

# ВОДОРАСТВОРИМЫЕ ИНГИБИТОРЫ КОРРОЗИИ НА ОСНОВЕ БОРНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ АМИНОВ

**Е.А. Петровская** – аспирантка

Научный руководитель: **С.М. Гайдар** – д.т.н., профессор

*Российский государственный аграрный университет – МСХА  
имени К.А. Тимирязева*

Аннотации: в статье проводится изучение водорастворимых ингибиторов коррозии.

Водорастворимые ингибиторы применяются при ингибировании коррозии металлов в воде и нейтральных водных средах. Так как коррозия является следствием двух сопряженных реакций – анодной ионизации металла и катодного восстановления окислителя-деполяризатора, то замедлить или приостановить ее можно путем затруднения анодной или катодной реакций [1-4]. Возможны следующие пути уменьшения реакционной способности металлов с помощью ингибиторов и пассиваторов [5]:

- увеличение поляризуемости анодного процесса (анодные ингибиторы);
- увеличение поляризуемости обеих электродных реакций (смешанные ингибиторы);
- увеличение окислительно-восстановительного потенциала системы (ингибиторы, ускоряющие катодный процесс);
- увеличение поляризуемости катодного процесса (катодные ингибиторы);
- уменьшение окислительно-восстановительного потенциала системы (катодные ингибиторы).

В качестве водорастворимых ингибиторов нашли применение неорганические, органические соединения и их смеси. К неорганическим ингибиторам-пассиваторам можно отнести нитрит-натрия, хроматы и дихроматы натрия и калия. Пассиваторы являются хорошими, но опасными ингибиторами. При неверно выбранной концентрации в присутствии ионов  $Cl^-$  или при несоответствующей кислотности среды они могут ускорить коррозию металла, в частности, вызвать очень опасную точечную коррозию. Ограничение в применении пассиваторов вызвано их токсичностью [6].

Органические водорастворимые ингибиторы можно разделить на летучие и контактные. Особый интерес представляет растворимые в воде контактные ингибиторы, поскольку водные растворы пожаробезопасны и нетоксичны.

Органические водорастворимые ингибиторы – это ингибиторы смешанного действия, т.е. они воздействуют на скорость как катодной, так и анодной реакций. Органические ингибиторы адсорбируются только на по-

верхности металла, продукты коррозии их не адсорбируют. Чаще всего они имеют в своем составе атомы азота, серы, кислорода и водорода.

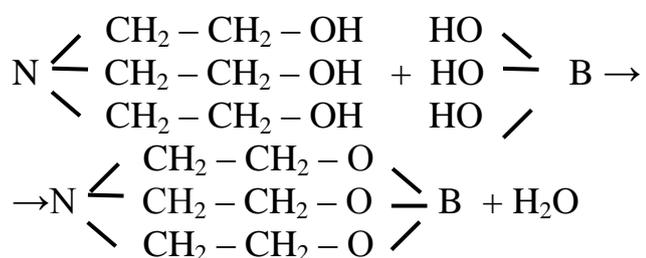
Адсорбционная, следовательно, и ингибиторная способность органических соединений может быть оценена величиной ионизационного потенциала: чем меньше потенциал ионизации, тем легче протекает процесс адсорбции.

Установлено, что защитное действие зависит от электронодонорных свойств молекулы ингибитора, которые оценивали работой выхода электрона и значениями контактной разности потенциалов на основании молекулярных диаграмм. Особый интерес представляют первые попытки учета влияния адсорбции на величину заряда N-атома аминов. При этом было установлено, что электронная структура амина, возмущенного атомом железа, отлична от таковой в случае свободного амина [7].

Установлено, что бораты аминспиртов имеют более высокие защитные свойства, чем соответствующие аминспирты, их эффективность снижается в ряду борат триэтаноламина (БТЭА) > борат диэтаноламина (БДЭА) > борат моноэтаноламина (БМЭА) [8].

