

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИНГИБИРОВАНИЯ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ

© 2020 г. Ю. И. Кузнецов<sup>a,\*</sup>, Н. Н. Андреев<sup>a</sup>, А. И. Маршаков<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Российская академия наук, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Москва, Россия

\*e-mail: kuznetsov@ipc.rssi.ru

Поступила в редакцию 19.06.2019 г.

После доработки 19.06.2019 г.

Принята к публикации 03.09.2019 г.

Рассмотрены основные достижения сотрудников ИФХЭ РАН в развитии фундаментальных научных основ пассивации и ингибирования коррозии металлов и сплавов.

*Ключевые слова:* ингибиторы коррозии, летучие, камерные, мигрирующие ингибиторы, ингибиторы кислотной коррозии, коррозионного растрескивания, пассивация

DOI: 10.31857/S0044453720030152

Систематические физико-химические исследования коррозии металлов в Академии наук СССР были начаты в 1929 г. выдающимся ученым академиком Владимиром Александровичем Кистяковским (1865–1952), основавшем коллоидно-электрохимическую Лабораторию (ЛАКЭ) (г. Ленинград). Борьба с коррозией металлов привлекала внимание В.А. Кистяковского еще в начале 20-го века. В 1907 г. он указал на возможность замедления коррозии магния введением в агрессивную среду щелочи. Он также предложил использовать замедлители для защиты нефтеналивных судов от коррозии.

В 1934 г. Академия наук была переведена в Москву, где ЛАКЭ преобразовали в Коллоидо-электрохимический институт АН СССР (КЭИН), в состав которого входил сформированный ранее в ЛАКЭ Отдел коррозии. Первым директором КЭИН также был В.А. Кистяковский, который оставался им до 1939 г. Под его руководством в 1934 г. была проведена I Всесоюзная конференция по коррозии металлов, а в 1938 г. — совещание по вопросам коррозии и борьбы с ней. Представленные на них научные труды были опубликованы. Несмотря на широкую область научной деятельности В.А. Кистяковского, следует заметить, что значительную ее часть он посвятил пленочной (пленочной) теории пассивности металлов и разработке методов противокоррозионной защиты (ПКЗ).

В 1939 г. директором КЭИНа стал выдающийся физикохимик академик Александр Наумович Фрумкин (1895–1976), работы которого сыграли важную роль в развитии не только электрохимии, но и коррозии металлов. В 1945 г. КЭИН был переименован в Институт физической химии РАН. Его директором до 1949 г. оставался академик А.Н. Фрумкин.

В 1939 г. в КЭИН пришел другой выдающийся ученый в области физической химии и металлургии член-корреспондент АН СССР Георгий Владимирович Акимов (1901–1953), который реорганизовал Отдел защиты металлов и сыграл решающую роль в формировании отечественной школы специалистов в области коррозии и защиты металлов. Развернутые им широким фронтом работы фундаментального и прикладного характера сделали Институт головным в Академии наук по исследованию проблем коррозионного разрушения металлов и сплавов и ПКЗ.

Г.В. Акимов теоретически рассмотрел коррозию металлов в присутствии различных замедлителей, анализируя их влияние на этот процесс с помощью поляризационных диаграмм. Георгий Владимирович всесторонне поддерживал начатые во второй половине 1940-х гг. его учеником И.Л. Розенфельдом (1914–1981) широкие исследования ингибирования коррозии металлов неорганическими соединениями. Важным итогом этих исследований явилась публикация в 1953 г. первой в мире книги, полностью посвященной ингибиторам коррозии металлов (ИК) [1]<sup>1</sup>. С 1953 г. исследова-

ния ингибиторов коррозии интенсивно развивались в новой лаборатории коррозии и защиты металлических сооружений, возглавляемой И.Л. Розенфельдом. Об их важности свидетельствует и тот факт, что уже в начале 1960-х гг. она была переименована в лабораторию ИК.

Важнейшим событием явилась организация Г.В. Акимовым сети коррозионных станций как испытательного полигона для изучения не только коррозионной стойкости металлов и сплавов, но и средств их ПКЗ, в первую очередь покрытия и ИК. Г.В. Акимов еще 15.11.1945 направил Президенту АН С.И. Вавилову письмо-обоснование о необходимости создания в нашей стране сети коррозионных станций. Его инициатива была поддержана Президиумом АН СССР, и первые в стране станции начали работать уже в 1946 г., а к 1948 г. в ИФХ СССР начала функционировать их сеть: Московская промышленная, Звенигородская сельская (60 км от Москвы), Северная приморская (пос. Дальние Зеленцы на побережье Баренцева моря) и Южная приморская (г. Батуми). С 1956 г. к ним присоединились Геленджикская морская коррозионная станция, а в 1973 г. — Дальневосточная приморская (г. Владивосток). Именно с началом работы сети станций в ИФХ АН СССР стали интенсивно развиваться исследования коррозионного поведения материалов в атмосфере, почве и в море.

Закономерности атмосферной коррозии металлов (АКМ) и в настоящее время остаются важнейшими в исследованиях коррозии металлов в природных средах, поскольку она до сих пор наносит, вероятно, наибольший экономический ущерб. Весомый вклад в теорию и практику защиты от атмосферной коррозии металлов был сделан Н.Д. Томашовым, И.Л. Розенфельдом и Ю.Н. Михайловским [4], которые эффективно руководили в Институте научными коллективами сотрудников, работавшими в этой области. И.Л. Розенфельд, обобщая результаты исследований АКМ, уже в 1960 г. опубликовал, по-видимому, первую в мире монографию по этому вопросу, ценность которой не утрачена и в наши дни [5]. Более поздние достижения в изучении механизма АКМ, описании и прогнозировании скоростей коррозии металлов в разных атмосферных условиях суммированы в монографиях [6, 7]. Неудивительно, что такие исследования вызвали большой интерес к возможностям ИК, среди которых видное место заняли летучие ИК (ЛИК).

<sup>1</sup> Ингибиторами коррозии металлов (сплавов) называют химические соединения или их композиции, присутствие которых в небольших количествах в агрессивной среде или на поверхности металла защищает его от коррозии, не изменяя существенно концентрацию в среде ее агрессивных компонентов [2, 3].

## ЛЕТУЧИЕ ИНГИБИТОРЫ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ

**Атмосферная коррозия.** Особенность действия ЛИК — способность испаряться, в виде паров достигать поверхности металла и, взаимодействуя с ней, обеспечивать надежную защиту от коррозии. Пары ЛИК проникают в щели и зазоры, часто недоступные другим средствам защиты, обеспечивают торможение коррозии и под слоями продуктов коррозии и отложений. В ИФХ АН СССР исследования и разработка эффективных ЛИК атмосферной коррозии велись с середины 1950-х годов прошлого столетия. И.Л. Розенфельд с сотр. [8] исследовали способность к парофазной защите стали широкого круга неорганических солей, эфиров органических кислот, амидов, аминов и их солей (преимущественно бензоатов). Ими разработан комплекс ускоренных лабораторных испытаний, имитирующих естественные условия, приборы, позволяющие оценивать защитные свойства ЛИК под тонкими пленками электролита [9], а также новые методы исследования коррозионно-электрохимического поведения металлов в атмосфере ЛИК.

К середине 1960-х годов исследования ЛИК приобретают новую направленность и ориентируются на создание ЛИК, способных:

- замедлять одновременно коррозию разных металлов;
- прочно адсорбироваться на поверхности металлов, обеспечивая эффект антикоррозионного последствия;
- иметь давление насыщенных паров ЛИК ( $p^0$ ) не ниже  $10^{-5}$ – $10^{-6}$  мм рт. ст.

