

DOI: 10.26730/1999-4125-2017-6-210-218

УДК 620.197.3

**ОЦЕНКА ПАРЦИАЛЬНЫХ ЗАЩИТНЫХ ВКЛАДОВ ПОВЕРХНОСТНЫХ ПЛЕНОК ПРИ ИНГИБИРОВАНИИ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ:
ПУТИ РАЗВИТИЯ****EVALUATION OF PARTIAL PROTECTIVE CONTRIBUTIONS OF SURFACE FILMS UNDER INHIBITION OF METAL CORROSION:
WAYS OF DEVELOPMENT****Кашковский Роман Владимирович,**

канд. хим. наук, зам. нач. лаборатории, e-mail: roman.kashkovskiy@gmail.com

Kashkovskiy Roman, C. Sc. in Chemistry, Deputy head of laboratory

ООО «Газпром ВНИИГАЗ», 142717, Московская обл., пос. Развилка, Проектируемый проезд № 5537, влад. 15, стр. 1

Gazprom VNIIGAZ LLC, 142717, Moskovskaja obl., Leninskij rajon, Razvilka, Proektiruemyj proezd № 5537, vlad. 15, str. 1

Аннотация: Ключевой проблемой в методологии оценки парциальных вкладов поверхностной защитной пленки «продукты коррозии – ингибитор» является определение и учет их взаимовлияния. Известно, что пленка продуктов коррозии (ПК) в ингибированной среде растет под влиянием адсорбирующегося ингибитора. В свою очередь, появление, рост и структурные изменения, которая претерпевает пленка ПК во времени, также отражаются на особенностях адсорбции замедлителя. В настоящее время учет подобного рода взаимовлияния представляется крайне затруднительным, в связи с отсутствием исследований в данной области. По этой причине подобную оценку сейчас можно провести только с допущением об аддитивности растущих пленок ингибитора и ПК, т.е. об отсутствии их взаимовлияния на парциальные защитные эффективности.

В настоящей работе рассмотрены первоначальные теоретические основы метода оценки указанных вкладов, на базе которых развиваются новые подходы к его уточнению и конкретизации. В частности, определены возможности учета изменения защитного эффекта пленки ПК в ингибированной среде путем соотношения общих массовых потерь металла с фоновой средой. Обсуждены вопросы важности учета растворения и отслаивания пленки продуктов коррозии на итоговую оценку.

Заметное отличие результатов анализа получено при использовании подходов, основанных на различной трактовке аддитивности взаимовлияния компонентов поверхностной пленки с точки зрения парциальной защитной способности каждого из них, а именно аддитивность защитных эффектов или аддитивность коэффициентов торможения. На примере ингибирования сероводородной коррозии (СВК) стали в жидкой фазе проведено сравнение результатов нескольких методов оценки, в том числе учитывающих изменение толщины пленки продуктов коррозии в ингибированной среде по сравнению с фоновой, а также различные методы алгебраического представления аддитивности.

Abstract: key issue in the methodology for estimating the partial contributions of a superficial protective film "corrosion products - inhibitor" is the determination and consideration of their mutual influence. It is known that film of corrosion products (CP) in the inhibited medium grows under the influence of the adsorbed inhibitor. The appearance, growth and structural changes of CP film in time also affect the features of inhibitor adsorption. Now this kind of interference is extremely difficult to account due to the lack of studies in this area. For this reason, such estimate can be carried out only with the assumption of additivity of growing inhibitor and CP films, i.e. absence of their mutual influence on partial protective efficiencies.

The initial theoretical basics of the method for estimating these contributions are considered in the present work. New approaches to its refinement and detailed specification are developed here as well. In particular, the possibilities were identified for taking into account the changes in the protective effect of a CP film in the inhibited medium by correlating the total mass losses of metal with the background medium. The importance of taking into account the dissolution and peeling of the CP film for the final evaluation is discussed also.

Noticeable difference in the results of analysis is obtained using the approaches based on different interpretations of additivity, namely the additivity of protective effects and that of inhibition coefficients. Results of the several estimation methods including taking into account the change of the film thickness of CP in the inhibited

medium compared to the background, as well as various methods of algebraic representation of additivity are compared on the example of inhibiting hydrogen sulfide corrosion (HSC) in steel in the liquid phase.

Ключевые слова: коррозия металла, вклад, продукты коррозии, ингибитор, сталь, сероводород, амины.

Key words: corrosion of metals, contribution, corrosion products, inhibitor, steel, hydrogen sulfide, amines.

Известно, что пленка продуктов коррозии (ПК), которая начинает формироваться на поверхности металла непосредственно в момент его контакта с коррозионно-агрессивной средой, часто обладает определенными защитными свойствами и приводит к заметному снижению скорости коррозии, особенно на начальном этапе экспонирования. В случае ингибирования коррозии замедлитель адсорбируется на пленке ПК, формируя при этом барьерный слой, либо встраивается в обкладку двойного электрического слоя. При этом торможение коррозии обычно связывают только с наличием на поверхности металла фазового слоя ингибитора, не учитывая наличие защитной пленки ПК. Такое допущение приводит к серьезному преувеличению защитного эффекта ингибитора, причем ошибка такой оценки тем выше, чем более защитной является формирующаяся на металле пленка ПК. Однако, несмотря на научную и практическую актуальность оценки вкладов пленки ПК и ингибитора в общий защитный эффект, эта тема лишь недавно стала предметом изучения в ряде работ отечественных авторов [1-4].

