

НЕКОТОРЫЕ ИТОГИ ТЕНЗИМЕТРИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ЛЕТУЧИХ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ

© 2021 г. В. И. Трусов*

*Санкт-Петербургский государственный морской технический университет,
Лоцманская ул. 3, Санкт-Петербург, 190121 Россия
e-mail: Vtrui2008@mail.ru

Поступило в Редакцию 22 апреля 2021 г.

После доработки 22 апреля 2021 г.

Принято к печати 10 мая 2021 г.

Обсуждены результаты изучения статическим методом с мембранным нуль-манометром Новикова–Суворова давления и состава пара комплексных солей аминов, применяемых в качестве ингибиторов атмосферной коррозии металлов. Показано существенное влияние полученных данных на разработку ингибирующих материалов нового поколения.

Ключевые слова: статический тензиметрический метод, летучие ингибиторы коррозии

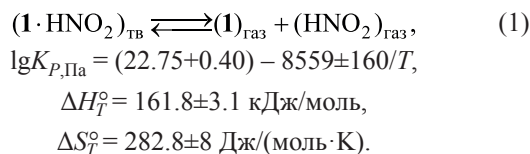
DOI: 10.31857/S0044460X21100012

В технологиях временной противокоррозионной защиты (консервации) металлов используются ингибиторы атмосферной коррозии контактного типа действия и летучие ингибиторы коррозии. Ингибиторы контактного типа в составе консервационных составов на основе масел, топлив или воды необходимо наносить на всю защищаемую поверхность металла, а летучие ингибиторы предназначены для внутренней консервации оборудования или изделий в упакованном состоянии. Они обладают заметной летучестью и поэтому внутри изолирующего экрана способны адсорбироваться из газовой фазы на всех поверхностях изделия, включая его труднодоступные участки. Величиной давления насыщенного пара ингибитора определяется скорость его доставки к защищаемой поверхности и срок максимального защитного действия из-за потерь вследствие негерметичности изолирующего экрана. Наиболее оптимальным считается давление пара порядка 10^{-4} мм рт. ст. при 20°C [1]. Наиболее известным ингибитором является нитрит дициклогексиламина. При повышении

давления пара срок защитного действия даже при условии надежной герметизации составляет не более 2 лет, а при понижении свойство летучести практически исчезает, так как слишком мал радиус защиты. Для нитрита дициклогексиламина срок защиты в зависимости от условий хранения может быть 10 лет и более.

Механизм и кинетические закономерности ингибирования процессов коррозии исследованы лучше, чем термодинамическая сторона явления. Большинство измерений давления насыщенного пара летучих ингибиторов коррозии выполнено косвенными методами: эффузионным и методом потока в области равновесия конденсированная фаза–пар [1–4]. Поскольку процессы адсорбции ингибиторов связаны с образованием химических донорно-акцепторных связей с металлом, в которых роль донора выполняет функциональная группа молекулы ингибитора [5], большое значение имеет молекулярный состав его газовой фазы. С этой целью было проведено тензиметрическое исследование летучих ингибиторов коррозии ста-

тическим методом с мембранным нуль-манометром и методом калориметрии испарения [6, 7]. Так, например, для нитрита дициклогексиламина $1 \cdot \text{HNO}_2$, где **1** – дициклогексиламин, установлено, что процесс его сублимации сопровождается диссоциацией на исходные компоненты (1).

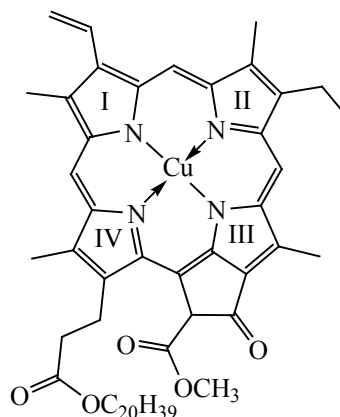


Такое поведение нитрита дициклогексиламина в паре аналогично другим комплексным солям аминов, таким как карбонат циклогексиламин, фосфат циклогексиламина и диморфолинфенилметану (ВНХ-Л-20). Последний ингибитор мало летуч, но в атмосферных условиях под воздействием влаги легко гидролизуется и имеет тем самым значительно более высокое давление пара диссоциации.

