

КРИТЕРИИ ОЦЕНКИ ЗАЩИТНОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ

© 2011 В. И. Вигдорович, К. О. Стрельникова

Тамбовский государственный технический университет, ул. Советская 106, 392000 Тамбов, Россия

Поступила в редакцию: 03.10.2010 г.

Аннотация. Рассмотрены подходы к оценке функциональной эффективности ингибиторов коррозии металлов, использующие для этой цели достигаемые в их присутствии скорость коррозии, защитный эффект, удовлетворение амортизационному защитному сроку службы. Обоснована необходимость введения интегральных показателей токсичности ингибиторов и учета их удельно-стоимостных показателей.

Ключевые слова: ингибитор, оценка, эффективность, коррозия, защита, амортизация, служба, стоимость, токсичность.

Использование ингибиторов — один из наиболее важных и применяемых методов борьбы с коррозией металлов. Однако существуют и серьезные проблемы их практического использования. Одним из недостатков метода является отсутствие конкретных однозначных критериев их функциональной эффективности в тех или иных условиях, что приводит к субъективизму в оценке целесообразности технологического использования конкретных продуктов. Под такими продуктами мы понимаем индивидуальные соединения или их смеси композиции.

Применительно к общей коррозии, а в предлагаемом сообщении рассматривается именно этот вид коррозионного поражения, излагаются некоторые подходы, связанные с оценкой их функциональной эффективности, в том числе:

1) Величина скорости коррозии K конструкционного материала при введении ингибитора (продукта) в коррозионную среду. Однако K является функцией концентрации, а это уже не только технологический, но и серьезный экономический и экологический фактор. Он особенно важен в условиях повышенной токсичности замедлителя коррозии и жесткой конкуренции ингибиторов на рынке.

Такой подход позволяет исходить из известной десятибалльной шкалы коррозионной стойкости металлов и сплавов (табл. 1), использующей понятия проницаемости Π , мм/год, и скорость коррозии, K , г/(м²·ч), связанные между собой выражением:

$$\Pi = 8,76 K / \rho, \quad \Pi = 1,11 K \text{ (железо, сталь).}$$

Часто оптимальную концентрацию активной формы ингибитора потребители принимают равной 100 мг/л, (либо это содержание товарной формы продукта). При этом нужно различать ударную и технологическую концентрации. В последнее время пользователи часто требуют разработки и поставки ингибиторов, которые можно использовать в технологической концентрации порядка 10 мг/л, позволяющей достичь величины проницаемости в пределах $0,01 < \Pi < 0,05$.

1) Итак, первый подход связан с оценкой величин K или Π при заданной технологической концентрации ингибитора.

2) Во втором подходе в основу оценки функциональной эффективности ингибиторов положен амортизационный срок службы (АСС) металлоизделий и агрегатов, который может определяться отнюдь и не соображениями коррозии, но по коррозионному показателю он должен выдерживаться.

В дореформенный период АСС составлял 7 лет. Но сегодня вряд ли потребители будут его придерживаться. Первоначально предполагалось, что принцип частной собственности и рыночные экономические механизмы заменят централизованную противокоррозионную службу и сами по себе приведут к внедрению мероприятий, способствующих сохранению основных фондов и оптимизации затрат на ремонт, в том числе и вызванный коррозией. Однако этого до сих пор не произошло. Решение о проведении необходимых мероприятий на стадии

Таблица 1. Десятибалльная шкала коррозионной стойкости [1]

Группа стойкости	П, мм/г	К, г/(м ² ·ч)			Балл
		Fe	Cu	Ni	
Совершенно стойкие	<0,001	< 0,0009	< 0,001	< 0,001	1
Весьма стойкие	0,001—0,005	0,0005—0,0045	0,001—0,005	0,001—0,005	2
	0,005—0,01	0,0045—0,009	0,005—0,01	0,005—0,01	3
Стойкие	0,01—0,05	0,009—0,045	0,01—0,05	0,01—0,05	4
	0,05—0,1	0,045—0,09	0,05—0,1	0,05—0,1	5
Понижено стойкие	0,1—0,5	0,9—0,45	0,1—0,5	0,1—0,5	6
	0,5—1,0	0,45—0,9	0,5—1,0	0,5—1,0	7
Малостойкие	1,0—5,0	0,9—4,5	1,0—5,0	1,0—5,0	8
	5,0—10,0	4,5—9,1	5,0—10,0	5,0—10,0	9
Нестойкие	> 10,0	> 9,1	> 10,0	> 10,0	10

проектирования строительства и эксплуатации принимались и принимаются, прежде всего, исходя из минимализации затрат. Соображения надежности, долговечности и экологичности были и остаются второстепенными.