В работе [1] предложен простой и информативный метод оценки вкладов планарных составляющих поверхностной пленки в общий защитный эффект. Он основан на анализе кинетики коррозии и ее ингибирования, а вклады пленки ПК ($Z_{пл}$) и ингибитора ($Z_{ин}$) в общий защитный эффект поверхностной системы «пленка ПК-ингибитор» ($Z_{общ}$) оцениваются по следующим формулам:

$$Z_{пл,\tau} = (K_{фон,\tau=0} - K_{фон,\tau}) / K_{фон,\tau=0} \quad (1)$$

$$Z_{ин,\tau} = (K_{фон,\tau} - K_{ин,\tau}) / K_{фон,\tau=0}, \quad (2)$$

$$Z_{общ,\tau} = Z_{ин,\tau} + Z_{пл,\tau} \quad (3)$$

где $K_{фон,\tau}$ и $K_{ин,\tau}$ – скорость коррозии в фоновой и ингибированной среде к моменту времени τ . За $\tau = 0$ принимается момент начала коррозии (начальный момент детектирования скорости коррозии).

Этот метод позволяет проводить подобную оценку не только по данным гравиметрии, но и по другим кинетическим зависимостям, прямо или косвенно характеризующих протекание коррозии, например, по коррозионно-механическим [2] и электрохимическим параметрам [3], включая электрохимический импеданс корродирующего электрода [5].

С целью уточнения вышеуказанного метода в работе [6] авторы предложили проводить оценку

вкладов пленок не на всей кинетической зависимости скорости коррозии, а лишь на ее стационарном участке, что, по их мнению, нивелирует вклад неравновесных процессов роста пленки ПК и адсорбции ингибитора в искомые парциальные защитные эффекты отдельных компонентов поверхностной системы. При этом, как указывают авторы, оценка вкладов пленки ПК и ингибитора остается в известной степени приближенной, так как имеет ряд исходных допущений. Метод, среди прочего, не учитывает взаимовлияние растущих планарных структур, которое было рассмотрено, например, в [7-10], а пленке ПК приписываются одинаковые защитные свойства независимо от того в фоновой или ингибированной среде она формируется.

Тем не менее, допуская возможность аддитивности влияния ингибитора на пленку ПК, следует учитывать уменьшение толщины последней при снижении скорости коррозии (K) добавками замедлителя, что ведет к изменению ее защитных свойств по сравнению с фоновой пленкой.

Целью настоящей работы являлось теоретическое обсуждение перспективных направлений развития метода оценки вкладов пленок продуктов коррозии и ингибитора в общий защитный эффект, а также рассмотрение практических результатов его применения на основе реальных исследовательских данных.

1. Развитие теоретических основ метода

При введении стального образца в коррозионно-агрессивную среду на его поверхности сразу начинает формироваться пленка ПК, а сама коррозия протекает с весьма высокой скоростью. Со временем, при условии образования адгезионной защитной пленки ПК, величина K снижается за счет образования диффузионного барьера подводу/отводу коррозионных агентов (участок A_1B_1 , кривая 1, рис. 1). Через определенный промежуток времени она стабилизируется и практически не изменяется во времени, достигая, таким образом, квазистационарного состояния, при котором процессы роста и разрушения пленки уравновешены (участок B_1C_1 , кривая 1, рис. 1). Причем по степени снижения K во времени можно оценить защитный эффект образующейся пленки ПК ($Z_{пл}$). Согласно [1], он равен отношению относительного снижения K к ее начальному значению, когда на образце пленка ПК еще отсутствовала, т.е. $Z_{пл} = (K_{A1} - K_{C1}) / K_{A1}$. В общем виде данное выражение аналогично формуле (1).

При добавлении в среду ингибитора коррозии он адсорбируется на поверхности стали или плен-

ки ПК, образует защитный слой и, тем самым, замедляет K (кривая 2, рис. 1). При этом ингибитор может как снижать, так и увеличивать время достижения стационарного состояния, либо не оказывать на него заметного влияния, как это показано на рис. 1. Это свидетельствует о том, что ингибитор может по-разному влиять на скорости роста и разрушения пленки ПК. При этом, по [1], вклад пленки ингибитора ($Z_{ин}$) равен отношению разности K в ингибированной и фоновой среде к ее начальному значению, т.е. $Z_{ин} = (K_{C1} - K_{C2}) / K_{A1}$, где нижний индекс «1» относится к фоновой, а «2» – к ингибированной среде, что в общем виде представлено формулой (2). В этом случае авторы [1] также полагают, что $Z_{пл}$, как и в фоновой среде, можно оценить по формуле (1). Однако при ингибировании коррозии величина K снижается и, соответственно, снижается скорость роста самой пленки ПК, ведь $K_{C2} \neq K_{C1}$, а часто даже $K_{C2} \ll K_{C1}$. Следовательно, при ингибировании коррозии на образце формируется пленка ПК с меньшей толщиной и обладающая значительно меньшими защитными свойствами, чем вычисляемые по формуле (1).

При этом, если соотнести $Z_{пл}$ и толщину формирующейся пленки ПК в фоновой среде, то из полученной зависимости можно оценить вклад пленки ПК в случае ингибирования коррозии при допущении отсутствия влияния ИК на защитные свойства пленки ПК. В приближении равномерного роста пленки ПК на всей поверхности корродирующего металла и отсутствия ее растворения в жидкости или отслаивания в газовой фазе можно предположить, что толщина пленки ПК будет прямо пропорциональна удельным весовым потерям образца, т.е. $h = \text{const} \cdot \Delta m_{уд}$, где h – толщина пленки ПК, а $\Delta m_{уд}$ – удельные потери массы образца. Величину $\Delta m_{уд}$ можно вычислить из гравиметрических данных (4) или исходя из закономерностей кинетики K (5).

