоновая (НТФ), этилендиамин-*N,N',N',N'*-тетраметилфосфоновая (ЭДФТФ), 2-фосфобутан-1,2,4-трикарбоновая (ФБТК)

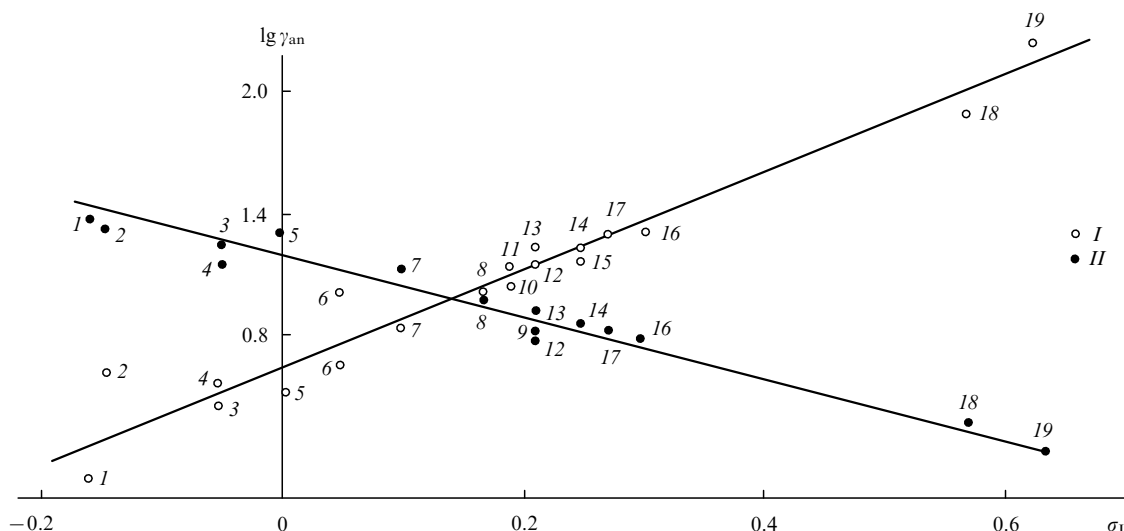


Рис. 4. Зависимость коэффициента торможения анодного растворения меди (I) и цинка (II) в 0.5 М фосфатном растворе при pH 11.4 от индукционных констант заместителя в бензимидазоле.⁷¹

I — $c_{in} = 5 \cdot 10^{-4}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$, $E = -0.14$ В; II — $c_{in} = 5 \cdot 10^{-3}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$, $E = 1.0$ В.

Заместитель: 1 — OH, 2 — COO $^{-}$, 3 — C $_2$ H $_5$, 4 — CH $_3$, 5 — H, 6 — CH $_2$ SCCH $_3$, 7 — NH $_2$, 8 — NHC $_2$ H $_5$, 9 — CH $_2$ SO $_2$ C $_4$ H $_9$, 10 — NHCH $_3$, 11 — SCH $_3$, 12 — SCH=CH $_2$, 13 — CH $_2$ SO $_2$ C $_6$ H $_5$, 14 — SH, 15 — SC $_6$ H $_5$, 16 — OCH $_3$, 17 — OC $_3$ H $_5$, 18 — CN, 19 — NO $_2$.

кислоты и их комплексы с металлами. Механизм их защитного действия довольно сложен. Можно выделить (может быть, отчасти и условно), как это сделано в работе⁸⁰, три типа систем металл–раствор комплексообразующего реагента, для которых характерны следующие особенности:

- 1) лиганды гидрофильны, и образуемые ими комплексы хорошо растворяются в коррозионной среде;
- 2) лиганды достаточно гидрофобны, а их комплексы плохо или вообще не растворяются;
- 3) коррозия металла контролируется взаимодействием с растворимыми в среде комплексами этого или другого металла.

В первом случае комплексоны часто ускоряют коррозию, причем если она протекает в области потенциалов активного растворения металла, то более опасны карбоксилсодержащие комплексоны, а для окисленного металла — фосфоновые кислоты, которые могут вызвать образование мелких питтингов.^{14, 81} Если значение E_{cor} находится вне области потенциалов, при которых термодинамически возможна ионизация металла с образованием растворимого комплекса, то адсорбция соответствующего лиганда может, по крайней мере частично, блокировать корродирующую поверхность, изменить ψ_1 -потенциал электрода и т.п. Кроме того, многие фосфоновые комплексоны при больших отношениях активности металла и лиганда

$$m = [M^{n+}] : L$$

образуют труднорастворимые полиядерные комплексонаты. Поскольку при низких концентрациях комплексона и активном растворении металла в приэлектродном слое m должно быть велико, то на поверхности вполне возможно образование именно таких комплексонатов. В результате происходит ингибирование коррозии, хотя трудно рассчитывать на его высокую эффективность, так как с уменьшением m образуются, в частности с железом, мооядерные хорошо растворимые комплексы.⁸² Действительно, значение i_p железа в боратном буфере (pH 7.36) с увеличением концентрации многих комплексонов сначала уменьшается, а затем возрастает.¹⁴ В работе⁸³ отмечено, что ОЭДФ, НТФ и подобные им комплексоны не обладают пассивирующим действием по

отношению к стали даже в нейтральных растворах, насыщенных кислородом.

Однако более гидрофобные фосфорсодержащие комплексоны уже не вызывают образования питтинга на железе, т.е. могут быть отнесены ко второму типу рассматриваемых систем. Так, в боратном буфере, содержащем 10^{-3} – 10^{-6} моль $\cdot$ л $^{-1}$ гексаметилендиамин- N,N,N',N' -тетраметилфосфоновой кислоты (ГМДФ), питтинги на железе не появлялись вплоть до потенциалов выделения кислорода.⁸¹ По сравнению с НТФ и ЭДФ комплексон ГМДФ менее гидрофильный и более поверхностно-активный, он способен даже препятствовать депассивации железа хлоридами: при эквимольном соотношении NaCl и ГМДФ и их концентрации 0.01 моль $\cdot$ л $^{-1}$ значение E_{pit} увеличивается на 0.08 В. Такой эффект соизмерим с действием аниона капроновой кислоты, но ниже, чем в случае высших алкилкарбоксилатов¹⁴ или диалкилфосфатов.⁵⁹

В кислом растворе (0.5 М H $_2$ SO $_4$) нитрилотриметиленфосфоновая кислота не является ингибитором коррозии железа, (2-гидроксиэтил)иминодиметиленфосфоновая кислота проявляет слабые защитные свойства, а более гидрофобные диэтилентриамин- N,N,N',N'' -пентаметилфосфоновая (ДТПФ) и (2-оксипропил)иминодиметиленфосфоновая кислоты являются неплохими ингибиторами.⁸⁴ Интересно, что небольшие добавки иодид-анионов улучшают защитные свойства аминокислот, как и добавки этилендиамина или диэтилентриамина. По-видимому, эти комплексоны ведут себя в кислоте как катионоактивные ингибиторы адсорбционного типа.

В работе⁸⁵ показано, что в слабощелочном карбонатном растворе (pH 9.8) ДТПФ и ЭДФ, взятые в оптимальных концентрациях, пассивируют сталь, хотя и не препятствуют образованию на ней питтинга в присутствии хлорид-ионов.