3) Третий подход основан на широко известных коэффициентах Z и γ , характеризующихся зависимостями [2]:

$Z = (K_0 - K_n) / K_0$ и $\gamma = K_0 / K_n$, где K_0 и K_n — скорости коррозии в отсутствии и в присутствии ингибитора в системе. Эти критерии взаимосвязаны $\gamma = (1 - Z)^{-1}$; $Z = 1 - \gamma^{-1}$ (табл. 2).

Таблица 2. Связь γ и Z

Z, %	γ , раз
40	1,7
50	2,0
60	2,5
80	5,0
90	10,0
95	20,0
99	100,0
99,9	1000,0

Сопоставим второй и третий подходы. Пусть амортизационный срок службы техники, защи-

щаемой от коррозии, составляет 7 лет. В то же время в неингибированной среде оборудование работает один-два года, после чего требует замены. Тогда нет смысла использовать ингибиторы с $Z = 95\%$ ($\gamma = 20$), а тем более с $Z = 99\%$ ($\gamma = 100$) — так как в подобных ингибированных средах металлоизделия не прослужат 20 и, тем более 100 лет, ибо выйдут из строя гораздо раньше под действием иных факторов.

Другой пример. С учетом того, что в неингибированной среде изделие служит 2 года, при увеличении его срока службы до 7 и 14 лет соответственно величина γ должна составлять, в первом приближении, 3,5 и 7 раз, что в пересчете на величину Z приводит к $\approx 72\%$ и 86% . Производители же часто рекламируют продукты с $Z \geq 95\%$ и даже 99% , правда, при достаточно высоких концентрациях. Вместе с тем, чем выше Z ингибитора ($C_{инг} = const$), тем выше, как правило, его стоимость и ниже конкурентоспособность на рынке защитных материалов.

Несомненный интерес представляет подход, предложенный в последнее время (табл. 3).

Особый случай наблюдается тогда, когда в результате взаимодействия металла и компонентов коррозионной среды образуется поверхностная пленка, обладающая достаточно высокой защитной

Таблица 3. Система критериев оценки эффективности ингибиторов коррозии [3]

Z, % лабораторные условия	Промышленная оценка ингибитора
$Z \geq 90$	Отлично
$75 \leq Z < 90$	Хорошо
$50 \leq Z < 74$	Средне
$Z < 50$	Слабо

эффективностью (например, углеродистая сталь в сероводородных и уголекислотных средах). Если при введении ингибитора защитная способность возрастает, то величина Z определяется свойствами не только ингибитора, а защитной системы «фазовая пленка — ингибитор, в целом». В связи с этим, нами предложен метод оценки вкладов каждой из составляющих такой системы [4]. Суть его в следующем. Во времени оцениваются скорость коррозии металла в неингибированной и ингибированной средах (рис. 1).

Величина отрезков A_1A_2 или A_1A_3 характеризует эффективность ингибитора на свежезачищенной или покрытой воздушно-оксидной пленкой поверхности при его заданной концентрации, соответствующей условиям кривых 1, 2 и 3. Подобные отрезки между кривыми 1 и 2 или 1 и 3, оцененные по нормали к оси абсцисс и соответствующие $\tau > 0$ от начала эксперимента, определяют разность скоростей коррозии в неингибированной и ингибированной средах к любому рассматриваемому моменту времени τ_i .

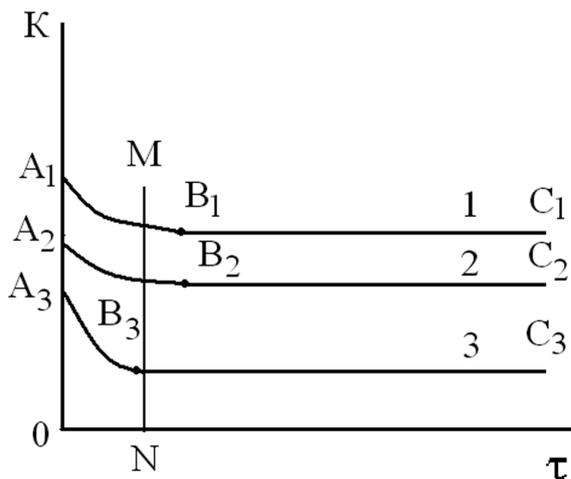


Рис. 1. Схематический вид зависимости скорости коррозии металла от времени в средах, обуславливающих формирование пленки на корродирующей поверхности: 1 — неингибированная, 2 и 3 — ингибированная среда

