ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 3, с. 305–321

## ПРОБЛЕМЫ, ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ И АКТУАЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 620.197.3 + 544.653

## ОРГАНИЧЕСКИЕ ИНГИБИТОРЫ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ В РАСТВОРАХ КИСЛОТ. І. ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЗМА ЗАЩИТНОГО ДЕЙСТВИЯ

© 2023 г. Я. Г. Авдеев<sup>а,\*</sup>, Ю. И. Кузнецов<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, 119071, Россия \*e-mail: avdeevavdeev@mail.ru Поступила в редакцию 15.07.2022 г. После доработки 21.07.2022 г. Принята к публикации 25.07.2022 г.

В настоящем обзоре обобщено и проанализировано современное состояние исследований в области коррозии металлов в растворах кислот и их ингибиторной защиты. Рассмотрены наиболее важные представления о механизме коррозии металлов в кислых средах. Обсуждены экспериментальные подходы к исследованию коррозии металлов в растворах кислот и влиянию на этот процесс органических ингибиторов коррозии. Показана важная роль в изучении этих процессов электрохимических методов и физико-химических методов исследования состояния поверхности металлов. Проанализированы пути воздействия ингибиторов на коррозию металлов в кислых средах, рассмотрены термодинамические и кинетические аспекты их адсорбции на металлах. Отмечено, что максимальную эффективность в защите металлов обеспечивают органические соединения молекулы которых способны хемосорбционно взаимодействовать с их поверхностью и формировать полимолекулярные защитные слои из молекул, химически связанных друг с другом.

*Ключевые слова:* кислотная коррозия, механизм коррозии металлов, металл, сталь, растворы кислот, ингибиторы коррозии, механизм действия ингибиторов коррозии **DOI:** 10.31857/S0044453723030056, **EDN:** DWCNDM

#### введение

Промышленное применение растворов кислот во многом определяется их способностью быстро и эффективно разрушать минеральные образования различной природы: горные породы, преимущественно представленные карбонатами [1-5]; окалину, возникающую на стальной поверхности при термической обработке и чаще всего образованную смесью оксидов железа [6, 7]; отложения, возникающие на оборудовании, контактирующем с разнообразными технологическими жидкостями [8, 9]; продукты коррозии, формирующиеся на поверхности металлов и сплавов [10-14]. При осуществлении этих технологических операций поверхность металлического оборудования, используемая для их выполнения, а также металлические изделия, подвергающиеся очистке, приходят в контакт с растворами кислот, что без применения специальных мер защиты может привести к их существенным коррозионным повреждениям. Особенно опасна ситуация контакта металлов с нагретыми растворами кислот, температура (t) которых, в частности, при проведении процедуры кислотного стимулирования нефтеносных пластов может достигать 260°С [3].

Простой и распространенный метод защиты металлов в растворах кислот – применение ингибиторов коррозии (ИК), т.е. химических соединений или композиций, "которые, присутствуя в системе в достаточной концентрации, уменьшают скорость коррозии металлов без значительного изменения концентрации любого коррозивного реагента" [15]. В последные годы появилось большое число важных исследований, посвященных этой тематике, что позволило нам выделить и рассмотреть актуальные теоретичекие аспекты ингибиторной защиты металлов в растворах кислот. Здесь целесообразно рассмотреть современные представления о механизме действия ИК, существующие подходы к повышению эффективности их действия, практические аспекты применения, а также экспериментальные и теоретические методы их изучения. Обсуждение проблематики ингибиторной защиты металлов в кислых средах невозможно без рассмотрения особенностей коррозии этих материалов. Отметим, что за рамки нашего настоящего исследования будут вынесены растворы кислот, так называемых "окислителей", поскольку коррозия металлов в таких средах реализуется по специфическому механизму, требующему отдельного рассмотрения.

### I. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ В РАСТВОРАХ КИСЛОТ

Поиск путей эффективной защиты металлов и сплавов в растворах кислот невозможен без понимания самого механизма их коррозии. Однако исследований в этом направлении ведется крайне мало. В литературе приводятся в большей степени справочные данные по коррозии черных и цветных металлов в растворах серной, фосфорной и галогенводородных кислот [16–20]. Общие закономерности коррозии сталей в растворах кислот в условиях высокотемпературной коррозии ( $t \ge 80^{\circ}$ C) рассмотрены в работе [21].

Принято считать, что механизм коррозии металлов в растворах кислот — преимущественно электрохимический. Суммарный процесс коррозии металлов в растворах кислот состоит из двух реакций — катодной и анодной. Парциальной катодной реакцией является выделение водорода [22]:

$$2H^+ + 2e = H_2.$$
 (I.1)

Эта реакция состоит из нескольких последовательных стадий — доставка H<sup>+</sup> из объема кислоты к поверхности металла ((H<sup>+</sup>)<sub>\*</sub> — ион водорода, находящийся на самом близком расстоянии от поверхности металла)

$$H^+ \to (H^+)_*, \qquad (I.2)$$

реакции переноса заряда (реакция Фольмера)

$$(\mathrm{H}^{+})_{*} + \mathrm{e} \to \mathrm{H}_{\mathrm{ad}}.$$
 (I.3)

За ней следует стадия химической (реакция Тафеля)

$$H_{ad} + H_{ad} \to (H_2)_{ad} \tag{I.4}$$

или электрохимической рекомбинации (реакция Гейровского)

$$H_{ad} + (H^+)_* + e \to (H_2)_{ad}.$$
 (I.5)

Отмечается, что адсорбированные атомы водорода могут подвергаться эмиссии в объем раствора с последущей молизацией:

$$H_{ad} \rightarrow H.$$
 (I.6)

Лимитирующими стадиями катодного выделения водорода могут быть: транспорт протонов к границе раздела фаз металл/раствор; реакция разряда; десорбция водорода с поверхности металла, включая химическую и электрохимическую десорбцию или эмиссию водорода; образование газообразного водорода из молекул.

Обсуждаются следующие механизмы выделения водорода: Фольмера—Тафеля, соответствующий случаю, когда реакция разряда (I.3) является лимитирующей, а рекомбинация (I.4) протекает быстро; Фольмера-Гейровского, включающий медленный разряд (I.3) и быструю электрохимическую десорбцию (I.5). Механизм Тафеля-Хориути соответствует быстрому разряду (I.3) и медленной рекомбинации водорода (І.4), а Гейровского-Хориути основан на быстром разряде (І.3) и медленной электрохимической десорбции (I.5). Возможны случаи, когда реакция разряда (I.3) связана с химической (I.4) или электрохимической (І.5) десорбцией. В первых четырех механизмах скорости прямой и обратной реакций равны. В механизмах сопряженного разряда-химической десорбции и сопряженного разряда-электрохимической десорбции скорости обеих прямых реакций равны, а скорости обеих обратных реакций пренебрежимо малы. Считается [23], что на железе и сталях в растворах HCl реакция (I.1) протекает с соизмеримыми скоростями стадий разряда и рекомбинации, в кислых сульфатных средах параметры электродной реакции ближе к процессу, лимитируемому стадией разряда, в кислых фосфатных растворах – рекомбинации.

В растворах кислот, содержащих дополнительные окислители (молекулярный кислород, соли Fe(III), соли Cu(II) и др.), механизм катодной реакции усложняется. Например, в присутствии солей Fe(III), параллельно с парциальной реакцией (I.1) также реализуется реакция

$$Fe^{3+} + e = Fe^{2+},$$
 (I.7)

протекающая с диффузионным контролем [24]. В случае металлов, не способных вытеснять водород из кислот, их коррозия в таких средах будет протекать в результате реакции с растворенным молекулярным кислородом воздуха. Например, коррозия меди в растворах кислот реализуется через катодную стадию восстановления  $O_2$ . Кроме этого, накапливающиеся в растворе продукты коррозии – соли Cu(II) – также участвуют в катодной реакции [25].

Контакт металлов и сплавов с растворами кислот вызывает не только общую коррозию, выражающуюся в их массопотере, но и наводороживание, происходящее в результате проникновения выделяющегося водорода в структуру материалов и существенно меняющее его свойства [26]. Сорбция металлами водорода является причиной их растрескивания, в том числе и под напряжением, хрупкости, образования вздутий [22]. Теоретические аспекты наводороживания металлов, в том числе и в кислых средах. детально рассмотрены в работах [22, 27-30]. Обсуждены важные для понимания природы наводороживания металлов в растворах кислот вопросы — механизмы катодного выделения водорода, расчет степени заполнения водородом поверхности железа и концентрации атомов водорода в фазе металла. Рассмотрено влияние адсорбированного и абсорбированного

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 97 № 3 2023

водорода на скорость растворения железа в зависимости от электродного потенциала и состава электролита. Обобщены экспериментальные подходы к изучению сорбции металлами водорода (метод вакуумной экстракции водорода, метод водородной микропечати (с серебряным покрытием), электрохимический метод Деванатхана—Стахурского, спектроскопия электрохимического импеданса (СЭИ), электрохимический шум) и особенности их применения.

