

Защита от коррозии
изменением состава
агрессивной среды
и
введением ингибиторов

Обработка среды

Основные способы удаления агрессивных компонентов

среды основаны на физических и химических процессах и явлениях:

- 1) удаление кислорода и окислителей добавлением поглотителей O_2 (гидразин, сульфит или гидросульфит натрия), насыщением раствора инертным газом (азотом), термической деаэрацией, перегонкой;
- 2) удаление кислот, в том числе углекислоты, путем нейтрализации $Ca(OH)_2$ или $NaOH$;

- 3) удаление солей обработкой ионообменными смолами или перегонкой;
- 4) фильтрация или абсорбция агрессивных компонентов и твердых частиц из воды, воздуха, газа;
- 5) осушка воздуха поглотителем влаги (силикагелем), вакуумированием или понижением относительной его влажности увеличением t

Ингибиторы коррозии

Ингибиторами коррозии называются химические вещества, введение небольших количеств которых в агрессивную среду уменьшает скорость коррозии, или увеличивает индукционный период процесса, или вообще предотвращает его. Ингибиторы должны также сохранять или улучшать функциональные свойства металла.

При равномерной коррозии эффективность ингибиторов оценивается коэффициентом торможения коррозии K (1) или степенью защиты Z (2).

$$K = \frac{j_0}{j_u} = \frac{100}{100 - Z} \quad (1)$$

$$Z = \frac{j_0 - j_u}{j_0} \cdot 100\% = \frac{K - 1}{K} \cdot 100\% \quad (2)$$

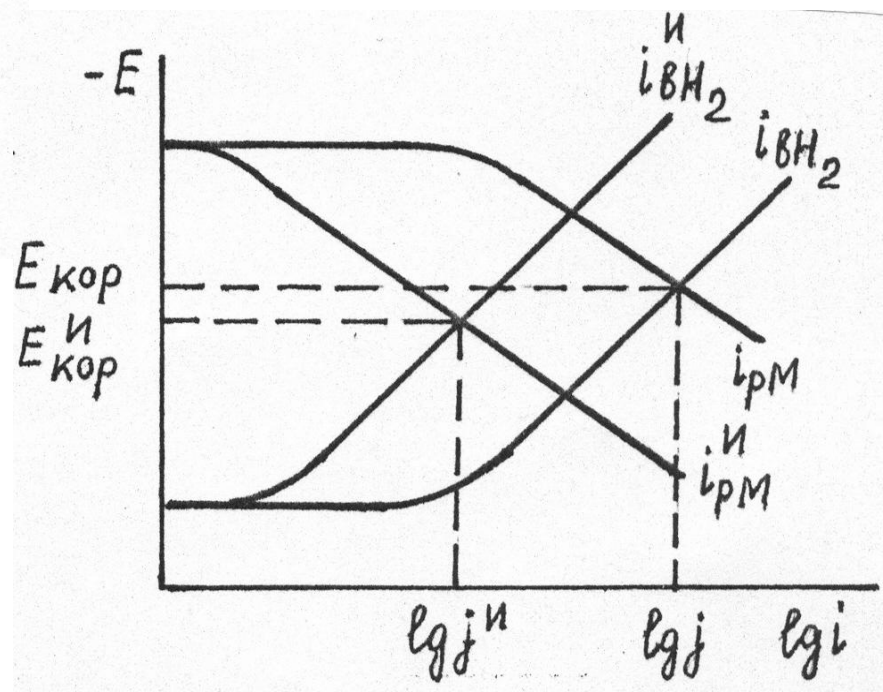
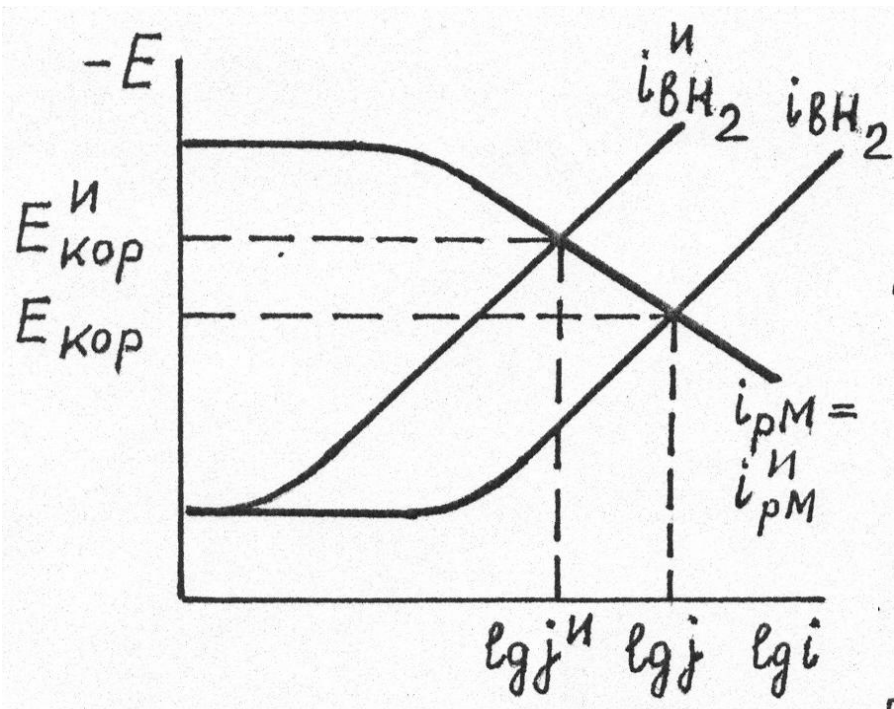
В кислых средах чаще используются органические ПАВ, которые тормозят процесс за счёт адсорбции. В общем случае защитное действие обусловлено блокированием части поверхности металла (Θ) и изменением энергии активации (ΔA) на свободных участках. Изменение A может быть связано с изменением строения двойного слоя, т.е. величины ψ^1 - потенциала или с блокированием наиболее активных центров поверхности корродирующего металла. По этим признакам ингибиторы классифицируются как блокировочные ($Z=\Theta$, $\Delta A = 0$), активационные ($\Theta \approx 0$, $Z \neq 0$, $\Delta A \neq 0$) и смешанные ($\Theta > Z$, $\Delta A \neq 0$).

