

УДК 620.197 + 541

Л.А. КОБРИНЕЦ, И.И. КОРОГОДА, Д.Л. ШЕЙКО
Брест, БрГТУ

РОЛЬ ИНГИБИТОРОВ ПРИ ЗАЩИТЕ МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ

В естественных условиях под воздействием воздуха, атмосферной и почвенной воды происходит постепенное разрушение – коррозия металлов. Термин коррозия происходит от латинского "corrosio", что означает разъедать, разрушать. Этот термин характеризует как процесс разрушения, так и результат. Среда, в которой металл подвергается коррозии (корродирует) называется коррозионной или агрессивной средой [1].

Коррозия металлов наносит большой экономический вред. Человечество несет огромные материальные потери в результате коррозии трубопроводов, деталей машин, судов, мостов, морских конструкций и технологического оборудования. Коррозия приводит к уменьшению надежности работы оборудования: аппаратов высокого давления, паровых котлов, металлических контейнеров для токсичных и радиоактивных

веществ, лопастей и роторов турбин, деталей самолетов и прочее. С учетом возможностей коррозии приходится завышать прочность этих изделий, а значит, увеличивать расход металла, что приводит к простоям производства из-за замены вышедшего из строя оборудования, к потерям сырья и продукции (утечка нефти, газов, воды). Коррозия также приводит к загрязнению продукции, а значит, и к снижению ее качества [1, 2].

Любой коррозионный процесс является многостадийным:

1) Необходим подвод коррозионной среды или отдельных ее компонентов к поверхности металла.

2) Взаимодействие среды с металлом.

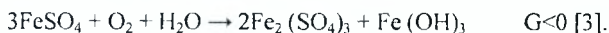
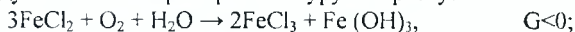
3) Полный или частичный отвод продуктов от поверхности металла (в объем жидкости, если среда жидкая) [2].

Известно что большинство металлов (кроме Ag, Pt, Cu, Au) встречаются в природе в ионном состоянии: оксиды, сульфиды, карбонаты и др., называемые обычно руды металлов.

Ионное состояние более выгодно, оно характеризуется более меньшей внутренней энергией. Это заметно при получении металлов из руд и их коррозии. Поглощенная энергия при восстановлении металла из соединений свидетельствует о том, что свободный металл обладает более высокой энергией, чем металлическое соединение. Это приводит к тому, что металл, находящийся в контакте с коррозионно-активной средой стремится перейти в энергетически выгодное состояние с меньшим запасом энергии.

Коррозионный процесс является самопроизвольным, следовательно $G = G_2 - G_1$ (G_1 и G_2 относятся к начальному и конечному состоянию соответственно). Если $G_1 > G_2$ то $G < 0$, т.е. коррозионный процесс возможен; $G > 0$ коррозионный процесс невозможен; $G = 0$ система металл-продукт находится в равновесии. То есть можно сказать, что первопричиной коррозии металла является термодинамическая неустойчивость металлов в заданной среде.

Более всего от коррозии страдают железо и его сплавы. Например, на воздухе соли Fe^{2+} приобретают бурую окраску:



Поэтому для замедления коррозии металлов применяют ингибиторы.

Ингибиторы коррозии – химические соединения или их композиции, присутствие которых в небольших количествах в агрессивной среде замедляет коррозию металлов. Защитное действие ингибиторов коррозии обусловлено изменением состояния поверхности металла вследствие адсорбции (адсорбционные ингибиторы коррозии) или образования с ионами металла труднорастворимых соединений. Последние образуют на поверхности пленку, которая существенно тоньше конверсионных

защитных покрытий. Замедление коррозии происходит из-за уменьшения площади активной поверхности металла и изменения энергии активации электродных реакций. Название ингибитор происходит от латинского *inhibere*, что означает сдерживать, останавливать [4].

Ингибиторы коррозии подразделяются:

- по механизму своего действия – на катодные, анодные и смешанные;
- по химической природе – на неорганические, органические и летучие;
- по сфере своего влияния – в кислой, щелочной и нейтральной среде.

Катодные и анодные ингибиторы замедляют соответствующие электродные реакции, смешанные ингибиторы изменяют скорость обеих реакций [5, 6].

Из ингибиторов для нейтральных сред следует выделить группу ингибиторов коррозии для систем охлаждения и водоснабжения. Видное место здесь занимают полифосфаты, поликарбоксильные аминокислоты, так называемые комплексоны – ЭДТА, НТА и др.; и их фосфорсодержащие аналоги – ОЭДФ, НТФ, ФБТК. Комплексоны защищают металлы только в жестких водах, где они образуют соединения с катионами Ca^{2+} и Mg^{2+} [5].

В водооборотных системах хорошие результаты получены с ингибиторами СП-В. Они надежно защищают системы, состоящие из различных конструкционных материалов (Fe, Cu, Al, и их сплавы).

При защите черных металлов и их сплавов от атмосферной коррозии используют контактные ингибиторы, которые наносят на поверхность изделия, и летучие, которые способны испаряться (давление паров таких соединений составляет $10^{-2} - 10^{-7}$ мм рт.ст.) и самостоятельно попадать на поверхность металла.

Летучие ингибиторы коррозии раньше использовались преимущественно для защиты от коррозии военной техники и энергетического оборудования. В последние годы к известным летучим ингибиторам НДА, КЦА, Г-2, ИФХАН-100, ВНХЛ-49 добавился ряд новых: ХНТ, СП-В, КПП-ПК. Установлена способность лучших летучих ингибиторов защищать металл от коррозии длительное время (более 3-х месяцев) даже после удаления их из упаковочного пространства – эффект последействия [6].