Увеличение защитной способности боратов аминспиртов по сравнению с аминспиртами, по-видимому, связано с формированием на поверхности металла более плотной молекулярной плёнки, поскольку оксиэтильных групп больше у БТЭА, он и обладает большей защитной способностью [9].

Синтез БТЭА происходит за счет реакции конденсации между борной кислотой  $H_3BO_3$  и триэтаноламином:



Борат триэтаноламина относится к группе контактных ингибиторов и предназначен для защиты от атмосферной коррозии изделий из черных металлов при межоперационном или длительном хранении и транспортировке, а так же для придания антикоррозионных свойств вододисперсным ЛКМ, СОЖ и ТМС.

Исследования были проведены в водопроводной воде и в дистиллированной воде. В растворы вводились добавки ингибитора БТЭА в концентрации (С) 5..50 г/л (0,5...5 масс. %) который растворяется при комнатной температуре. Для оценки защитной эффективности ингибитора использовали метод линейного поляризационного сопротивления.

Пересчет данных в весовые единицы проводили посредством экстраполяции линейных тафелевых катодных и анодных участков на потенциал коррозии с последующей оценкой тока коррозии. Используем уравнение:

$$K = \gamma \cdot i_{\text{кор}}, \quad (1)$$

где  $K$  – скорость коррозии ( $\text{г}/\text{м}^2\text{час}$ );  $\gamma$  - электрохимический эквивалент железа с учетом его перехода в раствор (окисление) в виде  $\text{Fe}^{2+}$  ( $\text{г}/\text{А-час}$ );  $i_{\text{кор}}$  – ток коррозии ( $\text{А}/\text{м}^2$ ).

Ускоренные коррозионные испытания в водных средах проводили по методике представленной в работе [10].

Скорость коррозии ( $K$ ) оценивали по потерям массы образцов из данных трех, а нередко шести – девяти параллельных опытов и определяли по формуле (2):

$$K = \frac{\Delta m}{S\tau} \quad (2)$$

где  $\Delta m$  – потери массы образцов в процессе эксперимента, г;  $S$  – видимая площадь поверхности образца,  $\text{м}^2$ ;  $\tau$  – время экспозиции, час.

Эффективность ингибитора оценивали по защитному действию ( $Z$ ) по формуле:

$$Z = \frac{K_0 - K_{\text{инг}}}{K_0} \cdot 100\% \quad (3)$$

где  $K_0$  и  $K_{\text{инг}}$  – скорость коррозии в неингибированном и ингибированном растворах соответственно.

Во времени оцениваются скорость коррозии металла в неингибированной и ингибированной среде в соответствии с рисунком 1.

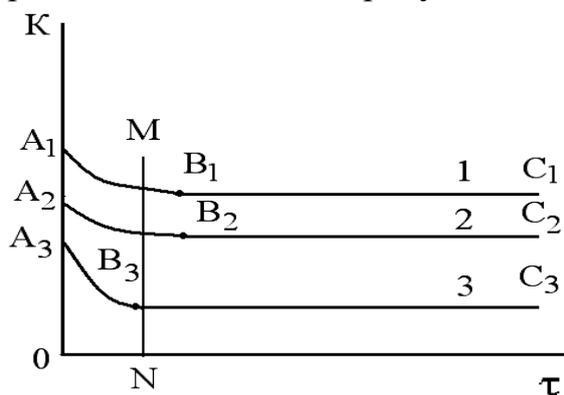


Рисунок 1. - Зависимость скорости коррозии металла от времени в средах, обуславливающих формирование плёнки на корродирующей поверхности 1 – неингибированная, 2 и 3 – ингибированная среда.