$$\Delta m_{уд} = (m_0 - m_\tau) / (S \cdot m_0), \quad (4)$$

где S – площадь образца, m_0 и m_τ – масса неэкспонированного образца и образца после испытаний в течение времени τ соответственно.

$$\Delta m_{уд} = \int_0^\tau K d\tau \quad (5)$$

Далее, наносим одновременно на график кинетику удельных потерь массы металла в фоновой и ингибированной средах, а также кинетику $Z_{пл}$, полученную из данных фоновой коррозии по формуле (1). После этого $Z_{пл}$ при ингибировании коррозии в любой момент времени τ можно оценить следующим образом (рис. 2). Так, в точке C_2 удельные потери массы образца значительно меньше, чем в точке C_1 , что следует из значений ординат этих точек ($\Delta m_{уд,C2} \ll \Delta m_{уд,C1}$). Абсцисса точки пересечения кривой 1 и перпендикуляра, проведенного из C_2 на ось OY , определяет время τ_{C2} , в которое фоновый образец имел такие же удельные потери массы, а, следовательно, такую же толщину пленки ПК, что и в точке C_2 при ингибировании коррозии. Кроме того, из зависимости $Z_{пл} - \tau$ (кривая 3) можно определить защитный эффект фоновой пленки ПК в момент времени τ_{C2} (точка Z_2 , рис. 2). Таким образом, определяя $Z_{пл}$ в ингибированной среде в различное время τ_2 можно получить кинетику изменения этого вклада. Из рис. 2 видно, что $Z_{пл}$ в точке C_2 , рассчитанный по [1] (точка Z_1), значительно превосходит $Z_{пл}$, полученный по предлагаемому методу (точка Z_2).

Ввиду того, что защитные свойства ПК в присутствии ИК отличаются от рассчитываемых по формуле (1), то и $Z_{ин}$ нельзя оценивать по формуле (2). Вообще, вывести аналитическую зависимость величины $Z_{ин}$ напрямую из кинетики K в фоновой и ингибированной среде в предлагаемом методе не удастся. Однако остается справедливой формула (3), исходя из которой

$$Z_{ин,\tau} = Z_{общ,\tau} - Z_{пл,\tau}. \quad (6)$$

Последнее выражение не противоречит разви-

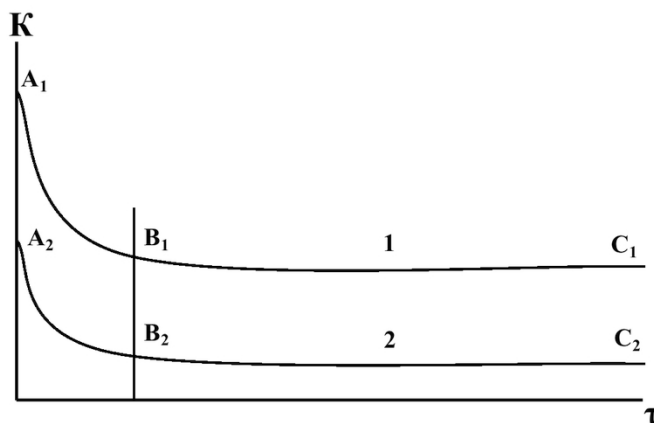


Рис. 1. Кинетика скорости коррозии в фоновой (1) и ингибированной (2) средах при условии образования защитной пленки ПК.

Fig. 1. Kinetics of corrosion rate in the background (1) and inhibited (2) media, provided the PC protective film is formed.

ваемым взглядам, так как $Z_{общ}$ отражает общий защитный эффект системы «пленка ПК-ингибитор», включая перераспределение их вкладов за счет уменьшения толщины пленки ПК. Выражение для $Z_{общ}$ можно вывести, суммируя (1) и (2). Таким образом, получим

$$Z_{общ,\tau} = (K_{фон,\tau=0} - K_{ин,\tau}) / K_{фон,\tau=0} \quad (7)$$

Вычисляя $Z_{общ}$ по (7) и затем $Z_{ин}$ по (6) для различного времени τ , можно получить кинетику изменения этих вкладов.

Очевидным уточнением предложенного метода является учет растворения пленки ПК в жидкой фазе, что можно получить из определения содержания ионов Fe в растворе после опыта. В этом случае на диаграмме $\Delta m_{уд}(Z_{пл}) - \tau$ (рис. 2) вместо $\Delta m_{уд}$ следует приводить величину удельных потерь массы металла за вычетом растворившихся ПК. Последняя величина, в свою очередь, будет точнее характеризовать $Z_{пл}$, поскольку выражает общее количество ПК, находящихся непосредственно на стальной поверхности.

Между тем, описанный выше подход основывается на предположении об аддитивности защитных эффектов компонентов системы (выражение 3). Однако данная математическая трактовка аддитивности пленок является весьма спорной, при этом, по мнению ряда ученых, более удачным представляется подход, рассматривающий аддитивность коэффициентов торможения компонентов поверхностной пленки [11].

$$\gamma_{\Sigma} = \prod_{i=1}^n \gamma_i \quad (8)$$

где γ обозначает коэффициент торможения коррозии, а подстрочные индексы Σ и i указывают на суммарный и единичный (для одного из компонентов) показатель соответственно.

Выражение (8) можно вывести алгебраически на основании известных теоретических закономерностей.

Итак, коэффициент торможения коррозии в ингибированной среде ($\gamma_{ин}$) выражается следующим образом:

$$\gamma_{ин} = K_0 / K_{ин} \quad (9)$$

где K_0 и $K_{ин}$ – скорость коррозии в фоновой и ингибированной среде соответственно.