Формальной теории действия ингибиторов:

- а) кинетического, т.е. изменения константы скорости за счет адсорбции на наиболее активных центрах;
- б) химического за счет изменения теплоты адсорбции, характера замедленной стадии, стехиометрии, вытеснения активирующих анионов;
- в) механического, обусловленного блокировкой поверхности;
- г) электрохимического, связанного с изменением $E_{кор}$
- д) адсорбционного или двойнослойного за счет изменения ψ^1 - потенциала.

Для наиболее эффективных ингибиторов кислотной коррозии типа катионоактивных ПАВ преобладают блокировочный и адсорбционный эффекты.

Электродные реакции при кислотной коррозии протекают обычно с кинетическим контролем, тормозящее действие ПАВ проявляется через изменение тафелевых коэффициентов a_a , a_k (стандартной поляризации) и b_a , b_k (удельной поляризуемости). Примеры коррозионных диаграмм при неизменных b и при влиянии ингибиторов на a , т.е. i_0 , даны на рис.

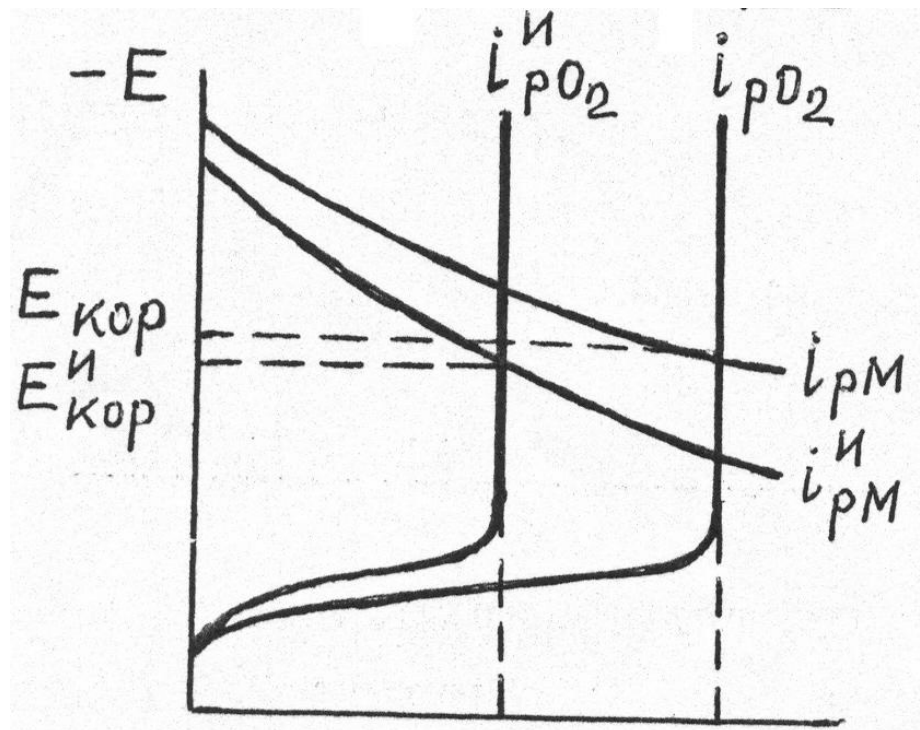


У анодных и катодных ингибиторов изменение $E_{кор}$ однозначно характеризует защитное действие. Выражение для коэффициента торможения катодного ингибитора:

$$\lg K = (E_{кор} - E_{кор}^u) / b_a \quad (3)$$

Смешанные ингибиторы при прочих равных условиях обладают более высоким K по сравнению с катодными и анодными, но изменение $E_{кор}$ не связано простой зависимостью с K , а характеризует лишь преимущественный эффект добавки.

В нейтральных средах коррозия М протекает при $i_d^{O_2}$. Поэтому торможение добавкой только анодной реакции не меняет j , а доминирует снижение $i_d^{O_2}$



К такому эффекту приводит использование пленкообразователей, которые меняют и толщину диффузионного слоя. Поэтому, классификация ингибиторов, использованная выше для кислых сред, модифицируются. Все добавки по характеру действия на электродные реакции являются смешанными.

Катодными ингибиторами будем называть соединения, образующие нерастворимую пленку с продуктами катодной реакций OH^- - ионами (соли цинка, бикарбонат кальция), а анодными ингибиторами – с продуктами растворения М (фосфаты, силикаты).

Изменение $E_{\text{кор}}$ ингибитором не влияет на К.