Парциальной анодной реакцией металлов при коррозии в кислотах, как правило, является их анодная ионизация. Рассмотрим эту реакцию на примере важнейшего конструкционного материала — железа. Анодная ионизуция железа описывается суммарной реакцией:

$$Fe - 2e = Fe^{2+}$$
. (I.8)

Рассмотрим общепринятые взгляды на механизм анодной реакции железа в растворах кислот. Согластно Хойслеру [31], в ходе реакции атомов Fe кристаллической решетки с адсорбированными ионами OH<sup>-</sup> образуется соединение FeOH<sub>ad</sub>:

$$Fe + OH_{ad}^{-} \rightarrow FeOH_{ad} + e.$$
 (I.9)

Дальнейшая реакция перехода ионов Fe(II) через двойной слой катализируется этим соединением:

$$Fe + OH_{ad}^{-} + FeOH_{ad} \rightarrow$$
  

$$\rightarrow (FeOH^{+})_{*} + FeOH_{ad} + 2e.$$
(I.10)

В свою очередь соединение FeOH<sup>+</sup> медленно рас-

падается:

$$(\text{FeOH}^+)_* + (\text{H}^+)_* \to (\text{Fe}^{2+})_* + \text{H}_2\text{O}.$$
 (I.11)

Бокрис [32] рассматривает FeOH как промежуточный продукт при стадийном протекании реакции:

$$Fe + OH^- \rightarrow FeOH + e,$$
 (I.12)

$$FeOH \rightarrow FeOH^+ + e,$$
 (I.13)

$$\text{FeOH}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{OH}^-.$$
 (I.14)

Механизмы Хойслера и Бокриса не учитывают влияние природы кислоты на анодную реакцию железа, что противоречит экспериментальным данным. Нобе и Чин [33] показали, что в растворах HCl реакция (1.8) может реализовываться с участием хлорид анионов:

$$Fe + Cl^{-} + H_2O \leftrightarrow [FeCl(OH)]_{ads}^{-} + H^{+} + e, \quad (I.15)$$

$$[FeCl(OH)]_{ads}^{-} \rightarrow [FeCl(OH)] + e, \qquad (I.16)$$

$$[\text{FeCl(OH)}] + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}.$$
 (I.17)

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 97 № 3 2023

Изучая анодную реакцию железа в сернокислых средах, Колотыркин и Флорианович [34] предложили следующий ее механизм:

$$Fe + H_2O \leftrightarrow [FeOH]_{ads}^- + H^+,$$
 (I.18)

$$[\text{FeOH}]_{\text{ads}}^{-} \leftrightarrow [\text{FeOH}]_{\text{ads}} + e,$$
 (I.19)

$$[FeOH]_{ads} + HSO_4^- (SO_4^{2-}) \rightarrow$$
(I.20)

$$\rightarrow$$
 FeSO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O (OH<sup>-</sup>) + e,

$$\operatorname{FeSO}_4 \leftrightarrow \operatorname{Fe}^{2^+} + \operatorname{SO}_4^{2^-}.$$
 (I.21)

Участие фосфат-анионов в анодной реакции железа в кислых средах экспериментально показано Решетниковым [35]:

$$Fe + H_2PO_4^- \leftrightarrow [FeH_2PO_4]_{ads} + e,$$
 (I.22)

$$[\text{FeH}_2\text{PO}_4]_{\text{ads}} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \tag{1.23}$$

$$\leftrightarrow [\text{FeOH}]_{\text{ads}} + \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}^+, \qquad (122)$$

$$[FeOH]_{ads} \rightarrow Fe^{2+} + OH^{-} + e. \qquad (I.24)$$

Коррозия металлов в растворах кислот – сложный многостадийный процесс, механизм которого во многом определяется природой корродирующего металла и химическим составом агрессивной среды. На протекание коррозии металлов в растворах кислот могут оказывать влияние окислители, присутствующие в таких средах. Коррозионные повреждения маталлов в кислых средах могут определяться не только их общей коррозией, но и наводороживанием, приводящим к их растрескиванию, охрупчению и образованию вздутий.

#### II. МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ КОРРОЗИИ И ИНГИБИТОРНОЙ ЗАЩИТЫ МЕТАЛЛОВ В РАСТВОРАХ КИСЛОТ

Общей характеристикой коррозии металлов в растворах кислот служит величина скорости коррозии, рассчитываемая по массопотере металлических образцов:

$$k = (m_0 - m_\tau) S^{-1} \tau^{-1},$$
 (II.1)

где  $m_0$  и  $m_{\tau}$  — масса металлического образца до и после коррозионных испытаний; S — площадь металлического образца;  $\tau$  — время коррозионных испытаний. В технике удобнее применять глубинный показатель коррозии:

$$CR = k\rho^{-1}, \qquad (II.2)$$

где ρ — плотность металла. В кислых средах скорость коррозии металла также может экспериментально определяться по объему газообразного водорода, вытесненного им в ходе реакции с агрессивной средой или путем измерения концентрации растворимых продуктов коррозии, никапливающихся в агрессивной среде [36].

Количественной характеристикой эффективности ИК служат коэффициент торможения и степень защиты:

$$\gamma = k_0 k_{\rm in}^{-1}, \qquad ({\rm II.3})$$

$$Z = (k_0 - k_{\rm in})k_0^{-1} \times 100\%, \qquad (\text{II.4})$$

где  $k_0$  и  $k_{in}$  — скорость коррозии в фоновом растворе и в растворе с изучаемой добавкой.

Когда реакция металла с кислотой реализуется быстро и с высоким тепловым эффектом, скорость процесса характеризуют параметром реакционного числа, определяемого термометрическим методом [37, 38], на основании изменения температуры агрессивной среды в ходе коррозионного процесса во времени:

$$RN = (t_{\max} - t_0)\tau^{-1},$$
 (II.5)

 $t_{\rm max}$  — максимальная температура, достигаемая в коррозионной системе;  $t_0$  — начальная температура системы;  $\tau$  — время, необходимое для достижения  $t_{\rm max}$ . Такой подход некорректен, поскольку в условиях эксперимента коррозия происходит в условиях, отличных от изотермических. Это подтверждают данные [39–41] по изучению защитного действия ИК, полученные этим методом и сильно отличающиеся от результатов стандартных исследований путем оценки массопотери металлических образцов.

Воздействие растворов кислот на металлы не ограничивается общей коррозией, оно может сопровождаться и ухудшением их механических свойств, что чаще всего определяется абсорбцией этими материалами выделяющегося водорода. Для характеристики этих изменений используют механический показатель коррозии  $K_{\text{мех}}$ . Например, об изменении механических свойств можно судить по прочностному показателю:

$$K_{\sigma} = \Delta \sigma \sigma_0^{-1} \times 100\%, \qquad (II.6)$$

где  $\Delta \sigma$  — изменение предела прочности при растяжении за время коррозионных испытаний,  $\sigma_0$  предел прочности при растяжении до коррозии. Экспериментально абсорбцию металлами водорода определяют методом его термической вакуумной десорбции с последующим детектированием выделяющегося газа ртутным манометром Мак-Леода, газовым хроматографом [27] или высоковакуумным термодесорбционным спектрометром [42].

Физико-химические методы позволяют *in situ* получить информацию о механизме коррозии металлов в кислых средах и путях воздействия ингибиторов. С их помощью исследуют процессы на границе раздела фаз коррозионнная среда/металл и *ex situ* изучают свойства собственно коррозион-

ной среды и состояние поверхности металла, подвергшегося коррозионному процессу. Коррозивность растворов кислот существенно усиливает присутствие в них окислителей. Чаще всего, таким окислителем являются катионы Fe(III), накапливающиеся в растворах кислот в ходе их эксплуатации. Термодинамическая характеристика этой системы, определяющая ее окислительную способность, – потенциал редокс-пары Fe(III)/Fe(II), а кинетическая, определяющая скорость процесса, протекающего в диффузионном режиме, - коэффициент диффузии катиона Fe(III). Экспериментально определить окислительную способность раствора кислоты, содержащей Fe(III), можно с применением метода потенциометрии [43] и циклической вольтамперометрии (ЦВА) [44] инертного платинового электрода. Кроме этого, используя уравнение Рендлса-Шевчика, из данных ЦВА рассчитывают коэффициенты диффузии катионов Fe(III) [44].

Исследование процессов на границе раздела фаз раствор кислоты / металл осуществляется электрохимическими методами. Наиболее простой, но малоинформативный метод изучения процессов на границе фаз – потенциометрическое исследование металла в растворе кислоты, позволяющее определить его потенциал коррозии (E<sub>cor</sub>). На основании его величины можно спрогнозировать, в области активного или пассивного состояния находится металл в растворе кислоты. Такая информация важна для металлов, склонных к переходу в пассивное состояние, например, нержавеющих сталей [45]. Как правило, ИК, вводимые в раствор кислоты, вызывают смещение значений E<sub>cor</sub> от наблюдаемых в фоновой среде. Принято считать, что смещение значения  $E_{\rm cor}$  в положительную сторону свидетельствует о преимущественном торможении ИК анодной реакции, а в отрицательную – катодной. Такой подход формален, поскольку смещение Есог в положительную сторону может вызываться и тем, что ИК ускоряет катодную реакцию [46]. В целом, корректная трактовка данных потенциометрии при изучении коррозии металлов в кислотах возможна при ее совместном обсуждении с результатами вольтамперных исследований металла в тех же условиях. Однако потенциометрия – незаменимый метод изучения кислотного удаления окалины с поверхности сталей, позволяющий фиксировать время очистки металла [47].

Важную информацию о протекании катодной и анодной реакций металлов в растворах кислот позволяет получить вольтамперометрия. Вольтамперометрические характеристики металла, находящегося в состоянии активного растворения, — наклоны катодной и анодной поляризации ( $b_c$  и  $b_a$ ) позволяют сделать заключение о механизмах реализации соответствующих парциальных элек-

тродных реакций и участии в них компонентов агрессивной среды. В случае механизма анодного растворения железа это наглялно пролемонстрировано в фундаментальных работах Нобе, Чина [33], Колотыркина, Флорианович [34]. Сведения о параметрах парциальных электродных процессов металлов, протекающих в режиме диффузионного контроля, позволяют получить вольтамперометрические исследования, проводимые на вращающемся дисковом или цилиндрическом электроде. Например, изучение кинетики катодной реакции стали в растворах кислот, содержащих соли Fe(III), с применением стального вращающегося дискового электрода позволило разделить составляющие ее парциальные процессы на кинетический (восстановление H<sup>+</sup>) и контролируемую диффузию (восстановление Fe(III)) [24]. Метод линейного поляризационного сопротивления – молификация вольтамперометрических исследований, позволяющая в экспресс-режиме проводить оценку скорости коррозии металлов в кислотах [48, 49]. Характеристики двойного электрического слоя, формирующегося на металлах в растворах кислот, и влияние на его состояние адсорбции ИК изучают с помощью спектроскопии электрохимического импеданса (СЭИ). Измеряя удельную емкость двойного электрического слоя (ДЭС) металла в растворе кислоты, в т.ч. в присутствии ИК, определяют степень заполнения его поверхности добавкой:

$$\Theta = (C_{\rm dl}^0 - C_{\rm dl}')(C_{\rm dl}^0 - C_{\rm dl}')^{-1}, \qquad ({\rm II.7})$$

где  $C_{dl}^0$  и  $C_{dl}'$  – удельная емкость ДЭС металла в фоновой среде без и с добавкой ИК,  $C_{dl}'$  – удельная емкость ДЭС металла в фоновой среде в случае предельного заполнения поверхности металла ИК. Теоретические и практические аспекты применения СЭИ при рассмотрении коррозионных систем обсуждены в работе [50]. Для изучения кинетики стравливания окалины с поверхности стали применяют метод кулонометрии [47].