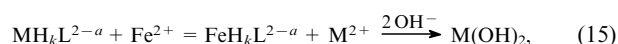
В жесткой воде комплексоны становятся неплохими ингибиторами коррозии стали, что связано с присутствием ионов Ca $^{2+}$ и Mg $^{2+}$. Очевидно, вследствие частичной нейтрализации отрицательного заряда комплексона этими катионами уменьшается гидрофильность адсорбата и усиливается адсорбция.^{14, 41} По-видимому, такие системы относятся к третьему типу систем металл–раствор комплексообразующего реагента, хотя комплексоны кальция обычно харак-

теризуются наименьшей константой устойчивости среди аналогичных комплексов двухвалентных металлов. Даже небольшие концентрации Ca^{2+} оказывают, как установлено в работах^{86,87}, сильное влияние на эффективность защиты стали ОЭДФ или гидроксифосфоноксусной кислотой (ГФУ), но не ФБТК. Так, при увеличении отношения концентраций $\text{Ca}^{2+} : \text{ГФУ}$ от 0 до 1.0 она возрастает с 64 до 88% сначала благодаря усилению торможения катодной, а затем и анодной реакции. В работе⁸⁸ показано, что в перемешиваемом водном растворе с низкой концентрацией агрессивных анионов (8.2 и $14 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1} \text{ Cl}^-$ и SO_4^{2-} соответственно), но с относительно высоким содержанием ($130.2 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$) ионов кальция ОЭДФ проявляет защитные свойства по отношению к низкоуглеродистой стали уже при ее концентрации $1 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$; эффективность защиты растет до содержания $50 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$, но при концентрации $\geq 100 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ ОЭДФ ускоряет коррозию. Этот факт авторы объяснили разрушением защитной оксидной пленки. В 0.5 М растворе NaClO_4 ($\text{pH } 7$) лучшая защита стали достигается при молярном отношении $\text{Ca} : \text{ОЭДФ} = 0.5$. В таких условиях с помощью атомно-силового микроскопа на поверхности наблюдали образование относительно равномерной защитной пленки.⁸⁹

Нигл,⁸⁶ проанализировав поверхность стали, находившейся в жесткой воде и защищавшейся ГФУ, пришел к выводу, что Ca^{2+} облегчает транспорт и адсорбцию ГФУ, а также входит в состав тонкой ($20 - 40 \text{ нм}$) защитной пленки, которая практически не ухудшает теплопередачу. В щелочном растворе ($\text{pH } 12.5$) $\text{Ca}(\text{OH})_2$, моделирующем поровую жидкость бетона, присутствие кальция благотворно сказывалось на защите стали добавками НТФ.⁹⁰ При исследовании поверхности стали с использованием Фурье ИК-спектроскопии и электронной спектроскопии для химического анализа установлено образование НТФ-пленки полимерной структуры, в которой Ca^{2+} связан с тремя фосфоновыми группами.

Важную информацию о механизме защиты стали комплексонов можно получить, изучая зависимость концентрации ингибитора, при которой обеспечивается максимальный уровень защиты, от константы устойчивости (K_s). В работах^{14,91} показано, что в воде, изначально не содержащей солей жесткости (т.е. в мягкой воде), фосфонатные комплексы катионов Ca^{2+} и особенно Mg^{2+} часто являются более эффективными ингибиторами коррозии, чем сами кислоты. Например, комплексы НТФ с магнием или с кальцием способны полностью предотвратить коррозию стали в мягкой воде. Комплексы ОЭДФ, 1,1-гидроксикарбоксипропан-3-аминоди(метилфосфонової) кислоты (ОКАДФ) или ЭДФ с этими металлами более эффективны, чем сами кислоты.^{92,93} Однако ГМДФ и ФБТК эффективней, чем их комплексы с Ca^{2+} , при этом комплексы ГМДФ с Ca^{2+} и Mg^{2+} сохраняют способность полностью подавлять коррозию стали в воде. Напротив, имино-*N*-уксусная-*N,N*-диметиленфосфоновая кислота хотя и эффективней своего магниевого комплекса, но уступает по защитной способности комплексу с кальцием.⁸¹

Чтобы объяснить совокупность данных по эффективности комплексонов, необходимо учесть, что коэффициенты устойчивости фосфонатов магния и кальция обычно ниже, чем аналогичных комплексонов железа, поэтому электрофильное замещение комплексообразователя термодинамически выгодно.⁹¹ Оно вызывает осаждение труднорастворимых гидроксидов



которое наряду с адсорбцией ингибитора способствует защите стали. Однако при низких значениях коэффициента устойчивости комплексонов существенно диссоциирован в

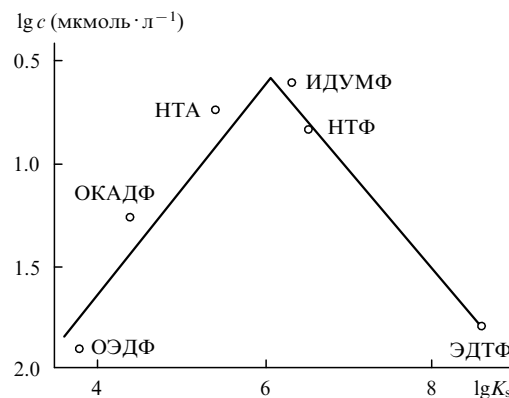


Рис. 5. Зависимость концентрации комплексонов кальция, при которой достигается максимальная защита стали в воде, содержащей $30 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1} \text{ NaCl} + 70 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, от констант их устойчивости.⁸¹

ИДУМФ — имино-*N,N*-диуксусная-*N*-метилфосфоновая кислота.

растворе и его истинная концентрация понижена. Неудивительно, что левая ветвь зависимости $\lg c - \lg K_s$ (рис. 5) является восходящей, что указывает на повышение эффективности ингибитора с ростом устойчивости комплексонов до определенного предела. При его превышении эффективность ингибиторов снижается, по-видимому, из-за кинетических затруднений электрофильного замещения катионов-комплексообразователей железом.

В присутствии в воде солей жесткости ингибирующее действие комплексонов может осложниться, поэтому в качестве ингибиторов часто используют фосфонаты цинка. Эффект взаимного усиления защитных свойств солей цинка и фосфоновых кислот известен давно,^{14,41} но его продолжают изучать в различных условиях для разных комплексонов и защищаемых металлов.

Комплекс цинка и ОЭДФ способен пассивировать сталь не только в чистой воде, но и в боратном буфере ($\text{pH } 7.4$), содержащем $0.03 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$.¹⁴ После 16-часового контакта поверхности стали с раствором этого комплекса ($200 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$, $\text{pH } 7.6$) и последующей ее промывки водой ингибитор, согласно результатам рентгеноэлектронного анализа, полностью не удалялся из пленки. Пленка была достаточно тонкой, поскольку на рентгеноэлектронном спектре, снятом до травления образца, хорошо виден сигнал металлического железа. В пленке фосфор находился лишь во внешнем слое, а цинк, который был в избытке по сравнению с содержанием его в ингибиторе, обнаружили и при послойном травлении образца аргоном. По-видимому, на начальных стадиях формирования пленки происходит, по крайней мере частичный, распад комплекса, например из-за вытеснения Zn^{2+} ионами железа. Освобождающиеся ионы цинка образуют с гидроксил-ионами, генерируемыми в катодной реакции, малорастворимый $\text{Zn}(\text{OH})_2$, который экранирует поверхность и замедляет коррозию. По мере снижения скорости коррозии осаждение $\text{Zn}(\text{OH})_2$ замедляется и на поверхности адсорбируется преимущественно сам ингибирующий комплекс.