На участках B_iC_i рисунка формирование защитной пленки замедляется, либо вообще заканчивается, и тогда $K \neq f(\tau)$. Такой подход позволяет оценить вклад ингибитора $Z_{инг}$ и пленки $Z_{пл}$ в суммарную защитную эффективность системы Z_{Σ} .

$$Z_{инг, 2} = (K_{B_1} - K_{B_2}) / K_{A_1}$$

$$Z_{инг, 3} = (K_{B_1} - K_{B_3}) / K_{A_1}$$

$$Z_{пл} = (K_{A_1} - K_{B_1}) / K_{A_1}$$

$Z_{пл}$ пленки можно оценить и из разности $Z_{\Sigma} - Z_{инг}$, если Z_{Σ} получена из экспериментальных результатов. В табл. 4 приведены соответствующие данные для одного из изученных нами ингибиторов, эффективных в сероводородных средах.

4) Следующий подход учитывает стоимостные или удельно-стоимостные показатели. Под ними понимается стоимость ингибирования единицы объема рабочей среды $\mathcal{E}_{уд}$:

$$\mathcal{E}_{уд} = C_{уд} \cdot C_{эф}$$

$C_{уд}$ и $C_{эф}$ — соответственно цена единицы массы ингибитора, руб/кг и его эффективная концентрация, кг/м³.

Пусть: $C_{эф} = 0,1$ кг/м³, тогда $C_{уд} = 25$ руб/кг, следовательно: $\mathcal{E}_{уд} = 0,1 \cdot 25$; $\mathcal{E}_{уд} = 2,5$ руб/ м³. В случае защитных покрытий $\mathcal{E}_{уд}$ целесообразно выражать в рублях к заданной единице площади защищаемой поверхности (руб/м²).

5) Принципиальное значение имеют экологотоксикологические характеристики ингибиторов (ЭТХИ). К сожалению, этот вопрос практически не обсуждается в коррозионной литературе, а его решение — совсем не простая задача. Для оценки ЭТХИ не удастся использовать ПДК_{р.з.}, ПДК_{а.в.}, ПДК_{в.}, ПДК_{п.}, так как они, как правило, просто неизвестны. Выяснение ПДК_{п.} требует использование большого количества экспериментальных животных при оценке однократного и многократного воздействия продуктов при введении в желудок, на кожу и т.д. Кроме того, необходим последующий анализ содержания в крови гемоглобина, эритроцитов и др., что многократно удлиняет процесс оценки предельно-допустимых концентраций и удорожает его. В качестве экспрессной интегральной оценки токсичности предложена оценка БПК₅ и ХПК растворов с соответствующей концентрацией ингибиторов. Важной характеристикой подобных продуктов также является показатель $A = \text{БПК}_5 / \text{ХПК}$. Рост A указывает на затруднение биоразлагаемости ингибиторов.

КРИТЕРИИ ОЦЕНКИ ЗАЩИТНОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ

Таблица 4. Защитное действие ингибитора ИНКОРГАЗ — ТЗО ($Z_{инг}$), поверхностной пленки ($Z_{пл}$) и суммарный эффект (Z_{Σ}). C_{NaCl} — 50 г/л, $C_{сероводород}$ — 0...400 мг/л. $C_{инг}$ — 25 (числитель) и 200 мг/л (знаменатель)

τ от начала коррозии, мин	$C_{сероводорода}$, мг/л											
	0			50			200			400		
	$Z_{пл}$	$Z_{инг}$	Z_{Σ}^*	$Z_{пл}$	$Z_{инг}$	Z_{Σ}^*	$Z_{пл}$	$Z_{инг}$	Z_{Σ}^*	$Z_{пл}$	$Z_{инг}$	Z_{Σ}^*
0	C^{**}	$\frac{34^{**}}{53}$	C^{**}	$\frac{64}{78}$				$\frac{72}{84}$		C^{**}	$\frac{-60}{-15}$	—
15	45	$\frac{1}{21}$	$\frac{46}{66}$	42	$\frac{40}{64}$	$\frac{82}{88}$	32	$\frac{48}{56}$	$\frac{80}{88}$	8	$\frac{-15}{-20}$	$\frac{-44}{-12}$
30	67	$\frac{-20}{11}$	$\frac{47}{78}$	50	$\frac{33}{37}$	$\frac{83}{87}$	45	$\frac{38}{47}$	$\frac{83}{92}$	14	$\frac{-41}{1}$	$\frac{-27}{1}$
60	78	$\frac{-46}{4}$	$\frac{52}{82}$	66	$\frac{24}{30}$	$\frac{90}{96}$	55	$\frac{30}{37}$	$\frac{85}{92}$	25	$\frac{-40}{0}$	$\frac{-15}{25}$
360	87	$\frac{-9}{8}$	$\frac{58}{79}$	75	$\frac{8}{24}$	$\frac{83}{99}$	72	$\frac{18}{20}$	$\frac{90}{92}$	79	$\frac{-36}{-7}$	$\frac{43}{72}$