Существуют разные подходы, позволяющие оценить состояние поверхности металла до и после коррозии в растворах кислот. Следует выделить поверхностную профилометрию, используемую для мониторинга развития коррозии на металлах и позволяющую получить трехмерную морфологию поверхности [51]. Методы анализа тонких поверхностных пленок, формирующихся на поверхности металлов в коррозивных средах, в том числе в присутствии ИК, включают атомносиловую микроскопию; сканирующую тунельную микроскопию; масс-спектрометрию вторичных ионов; рентгеновскую абсорбционную спектроскопию; спектроскопию резерфордовского обратного рассеяния; оже-электронную спектроскопию; рентгеновское излучение, индуцированное частицами; электронно-зондовый микроанализ; тонкую структуру спектров поглощения рентгеновских лучей; рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию; дифракцию медленных электронов; малоугловое рассеяние нейтронов и нейтронную рефлектометрию; мессбауэровскую спектроскопию конверсионных электронов; спектроскопию комбинационного рассеяния; инфракрасную спектроскопию с фурье-преобразованием и др. [52, 53].

В последнее время для понимания деталей механизма коррозии металлов в водных средах привлекают возможности квантово-механических методов расчета, в частности теории функционала плотности (метод DFT) [54]. Важную дополнительную информацию о природе связи молекул ИК с поверхностью металлов можно получить с применением квантово-химических методов. Детальный анализ возможностей использования квантово-химических методов для объяснения ингибирующего действия органических соединений проведен в обзорах [55–63], что позволяет нам оставить этот вопрос за рамками нашей статьи.

#### III. СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О МЕХАНИЗМЕ ДЕЙСТВИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ

Фундаментальные аспекты ингибиторной защиты металлов и сплавов в растворах кислот обобщены в монографиях Антропова [64], Решетникова [23], Григорьева и Экилика [65, 66]. Антропов [64] предполагал, что ИК на металле присутствует в двух формах: в виде отдельных частиц (молекул и/или ионов), более или менее хаотично распределенных по его поверхности, и скопления частиц – кластеров, распологающихся на некоторых ее частях. Распределение ИК между этими двумя формами зависит от степени заполнения им поверхности металла, которая в свою очередь определяется химической природой замедлителя коррозии, его содержанием в коррозивной среде, температурой и т.д. Поэтому в общем случае скорость коррозии металла в присутствии ИК определяется уравнением:

$$k = k'(1 - \Theta) + k''\Theta, \qquad (\text{III.1})$$

где k' и k'' — скорость коррозии металла на части поверхности (1 —  $\Theta$ ), свободной от ИК и занятой ( $\Theta$ ) им,  $\Theta$  — степень заполнения поверхности металла ИК. На металле в области малых и средних значений  $\Theta$  величина k' > k'', поэтому уравнение (III.1) примет вид:

$$k = k'(1 - \Theta). \tag{III.2}$$

#### АВДЕЕВ, КУЗНЕЦОВ

Nº	Модель изотермы адсорбции	Уравнение	Параметры
1	Ленгмюра	$\Theta(1-\Theta)^{-1} = BC (III.4)$	_
2	Фрейдлиха	$\Theta = BC^n, 0 \le n \le 1 \text{ (III.5)}$	_
3	Темкина	$\Theta = (f)^{-1} \ln(BC) \text{ (III.6)}$	f- фактор энергетической неоднородности поверхности
4	Фрумкина	$\Theta(1 - \Theta)^{-1} \exp(-2a\Theta) =$ = BC (III.7)	<i>а</i> — величина, характеризующая взаимодействие между адсорбированными частицами
5	Флори–Хаггинса	$\Theta x^{-1} (1 - \Theta)^{-x} = BC (\text{III.8})$	<i>x</i> — размерный параметр, мера числа адсорбированных молекул воды, замещенных молекулой ингибитора
6	Эль-Авади	$\Theta(1-\Theta)^{-1} = BC^{y} \text{ (III.9)}$	<ul> <li>y &gt; 1 для полимолекулярной адсорбции ингибитора,</li> <li>y &lt; 1 для мономолекулярной адсорбции</li> </ul>

Таблица 1. Изотермы адсорбции органических соединений на металлах из водных растворов [67–71]

Обозначения:  $\Theta$  – степень заполнения поверхности металла ингибитором, *C* – концентрация ингибитора, *B* – константа адсорбционного равновесия.

Напротив, когда  $\Theta \approx 1$ , а  $(1 - \Theta) \rightarrow 0$  уравнение (III.1) запишется в виде:

$$k = k''\Theta. \tag{III.3}$$

При достижении практически полного экранирования и при переходе от уравнения (III.2) к уравнению (III.3) механизм ингибирования может существенно измениться.

Выделяют следующие пути воздействия ИК различной природы на электродные реакции металлов и суммарный коррозионный процесс [23]:

 – уменьшение доли поверхности металла, свободной для протекания процесса (блокировочный эффект);

 изменение строения двойного электрического слоя на границе раздела фаз металл/раствор кислоты и, как результат, величины потенциала в месте протекания электрохимической реакции (энергетический эффект);

 изменение константы скорости процесса за счет изменения энергии активации при адсорбции ИК на металле (кинетический эффект);

 изменение порядка электрохимической реакции и объемной концентрации компонентов (химический эффект);

 изменение величины электродного потенциала металла.

Также существует возможность изменения энергии адсорбции на металле реагирующих частиц под действием ИК. В свою очередь, изменения энергии адсорбции реагирующих частиц влияет на скорость коррозии. Под влиянием ИК могут меняться наклоны катодной и анодной поляризации металла ( $b_c$  and  $b_a$ ), коэффициенты переноса частиц, участвующих в электродных реакциях. Рассматриваемые эффекты взаимосвязаны между собой. Они могут накладываться друг на друга, некоторые будут преобладать, напротив, влияние других будет несущественно. Вопросы связи ингибирующего действия органических соединений с их электронной структурой и электронной структурой защищаемых в кислых средах металлов достаточно подробно анализируются в работе [65]. Обобщены сведения по влиянию природы кислотной агрессивной среды на защитное действие ИК. В качестве таких сред рассмотрены растворы кислот в водной, водно-органических и органический средах [66].

Понимание механизма действия ИК невозможно без представлений о специфике их адсорбции на металле. При этом важны представления о природе связи металл—ИК, а также о возможности формирования ИК на поверхности металла полимолекулярных защитных слоев. Практика защиты металлов в растворах кислот показывает, максимальное торможение коррозии обеспечивают ИК, хемосорбционно взаимодействующие с их поверхностью при одновременной способности к формированию на них полимолекулярных защитных слоев.

Важный термодинамический параметр, характеризующий адсорбцию молекул ИК на металлической поверхности, - стандартная свободная энергия адсорбции ( $-\Delta G_{ads}^0$ ). Считают, что, если  $(-\Delta G_{ads}^0) \le 20$  кДж/моль, то ее природа адсорбции физическая. Лишь в случае, когда  $(-\Delta G_{ads}^0) \ge 40 \text{ кДж/моль можно с большой вероят-}$ ностью делать вывод о хемосорбции ингибитора. Адсорбция ИК на поверхности металлов из растворов кислот чаще всего удовлетворительно описывается изотермами Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина, Фрумкина, Флори-Хаггинса, Эль-Авади (табл. 1). Как правило, вопрос о применимости той или иной формы изотермы для описания адсорбции ИК на металле из раствора кислот решается на основании сопоставления модельных данных с эмпирическими.

Количество работ по оценке адсорбции ИК на металлах из растворов кислот, выполненных в последнее время прямыми методами (определение емкости двойного электрического слоя металла с применением СЭИ [72] и эллипсометрия [73]), невелико. Однако имеется много данных по

определению ( $-\Delta G_{ads}^0$ ), полученных менее корректным способом — обработкой результатов измерения массопотерь образцов металлов в ингибированных растворах кислот или путем измерения скорости коррозии металла (плотность тока коррозии, поляризационное сопротивление) электрохимическими методами (вольтамперометрия, СЭИ). Получаемые такими способами

экспериментальные величины  $(-\Delta G_{ads}^0)$  правильнее рассматривать как эффективные, поскольку они оцениваются как суммарный результат влияния ИК на ряд параллельных процессов, через которые реализуется коррозия металла, но на них можно ориентироваться для качественной трактовки природы связи металл–ИК. Действительно, для адсорбции на металлах групп ИК (непредельные органические соединения и азолы), защитное действие которых проявляется в крайне агрессивных условиях высокотемпературной кислотной коррозии, рассчитанные таким образом величины ( $-\Delta G_{ads}^0$ ) превышают 40 кДж/моль, а

что свидетельствует о химическом взаимодействии таких соединений с поверхностью металла (табл. 2).