В фоновой среде скорость коррозии определяется присутствием на поверхности металла только пленки ПК. При этом если она обладает защитными свойствами, то скорость коррозии во времени снижается и наоборот, таким образом, $K_0 = K_{пл}$. Рассуждая аналогичным образом, получаем, что $K_{ин} = K_{\Sigma}$, поскольку в ингибированной среде на металле присутствует как пленка ПК, так и ингибитора ($\Sigma = пл + ин$). Следовательно,

$$\frac{K_0}{K_{ин}} = \frac{K_{пл}}{K_{\Sigma}} \quad (10)$$

Далее из формулы (10) выражаем множитель $1/K_{\Sigma}$, а затем обе части полученного равенства умножаем на K_0 :

$$\frac{K_0}{K_{\Sigma}} = \frac{K_0}{K_{пл}} \cdot \frac{K_0}{K_{ин}} \quad (11)$$

Последнее выражение в соответствии с (9) представляет собой частный случай равенства (8), а именно:

$$\gamma_{\Sigma} = \gamma_{пл} \cdot \gamma_{ин} \quad (12)$$

Далее, выражая $\gamma_{ин}$ из (12), получаем

$$\gamma_{ин} = \gamma_{\Sigma} / \gamma_{пл} \quad (13)$$

Формулу (13) преобразуем путем подстановки

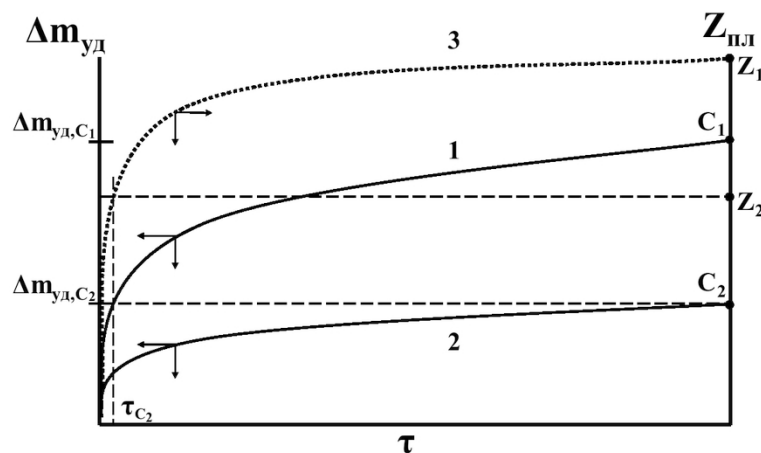


Рис. 2. Зависимость удельных потерь массы металлического образца в фоновой (1) и ингибированной (2) средах, а также вклада пленки ПК (3) от времени.

Fig. 2. Dependence of the specific mass loss of a metal sample in the background (1) and inhibited (2) media and Z_{CP} (3).

выражения, связывающего γ и Z ,

$$\gamma = \frac{1}{1-Z}, \quad (14)$$

в таком случае получим

$$\frac{1}{1-Z_{ин}} = \frac{1-Z_{пл}}{1-Z_{\Sigma}}. \quad (15)$$

После этого находим значение $Z_{ин}$ для случая аддитивности γ_i :

$$Z_{ин} = 1 - \frac{1-Z_{\Sigma}}{1-Z_{пл}} = \frac{Z_{\Sigma} - Z_{пл}}{1-Z_{пл}}. \quad (16)$$

Из полученного выражения (16) следует, что различие между рассматриваемыми подходами заключается лишь в наличии множителя $1/(1-Z_{пл})$ при вычислении $Z_{ин}$. Следовательно, с течением времени, пока формируется пленка ПК, $Z_{пл}$ возрастает при условии образования защитной пленки и, соответственно, величина $Z_{ин}$ оказывается большей по сравнению с аналогичной величиной, получаемой при рассмотрении аддитивности Z_i .

С другой стороны, если пленка ПК не обладает защитными функциями, то $1/(1-Z_{пл}) \rightarrow 1$ и этот множитель не будет влиять на изменение величины $Z_{ин}$, которая при этом будет стремиться к Z_{Σ} . Лишь в таком случае оба подхода будут давать аналогичные результаты оценки.

2. Методика эксперимента

Практическое применение указанных методов оценки парциального вкладов планарных структур в общую защитную эффективность показано на примере ингибирования сероводородной коррозии (СВК) низкоуглеродистой стали. В качестве ингибитора коррозии в работе исследовался диэтиламин (ДЭА), который способен эффективно замедлять СВК в жидкой и газовой фазе [12]. Влия-

ние ингибитора на коррозию сталей определяли электрохимическим методом определения линейного поляризационного сопротивления образцов, изготовленных из стали Ст20.

В качестве рабочего раствора использовали стандартную среду NACE (0.5 % NaCl, 0.25 г/л CH_3COOH , pH 3.6), имитирующую водную фазу газоконденсатного месторождения. Фоновый электролит насыщали H_2S , концентрацию которого определяли обратным йодометрическим титрованием.

Методики проведения испытаний полностью соответствовали ранее описанным процедурам [12-13] и поэтому в данной работе не приводятся. Используемые результаты коррозионных испытаний получены и подробно проанализированы в соответствующих публикациях [10, 14-15].

3. Результаты и их обсуждение

Сравнение результатов оценки проводилось по исходному [1] и развитаемым в настоящей работе методам, которые учитывают уменьшение толщины пленки ПК в ингибиторной среде и ее растворение, при допущении об аддитивности защитных эффектов (подход 1) и коэффициентов торможения (подход 2) компонентов поверхностной защитной пленки.

На рисунке 3 представлены результаты оценки вкладов компонент поверхности для различных методов представления аддитивности, рассчитанные по исходному методу [1]. Как было указано ранее [1, 10], $Z_{пл}$ в данном случае определяется напрямую из кинетики K_0 и поэтому не зависит от способа представления аддитивности, о чем также свидетельствуют полученные в настоящей работе результаты (кривая 1 на рис. 3а и 3б).