Величина отрезков  $A_1A_2$  или  $A_1A_3$  характеризует эффективность ингибитора на свежезачищенной или покрытой воздушно-оксидной плёнкой поверхности при его заданной концентрации, соответствующей условиям кривых 1, 2 и 3. Подобные отрезки между кривыми 1 и 2 или 1 и 3, оцененные по нормали к оси абсцисс и соответствующие  $\tau > 0$  от начала эксперимента, определяют разность скоростей коррозии в неингибированной и ингибированной средах к любому рассматриваемому моменту времени  $\tau_i$ . На участках  $B_iC_i$  (Рисунок 1) формирование защитной плёнки замедляется, либо вообще заканчивается и тогда  $K \neq f(\tau)$ . Такой подход позволяет оценить вклад ингибитора  $Z_{\text{инг}}$  и плёнки  $Z_{\text{пл}}$  в суммарную защитную эффективность системы  $Z_{\Sigma}$ .

$$Z_{\text{инг},2} = (K_{B1} - K_{B2})/K_{A1} \quad (4)$$

$$Z_{\text{инг},3} = (K_{B1} - K_{B3})/K_{A1}$$

$$Z_{\text{пл}} = (K_{A1} - K_{B1})/K_{A1}$$

$Z_{\text{пл}}$  плёнки можно оценить и из разности  $Z_{\Sigma} - Z_{\text{инг}}$ , если  $Z_{\Sigma}$  получена из экспериментальных результатов.

Именно к такому особому случаю относится поведение стальной поверхности в ингибированных водных растворах. В водных растворах, ингибированных Боратом, на зависимостях «скорость коррозии  $K$  – время  $\tau$ » четко наблюдаются 2 участка в соответствии с рисунком 2.

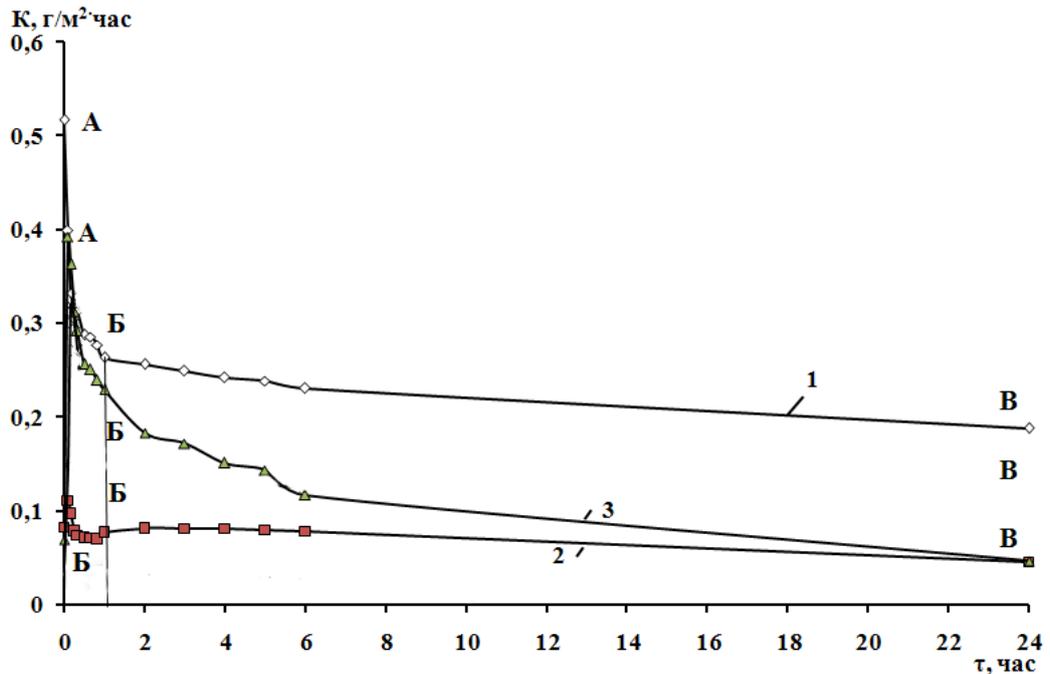


Рисунок 2 - Зависимость скорости коррозии стали Ст3 от продолжительности эксперимента в водном ингибированном (концентрация  $C_{\text{инг}} = 50$  г/л) растворе – 2, в воде после выдержки в ингибированном растворе – 3.  
1 – контроль; 2, 3 – Борат