Следует учитывать, что высокое значение  $(-\Delta G_{ads}^0)$  – необходимое, но недостаточное условие эффективного торможения коррозии металла ИК. Для детального понимания механизма действия ИК следует понимать кинетические закономерности его адсорбции. ИК должен с высокой скоростью адсорбироваться на быстро деградирующей в агрессивной среде поверхности металла. В противном случае эффективная защита металла невозможна [102]. Для описания кинетики адсорбции органических соединений на металлах удобно использовать уравнение Рогинского–Зельдовича [68]:

$$\Theta = b^{-1} \ln(k\tau b^{-1}), \qquad \text{(III.10)}$$

где  $\tau$  – время, *b* и *k* – константы.

Эффективная защита металлов органическими соединениями в сильно агрессивных растворах кислот, особенно, в условиях высокотемпературной коррозии или в присутствии стимуляторов коррозии (солей Fe(III)) возможна лишь в случае формирования ИК на поверхности металла полимолекулярных защитных слоев, прочно связанных с ней. Прочная связь защитного слоя ИК с поверхностью металла будет обеспечиваться хемосорбционным взаимодействием монослоя органических соединений, непосредственно примыкающего к ней. Внутри слоя ИК его молекулы могут быть связаны как физическими, так и химическими силами. Наиболее прочные защитные слои формируются из молекул ИК, связанных химически. Существуют два пути формирования таких защитных слоев: в результате полимерных превращений молекул непредельных органических соединений [103] и вследствие формирования из молекул органического ИК и катионов металлов, образующихся в ходе коррозии, полимерных комплексных соединений [104]. Первый путь предполагает, что защитная пленка на металле может формироваться при внесении в агрессивную среду мономерных непредельных органических соединений, способных полимеризоваться при адсорбции на поверхности металла. Следствиями такой полимеризации становятся снижение растворимости адсорбционного слоя, рост защитного эффекта и необратимость адсорбции. Второй, менее исследованный путь возможен при использовании в качестве ИК пятичленных N-содержащих органических соединений, для которых характерно образование полимерных комплексов с катионами *d*-металлов [105-110]. Важно, что в таких комплексных соединениях азотсодержащие гетероциклы являются бидентатными лигандами.

Способность непредельных органических соединений тормозить коррозию сталей в растворах HCl в высокотемпературных условиях обусловлена во многом уникальными особенностями механизма их действия, который определяется наличием в структуре таких соединений реакционно способных химических связей С=С и/или С=С. Экспериментально установлено, что эти соединения, присутствуя в растворах кислот, формируют на поверхности контактирующих с ними сталей защитные слои органических полимеров. Процесс полимеризации на стальной поверхности ацетиленовых соединений [111-113], непредельных альдегидов и кетонов [114, 115] подтверждается данными ИК-спектроскопии. К аналогичному результату приводят данные спектроскопии комбинационного рассеивания при защите стали пропаргиловым спиртом в растворе HCl [116]. Наиболее полную информацию о составе продуктов, формируемых непредельными органическими соединениями на поверхности защищаемой стали, позволило получить их исследование с применением метода хромато-масс-спектрометрии [115, 117]. Важно, что соединения, не способные к формированию на стали защитных слоев органического полимера, не будут обеспечивать удовлетворительной защиты металла [117].

Параллельно с формированием непредельными соединениями на поверхности стали защитных слоев, происходит процесс их катодного гидрирования [117, 118]. В растворах HClO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,

## АВДЕЕВ, КУЗНЕЦОВ

N⁰	Ингибитор	Система	$(-\Delta G_{ m ads}),$ кДж/моль	Модель изотермы адсорбции	Источ- ник		
	Ацетиленов	ые соединения					
1	Пропаргиловый спирт	15% HCl (105°C), мягкая сталь	47.2	Темкина	[74]		
2	Окт-1-ин-3-ол	4.5 M HCl (65°C), J55	50.2	Ленгмюра	[75]		
3	n-(9-[2-Метил-2-(2-попин-1-ил)изоксазолиди- ний-5-ил]нонилокси)циннамальдегид хлорид	4.5 M HCl (60°C), мягкая сталь	45.4	Ленгмюра	[76]		
	Альдегид	ы и кетоны					
4	Дициннамилиденацетон, дисалицилиденацетон	15% HCl (105°C), N80	41.8, 46.0	Темкина	[77]		
5	3-(4-(Диметиламино)фенил)-1-(4-гидроксифе- нил)проп-2-ен-1-он, 3-(3-гидроксифенил)-1-(4-гидроксифе- нил)проп-2-ен-1-он, 1-(4-гидроксифенил)-3-фенилпроп-2-ен-1-он, 1-(4-гидроксифенил)-3-(4-нитрофенил)проп-2- ен-1-он	1 M HCl (25°C), углеродистая сталь	43.3, 42.5, 41.3, 40.0	Ленгмюра	[78]		
I	Азом	летины		I	I		
6	1,4-Дициннамилиден аминофенилен	1 M HCl (35–65°C), мягкая сталь	39.3–41.1	Темкина	[79]		
7	( <i>E</i> )-N-(( <i>E</i> )-3-(Фенилаллилиден)-2- (фенил- тио)анилин	1 M HCl (30–60°C), углеродистая сталь	37.8-42.9	Ленгмюра	[80]		
8	1-Циннамилиден-3-тиокарбогидразида, 1,1'-дициннамилиден-3-тиокарбогидразид	15% HCl (30–110°C), углеродистая сталь	32.9–41.4, 35.6–44.7	Темкина	[81]		
	Ими	дазолы	1	1	1		
9	2-(1,4,5-Трифенил-1Н-имидазол-2-ил)фенол; 3-метокси-4-(1,4,5-трифенил-1Н-имидазол-2- ил)фенол	1 M HCl (25°C), мягкая сталь	45.8, 45.4	Ленгмюра	[82]		
10	2-(4-Хлорфенил)-1,4,5-трифенил-1Н-имида- зол; 1,4,5-трифенил-2-(п-толил)-1Н-имидазол	0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (25°C), мягкая сталь	42.1, 41.7	Ленгмюра	[83]		
11	Димерное ПАВ [С14-4-С14(имидазолий-(СН <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> - имидазолий]Вг <sub>2</sub> ; имидазолиевый ПАВ [С14ме- тилимидазолий]Вг	HCl (25–55°C), углеродистая сталь	47.2–58.4; 41.3–44.0	Ленгмюра	[84]		
	Пиразолы						
12	2-(Bis((1Н-пиразол-1-ил)метил)амино)пирими- дин-4,6-диол	1 M HCl (25°C), мягкая сталь	40.2	Ленгмюра	[85]		
13	1,5-Диметил-1Н-пиразол-3-карбогидразид	1 M HCl (35°C), мягкая сталь	41.8	Ленгмюра	[86]		
14	N1,N1-Bis(2-(bis((3,5-диметил-1H-пиразол-1- ил)метил)амино)этил)-N2,N2-bis((3,5-диметил- 1H-пиразол-1-ил)метил)этан-1,2-диамин; диэтил-1,1'-(((4-ацетилфенил)азандиил)- бис(метилен))-bis(5-метил-1H-пиразол-3- карбоксилат)	1 M HCl (35°C), мягкая сталь	41.8	Ленгмюра	[87]		

# **Таблица 2.** Свободная энергия ( $-\Delta G_{ads}$ ) адсорбции непредельных органических соединений и азолов на сталях в растворах кислот

## ОРГАНИЧЕСКИЕ ИНГИБИТОРЫ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ

## Таблица 2. Окончание

N⁰	Ингибитор	Система	$(-\Delta G_{ m ads}),$ кДж/моль	Модель изотермы адсорбции	Источ- ник	
15	(E)-N'-Бензилиден-2-(3,5-диметил-1Н-пира- зол-1-ил)ацетогидразид; (E)-N'-(4-хлорбензи- лиден)-2-(3,5-диметил-1Н-пиразол-1- ил)ацетогидразид	1 M HCl (35°C), мягкая сталь	40.2, 43.2	Ленгмюра	[88]	
16	(Е)-5-(4-(Диметиламино)фенил)-3-(4-(диме- тиламино)стирил)-2,3-дигидро-1Н-пиразол-1- карботиоамид	1 M HCl (30–60°C), мягкая сталь	43.0-44.7	Ленгмюра	[89]	
17	2-(3-Метил-1Н-пиразол-5-ил)пиридин	1 M HCl (35°C), мягкая сталь	42	Фрумкина	[90]	
	1,2,3-7	риазолы	I	I	1	
18	(1-р-Толил-1Н-1,2,3-триазол-4-ил)метанол	1 M HCl (25–60°C), мягкая сталь	46.2-50.2	Темкина	[91]	
19	4,5-Диэтил-1-[(4-этил-2-фенил-4,5-дигидро- 1,3-оксазол-4-ил)метил]-4,5- дигидро-1Н-1,2,3- триазол-4,5-дикарбоксилат	1 M HCl (25°C), мягкая сталь	42.8	Ленгмюра	[92]	
	1,2,4-	Триазол				
20	3,5-Bis(R)-4-амино-1,2,4-триазол (R = 4-метоксифенил; 2-тиенилметил)	1 M HCl (30°C), мягкая сталь	40.8, 45.7	Ленгмюра	[93, 94]	
21	3,5-Bis(R)-4-амино-1,2,4-триазол (R = 4-метоксифенил; 4-хлорфенил; 4-толил; 3,4-диметоксифенил)	2 М Н <sub>3</sub> РО <sub>4</sub> (35°С), мягкая сталь	41.1, 39.8, 39.8, 40.0	Ленгмюра	[95, 96]	
22	3,5-Bis(метиленоктадецилдиметиламмония хлорид)-1,2,4-триазол	1 M HCl (25°C), углеродистая сталь	42.1	Ленгмюра	[97]	
23	5-Гексилсульфанил-1,2,4-триазол	1 M HCl (25°C), углеродистая сталь	45.9	Ленгмюра	[98]	
24	5-Октилсульфанил-1,2,4-триазол; 5-децилсуль- фанил-1,2,4-триазол	1M HCl (30°C), мягкая сталь	41.4, 42.2	Ленгмюра	[99]	
1,2,3,4-Тетразол						
25	3,3'-(3,3'-Диметокси[1,1'-бифенил]-4,4'-диил)- бис(2,5-дифенил-2Н-тетразолий) дихлорид	1M HCl(20°C), холоднокатанная сталь	40.7	Ленгмюра	[100]	
26	2,2'-Бис(4-нитрофенил)-5,5'-дифенил-3,3'-(3,3'- диметокси-4,4'-дифенилен)дитетразолия хлорид	0.5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (25°C), холоднокатанная сталь	41.0	Ленгмюра	[101]	

H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, в отличие от растворов HCl, гидрирование этих веществ превалирует над процессом их поверхностной полимеризации, что часто не позволяет обеспечить этим ингибиторам высоких защитных эффектов [119]. Сравнение электрохимического поведения ацетиленовых соединений различного строения показало, что процесс их электрохимического гидрирования напрямую связан со способностью к формированию на металле защитных слоев органического полимера [120]. Также отмечается снижение эффективно-

сти органических ИК, содержащих непредельные связи, в результате их реакции с компонентами агрессивной среды [121, 122] и объемной полимеразации [123].