Полученные экспериментальные данные о молекулярном составе пара летучих ингибиторов коррозии позволили применить новые подходы к их разработке. Основным разработчиком в нашей стране является Институт физической химии и электрохимии РАН им. А.Н. Фрумкина. Поскольку летучие ингибиторы коррозии диссоциируют при переходе в пар на исходные компоненты, то отпадает необходимость в синтезе таких материалов. Достаточно изучать новые смеси, варьировать их состав по ингибирующим компонентам и вести поиск максимального защитного эффекта, например, создавать эффективные ингибиторы на базе бинарных смесей аминов, один из которых генерирует ионы OH^- , а другой склонен к усилению защиты в композициях с ними. Речь идет об ингибиторе ИФХАН-118, в котором смесь летучих третичного амина и соединения класса азолов обладает синергетическим действием при защите стали [8–10].

Далее, диссоциация летучих ингибиторов коррозии в паре позволяет сделать вывод о доступности функциональной группы амина и ее способности образовывать донорно-акцепторные связи с металлом, например с железом с координацией через атом азота $\text{N}:\rightarrow\text{Fe}$. Это самые прочные связи, сопоставимые по энергии с обычной ковалент-

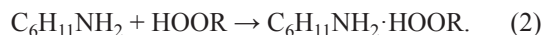
Схема 1.



ной связью [5], дающие лучший защитный эффект. Но амины, к сожалению, слишком токсичны, это вещества II класса опасности для человека. Полноценной заменой аминов могут явиться производные природных материалов, например, хлорофилла. Мы использовали медные производные хлорофилла, в котором центральный атом – магний – замещен на медь(II). Молекула представляет четыре пиррольных кольца, соединенных посредством метинных групп (схема 1).

В ингибиторе ФМТ медные производные хлорофилла связаны с жирными кислотами таллового масла. При адсорбции на железе в образовании связей могут принимать участие все четыре атома азота с донорной функцией. Атомы меди обеспечивают защиту изделия от микробиологической коррозии, ингибитор имеет выраженную фунгистатическую активность по отношению к основным видам плесневых грибов. Ингибитор широко используется во многих отраслях современной промышленности.

Еще один пример использования данных тензиметрического исследования летучих ингибиторов коррозии связан с комплексной солью циклогексиламина и растительных жирных кислот C_{18} – ингибитором Н-М-1. Его получают прямым синтезом (2).



Данный ингибитор интересен тем, что образующийся аддукт состава 1:1 хорошо растворим в большинстве органических растворителей и смешивается с водой.

Ингибитор чисто контактного типа действия аддукт 1:1 нелетуч, но в процессе тензиметриче-

Таблица 1. Сравнительная характеристика ингибиторов коррозии для гидроиспытаний и консервации емкостного оборудования

Ингибитор	Концентрация в воде, %	Срок защиты со степенью $Z \times 100\%$, мес
Н-М-1	1	3–4
ЛИК-649	1	4–5
ЦГА	1	7–8
Н-М-1 (ги)	1	Не менее 30

ского исследования карбоната циклогексиламина было проведено измерение давления пара циклогексиламина, который обладает высоким давлением насыщенного пара (~ 1 мм рт. ст. при 20°C).