Этим требованиям удовлетворяют два класса ЛИК: соли нитробензойных кислот с аминами и диалкиламинокетоны. При разработке первого класса ЛИК, являющихся сильными окислителями, реализовался новый для того времени принцип ингибирования коррозии — перевод металлов в пассивное состояние за счет ускорения ими катодной реакции [8, 10]. Известный ЛИК этого класса — *m*-нитробензоат гексаметиленмина — и ингибированная им бумага (МБГИ) нашли применение для консервации сложных приборов и механизмов в разных отраслях промышленности.

Второй класс ЛИК, разработанных в конце 1960-х годах в ИФХ АН СССР, — диалкиламинокетоны — не обладал окислительными свойствами, но лучший из них — 1-диэтиламино-2-метилбутанон-3, получивший промышленное название ИФХАН-1, отличался высокой эффективностью защиты черных и широкого набора цветных металлов. Как показано в [11], его защитные свой-

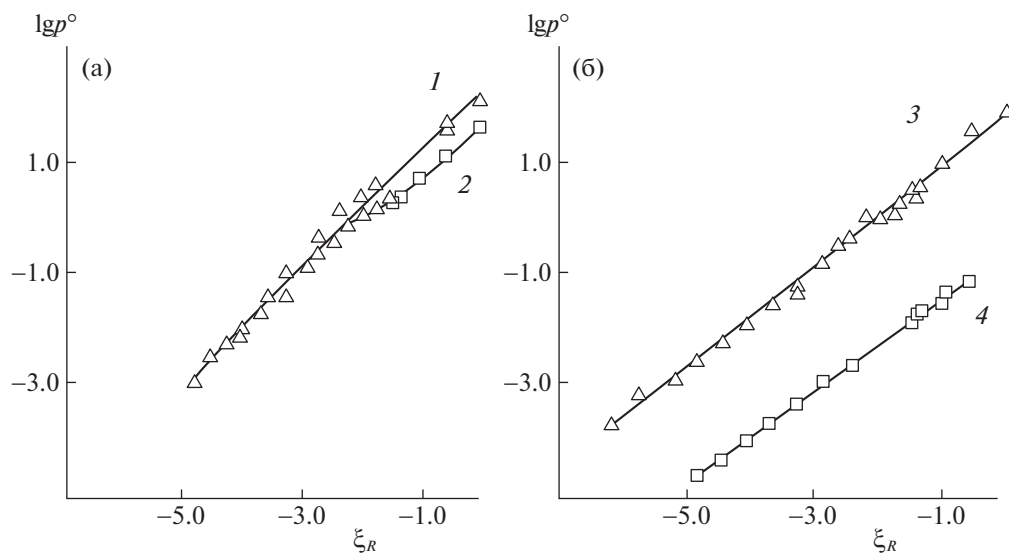


Рис. 1. Зависимости  $\lg p_{(293\text{ К})}^{\circ}$  для жидких монозамещенных (а – нафталинов (1) и тиофенов (2); б – гексанов (3) и циклогексанов (4)) от  $\xi_R$ .

ства связаны с необратимой адсорбцией не только самого ЛИК, но и продуктов его окисления и их димеризации на поверхности металла.

Многие органические ЛИК класса низших гетероалкилированных аминов, например, диалкиламинокетоны, являются жидкостью с высоким значением  $p^{\circ}$ . Это неудобно для практики, поэтому И.Л. Розенфельд и Ю.И. Кузнецов предложили использовать в качестве носителей ЛИК силикагели и цеолиты. Данный способ защиты металлов от атмосферной коррозии с помощью ЛИК был запатентован в СССР, США, Японии, а также нескольких странах Европы и продолжает использоваться в настоящее время.

В начале 1990-х годов промышленный выпуск ЛИК, в том числе разработанных в ИФХ АН СССР, был прекращен, а сырьевая база для их производства разрушена. Кроме того, многие из ЛИК перестали отвечать ужесточившимся экологическим требованиям. Решение этой проблемы требовало развития представлений о механизмах парофазной защиты металлов и методов направленного синтеза ЛИК с заданными свойствами. Важно было разработать количественную оценку давления насыщенных паров органических соединений ( $p^{\circ}$ ). В связи с этим, анализируя влияние структуры органических соединений на давление их паров, Н.Н. Андреев и Ю.И. Кузнецов [12] пришли к выводу о линейности изменений стандартной свободной энергии испарения ( $\Delta G_{\text{исп}}^{\circ}$ ) при варьировании заместителя R в ароматических соединениях. Оказалось, что изменения величин  $\ln p^{\circ}$ , функционально связанных с  $\Delta G_{\text{исп}}^{\circ}$ :  $\ln p^{\circ} = -\Delta G_{\text{исп}}^{\circ}/RT$ , при варьировании R пропорциональны для жидких монозамещенных нафта-

линов, тиофенов и бензолов. По данным о  $p^{\circ}$  бензолов, принятых за стандартную серию соединений, были рассчитаны и табулированы  $\xi_R$  – константы летучести R:

$$\xi_R = \lg p_{(293\text{ К})}^{\circ, \text{Ph-R}} - \lg p_{(293\text{ К})}^{\circ, \text{Ph-H}}, \quad (1)$$

где индексы  $\text{Ph-R}$  и  $\text{Ph-H}$  относятся к замещенным и незамещенному бензолам соответственно. Они характеризуют вклад заместителя R в величину  $\Delta G_{\text{исп}}^{\circ}$  ароматических соединений. Их использование позволило корреляционными методами оценивать величину  $p^{\circ}$  монозамещенных ароматических соединений по их структурной формуле и набору данных, обеспечивающему расчет опорной зависимости вида:

$$\lg p^{\circ, X-R} = \alpha_X + \kappa_X \xi_R. \quad (2)$$

Примеры опорных зависимостей такого типа приведены на рис. 1. Вскоре в [13] было показано, что принцип линейности свободных энергий (ЛСЭ) реализуется в том же виде и для испарения алифатических и алициклических соединений.

Было установлено, что вклады пространственно разделенных R в  $\Delta G_{\text{исп}}^{\circ}$  органических веществ независимы и аддитивны. Это позволяло использовать для количественной оценки  $p^{\circ}$  жидких полизамещенных соединений корреляционные уравнения вида:

$$\lg p^{\circ, X-R_1 \dots R_n} = \alpha + \kappa_X \sum \xi_{R_i}. \quad (3)$$

Величины  $p^{\circ}$  соединений с близко расположенными R, например o-замещенных ароматических ЛИК, выше расчетных, из-за внутримолекулярных взаимодействий и экранирования R от

межмолекулярных сил. Гибкость развиваемому методу придали исследования [14], в которых установлена возможность оценки  $p^\circ$  жидких органических ЛИК в широком диапазоне температур корреляционных зависимостей типа:

$$\lg p_{(T)}^{\circ, X-R} = a + b/T + c\xi_R + d\xi_R/T. \quad (4)$$

Дальнейшее развитие этого направления исследований связано с разработкой способов приближенной оценки величин  $\xi_R$  и методов реконструкции опорных зависимостей по косвенным данным [15]. Хотя такая система оценки летучести органических соединений существенно помогла при разработке новых ЛИК, она эффективна для оценки летучести лишь в отсутствие в соединениях ионных связей. Между тем, расчет  $\lg p^\circ$  для солей органических кислот и оснований также важен для солевых ЛИК. В связи с этим в [16] показано, что основу для таких расчетов дает рассмотрение системы “соль—ее насыщенный водный раствор—пар”. Состав и давление паров компонентов солей для веществ, не взаимодействующих с водой необратимо, идентичны таковым для индивидуальных соединений. Анализ равновесий в системе и оценка в приближениях Рауля—Генри давлений паров неассоциированных кислоты и основания в ее паровой фазе привел авторов к выводу о диссоциативном механизме парообразования солей “ониевого” типа и определил возможность расчета их  $p^\circ$ .