Превращения непредельных соединений в коррозионной системе металл/растворы кислот включают два основных направления: формирование на стали защитной пленки полимера и процессы деградации, снижающие содержание действующего вещества в агрессивной среде. Проте-



Рис. 1. Зависимости коэффициента остаточного защитного действия ( $\gamma$ ) от времени при различных концентрациях ингибитора в растворе его предварительной адсорбции: 1 - 10.0, 2 - 5.0, 3 - 2.5, 4 - 1.25, 5 - 0.625 мМ [124].

кание деградации непредельных соединений в такой системе определяется реакциями:

- гидрирования на поверхности металла;

 полимеризации в объеме коррозионной среды;

 взаимодействия с компонентами раствора кислоты.

Экспериментальным доказательством формирования азотсодержащими гетероциклами на поверхности металлов в растворах кислот защитных слоев служит наличие для этих ИК защитного последействия. Показано [124], что железные образцы, выдержанные в 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (комнатная *t*, 24 ч), ингибированной 1-метил-3-(3-фталимидо-2-

гидроксипропил)-2-иминобензимидазолин (раствор предварительной адсорбции ингибитора), после промывки в дистиллированной воде и переносе в чистую 1 М  $H_2SO_4$  корродируют со скоростью, ниже характерной для образцов, не выдержанных в ингибированной кислоте (рис. 1). Защитное последействие этого соединения линейно убывает во времени, сохраняясь от 23 до 38 ч, и тем выше, чем выше  $C_{in}$  в растворе его предварительной адсорбции.

На примере производного 1,2,4-триазола (ИФХАН-92) показано, что в ходе его предварительной адсорбции на поверхности стали 12Х18Н10Т из раствора HCl формируется полимолекулярный защитный слой органического ингибитора, химически связанный с фазой оксидов и гидроксидов Fe, Cr и Ni, непосредственно примыкающих к металлической фазе [125, 126]. На это указывает распределение химических элементов и, в частности, атомов N, входящих в состав органического ИК, по глубине защитного слоя полученное методом РФЭС, сочетаемого с послойным травлением поверхности металла ионами аргона (рис. 2).

Нижняя часть полимолекулярного защитного слоя органического ИК состоит из полимерного комплекса, образованного молекулами ИФХАН-92, катионами металлов (Fe, Cr и Ni) и хлориданионами, а наружняя – из физически сорбированных молекул ИФХАН-92. РФЭ-спектры электронов N1s физически и химически адсорбированных молекул ИК в защитном слое различаются (рис. 3). Слабосвязанные слои ИК удаляются с поверхности металла в ходе его ультразвуковой очистки в растворе HCl. Остающийся на поверхности металла слой ИК (~3 монослоя) проявляет защитное последействие в 2 М HCl при температуре до 80°С, что указывает на химический характер взаимодействия органического ИК внутри



Рис. 2. Распределение химических элементов по глубине защитного слоя после 120 мин выдержки стали 12X18H10T в 2 М HC1 + 5 мМ ИФХАН-92 [125].



**Рис. 3.** РФЭ-спектры электронов N1*s* поверхности хромоникелевой стали, выдержанной в течение 120 мин в 2 М HC1 + + 5 мМ ИФХАН-92; а – образцы без предварительной отмывки, б – образцы перед проведением РФЭ-исследований отмывались ацетоном в ультразвуковой ванне для удаления физически адсобированных молекул ингибитора [125].

слоя его комплексного полимера и с поверхностью оксидно-гидроксидной фазы. Такой вывод подтверждается данными по свободной энергии адсорбции ИФХАН-92 ( $-\Delta G_{ads}^0$ ) на катоднои анодно-поляризуемой стали 12Х18Н10Т из растворов HCl, определенной методами СЭИ [72] и эллипсометрии [73], которая превышает 53 кДж/моль, что характерно для химической адсорбции ИК.

Органические соединения, применяемые в качестве ИК металлов в кислых средах, могут не только замедлять коррозию металлов, но и выступать ее стимуляторами. Отмечается стимулирование коррозии в растворах кислот низкими концентрациями органических соединений, связываемое с деструктурированием ими адсорбционной пленки воды на поверхности металла [127]. С другой стороны, причиной наблюдаемого эффекта может быть снижение органическими соединениями поверхностного натяжения растворов кислот, которое облегчает удаление пузырьков газообразного Н<sub>2</sub> с поверхности стали на фоне слабого торможения ими электродных реакций [128]. Кроме этого, стимулирующее действие азотсодержащих органических соединений, обладающих неподеленной электронной парой, на коррозионный процесс может быть результатом их "каталитического" действия на процесс выделения водорода, протекающий в соответствии со схемой [129]:

$$B + H_3O^+ = BH^+ + H_2O,$$
 (III.11)

$$BH^+ + e = BH, \qquad (III.12)$$

$$BH = B + H_{ad}, \qquad (III.13)$$

$$H_{ad} + H_{ad} = H_2, \qquad (III.14)$$

$$\mathbf{BH} + \mathbf{H}_{\mathrm{ad}} = \mathbf{B} + \mathbf{H}_2, \qquad (\mathrm{III.15})$$

где В – органическое соединение с неподеленной парой электронов, ВН<sup>+</sup> – сопряженная с ним кислота (в представлениях теории Бренстеда). Эффект "каталитического" выделения водорода

наблюдается на металлах, для которых замедлен разряд ионов гидроксония и энергия активации такого процесса невелика. Если же выделение водорода определется рекомбинацией водородных атомов или разряд протекает замедленно, но перенапряжение мало, эти явления не имеют места. Причина стимулирования коррозии сталей в растворах  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$  и HClO<sub>4</sub> непредельными органическими соединениями (ацетиленовые спирты,  $\alpha$ , $\beta$ -непредельные альдегиды и азометины) – их катодное гидрирование, ускоряющее катодную реакцию и коррозию в целом [117–119].

Другой случай утраты защитного действия ИК низкоуглеродистых сталей в растворах кислот накопление в них солей Fe(III), что в условиях промышленной эксплуатации таких сред происходит в результате растворения в них термической окалины или продуктов атмосферной коррозии стальных конструкций, контактирующих с ними. Установлено, что в таких средах ИК практически не способны замедлять восстановление катионов Fe(III), протекающее в диффузионном режиме [129, 130]. Кроме этого, присутствие в среде окислителя (соли Fe(III)) смещает потенциал коррозии сталей в область более высоких потенциалов, при которых поверхность металла имеет более положительный заряд. Как следствие, адсорбция органических соединений, многие из которых в кислых средах существуют в форме катиона, на такой поверхности затруднена [129].

При изучении электродных реакций железа и сталей в растворах кислот исследователи часто сталкиваются с явлением анодной активации металла при достижении определенного анодного потенциала — резкий рост анодного тока [131]. Причина наблюдаемого эффекта довольно сложная [132]. Анодная активация железа и сталей характерна как для фоновых, так и для ингибированных растворов кислот. В этих средах наводороживание металлов и, особенно, их поверхности происходит быстро, что тормозит их анодную



**Рис. 4.** Зависимости степени превращения окалины от времени на катодно поляризуемой стали (E = 0 В) в 2 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1), содержащей 5мМ катамина АБ (2) и 5 мМ ИФХАН-92 (3). Точки – экспериментальные данные, линии – результаты моделирования зависимости с применением уравнения Ерофеева;  $t = 25^{\circ}$ С.

ионизацию. В качестве причин анодной активации следует рассматривать удаление с поверхности металла адсорбированного водорода и питтингообразование; при наличии в растворе кислоты добавки ИК — также с частичной или полной его десорбцией с поверхности металла. Интересно, что в растворах  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$  и HClO<sub>4</sub> ацетиленовые соединения, участвуя в катодной реакции низкоуглеродистой стали в качестве деполяризатора, способны растормаживать этот электродный процесс, смещая свободный потенциал коррозии металла вплоть до потенциала его анодной активации. Как результат на поверхности металла развивается питтинговая коррозия,

**Таблица 3.** Время удаления окалины (мин) с образцов стали Ст3 в 2 М  $H_2SO_4$ , ингибированной азотсодержащими соединениями (5.0 мМ)

t °C	Ингибитор			
ι, τ	_	Катамин АБ	ИФХАН-92	
95	$3\pm 2$	$3\pm 1$	$2\pm 1$	
80	80 6 ± 1		$3\pm 1$	
60	$12 \pm 3$	$8\pm 2$	$7\pm1$	
40	40		$18 \pm 3$	
25 $54 \pm 16$		51 ± 14	$48 \pm 10$	

**Таблица 4.** Кинетические параметры уравнения Ерофеева для процесса растворения окалины на катодно поляризуемой стали (E = 0 B) в 2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (25°C)

Константа	Ингибитор				
Ronerania	_	5мМ катамин АБ	5мМ ИФХАН-92		
$W, c^{-1}$	0.0036	0.0034	0.0025		
n	2.3	2.3	2.3		

что нехарактерно для коррозии низкоуглеродистых сталей в растворах кислот [119].