Z_{Σ} , в свою очередь, определяется из кинетики $K_{ин}$ и величины K в начальный момент времени, т.е. также не зависит от способа выражения аддитивности (кривые 5-7, рис. 3).

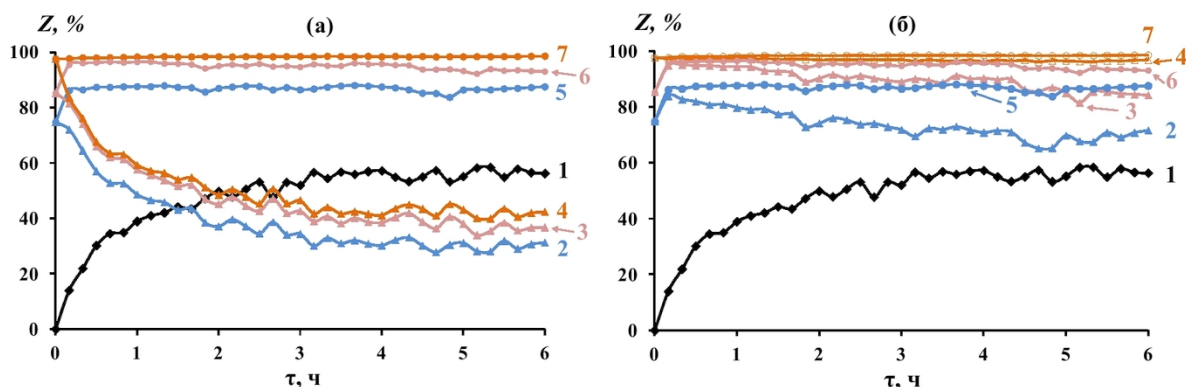


Рис. 3. Вклады пленки ПК (1) и ингибитора (2-4) в суммарный защитный эффект (5-7), рассчитанные по исходному методу [1] при допущении об аддитивности защитных эффектов (а) или коэффициентов торможения (б) компонент поверхностной защитной пленки. $C_{ин} = 50$ (2, 5), 500 (3, 6) 2000 мг/л (4, 7).
Fig. 3. Z_{CP} (1) and Z_{in} contributions (2-4) to Z_{Σ} (5-7), calculated by means of initial method with assumptions of the additivity of protective effects (a) or protection coefficients (b) of superficial protective film components. $C_{in} = 50$ (2, 5), 500 (3, 6) and 2000 mg/L (4, 7).

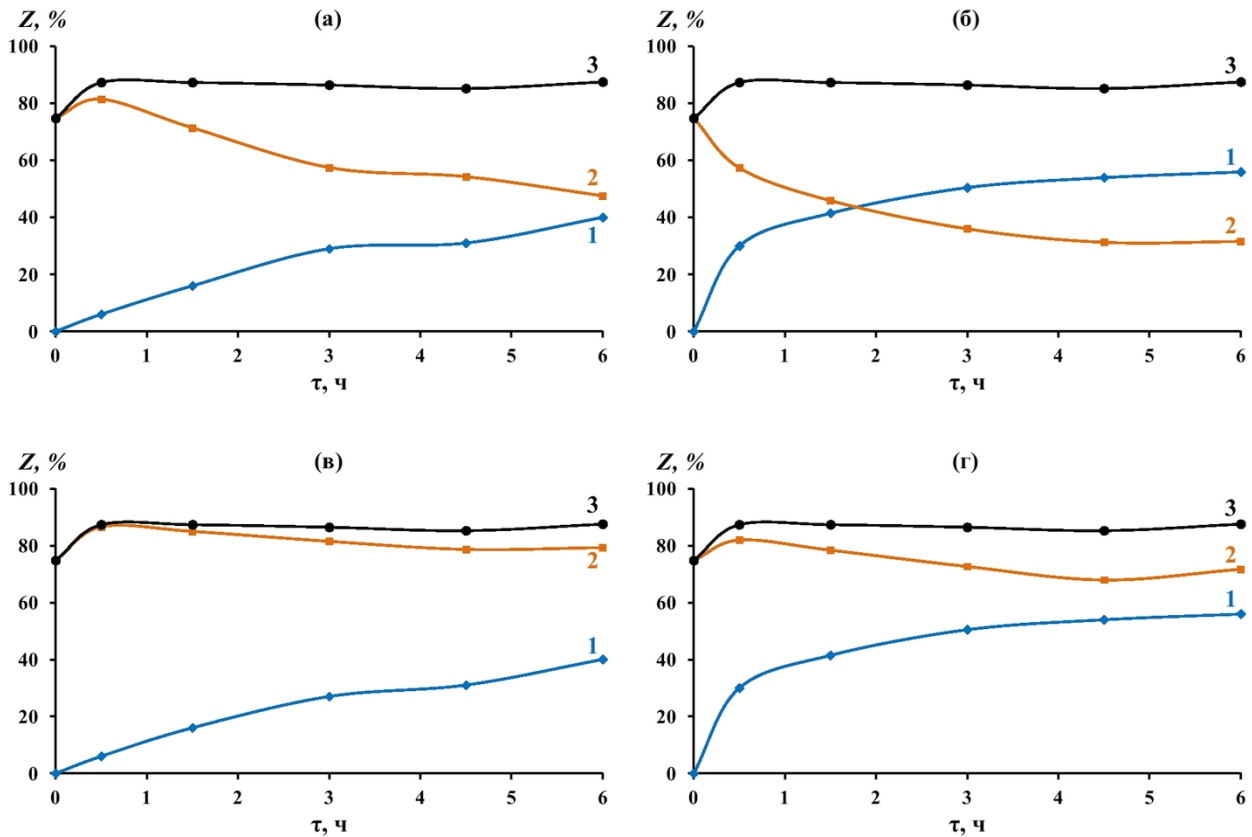


Рис. 4. Вклады пленки ПК (1) и ингибитора (2) в общий защитный эффект (3), рассчитанные с учетом снижения толщины пленки продуктов коррозии (а, в), а также ее растворения (б, г), при допущении об аддитивности защитных эффектов (а, б) или коэффициентов торможения (в, г) компонентов поверхностной защитной пленки. $C_{ин} = 50$ мг/л, непрерывная продувка H_2S .