Авторы работы⁸⁹ нашли, что в 0.5 М растворе NaClO_4 соли цинка синергетически усиливают защиту стали таким ингибитором, как ОЭДФ, причем наибольший эффект наблюдали при молярном отношении $\text{Zn} : \text{ОЭДФ} = 3$. Было показано, что в значительной степени благодаря осаждению $\text{Zn}(\text{OH})_2$ влияние цинка на защитное действие ОЭДФ сильнее, чем кальция. Этот факт согласуется с результатами более ранних исследований.^{14,91} Способность смесей ОЭДФ и Zn^{2+}

замедлять анодное растворение стали подтверждена и для водных растворов, содержащих до 0.01% Cl^- (см.⁹⁴). Для статических условий рекомендовано использовать биядерный комплекс с Zn :ОЭДФ = 2, поскольку сами анионы ОЭДФ агрессивны по отношению к стали. Избыток же ионов цинка благотворно влияет на замедление катодной реакции восстановления кислорода.

В морской воде сама ОЭДФ обладает невысокими защитными свойствами и ее комплекс с цинком лучше защищает сталь, особенно при большой скорости потока ($V = 3 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$).⁹⁵ В этом случае высокая степень защиты ($\geq 95\%$) достигается при концентрации комплекса 0.1 ммоль $\cdot \text{л}^{-1}$ (это значение на порядок меньше, чем при $V = 1 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$).

Синергетическое действие компонентов смесей солей цинка и НТФ, используемых для защиты стали, обнаружено разными авторами.^{91,96} Ингибитор образует на поверхности металла тонкую компактную пленку, включающую как $\text{Zn}(\text{OH})_2$, так и комплексы НТФ с цинком. Показано,⁹⁷ что в воде, содержащей хлориды, комплекс НТФ с цинком препятствует питтинговой коррозии стали X18H9T, хотя полностью ее не подавляет.

Усиление защиты низкоуглеродистой стали за счет проявления синергетического действия установлено также в случае смесей или комплексов цинка с ЭДФТФ,⁹² ОКАДФ,⁹³ ФБТК,⁹⁸ *N,N*-ди(фосфометил)глицина,⁹⁹ этил- и хлорэтилфосфоновой,¹⁰⁰ фенилфосфоновой,¹⁰¹ 2-диметиламино-2-гидроксипропиленди(фосфоновой) и бензилиминоди(метиленфосфоновой) кислотами.¹⁴ Аналогичный эффект наблюдали¹⁰¹ при защите латуни^{14,102} и алюминиевых сплавов.¹⁰³

Таким образом, механизм защитного действия металлов различными комплексоновыми соединениями связан не только с адсорбцией, но и с поверхностными реакциями электрофильного замещения катионов-комплексобразователей, осаждением труднорастворимых гидроксидов и образованием гетеро- и полинуклеарных комплексов. Неудивительно, что зависимости их эффективности от химического состава часто довольно сложны. Так, концентрация комплексонатного ингибитора, при которой он проявляет защитные свойства, зависит от константы его устойчивости: при одинаковой природе катиона-комплексобразователя, например для комплексов цинка (рис. 6,а), она повышается с увеличением константы устойчивости, поскольку снижается возможность образования гидроксида цинка. При варьировании катиона-комплексобразователя и постоянстве природы комплексона наблюдали экстремальную зависимость эффективности ингибитора от произведения растворимости гидроксида, образующегося при электрофильном замещении (рис. 6,б).³ Защитные свойства фосфонатов двухвалентных металлов улучшаются с уменьшением растворимости их гидроксидов и ростом устойчивости комплексонатов до тех пор, пока значения их констант устойчивости не превысят значений, соответствующих фосфонатам железа(II). Механизм защиты более устойчивыми комплексонатами также связан с электрофильным замещением иона двухвалентного металла, но, по-видимому, за счет образования более устойчивых комплексонатов железа(III).

Рассмотренный механизм защиты, предложенный и подробно описанный нами в работах^{14,91}, справедлив для комплексонатов не только двухвалентных металлов. Заслуживают внимания катионы редкоземельных элементов, которые в связи с экологическими проблемами все чаще рекомендуют использовать в качестве ингибиторов коррозии металлов.^{104–107} Механизм защиты стали фосфонатами РЗЭ впервые исследован на примере производных НТФ.¹⁰⁸ Электрофильное замещение РЗЭ катионами Fe^{2+} термодинамически невыгодно из-за высокой устойчивости фосфонатов (значение их константы устойчивости на 4–8 порядков

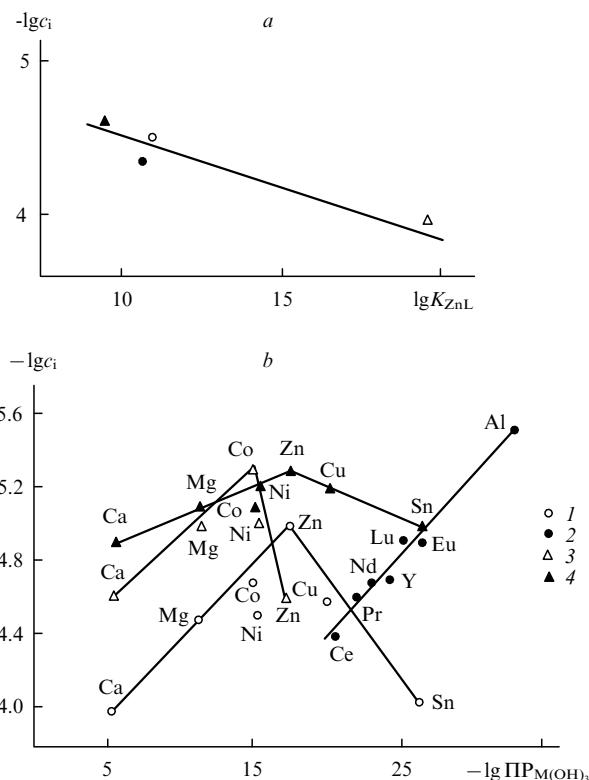
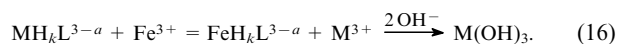


Рис. 6. Влияние константы устойчивости цинковых комплексов фосфоновых кислот (а) и произведения растворимости гидроксидов металлов-комплексобразователей в фосфонатных ингибиторах коррозии (б) на их защитные концентрации для Ст3 в воде, содержащей 30 мг $\cdot \text{л}^{-1}$ NaCl и 70 мг $\cdot \text{л}^{-1}$ Na_2SO_4 . Скорость движения растворов относительно стальных цилиндров — $0.8 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$. Фосфоновые кислоты: 1 — ОЭДФ; 2 — НТФ; 3 — ЭДФТФ; 4 — ОКАДФ.

больше, чем аналогичного комплекса с железом(II)). Однако в нейтральном растворе ион Fe^{2+} легко окисляется до Fe^{3+} , который образует комплексонат, сопоставимый по устойчивости с иттриевым комплексом НТФ — самым устойчивым из всех комплексов РЗЭ с НТФ. Следовательно, электрофильное замещение в этом случае может протекать по схеме



Одновременно с этим процессом протекает конкурирующая реакция образования $\text{Fe}(\text{OH})_3$, характеризующегося слабыми защитными свойствами. Таким образом, реакция (15), по крайней мере частично предотвращающая окисление Fe^{2+} , не реализуется, и комплексонаты РЗЭ заметно уступают в защитном действии комплексам НТФ с двухвалентными металлами. Исследования методом оже-электронной спектроскопии поверхностной пленки на железе, образовавшейся в воде, содержащей комплекс НТФ с церием, показали ее обогащение церием. Отношение $\text{Ce}:\text{Fe}$ по всей толщине пленки было близко к 1.0, а во внутреннем слое даже несколько выше. Отношение же $\text{P}:\text{Ce} \leq 0.6$ (в самом ингибиторе это отношение равно 3.0); во внутренних слоях, менее доступных для промывки водой, оно меньше, чем во внешних. Это указывает на существенную роль гидроксидов, поэтому неудивительно, что эффективность комплексов НТФ с трехвалентными металлами растет с уменьшением произведения растворимости $\text{M}(\text{OH})_3$ (см. рис. 6,б).