В немногочисленных работах [133–139], посвященных влиянию органических ИК на наводороживание сталей в растворах кислот, показана возможность замедления соединениями класса четвертичных аммониевых солей и азотсодержащих гетероциклов сорбции металлом водорода. Для описания кинетики связанных с этим процессов успешно применяются возможности метода IPZ-анализа [140, 141], модифицированного для учета влияния заполнения поверхности металла органическим ингибитором [133].

Важное свойство ИК, применяемых в процессах кислотного травления металлов с целью удаления термической окалины, — отсутствие существенного замедления ими удаления твердой фазы оксидов железа [47]. На примере азотсодержащих ИК класса четвертичных аммониевых солей и триазолов с применением потенциометрического метода показано, что эти соединения не оказывают существенного влияния на скорость удаления фазы оксидов железа со стальной поверхности (табл. 3).

Изучение кинетики травления окалины кулонометрическим методом при фиксированном катодном потенциале поляризации стали (E = 0 В) показывает, что она хорошо описывается уравнением гетерогенной кинетики Ерофеева:

$$\alpha = 1 - \exp(-(W\tau)^n), \qquad \text{(III.16)}$$

где  $\alpha$  — доля растворенной окалины, W — постоянная скорости травления,  $\tau$  — время, n — фрактальная размерность растворяющейся фазы (рис. 4). Присутствие в растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> исследуемых азотсодержащих ИК не меняет фрактальной размерности растворяющейся оксидной фазы (табл. 4). Значение постоянной n = 2.3 указывает на то, что процесс растворения окалины протекает не только на ее поверхности, но затрагивает и нижележащие слои (шероховатость). Значения W несколько снижается в присутствии добавок ИК, что указывает на некоторое торможение ими процесса растворения окалины на катодно поляризуемой стали.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Коррозия металлов в растворах кислот преимущественно протекает по электрохимическому механизму, включающему катодный и анодный парциальные процессы. Катодным процессом, как правило, является восстановление протонов, реализующееся на поверхности металла по многостадийному механизму. Восстановления водорода на металле может сопровождаться его наводороживанием, что характерно для сталей. Наводороживание сталей способствует ухудшению их механических свойств. В присутствии в растворах кислот дополнительных окислителей (растворенный молекулярный кислород, катионы Fe(III), Cu(II) и др.) параллельно с восстановлением протонов происходит их деполяризация, оказывающая ускоряющее действие на катодную реакцию. В случае коррозии в растворах кислот металлов с положительным окислительно-восстановительным потенциалом процесс деполяризации дополнительного окислителя – единственный катодный процесс. Анодный процесс, которым является ионизация металла, также многостадийный. В его реализации наряду с молекулами воды и продуктами ее диссоциации (H<sup>+</sup> и OH<sup>-</sup>) могут принимать участие анионы кислотных остатков.

Наиболее полную информацию о механизме коррозии металлов в растворах кислот и путях влияния ИК на него позволяет получить комплексное исследование коррозионных систем с применением электрохимических методов (потенциометрия, вольтамперометрия, СЭИ), физико-химических методов исследования поверхности металла и возможностей квантово-механических методов расчета электронных структур молекул ИК. При этом следует изучать как свойства собственно коррозионной среды, так и состояние поверхности металла, подвергшегося коррозии. Электрохимические методы позволяют оценивать состояние поверхности металла непосредственно в ходе коррозионного процесса.

Применяемые для защиты сталей ИК, наряду с торможением общей коррозии, должны препятствовать их наводороживанию и не замедлять удаления термической окалины. Среди органических ИК максимальную эффективность в защите металлов обеспечивают соединения, молекулы которых способны хемосорбционно взаимодействовать с их поверхностью и формировать полимолекулярные защитные слои из молекул, химически связанных друг с другом. Наиболее перспективными соединениями, соответствуюшими этим требованиям, являются производные триазолов.

Исследование выполнено в рамках НИОКТР (2022–2024 гг.): "Химическое сопротивление материалов, защита металлов и других материалов от коррозии и окисления" (регистрационный номер в ЕГИСУ 122011300078-1, инвентарный номер FFZS-2022-0013).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Глущенко В.Н., Силин М.А. Нефтепромысловая химия: Изд. в 5-ти томах. Т. 4. Кислотная обработка скважин / Под ред. проф. И.Т. Мищенко. М.: Интерконтакт Наука, 2010. 703 с.
- Guo B., Liu X., Tan X. / In Petroleum Production Engineering, Gulf Professional Publishing. 2nd Edition. 2017. P. 367–387. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809374-0.00013-1
- Hong L.V., Mahmud H.B. // J. Petrol. Explor. Prod. Technol. 2019. V. 9. P. 753.
- https://doi.org/10.1007/s13202-018-0496-6
  4. *Hong L.V., Mahmud H.B.* / In IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng. 2017. V. 217. 012018.
- https://doi.org/10.1088/1757-899X/217/1/012018
  5. Shafiq M.U., Mahmud H.B. // J. Petrol. Explor. Prod. Technol. 2017. V. 7. P. 1205. https://doi.org/10.1007/s13202-017-0314-6
- 6. *Rögener F., Lednova Yu.A., Andrianova M.Yu., Lednov A.V. //* Вестн. МГТУ им. Г.И. Носова. 2019. Т. 17. № 2. С. 38. https://doi.org/10.18503/1995-2732-2019-17-2-38-48
- Agrawal A., Sahu K.K. // J. Hazard. Mater. 2009. V. 171. P. 61. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.099
- Obot I.B., Meroufel A., Onyeachu I.B. et al. // Mol. Liq. 2019. V. 296. 111760. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111760
- Kamal M.S., Hussein I., Mahmoud M et al. // J. Petrol. Explor. Prod. Technol. 2018. V. 171. P. 127. https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.07.037
- Mansoori H., Young D., Brown B., Singer M. // J. Nat. Gas Sci. Eng. 2018. V. 59. P. 287. https://doi.org/10.1016/j.jngse.2018.08.025
- 11. *Binmerdhah A.B., Yassin A.A.M.* / In Conf.: Marine Sci. & Technol. Seminar. 2007. February 22–23. P. 1–7.
- Wen X., Bai P., Luo B. et al. // Corros. Sci. 2018. V. 139. P. 124.
- https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.05.002 13. *Kermani M.B., Morshed A.* // Corrosion. 2003. V. 59.
- № 8. P. 659. https://doi.org/10.5006/1.3277596
- Genuino H.C., Opembe N.N., Njagi E.C. et al. // J. Ind. Eng. Chem. 2012. V. 18. P. 1529. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2012.03.001
- 15. Стандарт ISO 8044-1989.
- Батраков В.В., Батраков В.П., Пивоваров Л.Н., Соболь В.В. Коррозия конструкционных материалов. Газы и неорганические кислоты. Справ. изд.:

В 2-х книгах. Кн. 2. Неорганические кислоты. М.: Металлургия, 1990. 320 с.

- Fan R., Zhang W., Wang Y. et al. // J. Phys.: Conf. Ser. 2021. V. 1732, 012134. https://doi.org/10.1088/1742-6596/1732/1/012134
- 18. *Richardson J.A., Bhuiyan M.S.H.* // Reference Module
- Kichardson J.A., Bhulyan M.S.H. // Reference Module in Materials Science and Materials Engineering. 2017. P. 1–22. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.10372-8
- Vargel C. / In Corrosion of Aluminium. Second Edition. Elsevier Ltd. All Rights Reserved. 2020. P. 667–681. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-099925-8.00052-1.
- Vargel C. / In Corrosion of Aluminium. Second Edition. Elsevier Ltd. All Rights Reserved. 2020. P. 737–752.

https://doi.org/10.1016/B978-0-08-099925-8.00059-4.

- Avdeev Ya.G., Kuznetsov Yu.I. // Int. J. Corros. Scale Inhib. 2020. V. 9. № 2. P. 394. https://doi.org/10.17675/2305-6894-2020-9-2-2
- Popov B.N., Lee J.-W., Djukic M.B. / In Handbook of Environmental Degradation of Materials (Third Edition). / Ed. M. Kutz. Elsevier Inc. 2018. P. 133–162. https://doi.org/10.1016/B978-0-323-52472-8.00007-1.
- Решетников С.М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов. Л.: Химия, 1986. 144 с.
- Авдеев Я.Г., Андреева Т.Э. // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 6. С. 875. https://doi.org/10.31857/S0044453721060029
- Avdeev Ya.G., Anfilov K.L., Rukhlenko E.P., Kuznetsov Yu.I. // Int. J. Corros. Scale Inhib. 2021. V. 10. № 1. P. 302. https://doi.org/10.17675/2305-6894-2020-10-1-17
- 26. *Beloglazov S.M.* Electrochemical Hydrogen and Metals: Absorption, Diffusion, and Embrittlement Prevention in Corrosion and Electroplating. New York: Nova Science Publishers, Inc. 2011. 260 p.
- 27. *Ohaeri E., Eduok U., Szpunar J.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2018. V. 43. № 31. 14584. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.06.064
- 28. *Маршаков А.И., Рыбкина А.А., Ненашева Т.А., Малеева М.А. //* Конденсированные среды и межфазные границы. 2012. Т. 14. № 2. С. 208.
- 29. Маршаков А.И., Рыбкина А.А., Ненашева Т.А., Малеева М.А. // Там же. 2012. Т. 14. № 3. С. 349.
- 30. Маршаков А.И., Рыбкина А.А., Ненашева Т.А., Малеева М.А. // Там же. 2012. Т. 14. № 4. С. 438.
- Кеше Г. Коррозия металлов. Физико-химические принципы и актуальные проблемы / Пер. с нем. под ред. акад. Я.М. Колотыркина. М.: Металлургия, 1984. С. 76–95, 104–117, 121–132.
- 32. *Bockris J.O'M., Drazic D., Despic A.R.* // Electrochim. Acta. 1961. V. 4. № 2–4. P. 325. https://doi.org/10.1016/0013-4686(61)80026-1
- Chin R.J., Nobe K. // J. Electrochem. Soc. 1972. V. 119. P. 1457. https://doi.org/10.1149/1.2404023
- Florianovich G.M., Sokolova L.A., Kolotyrkin Ya.M. // Electrochim. Acta. 1967. V. 12. № 7. P. 879. https://doi.org/10.1016/0013-4686(67)80124-5