В 1990-х годах в ИФХАН СССР продолжались исследования формирования ЛИК тончайших защитных слоев и их способности к “защитному последствию”. Ю.И. Кузнецов с соавт. [17, 18], используя эллипсометрию, РФЭ- и ИК-спектроскопию, изучили наноразмерные слои, сформированные из паровой фазы на окисленном железе и порошке  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , N,N-диэтиламинопропионитрилом (ДЭАПН). Оказалось, что, хотя ДЭАПН имеет высокую летучесть, его десорбция с защищаемой поверхности в атмосферу не завершается и через 8 мес. В этом важную роль играет не только хемосорбция ЛИК, но и его физическая адсорбция, которая формирует “несвязанный” и ассоциированный слои, медленно разрушающиеся даже в вакууме. Убедительные доказательства частичной необратимости адсорбции этаноламинов на железе и низкоуглеродистой стали получены в [19] эллипсометрическим методом и коррозионными испытаниями на “защитное последствие”.

В начале 2000-х годов в Институте вновь интенсифицировались исследования механизма возникновения коррозии в системах, защищенных ЛИК. Получила развитие модель, в соответствии с которой, металл не подвержен коррозии, пока концентрация ЛИК в поверхностной влаге превышает защитную. Для изолированных от

окружающей среды систем защита определяется начальным периодом совместной экспозиции металла и ЛИК. Если его пары, диффундируя от источника, создают в поверхностной влаге на металле защитную концентрацию раньше, чем на нем возникнут очаги коррозии, система будет защищена длительное время. Это условие защиты положено в основу разработки модели парофазной защиты металлов над водными растворами ЛИК [20]. При этом сделан важный вывод: в тонких пленках поверхностной влаги на металле сохраняются те же закономерности влияния химической структуры ЛИК на их защитные свойства, что и в объеме раствора.

Согласно [21], причины нарушения парофазной защиты металла в герметичных объемах заключаются в перераспределении ЛИК в системе под действием теплообменных процессов, аналогичном происходящему при дистилляции растворов. Локальное обеднение поверхностного электролита ЛИК до уровня ниже защитного приводит со временем к возникновению на металле очагов коррозии. Учет этого факта привел к созданию нового способа парофазной защиты герметичных систем, основанного на использовании ЛИК, образующих с водой азеотропные смеси. При использовании таких ЛИК в дозировке, несколько превышающей его концентрацию в азеотропе, которая в свою очередь должна быть выше концентрации в поверхностной пленке, необходимой для полной защиты металла во всем возможном интервале температур среды, нельзя подобрать режим теплообмена, инициирующий коррозию. Способ защиты сталей с применением азеотропных с водой ЛИК, реализован в товарном продукте ИФХАН-8, предназначенном для защиты их в герметичных объемах.

В [22] установлено, что в неполностью герметичных объемах снижение поверхностной концентрации ЛИК и инициирование коррозии происходят за счет испарения его из системы и диффузии агрессивных компонентов атмосферы, в том числе воды, внутрь ее. Последний процесс часто определяет сроки парофазной защиты металла. Эффективность парофазной защиты металлов в таких системах может быть повышена рациональным подбором изолирующих материалов и совместным использованием ЛИК и осушителей.

Исследования защитного последствия ЛИК привели к созданию сотрудниками ИФХЭ РАН нового класса средств парофазной защиты металлов — камерных ингибиторов коррозии (КИН). Их использование подразумевает кратковременную обработку металлов парами малолетучих ИК в камерах при повышенных температурах, когда их значение  $p^\circ$  резко возрастает. Обработанные таким образом металлы приобретают повышен-

ную стойкость к атмосферной коррозии за счет образования наноразмерных адсорбционных пленок. Необратимость адсорбции в этом случае достигается в числе прочего за счет крайне медленного испарения КИН с поверхности. При рациональном подборе ИК камерная обработка металлов, может замедлять инициирование атмосферной коррозии в сотни и даже тысячи раз [23–27].

**Углекислотная и сероводородная коррозия (СВК).** ИК сталей в средах  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$  востребованы для нефтегазовой промышленности, и неудивительно, что соответствующие исследования проводились в ИФХ неоднократно. Среди широкоизвестных достижений следует отметить разработки и исследования механизма действия диалкиламинонитрилов, проводившиеся в 1970-х годах под руководством И.Л. Розенфельда, Л.В. Фроловой, В.М. Брусникиной и Л.П. Казанским [28].

Позднее, в середине 1990-х годов, Ю.И. Кузнецовым с сотр. начались исследования особенностей действия и разработка ЛИК для борьбы с  $\text{CO}_2$ -коррозией стального оборудования и трубопроводов, продиктованные крупным заказом фирмы Phillips Petrolrum in Norway. Для борьбы с этим видом коррозии сталей традиционно для того времени основное внимание уделялось подщелачивающему действию реагентов. Однако в [29] авторами доказано, что, помимо повышения pH, важными факторами защитного действия ЛИК являются их адсорбция и влияние на формирование защитных карбонатных пленок. Убедительным доводом в пользу возможности эффективной защиты стали от  $\text{CO}_2$ -коррозии не за счет изменения pH среды, служит подавление коррозии пеларгоновой или лауриновой кислотой, которые обладают неплохой летучестью.

Ю.И. Кузнецов с соавт. [30] изучили влияние различных классов органических соединений на коррозионное поведение стали в условиях, моделирующих работу систем транспортировки влажного газа, и доказали принципиальную возможность применения экологически безопасных водорастворимых ЛИК для защиты таких систем. Ю.И. Кузнецов, Р.К. Вагапов [31, 32] в это время изучали и возможность использования ЛИК и в  $\text{H}_2\text{S}$ -содержащих средах. Они впервые исследовали влияние химической структуры оснований Шиффа (ОШ) на защиту ими стали от СВК в водной и паровой фазах при pH раствора 2.5–8.4. Ими установлена линейная зависимость логарифма защитного эффекта ОШ от  $\sigma$ -констант Вепстера заместителей R в их молекулах и оптимум гидрофобности ОШ, превышение которого снижает степень защиты стали от СВК, в том числе и в присутствии  $\text{CO}_2$ . Выявлено влияние ОШ на кинетику электрохимических реакций на ста-

ли при СВК и способность некоторых из них эффективно подавлять обе электродные реакции, предотвращая не только СВК, но и наводороживание сталей.

Позднее Р.В. Кашковский с соавт. [33, 34] продолжили исследования ЛИК при защите стали от СВК и нашли, что вторичные и третичные амины превосходят в эффективности первичные, особенно в газопаровой фазе. Их защитная способность увеличивается с ростом гидрофобности молекул, характеризуемой логарифмом коэффициента распределения амина в системе октанол–вода ( $\lg P$ ). Введение карбоксилатов в ингибиторы на основе летучих аминов может увеличить их защитное действие в газовой фазе, содержащей  $\text{H}_2\text{S}$ . Они также доказали важную роль поверхностной пленки сульфидов железа при защите сталей такими ЛИК. Оказывается, что адсорбция ЛИК аминного типа из газовой фазы на окисленной воздухом стали протекает намного медленнее и более обратимо, чем адсорбция на сульфиде железа. Летучий амин прочно адсорбируется на сульфидной поверхности стали и даже внедряется в структуру растущего сульфида, образуя плотный защитный барьер, замедляющий образование и рост трещин.