Fig. 4. Z_{CP} (1) and Z_{in} (2) to Z_{Σ} (3), calculated by means of taking into consideration the reduction of CP film thickness (a, c) and its dissolution (b, d) with assumptions of the additivity of protective effects (a, b) or protection coefficients (c, d) of superficial protective film components. $C_{in} = 50$ mg/L.

Поскольку пленка полисульфидов способна затормаживать СВК [12, 16], то в соответствии с выражением (16) $Z_{ин}$ в случае аддитивности γ_i должен быть несколько больше, чем при допущении об аддитивности Z_i . Доказательством этого являются результаты проведенной оценки (кривые 2-4 на рисунке 3а и 3б), при этом, как и следовало ожидать, с увеличением $C_{ин}$ величина $Z_{ин}$ возрастает.

Таким образом, при оценке вкладов по исходному методу при рассмотрении аддитивности γ_i доминирующим оказывается вклад пленки ингибитора коррозии, в то время как учет аддитивности Z_i указывает на доминирующую роль пленки ПК.

Однако, как было отмечено в [17], исходный метод не вполне корректно подходит к оценке защитного действия пленки ПК в ингибированной среде, уравнивая его по эффективности с $Z_{пл}$ в фоне. Между тем, в ингибированной среде за счет действия замедлителя формируемая пленка ПК имеет меньшую толщину и, допуская отсутствие взаимовлияния поверхностных пленок, $Z_{пл}$ в ингибированной среде должен быть обосновано меньше, чем в фоновой. Данное явление можно

учесть при оценке вкладов используя диаграмму, на которую наносят кинетики удельных потерь массы металла в фоновой и ингибированной средах, а также кинетику защитной эффективности пленки сульфидов в фоне (рис. 2).

С другой стороны, пленка ПК может растворяться в жидкой фазе, отслаиваться от металла при достижении пленкой определенной критической толщины. С целью уточнения оценки $Z_{пл}$ следует проводить количественный анализ содержания продуктов коррозии в растворе и осадке, при его наличии. В этом случае на описанную выше промежуточную диаграмму наносятся данные удельных потерь массы металла за вычетом того количества металла, которое перешло в электролит за счет растворения. Данные вычисления легли в основу модифицированного метода оценки вкладов компонент поверхностной защитной системы в Z_{Σ} , теоретические основы которого описаны выше.

На рис. 4-6 приведены результаты оценки величин $Z_{пл}$ и $Z_{ин}$ при различных $C_{ин}$ на основе модифицированного метода при рассмотрении различных подходов к трактовке аддитивности их взаимовлияния.

Следует ожидать, что поскольку снижение

пленки.

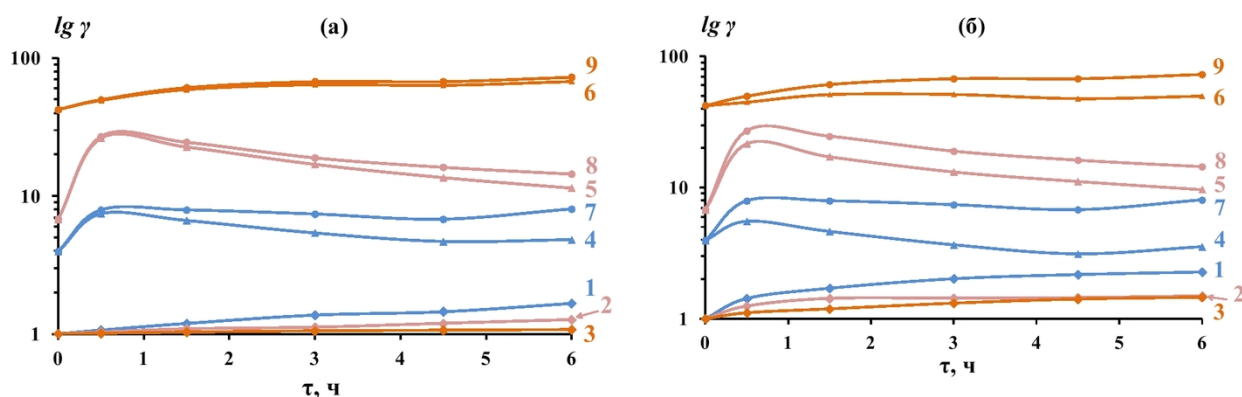


Рис. 5. Вклады пленки ПК (1-3) и ингибитора (4-6) в суммарный защитный эффект (7-9), рассчитанное с учетом снижения толщины пленки ПК (а), а также ее растворения (б), при допущении об аддитивности коэффициентов торможения компонентов поверхностной защитной пленки. $C_{ин} = 50$ (1, 4, 7), 500 (2, 5, 8) и 2000 мг/л (3, 6, 9).

Fig. 5. Z_{CP} (1-3) and Z_{in} (4-6) to Z_{Σ} (7-9), calculated by means of taking into consideration the reduction of CP film thickness (a) and its dissolution (b) with assumptions of protection coefficients additivity. $C_{in} = 50$ (1, 4, 7), 500 (2, 5, 8) and 2000 mg/L (3, 6, 9).