- Решетников С.М., Макарова Л.Л. / Окислительновосстановительные и адсорбционные процессы на поверхности твердых металлов. Ижевск: Удмуртский гос. ун-т, 1979. С. 25–49.
- Zhen Z., Xi T.-F., Zheng Y.-F. // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2013. V. 23. № 8. P. 2283. https://doi.org/10.1016/S1003-6326(13)62730-2
- El Ibrahimi B., Nardeli J.V., Guo L. / Sustainable Corrosion Inhibitors I: Fundamentals, Methodologies, and Industrial Applications. Eds. C.M. Hussain and C. Verma. 2021. V. 1403. P. 1–19. https://doi.org/10.1021/bk-2021-1403.ch001
- Kuhn A. T., El Din A. M.S. // Surface Technology. 1983.
   V. 20. № 1. P. 55. https://doi.org/10.1016/0376-4583(83)90077-8
- 39. *Bansiwal A., Anthony P., Mathur S.P.* // Br. Corros. J. 2000. V. 35. № 4. P. 301. https://doi.org/10.1179/000705900101501380
- 40. Upadhyay R.K., Mathur S.P. // J. Chem. 2007. V. 4. 709516. https://doi.org/10.1155/2007/709516
- 41. *Упадхиай З.К., Антони Ш., Матур С.П. //* Электрохимия. 2007. Т. 43. № 2. С. 252.
- 42. *Tapia-Bastidas C.V., Atrens A., MacA. Gray E.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2018. V. 43. № 15. P. 7600. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.02.161
- 43. Avdeev Ya.G., Andreeva T.E., Panova A.V., Kuznetsov Yu.I. // Int. J. Corros. Scale Inhib. 2019. V. 8. № 1. P. 139. https://doi.org/10.17675/2305-6894-2019-8-1-12
- 44. Avdeev Ya.G., Andreeva T.E., Panova A.V., Kuznetsov Yu.I. // Ibid. 2020. V. 9. № 2. P. 538. https://doi.org/10.17675/2305-6894-2020-9-2-9
- 45. Avdeev Ya.G., Kuznetsov D.S., Tyurina M.V., Chekulaev M.A. // Ibid. 2015. V. 4. № 2. P. 146. https://doi.org/10.17675/2305-6894-2015-4-1-146-161
- 46. *Подобаев Н.И., Авдеев Я.Г.* // Защита металлов. 2000. Т. 36. № 3. С. 283.
- 47. Avdeev Ya.G., Gorichev I.G., Luchkin A.Yu. // Int. J. Corros. Scale Inhib. 2012. V. 1. № 1. P. 26. https://doi.org/10.17675/2305-6894-2012-1-1-026-037
- 48. *Ануфриев Н.Г.* // Коррозия: материалы, защита. 2012. № 1. С. 36.
- 49. *Ануфриев Н.Г., Олейник С.В., Синегрибова О.А. и др. //* Хим. технология. 2010. № 6. С. 321.
- 50. *Кичигин В.И., Шерстобитова И.Н., Шеин А.Б.* Импеданс электрохимических и коррозионных систем. Учеб. пособие. Пермский гос. ун-т, 2009. 239 с.
- Sliem M.H., Fayyad E.M., Abdullah A.M. et al. // J. Petrol. Sci. Eng. 2021. V. 204. P. 108752. https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.108752
- Dwivedi D., Lepkova K., Becker T. // RSC Adv. 2017. V. 7. P. 4580. https://doi.org/10.1039/C6RA25094G
- Dwivedi D., Lepkova K., Becker T. // Proc. R. Soc. A. 2017. V. 473. 20160852. https://doi.org/10.1098/rspa.2016.0852
- 54. *Taylor C.D., Ke H.* // Corros. Rev. 2021. V. 39. № 3. P. 177. https://doi.org/10.1515/corrrev-2020-0094

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 97 № 3 2023

- 55. Gece G. // Corros. Sci. 2008. V. 50. P. 2981. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.08.043
- Quraishi M.A., Chauhan D.S., Saji V.S. / In Heterocyclic Organic Corrosion Inhibitors. / Eds. M.A. Quraishi, D.S. Chauhan and V.S. Saji. Elsevier Inc. All rights reserved. 2020. P. 59–86. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818558-2.00003-5
- 57. *Kokalj A.* // Corros. Sci. 2021. V. 193. 109650. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109650
- Obot I.B., Haruna K., Saleh T.A. // Arab. J. Sci. Eng. 2019. V. 44. P. 1–32. https://doi.org/10.1007/s13369-018-3605-4
- Haris N.I.N., Sobri S., Yusof Y.A., Kassim N.K. // Metals. 2021. V. 11. P. 46. https://doi.org/10.3390/met11010046
- Obot I.B., Macdonald D.D., Gasem Z.M. // Corros. Sci. 2015. V. 99. P. 1–30. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.01.037
- 61. *Abeng F.E., Nyong B.E., Ikpi M.E., Obeten M.E. //* Port. Electrochim. Acta, 2022. V. 40. P. 243. https://doi.org/10.4152/pea.2022400402
- Verma D.K. / In: Advanced Engineering Testing. / Ed. A. Ali. IntechOpen. 2018. P. 87–105. https://doi.org/10.5772/intechopen.78333
- Ebenso E.E., Verma C., Olasunkanmi L.O et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2021. V. 23. 19987. https://doi.org/10.1039/D1CP00244A
- 64. Антропов Л.И., Макушин Е.М., Панасенко В.Ф. Ингибиторы коррозии металлов. Киев: Техніка, 1981. 183 с.
- Григорьев В.П., Экилик В.В. Химическая структура и защитное действие ингибиторов коррозии. Ростов-на-Дону: Изд-во Ростовского ун-та, 1978. 184 с.
- 66. Экилик В.В., Григорьев В.П. Природа растворителя и защитное действие ингибиторов коррозии. Ростов-на-Дону: Изд-во Ростовского ун-та, 1984. 192 с.
- Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Батраков В.В. Адсорбция органических соединений на электродах. М.: Наука, 1968. С. 69–71.
- Иванов Е.С. Ингибиторы коррозии металлов в кислых средах. Справочник. М.: Металлургия, 1986. 175 с.
- Harvey T.J., Walsh F.C., Nahlé A.H. // Mol. Liq. 2018.
   V. 266. P. 160. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.06.014
- 70. Chen L., Lu D., Zhang Y. // Materials. 2022. V. 15.
- 70. Chen L., Lu D., Zhang T. // Waterlass. 2022. V. 13. P. 2023. https://doi.org/10.3390/ma15062023
- El-Awady A.A., Abd-El-Nabey B.A., Aziz S.G. // J. Electrochem. Soc. 1992. V. 139. P. 2149. https://doi.org/10.1149/1.2221193
- Андреева Н.П., Кузнецов Д.С., Авдеев Я.Г. // Коррозия: материалы, защита. 2018. № 2. С. 18.
- 73. Авдеев Я.Г., Кузнецов Д.С., Кузнецов Ю.И. // Коррозия: материалы, защита. 2020. № 2. С. 27. [Avdeev Ya.G., Kuznetsov D.S., Kuznetsov Yu.I. // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2021. V. 57. № 7. Р. 1325. doi: 10.1134/S2070205121070030] https://doi.org/10.31044/1813-7016-2020-0-2-27-32

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 97 № 3 2023

- 74. Jayaperumal D. // Mater. Chem. Phys. 2010. V. 119. P. 478. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.09.028
- 75. *Frenier W.W., Growcock F.B., Lopp V.R.* // SPE Prod. Eng. 1988. V. 3. № 4. P. 584. https://doi.org/10.2118/14092-PA
- 76. Mazumder M.A.J., Al-Muallem H.A., Faiz M., Ali S.A. // Corros. Sci. 2014. V. 87. P. 187. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.06.026
- Quraishi M.A., Sardar N., Ali H. // Corrosion. 2002.
   V. 58. № 4. P. 317. https://doi.org/10.5006/1.3287679
- 78. Fouda A.S., Elmorsi M.A., Elmekkawy A. // African J. of Pure and Applied Chemistry. 2013. V. 7. № 10. P. 337. https://doi.org/10.5897/AJPAC2013.0520
- 79. Quraishi M.A., Jamal D. // Mater. Chem. Phys. 2003. V. 78. P. 608. https://doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00002-0
- Farsak M., Keles H., Keles M. // Corros. Sci. 2015. V. 98. P. 223. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.05.036
- Sathiya Priya A.R., Muralidharan V.S., Subramania A. // Corrosion. 2008. V. 64. № 6. P. 541. https://doi.org/10.5006/1.3278490
- Ouakki M., Galai M., Rbaa M et al. // Mol. Liq. 2020. V. 319. 114063. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114063
- Ouakki M., Galai M., Rbaa M. et al. // Heliyon. 2019. V. 5. e02759. https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02759
- Zhou T., Yuan J., Zhang Z. et al. // Colloids Surf. A. 2019. V. 575. P. 57. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.05.004
- 85. *Arrousse N., Salim R., Kaddouri Y. et al.* // Arab. J. Chem. 2020. V. 13. P. 5949. https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.04.030
- Cherrak K., Belghiti M.E., Berrissoul A. et al. // Surf. Interfaces. 2020. V. 20. 100578. https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100578
- 87. El Arrouji S., Ismaily Alaoui K., Zerrouki A. et al. // J. Mater. Environ. Sci. 2016. V. 7. № 1. P. 299.
- El Arrouji S., Karrouchi K., Berisha A. et al. // Colloids Surf. A. 2020. V. 604. 125325. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125325
- Boudjellal F., Ouici H.B., Guendouzi A. et al. // J. Mol. Struct. 2020. V. 1199. 127051. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.127051
- 90. Bouklah M., Attayibat A., Hammouti B. et al. // Appl. Surf. Sci. 2005. V. 240. P. 341. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.07.001
- 91. *Boutouil A., Laamari M.R., Elazhary I. et al.* // Mater. Chem. Phys. 2020. V. 241. 122420. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122420
- 92. Rahmani H., Alaoui K.I., EL Azzouzi M. et al. // Chem. Data Collect. 2019. V. 24. 100302. https://doi.org/10.1016/j.cdc.2019.100302
- 93. Bentiss F., Jama C., Mernari B et al. // Corros. Sci. 2009. V. 51. P. 1628. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.04.009