#### ПАССИВАЦИЯ МЕТАЛЛОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ИНГИБИТОРОВ

Влияние ИК на пассивацию металлов всегда было и остается одним из важнейших аспектов их действия, по крайней мере, в нейтральных средах (pH 5–9). Среди неорганических соединений хорошо известны как пассиваторы нитриты, хроматы и фосфаты, механизм действия которых И.Л. Розенфельд начал изучать еще в конце 1940-х гг. Его книга [1] написана до появления потенциостатов и многих физико-химических методов анализа поверхности металла. Однако уже в ней предположено, что даже для ИК анодного типа, обладающих окислительными свойствами, эффективность защиты от коррозии не всегда связана с их восстановлением, т.е. окислением ими поверхности. Позднее И.Л. Розенфельд снова обратился к изучению пассивации металла ИК [35] и объяснял пассивацию стали нитритом тем, что его адсорбция уменьшает концентрацию свободных электронов в оксидной пленке, препятствуя переносу через нее катионов железа в раствор. И.Л. Розенфельд исследовал механизм защитного действия и других неорганических анионов  $\text{MeO}_4^{n-}$ , среди которых ведущее место занимают хроматы. Специфическое действие этих ИК он связывал с тем, что, адсорбируясь на поверхности металла, они понижают общую свободную энергию системы и повышают стабильность оксидных пленок. В области потенциала

полной пассивации ( $E_{\text{пп}}$ ) формирование пассивных слоев берет на себя кислород воды для этих ИК. Термодинамический расчет показал, что  $E_{\text{пп}}$  соответствует потенциалу превращения оксида  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , формирующегося при более отрицательных потенциалах в оксид, близкий по составу к  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

И.Л. Розенфельд с сотр. в 1970-х годах начали исследования гетерополисоединений, способных проявлять сильные окислительные свойства в качестве ИК металлов в воде. Они оказались весьма эффективными при высоких температурах для защиты алюминиевых сплавов ( $t < 300^\circ\text{C}$ ). Эти исследования, продолженные в 1980–1990-х годах С.В. Олейником с сотр. [36, 37] показали, что фрагменты ИК, внедряясь в растущую оксидную пленку, модифицируют ее и придают ей не только антикоррозионные, но и противонакипные свойства. Позднее авторы [38], подробно исследовав ингибирование коррозии стали в 65% LiBr фосформолибдатом при  $t = 80\text{--}230^\circ\text{C}$ , выявили пути его оптимального использования.

В середине 1970-х годов в лаборатории И.Л. Розенфельда, Ю.И. Кузнецов с сотр. приступил к широкому изучению органических ИК металлов для нейтральных сред. В 1976 г. ими показано, что при изменении химической структуры ИК его влияние на плотность тока пассивации ( $i_n$ ) железа можно количественно описать с помощью принципа ЛСЭ [39, 40]<sup>2</sup>. За критерий эффективности ИК здесь принимался логарифм коэффициента торможения растворения металла  $\lg \gamma_{\text{ан}}$ , где  $\gamma_{\text{ан}} = i_{n,\text{фон}}/i_{n,\text{ин}}$ , а характеристикой полярности R его служит  $\sigma$ -константа Гамета или Тафта (для орто-замещенных соединений). Оказалось, что угловой коэффициент в уравнении Гамета–Тафта  $\rho = 0.57$ , характеризующий чувствительность реакционной серии к введению R, одинаков для акцепторных и донорных заместителей, хотя каждый из них образует отдельную ветвь V-образной зависимости<sup>3</sup>:

$$\lg \gamma_{\text{ан}} = -0.108 \pm 0.57\sigma, \quad (5)$$

где знаки “+” и “–” указывают соответственно на донорную или акцепторную природу R. Этот подход дал ценную информацию о механизме действия ИК. Из многих систем, к которым он применялся, заслуживает внимания случай пассивации Cu и Zn в 0.5 М буферном растворе  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{NaOH}$  (pH 11.7), исследованном в на-

чале 1980-х гг. Ю.И. Кузнецовым и Л.П. Подгорновой [40]. На примере 19 двузамещенных бензимидазола (БИ) они показали, что введение в БИ одинаковых полярных групп противоположным образом влияет на эффективность защиты меди:

$$\lg \gamma_{\text{ан}} = 0.65 + 2.32\sigma_1 \quad (5a)$$

и цинка:

$$\lg \gamma_{\text{ан}} = 1.19 - 1.47\sigma_1, \quad (5b)$$

где  $\sigma_1$  – индукционная константа R в ароматических соединениях, учитывающая его влияние на электронную плотность реакционного центра только по индукционному механизму. Аналогичные зависимости получены и при испытаниях, в которых определяли минимальную величину  $S_{\text{ин}}$ , при которой пассивируется металл. Противоположный характер влияния R на эффективность ИК объяснен различной способностью исследуемых металлов к образованию  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей в их комплексах. В первом случае введение электроноакцепторных R в ИК облегчает пассивацию Cu, а во втором – введение электронодонорных R упрочняет  $\sigma$ -связь ИК с металлом и улучшает защиту Zn. Такие же закономерности наблюдали позднее при защите этих металлов двузамещенными бензтиазолов и 5(6)-нитро-БИ [41]. РФЭС-анализ поверхности пассивных пленок, образованных на Cu и Zn, подтвердил важную роль формирования комплексов этих органических ИК с металлом.

В середине 1970-х гг. Ю.И. Кузнецов с соавт. [40], используя кулонометрический метод анализа пассивных пленок, впервые доказали возможность пассивации железа в нейтральных растворах за счет лишь адсорбции органических соединений (фенилантранилатом натрия, ФАН или диметилсульфоксидом). При этом пассивирование металла сопровождалось подавлением и его окисления, поэтому его иногда называют “безоксидной пассивацией”. Для подтверждения этого вывода были использованы различные методы анализа поверхности железа: эллипсометрический, электронография, вторичная ионная масс-спектрометрия и РФЭС.

В связи с важностью оценки взаимодействия ИК с металлом большое значение приобрело изучение формирования его первого адсорбционно-го слоя на металле методом *in situ*. Н.П. Андреева и Ю.И. Кузнецов в качестве такого метода широко использовали отражательную эллипсометрию. Важное преимущество ее применения в водных растворах – возможность сочетания этих измерений с электрохимическими.

Эллипсометрия может быть использована для изучения адсорбции органических ИК на поверхности электрода только при условии, что измеряемые углы  $\Delta$  и  $\Psi$  при заданном электродном потенциале в исходном растворе не меняются во

<sup>2</sup> В качестве ИК специально выбраны соли замещенных бензойных кислот, служивших стандартной реакционной серией (РС) еще Л. Гамету в его классической работе, положившей начало корреляционному анализу в физической органической химии.

<sup>3</sup> Величины  $\sigma$ -констант для атома водорода равны нулю, для электронодонорных групп имеют отрицательные, а для электроноакцепторных – положительные значения.