толщины пленки продуктов коррозии и растворение этой пленки оказывают взаимное влияние на величину $Z_{пл}$, то это будет отражаться и на результатах оценки вкладов.

Так, при 50 мг/л ингибитора подход 1 приводит к противоположным заключениям о доминирующем вкладе: в случае учета только лишь снижения толщины пленки ПК доминирует $Z_{ин}$, а в случае дополнительного контроля растворения пленки сульфидов железа превалирующим после 2 часов экспозиции становится $Z_{пл}$ (рисунок 4а и 4б).

Подход 2 качественно изменяет картину распределения вкладов, при этом сохраняются те же тенденции в их изменении: при учете обоих указанных факторов $Z_{пл}$ возрастает, а $Z_{ин}$ снижается, однако и в том, и в другом случае вклад $Z_{ин}$ доминирует (рисунок 4в и 4г).

При увеличении $C_{ин}$ до 500 мг/л Z_{Σ} и $Z_{ин}$ закономерно возрастают, а $Z_{пл}$, напротив, снижается относительно значений, полученных при меньшей $C_{ин}$, при этом сохраняются те же тенденции изменения вкладов. Стоит отметить, что в данном случае по результатам оценки вкладов по методу 2 $Z_{ин} \approx Z_{\Sigma}$.

Более того, при дальнейшем росте $C_{ин}$ вклад $Z_{ин}$ продолжает расти и практически полностью достигает значений Z_{Σ} , выраженного посредством величины защитного эффекта. Логично, что при высоких концентрациях ингибитора ($C_{ин} > 500$ мг/л), когда $Z_{ин} \rightarrow Z_{\Sigma}$, вклады удобнее представлять по шкале $\lg \gamma - \tau$, как это представлено на рис.5.

Таким образом, из представленных выше результатов следует, что величина Z_{Σ} не зависит от учета уменьшения толщины пленки сульфидов и ее растворения, а также способа выражения аддитивности компонент поверхностной защитной

Вклад $Z_{пл}$, в свою очередь, в значительной степени зависит от учета толщины пленки ПК и ее растворения, и в меньшей степени – от способа выражения аддитивности пленок. Значение $Z_{ин}$, напротив, сильно зависит от подхода к выражению аддитивности и слабее – от учета изменений толщины пленки ПК. Заметим, что подход, учитывающий аддитивность γ_i компонентов защитной пленки, приводит к увеличению величины доминирующего вклада, при этом с ростом значения самого вклада данное влияние только усиливается.

ВЫВОДЫ

1. Предложена модификация метода оценки вкладов компонентов поверхностной пленки в суммарный защитный эффект, основанная на применении подхода об аддитивности коэффициентов торможения пленок. На примере ингибирования СВК стали в жидкой фазе проведено сравнение результатов нескольких методов оценки.

2. Показано, что учет аддитивности коэффициентов торможения компонентов системы приводит к значительному росту доминирующего вклада, которым, в случае ингибирования СВК стали, является вклад пленки ингибитора коррозии.

3. Z_{Σ} не зависит от учета уменьшения толщины пленки сульфидов и ее растворения, а также способа выражения аддитивности компонент поверхностной защитной пленки.

4. Вклад $Z_{пл}$, в свою очередь, в значительной степени зависит от учета толщины пленки ПК и ее растворения, и в меньшей степени – от способа выражения аддитивности защитных эффектов поверхностных пленок. Значение $Z_{ин}$, напротив, сильно зависит от подхода к выражению аддитивности и слабее – от учета изменений толщины пленки ПК.