Первый участок - АБ, для которого характерно уменьшение скорости коррозии стали ( $K$ ), обусловленное формированием оксида (30 минут) и последующей стабилизацией скорости коррозии (участок БВ). Последний процесс обусловлен формированием поверхностной оксидной пленки с участием ингибитора коррозии. При противокоррозионной защите деталей на стадии очистки или межоперационной консервации не предполагается длительный контакт с ингибированным водным раствором. Интерес представляет прежде всего так называемый «эффект последействия», показывающий, на сколько эффективно предварительный контакт металлической поверхности с ингибированным водным раствором сказывается на протекании на ней коррозионных процессов.

Изменение концентрации водорастворимых ингибиторов от 5 до 10 г/л практически не сказывается на скорости коррозии стали как непосредственно

в ингибированном растворе, так и при исследовании эффекта последействия. С ростом концентрации исследуемых водорастворимых ингибиторов коррозии до 50 г/л в воде начальная скорость коррозии снижается:  $Z_{\Sigma}$  изменяется на 6 - 14 %, но это не оказывает существенного влияния на ход зависимостей «скорость коррозии  $K$  – время  $t$ ».

Таким образом, для получения высокого эффекта последействия достаточен предварительный пятиминутный контакт стальных пластин с водным раствором, содержащим 5 – 10 г/л исследуемого водорастворимого ингибитора. Использование более высоких концентраций ингибитора в водных растворах не является экономически целесообразным, так как не наблюдается ярко выраженный концентрационный эффект.

### Библиографический список

1. Шехтер, Ю. Н. Легезин Н. Е., Муравьева С. А. и др. Коррозиологические принципы защиты внутренних поверхностей металлоизделий при помощи ингибиторов коррозии ингибированных составов // Защита металлов. – 1997. Т. 33, № 3. – С. 239–246.

2. Гайдар, С.М. Защита сельскохозяйственной техники от коррозии и износа с применением нанотехнологий Гайдар С.М.: автореф. дис. на соиск. учен. степ. докт. техн. наук (05.20.03) / Гайдар Сергей Михайлович; ФГБОУ ВПО МГАУ. – Москва, 2011. – 33 с.

3. Гайдар, С.М. Инновационные консервационные составы для защиты сельскохозяйственной техники от коррозии / С.М. Гайдар, Р.К. Низамов, В.Д. Прохоренков, Е.Г. Кузнецова // Техника и оборудование для села. – 2012. – № 11 (184). – С. 40-43.

4. Гайдар, С.М. Концепция создания ингибиторов коррозии с использованием нанотехнологических подходов / С.М. Гайдар, Р.К. Низамов, М.И. Голубев // Вестник Московского государственного университета леса – Лестной вестник. – 2012. – №7(90). – С. 140-142.

5. Розенфельд И. Л. Ингибиторы коррозии. – М.: Химия, 1977. – 350 с.

6. Вигдорович, В. И. Антикоррозионные консервационные материалы / Вигдорович В. И., Насыпайко И. Г., Прохоренков В. Д. – М.: Агропромиздат, 1987. – 128 с.

7. Гайдар С. М. Теория и практика создания ингибиторов коррозии для консервации сельскохозяйственной техники. / Монография. – М.: ФГНУ «Росинформагротех», 2011. – 304 с.

8. Кузнецова, Е.Г. Защитная эффективность водорастворимых ингибиторов коррозии при консервации сельскохозяйственной техники / Кузнецова Е.Г., Прохоренков В.Д., Князева Л.Г., Петрашев А.И., Гайдар С.М. // Техника в сельском хозяйстве. 2012. № 6. С. 23-25.

9. Патент РФ 2355820. Водорастворимый ингибитор коррозии металлов / Гайдар С.М.; Заявл. 4.11.2008. Опубл. 20.05.09. Бюл. №14.

10. Романов, В.В. Методы исследования коррозии металлов. – М.: Металлургия. 1965. – 280 с.