Интересно, что менее устойчивый комплексонат алюминия(III), который может вступать в реакцию (15), образует

более совершенную защитную пленку, по-видимому, свободную от негативного влияния $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Поэтому комплекс НТФ с алюминием является одним из наиболее эффективных ингибиторов в мягкой воде с низким содержанием хлорид-ионов.

Комплексонаты металлов применяют при реагентной обработке водных систем,^{14, 109} в кислых промывочных растворах, смазочно-охлаждающих жидкостях и т.п. Небольшие добавки таких комплексонатов к морской воде облегчают катодную защиту стали,¹¹⁰ а к окисляющему нитратному раствору — улучшают защитные свойства магнетитных покрытий (МП).¹¹¹ В модифицировании ими МП также важную роль играет природа катиона-комплексобразователя. Более предпочтительны комплексонаты, которые образуют труднорастворимые гидроксиды; еще одно условие — размеры комплексонатов не должны быть очень большими, в противном случае может исказиться структура МП и увеличиться его дефектность.

Относительно высокая стоимость реагентов и ужесточение экологических требований к содержанию фосфора в воде ограничивают применение фосфонатных ингибиторов в системах водопользования. Чтобы снизить концентрацию фосфонатов, их начали использовать в смесях с недорогими добавками, например адсорбционными ингибиторами (алифатическими аминами,¹¹² фталевым ангидридом¹¹³ и др.¹⁴), комплексообразующими реагентами (тартратами,¹¹⁴ глюконатами¹¹⁵) или экстрактами некоторых растений.¹¹⁶

Совместное использование фосфонатов и окислителей обосновано механизмом их действия. Поскольку вследствие восстановления некоторых окислителей возможно повышение pH приповерхностного слоя раствора, то фосфонаты металлов дестабилизируются: в комплексах фактически происходит нуклеофильное замещение лиганда гидроксильными группами, приводящее к осаждению гидроксидов $\text{M}(\text{OH})_x$, плохо растворяющихся в воде. Кроме того, известно, что добавки нитрита повышают защиту стали самим комплексом (ОЭДФ¹¹⁷ или ФБТК¹¹⁸), а при повышенных температурах так же действуют небольшие добавки и *m*-нитробензоата натрия (НБН). В работе¹¹⁹ показано, что оба окислителя способны усилить ингибирующий эффект и комплекса ОЭДФ с цинком в горячей (80°C) воде. Это возможно лишь при определенном соотношении концентраций комплексоната и окислителя, которое зависит от природы последнего. Несмотря на то что НБН как окислитель сильнее, чем NaNO_2 , ингибирующее действие его добавок менее эффективно. Оба окислителя играют вспомогательную роль — они лишь улучшают условия формирования защитного слоя фосфонатом.

Однако, несмотря на большое число патентов, посвященных смесевым ингибиторам на основе комплексонатов, научные основы их получения еще мало разработаны. Кроме рассмотренных выше способов повышения эффективности комплексонатных ингибиторов следует отметить еще один перспективный метод — их совместное использование с водорастворимыми полимерами.

V. Полимерные ингибиторы

Еще в 1930-х годах было известно, что добавка к воде полифосфатов (несколько миллиграммов на 1 л) замедляет не только отложение солей, но и коррозию стали. Однако, если антинакипный эффект полифосфатов обусловлен их адсорбционной и диспергирующей способностью, то ингибиторный во многом связан со свойством образовывать плохо растворяющиеся соединения с катионами металлов. Наиболее эффективны полифосфаты в смесях с Zn^{2+} , Ca^{2+} или Ni^{2+} ; коррозия стали замедляется преимущественно вследствие торможения катодной реакции. В 1970-х годах

наряду с полифосфатами для защиты водных систем от солеотложения стали использовать водорастворимые полимеры, содержащие COOH - и OH -группы (преимущественно на основе производных акриловой и малеиновой кислот), характеризующиеся высокой гидролитической устойчивостью. Спустя 10–15 лет обработка воды смесями фосфатов или фосфонатов цинка с такими полимерами получила широкое распространение; несколько позднее была установлена также способность полимеров замедлять коррозию металлов. В начале 1980-х годов в Японии из-за ограничений на содержание в сточных водах даже нетоксичных фосфатов были разработаны первые «бесфосфорные» (цинк-полимерные) программы обработки воды. В работе¹²⁰ дан их краткий обзор и сделан вывод, что несмотря на определенные достижения, «бесфосфорную» обработку воды еще нельзя широко использовать.

На примере исследования механизма действия сополимера акриловой кислоты, 2-гидроксиметакрилата и метилметакрилата ($\text{MM} = 3000$) показано, что при адсорбции полимера на пленку фосфата кальция ее рост замедляется, она становится менее пористой, более тонкой, и ее защитные свойства повышаются. Авторы считают, что для улучшения действия полимерных реагентов, способных со временем занять ключевое положение в борьбе с солеотложением и коррозией металла в охлаждающих системах, необходимо исследовать зависимость их эффективности от важнейших характеристик полимеров (молекулярной массы, числа функциональных групп и т.п.). Анализ результатов таких исследований привел автора работы¹²¹ к выводу, что полимеры, молекулярная масса которых не превышает 10 000–12 000, наиболее эффективны при замедлении солеотложения. К сожалению, применительно к ингибированию коррозии металлов эти полимеры мало исследованы, хотя имеются многочисленные публикации о свойствах новых полимерных ингибиторов.

Для придания способности замедлять коррозию стали в воде к карбоксилированным²⁹ или сульфонатным¹²² полимерам практически всегда добавляют соли цинка, тогда как для фосфонатных полимеров это необязательно. Напротив, эффективность защиты стали от коррозии в неперемешиваемой воде поливинилпирролидоном ($\text{MM} = 40\,000$) снижается в присутствии Zn^{2+} (см.¹²³), что свидетельствует о существенно различных активностях функциональных групп полимеров. Некоторые биполярные полипептиды, предпочтительно полиаспарагинаты с $\text{MM} = 1000$ –2000, являются эффективными ингибиторами углекислотной коррозии стали¹²⁴ и солеотложения.¹²⁵ Продукты реакции полисукциновой кислоты с алифатическими аминами, в частности полисукцинимиды и полисукцинодециламины, оказались неплохими ингибиторами сероводородной коррозии стали. Такие полимеры благодаря низкой токсичности, по-видимому, имеют хорошие перспективы применения в нефтедобывающей и нефтехимической промышленности.¹²⁶

Кроме природы функциональных групп и величины молекулярной массы полимера, на его защитные свойства может оказать влияние и наличие гидрофобных радикалов. Так, в слабощелочных растворах (pH 8–10) эффективность защиты алюминия сополимером малеиновой кислоты, стирола и акрилового эфира увеличивается с ростом числа атомов углерода в алкильной цепи эфира.¹²⁷

Полимеры, содержащие кислотные группы, чаще используют как ингибиторы солеотложения, а катионоактивные полимеры — для антикоррозионной защиты металлов. Например, показано,¹²⁸ что тончайшая полиэлектролитная пленка (70 нм), полученная послойным осаждением хлорида полидиаллилдиметиламмония (или иодида поли-*N*-октил-4-винилпиридиния) и полистиролсульфоната, несмотря на значительное содержание воды и высокую ионную прони-

цаемость, существенно снижают растворение стали 316L в 0.6–0.7 М растворе NaCl и подавляют образование питтингов на ее поверхности.