Проведение синтеза ингибитора Н-М-1 в условиях избытка амина сопровождается параллельным образованием аддукта состава 2:1 (амин:кислота). Он неустойчив и постепенно разлагается с выделением летучего циклогексиламина. Таким образом, контактный ингибитор приобретает свойство летучего ингибитора. Такая модификация ингибитора Н-М-1(ги) предназначена для гидроиспытаний емкостного оборудования, где ингибитор используется в виде 1%-ного водного раствора, которым и проводят испытания на герметичность. При этом возможно совмещение гидроиспытаний с последующей консервацией емкости. Летучесть ингибитора Н-М-1(ги) приводит к неаддитивному усилению защиты. Были проведены сравнительные коррозионные испытания ингибиторов Н-М-1, Н-М-1(ги), ЦГА и ЛИК-649 производства компании Cortec (США), результаты которых представлены в табл. 1.

Можно отметить несколько основных причин резкого повышения эффективности защиты ингибитора Н-М-1(ги) в сравнении с американским аналогом:

– это не простая смесь летучих и нелетучих веществ, а комбинация контактной и летучей форм с общим компонентом – циклогексиламином, имеющим высокое давление пара (~ 1 мм рт. ст.);

– подавление гидролиза ингибитора Н-М-1 по аниону в пленке влаги и стабилизация защитной концентрации ионов OH^- ;

– эффект буферной смеси слабого основания и его соли, поддержание рН в условиях суточных перепадов температуры и периодической конденсации влаги;

– связывание циклогексиламина углекислым газом с образованием карбоната – летучего ингибитора с понижением давления пара и увеличением срока защитного действия.

Таким образом, могут быть представлены следующие примеры использования результатов тензиметрического изучения давления и состава пара в прикладных исследованиях процессов ингибирования коррозии металлов. Во-первых, получило развитие новое научное направление разработки летучих ингибиторов коррозии смесового типа (материалы группы ИФХАН). Во-вторых, получен и широко внедрен не имеющий аналогов малотоксичный ингибитор коррозии с медными производными хлорофилла ФМТ. В-третьих, разработан и внедрен ингибитор, совмещающий контактную и летучую формы Н-М-1(ги), который многократно превышает защитные возможности лучшего аналога производства США. Тензиметрические исследования летучих ингибиторов коррозии выполнены достаточно давно, но их результаты успешно используются и в наши дни.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Розенфельд И.Л., Персианцева В.П. Ингибиторы атмосферной коррозии. М.: Наука, 1985. 279 с.
2. Wachter A., Skei T., Sttilman N. // Corrosion. 1951. Vol. 7. N 9. P. 284.
3. Розенфельд И.Л., Полтева М.Н., Персианцева В.П. // ЖФХ. 1961. Т. 35. № 7. С. 1474.
4. Martin P.J. // Chem. Eng. Data. 1965. Vol. 10. N 3. P. 292.
5. Трусов В.И. // Защита металлов. 1985. Т. 21. № 1. С. 69.

6. Трусов В.И. // Защита металлов. 1986. Т. 22. № 6. С. 966.
7. Красикова И.М., Григорьев А.А., Суворов А.В., Алцыбеева А.И., Виноградов П.А., Хоникевич А.А. // Защита металлов. 1985. Т. 21. № 2. С. 299.
8. Андреев Н.Н., Гончарова О.А. // Коррозия: материалы, защита. 2001. № 1. С. 22.
9. Гончарова О.А., Лавринова Н.В., Андреев Н.Н., Кузнецов Ю.И. // Коррозия: материалы, защита. 2009. № 4. С. 23.
10. Андреев Н.Н., Гончарова О.А. // Защита металлов. 2004. Т. 40. № 3. С. 280.

Some Results of A Tensimetric Study of Volatile Corrosion Inhibitors

V. I. Trusov*

St. Petersburg State Marine Technical University, St. Petersburg, 190121 Russia

**e-mail: Vtrui2008@mail.ru*

Received April 22, 2021; revised April 22, 2021; accepted May 10, 2021

The results of studying the pressure and vapor composition of complex amine salts used as inhibitors of atmospheric corrosion of metals by the static method with a Novikov–Suvorov membrane null-manometer are discussed. The significant influence of the obtained data on the development of new generation inhibiting materials is shown.

Keywords: static tensimetric method, volatile corrosion inhibitors