времени [40, 42]. Только в этом случае, различия в значениях  $\Delta$  и  $\Psi$  при добавлении ИК, введенного в электрохимическую ячейку, служат мерой его адсорбции на электроде. Наилучшие условия для таких исследований получаются на электродах при потенциалах, соответствующих отсутствию интенсивного катодного выделения  $H_2$  или анодного растворения металла. Зависимость изменения эллипсометрического угла ( $\delta\Delta = \Delta - \Delta_0$ , где значение  $\Delta_0$  измерено на электроде перед добавлением изучаемого адсорбата) от концентрации адсорбата ( $C_{ин}$ ) может быть использована для определения типа изотермы адсорбции, а ее уравнение – для расчета констант адсорбции. В случае окисленного электрода следует полагать, что изменение концентрации электронов в поверхностном слое вследствие адсорбции несущественно влияет на величину  $\Delta$ . Это утверждение основано на результатах работы [43]. Поскольку величина  $\delta\Delta$  при адсорбции органического соединения, как правило, во много раз выше (иногда на несколько порядков), они были связаны в наших работах исключительно с изменением количества адсорбированного вещества или иона.

Еще в наших первых работах при изучении адсорбции ФАН в боратном буфере с pH 7.4, были выявлены особенности взаимодействия ИК с восстановленной и окисленной поверхностью чистого железа. Эллипсометрические изотермы согласуются с результатами исследования адсорбции методом СЭИ. Параметры изотерм, полученных с помощью двух независимых методов адсорбции ФАН на железном электроде, были очень близки. Несмотря на низкую величину ( $-\Delta G_A^0$ ) ( $< 20$  кДж/моль), доказано, что адсорбция ФАН может быть частично необратимой, и возможна пассивация металла даже в отсутствие оксидов железа. Аналогичные исследования, проводившиеся в нашем Институте уже более четверти века не только на Fe и сталях, но и на Cu, ее сплаве, Zn, Ni, Mg и сплаве Д 16, часто совместно с РФЭС-исследованиями, позволили получить ценную информацию о механизме адсорбции и защитного действия ИК, принадлежащих к различным классам органических соединений. Их подробный анализ выходит за рамки настоящей статьи, что отчасти можно найти в монографиях [7, 40] и обзорах [41, 42, 44–47].

Здесь же в качестве примера отметим работу [48], в которой изучена адсорбция БТА и нескольких его замещенных на Cu, а также их влияние на анодное растворение этого металла. Авторы, изучая адсорбцию этих ИК на Cu, адекватно описали ее полной изотермой Темкина:

$$\Theta_i = \frac{1}{f_i} \ln \frac{1 + n^{-1} B_{i,max} (C_i - C_{i0})}{1 + n^{-1} B_{i,min} (C_i - C_{i0})}, \quad (6)$$

где  $f_i$  – фактор неоднородности поверхности, характеризующий изменение энтальпии адсорбции с заполнением поверхности;  $B_{i,max}$  и  $B_{i,min}$  – константы адсорбционного равновесия, соответствующие самым высоким и самым низким значениям энергии адсорбции. В этом уравнении концентрация  $C_i$  – независимая переменная,  $C_{i0}$  – известное значение минимальной концентрации,  $n = 55.5$ .

Они нашли, что величины ( $-\Delta G_{a,max}^0$ ) линейно увеличиваются с ростом логарифма коэффициента распределения ( $\lg P$ ), характеризующего гидрофобность ИК в ряду БТА  $< 5\text{-CH}_3\text{-БТА} < 5\text{-Cl-БТА} < 5\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{-БТА}$ . Логарифм минимальной концентрации БТА и его производных, достаточной для самопроизвольной пассивации меди в боратном буфере с pH 7.4, содержащем 10 ммоль/л NaCl, а также величина защитного эффекта, хотя и не столь в явном виде, как ( $-\Delta G_{a,max}^0$ ), также линейно коррелирует с величиной  $\lg P$ .

### ИНГИБИРОВАНИЕ КИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ

Первые в ИФХ РАН исследования ИК в растворе кислот выполнялось в конце 1960-х годов И.Л. Розенфельдом и Д.М. Крамаренко, которые нашли, что из 40 изученных органических ИК наиболее эффективными оказались сульфоксиды, среди которых выделялись ди-*n*-бутилсульфоксид и ди-*n*-гексилсульфоксид ( $Z = 90\text{--}99\%$ ). Их защитный эффект вначале растет с увеличением алкила, а затем падает вследствие уменьшения растворимости высших гомологов в кислоте [49]. В лаборатории И.Л. Розенфельда эпизодически выполнялись и другие работы, связанные с ингибированием кислотной коррозии сталей, но систематические исследования по этой тематике стали проводится позднее.

В 1980-х гг. М.В. Поспелов с сотр., исследуя защиту стали от коррозии в 1.0 М  $H_2SO_4$  алифатическими аминами, нашли, что увеличение их эффективности продолжается с ростом концентрации  $C_{ин}$  вплоть до критической концентрации мицеллообразования (ККМ) в этой среде. Описав зависимость скорости коррозии стали от  $C_{ин}$  уравнением изотермы Фрумкина и выявив сильное притяжение между адсорбирующимися частицами ИК, они пришли к выводу о важности гидрофобного взаимодействия алкилов. В этих работах проводилась параллель между поверхностной активностью аминов на границе раствор/воздух и их ингибирующим действием. Развивая эти исследования и расширяя круг органических ИК сталей (амины, диамины, ЧАС с  $C_6\text{--}C_{16}$  алкилами или перфторалкилами) М.В. По-

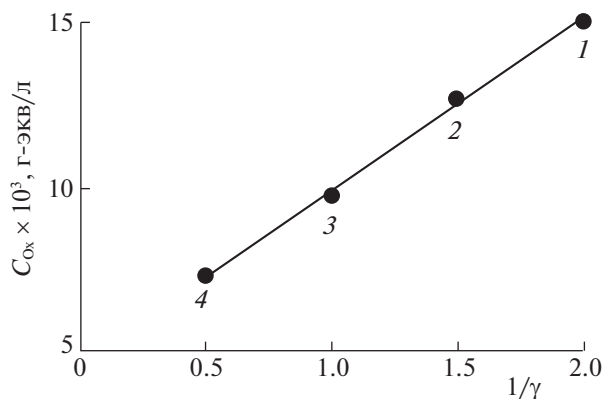


Рис. 2. Зависимость защитной концентрации ингибитора от  $1/\gamma$  при коррозии железа в 0.05 М растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (рН 7). Окислители:  $\text{NaNO}_2$  (1),  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  (2),  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  (3),  $\text{K}_2\text{WO}_4$  (4).

спелов с сотр. пришли к выводу (1990 г.), что адсорбция ингибирующих катионов и образование плотного защитного слоя обусловлены силами гидрофобного взаимодействия их неполярного радикала. При достаточно длинной неполярной цепи структура полярной группы и заряд на азоте существенно не влияют на эффективность ингибиторов этих классов. Для всех их алкил с  $\text{C}_{12}$  обеспечивает максимальную эффективность защиты, она уменьшается в ряду: алкилдиэтиламинны > соли алкилпиридиния > алкилдиамины > > первичные алкиламины.

Начиная с 1980-х годов, в Институте развивается новое научное направление: изучение закономерностей взаимосвязи парциальных электродных реакций, протекающих при коррозии металлов. Были обоснованы представления об ингибирующем действии промежуточных продуктов восстановления кислородсодержащих окислителей (Ох), в частности, ионов  $\text{OH}^-$ , на коррозию металла [50–53].