Кроме неорганических соединений в нейтральных средах ингибиторами могут служить гидрофобные комплексообразователи, образующие пленку.

Все эффективные ингибиторы имеют полярную (гидрофильную, адсорбционноактивную) и неполярную гидрофобную части. У истинно или молекулярно растворимых ПАВ полярные группы недостаточно гидрофильны. Поэтому с ростом углеводородного радикала, то есть поверхностной активности их растворимость резко падает в случае воды и растет в углеводородной среде, причем во втором случае адсорбция должна падать. Такие соединения могут образовывать мицеллярные структуры и не обладают смачивающей способностью.

Коллоидно растворимые ПАВ имеют сильно развитые полярные группы и достаточно длинный углеводородный радикал. При достижении в молекуле определенного липофильно-гидрофильного баланса и критической концентрации образуются ультрадисперсные коллоидные системы, а также может идти поверхностное мицеллообразование. За счет солюбилизации происходит включение углеводородов в защитную пленку ингибиторов. Поэтому защита от коррозии в двухфазных системах осуществляется не только путем адсорбционного торможения процесса, но и за счет гидрофобизации гидрофильной части поверхности при введении маслорастворимых ингибиторов.

Это приводит к превращению вогнутого мениска 1 в выпуклый 2 и исчезновению пленки электролита. Существенным является последовательность обработки поверхности ингибитором. Если образец поместить сначала в электролит, а затем залить ингибированное топливо, то Z будет минимальна. При предварительной адсорбции ингибитора из топлива не содержащего воды, величина Z максимальна. При размещении образца в растворе с ингибитором достигается средняя Z

Маслорастворимые ингибиторы как гидрофобизаторы поверхности используются также для защиты от атмосферной коррозии. Они увеличивают краевой угол смачивания капли воды практически на 180°C и приводят к скатыванию капли в виде шарика с поверхности. Поскольку они хемосорбируются и являются медленно действующими, как и в случае двухфазных систем, целесообразна обработка сухой поверхности для образования стабильной пленки.