АВДЕЕВ, КУЗНЕЦОВ

- 94. Tourabi M., Nohair K., Traisnel M. et al. // Corros. Sci. 2013. V. 75. P. 123. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.05.023
- 95. El Belghiti M., Karzazi Y., Dafali A et al. // Mol. Liq. 2016. V. 218. P. 281. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.01.076
- 96. El Belghiti M., Karzazi Y., Dafali A et al. // Mol. Liq. 2016. V. 216. P. 874. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.12.093
- 97. Qiu L.-G., Xie A.-J., Shen Y.-H. // Mater. Chem. Phys. 2005. V. 91. P. 269. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.11.022
- Naciri M., El Aoufir Y., Lgaz H. et al. // Colloids Surf. A. 2020. V. 597. 124604. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.124604
- 99. El Aoufir Y., Aslam R., Lazrak F. et al. // Mol. Liq. 2020. V. 303. 112631. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112631
- 100. *Li X., Deng S., Fu H. //* Corros. Sci. 2010. V. 52. P. 2786. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.04.020
- 101. Li X., Deng S., Fu H. // Corros. Sci. 2010. V. 52. P. 3840. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.07.020
- 102. Авдеев Я.Г., Лучкин А.Ю., Тюрина М.В., Кузнецов Ю.И. // Коррозия: материалы, защита. 2015. № 1. С. 23.
- 103. Avdeev Ya.G., Kuznetsov Yu.I. // Int. J. Corros. Scale Inhib. 2020. V. 9. № 3. P. 867. https://doi.org/10.17675/2305-6894-2020-9-3-5
- 104. Avdeev Ya.G., Kuznetsov Yu.I. // Int. J. Corros. Scale Inhib. 2021. V. 10. № 2. P. 480. https://doi.org/10.17675/2305-6894-2020-10-2-2
- 105. Aromi G., Barrios L.A., Roubeau O., Gamez P. // Coord. Chem. Rev. 2011. V. 255. P. 485. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2010.10.038
- 106. *Haasnoot J.G.* // Coord. Chem. Rev. 2000. V. 200– 202. P. 131. https://doi.org/10.1016/S0010-8545(00)00266-6
- 107. *Rubio M., Hernández R., Nogales A. et al.* // Eur. Polym. J. 2011. V. 47. № 1. P. 52. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2010.10.029
- 108. Лавренова Л.Г., Кирилова Е.В., Икорский В.Н. и др. // Коорд. химия. 2001. Т. 27. № 1. С. 51. https://doi.org/10.1023/A:1009540925335
- 109. Бушуев М.Б., Лавренова Л.Г., Икорский В.Н и др.// Коорд. химия. 2004. Т. 30. № 4. С. 305—311. https://doi.org/10.1023/B:RU-CO.0000022805.47477.75
- 110. Huxel T., Riedel S., Lach J., Klingele J. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2012. V. 638. № 6. P. 925. https://doi.org/10.1002/zaac.201200117
- 111. Growcock F.B., Lopp V.R. // Corros. Sci. 1988. V. 28. № 4. P. 397. https://doi.org/10.1016/0010-938X(88)90059-5
- 112. Growcock F.B., Lopp V.R., Jasinski R.J. // J. Electrochem. Soc. 1988. V. 135. № 4. P. 823. https://doi.org/10.1149/1.2095785
- 113. *Bartos M., Kapusta S.D., Hackerman N.* // J. Electrochem. Soc. 1993. V. 140. № 9. P. 2604. https://doi.org/10.1149/1.2220870

- 114. Gao J., Weng Y., Salitanate, Li F., Hong Y. // Pet. Sci. 2009. V. 6. P. 201. https://doi.org/10.1007/s12182-009-0032-x
- 115. Growcock F.B., Lopp V.R. // Corrosion. 1988. V. 44.
   № 4. P. 248. https://doi.org/10.5006/1.3583933
- 116. Aramaki K., Fujioka E. // Corrosion. 1996. V. 52. № 2. P. 83. https://doi.org/10.5006/1.3292107
- 117. Avdeev Ya.G., Kuznetsov Yu.I., Buryak A.K. // Corros. Sci. 2013. V. 69. P. 50. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.11.016
- 118. Подобаев Н.И., Авдеев Я.Г. // Защита металлов, 2001, Т. 37. № 2. С. 170. https://doi.org/10.1023/A:1010374005175
- 119. Подобаев Н.И., Авдеев Я.Г. // Там же. 2000. Т. 36. № 3. С. 283. https://doi.org/10.1007/BF02758401
- 120. Подобаев Н.И., Авдеев Я.Г. // Там же. 2002. Т. 38. № 1. С. 51. https://doi.org/10.1023/A:1013852801262
- 121. Barmatov E., La Terra F., Hughes T. // Mater. Chem. Phys. 2021. V. 272. 125048. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.125048
- 122. Barmatov E., Hughes T. // Mater. Chem. Phys. 2021. V. 257. 123758. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123758
- 123. *Авдеев Я.Г., Подобаев Н.И.* // Защита металлов. 2005. Т. 41. № 6. С. 640.
- 124. Шпанько С.П., Григорьев В.П., Плеханова Е.В., Анисимова В.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2010. Т. 46. № 2. С. 208. https://doi.org/10.1134/S2070205110020139
- 125. Авдеев Я.Г., Макарычев Ю.Б., Кузнецов Д.С., Казанский Л.П. // Коррозия: материалы, защита. 2018. № 9. С. 22. https://doi.org/10.31044/1813-7016-2018-0-9-22-29
- 126. Авдеев Я.Г., Макарычев Ю.Б., Кузнецов Д.С., Казанский Л.П. // Коррозия: материалы, защита. 2019. № 4. С. 20. https://doi.org/10.31044/1813-7016-2019-0-4-20-25
- 127. Гладких Ю.П., Завражина В.И., Михайловский Ю.Н., Феськова Т.Ю. // Защита металлов. 1998. Т. 34. № 3. С. 329.
- 128. *Авдеев Я.Г., Кузнецов Ю.И., Зель О.О. //* Практика противокоррозионной защиты. 2011. № 1 (59). С. 8.
- 129. Антропов Л.И., Погребова И.С. Связь между адсорбцией органических соединений и их влиянием на коррозию металлов в кислых средах / Коррозия и защита от коррозии. Т. 2 (Итоги науки и техники). М.: ВИНИТИ, 1973. С. 27–112.
- 130. *Авдеев Я.Г., Андреева Т.Э. //* Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 2. С. 281. https://doi.org/10.31857/S0044453722020030
- 131. Pletnev M.A. // Int. J. Corros. Scale Inhib. 2020. V. 9. № 3. P. 842. https://doi.org/10.17675/2305-6894-2020-9-3-4
- 132. Avdeev Ya.G. // Int. J. Corros. Scale Inhib. 2020. V. 9. № 4. P. 1375. https://doi.org/10.17675/2305-6894-2020-9-4-10

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 97 № 3 2023

320

- 133. Маршаков А.И., Ненашева Т.А., Рыбкина А.А., Малеева М.А. // Защита металлов. 2007. Т. 43. № 1. С. 83. https://doi.org/10.1134/S0033173207010110
- 134. *Цыганкова Л.Е., Косьяненко Е. //* Коррозия: материалы, защита. 2006. № 11. С. 25.
- 135. Цыганкова Л.Е., Протасов А.С., Балыбин Д.В. // Там же. 2008. № 7. С. 25–30.
- 136. Цыганкова Л.Е., Протасов А.С., Балыбин Д.В., Макольская Н.А. // Там же. 2009. № 10. С. 34.
- 137. Muralidharan S., Quraishi M.A., Iyer S.V.K. // Corros. Sci. 1995. V. 37. № 11. P. 1739. https://doi.org/10.1016/0010-938X(95)00068-U
- 138. Avdeev Ya.G., Nenasheva T.A., Frolova L.V. et al. // Int. J. Corros. Scale Inhib. 2021. V. 10. № 1. P. 262. https://doi.org/10.17675/2305-6894-2021-10-1-15
- 139. *Hari Kumar S., Vivekanand P.A., Kamaraj P.* // Mater. Today: Proc. 2021. V. 36. № 4. P. 898. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.07.027
- 140. *Iyer R.N., Pickering H.W., Zamanzadeh M.* // J. Electrochem. Soc. 1989. V. 136. № 9. P. 2463. https://doi.org/10.1149/1.2097429
- 141. *Al-Faqeer F.M., Pickering H.W.* // J. Electrochem. Soc. 2001. V. 148. № 6. P. 248. https://doi.org/10.1149/1.1369369