Электровосстановление Ох в нейтральных средах может быть представлено в общем виде:



где  $m$ ,  $p$  и  $n$  — стехиометрические коэффициенты реакции (1). Показано, что ИК ряда металлов (железа, цинка, алюминия) являются те окислители, при восстановлении которых число  $n$  образующихся ионов  $\text{OH}^-$  превышает число  $m$  реализованных в катодном акте электронов. Поскольку растворение металла идет через стадию образования гидроксокомплекса катиона металла, то количество “избыточных”, т.е. не участвующих в анодном процессе групп  $\text{OH}^-$ , характеризуется коэффициентом  $\gamma = (n - m)/m$ . Если величина  $\gamma > 0$ , на поверхности металла появляется слой хемосорбированных ионов  $\text{OH}^-$ , который переза-

ряжает двойной слой, препятствуя адсорбции агрессивных анионов и тем самым способствуя переходу металла в пассивное состояние. Была найдена приближенная зависимость степени торможения скорости растворения металла ( $i_a/i_a^0$ ) при постоянном потенциале от коэффициента  $\gamma$ :

$$\lg\left(\frac{i_a}{i_a^0}\right) \approx -\frac{\gamma C_{\text{Ox}}}{A\sqrt{C}}, \quad (8)$$

где  $i_a^0$  и  $i_a$  — скорость коррозии металла в фоновом растворе и в присутствии ИК соответственно,  $C_{\text{Ox}}$  — концентрация оксоаниона,  $C$  — концентрация фонового электролита,  $A$  — коэффициент пропорциональности.

Уравнение (8) показывает связь между защитной концентрацией окислителя при постоянном коэффициенте торможения растворения металла, например, при  $\lg\left(\frac{i_a}{i_a^0}\right) = -1$ , и величиной  $\gamma$ . Эффективность оксоанионов как ИК железа в нейтральном сульфатном растворе растет в ряду:  $\text{NO}_2^-$  ( $\gamma = 0.5$ ) <  $\text{CrO}_4^{2-}$  ( $\gamma = 0.66$ ) <  $\text{MoO}_4^{2-}$  ( $\gamma = 1$ ) <  $\text{WO}_4^{2-}$  ( $\gamma = 2$ ) [53], что подтверждается линейной зависимостью защитной концентрации окислителей от величины  $1/\gamma$  в соответствии с (8) (рис. 2).

Эти представления использованы для объяснения влияния органических окислителей (нитробензоата натрия, 2,4-динитробензоата натрия, нитрофенола, толухинона) на процесс анодного растворения железа [54]. Отмечено, что продуктами восстановления органических окислителей, кроме поверхностных ионов  $\text{OH}^-$ , являются органические катионы, которые должны образовывать запирающий слой, адсорбируясь на отрицательно заряженной поверхности металла. Данное предположение подтверждено при изучении совместного действия неорганических Ох и органических аминов, которые образуют органические катионы в результате протонирования. Показано, что в присутствии таких смесей степень торможения коррозии железа пропорциональна коэффициенту  $\gamma$ , который характеризует количество “избыточных” поверхностных ионов  $\text{OH}^-$ , образующихся при восстановлении Ох [55].

Таким образом, на основании представлений о влиянии продуктов реакции восстановления кислородсодержащих окислителей на кинетику сопряженного анодного процесса удалось получить количественную зависимость между степенью торможения растворения металла, концентрацией и природой ингибитора окислительного типа.



В лаборатории Ю.И. Кузнецова систематические исследования ИК металлов в водных растворах кислот начали проводиться с 2006 г. (совместно с доцентом Калужского педагогического университета Я.Г. Авдеевым, впоследствии докторантом, а затем ведущим научным сотрудником этой лаборатории). Важную роль в становлении этого научного направления сыграла разработка и всестороннее изучение высокоэффективного ИК для растворов различных кислот и СВК производного аминотриазола, ИФХАН-92 [56–60]. На его примере были изучены особенности механизма защитного действия ИК в условиях высоких температур (до 200°C). Доказано, что такие ИК должны быть термостабильны, а их защитное действие обусловлено хемосорбцией с последующим формированием полимолекулярной пленки сложного состава.

Другое важное достижение теории ингибирования кислотной коррозии сталей – развитие физико-химических подходов к созданию на основе фосфорнокислых сред ингибированных растворов кислот, устойчивых к накоплению катионов Fe(III) [61–65]. Давно известно, что присутствие Fe(III) в кислотных растворах обычно существенно снижает защитное действие ИК, вводимых в травильный раствор. Среди причин этого негативного явления называют выведение ИК из раствора в результате коагуляции и слабое торможение им восстановления Fe(III), протекающего в диффузионном режиме. Однако фосфорная кислота имеет ряд преимуществ перед другими растворами минеральных кислот, поэтому разностороннее изучение эффективности ИК в ее растворах позволило установить состав, структуру и защитное последствие полислоев ИФХАН-92, формирующихся на поверхности стали в растворах  $H_3PO_4$ . Разработаны новые композиции на основе производных триазолов для защиты низкоуглеродистой стали в растворах  $H_3PO_4$ . Доказана уникальная способность композиции ИФХАН-92 с KCNS сохранять замедляющее действие на коррозию стали в фосфорнокислых растворах в присутствии катионов Fe(II) и Fe(III), что важно при использовании ИК в производственных условиях.

Этот факт позволил авторам, исследовавшим методом потенциометрии электрохимическое поведение катионов Fe на платиновом электроде в системах  $H_2SO_4(HCl, HClO_4)-H_3PO_4-H_2O$  (25–95°C) [65], предложить использовать в качестве травильных растворов такие смеси, как  $H_3PO_4$  с  $H_2SO_4$ . Они показали, что окислительная способность 2.0 М  $H_2SO_4 + H_3PO_4$ , содержащей 0.10 М Fe(III), снижается по мере увеличения в ней мольной доли  $H_3PO_4$ . Этот эффект авторы объяснили формированием комплексов Fe(III) с фосфат-анионами, которые являются более слабыми

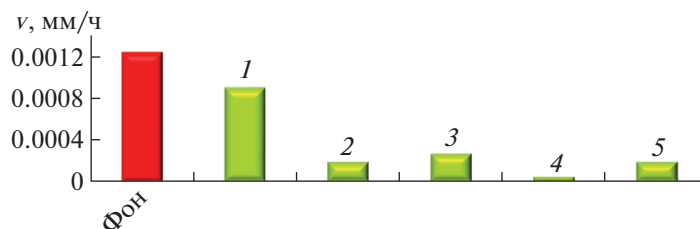
окислителями в сравнении с его гидратными и сульфатными комплексами. Повышение температуры вызывает увеличение окислительной способности системы  $H_2SO_4-H_3PO_4-H_2O-Fe(III)$ . Однако это наименее выражено в системе  $H_3PO_4-H_2O-Fe(III)$ . Добавки  $H_3PO_4$  к растворам  $H_2SO_4$  переводят катионы Fe(III) из гидратных и сульфатных комплексов в фосфатные комплексы, что приводит к уменьшению их подвижности в водных растворах кислот.