Еще более тонкие электропроводящие полианилиновые пленки (которые можно получить не только химическим путем, но и при анодной поляризации металла) в кислотах обладают по отношению к нержавеющей стали пассивирующим действием. Впервые это было показано Де Берри,¹²⁹ а затем подтверждено многими исследователями. Защитные пленки полианилинов получены также на алюминии,^{130, 131} меди^{132, 133} и титане.¹³⁴ Однако на низкоуглеродистой стали такие защитные пленки в водных растворах долгое время не удавалось получить, в том числе из-за коррозии анода. Во избежание коррозии в работах^{135, 136} пленки наносили из 0.4 М раствора анилина, содержащего ингибиторы класса арилкарбоксилатов, например 0.08 М раствор салициловой кислоты. В результате авторам удалось получить пленку, защищающую сталь в 0.05 М растворе H₂SO₄ и во влажной атмосфере. Полианилиновые пленки на железе получали и в присутствии фосфатов и 3-аминобензолсульфоновой кислоты (АБСК).^{137, 138} В обоих случаях наблюдали увеличение защитных свойств пленки, но если АБСК образовывала сополимер с полианилином, то фосфаты лишь внедрялись в пассивирующий слой оксидов железа, не взаимодействуя с полимером. Однако не все исследователи признают защитные свойства пленок из полианилина, полипиррола и т.п. на железе или стали, и дискуссия на эту тему продолжается.^{139, 140}

Среди полимерных катионов заслуживают внимания также полигексаметиленгуанидиний (ПГМГ), $-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{C}(=\text{NH}^+)-\text{NH}_2-$ и его соли, синтезированные и исследованные авторами работ^{141, 142}. При $n = 10-100$ ПГМГ является сильным основанием и биоцидом, а его антикоррозионные свойства сильно зависят от противоиона. Фосфат ПГМГ в смеси с небольшими добавками нитрита натрия и буры хорошо защищает сталь в перемешиваемых водных растворах, но не эффективен против солеотложения. Соль ПГМГ с ОЭДФ обладает как защитными, так и технологическими свойствами, необходимыми для применения в охлаждающих системах нефтеперерабатывающих заводов. Томин с соавт.¹⁴² также сообщил о высоких защитных свойствах полимера, синтезированного по реакции гексаметилендиамина с фосфорной кислотой и мочевиной в присутствии глицерина.

Другой группой ингибиторов этого класса являются не сами полимеры, а гидрофильные мономеры, способные полимеризоваться при адсорбции на поверхности металла. Следствием такой полимеризации может стать снижение растворимости адсорбционного слоя, рост защитного эффекта и необратимость адсорбции. Примерами таких соединений являются производные ацетилена, известные уже с 1940-х годов как ингибиторы коррозии стали в кислотах. Краткий обзор механизма действия этих ингибиторов, начиная с первых опытов с железным порошком, показавших, что ингибирование коррозии в HCl самим ацетиленом вызвано образованием гидрофобной пленки продукта реакции гидрирования и полимеризации, дан в работах^{2, 3, 143}.

Алифатические ацетиленовые спирты в протонированной форме сами по себе относительно стабильны в кислотах и вступают в различные реакции только в присутствии электроактивной металлической поверхности. В настоящее время не вызывает сомнений, что алкинолы сначала восстанавливаются, затем подвергаются дегидратации и полимеризации, а защитная пленка, образованная ими, состоит из продуктов не только полимеризации, но и других химических превращений. Показано,^{144, 145} что склонность алкинолов к электрохимическому восстановлению коррелирует с их способностью полимеризоваться на железе в кислотах. Согласно данным

работы¹⁴⁶ ингибирующее действие алкинолов можно усилить, если ацетиленовый водород заменить на галоген. Небольшая анодная поляризация железа в 1 М растворе HCl облегчает формирование хемосорбционного слоя, тогда как катодная ускоряет рост полимерной пленки.¹⁴⁷

Ароматические ацетиленовые спирты реакционноспособны уже в самой кислоте.¹⁴⁸ Они часто образуют продукты, также являющиеся эффективными ингибиторами, и вступают в дальнейшие реакции, в результате которых сталь покрывается полифенилкетонной защитной пленкой.

В ряде работ показано, что предварительное нанесение из водного раствора на поверхность металла некоторых мономеров способно защитить ее от коррозии в агрессивной среде благодаря образованию полимерной структуры. Так, при погружении образцов алюминия в 0.5%-ный раствор метакрилоксипропилметоксисилана на 15 мин (при 80°C) образуется алюмосилоксановая пленка, устойчивая даже в 3.5%-ном растворе NaCl.¹⁴⁹

Результаты этих исследований дают основание предположить, что с использованием достижений химии полимеров, особенно при поиске путей управления полимеризацией ингибитора в тонких адсорбционных слоях, возможно формирование нового направления эффективной ингибиторной защиты металлов. Однако известные ингибиторы этого типа — ацетиленовые спирты или алкенали — заметно токсичны (предельно допустимые концентрации пропинола и акролеина составляют 1.0 и 0.7 мг·м⁻³ соответственно), а кроме того, пожаро- и взрывоопасны. В связи с этим заслуживает внимания менее токсичный коричный альдегид, который адсорбируется на стали и, образуя пленку полимера, защищает металл от коррозии в кислоте.²⁹ Вероятно, что при совместном применении инициатора полимеризации с мономерами можно повысить их защитное действие, как это наблюдали на примере метакрилонитрила и персульфата калия при защите стали в 1 М растворе HCl.¹⁵⁰

* * *

За последнее десятилетие исследования механизма ингибирования коррозии металлов и его зависимости от состава и свойств ингибиторов продолжают интенсивно развиваться. К сожалению, в рамках одной статьи невозможно обсудить все физико-химические аспекты ингибирования коррозии. Безусловно, отдельного рассмотрения заслуживают успехи, достигнутые при квантово-химическом подходе к описанию этого сложного процесса. Развитие теории действия весьма специфичных летучих ингибиторов и механизм защиты металлов в органических растворителях, лакокрасочных и конверсионных покрытиях также остались за рамками представленного обзора. Тем не менее автор надеется, что представленный материал о современном состоянии науки об ингибиторах коррозии, развитие которой уже более 50 лет составляет одно из важнейших направлений исследований в Институте физической химии, привлечет внимание не только физикохимиков, уже работающих в этой области, но и исследователей, специализирующихся в других областях химической науки.