Водомаслорастворимые ингибиторы можно использовать для консервации влажных поверхностей. Такие ПАВ существенно понижают пограничное натяжение между М и водой, уменьшают краевой угол смачивания вплоть до полного растекания капель воды и поглощают воду за счет обратной сольubilзации. Они обладают быстрым водовытесняющим и водоудерживающим действием. Вышеперечисленные ингибиторы являются контактными.

Летучие ингибиторы, которые вводятся одновременно с М в замкнутое пространство, стенки которого обладают низкой паро- и газопроницаемостью. Они испаряются, заполняют парами пространство и, адсорбируясь на поверхности защищаемого М, влияют на кинетику электродных реакций процесса коррозии. Эти ингибиторы (обычно амины) позволяют защищать от атмосферной коррозии изделия сложной конфигурации и облегчают расконсервацию или вообще устраняют эту операцию. Принципиальное отличие летучих ингибиторов - необходимость определенного давления насыщенного пара.

Сочетание ингибиторов с электрохимической защитой является к о м б и н и р о в а н н ы м способом. Использование катодно-ингибиторной защиты позволяет снизить затраты электроэнергии и повысить эффективность. При анодной защите введение ингибиторов преследует цель расширить пассивную область и снизить i_{pp} , что дает экономию электроэнергии и повышение эффективности защиты.

Факторы, влияющие на эффективность ингибиторов

1. Химическая структура ПАВ:

природа функциональных групп, гетероатомов и заместителей; заряд частиц ПАВ: наличие кратных, сопряженных и водородных связей; конденсированных группировок и др. При этом рассматривается способность частиц к протонизации и образованию внутри- и межмолекулярных связей и различных комплексов.

2. *Природа металла:* электронная структура, определяющая способность к хемосорбции, пассивации и характер контроля некоторых катодных реакций; величина и знак заряда поверхности. Сюда же можно отнести состояние поверхности: концентрацию дефектов и активных центров коррозии и адсорбции; соотношение между скоростями этих процессов

3. *Природа растворителя:* его протолитические свойства, диэлектрическую проницаемость, способность к сольватации и к адсорбции, возможное изменение контроля коррозии и замедленных стадий растворения металла и выделения восстановителя, влияние на адсорбцию ПАВ.

4. **pH:** при переходе от кислых к нейтральным растворам меняются принципы подбора ингибиторов, а щелочные растворы отличаются специфичностью.
5. **Ионный состав.** Влияние на адсорбцию и защитное действие поверхностно-активных катионов при коррозии металлов с положительно заряженной поверхностью. Поверхностно-активные анионы, входя в металлическую или ионную обкладку ДЭС меняют заряд поверхности существенно повышая эффективность ингибиторной защиты.

Они также уменьшают отталкивание катионов друг от друга независимо от заряда поверхности.

Аналогичную функцию выполняют катионы некоторых металлов при коррозии металлов в щелочных средах, где поверхность металлов несет избыточный отрицательный заряд.

6. Температура. С ростом температуры защитное действие обычно снижается. Наибольший интерес представляют высокотемпературные ингибиторы, у которых K растет с температурой. Анализ температурной зависимости позволяет оценить механизм ингибирования; блокировочный, активационный или смешанный.

7. Природа кислоты действует через анионные эффекты и природу стадии катодной деполяризации.

8. Перемешивание кислоты за счет увеличения относительной доли кислородной деполяризации повышает защитное действие ингибиторов – пленкообразователей и снижает у адсорбционных ПАВ.

9. **Время** - за счет изменения состава и состояния поверхности металла и особенно сплава, а также вследствие изменения состава раствора или его приэлектродного слоя.

10. **Концентрация добавок** влияет очень многообразно с появлением на кривой зависимости K или Z от C критических точек, после которых меняется вид кривой. Для ограниченного интервала изменения C концентрационная зависимость защитного эффекта может дать информацию об изотерме адсорбции и механизме действия ингибитора

Взаимное влияние

Связано как с разработкой высокоэффективных комбинированных ингибиторов и с наличием в технических ингибиторах различных примесей. Для оценки взаимовлияния используется коэффициент γ :

$$\gamma = \frac{K_{\text{смеси}}}{\prod K_i}$$

при $\gamma > 1$ имеет место взаимоусиление эффекта компонентов в смеси,

при $\gamma < 1$ взаимоослабление и

при $\gamma = 1$ взаимонезависимость.