Автор выражает благодарность д-ру хим. наук, профессору Кузнецову Ю.И. (ИФХЭ РАН), д-ру хим. наук, профессору Андрееву Н.Н. (ИФХЭ РАН) за ценные советы и замечания, сделанные ими при обсуждении данной работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вигдорович В.И. Оценка вкладов полисульфидной пленки и ингибитора в защиту стали от сероводородной коррозии / В.И. Вигдорович, С.А. Закурнаев // Коррозия: материалы, защита. – 2009. – № 2. – С. 17-22.
2. Vigdorovich V.I., Shel N.V., Tsygankova L.E. Addition of surface polysulfide film to the inhibitor protective action against hydrosulfide corrosion of carbon steel. Surface and Interface Analysis, 2010, Vol. 42, Issue 6-7, pp. 626-628.
3. Вигдорович В.И. Оценка парциальных вкладов защитном фазовой пленки и ингибитора в торможение коррозии металлов / В.И. Вигдорович, Л.Е. Цыганкова, А.И. Федотова // Практика противокоррозионной защиты. – 2010. – № 1 (55). – С. 55-62.
4. Кашковский Р.В. О роли летучих аминов в замедлении сероводородной коррозии стали / Р.В. Кашковский, Ю.И. Кузнецов, Р.К. Вагапов // Коррозия: материалы, защита. – 2010. – №6. – С. 18-22.
5. Ингибирование коррозии и проникновения водорода в углеродистую сталь композицией Амдор ИК-3Н2 в средах, содержащих H₂S и CO₂ / Л.Е. Цыганкова [и др.] // Коррозия: материалы, защита. – 2010. – № 5. – С. 18-21.
6. Вигдорович В.И. Ингибиторы сероводородной коррозии стали серии ЭМ. Ч. 2. Защитная эффективность / В.И. Вигдорович, А.И. Федотова, К.О. Стрельникова // Коррозия: материалы, защита. – 2008. – № 7. – С. 43-47.
7. Исследование слоев, формирующихся на поверхности стали в ингибируемой сероводородсодержащей среде, методом фотоэлектронной спектроскопии / М.К. Панов [и др.] // Защита металлов. – 1989. – Т. 25. – № 4. – С. 555-561.
8. Kashkovskiy R. Estimation of corrosion products and inhibitor films contributions to total protective effect. Journal of corrosion science and engineering., 2016, Vol. 19, pp. 1-7.
9. Kashkovskiy R. Superficial films contributions to total protective effect. NACE - International Corrosion Conference Series, 2016, Vol. 2, pp. 1448-1461.
10. Кашковский Р.В. О влиянии летучих аминов на свойства и состав сульфидной пленки при сероводородной коррозии стали. Ч. II / Р.В. Кашковский, Л.П. Казанский, Ю.И. Кузнецов // Коррозия: материалы, защита. – 2012. – № 9. – С. 20-28.
11. Экилик В.В. Некоторые диагностические критерии взаимного влияния ингибиторов кислотной коррозии металлов / В.В. Экилик, О.В. Чиков // Защита металлов. – 1991. – Т. 27. – № 1. – С. 72-82.
12. Кашковский Р.В. Влияние структуры летучих ингибиторов и условий агрессивной среды на сероводородную коррозию стального оборудования и трубопроводов / Р.В. Кашковский, Ю.И. Кузнецов, Р.К. Вагапов // Коррозия: материалы, защита. – 2011. – № 1. – С. 28-34.
13. Kashkovskiy R.V., Kuznetsov Yu.I., Kazansky L.P. Inhibition of hydrogen sulfide corrosion of steel in gas phase by tributylamine. Corrosion Science, 2012, Vol. 64, pp. 126-136.
14. Кашковский Р.В. Ингибирование сероводородной коррозии низкоуглеродистых сталей летучими аминами: дисс.... канд.хим.наук. – М., 2011. – 153 с.
15. Кашковский Р.В. О влиянии летучих аминов на свойства и состав сульфидной пленки при сероводородной коррозии стали. Ч. I. / Р.В. Кашковский, Ю.И. Кузнецов, Н.П. Андреева // Коррозия: материалы, защита. – 2012. – № 7. – С. 19-25.
16. Кашковский Р.В. Ингибирование летучими аминами коррозии и водородного охрупчивания сталей в сероводородных средах / Р.В. Кашковский, Ю.И. Кузнецов // Практика противокоррозионной защиты. – 2013.– Вып. 68. – № 2. – С. 12-23.
17. Кашковский Р.В. Об оценке вкладов пленки продуктов коррозии и ингибитора в общий защитный эффект / Р.В. Кашковский, Ю.И. Кузнецов // Коррозия: материалы, защита. – 2013. – № 3. – С. 20-26.

REFERENCES

1. Vigdorovich V.I., Zakurnaev S.A. // Korroziya: materialy, zashchita. 2009. № 2. p. 17-22 (rus)
2. Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E., Shel N.V. // Surface and Interface Analysis. 2010. Vol. 42. Issue 6-7. p. 626-628
3. Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E., Fedotova A.I. // Praktika protivokorroziionnoy zashchity. 2010. № 1 (55). p. 55-62 (rus)

4. Kashkovskiy R.V., Kuznetsov Yu.I., Vagapov R.K. // Korroziya: materialy, zashchita. 2010. №6. p. 18-22 (rus)
5. Tsygankova L.E., Shitikova E.A., Zvereva A.A. // Korroziya: materialy, zashchita. 2010. № 5. p. 18-21 (rus)
6. Vigdorovich V.I., Fedotova A.I., Strelnikova K.O. // Korroziya: materialy, zashchita. 2008. № 7. p. 43-47. (rus)
7. Panov M.K., Getmanskij M.D., Enikeev E.H., Fokin M.N. // Zashchita metallov. 1989. T. 25. № 4. p. 555-561. (rus)
8. Kashkovskiy R. // Journal of corrosion science and engineering. 2016. Vol. 19. p. 1-7.
9. Kashkovskiy R. // NACE - International Corrosion Conference Series. 2016. Vol. 2. p. 1448-1461.
10. Kashkovskiy R.V., Kazanskij L.P., Kuznetsov Yu.I. // Korroziya: materialy, zashchita. 2012. № 9. p. 20-28 (rus)
11. Ekilik B.B., Chikov O.B. // Zashchita metallov. 1991. T. 27. № 1. p. 72-82 (rus)
12. Kashkovskiy R.V., Kuznetsov Yu.I., Vagapov R.K. // Korroziya: materialy, zashchita. 2011. № 1. p. 28-34 (rus)
13. Kashkovskiy R.V., Kuznetsov Yu.I., Kazansky L.P. // Corrosion Science. 2012. Vol. 64. p. 126-136.
14. Kashkovskiy R.V. Ingibirovanie serovodorodnoy korrozii nizkouglerodistykh staley letuchimi aminami [*Inhibition of low-carbon steel hydrogen sulfide corrosion by volatile amines*] / PhD thesis. IPhChE RAN, Moskva, 2011, 153 p. (rus)
15. Kashkovskiy R.V., Kuznetsov Yu.I., Andreeva N.P. // Korroziya: materialy, zashchita. 2012. № 7. p. 19-25 (rus)
16. Kashkovskiy R.V., Kuznetsov Yu.I. // Praktika protivokorroziionnoy zashchity. 2013. № 2. Vol. 68. p. 12-23 (rus)
17. Kashkovskiy R.V., Kuznetsov Yu.I. // Korroziya: materialy, zashchita. 2013. № 3. p. 20-26 (rus)

Поступило в редакцию 15.11.2017

Received 15.11.2017