Литература

1. Стандарт ISO 8044-1989
2. И.Л.Розенфельд. *Ингибиторы коррозии*. Химия, Москва, 1977
3. Ю.И.Кузнецов. *Защита металлов*, **38**, 122 (2002)
4. J.H.W.De Wit. In *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*. (Eds P.Marcus, J.Oudar). Marcel Dekker, New York, 1995. P. 581
5. C.J.E.Smith, S.L.Erricker, V.M.Evans. In *Proceedings of the 9th European Symposium on Corrosion Inhibitors. Vol. 1*. Ferrara University, Ferrara, 2000. P. 415

6. Ю.Н.Михайловский, Г.А.Бердзенишвили. *Защита металлов*, **22**, 699 (1986)
7. K.Kurosawa, T.Fukushima. *Corros. Sci.*, **29**, 1103 (1989)
8. M.S.Vukasovich. In *Reviews on Corrosion Inhibitor Science and Technology*. (Eds A.Raman, P.Labine). NACE, Houston, 1993. II-12-1
9. G.S.J.Frankel. *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 2186 (1998)
10. W.J.Tobler, S.Virtanen. In *Corrosion and Corrosion Protection*. (Eds J.D.Sinclair, R.P.Frankenthal, E.Kalman, W.Plieth). The Electrochemical Society Inc., Pennington, 2001. P. 341
11. М.Т.Поп. *Гетерополи- и изополиоксометаллаты*. Наука, Новосибирск, 1990
12. С.В.Олейник, Ю.И.Кузнецов, А.Р.Вартапетян. *Защита металлов*, **39**, 16 (2003)
13. М.А.Плетнев, С.М.Решетников. *Защита металлов*, **38**, 132 (2002)
14. Yu.I.Kuznetsov. *Organic Inhibitors of Corrosion of Metals*. Plenum, New York, 1996
15. И.Л.Розенфельд, В.П.Персианцева. *Ингибиторы атмосферной коррозии*. Наука, Москва, 1985
16. G.Trabanelli. In *Reviews on Corrosion Inhibitor Science and Technology*. (Eds A.Raman, P.Labine). NACE, Houston, 1993. I-2-1
17. Г.В.Халдеев. *Ингибирование растворения металлов*. Наука, Москва, 1993
18. Б.Б.Дамаскин, Е.В.Стенина. *Электрохимия*, **22**, 315 (1986)
19. Б.Н.Афанасьев, Ю.П.Акулова, Н.А.Чарыков. *Защита металлов*, **34**, 303 (1998)
20. Л.И.Антропов, Е.М.Макушин, В.Ф.Панасенко. *Ингибиторы коррозии металлов*. Техніка, Киев, 1981
21. В.П.Григорьев, В.В.Экилик. *Химическая структура и защитное действие ингибиторов коррозии*. Изд. РГУ, Ростов-на-Дону, 1978
22. D.L.Kuznetsov, O.Yu.Podkopaeva, S.M.Shevchenko. In *Proceedings of the 9th European Symposium on Corrosion Inhibitors*. Vol. 2. Ferrara University, Ferrara, 2000. P. 1075
23. E.Stupinsek-Lisak, D.Kasunic, J.Vorkapic-Furac. *Corrosion (Houston)*, **55**, 617 (1995)
24. Ю.И.Кузнецов, Р.К.Вагапов. *Защита металлов*, **37**, 238 (2001)
25. V.S.Sastri, J.R.Perumareddi. *Corrosion (Houston)*, **57**, 617 (1997)
26. Ю.И.Кузнецов. *Защита металлов*, **30**, 341 (1994)
27. Н.И.Подобаев, Н.В.Чухарева. *Защита металлов*, **36**, 211 (2000)
28. C.Hansch, A.Leo. *Correlation Analysis in Chemistry and Biology*. Wiley, New York, 1981
29. W.W.Frenier. In *Proceedings of the 9th European Symposium on Corrosion Inhibitors*. Vol. 1. Ferrara University, Ferrara, 2000. P. 415
30. G.Schmitt, B.N.Labus, H.Sun. In *Proceedings of the 8th European Symposium on Corrosion Inhibitors*. Vol. 2. Ferrara University, Ferrara, 1995. P. 1113
31. Nie Shikai, Li Yufen. In *Proceedings of the 8th European Symposium on Corrosion Inhibitors*. Vol. 1. Ferrara University, Ferrara, 1995. P. 353
32. В.В.Экилик, Г.Н.Экилик. *Защита металлов*, **34**, 162 (1998)
33. В.В.Экилик, Г.Н.Экилик. *Защита металлов*, **33**, 264 (1997)
34. Ю.И.Кузнецов, Н.П.Андреева. *Защита металлов*, **31**, 289 (1995)
35. V.V.Ekilik, A.G.Berejnaja, E.N.Balakshina, G.N.Ekilik, M.N.Svetaya. In *Proceedings of the 9th European Symposium on Corrosion Inhibitors*. Vol. 1. Ferrara University, Ferrara, 2000. P. 543
36. В.П.Григорьев, С.П.Шпанько, А.Ф.Нассар. *Защита металлов*, **36**, 371 (2000)
37. V.P.Grigoriev, S.P.Shpanko, V.M.Kravchenko, I.M.Gershanova, A.F.Nassar, O.V.Dymnikova. In *Proceedings of the 9th European Symposium on Corrosion Inhibitors*. Vol. 1. Ferrara University, Ferrara, 2000. P. 149
38. В.П.Григорьев, С.П.Шпанько, А.Ф.Нассар, В.А.Анисимова. *Защита металлов*, **39**, 27 (2003)
39. Ю.И.Кузнецов, Н.Н.Андреев, Н.П.Андреева. *Защита металлов*, **34**, 5 (1998)
40. Ю.И.Кузнецов, Н.П.Андреева, Н.П.Соколова, Р.А.Булгакова. *Защита металлов*, **39**, 511 (2003)
41. E.A.Kalman. In *Working Party Report on Corrosion Inhibitors*. The Institute of Materials, London, 1994. P. 12
42. I.S.Pogrebova. In *Proceedings of the 8th European Symposium on Corrosion Inhibitors*. Vol. 2. Ferrara University, Ferrara, 1995. P. 691
43. Y.I.Kuznetsov, S.V.Oleinik, A.V.Khaustov. *Prot. Met.*, **39**, 311 (2003)
44. Ю.И.Кузнецов. *Защита металлов*, **31**, 229 (1995)
45. Ю.И.Кузнецов. *Защита металлов*, **33**, 117 (1997)
46. Ю.И.Кузнецов. *Защита металлов*, **35**, 229 (1999)
47. В.А.Пальм. *Основы количественной теории органических реакций*. Химия, Ленинград, 1977
48. А.Д.Гарновский, А.П.Садименко, О.А.Осипов, Г.В.Цинцадзе. *Жестко-мягкие взаимодействия в координационной химии*. Изд-во РГУ, Ростов-на-Дону, 1986
49. Sh.Zhang, T.Shibata, T.Haruna. *Corros. Sci.*, **42**, 1071(2000)
50. M.Stratmann, W.Furbeth, G.Grundmeier. In *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*. (Eds P.Marcus, J.Oudar). Marcel Dekker, New York, 1995. P. 373
51. K.Nozara, H.Nishihara, K.Aramaki. *Corros. Sci.*, **39**, 1625 (1997)
52. G.Grundmeier, C.Reinarts, M.Rohwerder. *Electrochim. Acta*, **43**, 165 (1998)
53. M.Itoh, H.Nishihara, K.Aramaki. *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 2018 (1994)
54. E.Kalman. *Electrochim. Acta*, **46**, 3607 (2001)
55. Z.Quan, S.Chen, X.Cui. *Corros. Sci.*, **44**, 703 (2002)
56. I.Magee, E.Jaehne, A.Henke. *Prog. Org. Coat.*, **34**, 1 (1998)
57. I.Felhosi, Z.Keresztes, E.Kalman. In *Corrosion and Corrosion Protection*. (Eds J.D.Sinclair, R.P.Frankenthal, E.Kalman, W.Plieth). The Electrochemical Society, Pennington, 2001. P. 387
58. И.Фельхеси, Э.Кальман, П.Почик. *Электрохимия*, **38**, 265 (2002)
59. Ю.И.Кузнецов, Н.П.Андреева, Г.Ю.Казанская. *Защита металлов*, **36**, 390 (2000)
60. Ю.И.Кузнецов, О.А.Лукьянчиков. *Электрохимия*, **23**, 1225 (1987)
61. И.И.Реформатская, Я.М.Колотыркин, Л.И.Фрейман. В кн. *Труды Всесоюз. конф. по электрохимии*. Черновцы, 1988. С. 229
62. Ю.И.Кузнецов, О.А.Лукьянчиков. *Защита металлов*, **27**, 64 (1991)
63. V.O.Brusic. In *Reviews on Corrosion Inhibitor Science and Technology*. Vol. 2. (Eds A.Raman, P.Labine). NACE, Houston, 1996. XIII-1
64. E.Stupinicek-Lisac, V.Cinotti, D.Reichenbach. *J. Appl. Electrochem.*, **29**, 117 (1999)
65. R.A.Holliday, B.Renda, S.F.Zullo. In *Proceedings of the 9th European Symposium on Corrosion Inhibitors*. Vol. 2, Ferrara University, Ferrara, 2000. P. 617
66. О.В.Волкова. *Холодильная техника*, **8**, 14 (2001)
67. H.Baba, T.Kodama. *Corros. Sci.*, **41**, 1987 (1999)
68. Ю.И.Кузнецов, Л.П.Подгорнова, Д.Б.Вершок. *Защита металлов*, **35**, 22 (1999)
69. S.Manov, F.Noli, A.M.Lamazouere, L.Aries. *J. Appl. Electrochem.*, **29**, 995 (1999)
70. C.Lan-kun, Z.Dong-shu, Z.Hong-fan, Z.Hao. *J. China Univ. Sci. Technol.*, **28**, 263 (2002)
71. Ю.И.Кузнецов, Л.П.Подгорнова. В кн. *Коррозия и защита от коррозии. (Итоги науки и техники)*. Изд-во ВИНТИ, Москва, 1989. С. 132
72. O.Hollander. In *Reviews on Corrosion Inhibitor Science and Technology*. (Eds A.Raman, P.Labine). NACE, Houston, 1993. II-13-1
73. C.Fiaud. In *Proceedings of the 8th European Symposium on Corrosion Inhibitors*. Vol. 2. Ferrara University, Ferrara, 1995. P. 929
74. W.Qafsaoui, C.Blanc, N.Pébère. In *Corrosion and Corrosion Protection*. (Eds J.D.Sinclair, R.P.Frankenthal, E.Kalman, W.Plieth). The Electrochemical Society, Pennington, 2001. P. 467