### ИНГИБИТОРЫ КОРРОЗИОННОГО РАСТРЕСКИВАНИЯ СТАЛЕЙ

В 2014–2017 гг. в ИФХЭ РАН совместно с ООО “Газпром-ВНИИГАЗ” проведен цикл исследований влияния ИК, относящихся к разным классам органических веществ, на процесс коррозионного растрескивания под напряжением (КРН) трубной стали в растворах, моделирующих грунтовый (подпленочный) электролит [66–70]. Дефекты КРН – наиболее опасный вид подземной коррозии газопроводов высокого давления. Коррозионные трещины на внешней стороне трубы появляются под отслоившимся изоляционным покрытием, поэтому электрохимическая защита трубопроводов не может предупредить возникновение и развитие этих дефектов [71, 72]. В этой связи весьма перспективна задача создания антикоррозионных защитных покрытий нового типа, которые должны не только изолировать металл от воздействия агрессивной среды, но и предупредить развитие КРН.

Установлено, что диметилалкилбензиламмоний хлорид (Катамин АБ), алкилкарбоксилат натрия (АКН), N-содержащие соединения на основе кислот талового масла (ИФХАН-29), композиция на основе фосформолибденовой кислоты (ИФХАН-П-3) и ряд других ИК могут замедлить рост коррозионной трещины при статических механических напряжениях трубной стали X70 в цитратном буфере (pH 5.5), моделирующем слабощелочной грунтовый электролит (рис. 3) [66]. При этом наблюдается корреляция между скоростью роста коррозионной трещины и скоростью анодного растворения стали в электролитах, содержащих ИК. Следовательно, ведущим механизмом роста трещин в трубной стали в слабощелочных электролитах является локальное анодное растворение металла [66, 67].

Методом медленного растяжения образца с постоянной скоростью было изучено влияние ИК на трещиностойкость трубной стали в pH-нейтральном подпленочном электролите NS4 [73] и определены наиболее эффективные в дан-



**Рис. 3.** Скорости роста коррозионной трещины ( $v$ , мм/ч) в трубной стали X70 в цитратном буфере (pH 5.5) с добавкой 1 мМ  $\text{Na}_2\text{S}$  (фон) и в присутствии различных ингибиторов коррозии: 1 – АКН, 2 – катамин АБ, 3 – АКН + катамин АБ (1 : 1), 4 – ИФХАН-П-3, 5 – ИФХАН-29.

ных условиях типы органических ингибиторов [69, 70]. В присутствии ионов сульфида процесс КРН интенсивно развивается, но ИК повышают стойкость трубной стали к КРН.

В результате разработана ингибиторная композиция КР-60, содержащая в своем составе продукты реакции жирных аминов с различными смесями высших ненасыщенных карбоновых кислот. Эффективность указанной композиции экспериментально доказана по результатам опытно-промышленных испытаний на участках магистральных газопроводов [74].

#### МИГРИРУЮЩИЕ ИНГИБИТОРЫ КОРРОЗИИ

Еще одна область применения ИК – защита стальной арматуры железобетонных конструкций. Срок их службы исчисляется многими десятилетиями. Однако агрессивное воздействие промышленной атмосферы, осадков, добавок, вводимых в бетон при его затворении, могут приводить к коррозии арматуры, к разрушению конструкций, иногда катастрофическому. ИК стальной арматуры железобетонных конструкций делятся на контактные и мигрирующие (МИК). Первые вводятся в бетон на стадии его затворения. Их исследованию посвящено большое количество статей и монографий. МИК наносятся на поверхность уже готовых железобетонных конструкций. Они мигрируют внутрь бетонного камня и, достигая стальной арматуры, тормозят ее разрушение. Их применение, обеспечивающее защиту конструкций, уже находящихся в эксплуатации и подверженных коррозии, весьма перспективно с экономической точки зрения.

Теория действия и методология создания МИК в значительной степени связаны с исследованиями специалистов ИФХЭ РАН. До их работ было принято считать, что проникновение МИК в бетонный камень связано с диффузией их паров. В этой связи в качестве МИК использовали летучие соединения, в первую очередь амины и аминспирты. В работах сотрудников ИФХЭ РАН установлено, что способность МИК прони-

кать в бетонный камень связана с капиллярными явлениями и может регулироваться подбором ПАВ [75]. Этот факт позволил отказаться от использования летучих аминов, защитная способность которых была обусловлена исключительно их способностью подщелачивать поровую жидкость бетона [76]. Вместо них были предложены МИК на основе водных растворов карбоксилатных ингибиторов и их смесей с традиционными для строительной области нитритами, модифицированными добавками ПАВ. Это оказало значительное влияние на практику противокоррозионной защиты железобетонных конструкций, повысило глубину защиты МИК и улучшило их технологические характеристики [77, 78].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Розенфельд И.Л. // Замедлители коррозии в нейтральных средах. М.: Изд-во АН СССР, 1953. 247 с.
2. Standard ISO 8044-1989
3. Химическая энциклопедия, М.: Сов. Энциклопедия, 1990. Т. 2. С. 434–436.
4. Стрекалов П.В., Маршаков А.И., Михайлов А.А. и др. // Коррозия: материалы, защита. 2005. № 12. С. 2.
5. Розенфельд И.Л. // Атмосферная коррозия металлов. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 372 с.
6. Михайловский Ю.Н. // Атмосферная коррозия металлов и методы их защиты. М.: Мир, 1989. 103 с.
7. Михайлов А.А., Панченко Ю.М., Кузнецов Ю.И. // Атмосферная коррозия и защита металлов. Монография. Тамбов: Изд. Першина, 2016. 555 с.
8. Розенфельд И.Л., Персианцева В.П. // Ингибиторы атмосферной коррозии. 1985. М.: Наука, 278 с.
9. Розенфельд И.Л., Жигалова К.А. // Ускоренные методы коррозионных испытаний металлов. (Теория и практика.). М.: Металлургия, 1966. 347 с.
10. Розенфельд И.Л., Кузнецов Ю.И., Кербелева И.Я. и др. // Защита металлов, 1975. Т.11. № 5. С. 612.
11. Овчинникова Н.С., Кузнецов Ю.И., Персианцева В.П. и др. // Коллоидн. журн. 1975. Т. 37. № 5. С. 991.