В настоящее время разработано несколько способов применения ингибиторов для защиты изделий из металлов от атмосферной коррозии:

- 1) Нанесение ингибитора на поверхность предмета из водных растворов или органических растворителей.
- 2) Сублимация ингибиторов на поверхность изделия из воздуха, насыщенного парами ингибитора.
- 3) Нанесение на поверхность предмета полимерной пленки, содержащей ингибитор коррозии.

4) Упаковка изделия в ингибированную бумагу.

5) Внесение в замкнутое пространство пористого носителя ("линасиль", "линопон") с ингибитором. Помещение таких ингибированных адсорбентов в замкнутое пространство вместе с изделиями из металлов позволяет длительно сохранять их внешний вид, предупреждать появление коррозии и "бронзовой болезни" в витринах и в фондах музеев, а также обеспечивать сохранность предметов при перемещении из одних условий в другие [7].

На кафедре инженерной экологии и химии БрГТУ нами проведены исследования по изучению эффективности защиты ингибиторами черных металлов от коррозии. Исходным материалом являлись изделия из стали.

Эффективность действия ингибитора мы изучали по величинам степень защиты Z и коэффициент торможения γ [2, 4, 8].

Степень защиты Z (в %) и коэффициентом торможения γ (ингибиторный эффект) и определяется по формулам:

$$Z = \frac{K_1 - K_2}{K_1} \cdot 100 = \frac{i_1 - i_2}{i_1} \cdot 100,$$

где K_1 и K_2 [г/(м²·ч)] – скорость растворения металла в среде без ингибитора и с ингибитором соответственно; i_1 и i_2 [А/см²] – плотность тока коррозии металла в среде без ингибитора и с ингибитором коррозии соответственно. При полной защите коэффициент Z равен 100 %.

Коэффициент торможения показывает во сколько раз уменьшается скорость коррозии в результате действия ингибитора[4]:

$$\gamma = \frac{K_1}{K_2} = \frac{i_1}{i_2},$$

Z и γ связаны между собой:

$$Z = \left(1 - \frac{1}{\gamma}\right) \cdot 100,$$

$$\gamma = \frac{1}{1 - Z/100}$$

В качестве ингибиторов для железа и его сплавов использовались:

- а) 25%-ный раствор нитрита натрия для защиты стальных изделий;
- б) фосфатирование в горячих и холодных растворах определенных составов;
- в) защитная углеводородная смазка промышленного производства с бензоатом натрия (аммония);
- г) уротропин [5, 9].

Консервацию ингибиторами проводили при влажности ниже критической и в чистой атмосфере, при этом, чтобы в воздухе помещения, где проводится обработка, не было кислых паров, выделяющихся, например, при химической очистке экспонатов из металлов. Процесс адсорбции ингибитора требует для создания прочного защитного слоя определенного времени, продолжительность которого зависит от природы не только ингибитора, но и металла. Поэтому мы проводили консервацию в течение 30 минут используемыми нами растворами.

По результатам исследований определили, что наиболее эффективными являются использованные нами органические ингибиторы.

Необходимость совместимости ингибиторов коррозии с компонентами среды очевидна, но ее трудно достичь без варьирования состава ингибиторов коррозии при их применении, например, в водно-органических антифризах, жесткой воде, растворах сильных кислот, моющих или полировальных составах. В связи с этим все шире используют комбинированные методы, в которых применение ингибиторов коррозии сочетают с электрохимической защитой (обычно катодной), нанесением защитных покрытий или применением таких конструкционных материалов, защита которых легче обеспечивается ингибиторами коррозии. Эффективность комбинированной защиты часто превышает суммарный эффект, определяемый применением каждого из методов в отдельности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коррозия металлов [Электронный ресурс] // ХИМИК. – Режим доступа: <http://www.ximuk.ru/encyklopedia/2135.html>. – Дата доступа: 10.01.2010.
2. Виды коррозии. Защита от коррозии. Виды ингибиторов коррозии. Область применения [Электронный ресурс] // Защита металлов от коррозии. – Режим доступа: <http://ingibitory.ru/index.php>. – Дата доступа: 10.01.2010.
3. Бесчастнов, А.Г. Общая химия / А.Г. Бесчастнов. – Минск : Вышэйшая школа, 1977. – 464 с.
4. Ингибиторы коррозии [Электронный ресурс] // ХИМИК. – Режим доступа: <http://www.ximuk.ru/encyklopedia/1671.html>. – Дата доступа: 10.01.2010.
5. Алцыбева, А. И. Ингибиторы коррозии металлов: справочник / А.И. Алцыбева, С.З. Левин. – Л. : Нива, 1968. – 262 с.
6. Антропов, Л.И. Ингибиторы коррозии металлов / Л.И. Антропов [и др.]. – Киев : Наукова думка, 1981. – 325 с.
7. Розенфельд, И.Л. Ингибиторы атмосферной коррозии / И.Л. Розенфельд, В.П. Персианцева. – М. : Мир, 1985. – 368 с.

8. Никитин, М.К. Химия в реставрации: справ. пособие / М.К. Никитин, Е.П. Мельникова. – Л. : Химия, 1990. – 304 с.

9. Атмосферная коррозия [Электронный ресурс] // ХИМИК. – Режим доступа: <http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2135.html>. – Дата доступа: 10.01.2010.