75. M.J.Graham. In *Reviews on Corrosion Inhibitor Science and Technology*. (Eds A.Raman, P.Labine). NACE, Houston, 1993. I-8-1
76. M.Hepel, E.Cateforis. *Electrochim. Acta*, **46**, 3801 (2001)
77. V.D.Castro, F.Allegretti, C.Baldachini. *Surface Sci.*, **507–510**, 7 (2002)
78. C.-T.Wang, Sh.-H.Chen, H.-Y.Ma. *J. Serb. Chem. Soc.*, **67**, 685 (2002)
79. V.S.Agarwala. In *Reviews on Corrosion Inhibitor Science and Technology*. (Eds A.Raman, P.Labine), NACE, Houston, 1993. I-5-1
80. Yu.I.Kuznetsov. In *Proceedings of the 7th European Symposium on Corrosion Inhibitors. Vol. 1*. Ferrara University, Ferrara, 1990. P. 1
81. Ю.И.Кузнецов, Г.Ю.Казанская, Н.В.Цирульникова. *Защита металлов*, **39**, 141 (2003)
82. Н.М.Дятлова, В.Я.Темкина, К.И.Попов. *Комплексоны и комплексоны металлов*. Химия, Москва, 1988
83. A.Veres, G.Reinhard, E.Kalman. *Br. Corros. J.*, **27**, 147 (1992)
84. Т.Хорват, Э.Кальман. *Электрохимия*, **36**, 1229 (2000)
85. K.Yafei, H.Shaoling. *J. Hunan Univ. Natur. Sci.*, **24**, 44 (1997)
86. W.Neagle. In *Surface and Interface Characterization in Corrosion* (Ed. S.Shah). NACE, Houston, 1994. P. 239
87. T.Galkin, V.A.Kotenev, M.Arponen. In *Proceedings of the 8th European Symposium on Corrosion Inhibitors. Vol. 1*. Ferrara University, Ferrara, 1995. P. 475
88. L.Hubert, C.Garcia, N.Kohler. In *Proceedings of the 9th European Symposium on Corrosion Inhibitors. Vol. 2*. Ferrara University, Ferrara, 2000. P. 835
89. I.Felhosi, Z.Keresztes, F.H.Karman. *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 961 (1999)
90. N.Nakayama. *Corros. Sci.*, **42**, 1897 (2000)
91. Yu.I.Kuznetsov. In *Progress in the Understanding and Prevention of Corrosion. Vol. 2*. Cambridge University Press, Cambridge, 1993. P. 845
92. Ю.И.Кузнецов, Г.Ю.Казанская. *Защита металлов*, **33**, 234 (1997)
93. С.Г.Ермоленко, Ю.И.Кузнецов. *Защита металлов*, **31**, 341 (1995)
94. H.S.Awad, S.Turgoose. *Corrosion (Houston)*, **58**, 505 (2002)
95. Ю.И.Кузнецов, Ю.А.Попков. *Журн. прикл. химии*, 1042 (1990)
96. Y.Gonzalez, M.C.Lafont, N.Pebere. *J. Appl. Electrochem.*, **26**, 1259 (1996)
97. S.Kuczkowska, I.Drela, P.Falewicz. In *Proceedings of the 9th European Symposium on Corrosion Inhibitors. Vol. 2*. Ferrara University, Ferrara, 2000. P. 861
98. Ju.I.Kuznetsov, V.A.Isaev, G.Ju.Kazanskaja. In *Materiały V Ogólnopolskiego Sympozium Naukowo Technicznego*. Poraj (Polska), 1998. S. 75
99. J.Telegdi, M.M.Shaglouf, A.Shaban. *Electrochim. Acta*, **46**, 3791 (2001)
100. S.Rajendran, B.V.Apparao, N.Palaniswamy. *Anti-Corros. Meth. Mater.*, **47**, 294 (2000)
101. S.Rajendran, B.V.Apparao, N.Palaniswamy. In *Proceedings of the 8th European Symposium on Corrosion Inhibitors. Vol. 1*. Ferrara University, Ferrara, 1995. P. 465
102. B.B.Bofardi. In *Reviews on Corrosion Inhibitor Science and Technology*. (Eds A.Raman, P.Labine). NACE, Houston, 1993. I I-6-1
103. Ю.И.Кузнецов, Т.И.Бардашева. *Журн. прикл. химии*, **66**, 1100 (1993)
104. B.R.W.Hinton. In *Reviews on Corrosion Inhibitor Science and Technology*. (Eds A.Raman, P.Labine), NACE, Houston, 1993. I-11-1
105. F.Mansfeld, Y.Wang. *Br. Corros. J.*, **29**, 194 (1994)
106. M.Bethencourt, F.J.Botana, J.J.Calvino, M.Marcos, M.A.Rodriguez-Chacon. *Corros. Sci.*, **40**, 1803 (1998)
107. F.Blin, S.G.Leary, K.Wilson. In *EUROCORR-2003*. EFC, Budapest, 2003. Paper № 336
108. Ю.И.Кузнецов, А.Ф.Раскольников, И.В.Старобинская, В.Н.Алексеев. *Журн. прикл. химии*, **66**, 745 (1993)
109. Ю.В.Балабан-Ирменин, В.М.Липовских, А.М.Рубашов. *Защита от внутренней коррозии трубопроводов водяных тепловых сетей*. Энергоатомиздат, Москва, 1999
110. Yu.I.Kuznetsov. In *Reviews on Corrosion Inhibitor Science and Technology. Vol. 2*. (Eds A.Raman, P.Labine). NACE, Houston, 1996. II-1
111. Yu.I.Kuznetsov. In *Proceedings of the 9th European Symposium on Corrosion Inhibitors. Vol. 1*. Ferrara University, Ferrara, 2000. P. 375
112. G.Baril, F.Moran, N.Pébère. In *Proceedings of the 9th European Symposium on Corrosion Inhibitors. Vol. 2*. Ferrara University, Ferrara, 2000. P. 849
113. J.Kubicki, P.Falevicz, S.Kuczkowska. In *Proceedings of the 8th European Symposium on Corrosion Inhibitors. Vol. 1*. Ferrara University, Ferrara, 1995. P. 521
114. G.Gunasekharan, B.V.Apparao, N.Palaniswamy. *Corrosion Sci.*, **43**, 1615 (2001)
115. G.Gunasekharan, B.V.Apparao, N.Palaniswamy. In *Proceedings of the 8th European Symposium on Corrosion Inhibitors. Vol. 1*. Ferrara University, Ferrara, 1995. P. 435
116. I.H.Faroogi, H.Aqbal, M.A.Guraishi. *Anti-Corros. Meth. Mater.*, **46**, 328 (1999)
117. Ю.И.Кузнецов, В.И.Исаев. *Защита металлов*, **27**, 753 (1992)
118. A.Marshall, B.Greaves. In *Reviews on Corrosion Inhibitor Science and Technology*. (Eds A.Raman, P.Labine). NACE, Houston, 1993. II-9-1
119. Ю.И. Кузнецов, Г.В. Зинченко. *Коррозия: материалы, защита*, **1** (3), 26 (2003)
120. T.Suzuki, T.Kawamura. In *Reviews on Corrosion Inhibitor Science and Technology*. (Eds A.Raman, P.Labine). NACE, Houston, 1993. II-10-1
121. J.S.Gill. *Development of Scale Inhibitors. Corrosion/96*. NACE, Houston, 1996. Paper 229
122. S.Patel. In *A Investigation of Sulfonated Polymers for Deposit and Corrosion Control. Corrosion/98*. NACE, Houston, 1998. Paper 225
123. A.J.Amalraj, M.Sundaravadivelu, A.P.Pascal Regis. In *Proceedings of the 9th European Symposium on Corrosion Inhibitors. Vol. 1*. Ferrara University, Ferrara, 2000. P. 407
124. A.J.McMahon, D.Harrop. In *Green Corrosion Inhibitors: an Oil Company Perspective. Corrosion/95*. NACE, Houston, 1996. Paper 32
125. W.Hater, B.Mayer, M.Schweinsberg. In *Proceedings of the 9th European Symposium on Corrosion Inhibitors. Vol. 1*. Ferrara University, Ferrara, 2000. P. 39
126. G.Shmitt, A.O.Saleh. In *Evaluation of Environmentally Friendly Corrosion Inhibitors for Sour Service. Corrosion/95*. NACE, Houston, 2000. Paper 335
127. B.Muller, M.Shubert, C.Oughourlian. In *Proceedings of the 9th European Symposium on Corrosion Inhibitors. Vol. 1*. Ferrara University, Ferrara, 2000. P. 427
128. R.F.Terek, B.J.Schlenoff. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **5**, B13 (2002)
129. D.W.De Berry. *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 1022 (1985)
130. R.Racicot, R.Brown, S.C.Yang. *Synth. Met.*, **85**, 1263 (1997)
131. D.Huerta, S.R.de Moraes, A.J.Motheo. In *Corrosion and Corrosion Protection*. (Eds J.D.Sinclair, R.P.Frankenthal, E.Kalman, W.Plieth). The Electrochemical Society, Pennington, 2001. P. 611
132. V.Brusic, M.Angelopoulos, T.Graham. *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 436 (1997)
133. N.Tabakowa, N.Petkova, J.Stejskal. *J. Appl. Electrochem.*, **28**, 1083 (1998)
134. L.D.Arsow Jr. *J. Solid-State Electrochem.*, **2**, 266 (1998)
135. И.В.Ягова, С.С.Иванов, В.В.Ягов. *Защита металлов*, **34**, 59 (1998)
136. И.В.Ягова, С.С.Иванов, И.В.Быков. *Защита металлов*, **34**, 157 (1998)
137. M.C.Bernard, A.Hugot-Le Goff, S.Joiet. *J. Electrochem. Soc.*, **148**, B299 (2001)
138. M.C.Bernard, A.Hugot-Le Goff, S.Joiet. In *Substituted Polyanilin for Iron Protection. (International Corrosion Congress)*, Granada (Spain), 2002. Paper 135