12. Андреев Н.Н., Кузнецов Ю.И. // Журн. физ. химии, 1993. Т. 67. № 9. С. 1912.
13. Andreev N.N., Kuznetsov Yu.I., Storozhenko T.Yu. // Mendeleev Comm. 1994. № 5. С. 173.
14. Андреев Н.Н., Кузнецов Ю.И., Беликова Т.В. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 11. С. 2258.
15. Андреев Н.Н. // Защита металлов. 1998. Т. 34. № 2. С. 123.
16. Андреев Н.Н., Ибатуллин К.А. // Там же. 2002. Т. 38. № 1. С. 18.
17. Булгакова Р.А., Дорфман А.М., Кузнецов Ю.И. и др. // Там же. 1996. Т. 32. № 1. С. 48.
18. Андреева Н.П., Дорфман А.М., Кузнецов Ю.И. и др. // Там же. 1996. Т. 32. № 4. С. 437.
19. Андреев Н.Н., Андреева Н.П., Вартапетян Р.Ш. и др. // Там же. 1997. Т. 33. № 5. С. 521.
20. Андреев Н.Н., Кузнецов Ю.И., Федотова Т.В. // Там же. 2001. Т. 37. № 1. С. 5.
21. Андреев Н.Н., Кузнецов Ю.И. // Там же. 2002. Т. 38. № 5. С. 470.
22. Андреев Н.Н., Кузнецов Ю.И. // Коррозия: материалы, защита, 2004. № 3. С. 26.
23. Лучкин А.Ю., Гончарова О.А., Андреев Н.Н. и др. // Там же. 2017. № 11. С. 25.
24. Goncharova O.A., Luchkin A.Yu., Andreev N.N. et al. // Int. J. Corros. Scale Inhib. 2018. № 4. P. 657.
25. Goncharova O.A., Kuznetsov Yu. I., Andreev N.N. et al. // Ibid. 2018. № 3. P. 340.
26. Goncharova O.A., Andreev N.N. Luchkin A.Yu. et al. // Materials and Corrosion, 2019. № 1. P. 161.
27. Goncharova O.A., Kuznetsov D.S., Andreev N.N. et al. // Int. J. Corros. Scale Inhib. 2019. № 2. P. 257.
28. Rozenfel'd I.L., Frolova L.V., Brusnikina V.M. // Soviet Scientific Reviews, Section B: Chemistry Reviews, 1987. V. 8. P. 115.
29. Кузнецов Ю.И., Андреев Н.Н., Ибатуллин К.А. // Защита металлов, 1999. № 6. С. 586.
30. Кузнецов Ю.И., Андреев Н.Н., Ибатуллин К.А. и др. // Там же. 2002. № 4. С. 368.
31. Кузнецов Ю.И., Вагапов Р.К. // Там же. 2001. № 5. С. 520.
32. Кузнецов Ю.И., Вагапов Р.К. // Там же. 2000. № 3. С. 238.
33. Кашковский Р.В., Кузнецов Ю.И., Вагапов Р.К. // Коррозия: материалы, защита, 2010. № 4. С. 13.
34. Кашковский Р.В., Кузнецов Ю.И., Вагапов Р.К. // Там же. 2011. № 1. С. 28.
35. Розенфельд И.Л. // Ингибиторы коррозии. М.: Химия, 1977. 352 с.
36. Ломакина С.В., Казанский Л.П., Шатова Т.С., Целых О.Г. // Защита металлов. 1997. № 6. С. 621.
37. Oleynik S.V., Anufriev N.G., Lotakina S.V. et al. // Proc. 8th Europ. Symp. on Corr. Inhib., 1995. V. 2. P. 827.
38. Олейник С.В., Кузнецов Ю.И., Вартапетян А.Р. // Защита металлов, 2003. № 1. С. 16.
39. Жданов Ю.А., Минкин В.И. // Корреляционный анализ в органической химии. Ростов-на-Дону: Изд. РГУ, 1966. 470 с.
40. Kuznetsov Yu. I. // Organic Inhibitors of Corrosion of Metals. N.Y.: Plenum Press, 1996. 283 p.
41. Kuznetsov Yu.I. // Int. J. Corros. Scale Inhib. 2012. № 1. P. 3.
42. Kuznetsov Yu.I. // Ibid. 2015. № 4. P. 284.
43. Habraken F.H.P., Gijzeman O.L.I., Bootsma G.A. // Surface Science, 1980. № 1. P. 482.
44. Kuznetsov Yu.I. // Int. J. Corros. Scale Inhib. 2017. № 1. P. 1.
45. Kuznetsov Yu.I. // Ibid. 2016. № 4. P. 282.
46. Kuznetsov Yu.I. // Ibid. 2017. № 3. P. 209.
47. Kuznetsov Yu.I. // Ibid. 2017. № 4. P. 384.
48. Агафонкина М.О., Андреева Н.П., Кузнецов Ю.И. и др. // Журн. физ. химии. 2017. № 8. С. 1294.
49. Фролова Л.В., Кузнецов Ю.И., Вагапов Р.К. // Коррозия: материалы, защита. 2008. № 8. С. 43.
50. Спицын В.И., Михайловский Ю.Н. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 266. № 5. С. 1184.
51. Михайловский Ю.Н. // Защита металлов. 1984. № 2. С. 179.
52. Михайловский Ю.Н., Попова В.М. // Там же. 1984. Т. 20. № 2. С. 204.
53. Михайловский Ю.Н., Засульская М.Н., Назаров А.П. и др. // Там же. 1985. № 3. С. 353.
54. Михайловский Ю.Н., Лукина Н.Б. // Там же. 1989. № 2. С. 197.
55. Лукина Н.Б., Маршаков А.И., Михайловский Ю.Н. // Там же. 1990. № 2. С. 333.
56. Авдеев Я.Г., Белинский П.А., Кузнецов Ю.И. и др. // Коррозия: материалы, защита, 2008. № 8. С. 16.
57. Авдеев Я.Г., Кузнецов Ю.И. // Там же. 2011. № 5. С. 30.
58. Авдеев Я.Г., Лучкин А.Ю., Кузнецов Ю.И. и др. // Там же. 2011. № 8. С. 20.
59. Авдеев Я.Г., Лучкин А.Ю., Кузнецов Ю.И. и др. // Там же. 2011. № 10. С. 26.
60. Авдеев Я.Г., Лучкин А.Ю., Кузнецов Ю.И. и др. // Там же. 2012. № 11. С. 20.
61. Авдеев Я.Г., Кузнецов Ю.И., Тюрина М.В. // Там же. 2012. № 5. С. 22.
62. Авдеев Я.Г., Тюрина М.В., Кузнецов Ю.И. и др. // Там же. 2013. № 6. С. 17.
63. Авдеев Я.Г., Тюрина М.В., Кузнецов Ю.И. // Там же. 2014. № 1. С. 18.
64. Avdeev Ya.G., Kireeva O.A., Kuznetsov D.S. et al. The Influence of // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 2018. № 7. P. 1298.
65. Avdeev Ya.G., Andreeva T.E., Panova A.V. et al. // Int. J. Corros. Scale Inhib., 2019. № 1. P. 139.
66. Игнатенко В.Э., Тьен Во, Маршаков А.И. и др. // Коррозия: материалы, защита. 2016. № 11. С. 27.
67. Marshakov A.I., Tien Vo, Ignatenko V.E. et al. // Int. J. Corros. Scale Inhib., 2017. № 2. P. 151.

68. *Маршаков А.И., Ряховских И.В., Игнатенко В.Э. и др.* // Научно-технический сборник "Вести газовой науки". 2016. Т. 27. № 3. С. 48.
69. *Малеева М.А., Редькина Г.В., Богданов Р.И. и др.* // Коррозия. Территории Нефтегаз, 2015. № 2. С. 24.
70. *Maleeva M.A., Ignatenko V.E., Shapagin A.V. et al.* // Intern. J. Corros. and Scale Inhib. 2015. № 3. P. 226.
71. *Арабей А.Б., Knoшински З.* // Коррозионное растрескивание под напряжением труб магистральных газопроводов. М.: Атлас, 2006. 106 с.
72. *Marshakov A.I., Ignatenko V.E., Bogdanov R.I. et al.* // Corrosion Sci. 2014. № 3. P. 209.
73. *Parkins R.N., Blanchard W.K., Delanty B.S.* // Corrosion. 1994. V. 50. P. 394.
74. *Арабей А.Б., Ряховских И.В., Мельникова А.В. и др.* // Наука и техника в газовой промышленности. 2017. № 3. С. 3.
75. *Старовойтова Е.В., Андреев Н.Н., Гедвилло И.А. и др.* // Коррозия: материалы, защита. 2008. № 10. С. 22.
76. *Андреев Н.Н., Пичугина Е.В., Лебедева Н.А.* // Там же. 2005. № 7. С. 21.
77. *Андреев Н.Н., Старовойтова Е.В., Лебедева Н.А.* // Там же. 2007. № 5. С. 29.
78. *Старовойтова Е.В., Гедвилло И.А., Жмакина А.С. и др.* // Там же. 2009. № 6. С. 30.