* $Z_{\Sigma} = Z_{пл} + Z_{инг}$; ** Знак «С**» означает стимулирование.

С этой целью можно использовать метод биотестирования. Суть его в изучение воздействия ингибиторов на гидробионты. Для этого используется не менее двух тест-объектов из разных систематических групп (дафнии и инфузории; цериодафнии и бактерии или водоросли).

Для выяснения класса опасности растворов и ингибиторов определяется кратность разведения системы, при которой воздействие на гидробионты отсутствует (табл. 5).

б) Универсальность ингибиторов коррозии. Это — одно из решений многочисленных проблем ингибиторной защиты. Его разработка и практическое использование позволяет существенно умень-

Таблица 5. Связь класса опасности системы вода-ингибитор с кратностью разведения (K_p), при которой ее воздействие на гидробионты отсутствует

Класс опасности	Кратность разведения системы, при которой нет воздействия на гидробионты
I	$K_p > 10^4$
II	$1001 \leq K_p < 10^4$
III	$101 \leq K_p < 10^3$
IV	$K_p > 10^2$
V	$K_p < 1$

шить номенклатуру подобных продуктов, устранить многие технологические сложности их производства и применения, использовать отечественную сырьевую базу, интенсифицировать импортозамещение.

Под универсальностью ингибиторов понимается их способность тормозить сразу несколько видов коррозионного воздействия или противодействовать негативному влиянию одновременно несколько различных стимуляторов коррозии. Повышенный универсализм связан с использованием трехфазных ингибиторов коррозии, способных при любом способе введения газофазную или жидкую среду распределяться в них для планируемого подавления общей коррозии металлоизделий.

Универсальным можно считать ингибитор ЭМ9, изученный под руководством одного из авторов сообщения [5]. Приведем его некоторые функциональные характеристики:

бактерицидная способность — до 82% (200 мг/л в среде Постгейта). Величина Z в высокоминерализованных средах (50 г/л NaCl); pH = 2 — более 80%; pH = 2 (обескислороженные) — до 88%, pH = 5, $C_{сероводорода}$ — 100 мг/л — более 80%, pH = 4, $P(CO_2)_{равн} = 10^5$ Па — 80%, pH = 4, $C_{сероводорода}$ — 100 мг/л, $P(CO_2)_{равн} = 10^5$ Па > 80%, $C_{сероводорода}$ = 100 мг/л более 7 раз. Одновременно наблюдается подавление наводороживания в 5—9 раз. Торможение снижения

механических характеристик стали при воздействии: растягивающих напряжений — до 93...91%, изгибающих напряжений — до 90%. При суточных испытаниях в комплексной среде, содержащей H_2S и CO_2 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дятлова В. Н. Коррозионная стойкость металлов и сплавов. М.: Машиностроение, 1964. 351 с.

2. Вигдорович В. И. // Вестник Тамбовского государственного технического университета. 2006. Т. 12. № 4А. С. 1007—1017.

3. Киченко С.Б., Киченко А.Б. // Практика противокоррозионной защиты. 2005. № 3 (37). С. 17—22.

4. Vlgdorovich V. I., Tsygankova L. E., Shel N. V. // Surface and Interface Analysis. 2010. V. 42. № 5. P. 626—628.

5. Вигдорович В. И., Аленкин А. В., Можаров А. В. и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2006. Т. 8. № 2. С. 154—161.

Вигдорович Владимир Ильич — д.х.н., профессор кафедры «Химия» Тамбовского государственного технического университета; e-mail: vits21@mail.ru

Vlgdorovich Vladimir I — grand PhD (chemical sciences), professor of department “Chemistry”, Tambov State Technical University; e-mail: vits21@mail.ru

Стрельникова Кристина Олеговна — аспирант кафедры «Химия» Тамбовского государственного технического университета

Strelnikova Kristina O. — the post-graduate student of department “Chemistry”, Tambov State Technical University