139. U.Ramelt, P.T.Nguen, W.Plieth. *Electrochim. Acta*, **48**, 1257 (2003)
140. И.Ю.Сапурина. *Коррозия: материалы, защита*, **1** (5), 2 (2003)
141. Л.М.Антоник, В.А.Лопырев, Н.А.Корчевин. *Журн. прикл. химии*, **75**, 266 (2002)
142. В.П.Томин, Н.А.Корчевин, В.Я.Баденников. *Проблемы рационального водопользования и коррозионной защиты теплообменного оборудования в нефтеперерабатывающей промышленности*. Изд-во ИрГТУ, Иркутск, 1998
143. W.W.Frenier, F.B.Growcock. In *Reviews on Corrosion Inhibitor Science and Technology*. (Eds A.Raman, P.Labine). NACE, Houston, 1993. II-10-1
144. Н.И.Подобаев, Я.Г.Авдеев. *Защита металлов*, **37**, 19 (2001)
145. Н.И.Подобаев, Я.Г.Авдеев. *Защита металлов*, **38**, 51 (2002)
146. A.Frignani, C.Monticelli, G.Trabanelli. In *Proceedings of the 9th European Symposium on Corrosion Inhibitors. Vol. 2*. Ferrara University, Ferrara, 2000. P. 749
147. G.Lendvay-Gyorik, G.Meszaros, B.Lengyel. In *Proceedings of the 9th European Symposium on Corrosion Inhibitors. Vol. 2*. Ferrara University, Ferrara, 2000. P. 725
148. F.B.Growcock, V.R.Lopp, R.J.Jasinski. *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 823 (1988)
149. A.M.Beccaria, L.Chiaruttini. *Corros. Sci.*, **41**, 885 (1999)
150. G.Mengoli, M.M.Musiani, C.Pagura. In *Proceedings of the 6th European Symposium on Corrosion Inhibitors. Vol. 1*. Ferrara University, Ferrara, 1985. P. 61

PHYSICOCHEMICAL ASPECTS OF THE INHIBITION OF METAL CORROSION IN AQUEOUS SOLUTIONS

Yu.I.Kuznetsov

Institute of Physical Chemistry, Russian Academy of Sciences

31, Leninsky prosp., 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)334-8590

The state-of-the-art of research dealing with the development and perfection of corrosion inhibitors for metals in aqueous solutions is analysed. The main mechanisms of formation of protective layers of the inhibitors on metal are discussed. The ways of creation of protective of mixture corrosion inhibitors with high protective properties are considered.

Bibliography — 150 references.

Received 3rd July 2003